

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI FIRENZE

*Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali*

*Corso di Laurea in Chimica*

*Prova Finale*

*Alessio Garofalo*

**DISTRIBUZIONE DELL'ARSENICO  
NEI SEDIMENTI QUATERNARI  
DELLA VAL DI BRUNA (GR)**

**ARSENIC DISTRIBUTION  
IN QUATERNARY SEDIMENTS  
OF THE BRUNA VALLEY (GR)**

Relatore: Prof. Pilario Costagliola

Correlatore: Prof. Marco Benvenuti

*Anno Accademico 2010 -2011*



## INDICE

<b>1. Introduzione .....</b>	<b>4</b>
<b>2. Distribuzione dell'arsenico in natura come agente inquinante .....</b>	<b>5</b>
2.1 L'arsenico nell'atmosfera.....	7
2.2 L'arsenico nelle acque.....	10
2.2.1 Speciazione in acque naturali.....	10
2.2.2 Concentrazione dell'arsenico nelle acque.....	14
2.2.3 Acque di fiume.....	14
2.2.4 Acque di lago.....	14
2.2.5 Acque di mare.....	15
2.3 L'arsenico nelle rocce.....	16
2.3.1 Mineralizzazioni.....	16
2.3.2 Meccanismo e compresenza di As nei minerali di formazione le rocce.....	17
2.3.3 Concentrazione di As nelle rocce.....	19
<b>3. Comportamento e reattività dell' As nei suoli .....</b>	<b>21</b>
3.1 L'arsenico nel suolo.....	21
3.2 Mobilità dell'arsenico nel suolo.....	22
3.2.1 Interazione dell'arsenico con i principali costituenti del suolo.....	23
3.2.2 Ioni competitori: arseniato-fosfato.....	25
3.3 Normativa sui limiti di concentrazione dell'arsenico.....	27
3.3.1 Valori di emissione per l'As.....	28
<b>4. L'Arsenico in Toscana meridionale.....</b>	<b>29</b>
4.1 Distribuzione dell'arsenico in Toscana meridionale.....	29
4.2 Sviluppo idrografico dell'alto bacino del fiume Bruna.....	32

4.3 Distribuzione dell'arsenico nella media Val di Pecora.....	35
4.3.1 Cenni storiografici sulla nascita e sviluppo della NUOVA SOLMINE nella piana di Scarlino.....	38
<b>5. Caratteristiche fisiografiche e geologiche dell'area campionata in Val di Bruna.....</b>	<b>42</b>
5.1 Area di campionamento.....	42
5.1.1 Cenni sulla stratigrafia dell'area campionata.....	42
<b>6. Campionamento, preparazione dei campioni e metodi analitici.....</b>	<b>49</b>
6.1 Campionamento.....	49
6.2 Setacciatura e macinazione dei campioni.....	50
6.3 Metodi analitici.....	51
6.3.1 Fluorescenza a raggi X (XRF).....	51
6.3.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM).....	52
6.3.3 Diffrazione a raggi X .....	53
6.3.4 Spettroscopia di assorbimento atomico a fiamma.....	54
<b>7. Presentazione e discussione dati.....</b>	<b>55</b>
7.1 Composizione totale.....	55
7.2 Mineralogia.....	56
7.2.1 Dati da SEM/EDS.....	56
7.2.2 Dati da XRD.....	61
7.3 Contenuto totale in As.....	64
7.4 Discussione dei dati.....	66
<b>8. Conclusioni.....</b>	<b>69</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>70</b>

# CAPITOLO 1

## INTRODUZIONE

Questa tesi valuta gli aspetti che riguardano la salvaguardia ambientale e l'insieme delle tematiche connesse con l'inquinamento dei sistemi naturali da parte di elementi tossicologicamente pericolosi, focalizzando l'attenzione sulle problematiche legate alla distribuzione dell'arsenico in Toscana meridionale.

In Toscana meridionale le numerose mineralizzazioni presenti (e.g. Fe, Cu-Pb-Zn, Hg) sono state oggetto di attività mineraria, mineralurgica e metallurgica da tempi remoti fino a pochi decenni fa (Cipriani e Tanelli, 1983; Lattanzi et al., 1994; Rossato 2008-2010). In particolare, nel XX sec. le Colline Metallifere sono state sede di estensiva coltivazione della pirite; il suo trattamento mineralurgico ha determinato l'accumulo di ingenti quantità di scarti di lavorazione.

La pirite e i depositi polimetallici (Cu-Pb-Zn-Ag), in particolare quelli che si trovano nell'area di Massa Marittima, sono principalmente composti di quarzo e pirite (arsenicale) con quantità variabili di solfuri di metalli di base e sali di solfosali arseniferi (Tanelli, 1983).

Pertanto la Toscana meridionale in generale, e le Colline metallifere in particolare, rappresentano emergenze idonee allo studio delle problematiche geochemiche legate all'arsenico, quali: i meccanismi di dispersione del metalloide da sorgenti geogeniche e antropogeniche, i meccanismi di rilascio dell'elemento dalle fasi solide in soluzione, lo studio delle sorgenti di anomalia.

Sulla base di studi effettuati dal Gruppo Rimini s.p.a- ENI (1985) nell'ambito del programma di prospezione geochemica <Toscana 2-2bis> su sedimenti fluviali, è stata riscontrata una anomalia in metalli pesanti su una superficie di 5000 km<sup>2</sup> che copre gran parte della Toscana meridionale, e in particolare l'area del Campigliese e del Massetano (Protano et al., 1998). Tra queste zone sono da menzionare i bacini alluvionali costieri e interni dei fiumi Ombrone, Albegna, Cornia, Pecora e Bruna.

Studi recenti (tra i quali Bianchi, 2004; Borzoni, 2004; Costagliola et al., 2004; Costagliola et al., 2005; Rimondi, 2007; Perini, 2008) hanno evidenziato un'estesa anomalia in arsenico nella Val di Pecora, che è adiacente alla Val di Bruna, area di studio su cui è focalizza questa

tesi.

La Val di Bruna è un'area poco studiata; questa tesi si propone di verificare l'ipotesi di una possibile estensione dell'anomalia di As nel bacino idrografico della Val di Bruna ed eventualmente supporre le possibili cause. A questo scopo è stato compiuto uno studio geochimico mirato all'analisi delle formazioni geologiche affioranti e sedimenti Quaternari (Pleistocene) di tipo fluviale e lacustre (derivanti dal lago dell'Accesa) presenti nella Val di Bruna.

## CAPITOLO 2

### **DISTRIBUZIONE DELL'ARSENICO IN NATURA COME AGENTE INQUINANTE**

L'arsenico è l'elemento chimico di numero atomico 33, massa atomica 74,9216 e configurazione elettronica esterna  $4s^24p^3$ . Appartiene al quinto gruppo e al quarto periodo della tavola periodica.

È un elemento poco abbondante in natura, dal contenuto medio nella crosta terrestre di circa 1.8 ppm (Greenwood and Earnshaw, 1984), ma è largamente diffuso in piccole concentrazioni come impurezza di vari minerali.

I minerali più importanti che lo contengono sono i solfoarseniuri come l'arsenopirite, i solfuri orpimento e realgar, l'ossido arsenolite. In natura l'arsenico nativo si trova soltanto in piccole quantità cristallizzato in concrezioni grigie (Del Gaudio, 2004).

L'arsenico grigio o metallico, nella sua forma allotropica stabile a temperatura ambiente, ha l'aspetto di un metallo color acciaio, fragile, romboedrico, con proprietà semimetalliche.

Questo elemento esiste anche in un'altra forma allotropica, l'arsenico giallo (analogo al fosforo bianco e all'antimonio giallo) come molecola tetraedrica  $As_4$ , stabile solo a basse temperature; allo stato di vapore esiste nella forma molecolare  $As_4$  tetraedrica.

L'arsenico metallico è abbastanza reattivo: stabile in aria secca a temperatura ambiente, inizia a ossidarsi a circa  $200^{\circ}C$  dando fosforescenza, e brucia a circa  $400^{\circ}C$  con formazione di fumi bianchi di triossido presenti nella forma doppia  $As_4O_6$  (esaossido di tetrarsenico). In aria umida si ossida superficialmente annerendo anche a freddo; non è attaccato dall'acqua, dagli acidi non ossidanti e dalle soluzioni alcaline diluite, ma è attaccato da acido nitrico, acqua

regia e altri ossidanti formando generalmente acido arsenico, e dalle soluzioni concentrate bollenti degli idrossidi alcalini. Si combina facilmente con gli alogeni, con zolfo e con molti non-metalli; con i metalli, anche quando non forma arseniuri, genera leghe solitamente molto fragili. L'arsenico, soprattutto sotto forma di composti inorganici, è fortemente tossico per l'uomo e gli animali. L'ingestione può provocare la morte (asfissia arsenicale) e nei casi meno gravi forti dolori addominali, cefalea, debolezza cardiaca e una progressiva paralisi degli arti inferiori e successivamente di quelli superiori.

L'As è un semimetallo (metalloide) con proprietà intermedie fra quelle dei metalli e dei nonmetalli ed è collocato sulla grande diagonale che suddivide gli elementi in base alle proprietà acido-base dei loro ossidi. In base a tale definizione i metalli danno luogo ad ossidi basici (es:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ), i nonmetalli ad ossidi acidi (es:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ), i semimetalli ad ossidi anfoteri (es:  $\text{As}_2\text{O}_3$ ). Nel caso specifico di elementi puri, nel loro stato elementare in condizioni STP (condizioni standard di pressione e temperatura), il modo per distinguere un metallo da un semimetallo o da un non metallo consiste nel verificare la conducibilità elettrica (o termica): i metalli sono buoni conduttori, i semimetalli (qualora presenti in forma cristallina estremamente pura o lievemente drogata con sostanze accettrici o donatrici di elettroni, dopanti) sono semiconduttori e non dei veri conduttori elettrici, i non metalli sono isolanti. Va precisato che in natura e nella maggior parte dei composti da laboratorio i semimetalli non presentano proprietà semiconduttive. L'arsenico viene spesso accostato ai metalli pesanti in quanto all'aggettivo pesante viene associato il concetto di tossicità, anche se, la densità di un metallo non ha un legame diretto con gli effetti sul corpo umano. La tossicità di una qualunque sostanza dipende dalla sua natura (esatto composto chimico) e dalla sua quantità. Un composto chimico può essere tossico pur essendo formato da atomi di elementi chimici che presi singolarmente non sono tali, e viceversa. Inoltre una certa sostanza può essere ben tollerata o addirittura necessaria se al di sotto di una certa quantità. Infine la tossicità dipende dalla combinazione e sinergia con altri elementi. L'As presenta anche delle caratteristiche non metalliche, tali da avvicinarlo chimicamente al fosforo; infatti, si muove nell'ambiente come un anione in combinazione con l'ossigeno e si presenta come acido arsenioso  $\text{HAs(III)O}_2$  o nella forma ossidata come acido arsenico  $\text{H}_3\text{As(V)O}_4$ . La tossicità dell'elemento dipende anche dallo stato d'ossidazione: le forme ridotte (As(III)) sono più tossiche di quelle ossidate (As(V)) (Baroni et al., 2003).

L'arsenico metallico, può essere preparato, oltre che per riduzione con carbone degli ossidi, per riscaldamento in storte refrattarie dell'arsenopirite a  $700^\circ\text{C}$  circa in assenza d'aria, sublima e viene ricondensato in opportuni collettori raffreddati. La maggior parte dell'arsenico, viene

però ottenuta sotto forma del suo ossido  $As_4O_6$  come sottoprodotto del trattamento di altri minerali metallici, per esempio dall'arrostimento di minerali di rame, piombo o pirite. L' $As_4O_6$  può essere in seguito purificato per sublimazione frazionata fino a un titolo superiore al 99%.

Il problema dell'inquinamento dei sistemi naturali da parte dell'arsenico (elemento tossico e cancerogeno) in aree d'interesse minerario e industriale costituisce un problema di attualità scientifica con importanti conseguenze pratiche per una corretta gestione del territorio.

Sono numerosi i paesi che, in base ai dati dell'UNESCO, devono fare i conti con alte concentrazioni di arsenico, che può essere trovato in rocce e suoli, nell'atmosfera, nelle acque naturali e negli organismi viventi.

Nelle falde acquifere, situate in zone geotermali o di attività mineraria e comunque nei pressi di avvenimenti di ossidazione dei minerali di zolfo (Smedley e Kinniburgh, 2002), si possono avere valori in eccesso di  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  rispetto a quelli tipici solitamente inferiori a  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  delle acque dolci, secondo le normative ambientali del Decreto Legislativo del 3 aprile 2006, n. 152 (vedi paragrafo 3.3); tra le zone meglio conosciute, alte concentrazioni di As nelle acque sotterranee sono state trovate in India, Bangladesh, Vietnam etc. I suoli e spesso anche le colture (e.g. in Argentina, Chile, Mexico, China, Ungheria), in particolare quella del riso, vengono contaminate dall'arsenico e la pericolosità aumenta in base alla sua mobilità nel sistema, costituendo un grave rischio per la salute dell'uomo; la sua ingestione può causare, secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità, la cosiddetta arseniosi, una malattia che genera, tra gli altri, disturbi della pelle, cancro ai reni e alla vescica.

## **2.1 L'arsenico nell'atmosfera.**

L'arsenico entra nell'atmosfera attraverso i contributi dati dall'erosione eolica, le emissioni vulcaniche (3000 tonnellate annue), volatilizzazione a bassa temperatura dal suolo, aerosol marino e inquinamento e restituito alla superficie della terra per deposizione secca e umida. Le immissioni più importanti sono di origine antropica date dalle operazioni di fonderia e combustione dei combustibili fossili. L'As esiste principalmente nelle polveri come particolato nella forma  $As_2O_3$  (Cullen e Reimer, 1989) e il suo tempo di ritenzione nella troposfera varia tra i 7 e i 10 giorni. Nriagu e Pacyna (1988) hanno stimato che le fonti di



origine antropiche di questo composto in atmosfera (circa 18.800 tonnellate annue) sono pari a circa il 70% del flusso globale di As in essa. Mentre è stato appurato che fonti antropiche hanno un impatto fondamentale sulla composizione di As aerotrasportato, la loro influenza sul ciclo globale non è stata ancora ben accertata. Le concentrazioni di base dell'As in precipitazioni, come pioggia e neve, nelle zone rurali sono sempre basse, in genere meno di  $0,03 \mu\text{g l}^{-1}$  (Tabella 1). Diversamente, i valori sono generalmente più elevati nelle aree interessate da operazioni di fonderia, da combustione del carbone ed emissioni vulcaniche, infatti, Andreae (1980) ha individuato nelle acque piovane valori medi di concentrazione di circa  $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$  (Tabella 1), con punte di  $16 \mu\text{g l}^{-1}$  (Creelius, 1975) trovate in piogge raccolte a Seattle in sottovento di 35 km rispetto ad una fonderia di Cu. Valori di As in campioni di neve nell'Arizona (Tabella 1; Barbaris e Betterton, 1996) sono probabilmente al di sopra delle concentrazioni comuni a causa di potenziali contributi delle fonderie, centrali elettriche e la polvere del suolo. In generale, comunque, le fonti di As aerotrasportato nelle nazioni più industrializzate sono limitate grazie alle misure di controllo dell'emissione di inquinanti nell'atmosfera.

Senza contaminazioni rilevanti da parte di sorgenti industriali di As, il contributo nelle precipitazioni atmosferiche raccolto in superficie e in acque sotterranee risulta essere piuttosto scarso (Smedley e Kinniburgh, 2002).

Corpo idrico e posizione	Concentrazione media o range di As ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Riferimenti
<i>Rain water</i>		
<i>Baseline</i>		
Maritime	0.02	Andreae (1980)
Terrestrial (w USA)	0.013–0.032	Andreae (1980)
Coastal (Mid-Atlantic, USA)	0.1 (< 0.005–1.1)	Scudlark and Church (1988)
Snow (Arizona)	0.14 (0.02–0.42)	Barbaris and Betterton (1996)
<i>Non-baseline:</i>		
Terrestrial rain	0.46	Andreae (1980)
Seattle rain, impacted by copper smelter	16	Crecelius (1975)
<i>River water</i>		
<i>Baseline</i>		
Various	0.83 (0.13–2.1)	Andreae et al. (1983); Froelich et al. (1985); Seyler and Martin (1991)
Norway	0.25 (< 0.02–1.1)	Lenvik et al. (1978)
South-east USA	0.15–0.45	Waslenchuk (1979)
USA	2.1	Sonderegger and Ohguchi (1988)
Dordogne, France	0.7	Seyler and Martin (1990)
Po River, Italy	1.3	Pettine et al. (1992)
Polluted European rivers	4.5–45	Seyler and Martin (1990)
River Danube, Bavaria	3 (1–8)	Quentin and Winkler (1974)
Schelde catchment, Belgium	0.75–3.8 (up to 30)	Andreae and Andreae (1989)
<i>High-As groundwater influenced:</i>		
Northern Chile	190–21800	Cáceres et al. (1992)
Northern Chile	400–450	Sancha (1999)
Córdoba, Argentina	7–114	Lerda and Proserpi (1996)
<i>Geothermal influenced</i>		
Sierra Nevada, USA	0.20–264	Benson and Spencer (1983)
Waikato, New Zealand	32 (28–36)	McLaren and Kim (1995)
Madison and Missouri Rivers, USA	44 (19–67)	Robinson et al. (1995)
	10–370	Nimick et al. (1998)
<i>Mining influenced</i>		
Ron Phibun, Thailand	218 (4.8–583)	Williams et al. (1996)
Ashanti, Ghana	284 (< 2–7900)	Smedley et al. (1996)
British Columbia, Canada	17.5 (< 0.2–556)	Azcue et al. (1994)
<i>Lake water</i>		
<i>Baseline</i>		
British Columbia	0.28 (< 0.2–0.42)	Azcue et al. (1994, 1995)
Ontario	0.7	Azcue and Nriagu (1995)
France	0.73–9.2 (high Fe)	Seyler and Martin (1989)
Japan	0.38–1.9	Baur and Onishi (1969)
Sweden	0.06–1.2	Reuther (1992)
<i>Geothermal influenced</i>		
Western USA	0.38–1000	Benson and Spencer (1983)
<i>Mining influenced</i>		
Northwest Territories, Canada	270 (64–530)	Bright et al. (1996)
Ontario, Canada	35–100	Azcue and Nriagu (1995)
<i>Estuarine water</i>		
<i>Baseline</i>		
Oslofjord, Norway	0.7–2.0	Abdullah et al. (1995)
Saanich Inlet, British Columbia	1.2–2.5	Peterson and Carpenter (1983)

(continua nella pagina successiva)

Tabella 1. *Continua*

Rhône Estuary, France	2.2 (1.1–3.8)	Seyler and Martin (1990)
Krka Estuary, Yugoslavia	0.13–1.8	Seyler and Martin (1991)
<i>Mining and industry influenced</i>		
Loire Estuary, France	up to 16	Seyler and Martin (1990)
Tamar Estuary, UK	2.7–8.8	Howard et al. (1988)
Schelde Estuary, Belgium	1.8–4.9	Andreae and Andreae (1989)
<i>Seawater</i>		
Deep Pacific and Atlantic	1.0–1.8	Cullen and Reimer (1989)
Coastal Malaysia	1.0 (0.7–1.8)	Yusof et al. (1994)
Coastal Spain	1.5 (0.5–3.7)	Navarro et al. (1993)
Coastal Australia	1.3 (1.1–1.6)	Maher (1985)
<i>Groundwater</i>		
Baseline UK	<0.5–10	Edmunds et al. (1989)
As-rich provinces (e.g. Bengal Basin, Argentina, Mexico, northern China, Taiwan, Hungary)	10–5000	Das et al. (1995); BGS and DPHE (2001); Nicolli et al. (1989); Smedley et al. (2001a); Del Razo et al. (1990); Luo et al. (1997); Hsu et al. (1997); Varsányi et al. (1991)
Mining-contaminated groundwaters	50–10,000	Wilson and Hawkins (1978); Welch et al. (1988); Williams et al. (1996)
Geothermal water	<10–50,000	Baur and Onishi (1969); White et al., (1963); Ellis and Mahon (1977)
Arsenical herbicide plant, Texas	408,000	Kuhlmeier (1997a, b)
<i>Mine drainage</i>		
Various, USA	<1–34,000	Plumlee et al. (1999)
Iron Mountain	up to 850,000	Nordstrom and Alpers (1999)
Ural Mountains	400,000	Gelova (1977)
<i>Sediment pore water</i>		
Baseline, Swedish Estuary	1.3–166	Widerlund and Ingri (1995)
Baseline, clays, Saskatchewan, Canada	3.2–99	Yan et al. (2000)
Baseline, Amazon shelf sediments	up to 300	Sullivan and Aller (1996)
Mining-contam'd, British Columbia	50–360	Azcue et al. (1994)
Tailings impoundment, Ontario, Canada	300–100,000	McCreadie et al. (2000)
<i>Oilfield and related brine</i>		
Ellis Pool, Alberta, Canada	230	White et al. (1963)
Searles Lake brine, California	up to 243,000	White et al. (1963)

Tabella 1 - Concentrazione tipica dell'arsenico nelle acque (Smedley e Kinniburgh, 2002)

## 2.2 L'arsenico nelle acque

### 2.2.1 Speciazione in acque naturali

L'arsenico è forse l'unico tra i metalloidi pesanti e gli elementi che formano ossianioni (e.g. As, Se, Sb, Mo, V, Cr, U, Re) ad essere mobile a valori di pH tipici delle acque sotterranee

(pH 6.5-8.5) in entrambe le condizioni sia ossidanti che riducenti (Smedley e Kinniburgh, 2002). L'As è presente nell'ambiente in vari stati di ossidazione (-3, 0, +3 e +5), ma nelle acque naturali si trova principalmente sotto forma inorganica di ossianione trivalente di arsenito [As (III)] o arseniato [As (V)]. Le forme organiche dell'As, prodotte dall'attività biologica, sono meno frequenti, tuttavia si possono trovare in acque significativamente influenzate dall'inquinamento industriale. La maggior parte di metalli tossici presenti in tracce in soluzione sono cationi (e.g.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) che in genere diventano sempre più insolubili con l'aumentare del pH. A pH quasi neutro, tipico nella maggior parte delle acque sotterranee, la solubilità della maggior parte dei cationi metallici è fortemente limitata a causa della precipitazione, o co-precipitazione, di ossidi, idrossidi, carbonati o fosfati, o per il loro forte adsorbimento da parte di ossidi di metalli idrati, minerali argillosi o materia organica. Diversamente, la maggioranza degli ossianioni, compreso l'arsenato, tende a subire una diminuzione di adsorbimento all'aumentare del pH (Dzombak e Morel, 1990). Anche a valori di pH quasi neutro questi anioni possono persistere in soluzione in concentrazioni relativamente elevate (decine di  $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Pertanto, gli elementi di formazione di ossianioni come Cr, As, U e Se sono alcuni dei più comuni inquinanti in tracce nelle acque sotterranee. Fra questi, l'As è tra i più dannosi per l'ambiente a causa della sua mobilità in diverse condizioni redox. Il Selenio è mobile come seleniato ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) in condizioni ossidanti, ma è immobile in condizioni riducenti sia per il forte adsorbimento della sua forma ridotta, selenite ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ), sia per la sua riduzione a metallo. Il cromo può analogamente essere reso mobile come specie anionica stabile Cr (VI) in condizioni ossidanti, mentre le forme cationiche Cr (III) in ambienti riducenti e, quindi, si comporta come gli altri cationi presenti (cioè è relativamente immobile a valori di pH quasi neutro). Altri ossianioni come il molibdato, vanadato, uranile e rhenato sembrano essere poco mobili in condizioni riducenti. Molti metalli in tracce legati allo zolfo invece, in ambienti riducenti, formano anche solfuri insolubili.

L'arsenico si distingue per essere relativamente mobile in condizioni riducenti, infatti, lo si può trovare in concentrazioni di  $\text{mg l}^{-1}$  quando tutti gli altri elementi di formazione sono presenti in valori di  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Una delle principali cause di elevata concentrazione di As in acque non superficiali è la dissoluzione per riduzione di ossidi idrati di Fe e il rilascio dell'As adsorbito o incluso. Vi è prova che l'As sia rilasciato da suoli e sedimenti in condizioni anaerobiche, perlopiù in relazione con la dissoluzione degli ossidi di Fe (Smedley e Kinniburgh, 2002). Numerosi studi hanno mostrato che anche del fosforo viene rilasciato nelle stesse condizioni. Sono stati inoltre effettuati studi sulla velocità del rilascio di As

durante la riduzione di sedimenti (Guo et al., 1997). L'As viene rapidamente rilasciato dopo la dissoluzione degli ossidi di Fe e Mn. Questo fatto suggerisce che la dissoluzione prevale sul desorbimento.

Non è ancora chiaro l'impatto che queste trasformazioni hanno sull'As adsorbito sugli ossidi di Fe(III) di partenza. Basti dire al riguardo che persino piccoli cambiamenti nell'adsorbimento dell'As possono avere un grande impatto sulla sua concentrazione nelle soluzioni interstiziali a causa dell'alto rapporto solido/soluzione nei sedimenti.

Sebbene un parziale rilascio di As ha luogo prima che avvenga la dissoluzione degli ossidi di ferro, soprattutto in condizioni naturali a  $\text{pH} > 7$ , la quantità di As rilasciato aumenta rapidamente all'aumentare della quantità di ossidi di Fe disciolti, e in ambiente riducente l'As viene rilasciato più come As(III) che As(V) (Masscheleyn et al., 1991).

Inoltre, in tali condizioni, può avvenire una conversione dell'As(V) ad As(III) in fase solida in minerali contenenti As (Rochette et al., 1998).

In condizioni ossidanti, nelle condizioni aerobiche e debolmente acide tipiche di molti ambienti naturali, l'As viene adsorbito fortemente dagli ossidi come arseniato; questo permette di proteggere molti ambienti naturali dai problemi di tossicità che si avrebbero con una dispersione dell'As. All'aumentare del pH, specialmente per pH superiori a 8,5, l'As però desorbe dalla superficie degli ossidi e si concentra in soluzione. Nelle acque di falda questo effetto è ancora maggiore a causa dell'alto valore del rapporto solido/soluzione. L'aumento del pH può essere provocato da vari fattori, i più importanti dei quali sono le reazioni di scambio ionico e i fenomeni di evaporazione, specialmente nelle regioni aride, spesso in associazione con un aumento della salinità. Il desorbimento di As in presenza di elevato pH è la causa principale di accumulo di As nelle acque in condizioni ossidanti. L'aumento del pH induce anche il desorbimento di altri anioni, quali il fosfato, il vanadato, l'uranile e il molibdato. Tutti questi anioni competono con l'arseniato per i siti di adsorbimento, in particolare il fosfato, sia per la sua abbondanza relativa (il fosfato è solitamente almeno 50 volte più abbondante nelle acque rispetto all'arseniato), sia per il forte legame che esso forma con la superficie degli ossidi (Smedley e Kinniburgh, 2002).

Il potenziale redox (E) e il pH sono i più importanti fattori di controllo di speciazione dell'As. Sotto condizioni ossidanti  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  è dominante a pH basso (inferiore a circa 6.9), mentre per valori di pH alti prevale la forma  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , invece  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  e  $\text{AsO}_4^{3-}$  possono essere presenti rispettivamente in ambienti estremamente acidi ed alcalini. In condizioni riducenti, invece, per un pH inferiore a circa 9.2, la specie predominante è l'arsenito nella forma  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (Figura 1: Brookins, 1988; Yan et al, 2000). Le distribuzioni delle specie in funzione del pH sono

riportate in Figura 2.

In presenza di concentrazioni estremamente alte di S ridotto, la presenza della specie As-solfuro può essere significativa. Condizioni acide e riducenti favoriscono la precipitazione di minerali come orpimento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), realgar ( $\text{AsS}$ ) o altri solfuri contenenti As coprecipitato (Cullen e Reimer, 1989). Pertanto non sono da attendere acque ricche in As dove si riscontrano alte concentrazioni di solfuro libero (Moore et al., 1988).

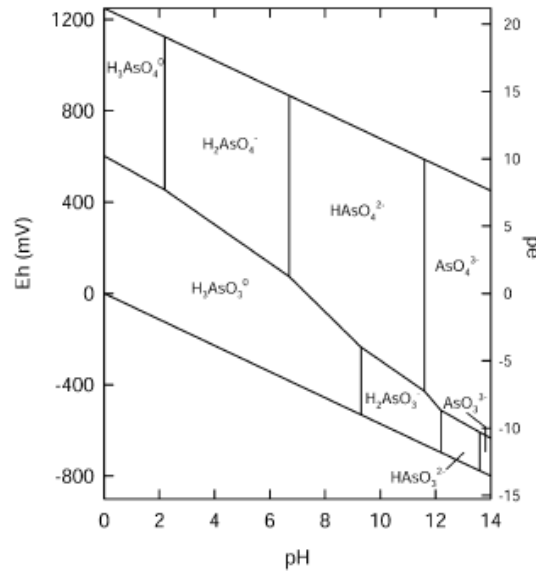


Figura 1 - Diagramma Eh-pH per le specie acquose dell'arsenico nel sistema As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a condizioni standard (Brookins, 1988; Yan et al, 2000)

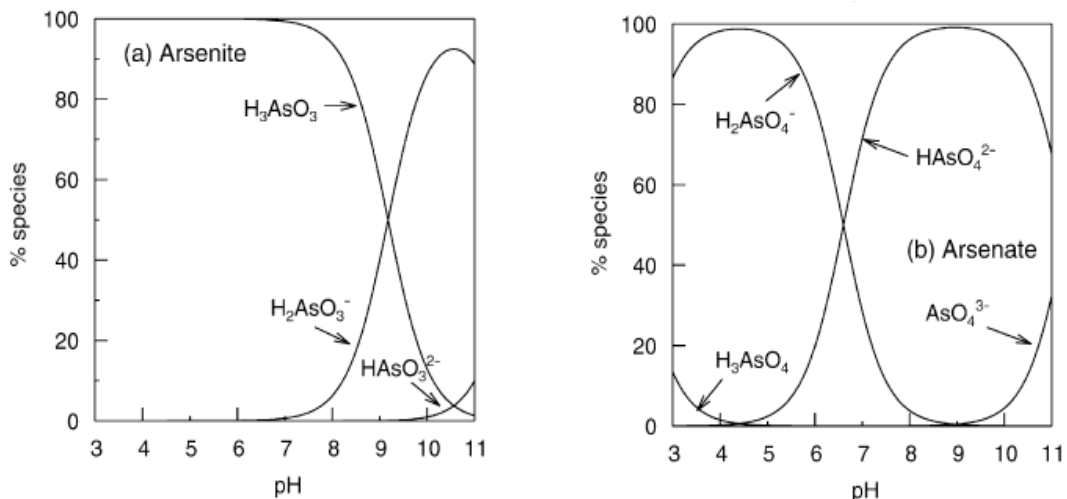


Figura 2 - speciazione dell'arsenito e dell'arseniato in funzione del pH (Brookins, 1988; Yan et al, 2000)

### **2.2.2 Concentrazione dell'arsenico nelle acque**

La concentrazione di As nelle acque varia secondo diversi parametri dettati dal tipo di sorgenti (naturali e antropiche), e dal tipo di ambiente chimico (Tabella 1). E' difficile definire un intervallo tipico e caratteristico per molte acque viste le molteplici condizioni. I valori più alti si riscontrano nelle acque sotterranee a causa della forte interazione acqua-roccia e della tendenza, in queste condizioni fisiche e geochimiche, a favorire la mobilizzazione e accumulo di As.

### **2.2.3 Acque di fiume.**

Le concentrazioni comuni di As nelle acque di fiume variano tra 0.1-0.8  $\mu\text{g l}^{-1}$  con valori in eccesso fino a 2  $\mu\text{g l}^{-1}$ .

Basse concentrazioni di As (0.13-0.45  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) sono state riscontrate in alcune acque fluviali della Jugoslavia (Seyler e Martin, 1991), Norvegia (Lenvik et al., 1978) e del sud-est degli USA (Waslenchuk, 1979), la cui causa è stata attribuita all'azione di drenaggio da parte di substrati rocciosi.

Alte concentrazioni di As possono essere riscontrate sia in zone d'influenza geotermale (causa naturale) con valori tipici intorno 10-70  $\mu\text{g l}^{-1}$  (Tabella 1, e.g. ovest degli Usa e Nuova Zelanda: McLaren e Kim, 1995; Robinson et al., 1995; Nimick et al., 1998), che di intensa attività industriale e mineraria (causa antropica) che producono scarti di lavorazione o acque di scarico (Belgium: Andreae, 1989) con valori riscontrati fino a 23  $\mu\text{g l}^{-1}$  nel fiume Moira in Ontario (Azcue e Nriagu, 1995) e 556  $\mu\text{g l}^{-1}$  in Columbia Britannica (Azcue et al., 1994).

### **2.2.4 Acque di lago.**

L'arsenico nelle acque di lago si trova in concentrazioni simili, tendenzialmente inferiori, a quelle riscontrate nei fiumi. I valori medi di As sono  $< 1 \mu\text{g l}^{-1}$  (Azcue e Nriagu, 1995; Azcue et al., 1995). Valori più alti in concentrazione di questo elemento sono da attribuire, come nel caso dei fiumi, al contributo di fluidi geotermali (fino a 1000  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) e di attività minerarie

(100-500  $\mu\text{g l}^{-1}$ ). In quest'ultimo caso, la sua concentrazione può essere in parte limitata dall'adsorbimento su ossidi e idrossidi di Fe in condizioni neutre e leggermente acide, così da comportare una riduzione riscontrabile nei valori standard precedentemente indicati (Azcue et al. 1994).

Alte concentrazioni sono state riscontrate in ambienti alcalini, come nel lago Mono in California, dove l'effetto combinato di evaporazione, input geotermali e erosione di rocce vulcaniche risulta in quantità di As dai 10000-20000  $\mu\text{g l}^{-1}$  ad un pH di 9.5-10 (Maest et al., 1992).

In alcune acque di lago si ha anche una stratificazione della concentrazione di As a causa della variazione delle condizioni redox (Aggett e O'Brien, 1985). Azcue e Nriagu (1995) hanno osservato che in alcuni laghi dell'Ontario la concentrazione di As aumenta con la profondità, probabilmente per l'aumento del rapporto tra le quantità di As(III) e As(V) causato da attività biologica. Questo fatto è confermato anche dalle alte concentrazioni trovate nel periodo estivo, durante il quale la quantità di As(III) è più elevata, in relazione ad una riduzione del livello di  $\text{O}_2$  nei fondali marini.

### **2.2.5 Acque di mare.**

Normalmente nelle acque marine i valori di concentrazione standard di As con piccole deviazioni sono intorno ai 1.5  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Agli estuari invece abbiamo più variabilità a causa dell'incontro con le acque fluviali e quindi di una generazione di un gradiente salino o redox anche se le concentrazioni sono sempre piuttosto basse solitamente  $< 4 \mu\text{g l}^{-1}$  in condizioni naturali. Conferme empiriche sono state trovate da Peterson e Carpenter (1983) nelle acque del Saanich Inlet ( British Columbia) con concentrazioni tra 1.2-2.5  $\mu\text{g l}^{-1}$  mentre valori inferiori a 2  $\mu\text{g l}^{-1}$  sono stati ritrovati nei fiordi di Oslo, Norvegia (Abdullah et al., 1995).

Spesso le cause di eccesso in As nei mari sono da attribuire ai fiumi, che hanno risentito maggiormente degli effetti industriali, minerari e delle acque geotermali, con l'effetto spiacevole dell'intrusione salina nelle falde acquifere e conseguente contaminazione delle acque sotterranee.

Lo ione arseniato e lo ione fosfato hanno comportamenti molto simili e interdipendenti; infatti è stato notato negli estuari che ad una riduzione di fosfato corrisponde una diminuzione anche della concentrazione di arseniato, a seguito di possibili attività biologiche. Le concentrazioni minime di arseniato si hanno in corrispondenza della massima attività fotosintetica,



evidenziata da un'alta concentrazione di clorofilla  $\alpha$  (Cullen e Reimer, 1989); oltre a questo, altri fenomeni che possono influenzare la concentrazione di As negli estuari sono la coprecipitazione con ossidi di Fe e la flocculazione degli ossidi di Fe in condizioni di elevato pH e salinità (Smedley e Kinniburgh, 2002).

## **2.3 L'arsenico nelle rocce.**

### **2.3.1 Mineralizzazioni**

L'arsenico si trova come maggior costituente in più di 200 minerali, oltre all'As elementare, come arseniuri, solfiti, ossidi, arseniati e arseniti (Tabella 2). In natura questi minerali, primari o derivanti da alterazioni, sono comunque piuttosto rari e la più grande concentrazione è associabile in aree mineralizzate con metalli di transizione quali Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W, e Mo. Tra le forme più comuni e abbondanti abbiamo l'arsenopirite ( $\text{FeAsS}$ ). Si ritiene che essa, insieme con realgar e orpimento, si formi perlopiù in condizioni di elevata temperatura all'interno della crosta terrestre (Smedley e Kinniburgh, 2002); inoltre Rittle et al. (1995) per l'arsenopirite autigena e Newman et al. (1998) per l'orpimento hanno visto che entrambi i minerali si sono formati da precipitazioni microbiche.

Oltre a questi, la ricchezza da arsenico nelle zone minerarie deriva soprattutto dalla  $\text{Fe}(\text{S,As})_2$ , detta pirite arsenicale, che a causa della sua larga diffusione è probabilmente la più importante fonte di As nelle zone minerarie (Nordstrom, 2000).

In presenza di solfuri, associati ai sedimenti dei depositi di Au, l'arsenopirite tende ad essere il minerale che si forma prima di tutti (deriva da soluzioni idrotermali in condizioni di temperatura di almeno  $100\text{ C}^\circ$ ). Successivamente avviene la formazione del più raro As nativo, ed infine, ed infine quella delle pirite arsenicale. Realgar e orpimento si formano generalmente ancora più tardi, mentre ossidi e solfati rappresentano l'ultimo step di mineralizzazione (Arehart et al., 1993).

Minerale	Composizione	Occorrenza
Native arsenic	As	Hydrothermal veins
Niccolite	NiAs	Vein deposits and norites
Realgar	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Vein deposits, often associated with orpiment, clays and limestones, also deposits from hot springs
Orpiment	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Hydrothermal veins, hot springs, volcanic sublimation products
Cobaltite	CoAsS	High-temperature deposits, metamorphic rocks
Arsenopyrite	FeAsS	The most abundant As mineral, dominantly in mineral veins
Tennantite	(Cu,Fe) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	Hydrothermal veins
Enargite	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	Hydrothermal veins
Arsenolite	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Secondary mineral formed by oxidation of arsenopyrite, native arsenic and other As minerals
Claudetite	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Secondary mineral formed by oxidation of realgar, arsenopyrite and other As minerals
Scorodite	FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Secondary mineral
Annabergite	(Ni,Co) <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Secondary mineral
Hoernesite	Mg <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Secondary mineral, smelter wastes
Haematolite	(Mn,Mg) <sub>4</sub> Al(AsO <sub>4</sub> )(OH) <sub>8</sub>	
Conichalcite	CaCu(AsO <sub>4</sub> )(OH)	Secondary mineral
Pharmacosiderite	Fe <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Oxidation product of arsenopyrite and other As minerals

Tab.2 - Elenco dei principali minerali contenenti As (modificata da Smedley e Kinniburgh, 2002).

### 2.3.2 Meccanismo e compresenza di As nei minerali di formazione le rocce.

Sebbene non sia tra i componenti maggiori, l'As è comunque spesso presente in varie concentrazioni nei minerali che comunemente formano le rocce; la sua chimica è fedele a quella dello S, in quanto lo può anche sostituire nella struttura cristallina, tanto da riscontrarne la maggior concentrazione proprio nei solfuri, di cui la pirite è la più abbondante. La concentrazione di As in pirite, calcopirite, galena e marcasite è molto variabile, arrivando talvolta a superare il 10 % in peso (Baur e Onishi, 1969; Boyle e Jonasson, 1973).

La pirite si forma preferibilmente a basse temperature sotto condizioni intensamente riducenti, in zone fertili di decomposizione di materiale organico, tanto da ritrovarlo nei sedimenti di molti fiumi, laghi, oceani come nelle falde acquifere; non è stabile in sistemi aerobici e ossida con rilascio di ossido di Fe e di un' ingente quantità di SO<sub>4</sub>, acidità e costituenti in tracce associati, incluso l'As (Smedley e Kinniburgh, 2002). Talvolta si può trovare in una forma caratteristica denominata pirite framboideale, costituita da aggregati sferoidali di microcristalli di pirite (FeS<sub>2</sub>) equidimensionali, che favorisce l'incorporamento da parte dell'As solubile.

Alte concentrazioni di As sono state trovate in molti ossidi di minerali e in ossidi di metalli idrati (Fe, Al, Mn etc.), entrambi come parte della struttura del minerale stesso o come specie assorbita, in particolare negli ossidi di Fe se derivanti da minerali Fe-S solitamente ricchi in

As, come detto nel paragrafo precedente (Goldberg, 1986; Manning e Goldberg, 1996; Hiemstra e van Riemsdijk, 1996). L'assorbimento può anche avvenire sui bordi delle argille e sulla superficie della calcite (Goldberg e Glaubig, 1988), un minerale comune in molti sedimenti; proprio da queste reazioni di intrappolamento otteniamo un'inerzia e quindi un'abbassamento di As nelle acque naturali.

Nei fosfato-minerali la concentrazione di As è più variabile ma può raggiungere anche valori piuttosto alti sopra i 1000 mg kg<sup>-1</sup> nelle apatiti, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[F, OH, Cl]; ciò non toglie però che il contributo di essi sia piuttosto basso rispetto agli ossidi-minerali, vista la scarsa abbondanza, e di conseguenza uno scarso contributo di As assorbito (Smedley e Kinniburgh, 2002). Può sostituirsi ad ioni come il Si<sup>+4</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup> in molti reticoli cristallini e coabitare quindi in molti minerali anche alle più basse concentrazioni, infatti alcuni comuni silicati contengono As per valori pari od inferiori ad 1 ppm (mg kg<sup>-1</sup>); i carbonato-minerali solitamente contengono invece meno di 10 ppm. Le tipiche concentrazioni di As nei minerali di formazione delle rocce sono riportate in tabella 3 (Smedley e Kinniburgh, 2002).

<b>Minerale</b>	<b>Range di conc. dell' As (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Riferimenti</b>
<i>Sulphide minerals:</i>		
Pyrite	100–77,000	Baur and Onishi (1969); Arehart et al. (1993); Fleet and Mumin (1997)
Pyrrhotite	5–100	Boyle and Jonasson (1973); Dudas (1984); Fleet and Mumin (1997)
Marcasite	20–126,000	
Galena	5–10,000	Baur and Onishi (1969)
Sphalerite	5–17,000	Baur and Onishi (1969)
Chalcopyrite	10–5000	Baur and Onishi (1969)
<i>Oxide minerals</i>		
Haematite	up to 160	Baur and Onishi (1969)
Fe oxide (undifferentiated)	up to 2000	Boyle and Jonasson (1973)
Fe(III) oxyhydroxide	up to 76,000	Pichler et al. (1999)
Magnetite	2.7–41	Baur and Onishi (1969)
Ilmenite	<1	Baur and Onishi (1969)
<i>Silicate minerals</i>		
Quartz	0.4–1.3	Baur and Onishi (1969)
Feldspar	<0.1–2.1	Baur and Onishi (1969)
Biotite	1.4	Baur and Onishi (1969)
Amphibole	1.1–2.3	Baur and Onishi (1969)
Olivine	0.08–0.17	Baur and Onishi (1969)
Pyroxene	0.05–0.8	Baur and Onishi (1969)
<i>Carbonate minerals</i>		
Calcite	1–8	Boyle and Jonasson (1973)
Dolomite	<3	Boyle and Jonasson (1973)
Siderite	<3	Boyle and Jonasson (1973)
<i>Sulphate minerals</i>		
Gypsum/anhydrite	<1–6	Boyle and Jonasson (1973)
Barite	<1–12	Boyle and Jonasson (1973)
Jarosite	34–1000	Boyle and Jonasson (1973)
<i>Other minerals</i>		
Apatite	<1–1000	Baur and Onishi (1969), Boyle and Jonasson (1973)
Halite	<3–30	Stewart (1963)
Fluorite	<2	Boyle and Jonasson (1973)

Tab.3 - Tipiche concentrazione di As nei minerali comuni che formano le rocce. (Smedley e Kinniburgh, 2002).

### 2.3.3 Concentrazione di As nelle rocce

In base al processo di origine le rocce vengono distinte in 3 grandi categorie:

a) Le rocce magmatiche, dette anche ignee, sono le rocce generate per raffreddamento del magma, una massa silicatica fusa, contenente elementi volatili (acqua, anidride carbonica, acidi, idrogeno, ecc...) che conferiscono ad essa fluidità e accelerano le reazioni chimiche. Esempi ne sono il basalto, il granito, la diorite.

Le concentrazioni di As sono generalmente basse, tanto che sono stati trovati valori di 1.5 ppm per tutti i tipi di rocce ignee (Ure e Barrow, 1982); delle piccole variazioni si possono notare solo in base ad un aumento o meno del contenuto di silice ( $\text{SiO}_2$ ) ma non andando comunque oltre i 5 ppm (vedi Tabella 4). Le rocce vulcaniche e soprattutto le ceneri sono spesso causa di alte concentrazioni di As nelle acque naturali (Nicolli et al., 1989; Smedley et al., 2002) in relazione alla natura acida e reattiva del materiale vulcanico, soprattutto delle polveri fini che hanno la tendenza a dare origine ad una ricchezza di Na e ad un alto pH nelle acque sotterranee.

b) Le rocce sedimentarie sono le rocce generate per sedimentazione di detriti inorganici, organici e sali minerali, consolidati dalla successiva o contemporanea deposizione di una sostanza cementante. Si tratta in sostanza di antichi sedimenti litificati a seguito di fasi di degradazione meteorica, erosione, trasporto e sedimentazione. Alcuni esempi sono l'arenaria, il calcare, la dolomia.

La distribuzione di As varia solitamente tra i 5-10 ppm (Webster, 1999), come stima media di abbondanza terrestre e sono arricchite rispetto alle rocce ignee; valori tipicamente bassi sono riscontrabili nelle arenarie, in considerazione del fatto che principalmente sono composte da quarzo e feldspati poveri in As, con concentrazioni intorno ai 4 ppm (Tabella 4) nonostante Ure e Berrow (1982) avessero trovato concentrazioni standard medie inferiori di circa 1 ppm.

c) Le rocce metamorfiche sono rocce magmatiche o sedimentarie che sono state portate in condizioni di pressione e temperatura diverse da quelle presenti al momento della litificazione della roccia. In seguito a questi cambiamenti la roccia subisce trasformazioni chimiche e fisiche che ne alterano ad esempio la composizione mineralogica. Esempi ne sono l'ardesia, il

gneiss e il marmo.

L'As riscontrato in questo tipo di rocce riflette sensibilmente le concentrazioni trovate nei suoi precursori (igneo e sedimentarie), infatti i valori standard trovati non superano le 5 ppm tranne qualche eccezione tipo le rocce pelitiche (ardesia, fillite) che solitamente hanno concentrazioni più alte mediamente intorno alle 18 ppm (Tabella 4).

Tipo di roccia/sedim.	Conc. o range As (mg kg <sup>-1</sup> )	Num. analisi	Riferimenti
<i>Igneous rocks</i>			
Ultrabasic rocks (peridotite, dunite, kimberlite etc)	1.5 (0.03–15.8)	40	
Basic rocks (basalt)	2.3 (0.18–113)	78	
Basic rocks (gabbro, dolerite)	1.5 (0.06–28)	112	Onishi and Sandell (1955);
Intermediate (andesite, trachyte, latite)	2.7 (0.5–5.8)	30	Baur and Onishi (1969);
Intermediate (diorite, granodiorite, syenite)	1.0 (0.09–13.4)	39	Boyle and Jonasson (1973);
Acidic rocks (rhyolite)	4.3 (3.2–5.4)	2	Ure and Berrow (1982);
Acidic rocks (granite, aplite)	1.3 (0.2–15)	116	Riedel and Eikmann (1986)
Acidic rocks (pitchstone)	1.7 (0.5–3.3)		
Volcanic glasses	5.9 (2.2–12.2)	12	
<i>Metamorphic rocks</i>			
Quartzite	5.5 (2.2–7.6)	4	
Hornfels	5.5 (0.7–11)	2	
Phyllite/slate	18 (0.5–143)	75	Boyle and Jonasson (1973)
Schist/gneiss	1.1 (<0.1–18.5)	16	
Amphibolite and greenstone	6.3 (0.4–45)	45	
<i>Sedimentary rocks</i>			
Marine shale/mudstone	3–15 (up to 490)		
Shale (Mid-Atlantic Ridge)	174 (48–361)		
Non-marine shale/mudstone	3.0–12		
Sandstone	4.1 (0.6–120)	15	Onishi and Sandell (1955);
Limestone/dolomite	2.6 (0.1–20.1)	40	Baur and Onishi (1969);
Phosphorite	21 (0.4–188)	205	Boyle and Jonasson (1973);
Iron formations and Fe-rich sediment	1–2900	45	Cronan (1972); Riedel and
Evaporites (gypsum/anhydrite)	3.5 (0.1–10)	5	Eikmann (1986); Welch et al.
Coals	0.3–35,000		(1988); Belkin et al. (2000)
Bituminous shale (Kupferschiefer, Germany)	100–900		
<i>Unconsolidated sediments</i>			
Various	3 (0.6–50)		Azcue and Nriagu (1995)
Alluvial sand (Bangladesh)	2.9 (1.0–6.2)	13	BGS and DPHE (2001)
Alluvial mud/clay (Bangladesh)	6.5 (2.7–14.7)	23	BGS and DPHE (2001)
River bed sediments (Bangladesh)	1.2–5.9		Datta and Subramanian (1997)
Lake sediments, Lake Superior	2.0 (0.5–8.0)		Allan and Ball (1990)
Lake sediments, British Columbia	5.5 (0.9–44)	119	Cook et al. (1995)
Glacial till, British Columbia	9.2 (1.9–170)		Cook et al. (1995)
World average river sediments	5		Martin and Whitfield (1983)
Stream and lake silt (Canada)	6 (<1–72)	310	Boyle and Jonasson (1973)
Loess silts, Argentina	5.4–18		Arribere et al. (1997);
			Smedley et al. (2002)
Continental margin sediments (argillaceous, some anoxic)	2.3–8.2		Legeleux et al. (1994)
<i>Soils</i>			
Various	7.2 (0.1–55)	327	Boyle and Jonasson (1973)
Peaty and bog soils	13 (2–36)	14	Ure and Berrow (1982)
Acid sulphate soils (Vietnam)	6–41	25	Gustafsson and Tin (1994)
Acid sulphate soils (Canada)	1.5–45	18	Dudas (1984); Dudas et al. (1988)
Soils near sulphide deposits	126 (2–8000)	193	Boyle and Jonasson (1973)
<i>Contaminated surficial deposits</i>			
Mining-contaminated lake sediment, British Columbia	342 (80–1104)		Azcue et al. (1994, 1995)

Tab. 4 - Tipica concentrazione di As in rocce, sedimenti, suoli e altri depositi superficiali (Smedley e Kinniburgh, 2002).

## CAPITOLO 3

### COMPORAMENTO E REATTIVITA' DELL'As NEI SUOLI

#### 3.1 L'arsenico nel suolo

La concentrazione di arsenico in suoli non contaminati può variare da 1 a 40 ppm, con più basse concentrazioni in suoli sabbiosi, o derivanti da granito, e più elevate in suoli alluvionali ed organici (Mandal e Suzuki, 2002). In ogni caso, generalmente, è inferiore a 10 ppm (Fitz e Wenzel, 2002). Nel suolo l'arsenico è presente con una grande varietà di forme sia organiche che inorganiche. Le forme inorganiche sono le più abbondanti, presenti soprattutto in minerali ferrosi e solfuri di origine vulcanica come l'arsenopirite (FeAsS), realgar (AsS) e orpimento (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) (Huang, 1994). Le principali forme inorganiche sono rappresentate dall'arseniato (V) e dall'arsenito (III) (Manning e Goldberg, 1997; Frankenberg, 2002). I composti organici dell'arsenico possono essere trasformati per biometilazione (aggiunta di CH<sub>3</sub> attraverso l'attività biologica) in suolo, acqua e all'interfaccia acqua-sedimenti, attraverso l'attività di batteri (*Escherichia coli*, *Flavobacterium sp.*, *Methanobacterium sp.*) e funghi (*Aspergillus glaucus*, *Candida humicola*). In condizioni ossidanti si ha la formazione di acido monometilarsinico (MMA), acidodimetilarsinico (DMA) e ossido di trimetilarsina (TMAO). Tuttavia, usualmente solo le prime due specie organiche si ritrovano in concentrazioni rilevabili nel suolo oltre ad abbondanti concentrazioni di specie inorganiche, As(V) e As(III) (Figura 3).

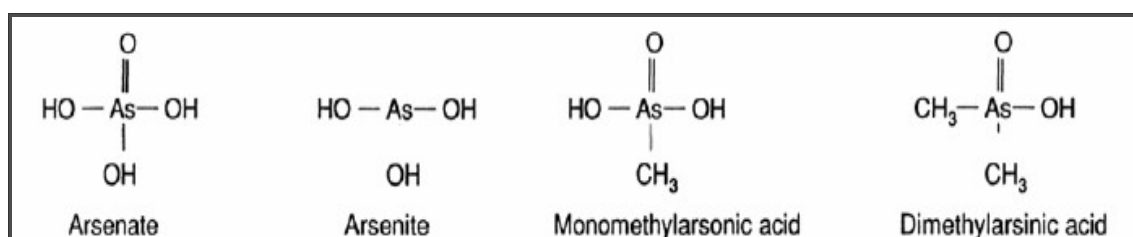


Fig. 3 - Struttura chimica delle principali specie dell'arsenico estratte dal suolo

La tossicità ed il comportamento chimico dei composti dell'arsenico sono largamente influenzati dalla specie presente. In generale, i composti inorganici sono più tossici dei composti organici e lo stato trivalente è più tossico dello stato pentavalente (Adriano, 2001).

### 3.2 Mobilità dell'arsenico nel suolo

Determinare la reattività e la mobilità di arsenico in suoli e sedimenti è complicato dalle reazioni di ossidoriduzione, precipitazione e dissoluzione, dall'attività biologica e dall'adsorbimento sulle superfici dei minerali e sulla sostanza organica (Manning e Goldberg, 1997). È noto che l'arsenico ha un'elevata affinità per le superfici degli ossidi, affinità influenzata da numerosi fattori biogeochimici quali, tessitura del suolo, sostanza organica, natura dei minerali, pH, potenziale redox e competizione tra ioni (Adriano, 2001). L'adsorbimento delle forme inorganiche dell'As sulle superfici dei minerali del suolo è un processo estremamente importante poiché influenza la mobilità dell'elemento stesso (Zhang e Sparks, 1989) e rappresenta quindi uno dei fenomeni fondamentali per la comprensione dei meccanismi di biodisponibilità del metalloide nel sistema suolo-acqua-pianta (Sun e Doner, 1996; Raven et al., 1998). In ambienti mediamente ossidanti della superficie terrestre l'arsenico è dotato di bassa mobilità, tendendo a precipitare come arseniato con vari ioni polivalenti come Fe, Zn, Pb, Cu, etc., o ad essere adsorbito sulle superfici di ossidi di metalli (Fe, Al, Mn) e minerali argillosi (Branco, 2007). La mobilità chimica dell'elemento è quindi essenzialmente espletata dalla specie trivalente e si realizza in sistemi particolarmente riducenti, come ad esempio in zone palustri per il decadimento anaerobico della sostanza organica (Tanelli et al., 2003). Inoltre, ci si può aspettare che la mobilità dell'As precipitato sia sostanzialmente differente nei suoli in base alla durata del periodo in cui essi hanno ricevuto As in seguito ad attività antropiche (Wenzel et al., 2002). È stato dimostrato che l'As diventa rapidamente 'refrattario' nel suolo con il passar del tempo (Lombi et al., 1999), ne deriva una riduzione di tossicità. Infatti, il metalloide adsorbito sui minerali del suolo forma, nel tempo, complessi di superficie sempre più stabili, può lentamente penetrare nei micropori o formare dei precipitati con Fe ed Al diventando sempre meno desorbibile, biodisponibile e tossico (Frenkenberg, 2002; Sparks, 2003; Pigna et al., 2006).

### 3.2.1 Interazione dell'arsenico con i principali costituenti del suolo

I principali costituenti del suolo sono brevemente descritti nel sottostante riquadro.

Minerali argillosi. Principali componenti inorganici del suolo. Strutturalmente simili ai fillosilicati (classe di silicati alla quale appartengono), caratterizzati dalla sovrapposizione di foglietti tetraedrici ed ottaedrici (strati). Hanno forma e dimensioni differenti e sono scambiatori di cationi con un'ampia superficie esterna che presenta numerosi gruppi reattivi di spigolo e vertice.

Sostanza organica. Costituita principalmente da residui vegetali, animali, e da resti di microrganismi, che degradandosi liberano molecole e ioni. In seguito ad un processo di risintesi, queste unità strutturali si riorganizzano a formare macromolecole note come sostanze umiche, costituite da varie frazioni: umina, acidi umici, acidi fulvici. Presentano carattere colloidale, ampia superficie specifica e capacità di adsorbire reversibilmente molecole e ioni

Minerali a carica variabile (ossidi, ossidrossidi di Fe, Al, Mn, Ti, etc.). Hanno una carica di superficie, positiva o negativa, che si localizza in corrispondenza di legami di valenza non soddisfatti, ai margini della struttura, o derivati da interruzione dell'organizzazione cristallina. Sono capaci di fissare ioni  $H^+$  e  $OH^-$  dall'acqua. La carica superficiale è pH dipendente e diviene più positiva al diminuire del pH della soluzione, mentre diminuisce e diviene negativa all'aumentare del pH. Presentano diversi gradi di cristallinità e adsorbono anioni (prevalentemente) e cationi polivalenti.

L'adsorbimento dell'arsenico nel suolo avviene prevalentemente su minerali a carica variabile ed in parte minore su gruppi  $-OH_2$  di spigolo e di vertice di fillosilicati. Si è osservato, utilizzando metodologie EXAFS (X-ray adsorption fine structure), che ioni arseniato vengono adsorbiti sulle superfici dei minerali a carica variabile formando "complessi a sfera interna", ovvero legami covalenti molto forti (Sparks, 1999). Tali legami possono essere monodentati, bidentati mononucleari e/o bidentati binucleari in proporzioni differenti a seconda delle caratteristiche delle superfici degli adsorbenti (Figura 4).



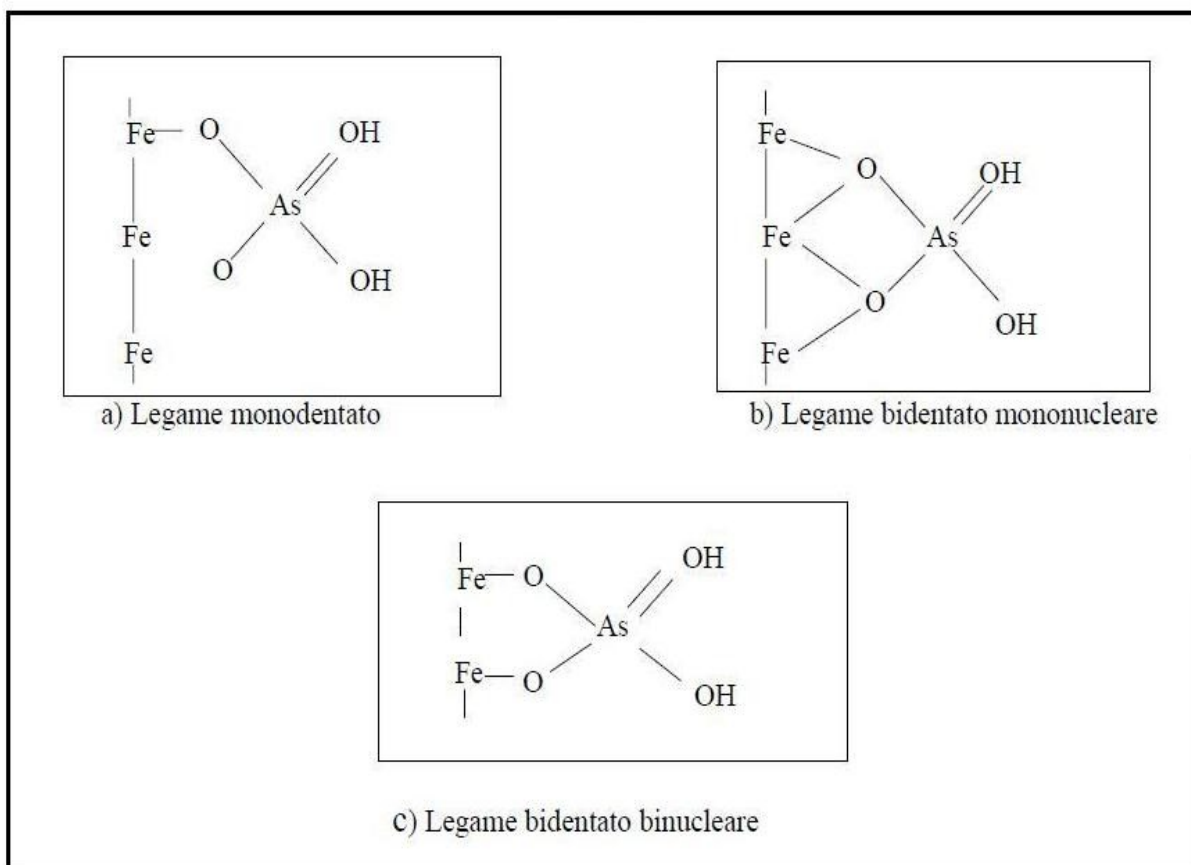


Fig. 4 - "Complessi a sfera interna" di ioni arseniato su ossidi di ferro

La natura degli adsorbenti riveste un ruolo fondamentale nei fenomeni di adsorbimento dell'arsenico. Recenti studi condotti su ossidi di ferro, alluminio e manganese hanno evidenziato che ioni arseniato sono adsorbiti con maggiore affinità sugli ossidi di manganese e ferro piuttosto che su quelli di alluminio, mentre gli ioni arsenito sono fortemente fissati sulle superfici di ossidi di ferro ma molto debolmente su ossidi di alluminio (Violante e Pigna, 2002; Violante et al, 2006, 2007). Le forme di As presenti nel suolo e la loro solubilità dipendono oltre che dal tipo e dalla quantità dei componenti adsorbenti, anche dal pH e dal potenziale redox. Arseniato di Fe e di Al ( $AlAsO_4$ ,  $FeAsO_4$ ) sono dominanti nei suoli acidi e sono meno solubili dell'arseniato di Ca ( $Ca_3AsO_4$ ), la principale forma dell'As in suoli alcalini e calcarei (Branco, 2007). Studi condotti usando suoli o idrossidi puri di Fe hanno evidenziato che la mobilità dell'As(V) aumenta all'aumentare del pH in un intervallo di pH comunemente riscontrato nei suoli (3-8), mentre l'As(III) tende ad assumere un comportamento opposto (Manning and Goldberg, 1997; Smith et al., 1999; Raven et al., 1998). Anche il potenziale redox influenza significativamente la speciazione e la solubilità

dell'elemento tossico nel suolo. In condizioni ossidanti (alto potenziale redox), in ambienti aerobici, l'arseniato è la specie stabile ed è fortemente adsorbita su argille, ossidi e idrossidi di Fe e Mn e sulla sostanza organica. In condizioni riducenti (basso potenziale redox) l'arsenito è la forma predominante (Sadiq et al., 1983). Sotto l'influenza di fattori ossidanti, l' $\text{H}_3\text{AsO}_3$  nel suolo può essere rapidamente convertito in  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Il potenziale di ossidoriduzione teorico del sistema è 0.557 V a 20° C. Si è osservato che l'aumento della solubilità dell'As in condizioni riducenti è associato alla dissoluzione di ossidi e idrossidi di Fe e Mn. Vi è una significativa correlazione tra dissoluzione del Fe e mobilità dell'As a conferma che tali componenti del suolo rappresentano i maggiori agenti di adsorbimento dell'inquinante (Masschelyn et al., 1991). Difatti, l'attività dell'arsenico nella soluzione del suolo è controllata principalmente dalle reazioni di complessazione su ossidi e idrossidi di Al, Mn e specialmente Fe (Inskeep et al., 2002). La frazione tessiturale più piccola (argillosa, < 2 micrometri) contiene maggiori quantità di As adsorbite (Lombi et al., 2000), poiché in essa sono tipicamente concentrati ossidi e idrossidi che di solito presentano dimensioni estremamente ridotte. Questo spiega la più alta tossicità dei suoli inquinati a tessitura fine rispetto a quelli a tessitura grossolana (Jacobs et al., 1970). Anche la sostanza organica gioca un ruolo importante nel determinare la mobilità del metalloide. Thanabalasingam e Pickering (1986) studiando l'adsorbimento di As(III) e As(V) su acidi umici, hanno dimostrato come questo sia influenzato dal pH e dalla concentrazione dell'elemento. Per l'As (V) il massimo adsorbimento sugli acidi umici si ha intorno a pH 5.5, mentre per l'As(III) si ha ad un pH più elevato. L'acido umico può essere un fattore importante nell'adsorbimento dell'inquinante in ambienti relativamente acidi. Viceversa in ambienti alcalini il rilascio o la solubilizzazione dell'arsenico è favorita. Xu et al. (1991) hanno mostrato che una bassa concentrazione di acido fulvico porta ad un'apprezzabile riduzione dell'adsorbimento di As su ossidi di alluminio. Questi acidi organici competono con l'arsenico per i siti di adsorbimento. Ciononostante quest'effetto è minore in condizioni acide (pH < 5.0) così come in condizioni alcaline (pH > 8.0).

### **3.2.2 Ioni competitori: arseniato-fosfato.**

Un altro fattore molto importante che si aggiunge a quelli già descritti nel controllo della mobilità dell'arsenico nei suoli è la presenza di ioni competitori. Queste specie chimiche possono agire principalmente in due modi: in alcuni casi precedono le forme di arsenico nel

formare legami con i costituenti del suolo, ostacolando l'adsorbimento; in altri si sostituiscono all'arsenico già legato alle superfici dei solidi, riportandolo in soluzione, ovvero favorendone il desorbimento. L'adsorbimento degli ossianioni arseniato e arsenito è fortemente influenzato dalla competizione con altri anioni organici ed inorganici per i siti disponibili. Studi effettuati utilizzando soluzioni addizionate di  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  hanno mostrato che l'effetto di queste specie è poco significativo, mentre è sicuramente importante l'effetto dovuto agli acidi fulvici e, ancora di più, allo ione fosfato (Smith et al., 1998). P e As sono elementi chimici che hanno alcune caratteristiche in comune: l'As ha nel suolo un comportamento chimico-fisico molto simile a quello del fosforo, specialmente quando si trova nella sua forma pentavalente. Ci sono delle differenze invece rispetto alla forma ridotta. Gli effetti della presenza di specie simili sulla disponibilità di una di esse possono essere sinergici oppure, come accade il più delle volte, antagonisti. Il fosfato è un noto competitore dell'As e, più in generale, di tutti gli anioni che è possibile trovare nei suoli, ed è solitamente presente in eccesso rispetto alle altre specie, soprattutto a causa dell'applicazione di grandi quantità di fertilizzanti che lo contengono. Lo ione  $\text{PO}_4^{3-}$  è capace di sostituire l' $\text{AsO}_4^{3-}$  adsorbito sui suoli dai siti attivi, promuovendone la mobilizzazione, e di ostacolare l'adsorbimento di entrambe le forme di As presenti nella soluzione tellurica, specialmente quando i suoli contengono basse quantità di ossidi di ferro. In suoli sabbiosi, per esempio, pochi siti sono disponibili e l'aggiunta di fosforo può facilmente provocare il rilascio in soluzione dell'arsenico ad essi legato (O'Neill, 1995). Un effetto indiretto della competizione è quindi anche quello di aumentare la biodisponibilità delle varie forme di As per le specie vegetali che dal suolo traggono il proprio nutrimento.

### 3.3 Normativa sui limiti di concentrazione dell'arsenico

La legge attualmente in vigore in Italia che stabilisce i limiti di concentrazione di As nelle acque e nei suoli è il Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, che reca "Norme in materia ambientale". All'Allegato 5 della Parte IV di tale legge si trovano le "concentrazioni soglia di contaminazione nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti". Qui si stabiliscono i limiti di concentrazione per molte sostanze inquinanti, sia organiche che inorganiche. Per quanto riguarda l'As, i limiti stabiliti sono riportati nella tabella 5.

<b>Occorrenza</b>	<b>Limite di legge</b>
<b>SUOLO E SOTTOSUOLO</b>	
Siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale	20 ppm
Siti ad uso commerciale e industriale	50 ppm
<b>ACQUE SOTTERRANEE</b>	10 µg/l

Tab. 5 – Limiti di legge per la concentrazione di As nell'ambiente (modificata dal D. Lgs. 152/2006).

*Nel caso di superamento di questi valori soglia, bisogna appellarsi all' ART. 257 (bonifica dei siti) che dice:*

1. Chiunque cagiona l'inquinamento del suolo, del sottosuolo, delle acque superficiali o delle acque sotterranee con il superamento delle concentrazioni soglia di rischio è punito con la pena dell'arresto da sei mesi a un anno o con l'ammenda da duemilaseicento euro a ventiseimila euro, se non provvede alla bonifica in conformità al progetto approvato dall'autorità competente nell'ambito del procedimento di cui agli articoli 242 e seguenti. In caso di mancata effettuazione dellacomunicazione di cui all'articolo 242, il trasgressore è punito con la pena dell'arresto da tre mesi a un anno o con l'ammenda da mille euro a ventiseimila euro.

2. Si applica la pena dell'arresto da un anno a due anni e la pena dell'ammenda da cinquemiladuecento euro a cinquantaduemila euro se l'inquinamento è provocato da sostanze

pericolose.

3. Nella sentenza di condanna per la contravvenzione di cui ai commi 1 e 2, o nella sentenza emessa ai sensi dell'articolo 444 del codice di procedura penale, il beneficio della sospensione condizionale della pena può essere subordinato alla esecuzione degli interventi di emergenza, bonifica e ripristino ambientale.

4. L'osservanza dei progetti approvati ai sensi degli articoli 242 e seguenti costituisce condizione di non punibilità per i reati ambientali contemplati da altre leggi per il medesimo evento e per la stessa condotta di inquinamento di cui al comma 1.

### **3.3.1 Valori di emissione per l'As.**

In via generale le emissioni di sostanze ritenute cancerogene e/o tossiche per la riproduzione e/o mutagene devono essere limitate nella maggiore misura possibile dal punto di vista tecnico e dell'esercizio.

In tabella 6, sono presentati i valori soglia di emissione minimi e massimi per l'arsenico, secondo il D.Lgs. 152/06, nell'allegato 1 della parte V.

	Soglia di rilevanza (espressa come flusso di massa)	Valore di emissione (espresso come concentrazione)
<b>Arsenico e suoi composti, espressi come As</b>	5 g/h	1 mg/Nm <sup>3</sup>

Tab.6 – Valori di emissione minimi e massimi per l'arsenico e suoi composti, espressi come As,

## CAPITOLO 4

### L'ARSENICO IN TOSCANA MERIDIONALE

#### 4.1 Distribuzione dell'arsenico in Toscana meridionale

Uno studio approfondito sulla distribuzione di vari metalli (Hg, As, Sb, Pb e Cd) in Toscana meridionale si trova in Protano et al., 1998. Questi autori hanno utilizzato dati provenienti da una pregressa campagna di prospezione geochimica a carattere regionale su sedimenti fluviali, distribuiti in modo omogeneo su tutta la superficie della Toscana meridionale (Fig.5), denominata "Toscana 2.2-bis" ed effettuata da Rimini S.p.A. ed Eni nel 1985. Per ottenere un valore del tenore di fondo regionale di As, è stato utilizzato il contenuto medio nei sedimenti argillosi presenti nei bacini neogenici della Toscana meridionale. Ciò è stato motivato dalla natura detritica di tali sedimenti, che quindi rappresentano una "media geochimica" delle rocce affioranti nell'area durante la sedimentazione. È risultato per l'As un valore di 7 ppm, che è stato pertanto considerato come valore rappresentativo del "background naturale" della Toscana meridionale. Tale valore risulta leggermente inferiore a quelli riportati in letteratura (13 ppm) per sedimenti argillosi analoghi (Protano et al., 1998).

Per quanto riguarda l'As nella zona delle Colline Metallifere, Protano et al. (1998) hanno ottenuto, utilizzando dati da 4 campioni per chilometro quadrato, la carta geochimica riportata in Fig.6.

Le principali anomalie di As in Toscana meridionale si trovano nelle aree di Campiglia e di Massa Marittima, in corrispondenza dei distretti minerari del Campigliese e del Massetano (fino a 1620 ppm/As). In queste zone sono state riscontrate elevate anomalie di As (concentrazione di As più alta del background regionale di almeno tre ordini di grandezza) nella Val di Cornia (Pennisi et al., 2009) e nella Val di Pecora (Costagliola, 2004).

Il presente lavoro di tesi, attraverso alcuni campioni raccolti in opportune zone della Val di Bruna, vuole verificare se le caratteristiche geologiche (sedimenti Quaternari), fisiografiche e geochimiche (legate soprattutto alle anomalie di As) di questa zona, ancora poco conosciuta, siano associabili e riconducibili ai processi evolutivi avvenuti nella Val di Pecora e Cornia.

Costagliola et al., 2008, hanno ipotizzato che la geologia del Quaternario in Val di Bruna



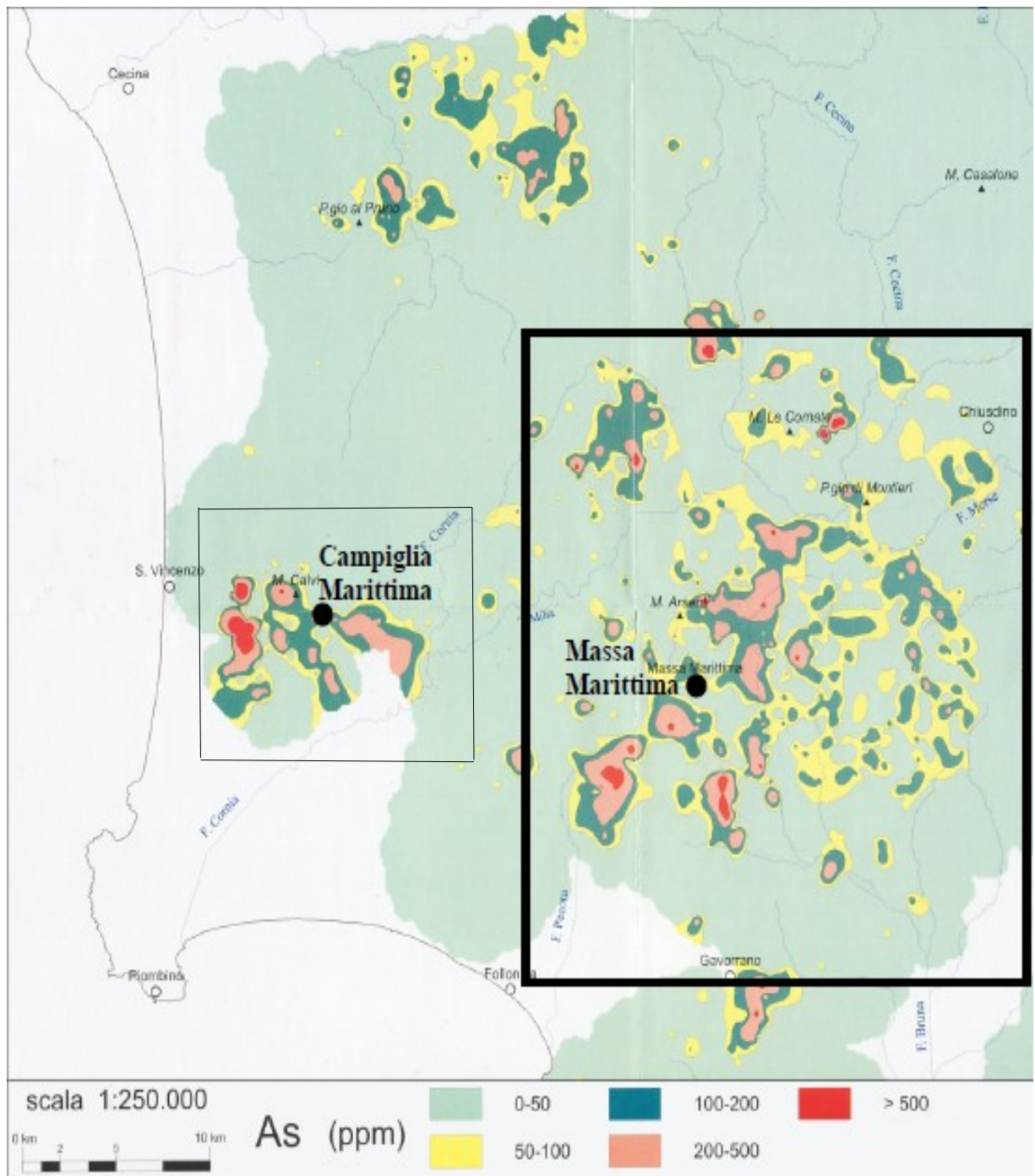


Fig. 6 – Carta geochimica della Toscana meridionale relativa all'As (modificata da Protano et al., 1998)



## 4.2 Sviluppo idrografico dell'alto bacino del fiume Bruna.

Il fiume Bruna nasce dal Lago dell'Accesa e dopo un breve corso di 42 km, sfocia in mare a Castiglione della Pescaia (Fig.7). Il suo bacino idrografico ha una estensione di 350 km<sup>2</sup>.

Canalizzato per quasi tutto il suo corso, il Bruna, prima di raggiungere il mare, si divide in due corsi, dei quali il primo crea un'ansa chiusa, che nei periodi più piovosi si ricollega al mare, mentre il secondo lo raggiunge direttamente nella parte settentrionale della provincia di Grosseto (in figura seguente alcune immagini del fiume Bruna).

Il corso d'acqua ha le sue sorgenti nelle Colline Metallifere, nella parte settentrionale della provincia di Grosseto. Scorrendo inizialmente verso est, riceve un paio di affluenti di sinistra ed effettua infine un'ansa verso destra, deviando la sua direzione verso sud ed entrando nella pianura grossetana settentrionale (Figura 8).

Dopo alcuni chilometri, superato l'agglomerato di Macchiascondona, curva nuovamente verso destra piegando in direzione sud-ovest, presso i Ponti di Badia, attraversa interamente la Diaccia\_Botrona, fino all'abitato di Castiglione della Pescaia, dove, passando sotto al Ponte Giorgini, sfocia ad estuario nel Mar Tirreno. Presso la sua foce sorge il Porto di Castiglione della Pescaia.

Quello che possiamo dire è che la rete idrografica attuale nel Massetano risulta significativamente modificata, rispetto alla formazione delle rughe appenniniche, a seguito di eventi legati alla tettonica postmiocenica (catture, trascinamenti). La conclusione più plausibile, seguendo l'evoluzione e le deviazioni degli affluenti della Bruna e Pecora e la morfologia del bacino di Pian della Ghirlandaia tra essi situato, può essere schematizzata così: in seguito al sollevamento, già da tempo iniziato, di un asse tettonico passante per Massa Marittima e Monte Arsenti ed al contemporaneo sprofondamento della zona intorno al bacino della Perolla, si giunge ad un invecchiamento assai rapido delle valli di tutti gli affluenti massetani del fiume Pecora e, per contro, al ringiovanimento di quei corsi d'acqua tributari della Bruna. La situazione attuale (vedi figura 9) mostra chiaramente il progressivo ridursi del bacino della Pecora a vantaggio di quello della Bruna (M.Tongiorgi, 1958).

Vista l'origine comune dei due bacini, è plausibile pensare che anche in Val di Bruna, allo stesso modo della Val di Pecora (Costagliola et al. 2004; Costagliola et al., 2005; Rimondi, 2007; Perini, 2008), sia presente una forte anomalia di arsenico.



*Il fiume vicino alla sua sorgente*



*Il fiume vicino alla sua sorgente*



*Percorso medio del fiume*



*Lago dell'Accesa*



*Il fiume vicino alla sua foce*



*La foce del fiume*

Fig. 7 – Alcune immagini relative al corso d'acqua del fiume Bruna.

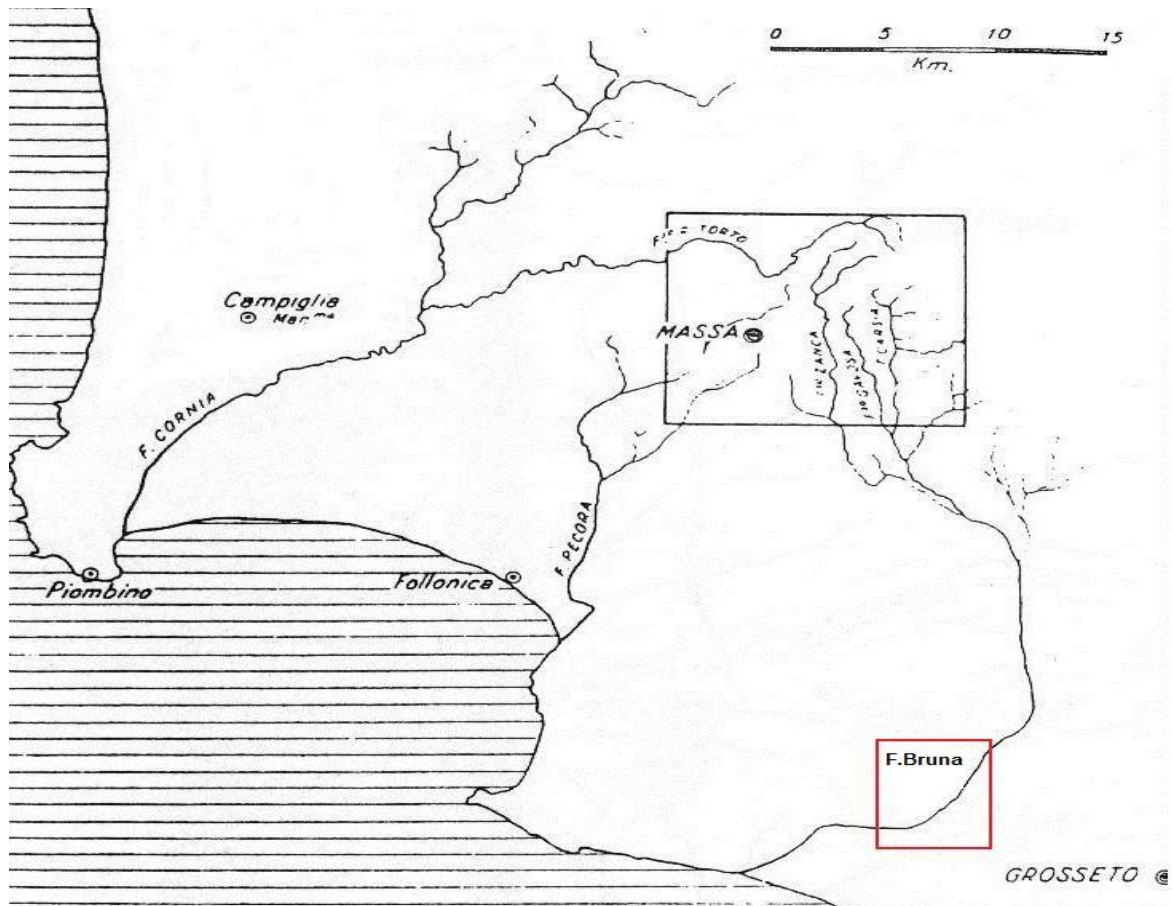


Fig. 8 – Il riquadro piccolo delimita la zona oggetto di questa nota. Dal quadro d'insieme si deducono i rapporti dei torrenti massetani con i principali corsi d'acqua della regione (M.Tongiorgi, 1958).

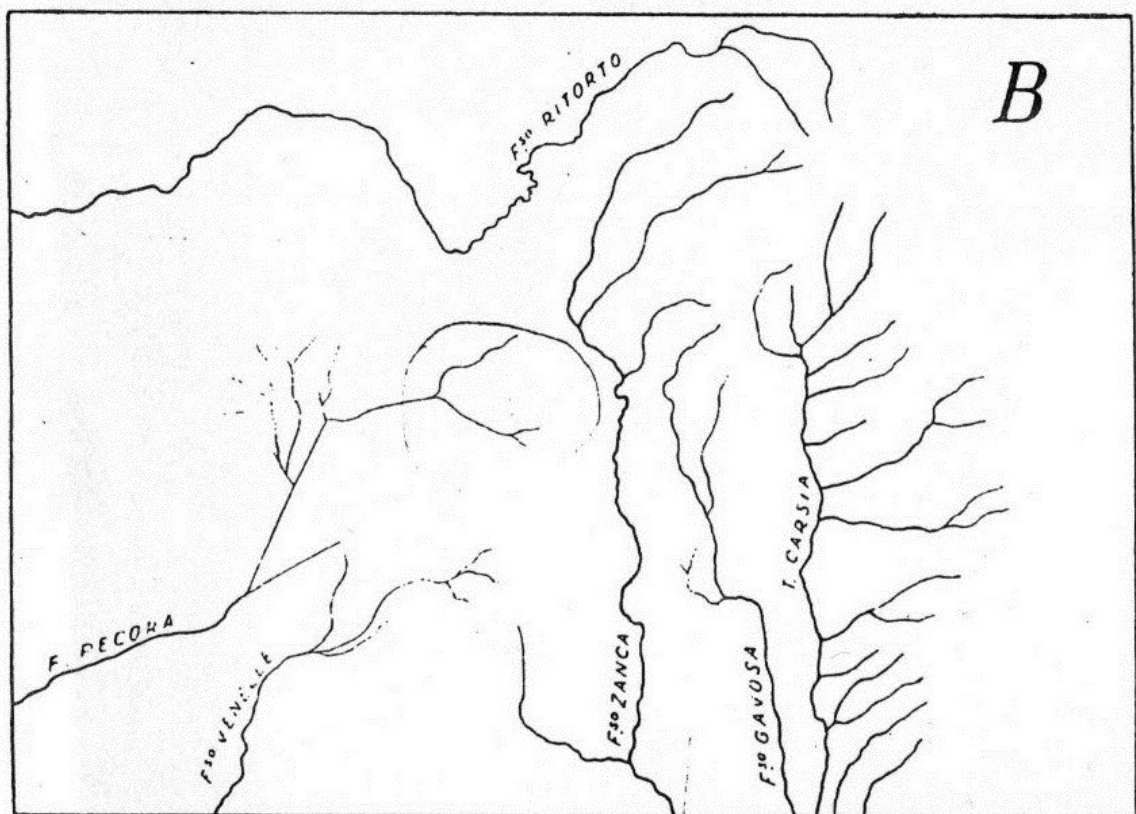
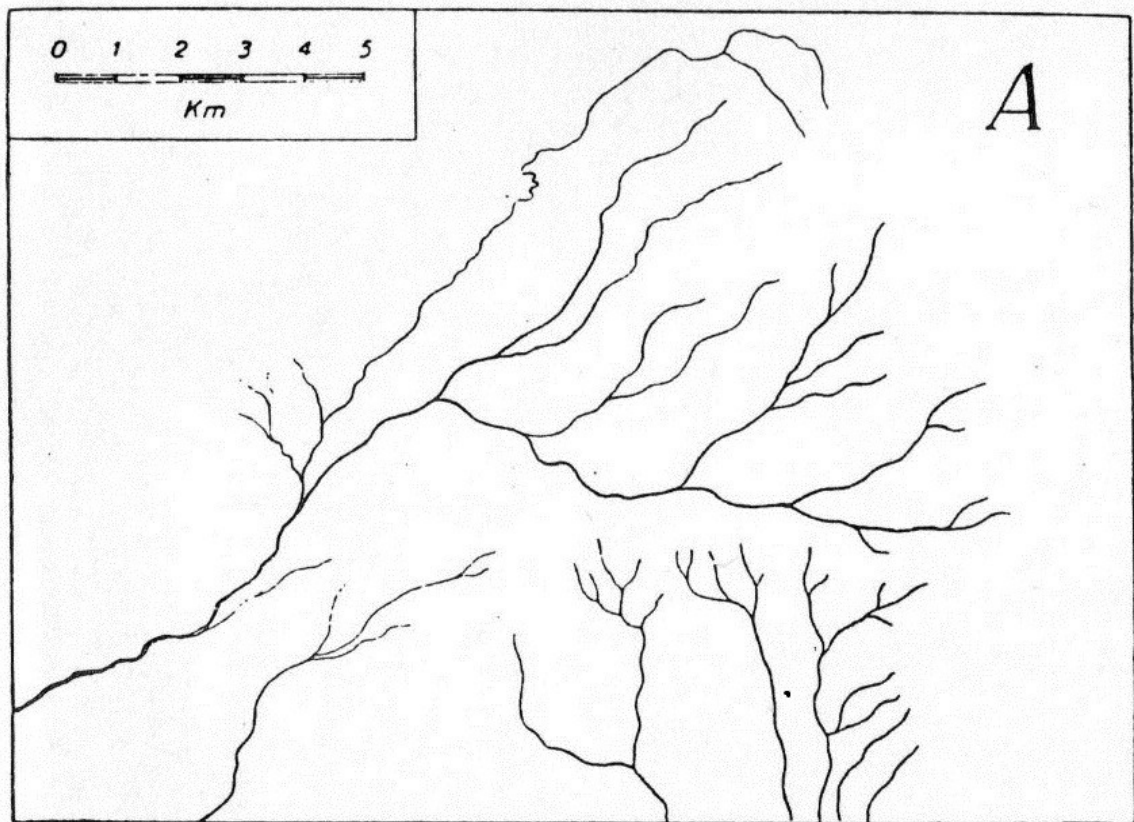


Fig. 9 – Evoluzione della situazione idrografica nel Massetano, a partire dalla base del Quaternario (Fig. A). La figura B rappresenta la situazione attuale (M.Tongiorgi, 1958).

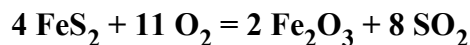
### 4.3 Distribuzione dell'arsenico nella media Val di Pecora

Possiamo perciò altresì supporre che le cause scatenanti di questa anomalia siano almeno tre e indicativamente le medesime supposte per la Val di Pecora (Rimondi, 2007; Perini, 2008):

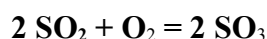
**1.Origine naturale:** l'anomalia è dovuta ai vari processi idrotermali della Toscana meridionale, che hanno portato alla formazione di giacimenti, e a processi gravitativi di erosione delle rocce e rideposizione nei sedimenti fluviali quaternari.

**2.Origine paleo-antropica:** l'anomalia è dovuta all'intensa attività metallurgica etrusca e romana, confermata dal ritrovamento nella zona di numerose scorie di lavorazione del metallo, e proseguita poi a periodi alterni nel Medioevo nell'area che oggi corrisponde al comune di Massa Marittima, l'antica "Massa Metallorum".

**3.Origine antropica moderna:** l'anomalia è dovuta a inquinamento industriale legato al trattamento metallurgico delle mineralizzazioni a pirite nella zona industriale del Casone, a nord-est di Follonica (Fig.10). In questa zona, infatti, nei primi anni '60 la Società Montecatini lavorava la pirite proveniente dai giacimenti maremmani di Gavorrano, Niccioleta e Boccheggiano al fine di produrre acido solforico. La pirite, ricca in arsenico, intorno alle 600 ppm (Rimondi, 2007), veniva riscaldata a 900 °C in presenza di ossigeno (processo di "arrostimento") al fine di ottenere SO<sub>2</sub> e quindi, in seguito ad altre reazioni, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (oggi l'acido solforico si produce direttamente dallo zolfo contenuto nei combustibili fossili). Il moderno processo di produzione di acido solforico deriva da quello introdotto per la prima volta nel 1831 dal britannico Peregrine Phillips e denominato "a contatto". La pirite (FeS<sub>2</sub>), preventivamente macinata, viene riscaldata in flusso di aria fino alla sua temperatura di dissociazione con produzione di ossido di ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e anidride solforosa (SO<sub>2</sub>) secondo la seguente reazione:



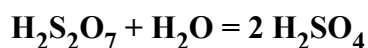
L'anidride solforosa viene quindi ossidata ad anidride solforica (SO<sub>3</sub>) in presenza di un catalizzatore (pentossido di vanadio o platino) alla temperatura di circa 500 °C:



L'anidride solforica viene quindi idratata ad acido solforico mediante assorbimenti in acido solforico concentrato con produzione dell' "oleum" ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ):



e quindi per contatto con acqua:



L'acido solforico ha moltissimi usi industriali, ad esempio: produzione di fertilizzanti, batterie di autoveicoli, sintesi chimica, trattamento di acque di scarico, concerie, cartiere, esplosivi, etc.

Nello stabilimento SOLMINE di Scarlino (GR) veniva prodotto acido solforico usando come materia prima la pirite dei giacimenti toscani. Con la chiusura delle miniere e la maggior sensibilità ai problemi ecologici nella NUOVA SOLMINE viene ora utilizzata come materia prima lo zolfo ottenuto principalmente come sottoprodotto della raffinazione del petrolio delle maggiori raffinerie italiane.

Le ceneri di pirite, invece, venivano ridotte e arricchite per produrre pellets di magnetite contenenti fino al 67% in Fe, che venivano poi utilizzati dall'industria siderurgica di Piombino per l'estrazione di Fe. Si aveva però anche la produzione di materiali di scarto, detti "sterili di pirite", che venivano smaltiti anche attraverso la costruzione di selciati stradali. Questi sottoprodotti costituiscono tuttora un notevole problema ambientale in quanto ricchi di metalli tossici quali arsenico, mercurio, piombo, rame, (Costagliola et al., 2005). Il processo è riassunto in figura 11.

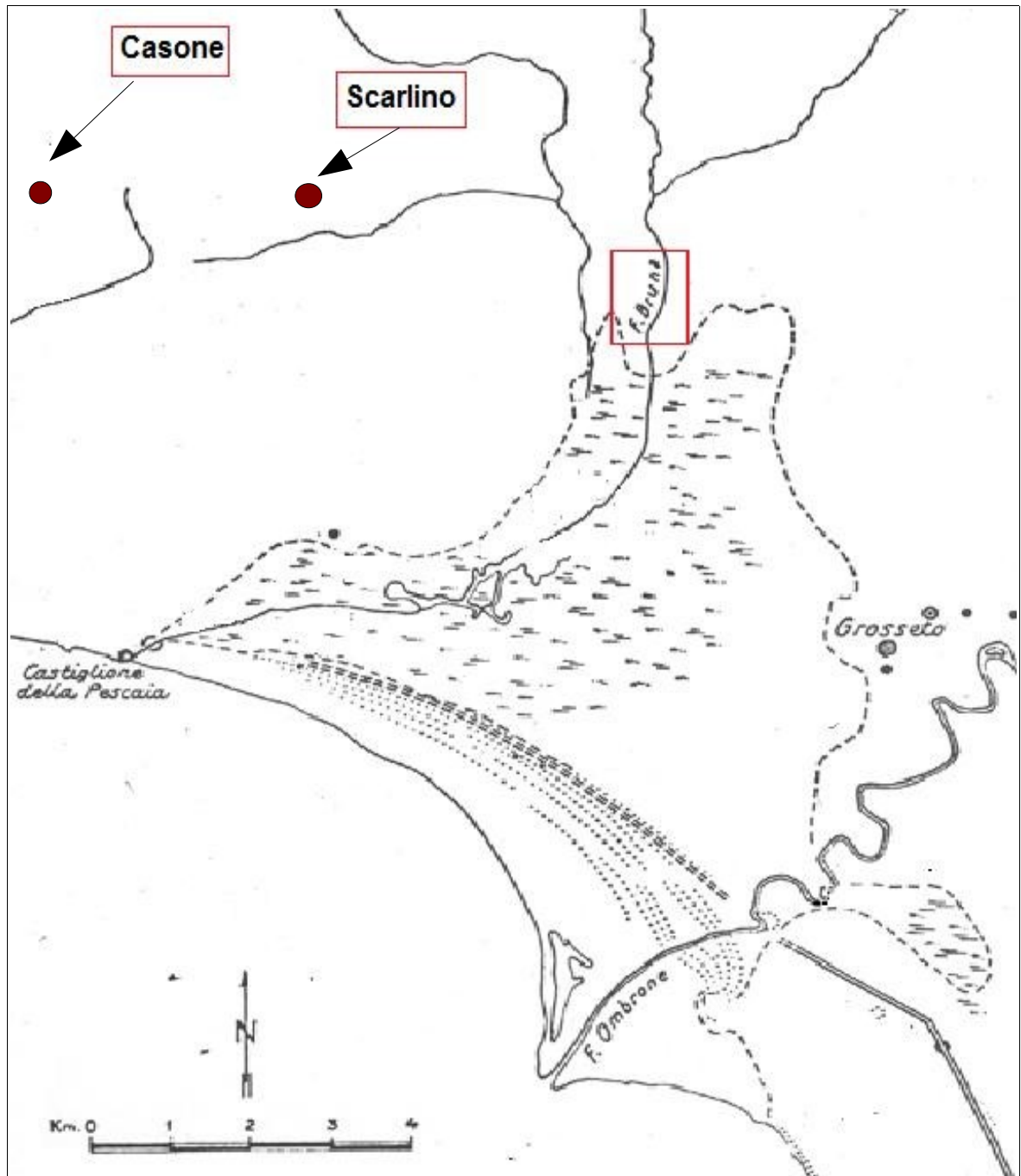


Fig. 10 – Posizione del bacino idrografico del fiume Bruna rispetto allo stabilimento NUOVA SOLMINE nella piana di Scarlino.

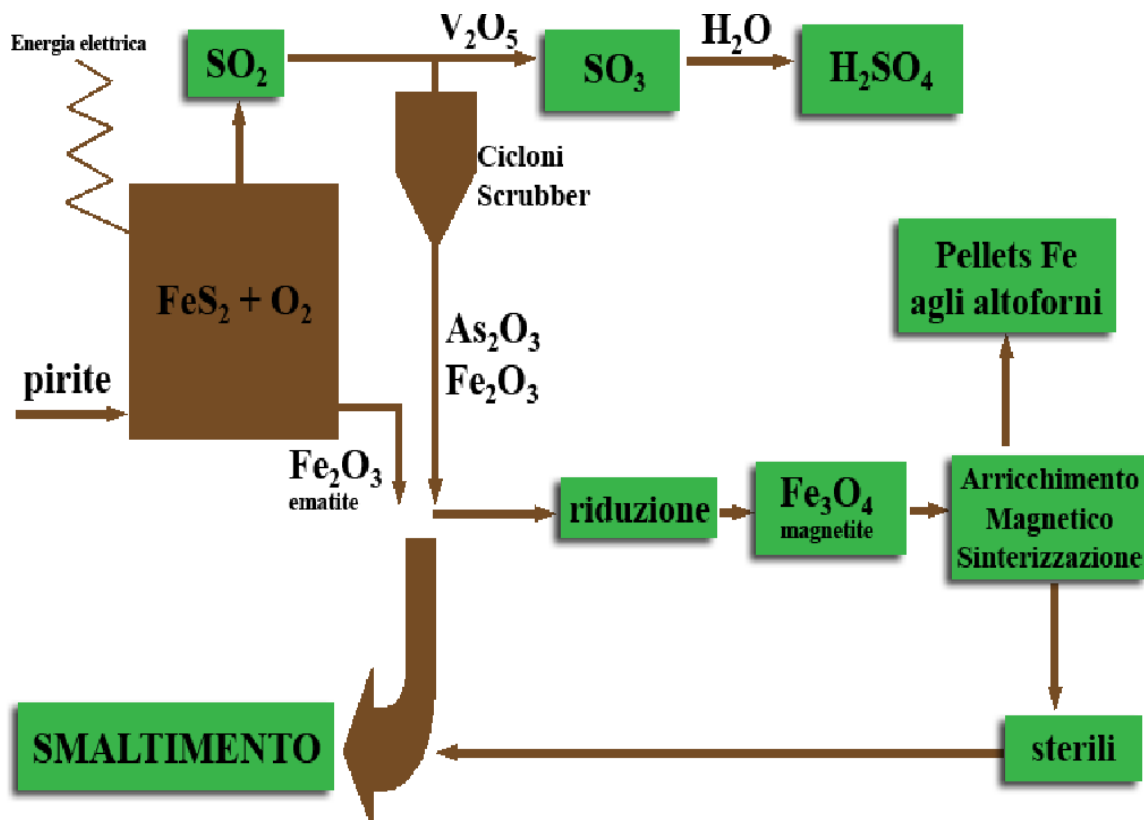


Fig. 11 – Processo di produzione di acido solforico a partire dalla pirite ,modificata da Borzoni nel 2004 (Perini, 2008).

Nello stabilimento di Scarlino la produzione di acido solforico, di circa 600.000 tonnellate all'anno, viene realizzata utilizzando circa 200.000 tonnellate di zolfo che, in massima parte, deriva dai processi di abbattimento delle principali raffinerie italiane.

#### 4.3.1 Cenni storiografici sulla nascita e sviluppo della NUOVA SOLMINE nella piana di Scarlino

##### 1899

La Società Montecatini intraprende attività di estrazione mineraria per lo sfruttamento dei minerali di ferro (piriti) nelle Colline Metallifere.

##### 1989

Nasce So.Ri.S. S.p.A. a Serravalle Scrivia, in provincia di Alessandria. Unico stabilimento in Italia ad operare nel settore del Trattamento Termico dei rifiuti liquidi e solidi contenenti zolfo e nella

## **1962**

Viene realizzato l'impianto industriale dell'area del Casone di Scarlino dalla società Montecatini, come verticalizzazione delle attività di estrazione dei minerali di pirite dalle Colline Metallifere. Presso lo stabilimento vengono effettuate le operazioni di trasformazione ed integrale utilizzo del minerale, con la produzione di acido solforico, pellets di ossido di ferro ed energia.

## **1972**

Il Gruppo Montedison, nato agli inizi degli anni settanta per effetto della fusione tra le società Montecatini e Edison, rileva le attività estrattive delle colline Metallifere e lo stabilimento di Scarlino e avvia presso l'area industriale del Casone un nuovo impianto per la produzione di pigmenti di biossido di titanio nelle forme di rutilo ed anatasio con il processo al solfato.

## **1973**

La Montedison cede all'ente statale EGAM (Ente Autonomo di Gestione per le Aziende Minerarie) le attività minerarie e l'impianto per la produzione di acido solforico e pellets di ossido di ferro e forma una specifica società "Solmine" alla quale affida il patrimonio e la gestione del complesso minerario e chimico esistente nella zona delle Colline Metallifere.

## **1978**

L'impianto industriale dell'area del Casone di Scarlino passa sotto il controllo del Gruppo ENI, come Solmine. A seguito di una ristrutturazione patrimoniale della società viene cambiata la denominazione in Nuova Solmine (Figura 12).

rigenerazione di acidi solforici spenti.

## **1995**

L'ENI completa la ristrutturazione della società Solmine, ormai Nuova Solmine S.p.A., con la dismissione del settore minerario. Parallelamente procede la conversione dell'impianto di produzione dell'acido solforico mediante l'utilizzo dello zolfo in sostituzione delle pirite (Figura 13).

## **1996**

Nasce Sol.Mar. S.p.A. con lo scopo di partecipare alla gara di acquisto della Società Nuova Solmine S.p.A. dal Gruppo ENI.

## **1997**

Attraverso una operazione di management buy out la Nuova Solmine S.p.A. passa interamente sotto il controllo della Sol.Mar. S.p.A..

## **2005**

Nuova Solmine S.p.A. acquisisce totalmente il controllo di So.Ri.S. S.p.A. e Sol.Bat. S.r.l. acquisisce Gaviol S.r.l.

## **GENNAIO 2009**

In Nuova Solmine anche lo stabilimento di Serravalle (ex SORIS).





Fig . 12 – Stabilimento di Scarlino

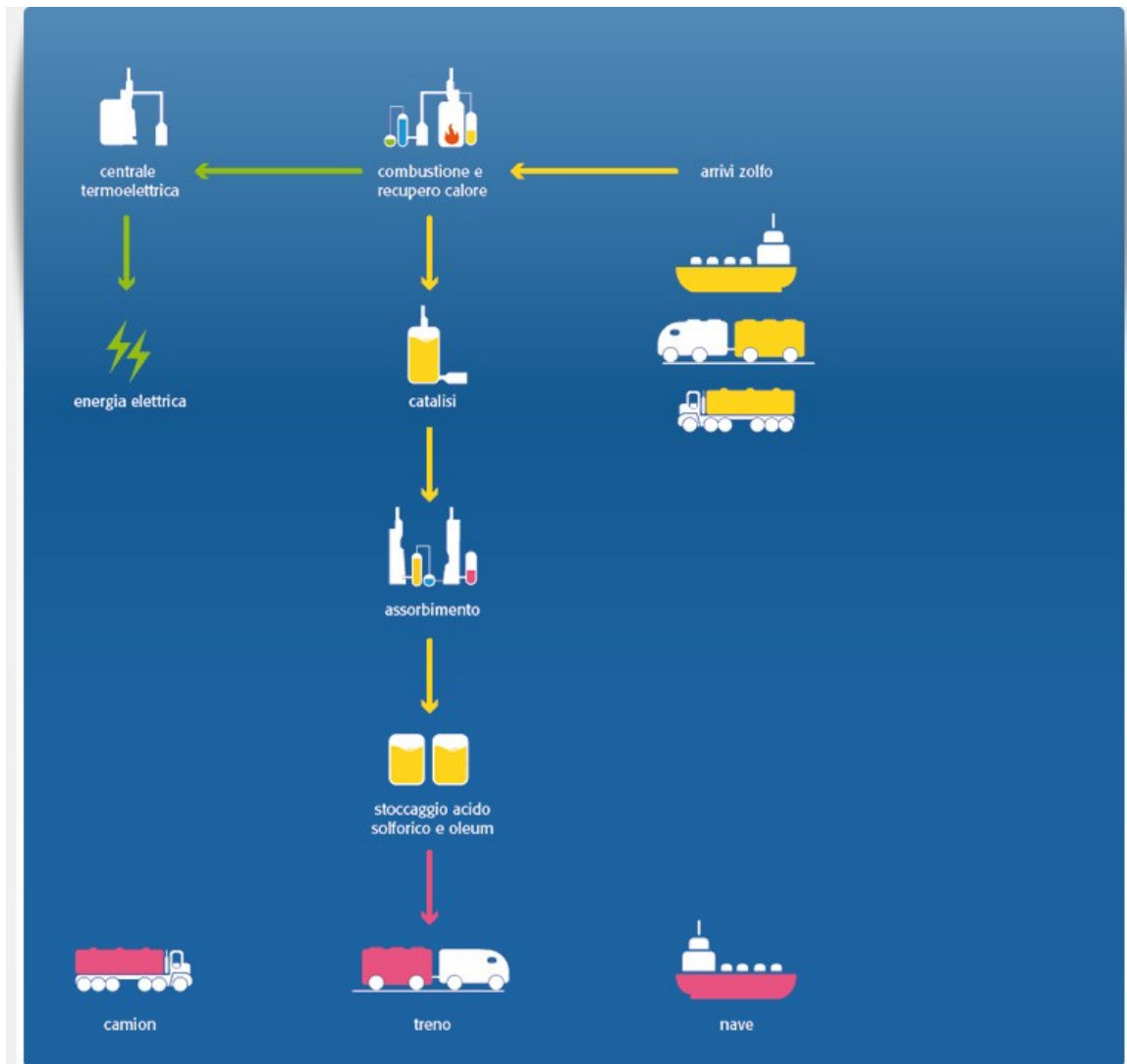


Fig. 13 – Processo di produzione dell'acido solforico nella NUOVA SOLMINE.

## **CAPITOLO 5**

### **CARATTERISTICHE FISIOGRAFICHE E GEOLOGICHE DELL'AREA CAMPIONATA IN VAL DI BRUNA**

#### **5.1 Area di campionamento.**

La Val di Bruna, sia dal punto di vista geologico che geochimico, è una zona ancora non molto studiata. Per verificare se esiste una reale similitudine con la Val di Pecora, come spiegato nei paragrafi precedenti, abbiamo analizzato suoli quaternari di depositi detritici del fiume Bruna e del lago dell'Accesa; per questo abbiamo scelto di campionare sulla provinciale 28, vicino all'abitato di La Pesta (Massa Marittima). Sono stati raccolti 14 campioni in 2 zone diverse: 10 derivanti dai depositi del Bruna AG1-AG10 (coordinate 42°59'03.15" Nord e 10°54'58.47" Est), 4 di tipo lacustre AG11-AG14 (coordinate 42°58'32.65" Nord e 10°55'40.53" Est).

#### **5.1.1 Cenni sulla stratigrafia dell'area campionata**

L'area di studio è caratterizzata da una complessa successione che include rocce sedimentarie deposte fino dal Paleozoico. Recenti rilevamenti geologici, promossi dalla Regione Toscana e rappresentati in scala 1:10.000, descrivono in dettaglio questi caratteri geologici (Fig.14) che vengono sintetizzati di seguito.

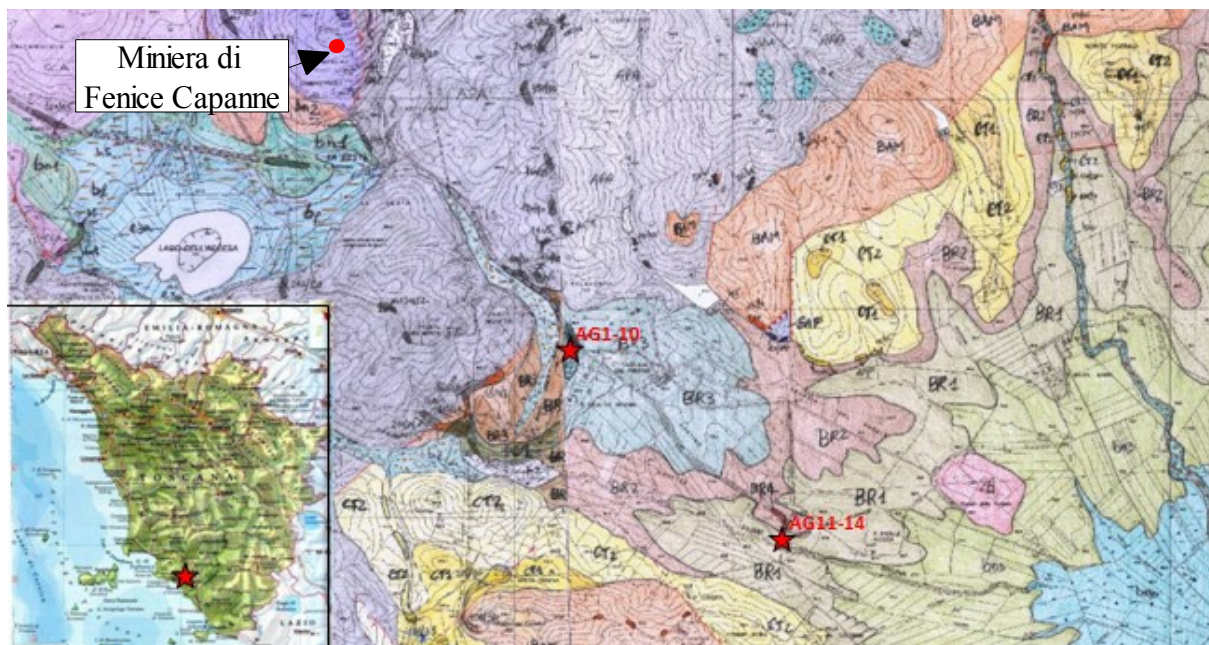


Fig. 14 - Localizzazione dell'area di studio e stralcio della carta geologica in scala 1:10.000 (sezioni 318030-318040, originali d'autore, [http://www.regione.toscana.it/regione/export/RT/sito-RT/Contenuti/sezioni/territorio/geologia/visualizza\\_asset.html\\_399098699.html](http://www.regione.toscana.it/regione/export/RT/sito-RT/Contenuti/sezioni/territorio/geologia/visualizza_asset.html_399098699.html)).

Vengono distinte le seguenti unità stratigrafiche: FTN, CCA, APA= scisti, calcari, arenarie e argilliti di età tardo paleozoico-mesozoica; BAM= conglomerati e arenarie continentali del Miocene superiore; CT1, CT2= conglomerati, arenarie e peliti marino-costiere del Pliocene; BR1-BR4= conglomerati, arenarie e peliti continentali del Quaternario; PC1: travertini palustri del Quaternario; bn1, bn2, bn3, bn4: depositi lacustri e alluvionali recenti. Vengono ubicati i punti di campionamento indicati da una stella rossa e dalle sigle dei campioni prelevati.

Un elemento di rilevanza per la possibile anomalia geochimica in arsenico, oggetto della tesi, è la presenza nell'area nord-occidentale, in figura 14, di mineralizzazioni a solfuri, coltivate nella miniera di Fenice Capanne, associate a fratture delle rocce paleozoico-mesozoiche, interessate da circolazione di fluidi idrotermali.

In relazione allo scopo della presente tesi rivestono particolare rilevanza i depositi riferiti al Quaternario. In particolare si considera la successione di unità BR1-BR4 che esprime varie fasi deposizionali nell'evoluzione del Fiume Bruna. Al momento non esistono elementi per collocare cronologicamente in maniera più precisa queste fasi evolutive. Tuttavia i dati esistenti consentono di ipotizzare un'evoluzione a partire da condizioni di deposizione lacustre instaurate nella porzione sud-orientale dell'area in Fig.14 e documentate dall'unità BR4 (vedi Fig.15). Dopo questa fase inizia la dinamica alluvionale del paleo Bruna che ha lasciato una successione di terrazzi morfologici a quote diverse, che sottendono i depositi prevalentemente conglomeratici delle unità BR3-1. La superficie più alta ed antica sottende appunto i conglomerati dell'unità BR3 (Fig.16 e 17) e in base alla sua morfologia sembra indicare una piccola conoide alluvionale costruita dal paleo Bruna. Le superfici più basse collegate alle unità BR2 e BR1 rappresentano ulteriori fasi alluvionali conseguenti ad una

generalizzata incisione del reticolo fluviale. I depositi continentali riferibili al Quaternario sono presenti anche nella limitrofa aree del Lago dell'Accesa (unità bf, bn1, bn2) a testimoniare fasi lacustri più antiche.

Il campionamento effettuato ha interessato specificatamente le unità BR4 e BR3. Negli affioramenti segnalati in Fig.14 sono stati campionati i sedimenti a varie quote stratigrafiche (Fig.15, 16, 17). Nell'unità BR4 si sono campionati depositi sostanzialmente omogenei e costituiti da argille siltose massive (AG11-14) compatibili con antichi ambienti lacustri. Nell'unità BR3 è stata campionata principalmente la matrice sabbioso-pelitica arrossata (AG2-5) dei conglomerati e sono stati prelevati campioni di Quarzo (AG1). Quest'ultimi indicano che nella zona a monte dei depositi BR3 il paleo Bruna erodeva le mineralizzazioni contenenti quarzo sopra menzionate distribuendole come clasti nei depositi alluvionali. Le caratteristiche dei depositi BR3 sono compatibili con una deposizione in un ambiente di conoide alluvionale che avanzava verso SE. Nello stesso affioramento si osserva il contatto discordante con i travertini (AG6-10) dell'unità PC1 (Fig.16 e 17) che non sono segnalati nella carta geologica probabilmente per l'esiguità dell'affioramento. Si tratta di carbonati palustri che documentano fasi di ristagno locale d'acqua in condizioni di basso apporto di sedimenti terrigeni.



Fig. 15 - I depositi argilloso-siltosi riferiti ad un' ambiente lacustre (unità BR4) sviluppatosi nell'attuale piana del Fiume Bruna. Posizionamento dei campioni AG11-14. L'affioramento è spesso circa 2,50 metri.



Fig. 16 - stratigrafia e posizione dei campioni AG1-8. La linea rossa marca la discordanza tra i conglomerati arrosati con abbondante matrice pelitico-sabbiosa (unità BR3), riferiti ad una piccola conoide alluvionale, da travertini (PC1) testimonianti condizioni palustri. L'affioramento è spesso circa 3 metri.



Fig. 17 - posizione dei campioni AG9-10 sull'affioramento sul lato opposto della strada dove specularmente si osserva la medesima stratigrafia descritta in Fig. 17

Di seguito è possibile vedere altre foto della zona di campionamento.



Fig. 18 – Travertini recenti, al di sopra della linea rossa ,raccolti dall'altra parte della strada (vedi Fig. 17). Sotto, formazione conglomeratica con matrice (unità BR3).



Fig. 19 – Salendo in figura ,dal basso verso l'alto, si passa da un conglomerato arrosato con abbondante matrice pelitico-sabbiosa (unità BR3) a travertini (vedi Fig. 16). La linea rossa delimita questa discordanza.





Fig . 20 – travertini recenti



Fig. 21 - base travertino conseguenziale allo strato di conoide.

## CAPITOLO 6

### CAMPIONAMENTO, PREPARAZIONE DEI CAMPIONI E METODI ANALITICI

#### 6.1 Campionamento

Come accennato precedentemente, nel presente lavoro di tesi sono stati analizzati i 14 campioni provenienti da una sezione naturale vicino all'abitato di La Pesta (Massa Marittima), Nel paragrafo 5.1.1 è stata discussa la geologia di quest'area, che è stata riportata qui in tabella 7.

<b>GEOCRONOLOGIA</b>		
<b>AG 6-7-8-9-10</b>	<b>+ RECENTE</b>	<b>TRAVERTINI DELL' UNITA' PC1 (CARBONATI PALUSTRI)</b>
<b>AG 2-3-4-5</b>	↑	<b>MATRICE PELITICO- SABBIOSA (SILICATI) RIFERITI AD UNA PICCOLA CONOIDE ALLUVIONALE (UNITA' BR3)</b>
<b>AG 1</b>	↑	<b>CIOTTOLI DI QUARZO MINERALIZZATI (UNITA' BR3)</b>
<b>AG 11-12-13-14</b>	<b>+ ANTICA</b>	<b>DEPOSITI ARGILLOSO- SILTOSI RIFERITI AD UN' AMBIENTE LACUSTRE (UNITA' BR4)</b>

Tab. 7 – Rappresentazione schematica della sezione stratigrafica con posizione di prelievo dei campioni, vedi Fig. 14. I colori definiscono le varie famiglie di rocce: AG2-5 derivano dalla matrice sabbioso-pelitica arrossata dei conglomerati nell'unità BR3; AG6-10 sono travertini dell'unità PC1 che non sono segnalati nella carta geologica probabilmente per l'esiguità dell'affioramento; AG11-14 sono costituiti da argille siltose massive compatibili con antichi ambienti lacustri (unità BR4).

Il campionamento e la successiva preparazione dei campioni all'analisi sono stati eseguiti secondo i criteri indicati dalla legge vigente per i suoli e i sedimenti (D.Min. 471/99; D. Lgs. 152/06).

Dopo avere asportato gli strati superficiali, che possono presentare alterazioni dovute all'interazione con gli agenti atmosferici, i campioni sono stati raccolti e chiusi in sacchetto di plastica. I campioni sono stati lasciati ad asciugare all'aria per dieci giorni

## **6.2 Setacciatura e macinazione dei campioni.**

La lavorazione e le successive analisi di laboratorio necessitano di una 'fase di preparazione' nella quale il nostro campione (roccia grezza) viene sezionato, setacciato e polverizzato. I processi di sviluppo e preparazione dei campioni sono rappresentati da fasi successive, come segue:

- 1) Asportazione degli strati superficiali inquinati dal contatto diretto con agenti atmosferici. Successivamente, dopo aver lasciato i campioni ad asciugare per 10 giorni, su un frammento del campione AG1 (ricco in quarzo) è stata preparata una sezione lucida per analisi al SEM e al microscopio a luce-riflessa.
- 2) Sono stati setacciati i campioni non litificati con un setaccio a maglie da 2 mm in modo da raccogliere la frazione inferiore necessaria per la macinazione.
- 3) Per la macinazione di tutti i campioni è stato utilizzato un mulino a palle: è costituito da due giare di agata contenenti al proprio interno cinque o sei biglie di agata; sfruttando alte velocità (250 rpm per 20 minuti), i campioni vengono così polverizzati due per volta, ottenendo come risultato una polvere cristallina e finissima pronta per le analisi strumentali.

## 6.3 Metodi analitici.

### 6.3.1 Fluorescenza a raggi X (XRF)

La tecnica XRF (**Fluorescenza a Raggi X**) permette l'analisi elementare di un'ampia gamma di materiali con un elevato livello di precisione specialmente ad alte concentrazioni.

Preparativa:

I campioni solidi vengono normalmente omogeneizzati (per mantenere la valenza statistica del campione originario), polverizzati (vedi paragrafo 6.2), ed inglobati in pasticche con supporto in acido borico. La quantità necessaria per un'analisi di fluorescenza X è di almeno 1.5 gr di materiale. Le pasticche vengono accuratamente poste nel porta campioni dello spettrometro.

Prima di effettuare l'analisi è stato anche fatto il calcolo della LOI per calcolare l'errore legato a componenti volatili e quindi alla perdita per calcinazione (3 ore in un forno a 900 C°) delle polveri dei campioni di rocce.

La LOI % su ogni campione viene calcolata nel modo seguente:

$$\frac{\text{Peso crogiolo + campione (dopo le 3 ore a 900 C°)} - \text{Peso crogiolo + campione}}{\text{Pesata effettiva del campione (la pesata teorica è di 0.5 g)}} \cdot 100$$

Il calcolo della LOI è indispensabile per lo svolgimento dell'analisi.

Condizioni operative: utilizzato uno Spettrometro per fluorescenza raggi X Philips PW 1480 a dispersione di lunghezza d'onda (tubo al rodio), con porta campioni automatico provvisto di 99 posizioni di caricamento.

### 6.3.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Nel microscopio elettronico a scansione (SEM) una "sonda" molto sottile di elettroni (generata solitamente da un filamento di tungsteno) con energia fino a 30 keV viene focalizzata sulla superficie del campione all'interno del microscopio e viene indotta a esercitare una scansione in forma di una successione di linee parallele. Alcuni fenomeni si verificano sulla superficie sottoposta all'impatto degli elettroni; i più importanti per la microscopia elettronica sono: 1) l'emissione di elettroni secondari con energie di qualche decina di eV, 2) la riemissione di elettroni ad alta energia o retrodiffusi appartenenti al raggio primario 3) emissione di raggi X caratteristici.

La configurazione e la disposizione dei rivelatori dei due tipi di elettroni emessi è tale che vengono sfruttate al meglio le peculiarità del meccanismo di emissione. La visualizzazione (microanalisi) nel microscopio elettronico (SEM) a scansione viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione utilizzando un rivelatore a dispersione di energia EDS (spettrometria per dispersione di energia). L'analisi che viene prodotta può essere sia dell'area che in quel momento viene ingrandita, oppure, fermando la scansione del fascio elettronico, di un punto di interesse sulla superficie del campione (microanalisi). Dato che la porzione di spazio eccitata dal fascio elettronico, che produce lo spettro X, è un intorno del punto di pochi micron, il SEM+EDS è un potente mezzo di indagine su solidi chimicamente disomogenei a scala microscopica.

Preparativa:

Sono state preparate due sezioni lucide (AG1a, AG1b) del campione AG1 (ciottoli di quarzo mineralizzati) da osservare al microscopio a luce-riflessa e al SEM.

A questo scopo viene utilizzato il microscopio a luce riflessa (sfrutta la riflessione della luce da parte del campione) che permette di osservare i minerali opachi, non trasparenti.

Con una prima osservazione al microscopio sono stati localizzati i punti di interesse da analizzare in dettaglio al SEM.

Condizioni operative: strumento SEM/EDS Philips 515 con sistema analitico a dispersione di energia EDAX 9800, misure effettuate con un potenziale di accelerazione di 25 kV e limite di rilevabilità pari a circa l'1% in peso).

### 6.3.3 Diffrazione a raggi X

La diffrazione a raggi X è uno strumento molto utile per determinare la composizione mineralogica delle rocce.

Si possono determinare, con questa metodologia, non solo le singole specie minerali ma anche, in qualche caso, ottenere una determinazione semiquantitativa dei diversi minerali presenti.

Preparativa:

sono stati messi le polveri dei campioni (tranne AG1) in un vetrino opaco e una alla volta (30 minuti ciascuna) sono state scansionate al diffrattogramma.

Condizioni operative: Diffrattometro a raggi-X per polveri Philips Modello PW 1050/37 con tubo ad anticatodo di rame e monocromatore a grafite, interfacciato con computer su cui è installato il software X'PERT PRO della Philips, condizioni operative: 40 kV, 20 mA, velocità di scansione del goniometro 2 °/min, fenditure 1 - 0,2 - 1.

### 6.3.4 Spettroscopia di assorbimento atomico a fiamma.

La spettrofotometria di assorbimento atomico, indicata con l'acronimo inglese AAS (da Atomic absorption spectroscopy) è una tecnica analitica impiegata per la determinazione sia quantitativa che qualitativa di ioni metallici in soluzione.

Preparativa:

sono stati pesati 0,5 g di ogni campione (ad eccezione dell'AG1 che è stato osservato al SEM) più uno standard interno TRSE opportunamente scelto e ciascuno è stato posto in una beuta da 50 ml. In ogni beuta sono stati aggiunti 5 ml di acido nitrico al 65% in peso e 15 ml di acido cloridrico fumante al 37% in peso. Le beute sono state poi lasciate sotto cappa in un bagno a sabbia con temperatura compresa tra 40 e 60 °C per 3 ore agitandole circa ogni mezz'ora. Infine sono state lasciate a decantare per 12 ore.

Poiché lo spettrofotometro AAS (da Atomic absorption spectroscopy) legge concentrazioni anche inferiori alle 50 ppb, per poter determinare la quantità totale in arsenico, abbiamo le soluzioni nell'ordine di 1:2000.

La misura sul bianco è risultata inferiore al detection limit. Il campione TRSE viene adottato come standard interno per controllare eventuali errori grossolani, non essendo uno standard certificato con relativo valor medio ed intervallo di errore, come gli std. internazionali. ACME (Analytical Laboratories Ltd. di Vancouver, Canada) ha indicato per il TRSE un valore di riferimento 110.4 ppm.

L'analisi risulta accettabile, in quanto la concentrazione di As trovata nello standard è di 104 ppm, con uno scarto inferiore al 6% .

Condizioni operative: utilizzo di uno strumento AAS tipo PERKIN ELMER FIAS (Flow Injection Analyst System) con generatore di idruri, descritto da Innocenti (2003) e con lampada a singolo elemento per l' analisi di routine su singoli elementi.

## CAPITOLO 7

### PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DATI

#### 7.1 Composizione totale

La composizione totale dei campioni (escluso AG1, osservato al SEM) è stata determinata tramite analisi XRF.

I dati ottenuti (tabella 8) evidenziano la composizione quantitativa (in %) espressa in ossidi degli elementi maggiori (Na, Mg, Al, Si, P, K, C,Ti, Mn, Fetot ).

CAMPIONI	▶	AG2	AG3	AG4	AG5	AG6	AG7	AG8	AG9	AG10	AG11	AG12	AG13	AG14
FLUORESCENZA														
<b>Na2O</b>		0,29	0,25	0,27	0,28	0,22	0,06	0,08	0,05	0,04	0,42	0,41	0,44	0,34
<b>MgO</b>		1,82	2,17	2,06	1,69	1,51	0,36	0,55	0,39	0,36	2,26	2,30	2,37	2,10
<b>Al2O3</b>		16,94	19,55	19,73	18,03	14,69	1,64	3,61	1,70	1,01	24,63	22,55	23,46	22,38
<b>SiO2</b>		49,78	48,89	48,09	56,16	33,42	3,33	6,29	4,03	2,11	52,66	54,79	53,41	57,08
<b>P2O5</b>		0,08	0,06	0,05	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,05	0,06	0,05	0,03
<b>K2O</b>		2,55	3,40	3,47	2,58	1,98	0,25	0,53	0,28	0,16	4,47	3,99	4,34	3,54
<b>CaO</b>		8,56	5,19	4,09	3,58	18,70	51,64	46,95	51,64	53,32	0,36	0,33	0,36	0,42
<b>TiO2</b>		0,50	0,71	0,73	0,81	0,45	0,05	0,08	0,05	0,03	0,81	0,94	0,85	1,03
<b>MnO</b>		0,49	0,59	0,53	0,17	0,09	0,08	0,07	0,06	0,11	0,07	0,11	0,28	0,11
<b>FeTOT(Fe2O3)</b>		7,58	9,61	9,38	8,91	8,54	0,67	1,54	0,68	0,51	6,69	8,11	7,57	6,20
<b>LOI %</b>		11,40	9,57	11,59	7,75	20,37	41,90	40,27	41,09	42,33	7,58	6,39	6,86	6,76
<b>Σ</b>		99,99	99,99	99,99	100	100,01	100	99,99	99,99	100	100	99,98	99,99	99,99

Tab. 8 - contenuto % dei campioni rispetto agli ossidi degli elementi maggiori (i colori definiscono le varie famiglie di rocce), vedi Paragrafo 5.1.1. I colori definiscono le varie famiglie di rocce: AG2-5 derivano dalla matrice sabbioso-pelitica arrossata dei conglomerati nell'unità BR3; AG6-10 sono travertini dell'unità PC1 che non sono segnalati nella carta geologica probabilmente per l'esiguità dell'affioramento; AG11-14 sono costituiti da argille siltose massive compatibili con antichi ambienti lacustri (unità BR4).



I valori indicano che i travertini (da AG6 a AG10) hanno un contenuto significativo in CaO mentre gli altri, essendo matrici pelitico-sabbiose (AG2-5) e depositi argilloso-siltosi (AG11-14), presentano alti valori in SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e un elevato contenuto in ferro. L'unico campione anomalo è l'AG6, che ha valori significativi sia in ossido di calcio sia negli altri ossidi di ferro, alluminio e silicio.

## 7.2 Mineralogia

### 7.2.1 Dati da SEM/EDS

Le immagini acquisite al SEM del campione AG1 (Fig. 22-24-26) mostrano la presenza abbondante di ossidi e idrossidi di ferro e di titanio, zirconio, e presenti in tracce fillosilicati, solfati, fosfati di terre rare (e.g. xenotimo contenente Y).

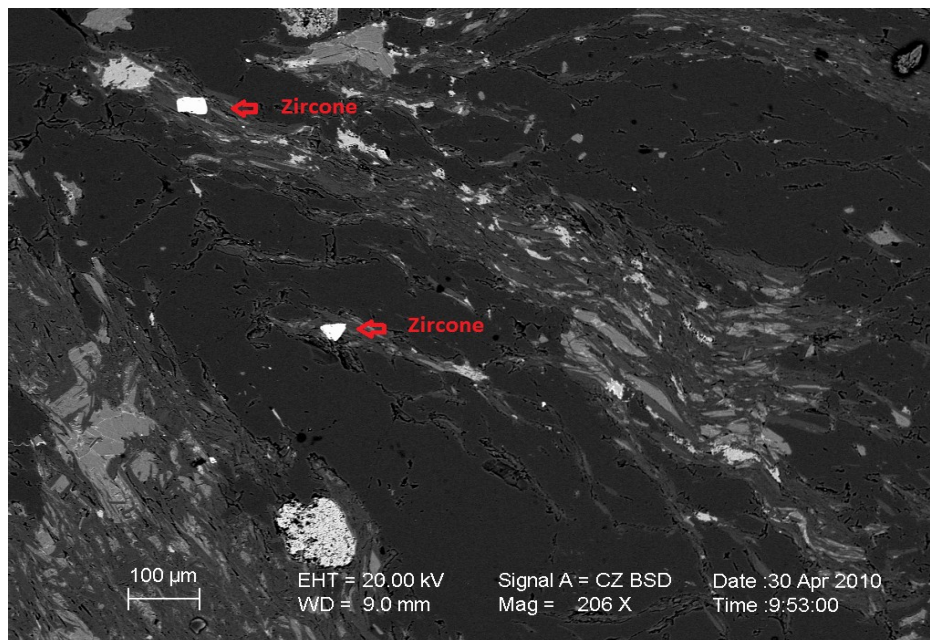


Fig. 22 - Foto al SEM in elettroni retrodiffusi (campione AG1). Si nota nei punti evidenziati la presenza di Zirconio.

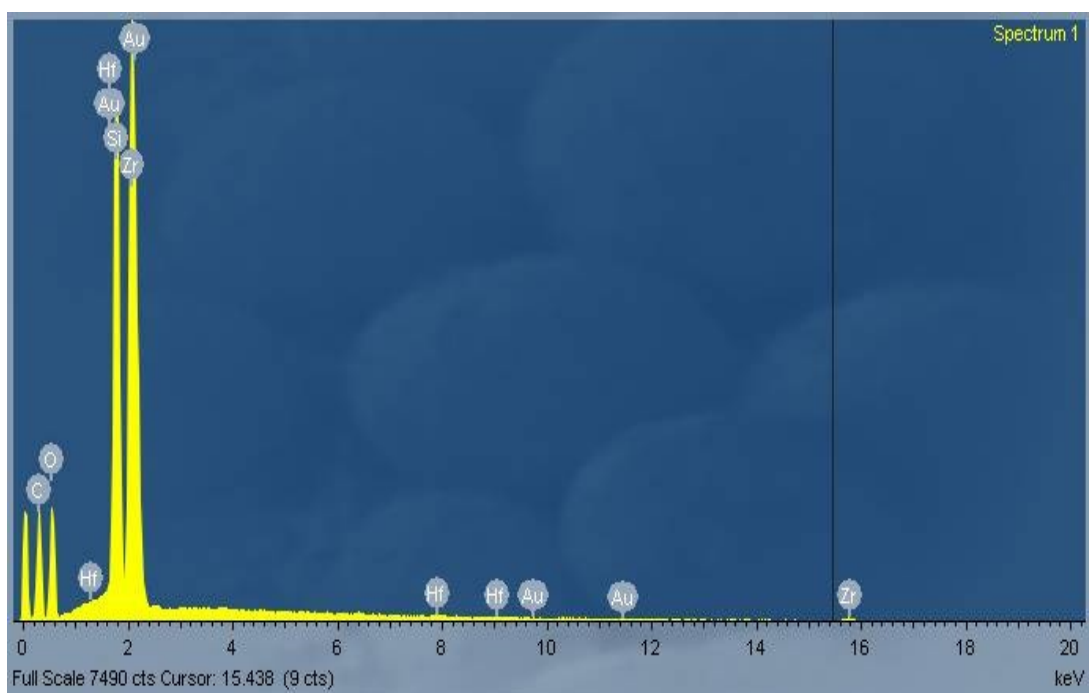


Fig. 23 - Spettro EDS di uno dei 2 punti sopraevidenziati in Fig. 22. Rappresenta un minerale di Zirconio.

Elemento	% in peso
Si	14,11
Zr	49,37
Hf	1,14
O	33,79
Totale	100

Tab. 9 - Analisi puntuale semi-quantitativa EDS dello spettro in Fig. 23.

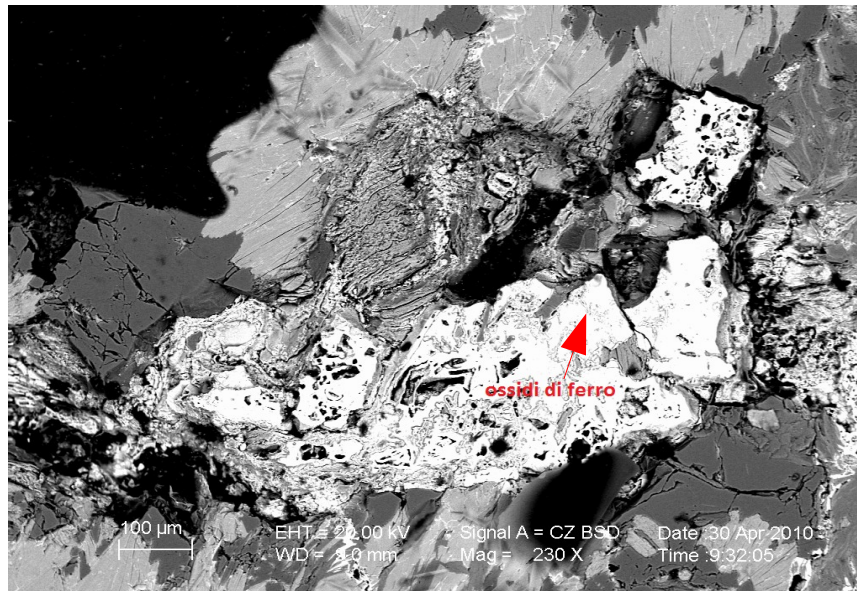


Fig. 24 - Foto al SEM in elettroni retrodiffusi (campione AG1). Si nota nei punti evidenziati la presenza di ossidi di ferro.

In figura 24 si osserva che gli ossidi di Fe hanno un habitus sub euedrale pseudocubico. Questa tessitura indica che, ragionevolmente, gli idrossidi si sono formati, per pseudomorfosi, a spese di un cristallo a simmetria cubica. E' possibile ipotizzare che una tessitura di questo tipo si sia formata per sostituzione di una originaria pirite, in considerazione della vasta diffusione di questo solfuro nelle mineralizzazioni della Toscana Meridionale e della sua instabilità termodinamica in ambiente esogeno.

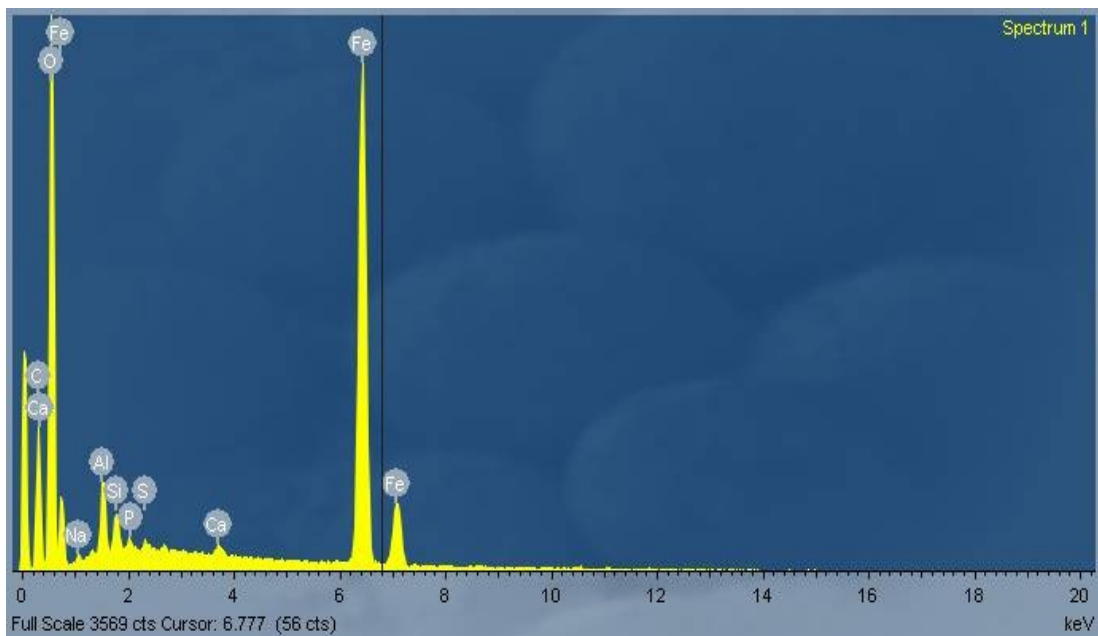


Fig. 25 - Spettro EDS del punto sopraevidenziato in Fig. 24. Caratterizza la presenza di ossidi di ferro.

Elemento	% in peso
Al	5,2
Si	1,99
P	0,62
Ca	0,69
Fe	64,94
O	26,57
Totale	100

Tab. 10 - Analisi puntuale semi-quantitativa EDS dello spettro in Fig. 25.

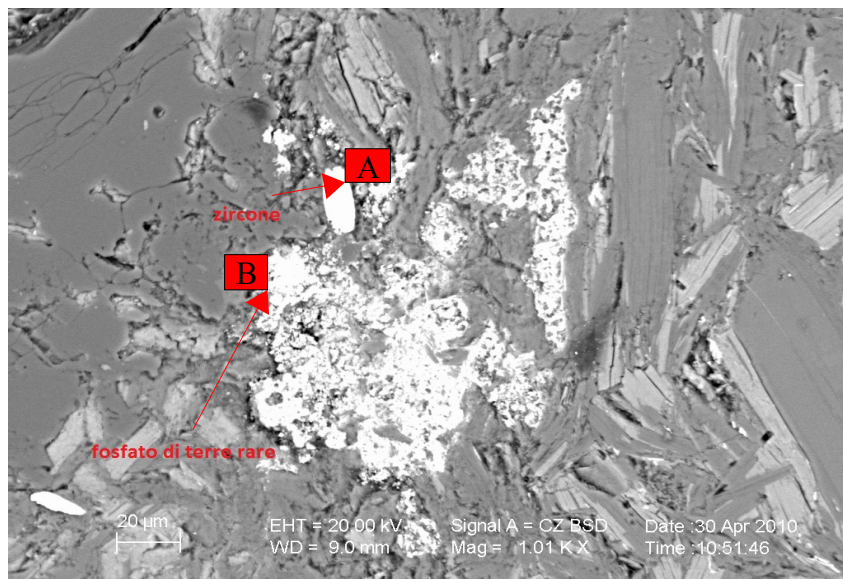


Fig. 26 - Foto al SEM in elettroni retrodiffusi (campione AG1). Si nota nei punti evidenziati la presenza di Zirconio e fosfato di terre rare.

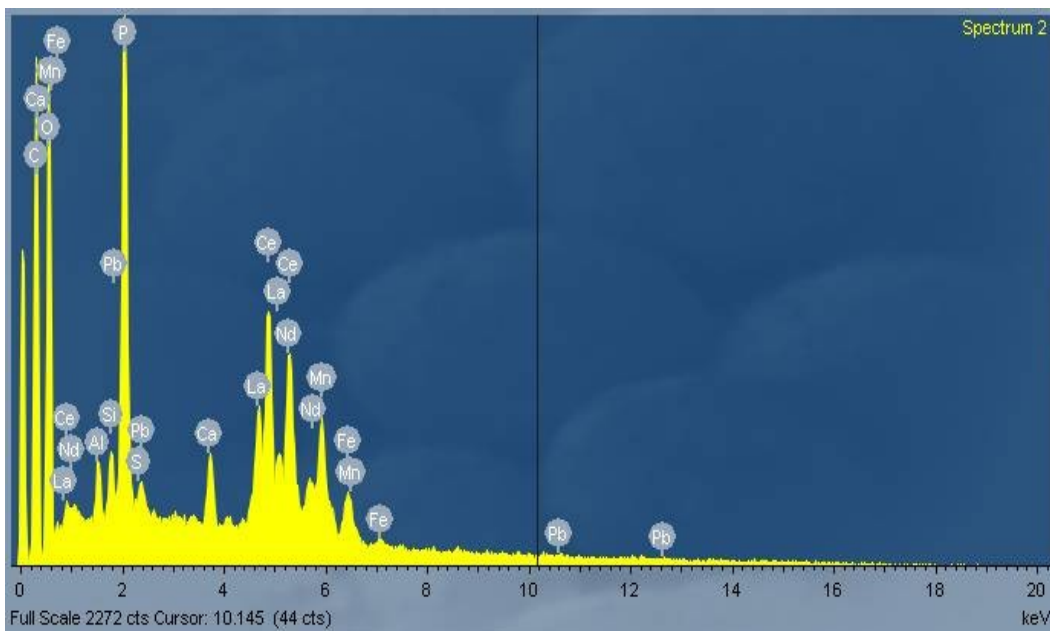


Fig. 27 - Spettro EDS del punto B rappresentato in Fig. 26. Rappresenta un fosfato di terre rare.

Elemento	% in peso
Al	1,64
Si	1,5
P	12,18
S	0,43
Ca	1,85
Mn	6,37
Fe	2,88
La	10,15
Ce	23,4
Nd	8,28
Pb	1,17
O	30,17
Totale	100

Tab. 11 - Analisi puntuale semi-quantitativa EDS dello spettro in Fig. 27.

## 7.2.2 Dati da XRD

Sui campioni AG2-14 è stata eseguita un'analisi XRD. La tabella 12 rappresenta in modo qualitativo e semiquantitativo la composizione in minerali dei vari campioni.

Campione	Quarzo	Calcite	Muscovite/Illite	Kaolinite	Montmorillonite	Feldspati	Ematite
AG2	XX	X	X	X	tr.	X?	X
AG3	XX	X	X	X	tr.	X?	X
AG4	XX	X	X	X	tr.	X?	X
AG5	XX	X	X	X	X	tr.?	X
AG6	X	XX	X	X	?	-	tr.
AG7	X	XX	?	-	-	-	Gesso?
AG8	X	XX	tr.	tr.	-	-	-
AG9	X	XX	-	tr.	-	-	-
AG10	X	XX	tr.	tr.	-	-	-
AG11	XX	-	XX	X	X e Clorite?	?	tr.
AG12	XX	-	XX	X	X Clorite?	?	tr.?
AG13	XX	-	XX	X	X Clorite?	?	tr.?
AG14	XX	-	XX	X	X Clorite?	?	-

XX = Quantità abbondante

X = Quantità media

tr. = Quantità in tracce

Tab.12 – Rappresentazione qualitativa e semiquantitativa della composizione in minerali dei vari campioni secondo XRD.

In tabella notiamo come i travertini (AG6-10) siano abbondanti in calcite, attendibile essendo dei carbonati di calcio, mentre i campioni AG2-5 (conglomerati arrossati con abbondante

matrice pelitico-sabbiosa) hanno un maggiore contenuto in minerali di quarzo, quantità medie di silicati come la muscovite/illite e la kaolinite, di ematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e di calcite, probabilmente a causa del contatto diretto con i travertini.

I campioni AG11-14 (depositi argilloso-siltosi riferiti ad un' ambiente lacustre) sono ricchi di quarzo e muscovite/illite, mentre hanno valori standard di kaolinite.

Gli spettri di diffrazioni dei campioni AG3, AG6, AG8, AG11 sono stati riportati di seguito in Figura 28-29-30-31:

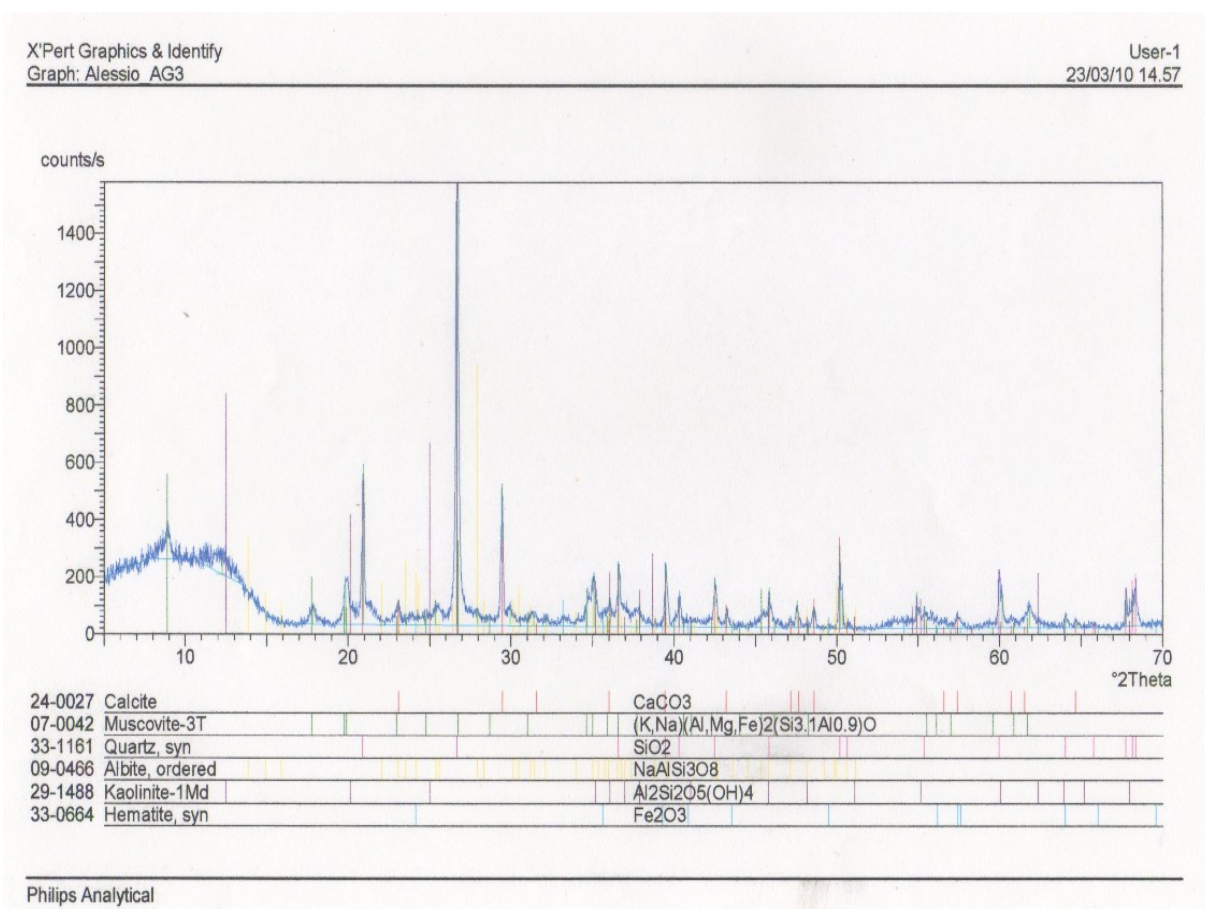


Fig. 28 - Spettro XRD (campione AG3).

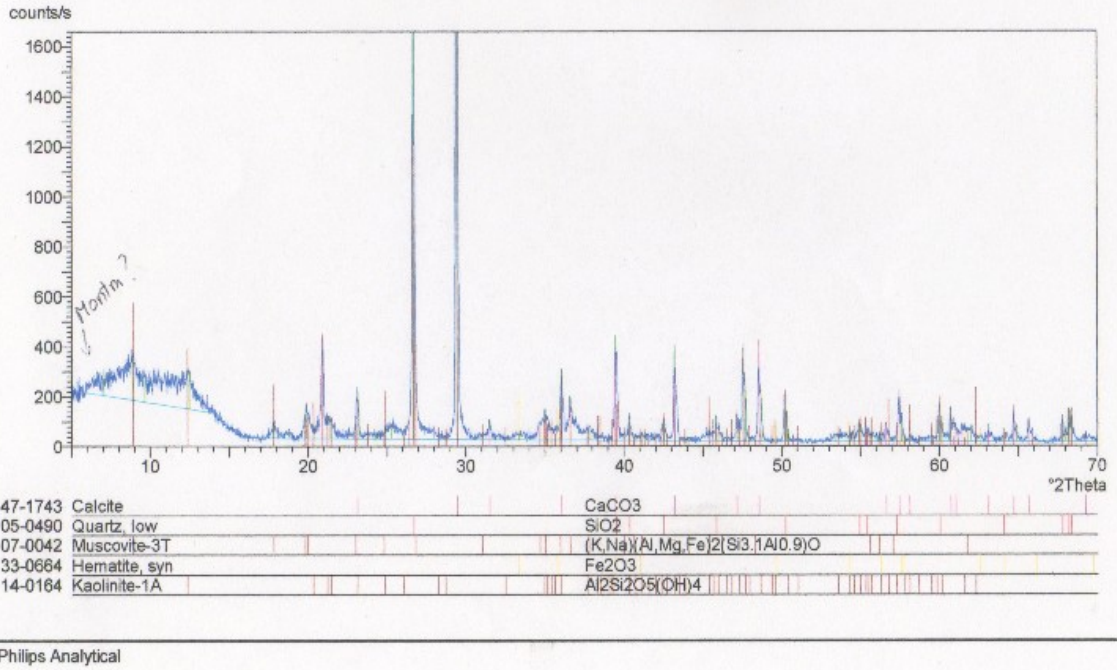


Fig. 29- Spettro XRD (campione AG6).

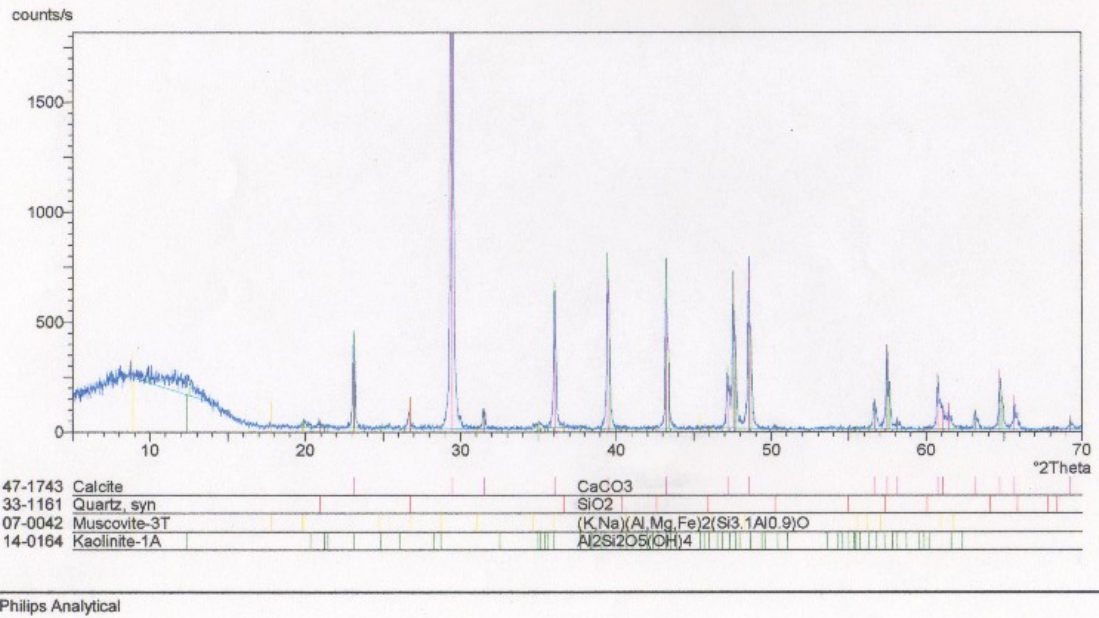


Fig. 30 - Spettro XRD (campione AG8).



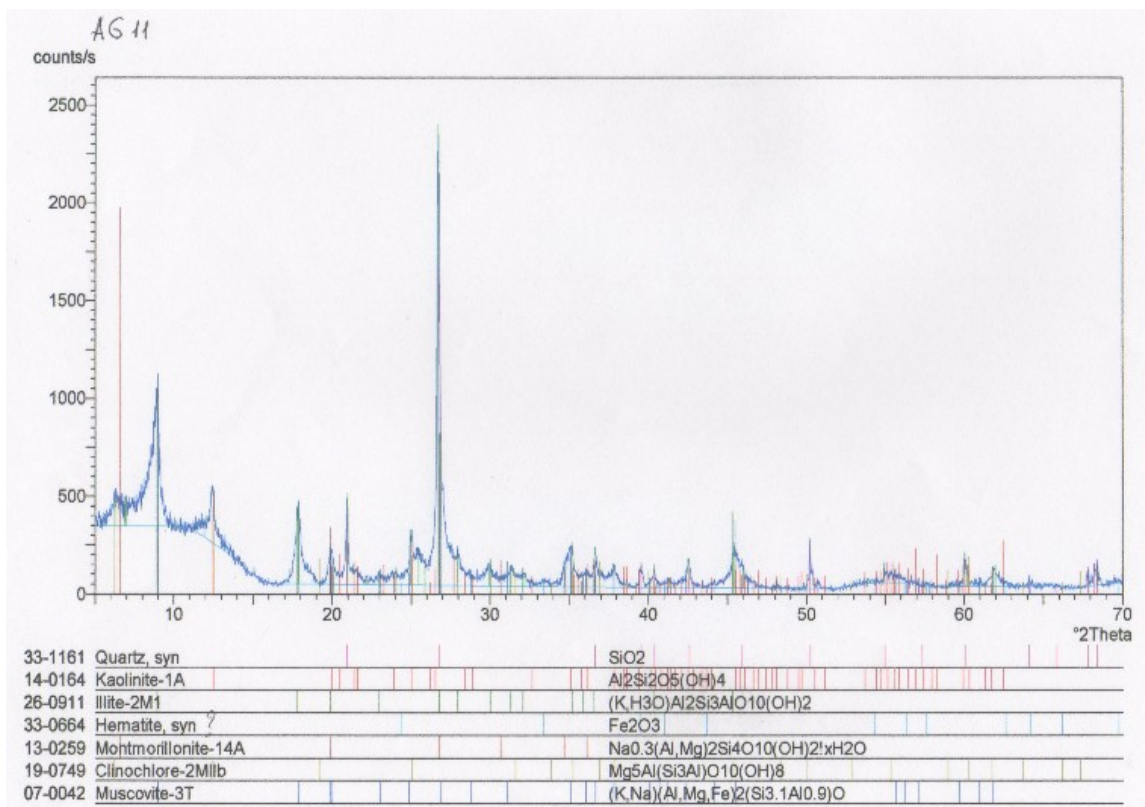


Fig. 31 - Spettro XRD (campione AG11).

### 7.3 Contenuto totale in As

Nella tabella 13 è possibile osservare le varie concentrazioni di As in ppm nei vari campioni secondo la spettroscopia di assorbimento atomico:

<b>CAMPIONI</b>	▶	AG2	AG3	AG4	AG5	AG6	AG7	AG8	AG9	AG10	AG11	AG12	AG13	AG14
<b>ASS. ATOMICO</b>														
<b>Conc. As (in ppm)</b>		241	269	279	196	379	38	107	58	61	29	51	22	58
<b>STD. Interno TRSE</b>		104												

Tab. 13 – Rappresentazione delle concentrazioni di arsenico nei vari campioni secondo la spettroscopia di Assorbimento atomico.

I colori definiscono le varie famiglie di rocce: AG2-5 derivano dalla matrice sabbioso-pelitica arrossata dei conglomerati nell'unità BR3; AG6-10 sono travertini dell'unità PC1 che non sono segnalati nella carta geologica probabilmente per l'esiguità dell'affioramento; AG11-14 sono costituiti da argille siltose massive compatibili con antichi ambienti lacustri (unità BR4).

Un alto contenuto in arsenico è presente nei campioni AG2-AG5, conglomerati arrosati con abbondante matrice pelitico-sabbiosa (unità BR3), con valori compresi tra 196-279 ppm e nell'AG6 con una concentrazione di 379 ppm. Nei campioni di travertino (AG7-AG10) la quantità di arsenico varia tra 38-107 ppm, mentre nei campioni AG11-AG14, i valori sono compresi tra 22-58 ppm.

Dai dati ottenuti nelle varie analisi strumentali le prime considerazioni possono essere fatte riguardo le concentrazioni di As, trovate tramite la spettroscopia di assorbimento atomico, in relazione alla composizione totale percentuale di ossidi di ferro (XRF).

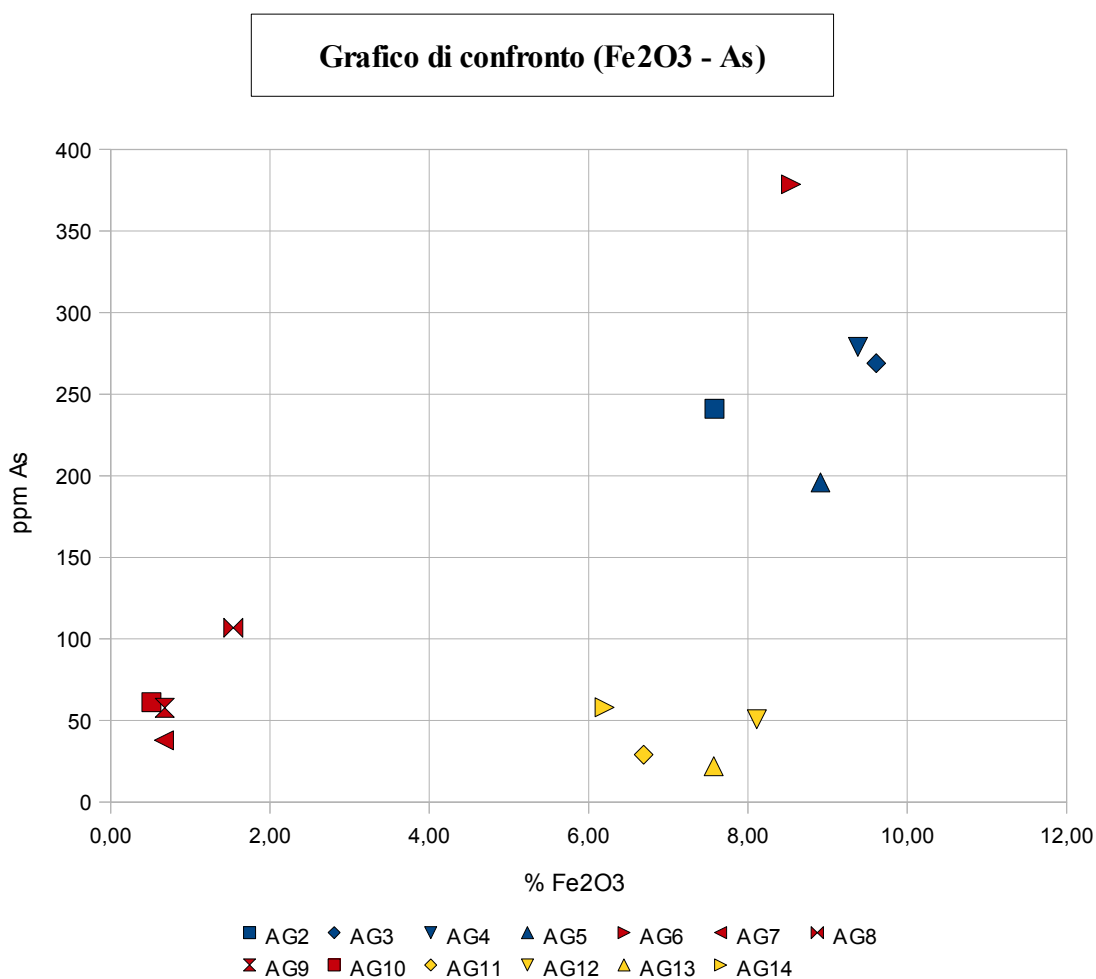


Fig. 32 – Grafico di confronto (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-As) dei vari campioni. Ad ogni campione è associata una forma geometrica diversa, mentre i colori evidenziano i vari tipi di rocce: AG2-5 derivano dalla matrice sabbioso-pelitica arrossata dei conglomerati nell'unità BR3; AG6-10 sono travertini dell'unità PC1 che non sono segnalati nella carta geologica probabilmente per l'esiguità dell'affioramento; AG11-14 sono costituiti da argille siltose massive compatibili con antichi ambienti lacustri (unità BR4).

In questo grafico (Figura 32) vengono confrontati i nostri campioni, rappresentati da un colore in base alla famiglia di rocce a cui appartengono, e da una forma geometrica identificativa, per verificare se esiste una relazione tra gli ossidi di ferro, espressi in % e le ppm di As .

Dai dati ottenuti non ci sono correlazioni evidenti tra As e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le concentrazioni maggiori di As si trovano in corrispondenza dei litotipi di conoide (AG2-5); sia i travertini (A7-10), ad eccezione del AG6, che i depositi di lago (AG11-14) hanno un contenuto inferiore di As con valori medi comparabili, ma si distinguono bene per la diversa concentrazione di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 7.4 Discussione dei dati

Dalle varie analisi emergono diverse considerazioni:

1) Il contenuto totale di As determinato attraverso l'attacco in acqua regia, fatto su tutti i campioni, ha evidenziato anche in Val di Bruna una forte anomalia di arsenico. I valori più elevati sono stati riscontrati in AG2-5, con valori compresi tra 196 e 279 ppm, e in AG6 379 ppm. Anche i travertini ed i campioni del paleo lago, pur contenendo meno As sono anomali sia per quanto riguarda il background (7 ppm) della Toscana meridionale (Protano et al.,1998) sia per quanto riguarda alcuni limiti di legge (vedi parag. 3.3).

2) La composizione totale dei campioni determinata in XRF, ha evidenziato nei campioni AG2-5 e AG11-14 un contenuto medio di ossidi di ferro intorno al 8%. Valori inferiori sono stati trovati nei travertini AG7-10, ad eccezione dell'AG6 che ha valori intorno al 8.5 %. Questo e' legato al fatto che confina con l'AG5, quindi sicuramente ne sarà stato influenzato, tanto da averne acquisito delle caratteristiche importanti e rilevabili.

3) Dal grafico di confronto (vedi paragrafo 7.3) ottenuto dalle concentrazioni di As, trovate tramite la spettroscopia di assorbimento atomico, in relazione alla composizione totale percentuale di ossidi di ferro (XRF) non è visibile una dipendenza tra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-As

Nei campioni di tipo lacustre, invece, ad un alto contenuto % in ossidi di ferro corrispondono ppm di As ben inferiori. I dati esistenti consentono di ipotizzare un'evoluzione del Quaternario a partire da condizioni di deposizione lacustre (paragrafo 5.1.1) instaurate nella porzione sud-orientale dell'area in Fig.14 e documentate dall'unità BR4 (vedi Fig.15) che portano a pensare che la deposizione del paleo Bruna, e quindi il trasporto di arsenico, sia arrivato solo in un secondo momento e con un apporto minore.

4) Dal punto di vista mineralogico, i dati ottenuti al XRD, offrono una visione generale della composizione in minerali dei vari campioni e servono ad aiutarci a comprendere la stratigrafia. Infatti nei campioni AG2-5 sono presenti quantità abbondanti di quarzo, ossidi di ferro, e silicati, in AG6-10 si riscontrano ricchezze in calcite, valori medi per il quarzo, influenzati dalla matrice a diretto contatto. AG11-14 sono ricchi in quarzo e muscovite/illite.

5) I dati ottenuti al SEM e le foto riportate (Fig 22, 24, 26) del campione AG1 mostrano la presenza di zircone, fosfato di terre rare ma soprattutto di ossidi di ferro, con habitus cubico. Questo testimonia un processo di pseudomorfismo dell'ossido di ferro su pirite, a seguito di un processo di ossidazione del solfuro, probabilmente arsenicale.

Possiamo confermare, quindi, che nella zona a monte dei depositi BR3, il paleo Bruna erodeva le mineralizzazioni a solfuri (pirite) contenenti quarzo sopra menzionate distribuendole come clasti nei depositi alluvionali.

La Val di Bruna dal punto di vista geochimico presenta un' estesa anomalia in arsenico, già riscontrata in Val di Pecora (Bianchi, 2004; Borzoni, 2004; Costagliola et al., 2004; Costagliola et al., 2005; Rimondi, 2007; Perini, 2008), a causa della presenza nell'area nord-occidentale di mineralizzazioni a solfuri, associate a fratture delle rocce paleozoico-mesozoiche, interessate da circolazione di fluidi idrotermali.

Riguardo alla geologia, la caratterizzazione delle rocce nei sedimenti Quaternari deposti dal paleo-Bruna presenta grosse similitudini con i sedimenti Quaternari della Val di Pecora (Costagliola et al., 2004; Costagliola et al., 2005), e di conseguenza anche lo sviluppo dei due bacini idrografici è caratterizzato da processi evolutivi e di sviluppo piuttosto simili.

Facendo riferimento allo studio del Tongiorgi (1958), partendo dalla considerazione della vicinanza dell'alto topografico (Colline Metallifere) dei due fiumi (vedi figura 33), possiamo dire che la rete idrografica attuale nel Massetano risulta significativamente modificata, rispetto alla formazione delle rughe appenniniche, a seguito di eventi legati alla tettonica postmiocenica (catture, tracimazioni).



Fig. 33 – evoluzione geo-ambientale della toscana meridionale

## CAPITOLO 8

### CONCLUSIONI

Lo scopo di questa tesi è stato quello di introdurre e presentare la Val di Bruna nei suoi aspetti e soprattutto nelle sue anomalie in arsenico, già presenti in zone limitrofe come la Val di Pecora (Costagliola et al., 2004; Rimondi, 2007; Perini, 2008).

Dai dati ottenuti e discussi precedentemente possiamo affermare che è presente anche in Val di Bruna un'elevata anomalia di arsenico, associabile agli stessi processi che hanno prodotto l'anomalia di As presente in Val di pecora.

In questo lavoro abbiamo voluto comprendere l'origine dell'inquinamento e le cause scatenanti. Abbiamo dimostrato che i motivi sono riconducibili ad eventi naturali.

Il primo pensiero degli abitanti è quello di pensare che l'anomalia sia generata dalla NUOVA SOLMINE nella piana di Scarlino (vedi paragrafo 4.3), ma grazie ai dati ottenuti possiamo smentire quest'idea; infatti sono stati riscontrati nei sedimenti del Quaternario concentrazioni di As ben superiori ai limiti di legge (paragrafo 3.3), con un picco massimo di 379 ppm per l'AG6 (vedi paragrafo 7.3).

Questo significa che l'anomalia dei campioni era già presente, perciò è impossibile poter pensare ad una causa antropica, bensì è facilmente deducibile un'origine di tipo naturale.

Poiché le colline metallifere erano ricche di giacimenti di pirite, la causa naturale ipotizzabile è legata al trasporto detritico di pirite o solfuri, legati all'arsenico, da parte del fiume Bruna come anche del Pecora (Costagliola et al., 2004) fino a valle e successiva sedimentazione.

## BIBLIOGRAFIA

- Abdullah, M.I., Shiyu, Z., Mosgren, K., 1995. Arsenic and selenium species in the oxic and anoxic waters of the Oslofjord, Norway. *Mar. Pollut. Bull.* 31, 116–126.
- Adriano, D.C. (2001). *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer, New York
- Allan, R.J., Ball, A.J., 1990. An overview of toxic contaminants in water and sediments of the Great Lakes. Part I. *Water Pollut. Res. J. Can.* 25, 387–505.
- Andreae, M.O., 1979. Arsenic speciation in seawater and interstitial waters: the influence of biological-chemical interactions on the chemistry of a trace element. *Limnol. Oceanog.* 24, 440–452.
- Andreae, M.O., 1980. Arsenic in rain and the atmospheric mass balance of arsenic. *J. Geophys. Res.* 85, 4512–4518.
- Andreae, M.O., Andreae, T.W., 1989. Dissolved arsenic species in the Schelde estuary and watershed, Belgium. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 29, 421–433.
- Andreae, M.O., Byrd, T.J., Froelich, O.N., 1983. Arsenic, antimony, germanium and tin in the Tejo estuary, Portugal: modelling of a polluted estuary. *Environ. Sci. Technol.* 17, 731–737.
- Arehart, G.B., Chryssoulis, S.L., Kesler, S.E., 1993. Gold and arsenic in iron sulfides from sediment-hosted disseminated gold deposits-implications for depositional processes. *Econ. Geol. Bull. Soc. Econ. Geol.* 88, 171–185.
- Azcue, J.M., Nriagu, J.O., 1995. Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario. *J. Geochem. Explor.* 52, 81–89.
- Barbaris, B., Betterton, E.A., 1996. Initial snow chemistry survey of the Mogollon Rim in Arizona. *Atmos. Environ.* 30, 3093–3103.
- Baroni F., Protano G., Riccobono F., 1994. Mercury Content of the rocks of Tuscany. A geochemical contribution to geology of Hg-ores. *Arti Accad. Fisiocritici*, ser. 15, 13, 59-67.
- Baroni, F., Boscagli, A., Di Lella, L.A., Protano, G., Riccobono, F. (2003). Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy). *Journal of Geochemical Exploration* 81, p.1-14.
- Baur, W.H., Onishi, B.-M.H., 1969. Arsenic. In: Wedepohl, K.H. (Ed.), *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin. pp. 33-A-1–33-0-5.
- Benson, L.V., Spencer, R.J., 1983. *A Hydrochemical Reconnaissance Study of the Walker River Basin, California and Nevada*. USGS Open File Rep., 83–740. United States Geological Survey, Denver

- Bianchi S., 2004. Distribuzione dell'arsenico nei sedimenti tardo-quadernari ed in scorie archeo-metallurgiche della Media Val di Pecora (Grosseto). Tesi di Laurea. Università degli Studi di Firenze. Dipartimento Scienze della Terra.
- Borzoni M., 2004. Distribuzione dell'arsenico nei sedimenti della zona di Valpiana (Grosseto). Tesi di Laurea. Università degli Studi di Firenze. Dipartimento Scienze della Terra.
- Boyle, R.W., Jonasson, I.R., 1973. The geochemistry of As and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.* 2, 251–296.
- Branco, A., 2007, Mobilità e fitodisponibilità di As in suoli inquinanti, tesi di dottorato di ricerca di Agrobiologia ed Agrochimica XX ciclo. Università degli studi di Napoli Federico II. Dipartimento di Scienze del Suolo della Pianta dell' Ambiente e delle Produzioni Animali.
- Bright, D.A., Dodd, M., Reimer, K.J., 1996. Arsenic in sub-Arctic lakes influenced by gold mine effluent: the occurrence of organoarsenicals and 'hidden' arsenic. *Sci. Tot. Environ.* 180, 165–182.
- Brookins, D.G., 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin.
- Cook, S.J., Levson, V.M., Giles, T.R., Jackaman, W., 1995. A comparison of regional lake sediment and till geochemistry surveys—a case-study from the Fawnie Creek area, Central British Columbia. *Explor. Min. Geol.* 4, 93–110
- Costagliola P., Benvenuti M., Benvenuti M.G., Innocenti A., Mascaro I., Rossato L., Tanelli G., 2004. Arsenic distribution in the Quaternary sediments of the median valley of the Pecora stream (Grosseto, Italy) Brownfields, in: Donati A., Rossim C., Brebbia C.A. (Eds.), WIT Press Southampton, UK, 201-209.
- Costagliola P., Benvenuti M., Benvenuti M.G., Bianchi S., Borzoni M., Di Benedetto F., Innocenti A., Paolieri M., Rossato L., Tanelli G., 2005. The arsenic anomaly of the Pecora Valley (Scarolino, Grosseto): interplay between Quaternary geology and minerogenic processes. *Quinto Forum Scienze della Terra, Spoleto (21-23 Settembre 2005)*.
- Costagliola, P., Benvenuti, M., Chiarantini, L., Bianchi, S., Di Benedetto, F., Paolieri, M., Rossato, L., 2008. Impact of ancient metal smelting on arsenic pollution in the Pecora River Valley, Southern Tuscany, Italy. *Appl. Geochem.* 23, 1241–1259.
- Crecelius, E.A., 1975. The geochemical cycle of arsenic in Lake Washington and its relation to other elements. *Limnol. Oceanog.* 20, 441–451.
- Cronan, D.S., 1972. The mid-Atlantic Ridge near 45N, XVII: Al, As, Hg, and Mn in ferruginous sediments from the median valley. *Can. J. Earth Sci.* 9, 319–323.
- Cullen, W.R., Reimer, K.J., 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 89, 713–764.84



- Das, D., Chatterjee, A., Mandal, B.K., Samanta, G., Chakraborti, D., Chanda, B., 1995. Arsenic in ground-water in 6 districts of West Bengal, India—the biggest arsenic calamity in the world. 2. Arsenic concentration in drinking-water, hair, nails, urine, skin-scale and liver-tissue, biopsy of the affected people. *Analyst* 120, 917–924.
- Datta, D.K., Subramanian, V., 1997. Texture and mineralogy of sediments from the Ganges-Brahmaputra-Meghna river system in the Bengal basin, Bangladesh and their environmental implications. *Environ. Geol.* 30, 181–188
- Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, "Norme in materia ambientale", *Gazzetta Ufficiale* n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento ordinario n. 96.
- Decreto Ministeriale 25 ottobre 1999, n. 471, "Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del Decreto Legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modificazioni e integrazioni.", *Gazzetta Ufficiale* n. 293 del 15 dicembre 1999 - Supplemento ordinario n. 218.
- Del Gaudio, S., 2004, Interazione tra arseniato e ossidi di ferro negli ambienti naturali, tesi di dottorato di ricerca di Agrobiologia ed Agrochimica. Università degli studi di Napoli Federico II. Dipartimento di Scienze del Suolo, della Pianta e dell'Ambiente .
- Del Razo, L.M., Arellano, M.A., Cebria' n, M.E., 1990. The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of northern Mexico. *Environ. Pollut.* 64, 143–153.
- Dudas, M.J., 1984. Enriched levels of arsenic in post-active acid sulfate soils in Alberta. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 1451–1452.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. *Surface Complexation Modelling- Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley, New York.
- Edmunds, W.M., Cook, J.M., Kinniburgh, D.G., Miles, D.L., Trafford, J.M., 1989 *Traceelement Occurrence in British Groundwaters*. Res. Report SD/89/3, British Geological Survey, Keyworth.
- Ellis, A.J., Mahon, W.A.J., 1977. *Chemistry and Geothermal Systems*. Academic Press, New York
- Fitz, W.J., Wenzel, W.W. (2002). Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Biotechnology* 99, p.259-278
- Fleet, M.E., Mumin, A.H., 1997. Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis. *Am. Mineral.* 82, 182–193.
- Frenkeberg, W.T., (2002). *Environmental Chemistry of Arsenic*. Marcel Dekker, New York, p. 391

- Gelova, G.A., 1977. Hydrogeochemistry of Ore Elements. Nedra, Moscow.
- Goldberg, S., Glaubig, R.A., 1988. Anion Sorption on a Calcareous, Montmorillonitic Soil - Arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 1297-1300.
- Guo, T.Z., DeLaune, R.D., Patrick, W.H., 1997. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environ. Internat* 23, 305–316.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., 1996. A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution, CD. Model. *J. Colloid Interface Sci.* 179, 488–508.
- Howard, A.G., Apte, S.C., Comber, S.D.W., Morris, R.J., 1988. Biogeochemical control of the summer distribution and speciation of arsenic in the Tamar estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 27, 427–443.86
- Hsu, K.-H., Froines, J.R., Chen, C.-J., 1997. Studies of arsenic ingestion from drinking water in northeastern Taiwan: chemical speciation and urinary metabolites. In: Abernathy, C.O., Calderon, R.L., Chappell, W.R. (Eds.), *Arsenic Exposure and Health Effects*. Chapman Hall, London, pp. 190–209.
- Huang, Y.C. (1994). Arsenic distribution in soil. In: *Arsenic in the environment, Part I: Cycling and characterization*. Nriagu, J. O. (Ed). Wiley-Interscience, New York, p.17-49
- Inskeep, W.P., McDermott, T.R., Fendorf, S. (2002). Arsenic (V)/(III) cycling in soil and natural waters: chemical and microbiological processes. In: Frankenberg, W.T. Jr (Ed), *Environmental Chemistry of Arsenic*. Marcel Dekker, New York, p.183-215
- Jacobs, L.W., Keeney, D.R. (1970). Arsenic-phosphorus interactions on corn. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 1, p.85-93
- Juste, C. (1988). Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en trace du sol. *Sci. Sol.* 26, p.103-112.
- Kuhlmeier, P.D., 1997a. Partitioning of arsenic species in finegrained soils. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 47, 481–490.
- Kuhlmeier, P.D., 1997b. Sorption and desorption of arsenic from sandy soils: Column studies. *J. Soil Contam.* 6, 21– 36.
- Lattanzi P.F., Benvenuti M., Costagliola P. & Tanelli G. (1994) – An overview on recent research on the metallogeny of Tuscany, with special reference to the Apuane Alps. *Mem. Soc. Geol. It.*, 48, 613-625.
- Legeleux, F., Reyss, J.L., Bonte, P., Organo, C., 1994. Concomitant enrichments of uranium, molybdenum and arsenic in suboxic continental-margin sediments. *Oceanolog. Acta* 17, 417–429.

- Lenvik, K., Steinnes, E., Pappas, A.C., 1978. Contents of some heavy metals in Norwegian rivers. *Nord. Hydrol.* 9, 197–206.
- Lerda, D.E., Prosperi, C.H., 1996. Water mutagenicity and toxicology in Rio Tercero, Cordoba, Argentina. *Water Res.* 30, 819–824
- Lombi, E., Wenzel, W.W., Sletten, R. (1999). Arsenic adsorption by soil and iron-coated sand: kinetics and reversibility. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 162, p.451-456
- Lombi, E., Sletten, R.S., Wenzel, W.W. (2000). Sequentially extracted arsenic from different size fraction of contaminated soil. *Water Air Soil Pollut.* 124, p.319-332
- Maher, W.A., 1985. Arsenic in coastal waters of South Australia. *Water Res.* 19, 933–934.
- Mandal, B.K., Suzuki, K.T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58, p.201-235
- Manning, B.A., Goldberg, S., 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 121–131.
- Manning, B.A., Goldberg, S. (1997). Arsenic (III) and Arsenic (V) Adsorption on Three California Soils. *Soil Science*, vol. 162, n° 12
- Martin, J.-M., Whitfield, M., 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: Wong, C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D., Goldberg, E.D. (Eds.), *Trace Metals in Seawater*. Plenum Press, New York, pp. 265–296.
- Masscheleyn, P.H., DeLaune, R.D., Patrick, W.H., 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1414–1419.
- McCreadie, H., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., 2000. Influence of reduction reactions and solid-phase composition on porewater concentrations of arsenic. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3159–3166.
- McLaren, S.J., Kim, N.D., 1995. Evidence for a seasonal fluctuation of arsenic in New Zealand's longest river and the effect of treatment on concentrations in drinking water. *Environ. Pollut.* 90, 67–73.
- Moore, J.N., Ficklin, W.H., Johns, C., 1988. Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environ. Sci. Technol.* 22, 432–437.
- Navarro, M., Sanchez, M., Lopez, H., Lopez, M.C., 1993. Arsenic contamination levels in waters, soils, and sludges in southeast Spain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 50, 356 – 362.
- Newman, D.K., Ahmann, D., Morel, F.M.M., 1998. A brief review of microbial arsenate respiration. *Geomicrobiol.* 15, 255–268.

- Nicolli, H.B., Suriano, J.M., Peral, M.A.G., Ferpozzi, L.H., Baleani, O.A., 1989. Groundwater contamination with arsenic and other trace-elements in an area of the Pampa, province of Co' rdoba, Argentina. *Environ. Geol. Water Sci.* 14, 3–16.
- Nimick, D.A., Moore, J.N., Dalby, C.E., Savka, M.W., 1998. The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming. *Water Resour. Res.* 34, 3051–3067.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund Site, California. *Proc. Nat. Acad. Sci., USA* 96, 3455–3462.
- Nordstrom, D.K., 2000. An overview of arsenic mass poisoning in Bangladesh and West Bengal, India. In: Young, C. (Ed.), *Minor Elements 2000: Processing and Environmental Aspects of As, Sb, Se, Te, and Bi*. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 21–30.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2000. Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain California. *Environ. Sci. Technol.* 34, 254–258.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. *Nature* 333, 134–139.
- Onishi, H., Sandell, E.B., 1955. Geochemistry of arsenic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 7, 1–33
- O' Neill P. (1995). Arsenic. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*. Chapman and Hall, Glasgow, pp. 105-121.
- Pennisi, M., Bianchini, G., Muti, A., Kloppmann, W., 2009. Chemical and isotopic (B, Sr) composition of alluvial sediments as archive of a past hydrothermal outflow, (Val di Cornia, Livorno, Italy). *Chemical Geology* 266, 114–125.
- Perini L., 2008. Distribuzione dell'arsenico nei sedimenti Quaternari della Val di Pecora (Grosseto). Tesi di Laurea. Università degli Studi di Firenze. Dipartimento Scienze della Terra.
- Peterson, M.L., Carpenter, R., 1983. Biogeochemical processes affecting total arsenic and arsenic species distributions in an intermittently anoxic Fjord. *Mar. Chem.* 12, 295–321.
- Pettine, M., Camusso, M., Martinotti, W., 1992. Dissolved and particulate transport of arsenic and chromium in the Po River, Italy. *Sc. Tot. Environ.* 119, 253–280.
- Pichler, T., Veizer, J., Hall, G.E.M., 1999. Natural input of arsenic into a coral reef ecosystem by hydrothermal fluids and its removal by Fe(III) oxyhydroxides. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1373–1378.

- Pigna, M., Krishnamurti, G.S.R., Violante, A. (2006). Effect of Residence Time, and Surface Coverage on the Desorption of Arsenate by Phosphate from Metal Oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70, p.2017-2027
- 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: *Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part B: Case Studies.* Chapter 19, pp. 373–432(Chapter 19)
- Protano G., Riccobono F., Sabatini G., 1998. La cartografia geochimica della Toscana meridionale. Criteri di realizzazione e rilevanza ambientale attraverso gli esempi di Hg, As, Sb, Pb e Cd. *Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia* 55, 109-140.
- Quentin, K.E., Winkler, H.A., 1974. Occurrence and determination of inorganic polluting agents. *Z. für Bakteriologie und Hygiene* 158, 514–523.
- Raven, K.P., Jain, A., Loeppert, R.H., 1998. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.* 32, 344–349.
- Reuther, R., 1992. Geochemical mobility of arsenic in a flowthrough water-sediment system. *Environ. Technol.* 13, 813–823.
- Riedel, F.N., Eikmann, T., 1986. Natural occurrence of arsenic and its compounds in soils and rocks. *Wissensch. Umwelt* 3– 4, 108–117.
- Rimini S.p.A. - Eni, 1985. Toscana 2.2-bis. Relazione conclusiva sui lavori svolti nell'ambito della convenzione con il Ministero dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato. Direzione Generale Miniere.
- Rimondi V., 2007. Determinazione dell'As nella frazione carbonatica dei travertini della media Val di Pecora (Massa Marittima, Grosseto). Tesi di Laurea. Università degli Studi di Firenze, Dipartimento Scienze della Terra.
- Rittle, K.A., Drever, J.I., Colberg, P.J.S., 1995. Precipitation of arsenic during bacterial sulfate reduction. *Geomicrobiol. J.* 13, 1–11.
- Robinson, B., Outred, H., Brooks, R., Kirkman, J., 1995. The distribution and fate of arsenic in the Waikato River System, North Island, New Zealand. *Chem. Spec. Bioavail.* 7, 89–96.
- Sadiq, M., Zaida, T. H., Mian, A.A. (1983). Environmental behavior of arsenic in soils: Theoretical. *Water Air Soil Pollution.* 20, p.369-377
- Sancha, A.M., 1999. Full-scale application of coagulation processes for arsenic removal in Chile: a successful case study. In: Chappell, W.R., Abernathy, C.O., Calderon, R.L. (Eds.), *Arsenic Exposure and Health Effects.* Elsevier, Amsterdam, pp. 373–378.
- Scudlark, J.R., Church, T.M., 1988. The atmospheric deposition of arsenic and association with acid precipitation. *Atmos. Environ.* 22, 937–943.

- Seyler, P., Martin, J.-M., 1989. Biogeochemical processes affecting arsenic species distribution in a permanently stratified lake. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1258–1263.
- Seyler, P., Martin, J.-M., 1990. Distribution of arsenite and total dissolved arsenic in major French estuaries: dependence on biogeochemical processes and anthropogenic inputs. *Mar. Chem.* 29, 277–294.
- Seyler, P., Martin, J.-M., 1991. Arsenic and selenium in a pristine river-estuarine system: the Krka, Yugoslavia. *Mar. Chem.* 34, 137–151.
- Smedley, P.L., 1996. Arsenic in rural groundwater in Ghana. *J. Afr. Earth Sci.* 22, 459–470.
- Smedley, P.L., Edmunds, W.M., Pelig-Ba, K.B., 1996. Mobility of arsenic in groundwater in the Obuasi area of Ghana. In: Appleton, J.D., Fuge, R., McCall, G.J.H. (Eds.), *Environmental Geochemistry and Health*, Geol. Soc. Spec. Publ. 113. Geological Society, London, pp. 163–181
- Smedley, P.L., Zhang, M., Zhang, G., Luo, Z., 2001a. Arsenic and other redox-sensitive elements in groundwater from the Huhhot Basin, Inner Mongolia. In: Cidu, R. (Ed.), *Water-Rock Interaction 2001*, Vol. 1. Swets & Zeitlinger, Lisse, pp. 581–584.
- Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J., Tullio, J.O., 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.* 17, 259–284.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568.
- Smith, K.G., Reed, D.J. (1998). In: *Mycorrhizal Symbiosis*, second ed. Academic Press, London, p.586
- Smith, E., Naidu, R., Alston, A.M. (1999). Chemistry of arsenic in soils: Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. *J. Environ. Qual.* 28, p.1719-1726
- Sonderegger, J.L., Ohguchi, T., 1988. Irrigation related arsenic contamination of a thin, alluvial aquifer, Madison River Valley, Montana, USA. *Environ. Geol. Water Sci.* 11, 153–161.
- Sparks, D.L. (1999). Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. *Soil Physical Chemistry* (D.L. Sparks, Ed), p.135-191
- Sparks, D.L. (2003). *Environmental Soil Chemistry*. 2<sup>o</sup> Ed. Academic Press, San Diego.
- Stewart, F. H., 1963. *Data of Geochemistry*, 6th ed. Chap. Y. Marine Evaporites. US Geol. Surv. Prof. Pap. 440-Y.
- Sullivan, K.A., Aller, R.C., 1996. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1465–1477.

- Sun, X., and Doner, H. E. (1996). An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. *Soil Sci.* 161, p.865-872
- Tanelli G. (1983) - Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi della Toscana. *Mem. Soc. Geol. It.*, 25, 91-109.
- Ure, A., Berrow, M., 1982. Chapter 3. The elemental constituents of soils. In: Bowen, H.J.M. (Ed.), *Environmental Chemistry*. Royal Society of Chemistry, London, 94–203.
- Varsányi, I., Fodre', Z., Bartha, A., 1991. Arsenic in drinking water and mortality in the southern Great Plain, Hungary. *Environ. Geochem. Health* 13, 14–22.
- Violante, A., Pigna, M. (2002). Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soil. *Soil Sci. Soc. Am.J.* 66, p.1788-1796
- Violante, A., Ricciardella, Del Gaudio, S., Pigna, M. (2006). Coprecipitation of Arsenate with Metal oxides: Nature, Mineralogy and Reactivity of Aluminium Precipitates. *Environ. Sci. e Technol.* 40, p. 4961-4967
- Violante, A., Del Gaudio, S., Pigna, M., Pucci, M., Amalfitano, C. (2007a). Sorption and desorption of arsenic by soil minerals and soils in the presence of nutrients and root exudates. In: *Interactions of Soil Minerals, Organic Matter and Microorganism in Soil*. Huang, P.M., Violante, A. (Eds). Springer-Verlag New York (In Press).
- Violante, A., Krishnamurti, G.S.R., Pigna, M. (2007b). Mobility of Trace Elements in Soil Environments. In: *Biophysico-Chemical Processes of metals and Metalloids in Soil Environments*. Violante, A., Huang, P.M., Gadd, G. (Eds), p. 169-213
- Waslenchuk, D.G., 1979. The geochemical controls on arsenic concentrations in southeastern United States rivers. *Chem. Geol.* 24, 315–325.
- Webster, J.G., 1999. Arsenic. In: Marshall, C.P., Fairbridge, R.W. (Eds.), *Encyclopaedia of Geochemistry*. Chapman Hall, London, 21–22.
- Welch, A.H., Lico, M.S., Hughes, J.L., 1988. Arsenic in ground-water of the Western United States. *Ground Water* 26, 333–347.
- Welch, A.H., Westjohn, D.B., Helsel, D.R., Wanty, R.B., 2000. Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry. *Ground Water* 38, 589–604.
- White, D.E., Hem, J.D., Waring, G.A., 1963. *Data of Geochemistry*, 6th ed. M. Fleischer, (Ed). Chapter F. Chemical Composition of Sub-Surface Waters. US Geol. Surv. Prof. Pap. 440-F.
- Widerlund, A., Ingri, J., 1995. Early diagenesis of arsenic in sediments of the Kalix River estuary, Northern Sweden. *Chem. Geol.* 125, 185–196.
- Williams, M., Fordyce, F., Pajitprapapon, A., Charoenchaisri, P., 1996. Arsenic

contamination in surface drainage and groundwater in part of the southeast Asian tin belt, Nakhon Si Thammarat Province, southern Thailand. *Environ. Geol.* 27, 16–33.

- Wilson, F.H., Hawkins, D.B., 1978. Arsenic in streams, stream sediments and ground water, Fairbanks area, Alaska. *Environ. Geol.* 2, 195–202.
- Xu, H., Allard, B., e Grimvall A. (1991). Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment, *Water Air Soil Pollution.* 58, p.269-278
- Yan, X.-P., Kerrich, R., Hendry, M.J., 2000. Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2637–2648.
- Yusof, A.M., Ikhsan, Z.B., Wood, A.K.H., 1994. The speciation of arsenic in seawater and marine species. *J. Radioanal. Nucl. Chem.-Articles* 179, 277–283
- Zhang, P.C., Sparks, D.L. (1989). Kinetics and mechanisms of molybdate adsorption/desorption at the goethite/water interface using pressure-jump relaxation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, p.1028-1034