

# FENOMENI DI CONTAMINAZIONE DA DISCARICHE MINERARIE E METALLURGICHE NEL DISTRETTO DELL'ANTIMONIO DEL SARRABUS-GERREI (SARDEGNA SUD-ORIENTALE): L'AREA DI SU SUERGIU-VILLASALTO.

E. Contini\*, S. Naitza<sup>(1)\*\*</sup>, S. Tocco\*\*, A. Garau\*\*\*, M. Buosi\*, R. Sarritzu\*

## Riassunto

*L'area di Su Suergiu-Villasalto comprende il complesso minerario/metallurgico più importante del distretto antimonifero del Sarrabus-Gerrei. Operativo per circa un secolo, il sito ha cessato ogni attività da quasi trenta anni. In esso rimangono tracce significative dei processi estrattivi e metallurgici passati sotto forma di grandi volumi di sterili minerari e di residui della metallurgia. Il piano di caratterizzazione eseguito da IGEA S.p.A. nel 2005 [1] ha evidenziato il grave stato di contaminazione della zona per metalloidi (Sb, As) e metalli pesanti, individuando nelle discariche della fonderia di antimonio (circa 12.000 m<sup>3</sup> di scorie metallurgiche, polveri di fonderia ed altri residui) il Centro di Pericolo di maggiore rilievo. In particolare l'azione di drenaggio del Rio Su Suergiu, il corso d'acqua che attraversa l'area mineraria, ha determinato più volte in passato e comporta tutt'ora la presa in carico di quantità significative di inquinanti, sia come elementi solidi a pezzatura variabile sia come specie in soluzione, trasportati verso valle nel bacino del Rio Sessini, affluente a sua volta del Flumendosa. Lo studio effettuato nell'ambito della collaborazione scientifica tra IGEA S.p.A. e il DIGITA ha permesso di valutare l'estensione delle fenomenologie contaminative a valle dell'area mineraria dismessa, e di verificare come gran parte del corso del Rio Su Suergiu/Sessini sia contraddistinto da accumuli di materiali provenienti dalle discariche, con contenuti molto elevati di Sb (1% in media). Le sei principali tipologie di residui metallurgici riconosciute negli accumuli presso la fonderia presentano contenuti elevatissimi (anche diverse decine di punti %) di Sb e molto rilevanti di As (fino a 0.6%); le polveri di fonderia si caratterizzano per gli elevati contenuti di Na, contribuendo a definire il carattere spiccatamente alcalino delle discariche. Le analisi mineralogiche e gli studi al microscopio ottico e al SEM hanno evidenziato la presenza, nei residui metallurgici, di composti ossidati dell'antimonio (kermesite, senarmontite, valentinite, mopungite), di Sb metallico e di leghe Sb-As e Sb-Fe. La capacità di rilascio di contaminanti dei materiali campionati negli alvei fluviali e nelle discariche è stata determinata, secondo quanto previsto dal D.Lgs 152/06, tramite test di cessione. Dai test effettuati emerge chiaramente il complessivo elevato potenziale inquinante di tutti i campioni, in particolare per quanto concerne il rilascio di Sb e As. Le analisi sulle acque del Rio Su Suergiu e del Rio Sessini confermano la capacità del sistema costituito dai due corsi d'acqua di trasportare in soluzione elevati contenuti dei due metalloidi per molti km a valle dell'area di Su Suergiu. Nel complesso, la mobilità di Sb e As appare in particolar modo determinata dalle condizioni di pH/Eh nelle discariche (pH alcalino, Eh ossidante in superficie) e nelle acque di trasporto (pH neutro/debolmente*

<sup>(1)</sup>Autore referente: snaitza@unica.it

\* IGEA S.p.A., Iglesias.

\*\* DIGITA – Dipartimento di Geoingegneria e Tecnologie Ambientali, Università di Cagliari.

\*\*\* Ingegnere, libero professionista, via S. Atzeni 63, Dolianova.

*alcalino, Eh debolmente riducente): queste condizioni limitano fortemente i fenomeni di adsorbimento e precipitazione, favorendo una maggiore permanenza in soluzione dei composti di Sb e As, estendendo ulteriormente la contaminazione verso valle. Nel complesso, lo studio evidenzia la necessità di interventi urgenti per il contenimento dei fenomeni riscontrati. I futuri piani operativi per la decontaminazione dell'area dovranno necessariamente considerare i processi e i fattori che determinano la mobilità ed il trasporto di Sb e As nel sistema complessivo discariche metallurgiche-aste fluviali.*

## **Abstract**

*CONTAMINATION FROM MINING AND METALLURGICAL DUMPS IN THE SARRABUS-GERREI ANTIMONY DISTRICT (SE SARDINIA): THE SU SUERGIU-VILLASALTO MINE AREA. The waste deposits of the historical antimony smelter related to the Su Suergiu-Villasalto abandoned mine area (SE Sardinia), include heaps of various smelting residues. They comprise many typologies of vacuolated slags, massive glassy slags, floss products, casting remains, deriving from various smelting processes and accumulated in place during different operating periods of the plant. The first screening of the area made by IGEA S.p.A. [1] pointed out the heavy Sb-As pollution potential of the smelter wastes, located upstream of the Rio Su Suergiu – Rio Sessini stream system, which drains the mining area and is tributary of the Flumendosa river, the most important in the region. Surveys of the streams and the Flumendosa river, performed during this study, confirmed that a consistent portion of the solids transported downstream have been extensively supplied by the smelter waste deposits; cm-dm-sized slag fragments and other smelting residues are widespread in stream sediments and have been identified in the Flumendosa river bed and floodplain up to 17 km far from Su Suergiu. In particular, slag fragments are strongly accumulated in meanders and river regulation structures (small dams, etc.), where the stream flow slows down, forming new heaps of potentially contaminant materials. Water analyses performed by IGEA S.p.A. confirmed the overall pollution of the river system, with high Sb and As contents in the Rio Su Suergiu-Rio Sessini waters. Chemical analyses on the six typologies of waste materials in the metallurgical dumps assessed very high Sb and As contents, up to several points percent, while mineralogical analyses (XRPD) and SEM studies recognised the presence of many antimony compounds, as oxides (senarmontite), hydroxides (mopungite), oxisulphides (kermesite), metallic Sb, and Sb-Fe and Sb-As alloys. No stibnite has been detected in the studied samples, and a definitely low sulphur activity in the waste deposit is testified by the sporadic occurrence of gypsum and by low  $SO_4^{2-}$  contents in drainage waters. Twenty-seven samples of contaminated stream sediments of the Rio Su Suergiu and Rio Sessini have been also analysed by ICP-MS, ICP-OES and AAS, revealing distinctly high antimony contents, with a peak value of 6.4% Sb. Samples collected in the upper Rio Sessini basin are mostly made from black shale and limestone fragments, and uncontaminated by industrial products, for which they have been considered representative of the local geochemical levels of the studied elements. In these samples, Sb and As contents are high, in comparison to common abundance in similar sedimentary rocks, in good agreement with a provenance from a strongly mineralized source area. The contamination potential of the collected samples has been evaluated from cession tests. Analyses of eluates coming from waste materials and Rio Su Suergiu/Rio Sessini stream sediments confirm that all the studied samples are capable to release heavy amounts of metalloids in waters. In particular, the more reactive products are the alkaline, Na- and Sb-rich foundry powders and their derivatives., accumulated in the upper part of the smelter wastes. Although a complete study on the chemical mobility of toxic elements, antimony and arsenic, in the Su Suergiu wastes and in the river system downstream is still in progress, the data from this study suggest that: 1) antimony, is present, in the*

*compounds identified in the studied systems, in three main oxidation states: Sb(0), Sb(III), Sb(V); 2) Sb mobility from the wastes is high under the alkaline and oxidising condition of the wastes surface, where antimony can be presumably mobilised as Sb(V) oxides/hydroxides, with very little adsorption by Fe hydroxides; 3) in the core of the wastes, under less alkaline, reducing condition, also the more toxic Sb(III) compounds are probably mobilised, and carried in solution by percolating waters; 4) the overall pH/Eh conditions of waters in the river system downstream favour the permanence in solution of Sb compounds for several km far from the pollution centres, up to the confluence with the Flumendosa river. All considered, the results of the study point out the urgency of a environmental rehabilitation of the Su Suergiu area.*