

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea in Scienze Geologiche

Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali

Relazione di Laurea

Analisi geochemica ed ambientale di sedimenti ed
acque del lago di Veovača (Vareš - Bosnia ed
Erzegovina)

Candidato:
Francesca Bulian

Relatore:
Prof. Enrico Dinelli

Indice

1. Introduzione.....	3
1.1 Descrizione del sito.....	4
1.2 Geologia e minerogenesi.....	5
1.3 Attività estrattiva.....	9
2. Materiali e metodi.....	11
3. Risultati.....	14
3.1 Acque superficiali.....	14
3.2 Materiale solido.....	15
4. Interpretazione dei risultati.....	17
4.1 Acque superficiali.....	17
4.2 Materiale solido.....	18
4.3 Stima del livello di inquinamento.....	21
5. Conclusione.....	23
Bibliografia.....	24
Appendici.....	25
Appendice 1.....	25
Appendice 2.....	26

1. Introduzione

L'estrazione di minerali, come pure altre attività industriali, spesso hanno un effetto negativo sull'ambiente circostante. Le operazioni dell'industria mineraria includono l'estrazione (*mining*), la lavorazione dei minerali (*mineral processing*) e l'estrazione metallurgica (*metallurgical extraction*). L'estrazione è la prima operazione che conduce allo sfruttamento delle risorse minerarie per scopi commerciali e industriali. I minerali di interesse vengono estratti a cielo aperto o in galleria. Segue la lavorazione e il trattamento dei materiali estratti per separare fisicamente le parti economicamente importanti (ad esempio separazione elettromagnetica, flottazione con schiuma, separazione gravitativa) e infine l'estrazione metallurgica che punta alla distruzione dei legami cristallografici tra i vari elementi con l'obiettivo di ricavare l'elemento o composto ricercato (Lottermoser, 2003).

Nelle cave a cielo aperto, durante l'estrazione da ossidi e solfuri degli elementi importanti per l'industria quali Fe, Cu, Pb, Zn, As, Sb e Sn vengono prodotte ingenti quantità di scarti che spesso vengono depositati nelle zone circostanti. Si tratta di roccia ridotta in polvere eterogenea fine sotto forma di sabbia, silt e argilla, composta da minerali residui dell'estrazione come metalli pesanti, acidi, metalloidi e spesso anche da sostanze chimiche usate per il trattamento della roccia. Proprio per questo motivo spesso questi residui presentano un problema. Questo materiale (*tailings*) viene di solito depositato sotto forma di impasti semiliquidi in bacini di decantazione artificiali chiusi da dighe costruite dallo stesso materiale e perciò sterili (Figura1).

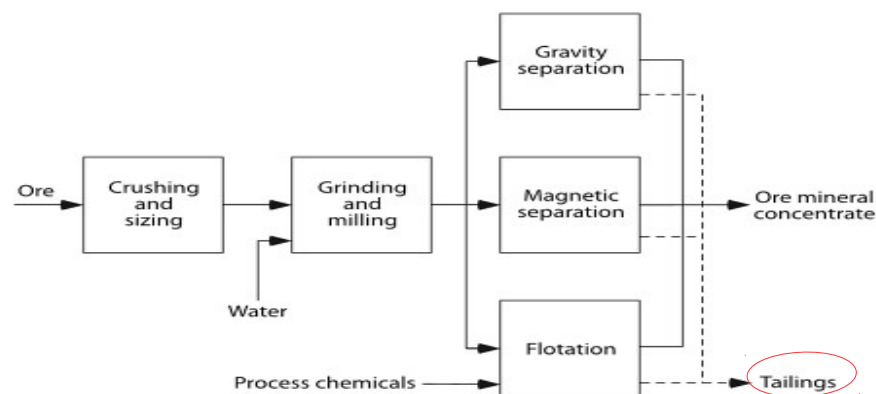


Figura 1: Diagramma di flusso semplificato che illustra la lavorazione dei minerali (Lottermoser, 2003; da Ripley, 1996).

Il lavoro svolto nella zona di Vareš, in particolare nella zona del lago di Veovača ha investigato diverse matrici ambientali (sedimenti, suoli, acque) per valutare le loro caratteristiche e la loro qualità. Nella zona è stata presente in passato attività estrattiva e di lavorazione dei minerali estratti, da qui la necessità di questo studio esplorativo. Il lavoro svolto si divide in tre fasi: campionamento, svolto in quattro giorni passati in campagna; analisi dei campioni raccolti e interpretazione dei risultati. Sono state campionate acque e sedimenti in punti interni al lago, altri in corrispondenza delle sue sponde e punti lungo la diga. Sul materiale solido sono state svolte analisi di spettrometria di fluorescenza a raggi X, mentre sulle acque sono state applicate tecniche di spettrometria di assorbimento atomico (AAS), spettrometria di emissione al plasma induttivamente accoppiato (ICP-AES) e cromatografia ionica oltre che a misure di parametri chimico-fisici in campo. Sono stati poi valutati i risultati, attraverso il confronto con banche dati di riferimento ed elaborazioni

statistiche e grafiche.

Si tratta di uno studio preliminare effettuato su un piccolo numero di campioni e perciò solo indicativo e non in grado di fornire risposte definitive sulla condizione ambientale dell'area. Tuttavia queste prime informazioni consentono di delineare un quadro nel quale future indagini potranno approfondire aspetti e problemi critici per la qualità ambientale.

1.1 Descrizione del sito

L'area della Bosnia ed Erzegovina si trova nella parte centrale del sistema montuoso delle Dinaridi. La miniera di ferro a cielo aperto di Vareš si trova in prossimità dell'omonima cittadina situata nella Bosnia centrale. Ubicata a 45 km a nord di Sarajevo e a 77km a est di Zenica è situata nella valle del fiume Stavnja nell'area del monte Zvijezda ad una quota di 829 metri sopra il livello del mare. Ad est di Vareš si trova il luogo di smaltimento delle scorie della cava, cioè il bacino del lago di Veovača (Figure 2, 3).



Figura 2: Immagine satellitare dell'area di Vareš con evidente cava a cielo aperto a ovest, mentre ad est della cittadina è indicato il lago di Veovača.



Figura 3: Immagine satellitare del lago di Veovača e della diga costruita per trattenere i rifiuti minerali.

1.2 Geologia e minerogenesi

L'evoluzione geodinamica dell'area mediterranea è stata caratterizzata fondamentalmente dall'interazione tra due placche, Africana ed Europea, iniziata nel Mesozoico ed ancora oggi in atto e che ha portato alla strutturazione delle catene alpina ed appenninica.

Per inquadrare la geologia della zona mineraria di Vareš è necessario partire dalla geologia del massiccio montuoso nel quale è situata la cittadina, cioè le Dinaridi.

La provincia metallogenica delle Dinaridi fa parte del sistema orogenetico Alpino-Himalayano, ed è collegata all'apertura e seguente chiusura dell'oceano della Tetide che esisteva durante il Mesozoico inizio Paleogene fra due supercontinenti - Euroasia o il suo frammento Moesiano a nord e Africa o frammento Apuliano (Adria) a sud (Figura 4). La mega unità di Tisza, un piccolo blocco continentale, posizionato tra le Dinaridi e i Carpazi, è invece connesso con il margine sud euroasiatico (Dercourt et al., 1986).

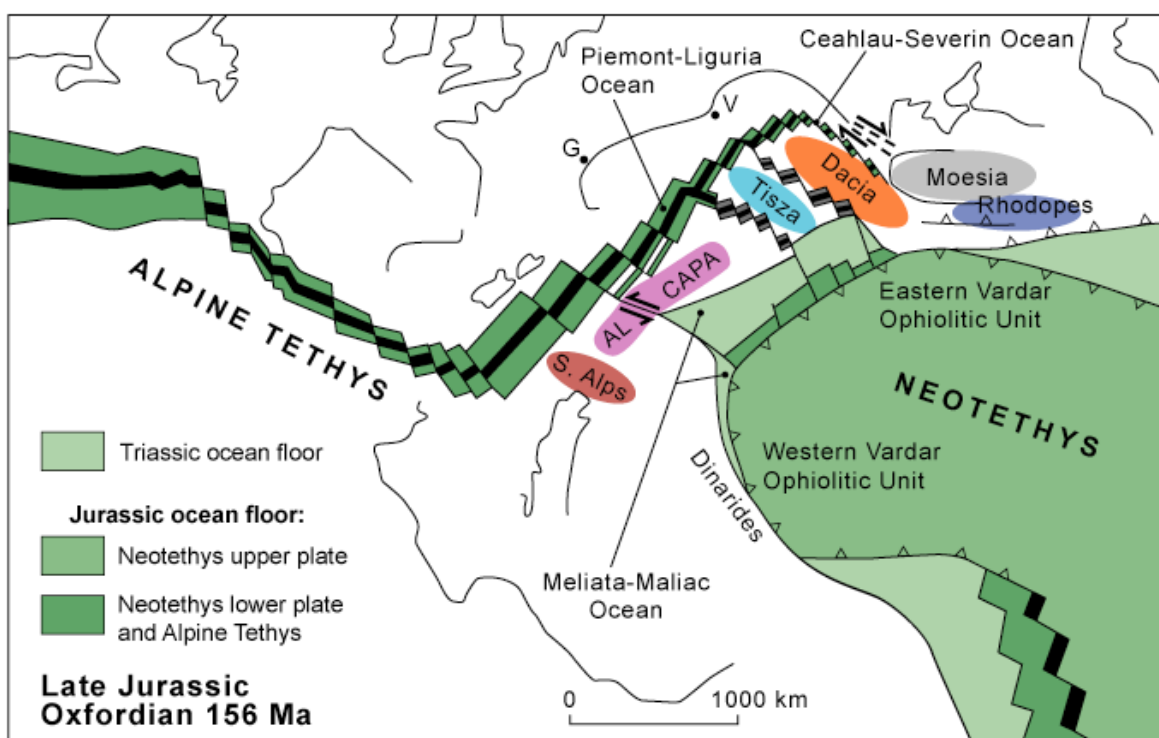


Figura 4: Apertura dell'oceano Ligure-Piemontese (Tetide alpina) che porta alla separazione di Adria e Tisza dal margine europeo; Contemporaneamente l'oceano Triassico Meliata-Maliac viene subdotto sotto al margine giurassico (future unità ofiolitiche di Vardar). Infine verranno obdotte sul margine di Adria le future Dinaridi e la mega unità di Dacia (Schmid et al., 2008).

La geologia delle Dinaridi è descritta dal Ciclo Alpino di Wilson. Si tratta di un sistema interconnesso di catene, di pieghe, sovrascorrimenti e di bacini di avanpaese e retroarco ad esse associati. Ciascuna delle fasi crea depositi minerari caratteristici collegati ad un ambiente geologico specifico. Le principali fasi del ciclo sono:

- Primo rifting Permiano intra-continentale: depositi idrotermali di siderite, barite e polisolfati, depositi sedimentari epigenetici di uranio, tipo red-bed, depositi di rame tipo sabkha e depositi di barite;
- Rifting avanzato Triassico: abbondanza di depositi SEDEX (*Sedimentary exhalative deposits* - depositi minerari stratificati formati grazie al rilascio di fluidi idrotermali interstiziali in un *reservoir* d'acqua, di solito un oceano) e depositi idrotermali con ferro, polisolfati, mercurio e barite;
- Oceanizzazione Giurassica: apertura della Tetide, sviluppo di cromite, asbesto, talco e

depositi di magnesite;

d) Subduzione Cretacica: durante la fase di chiusura della Tetide, collocamento delle ofioliti nel melange tettonico;

e) Collisione Paleogenica;

f) Post-collisione Neogenica ed estensione seguita da collasso dell'orogene (Palinkaš et al., 2008).

La maggior parte delle Dinaridi centrali è caratterizzata da una regolare distribuzione di unità tettonostratigrafiche del Mesozoico-Paleogene sviluppatesi durante l'orogenesi Alpina nelle parti dinariche della Tetide. Andando da sud-ovest a nord-est, dalla microplacca adriatica al bacino Pannonico, troviamo quattro unità originatesi in diversi ambienti della Tetide: a) la piattaforma carbonatica delle Dinaridi (all'esterno); b) Flysch bosniaco: rocce sedimentarie clastiche di margine passivo; c) Zona ofiolitica; d) Zona Vardar: formazioni del margine continentale attivo con unità sedimentarie, ignee e metamorfiche (Pamić & Jurković, 1997).

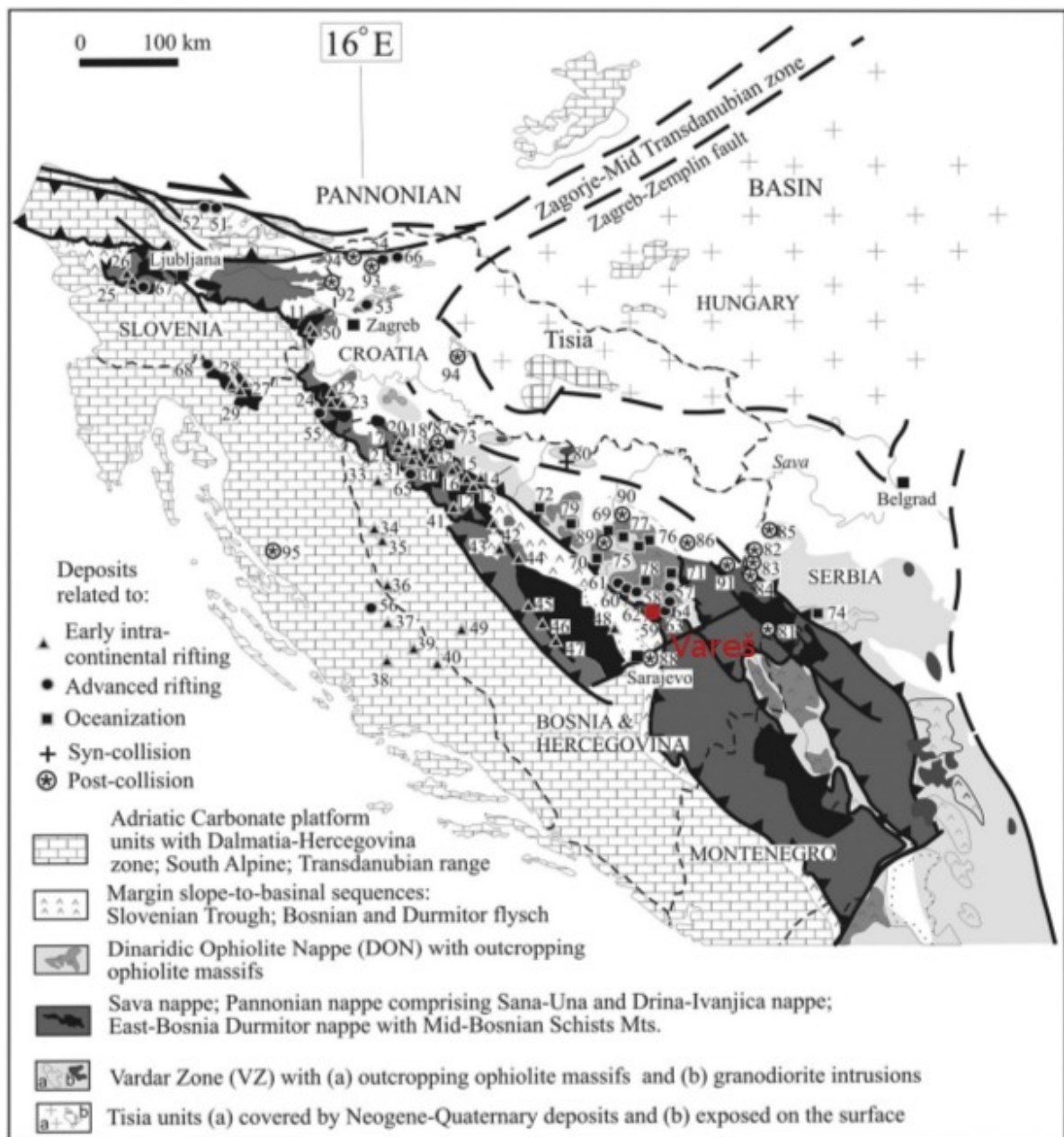


Figura 5: Schema geologico strutturale delle Dinaridi con i relativi depositi minerali, in rosso la cava di Vareš (Tomljenović, 2002).

Vareš si trova nelle Dinaridi centrali nell'unità tettonostratigrafica delle ofioliti generatasi durante il rifting avanzato Triassico (Figura 5). Tre principali sistemi di piani di sovrascorrimenti e ricoprimenti (nappe) possono essere distinti. Le zone più antiche sono gli accavallamenti secondari di Pannonia-Golija-Korab e Durmitor-Korabi, i quali si sono collocati sul margine adriatico durante il tardo Giurassico/inizio Cretaceo, dopo la subduzione della falda ofiolitica. L'incorporazione finale di tutte le falde ebbe luogo durante la principale fase di deformazione compressiva delle Dinaridi durante l'Eocene che diede come risultato la loro strutturazione finale (Kober, 1924).

Il distretto metallogenico di Vareš fa parte della Durmitor nappe. All'inizio dell'orogenesi alpina la zona di Vareš era sommersa e rappresentava un bacino di sedimentazione. Il magmatismo di rifting avanzato ha prodotto spilliti, basalti ofiolitici intercalati a rocce sedimentarie del Ladinico. I depositi relativi al magmatismo includono depositi di cinabro, ossidi di manganese, depositi di barite monomineralica e depositi di ematite e siderite (Pamić, 1984).

I depositi sono distribuiti lungo una fascia sigmoidale curva (Figura 6), larga dai 2 ai 5 km e lunga 25km che si estende dall'area Srednje-Draževici a sud fino alla zona di Vareš-Boroica a nord-ovest (Pamić, 1984). La mineralizzazione forma parte della sequenza Anisico-Ladinica e presenta una distinta zonazione verticale, che riflette un graduale cambiamento nelle condizioni redox nell'ambiente deposizionale. La sequenza inizia con scisti bituminosi intercalati a pirite e solfuri metallici di base, ricoperti da barite e siderite, deposti in condizioni riducenti. Sopra segue un calcare clastico ed oolitico e subito sopra uno scisto ematitico, deposti in ambiente ossidante. I minerali più abbondanti sono la siderite, l'ematite arricchita in magnesio, la barite, la pirite, la galena, la marcasite, la calcopirite e la galena (Figura 7). I prodotti del magmatismo di rifting avanzato sono situati nel basamento della piattaforma carbonatica crescente del Mesozoico, e invasi dallo slab in subduzione di crosta oceanica, durante la collisione e chiusura dell'oceano della Neotetide alla fine del Giurassico, inizio Cretaceo. La loro posizione odierna è nella melange, una mescolanza caotica, priva di stratificazione, di litologie complesse, sviluppatasi durante il collocamento delle ofioliti.

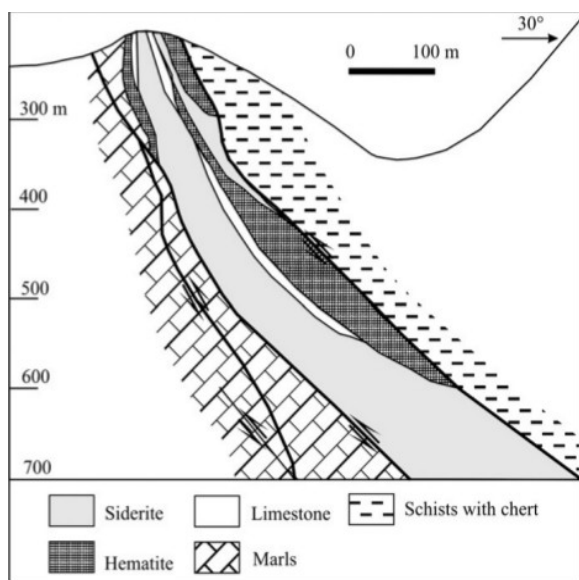


Figura 6: Sezione dei depositi nella zona di Vareš (Palinšek et al., 2008; da Janković, 1967).



Figura 7: Immagine della cava con evidenti depositi di barite e siderite con colorazioni differenti.

Un ambiente geodinamico di rifting è spesso sede di processi idrotermali nei quali c'è un'interazione tra l'acqua e la roccia o magma. La maggior parte dei metalli di importanza

economica sono presenti come oligoelementi all'interno di un fuso o di un ammasso roccioso, e quindi possono essere liberati da processi idrotermali. Il trasporto di soluzioni idrotermali di solito richiede un sale o altre specie solubili che possano formare un complesso solubile. Questi complessi facilitano il trasporto di metalli all'interno di soluzioni acquose. Fonti di soluzioni idrotermali sono acqua di mare e acque meteoriche che circolano attraverso roccia fratturata, salamoie e fluidi metamorfici creati da disidratazione di minerali idrati durante il metamorfismo. Depositi di minerali sono di solito classificati per processi di formazione del minerale. I depositi SEDEX, che letteralmente significa "sedimentario esalativi" sono una classe di deposito minerario formato sul fondo del mare per l'esalazione di salamoie in acqua di mare, provocando la precipitazione chimica dei minerali quando la salamoia si raffredda (Emsbo & Morrow, 2005).

Il processo della genesi minerale di un deposito SEDEX è varia, a seconda del tipo di minerali. La fonte dei metalli sono i sedimenti che trasportano ioni metallici intrappolati all'interno di minerali argillosi e fillosilicati, cioè sono elettro-chimicamente adsorbiti alle loro superfici. Durante la diagenesi, la successione sedimentaria disidrata in risposta a calore e pressione, liberando una salamoia che porta gli ioni metallici all'interno della soluzione. I depositi SEDEX possono essere formati da fluidi magmatici di camere magmatiche e fluidi idrotermali generati dal calore di una camera magmatica intrusa in sedimenti saturi. I depositi SEDEX Pb-Zn-Ag sono ospitati da sedimenti marini dei bacini di rift. I depositi mostrano poca continuità spaziale, temporale o genetica con le rocce ignee. Essi hanno geometrie tabulari o stratiformi e sono localizzati in sottobacini minori controllati da faglie in prossimità dei margini dei bacini principali (Emsbo, 2009).

La formazione dei depositi SEDEX avviene in bacini sedimentari generati da rifting. Anche se il rifting può avvenire anche in altri regimi tettonici come nei sistemi di rift intracratonici collassati, margini epicratonici passivi e retroarchi distali, i bacini di SEDEX sono sempre accomunati da un'architettura simile. L'analisi dei depositi ospitati in sedimenti esalativi ha dimostrato una relazione tra i depositi SEDEX e l'architettura del bacino. Questa relazione consiste del fatto che i depositi SEDEX avvengono in bacini estensionali delimitati da faglie, in bacini epicontinentali di primo ordine e bacini intracratonici con dimensioni che superano anche i 100 km. I bacini di primo ordine contengono bacini di secondo ordine controllati strutturalmente da graben che non superano i 10 km. Quest'ultimi hanno delle strutture caratterizzate da improvvisi cambiamenti nelle facies sedimentarie e da occasionali brecce e flussi detritici. Le faglie sono servite da conduttori di fluido che hanno indirizzato le brine idrotermali dagli strati profondi verso il fondo marino e hanno portato alla formazione dei depositi. Infine sono presenti anche i bacini di terzo ordine, questi alla scala di qualche km e rappresentano i cali batimetrici che rappresentano delle zone euxiniche, di bassa energia dove si depositano in abbondanza argilliti ricche di pirite e materia organica assieme a lutiti. Proprio questi bacini di terzo ordine rappresentano l'ambiente chimico e batimetrico ideale per l'accumulo di brine metallifere dense che reagiscono con l'H₂S di origine locale per formare minerali di solfuro che formeranno i giacimenti minerari (Emsbo, 2008).

L'evoluzione stratigrafica dei bacini di rift che ospitano i depositi SEDEX può essere suddivisa in due fasi:

1. La fase di rift caratterizzata dall'accumularsi di un accumulo spesso dai 4 ai 15 km di sedimenti continentali clastici come conglomerati, arenarie, torbiditi con, in molti casi, successioni vulcaniche subordinate;
2. La subsidenza termica dei margini dei bacini (conseguenza naturale di una fase tardiva di qualunque bacino di rift) causa una migrazione verso terra dei margini del bacino e la deposizione di sedimenti di piattaforma interna. Questi depositi di piattaforma sono nella maggior parte carbonati e argilliti fini (Emsbo, 2008).

La mineralizzazione dei depositi SEDEX di Vareš deriva dalle esalazioni del fondo marino della depressione della Tetide creata dal rifting del Triassico. Sono presenti delle cave di basalto in prossimità di questi depositi di melange, che mettono allo scoperto le lave a pillow del Triassico medio, peperini e breccie ialoclastiche formatesi dall'intrusione di lava basaltica nei sedimenti oceanici non consolidati. L'interazione fra il basalto e i sedimenti saturi d'acqua ha prodotto prevalentemente un'alterazione cloritica del basalto e precipitazione di calcite idrotermale nei canali alimentatori di lava. La calcite è associata a siderite, clorite, zeolite e in minor parte all'epidoto (Strmic-Palinkas et al. 2010).

1.3 Attività estrattiva

La Bosnia centrale è un centro per la metallurgia, lavorazione del ferro, fusione ed estrazione di minerali.

In questa regione è stato lavorato e fuso il ferro fin dalle epoche più antiche, ma è solo con l'arrivo degli Austriaci che questa attività è stata sfruttata economicamente. All'apice della produzione austriaca, nel 1913, erano state scavate 219.131 tonnellate di materiale, quasi 100 volte di più che 100 anni prima. Un cambiamento ancora più radicale è avvenuto nel secondo dopoguerra quando la Jugoslavia aumentò drasticamente lo scavo di minerali, ad esempio nel 1975 sono stati estratti 3 milioni di tonnellate di materia prima. Prima dell'ultima guerra, nel 1991, Vareš era un importante centro economico dando lavoro a 1180 minatori. La costruzione della cava e fonderia di Vareš ebbe inizio nel 1891, e operò fino al 1991 sotto il nome di *Željezara D.O.O. Vareš* (Figura 8).



Figura 8: Foto della miniera abbandonata di Vareš, nello sfondo si vede la struttura a gradoni della miniera, mentre in primo piano è presente una parte della vecchia infrastruttura estrattiva.

Tre giacimenti di Fe: Smreka, Droškovac e Brezik sono situati nella municipalità di Vareš. Le riserve dei tre giacimenti erano, secondo le stime del 1991, approssimativamente di 169 milioni di tonnellate. Oltre al Fe contenuto negli abbondanti depositi di ematite e siderite, sono presenti anche altri elementi come Cu, Pb, Zn, As, Sb e Sn.

La miniera di piombo, zinco e barite a cielo aperto di Veovača è situata a circa 10 km dalla cittadina. La mineralizzazione dei solfuri è associata agli strati baritici ed ha genesi sia

sedimentaria che vulcanica. Invece la mineralizzazione Pb-Zn è associata con i depositi di Fe nell'area di Dražkovac. Assieme ai minerali principali come la galena, sfalerite e barite sono associati altri minerali come pirite, marcasite, antimonite, cinabro, quarzo, limonite e altri (Alijagić & Šajn, 2006). Più di 20 anni fa la miniera a cielo aperto di Veovača è stata abbandonata ed i metalli nelle scorie rimanenti dai processi estrattivi hanno causato delle infiltrazioni che hanno alterato la qualità ambientale dell'area circostante e del fiume Stavnja.

2. Materiali e metodi

La zona campionata rappresentava un bacino di decantazione di materiale residuo delle lavorazioni, essenzialmente flottazione, che avveniva nel vicino impianto. Si tratta di *tailings*, che rappresentano un misto di acqua e roccia ridotta in polvere fine che dagli impianti vicini venivano convogliati nel fondovalle sbarrato per contenere il materiale di risulta.

Oltre all'aspetto chimico che verrà investigato, si segnala anche lo stato della diga, che presenta profondi solchi di incisione che potrebbero minarne la stabilità (Figura 9). La diga non ospita nessun tipo di vegetazione, ed è di conseguenza profondamente solcata dall'erosione che mette in evidenza un livello più cementato sottostante la superficie. Un eventuale cedimento di quest'ultima porterebbe l'acqua e il sedimento nel piccolo corso d'acqua subito sottostante alla diga con conseguenze ambientali non indifferenti. Ed è proprio per questo motivo che ci interessa valutare la quantità di metalli pesanti potenzialmente tossici, vedere la loro mobilità in acqua e l'impatto che possono avere sul sedimento. Abbiamo voluto verificare se i sedimenti delle sponde sono composizionalmente uguali a quelli della diga.



Figura 9: Immagine della diga; da notare i profondi solchi erosivi e l'assenza di vegetazione.

Sono stati prelevati 4 campioni di acqua al centro del lago (Figura 10 c) e 2 del sedimento disturbato all'interfaccia acqua-sedimento (Figura 10 d) del fondale usando una benna. Prelevare ulteriori campioni dal fondo del lago non è stato possibile a causa del folto tappeto algale presente sul fondo.

Sono stati contestualmente raccolti campioni di suolo dalle sponde del lago e su tutta la lunghezza della diga (Figura 9) con una trivella manuale portatile recuperando un totale di 14 campioni da 0- 10 e 80-100 cm di profondità (Figura 10 a, b).

In campagna sono state misurate la temperatura, il pH e l'alcalinità totale dell'acqua del lago. In laboratorio, per i campioni di acqua sono state svolte altre analisi per completare la caratterizzazione.

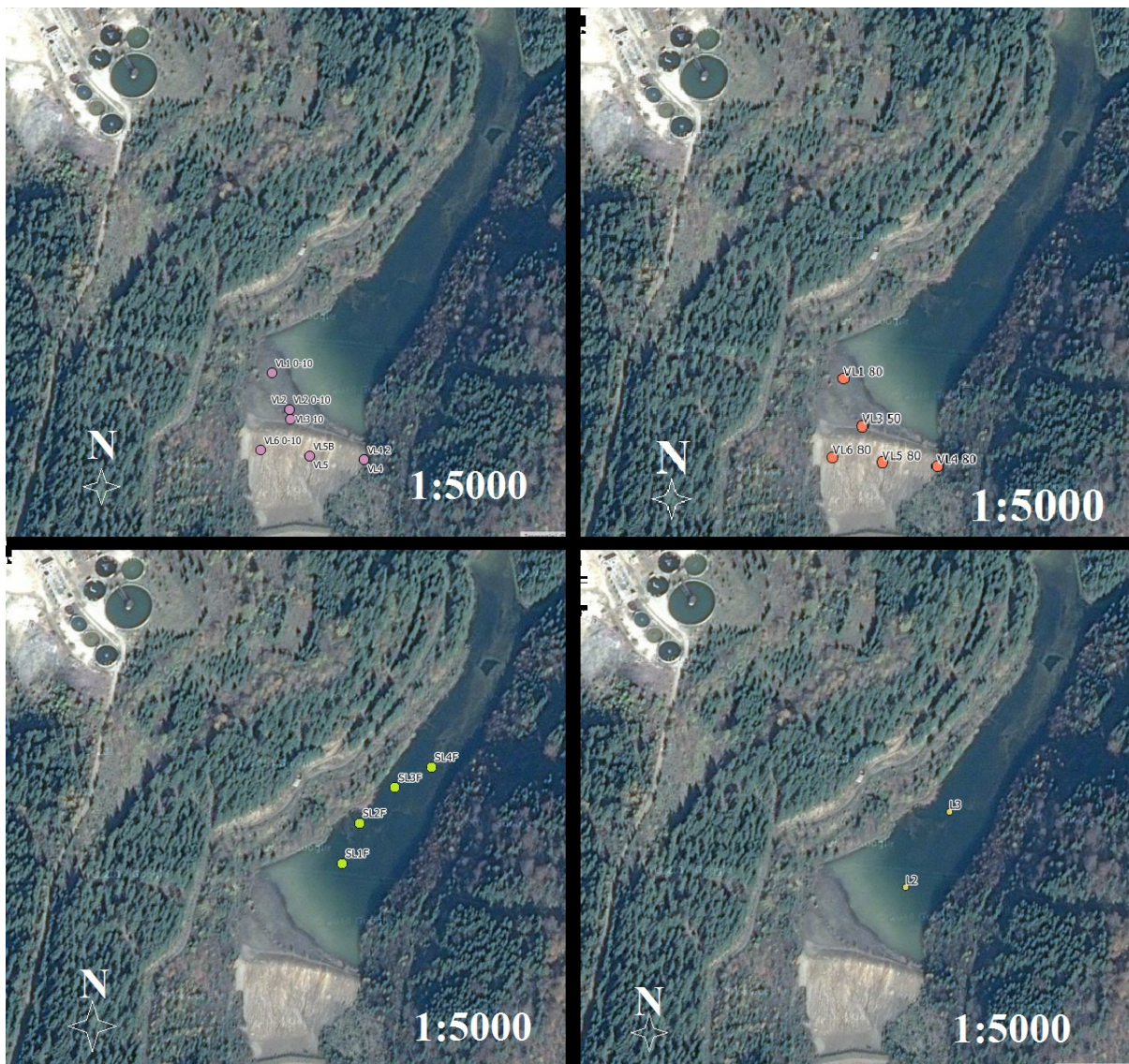


Figura 10 a,b,c,d: Rappresentazione delle immagini satellitari del lago di Veovača con i campioni superficiali di suolo e sedimenti in a), la distribuzione dei sedimenti profondi in b), e in c) e d) rispettivamente i campioni di acqua e quelli di sedimenti lacustre.

Il primo metodo usato per l'analisi è basato sulla determinazione simultanea di specie anioniche mediante cromatografia ionica. Questa tecnica si basa sulla separazione degli analiti mediante una colonna di scambio in base alla loro affinità per la fase stazionaria. Il principio di funzionamento consiste nel far passare la soluzione in esame attraverso una colonna contenente una resina capace di separare le varie specie ioniche. Il riconoscimento degli analiti, rivelati mediante conduttimetro in linea, viene effettuato confrontando il tempo di ritenzione dei picchi del campione con il tempo di ritenzione di soluzioni di riferimento. La concentrazione viene determinata confrontando l'area del picco con la curva di taratura dell'analita costruita mediante una serie di soluzioni di riferimento a diverse concentrazioni. In questo modo abbiamo ottenuto le concentrazioni degli ioni F^{-1} , Cl^{-1} , NO_2^{-2} , PO_4^{-2} e SO_4^{-2} .

I cationi principali (Ca, Mg, Na, K, a livello di mg/l) sono stati dosati tramite spettrometria di assorbimento atomico (AAS) la quale è basata sull'esame dell'assorbimento di una radiazione elettromagnetica dopo che questa passa in un mezzo in cui il campione è presente come atomi o ioni monoatomici. Per ottenere delle analisi quantitative, è stato necessario analizzare contestualmente degli standard di riferimento, cioè campioni a

concentrazione nota per costruire opportune rette di calibrazione.

Per la quantificazione di Mn e Cu, Fe, Zn, Ni, Cd e Cr è stato utilizzato uno spettrometro in emissione al plasma induttivamente accoppiato che consente di raggiungere limiti di quantificazione dell'ordine dei µg/l.

Le analisi sui solidi sono state precedute da una fase di preparazione che è consistita nell'essiccamento e nella polverizzazione per omogeneizzarli e potere preparare pasticche di polvere pressata con supporto in acido borico. In questo modo è stato possibile svolgere le misure con di XRF (fluorescenza a raggi X). Questa analisi consente di individuare gli elementi chimici costitutivi di un campione, grazie all'analisi della radiazione X da essi emessa (fluorescenza X caratteristica) in seguito ad eccitazione atomica con opportuna energia. Infine si è voluta vedere anche la quantità di volatili dei campioni prima pesandoli e poi seccandoli in forno ad una temperatura di 950° per poi pesarli nuovamente e confrontare i due pesi ottenuti.

Per l'elaborazione dei dati sono stati utilizzati *Libre Office Calc 4.3.3.2* e *software GCDkit 3.00*. Le mappe delle distribuzioni dei campioni sono state invece create con *Quantum Gis 8.2*.

3. Risultati

3.1 Acque superficiali

La composizione chimica dei campioni d'acqua del lago Veovača è riportata in Tabella 1.

Tabella 1: Il pH, la conduttività, la temperatura, le specie ioniche e i metalli misurati nei 4 campioni di acqua superficiale del lago di Veovača.

	SL1F	SL2F	SL3F	SL4F
pH	8	8	8	8
Cond (mS)	349	351	346	346
temp	15	15	15	14
mg/l				
Na ⁺	3	3	3	5
K ⁺	3	3	3	3
Ca ²⁺	62	70	64	66
Mg ²⁺	9	9	9	9
HCO ₃ ⁻	218	218	215	213
CO ₃ ⁻²	<1	1.50	<1	<1
F ⁻	<1	<1	<1	<1
Cl ⁻	1.7	1.6	1.6	1.6
NO ₃ ⁻	<1	<1	<1	<1
PO ₄ ³⁻	<1	<1	<1	<1
SO ₄ ²⁻	41	40	39	39
µg/l				
Cd	<1	<1	<1	<1
Co	<1	<1	<1	<1
Cr	<1	<1	2.57	<1
Cu	<1	<1	<1	<1
Ni	17	20	12	18
V	16	15	14	15
Zn	37	27	13	14
Al	37	46	33	40
Fe	56	59	42	56
Mn	33	29	15	10

Alcuni risultati sulle acque superficiali sono stati ottenuti direttamente in campagna (pH, T, conduttività elettrica e i solfati) e sono state completate in laboratorio. Il pH dei quattro campioni prelevati è abbastanza omogeneo attorno al valore di 8, valore leggermente basico e comunque comune per acque dolci. La conduttività elettrica, indicatore del contenuto in sali disciolti, è piuttosto omogenea intorno a 350µS/cm, valori non troppo elevati.

Le specie ioniche rinvenute nella composizione dei campioni d'acqua sono principalmente l'HCO₃⁻, Ca²⁺ e il SO₄²⁻. Altri ioni ritrovati, anche se in minori quantità sono Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Cl⁻. CO₃²⁻, F⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, sono risultati in tutti i campioni inferiori al limite di rilevanza tranne che per CO₃²⁻ nel campione SL2F(1,5 mg/l). Le concentrazioni di HCO₃⁻ sono comprese tra 220-215 mg/l, mentre la concentrazione di Ca²⁺ non supera i 70 mg/l. La quantità di SO₄²⁺ è costante intorno a 40 mg/l.

Le specie metalliche, espresse in ppb più abbondanti sono Fe, Al, Zn e Mn. Le loro concentrazioni medie europee nelle acque dolci, secondo il database del *Forum of European Geological Surveys (FOREGS)* risultano rispettivamente 67 µg/l, 17.7 µg/l, 2.68 µg/l e 15.9 µg/l. I valori ottenuti dai campioni mostrano valori di Fe e Mn confrontabili mentre Al e Zn risultano superiori ai riferimenti considerati. Anche i contenuti di Ni (media 1.91 µg/l) e V

(media 0.46 µg/l) sono abbastanza elevati e sopra la media europea per acque dolci.

3.2 Materiale solido

La composizione chimica dei campioni di sedimenti lacustri di suoli e del materiale costituente la diga è riportata in Tabella 2.

Tabella 2: Tabella che riporta la composizione chimica dei campioni solidi raccolti. Per ogni campione è riportato anche il tipo di campione, la posizione e la profondità di campionamento.

sample	L2	L3	VL1 80	VL1 0-10	VL2	VL2 0-10	VL3 10	VL3 50	VL4 0-10	VL4 2	VL4 80	VL5 0,10	VL5 80	VL5B	VL6 0-10	VL6 80	Media
origin	lake	lake	soil	soil	soil	soil	soil	soil	soil dam	soil dam	soil dam	soil dam	soil dam	soil dam	soil dam	soil dam	GEMAS
prov	surface	surface	bottom	top	bottom	top	top	bottom	top	top	bottom	top	bottom	top	top	bottom	Bosnia
long	288350	288400	288267	288267	288285	288285	288285	288285	288364	288364	288364	288305	288305	288305	288252	288252	
lat	4890490	4890570	4890479	4890479	4890439	4890439	4890428	4890428	4890382	4890382	4890382	4890388	4890388	4890388	4890396	4890396	
depth		0,0	0,0	0,8	0,1	0,8	0,1	0,1	0,5	0,1	0,2	0,8	0,1	0,8	0,0	0,1	0,8
	wt%																
SiO ₂	43,30	49,26	52,46	50,47	51,63	53,77	50,63	46,40	46,57	47,63	51,91	51,49	48,56	50,07	59,49	52,30	62,18
TiO ₂	0,35	0,31	0,06	0,25	0,14	0,19	0,26	0,16	0,20	0,21	0,37	0,05	0,05	0,05	0,35	0,13	0,76
Al ₂ O ₃	13,28	13,16	8,82	11,30	9,57	10,17	11,03	9,04	10,21	9,76	12,93	6,13	5,86	6,86	11,43	7,76	12,06
Fe ₂ O ₃	2,58	2,61	1,59	2,83	2,30	2,25	2,80	4,01	4,15	3,98	6,19	1,43	1,68	0,80	3,61	2,82	5,12
MnO	0,14	0,14	0,09	0,17	0,13	0,14	0,15	0,11	0,25	0,24	0,23	0,05	0,01	0,01	0,17	0,01	0,13
MgO	2,94	3,29	2,36	3,31	3,24	3,29	3,14	2,49	5,96	6,01	4,24	2,06	0,79	0,80	2,67	0,88	1,50
CaO	9,07	4,56	2,83	7,04	3,86	3,98	7,39	3,19	7,99	7,88	4,93	2,30	3,03	2,07	2,57	3,14	0,97
Na ₂ O	0,23	0,24	0,31	0,26	0,27	0,20	0,27	0,33	0,22	0,22	0,22	0,34	0,23	0,26	0,49	0,20	0,80
K ₂ O	3,25	3,03	2,06	2,51	2,12	2,26	2,49	1,99	2,12	2,07	2,59	1,46	1,63	1,86	2,35	2,18	1,79
P ₂ O ₅	0,09	0,09	0,05	0,08	0,06	0,08	0,09	0,06	0,07	0,07	0,09	0,04	0,07	0,03	0,08	0,07	0,18
BaO	5,63	8,85	16,41	8,09	12,81	11,72	8,38	10,53	7,24	6,76	3,35	20,79	20,04	20,00	4,37	11,20	/
SO ₃	4,78	5,12	7,66	4,70	6,83	5,47	5,55	9,66	4,85	4,60	3,91	8,80	10,99	10,21	4,32	9,97	/
ZnO	0,20	0,16	0,46	0,32	0,55	0,05	0,37	1,07	0,30	0,31	0,29	0,21	0,06	0,11	1,68	0,03	/
PbO	0,41	0,36	0,38	0,45	0,52	0,26	0,48	1,23	0,51	0,47	0,55	0,49	0,43	0,87	0,84	0,81	/
LOI	13,73	8,82	4,46	8,22	5,97	6,18	6,96	9,70	9,36	9,78	8,19	4,53	6,84	6,10	5,57	8,60	10,71
	ppm																
As	108	99	108	109	153	84	140	360	172	206	154	188	218	285	230	313	9,0
Ce	67	68	69	55	66	61	55	67	53	58	63	63	57	83	58	61	31
Co	6	5	<2	5	4	3	5	11	7	5	12	<2	<2	<2	6	3	16
Cr	113	97	23	55	38	30	43	77	32	29	64	<2	3	2	61	28	36
Cs	41	59	90	41	67	51	39	74	33	31	27	94	108	126	28	50	1
Cu	131	105	71	110	106	52	116	270	113	103	124	77	120	33	169	114	27
La	39	47	52	39	41	34	38	56	27	41	44	54	50	60	30	38	15
Mo	2	3	2	2	3	<2	2	8	3	2	5	2	<2	5	4	4	<1
Nb	13	14	10	11	12	11	12	10	10	10	11	10	8	11	11	10	1
Nd	75	102	148	99	149	126	97	136	85	97	80	200	182	192	69	118	/
Ni	28	25	8	<1	12	9	14	25	14	13	24	4	2	0	14	6	42
Rb	91	80	67	69	73	59	72	123	61	58	69	57	55	103	89	80	16
Sm	4	4	4	4	5	4	4	8	5	5	6	5	6	3	4	6	/
Sn	6	6	<2	2	<2	6	14	4	<2	3	3	11	<2	9	9	8	1
Sr	1950	280	4240	2660	3910	3800	2550	3220	2150	1990	1220	5330	5300	5460	1290	2910	18
Th	51	57	73	61	91	47	65	204	63	57	53	99	80	170	84	105	4
V	282	383	632	338	525	450	344	480	301	269	194	801	767	837	203	444	30
W	3	6	5	3	5	5	6	10	3	4	7	5	5	5	7	5	<1
Zr	226	301	395	314	389	387	314	353	277	256	229	483	473	491	255	333	3

I composti più abbondanti nei campioni di materiale solido espressi in percentuale in peso sono SiO₂, il quale in alcuni casi supera anche il 50%, seguono il BaO e Al₂O₃ che rappresentano rispettivamente di media il 15% e il 10%. I campioni contengono anche quantità importanti di componenti volatili: LOI (*loss on ignition*), raggiunge in media l'8%. Altri composti abbondanti sono SO₃, che raggiunge valori del 7% ed infine il CaO che sfiora il 9% anche se con una certa variabilità. In quantità discrete è il K₂O, in concentrazioni comprese tra 2 e 3%. Tutti i campioni contengono quantità importanti di PbO e ZnO, il primo varia tra 0,3 e 1,2%, mentre il secondo è compreso tra 0,03% e 1,7%.

Per quanto riguarda i metalli lo Sr è quello più abbondante superando anche un valore di 5000 ppm; seguono il V (valori compresi tra 300 e 800 ppm) e Zr (220-490 ppm). Altri metalli relativamente abbondanti sono As, Ce, Cu, Nd, Rb e Th. In quantità non trascurabili che raggiungono anche 100 ppm sono presenti il Cs e il La. La quantità di Cr è molto variabile, variando tra valori minori di 2 ppm e 110 ppm. Inferiori sono le concentrazioni di Nb, Ni, Sm, Sn e W, con valori da 0 a 30 ppm. Gli elementi presenti in minime quantità sono Co e Mo che non superano mai i 10 ppm.

4. Interpretazione dei risultati

4.1 Acque superficiali

Le acque campionate, classificate utilizzando il diagramma di Langelier-Ludwig (Figura 11), risultano avere composizione bicarbonato alcalino terrosa, comune per acque superficiali. Si differenzia leggermente, pur rimanendo sempre dello stesso tipo, il campione SL2F il quale presenta un valore più elevato di $\text{Na}^+ + \text{K}^+$.

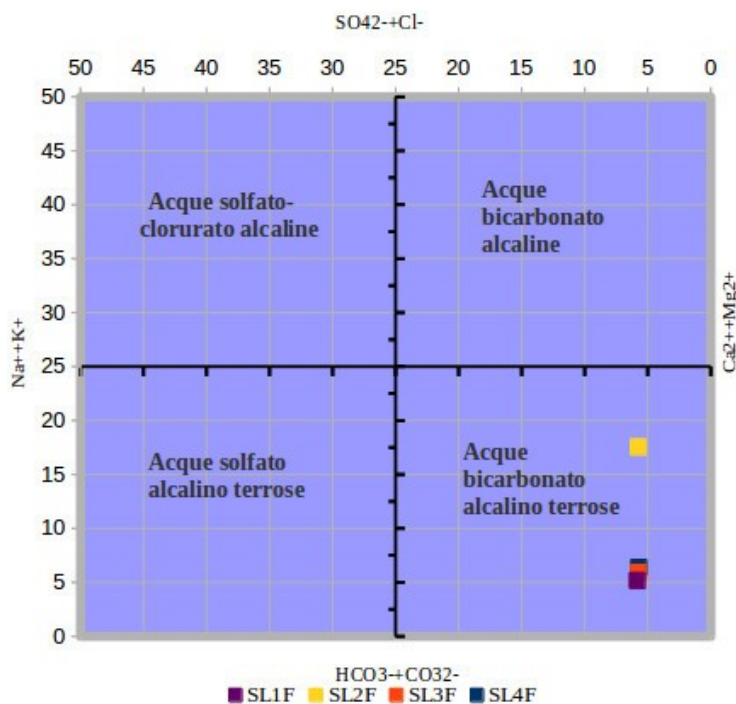


Figura 11: Il diagramma di Langelier-Ludwig per la classificazione delle acque superficiali con i 4 campioni d'acqua del lago di Veovača dove le specie ioniche sono rappresentate in meq/l.

Nel complesso le acque hanno bassa conduttività elettrica, indice di limitata mineralizzazione. La concentrazione di SO_4^{2-} , che potrebbero derivare dall'ossidazione di solfuri e dalla dissoluzione di solfati, non sono elevatissime, suggerendo che l'interazione con il materiale di scarto delle lavorazioni minerarie è ridotta. I valori di pH non sono favorevoli alla mobilità di metalli in soluzione che per questo risultano confrontabili con riferimenti di acque superficiali europee. Nel complesso quindi le acque non sembrano essere influenzate in maniera significativa dalla presenza del materiale di scarto delle lavorazioni minerarie, almeno per quello che riguarda la chimica principale e gli elementi considerati. I valori relativamente elevati potrebbero derivare dalla parziale ossidazione di sfalerite (ZnS).

4.2 Materiale solido

Una delle peculiarità di tutti i campioni solidi è l'alta concentrazione di BaO, si sono investigate le sue relazioni con le concentrazioni di SO₃. La figura 13 riporta un grafico di confronto tra i due elementi che evidenzia anche l'andamento lineare derivato dall'unione di punti teorici dei due composti calcolati assumendo una barite (BaSO₄) stechiometrica presente in proporzioni variabili. I campioni in maggioranza si dispongono vicino o in corrispondenza di questo riferimento, solo alcuni campioni mostrano un eccesso di zolfo che potrebbe essere legato ad altre fasi. Spesso S è associato a rocce ignee nelle quali mineralizza sottoforma di solfuro metallico. Questi composti sono in molti casi minerali importanti per l'industria mineraria (*ore minerals*) come la sfalerite ZnS, la pirite FeS₂ e la galena PbS. Inoltre, nelle operazioni minerarie di estrazione dei minerali, fusione e lisciviazione durante la loro lavorazione molte volte viene usato l'H₂SO₄.

Dalla disposizione di Figura 12 si ricava che la quantità massima di barite presente nei campioni raggiunge il 20% osservati in alcuni campioni raccolti sul corpo della diga.

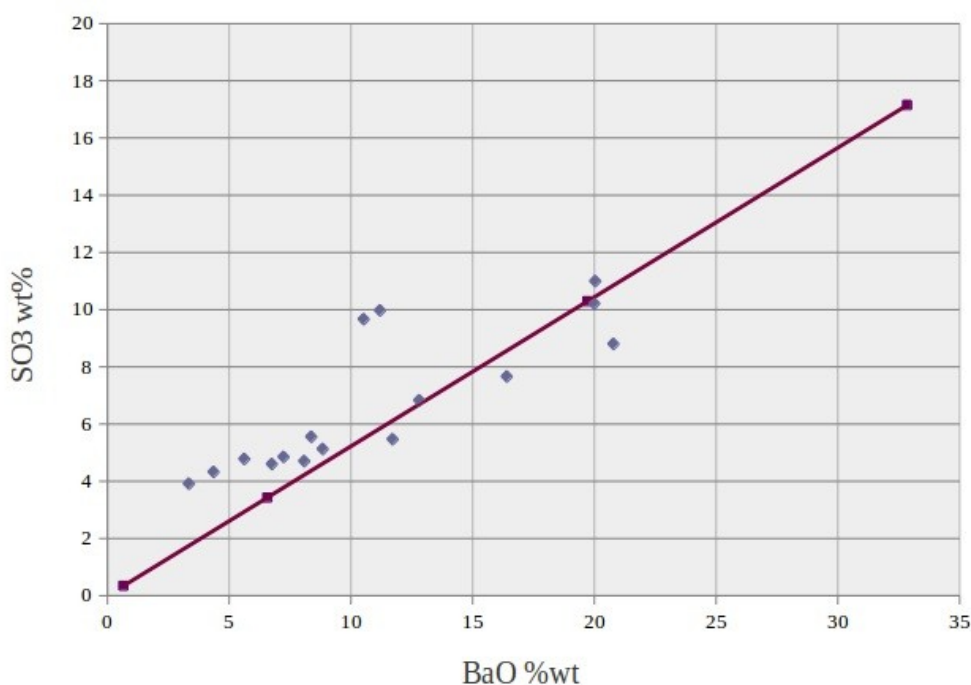


Figura 12: Grafico che riporta le concentrazioni di BaO e SO₃ (punti blu), mentre la retta rappresenta l'unione di punti teorici dei due composti calcolati partendo da una barite (BaSO₄) stechiometrica presente in proporzioni variabili.

Il BaO non mostra evidenti correlazioni positive con altri elementi maggiori (Appendice 1), se non qualche accenno di legame positivo con SiO₂ e Na₂O.

Il materiale solido include anche una componente silicatica importante come testimoniato dalla Figura 13a e 13b, che suggerisce come i sedimenti del lago siano leggermente più arricchiti in Al₂O₃, legati ad una componente allumosilicatica più concentrata nei sedimenti lacustri. A Al₂O₃ si correlano altri elementi come TiO₂, MnO, K₂O e Fe₂O₃ (Appendice 2) a confermare ulteriormente il controllo importante con la componente argillosa del sedimento.

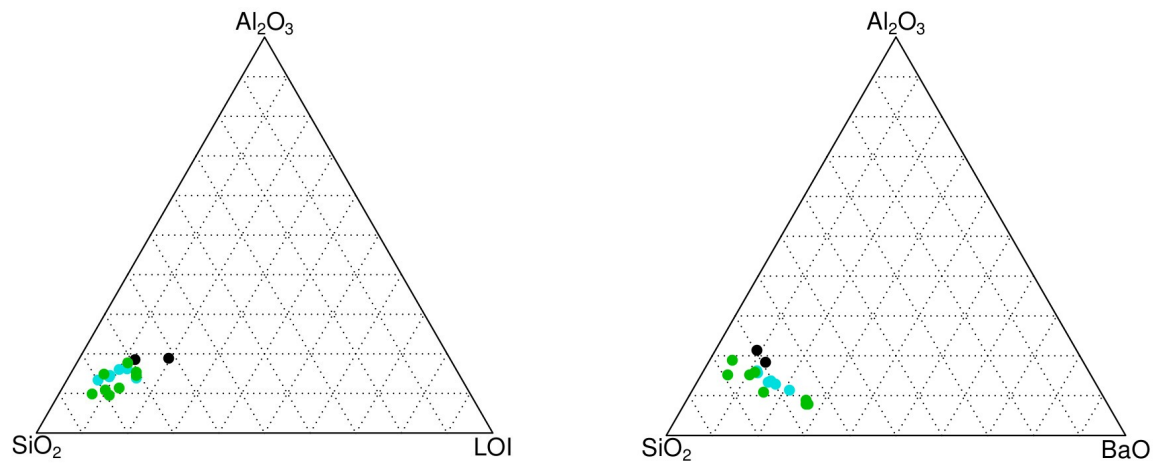


Figura 13 a, b: Diagrammi triangolari le concentrazioni degli elementi principali espressi in %wt di tutti i campioni;
 •: sedimenti del lago, •: sponde del lago, •: sedimenti della diga.

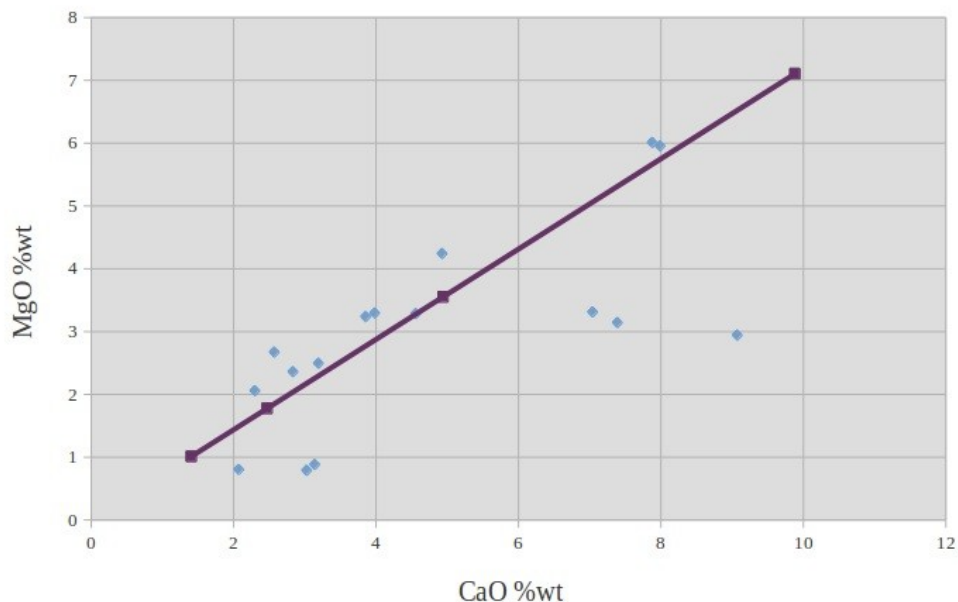


Figura 14: Nel grafico sono plottate le concentrazioni di MgO e CaO (punti blu), mentre la retta rappresenta l'unione di punti teorici dei due composti calcolati assumendo una dolomia ($MgCa(CO_3)_2$) stechiometrica presente in proporzioni variabili.

Il calcio è il quinto elemento più abbondante nella crosta terrestre, deriva nella maggior parte da calcite e dolomite il che giustifica anche la sua abbondanza nei sedimenti. Nel suolo analizzato la sua concentrazione varia da un massimo del 9% a un minimo del 3%. Si nota anche un rapporto di proporzionalità fra CaO e MgO. Per verificare la provenienza di questi composti e se essa fosse dovuta alla presenza di dolomia si è visto il rapporto tra Ca e Mg in essa. Si tratta di un rapporto 3:2 il quale è stato confrontato con lo stesso nei campioni prelevati (Figura 14). Alcuni valori si discostano dalla retta di riferimento, più arricchiti in CaO.

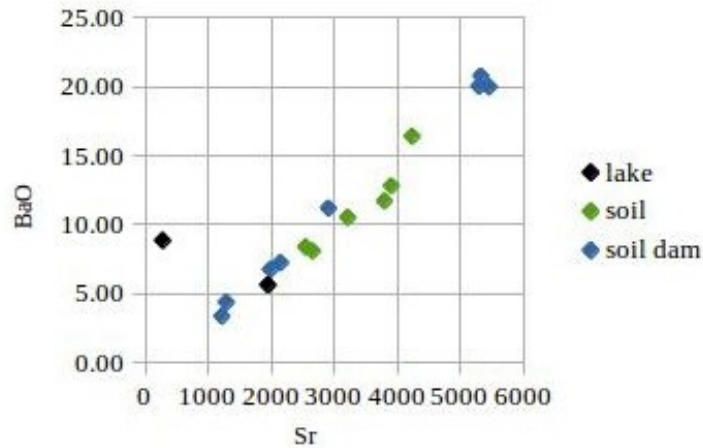


Figura 15: Relazione tra BaO (% in peso dell'ossido) e Sr (ppm).

I materiali solidi sono particolarmente arricchiti in Sr, che mostra una buona correlazione con il contenuto di BaO (Figura 15). La correlazione non sorprende viste le significative somiglianze dal punto di vista geochemico tra i due elementi, ed è confermata da dati di letteratura (Barbieri et al., 1984), che mostrano marcati arricchimenti nelle bariti di origine idrotermale. I 3 campioni, raccolti sul corpo della diga, più ricchi in barite sono anche quelli che mostrano le maggiori concentrazioni di Sr.

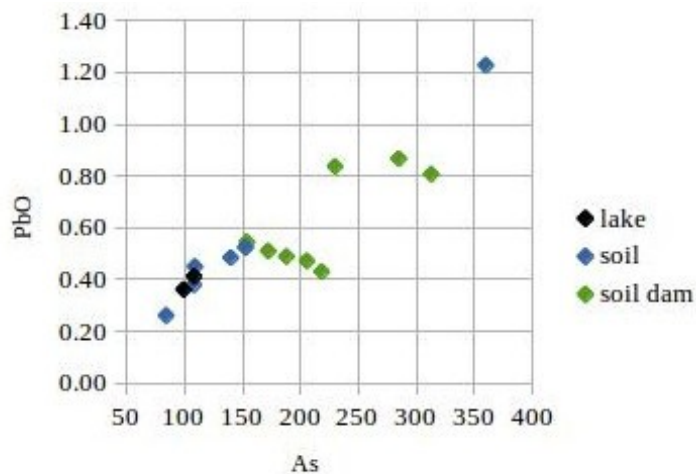


Figura 16: Rappresentazione della proporzionalità diretta fra As (ppm) e PbO (%wt).

Un elemento arricchito nei materiali campionati rispetto ai riferimenti bosniaci è rappresentato dall'As. L'As può trovarsi come impurità in altri minerali o dare origine a solfuri propri in contesto minerario. La correlazione tra As e PbO è buona (Figura 16), i sedimenti lacustri sembrano avere concentrazioni relativamente più basse rispetto a quelle della diga che sono invece mediamente più elevati.

In generale i sedimenti, i suoli ed il materiale costituente la diga hanno composizioni molto simili, con leggere differenze probabilmente presenti anche se non è possibile identificare andamenti chiaramente distinti per il basso numero di campioni. Ugualmente, non è possibile identificare ripartizioni preferenziali tra i livelli superficiali e quelli profondi. Il basso numero di campioni e la variabilità evidenziano comportamenti irregolari.

4.3 Stima del livello d'inquinamento

Lo studio sulla qualità di suolo e sedimenti, per quello che riguarda la composizione chimica è molto importante perché essi possono avere conseguenze negative sia sulla salute umana che sull'ambiente (Likuku et al., 2013). Se un metallo sarà mobile o meno è una caratteristica che dipende dalle proprietà del suolo. Per uno studio della contaminazione ambientale della zona di Vareš e Veovača, è importante cercare di stabilire a che livello arriva l'impatto delle sostanze contaminanti nel suolo e sedimento studiato. Maggiormente si è voluto valutare l'arricchimento in As, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn visto che presenti in alte percentuali in peso. Nello studio di campioni potenzialmente contaminati da metalli pesanti è necessario che le concentrazioni riscontrate vengano messe a confronto con quelle di un materiale non contaminato di riferimento che può rispecchiare le caratteristiche del materiale stesso. Il grado di inquinamento si valuta poi come l'arricchimento in metalli del campione rispetto al materiale di riferimento (Abraham & Parker, 2008).

Il primo passo da fare è quello di stabilire la concentrazione dei metalli di nostro interesse in un materiale di riferimento. In questo caso come riferimento sono stati usati i valori ottenuti dalla GEMAS (Cartografia Geochimica dei Suoli Agricoli), è stata fatta la mediana dei valori delle concentrazioni dei metalli di interesse.

Un metodo per stabilire ciò è la valutazione *Geoaccumulation index* (I_{geo}) (Müller, 1969). Il metodo si basa sulla valutazione del livello di inquinamento dei metalli grazie a sette classi che si basano su un valore crescente dell'Indice. Esso viene calcolato con la seguente equazione:

$$I_{geo} = \log_2 Cc/1.5Cr$$

dove Cc rappresenta la concentrazione del metallo nel campione, mentre Cr la concentrazione dello stesso di riferimento; il fattore 1.5 viene introdotto per minimizzare l'effetto delle possibili variazioni dei valori di riferimento che possono essere attribuiti alle variazioni litologiche nei sedimenti (Stoffers et al. 1986).

Per vedere il grado di contaminazione da parte dei metalli va seguita una tabella con 7 classi di qualità del sedimento (Tabella 3).

Tabella 3: La tabella classificativa con i range di valori e le rispettive classi con descrizione dell' I_{geo} .

Range di valori	Classe	Descrizione
$I_{geo} > 5$	6	estremamente contaminato
$4 < I_{geo} \leq 5$	5	da fortemente a estremamente contaminato
$3 < I_{geo} \leq 4$	4	fortemente contaminato
$2 < I_{geo} \leq 3$	3	da moderatamente a fortemente contaminato
$1 < I_{geo} \leq 2$	2	moderatamente contaminato
$0 < I_{geo} \leq 1$	1	da non contaminato a moderatamente contaminato
$I_{geo} = 0$	0	non contaminato

Tabella 4: Riportati in tabella i valori delle concentrazioni medie dei metalli nei campioni e nel sedimento di riferimento delle tre zone di campionamento (lago, suolo sponde e diga) con i rispettivi valori dell'I_{geo} e della classe.

ppm	Cr	Campioni lago			Campioni suolo			Campioni diga		
		Cc	Igeo	Classe	Cc	Igeo	Classe	Cc	Igeo	Classe
As	11.5	103.80	2.6	3	124.50	2.9	3	212.02	3.6	4
Ba	352	64805.48	6.9	6	99609.50	7.6	6	82554.18	7.3	6
Co	16.5	5.40	0	0	4.60	0	0	5.50	0	0
Cr	102	105.05	0	0	40.55	0	0	29.30	0	0
Cu	23	117.75	1.8	2	107.75	1.6	2	113.35	1.7	2
Ni	49	26.35	0	0	11.90	0	0	9.35	0	0
Pb	24.5	3107.23	6.4	6	3754.07	6.7	6	4241.02	6.9	6
V	95.5	332.10	1.2	2	465.15	1.7	2	372.60	1.4	2
Zn	92	1761.22	3.7	4	4029.84	4.9	5	2460.35	4.2	5

Si è voluto calcolare il valore del *Geoaccumulation index* separatamente per i tre tipi di campione (suoli delle sponde del lago, sedimento lacustre e materiale costituente la diga) per confrontare, in questo modo il livello di contaminazione delle tre zone (Tabella 4). Le concentrazioni di Co, Cr e Ni non hanno nessun impatto sul sedimento avendo un valore che rientra nella media dei suoli superficiali della Bosnia e di conseguenza, con un valore pari a 0 del Igeo indicano assenza di contaminazione legata a questi elementi. Per quanto riguarda il Cu e il V essi rendono il suolo moderatamente contaminato in tutte e tre i tipi. L'arsenico contribuisce anch'esso in maniera importante ad impoverire la qualità complessiva dei materiali, ma in maniera diversa tra le tre tipologie. I campioni rappresentativi del corpo della diga presentano valori di As più elevati (Igeo pari a 4) rispetto agli altri tipi (Igeo pari a 3). Anche lo Zn, presente in ingenti quantità, influenza la qualità del sedimento. Esso rende il sedimento lacustre fortemente contaminato, mentre i restanti campioni subiscono un impatto un po' più forte essendo da fortemente a estremamente contaminati. Le elevatissime concentrazioni di Ba e Pb rendono tutti i campioni estremamente contaminati.

5. Conclusioni

Questo studio preliminare nella zona del lago di Veovača, sia pure basato su un numero limitato di campioni, ha fornito risultati interessanti e indicative delle problematiche più significative.

Una delle matrici investigate, le acque non mostrano particolari alterazioni, almeno per quello che riguarda gli elementi investigati. Conduttività elettrica, pH e composizione principale non sono particolarmente strane. Sono leggermente superiori rispetto alla media delle acque superficiali europee le concentrazioni di Al, Zn, V e Ni.

I sedimenti sono ricchi di BaO, componente del minerale estratto e lavorato nell'area. Sono ugualmente elevate le concentrazioni di Pb e Zn, associati alla mineralizzazione. Sono elevati rispetto a possibili riferimenti nazionali anche le concentrazioni di As e Cu.

Nella zona di discarica del lago di Veovača il fatto che desta maggior preoccupazione è sicuramente la precaria condizione della diga e l'alto grado di ruscellamento che la affligge disturbandone la stabilità. Come è visibile in figura (Figura 17), è preoccupante il fatto che il sistema lago-diga non è isolato dall'ambiente circostante, ma interagisce con esso. L'acqua del lago evapora e si infila anche nelle acque sotterranee, mentre le acque piovane erodono la diga e portano il suo sedimento (si tratta sempre di scorie) nel fiume sottostante.

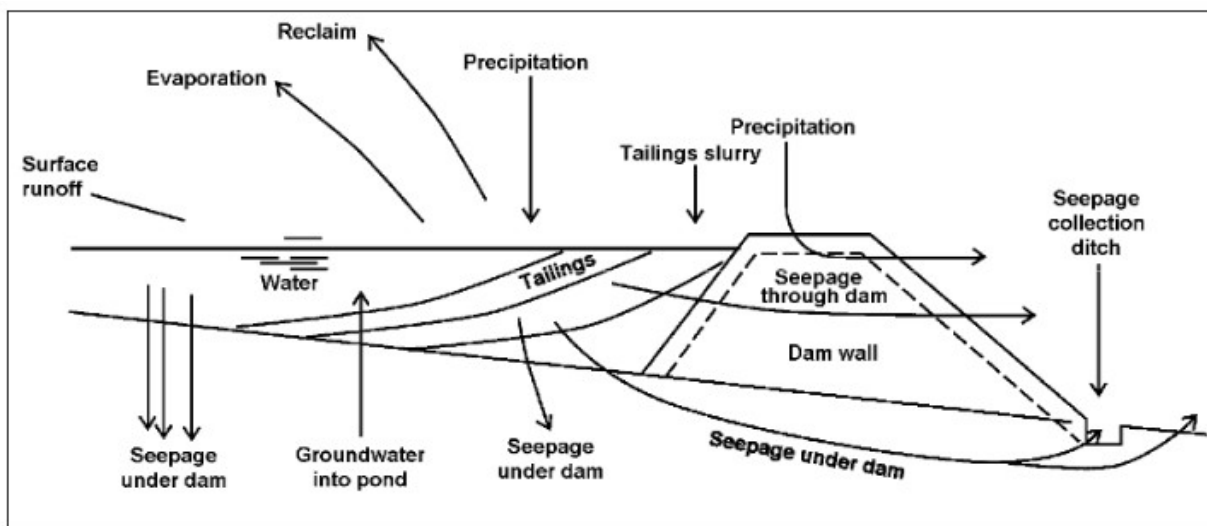


Figura 17: Schema della diga e dell' ciclo dell'acqua (ICOLD, 1996).

Il primo passo da fare per la manutenzione di quest'area sarebbe quello di rinforzare la diga per evitare il suo cedimento e così evitare che sostanze tossiche come As, Pb, Zn contaminino i territori a valle.

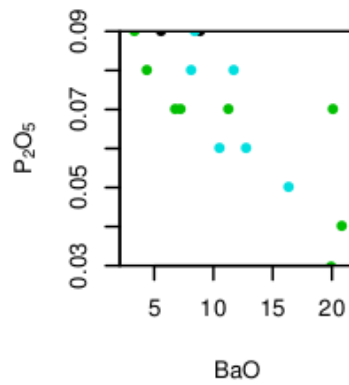
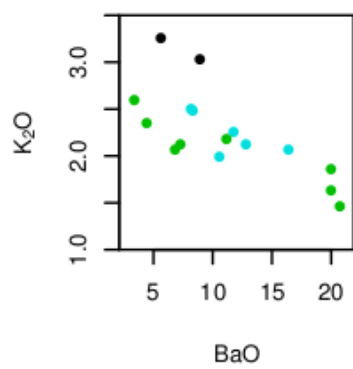
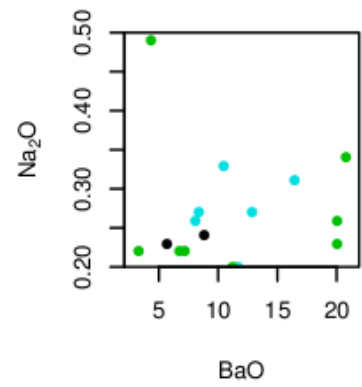
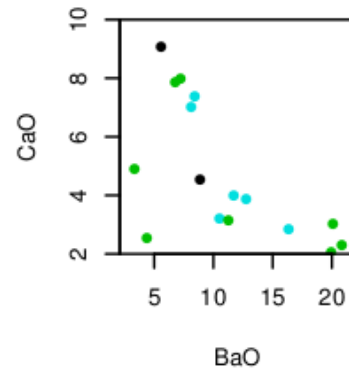
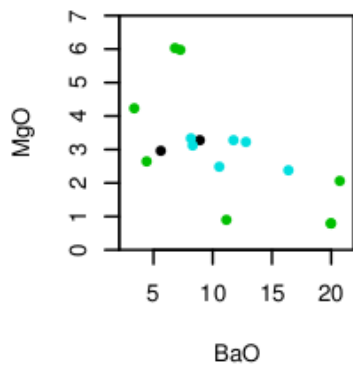
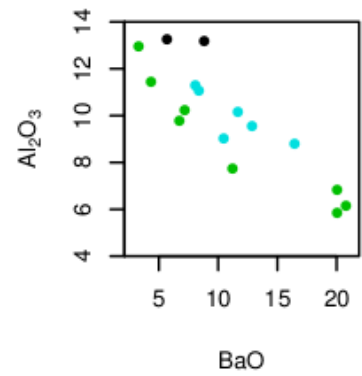
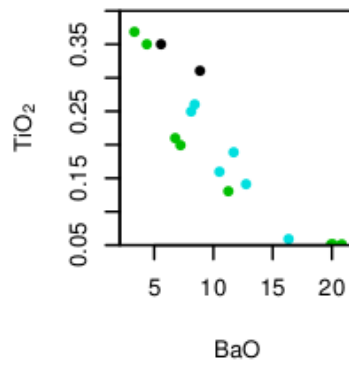
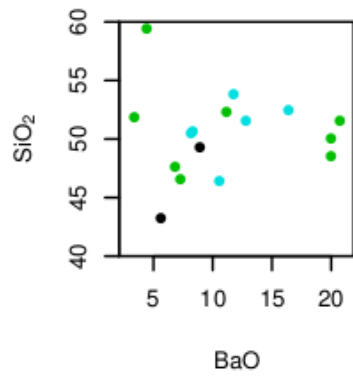
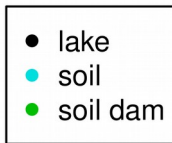
Bibliografija

- Abraham G.M.S., Parker R.J., 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring Assessment* 136: 227–238.
- Alijagić J., Šajn R., 2006. Influence of ironworks on distribution of chemical elements in Bosnia and Herzegovina and Slovenia. *Geologija* 49: 123–132.
- Barbieri M., Masi U., Tolomeo L., 1984. Strontium geochemical evidence for the origin of the barite deposits from Sardinia, Italy. *Economic Geology*, 79 (6):1360–1365.
- Dercourt J., Zonenshain L.P., Ricou L.-E., Kazmin V.G., Le Pichon X., Knipper A.L., Grandjacquet C., Sbertshikov I.M., Geyssant J., Lepvrier C., Pechersky D.H., Boulin J., Sibuet J.C., Savostin L.A., Sorokhtin O., Westphal M., Bazhenov M.L., Lauer J.P., Biju-Duval B., 1986. Geological evolution of the Tethys belt from the Atlantic to Permian since Lias. *Tectonophysics* 123: 241–315.
- Emsbo P., Morrow J.R., 2005. Links between Devonian basin architecture and gold mineralization, north-central Nevada: An undervalued tectonic control. *Geological Society of American Abstracts with Programs*, 37: 418.
- Emsbo P., 2008. Metalliferous organic-rich black shales: Are exhalative hydrothermal processes fundamental to their genesis? *International Geological Congress, Abstracts, Resumes* 33, Abstract 1324230.
- Emsbo P., 2009. Geologic criteria for the assessment of sedimentary exhalative (Sedex) Zn-Pb-Ag deposits. *U.S. Geological Survey Open-File Report 2009–1209*, 21 p.
- International Commission on Large Dams. Committee on Mine and Industrial Tailings Dams, 1996. A guide to tailings dams and impoundments: Design, construction, use and rehabilitation = Guide des barrages et retenues de stériles: Conception, construction, exploitation et réhabilitation; Paris: Commission Internationale des Grands Barrages, Bulletin (International Commission on Large Dams), 106 p.
- Likuku A.S., Mmolawa K.B., Gaboutloeloe G.K., 2013. Assessment of heavy metal enrichment and degree of contamination around the copper-nickel mine in the Selebi Phikwe Region, Eastern Botswana. *Environment and Ecology Research* 1(2): 32–40.
- Lottermoser B.G., 2003. *Mine wastes: Characterization, treatment and environmental Impacts*, Springer, New York, pp. 3–6.
- Kober F., 1924. *Geologic der zentralen Balkanhalbinsel. Die Kriegschauplatze geol.dargestellt*, Verl. Gebruder Borntracger, Berlin, 198 p.
- Müller G., 1969. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geojournal* 2:108–118.
- Palinkaš L.A., Borojević Šoštarić S., Strmić Palinkaš S., 2008. Metallogeny of the Northwestern and Central Dinarides and Southern Tisia. *Ore Geology Reviews* 34: 501–520.
- Pamić J., 1984. Triassic magmatism of the Dinarides in Yugoslavia. *Tectonophysics* 226: 503–518.
- Pamić J., Jurković I., 1997. Alpine magmatic-metallogenic formations of the Northwestern and Central Dinarides. *Rudarsko-geološko-naftni Zbornik* 9: 1–9.
- Schmid M.S., Bernoulli D., Fügenschuh B., Matenco L., Schefer S., Schuster R., Tischler M., Ustaszewski K., 2008. The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: Correlation and evolution of tectonic units. *Swiss Journal of Geosciences* 101: 139–183.
- Stoffers P., Glasby G.P., Wilson C.J., Davis K.R., Watter P., 1986. Heavy metal pollution in Wellington Harbour. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research* 20: 495–512.
- Strmic-Palinkas S., Palinkas L.A., Kolar-Jurkovsek T., Hrvatovic H., 2010. Thermal processes in Triassic SEDEX ore deposit Vares and adjacent pile of pillow lavas, Central Bosnia and Herzegovina. *XIX Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association, Thessaloniki (Greece)*.

Appendici

Appendice 1: relazione tra BaO e SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, FeO.

Legenda



Appendice 2: relazione tra Al_2O_3 e TiO_2 , MnO , K_2O , Fe_2O_3 , MgO , P_2O_5 .

Legenda

