

Edison Spa

Sede Legale
Foro Buonaparte, 31
20121 Milano
Tel. +39 02 0222.1



Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio
del Mare – Direzione Generale Valutazioni Ambientali

PEC: **E.prot DVA - 2014 - 0005529 del 03/03/2014**

Spett.le

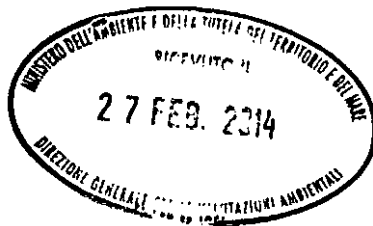
Ministero dell'Ambiente e della Tutela del
Territorio e del Mare
Direzione Generale Valutazioni Ambientali
Via C. Colombo, 44
00147 Roma
nia@pec.minambiente.it

e p.c.

ISPRA

Servizio Interdipartimentale per l'indirizzo, il
coordinamento ed il controllo delle attività
ispettive

Via V. Brancati, 48
00147 Roma
protocollo.ispra@ispra.legalmail.it



ARPAT

Area Vasta Centro
Via Ponte alle Mosse, 211
50144 Firenze

Servizio Sub provinciale di Piombino
Località Montegemoli
Via Adige, 12
57025 Piombino (LI)
arp.at.protocollo@postacert.toscana.it

Milano, 26 Febbraio 2014

Rif: ASEE/Gct3 VS-PU- 389

**OGGETTO: Autorizzazione Integrata Ambientale centrale Edison di
Piombino (LI) decreto DVA-DEC-2010-0000500 del 06/08/2010 – Richiesta di
modifica non sostanziale relativa agli scarichi idrici.**

La centrale, localizzata internamente all'area dello stabilimento siderurgico Lucchini S.p.A, ha due centrali produttive, denominate "CET 2" e "CET3", l'ultima delle quali è stata in servizio fino a giugno del 2013 e successivamente messa in stato di conservazione, com'è tutt'ora.

Il titolo autorizzativo all'esercizio della centrale è costituito dall'A.I.A. DVA-DIC-2010-0000500 del 6 agosto 2010.

Tra gli adempimenti che il predetto titolo autorizzativo prescrive vi è, per quanto è qui di interesse, l'onere di effettuare controlli sugli scarichi idrici della centrale, di natura e con periodicità diversa a seconda della tipologia di scarico.

Al riguardo, pare opportuno ricordare che:

a) gli scarichi idrici della centrale confluiscono in un collettore (c.d. Fogna 5 che recapita nel Mare Tirreno) - utilizzato (secondo quanto si evince dall'A.I.A. rilasciata alla Società Lucchini S.p.A.) anche per altri impianti, nonché per gli scarichi civili di alcune zone dello stabilimento e per le acque reflue urbane del comune di Piombino- che conduce direttamente al mare (corpo idrico recettore SF1);

b) nello specifico, la centrale ha cinque scarichi: AR1 - scarico Acqua mare di Raffreddamento condensatore gruppo 1 di CET2; AR2 - scarico Acqua mare di Raffreddamento condensatore gruppo 2 di CET2; AR3 - scarico Acqua mare di Raffreddamento condensatore TV e sistemi ausiliari TG di CET3; AI - scarico Acque reflue industriali di CET2 e CET3 (+ acque meteoriche che si innestano a valle del punto di campionamento); scarico reflui civili;

c) la portata complessiva degli scarichi è di circa 32.000 m³/h con entrambi gli impianti ("CET2" e "CET3") in servizio, e si riduce a circa 9.000-12.500 m³/h quando è in funzione, come in questo momento, il solo impianto "CET2". Tale portata è generata per il 99,9% circa dalla somma di AR1+AR2+AR3 e soltanto per lo 0,1 % dallo scarico AI delle acque reflue industriali, che incide quindi in misura marginale con una portata di circa 32 m³/h con entrambi gli impianti in funzione e di circa 7-12 m³/h nell'attuale assetto.

Proprio con riferimento allo scarico AI delle acque reflue industriali, Edison nel 2013 nell'eseguire i controlli di rito previsti dall'AIA, ha rilevato (campionamento ad ottobre 2013 e risultati analitici nel novembre successivo) un valore di concentrazione di boro pari a 1,9 mg/l.

Durante la recente attività di preparazione del rapporto annuale 2013 che riepiloga tutti i dati di monitoraggio ambientali richiesti dal PMC si è osservato che il dato è apparso singolare, in quanto il boro e/o i suoi composti non vengono utilizzati nel processo produttivo della centrale, e dunque non possono che provenire dall'esterno.

Edison si è quindi attivata prontamente attraverso una ricerca bibliografica di studi redatti nell'area di Piombino, riscontrando diverse pubblicazioni sullo stato di qualità della falda tra cui si riportano di seguito le seguenti:

- *Elaborazione dati disponibili relativi al progetto GEOBASI – “Progetto sulla determinazione dei valori di fondo di sostanze pericolose nelle acque sotterranee con particolare riferimento a metalli pesanti e Boro ed agli acquiferi destinati all'estrazione di acqua potabile” - Pubblicazione: 2013 - A cura di: Alessandro Franchi ARPAT - Direzione tecnica, Stefano Menichetti ARPAT - Settore SIRA - Direzione tecnica – Allegato n.1-
www.arpat.toscana.it/documentazione/report/elaborazione-dati-disponibili-relativi-al-progetto-geobasi*
- *Regione Toscana – Unità Sanitaria Locale Zona 25 “Val Cornia” Servizio Multizonale di Prevenzione Ambientale – U.O. Chimica e Fisica Ambientale – Il Boro nelle Acque Profonde della Val di Cornia – Allegato n.2*

A seguito delle risultanze sopra riportate si è quindi provveduto ad effettuare alcune indagini interne per verificare la presenza di boro nell'acqua che viene fornita alla centrale dalla Società Lucchini, registrando una concentrazione di boro, con valori in concentrazione variabile sino a 5 mg/l circa.

L'attuale assetto impiantistico con una centrale in esercizio (CET2) e l'altra ferma in conservazione (CET3) è, come sopra menzionato, assai recente e, ovviamente, non esistono dati storici sul punto.

Con la presente comunicazione, Edison S.p.A. intende anzitutto dare informativa, nello spirito di trasparenza e di collaborazione che da sempre connota la propria politica aziendale, della situazione accertata, nonché chiedere di attivare la modifica non sostanziale di AIA per la rideterminazione del parametro del boro allo scarico della centrale, come già previsto per Cloruri e Solfati, che dovrà considerare quindi:

- 1) la quantità di boro contenuta nelle acque fornite dalla Lucchini S.p.A. alla centrale, che risulta essere influenzato dalla situazione sito specifica di cui gli studi sopra riportati evidenziano valori variabili sino ad massimo di 8 mg/l;
- 2) le peculiarità del ciclo produttivo acqua/vapore della centrale Edison, che non apporta alcun incremento di boro nel processo produttivo ma per effetto della produzione e fornitura di vapore allo stabilimento Lucchini determina globalmente soltanto un effetto di concentrazione del parametro in esame rispetto alla qualità dell'acqua che riceve in ingresso alla centrale;



- 3) le caratteristiche del corpo ricettore che, essendo il mare, presenta per sua natura livelli di boro in misura sensibilmente elevata (circa 4-7 mg/l) con conseguente assenza di impatto ambientale;
- 4) l'apporto dello scarico AI incide per 0,1% dello scarico totale Edison e pertanto già in prossimità del punto di immissione l'acqua raggiunge le stesse caratteristiche di quella in transito nella Fogna 5 con conseguente assenza, anche sotto questo profilo, di impatto ambientale;
- 5) non da ultimo, il fatto che il boro non rientra tra le sostanze della tabella 5 dell'Allegato 5 alla parte terza del D.Lgs. n.152/2006 "*per le quali non possono essere adottati limiti meno restrittivi di quelli indicati nella tabella 3*" del medesimo Allegato.

Seguirà trasmissione via posta della quietanza di versamento in originale della tariffa relativa alla modifica non sostanziale.

Nel restare a disposizione per fornire tutti i chiarimenti ritenuti opportuni e in attesa di un Vostro riscontro, si porgono distinti saluti.

Edison S.p.A

Vincent Spinelli

All. c.s.d.

DGpostacertificata

Da: asee@pec.edison.it
Inviato: mercoledì 26 febbraio 2014 18:54
A: aia@pec.minambiente.it; protocollo.ispra@ispra.legalmail.it
Oggetto: Edison Piombino - DVA-DEC-2010-0000500 del 06/08/2010 ??? Richiesta di modifica non sostanziale relativa agli scarichi idrici. PU-389-26.01.2014
Allegati: Allegato n.2 - Regione Toscana - USL val di cornia.pdf; Allegato n.1 - ARPAT rapporto-geobasi.pdf; PU 389 Piombino - Lettera modifica non sostanziale.pdf

Trasmettiamo in allegato il documento in oggetto.

Distinti saluti

Mauro Dozio
Edison S.p.A.
Power Asset Business Unit
Responsabile Protezione Ambientale, Sicurezza

Foro Buonaparte, 31
20121 Milano
Tel. 02 62227968
Fax. 02 62228195
Cell. 335 1320215
E-Mail: mauro.dozio@edison.it

h

Edison Spa

Sede Legale
Foro Buonaparte, 31
20121 Milano
Tel. +39 02 6222.1



PEC

Spett.le

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare

Direzione Generale Valutazioni Ambientali
Via C. Colombo, 44

00147 Roma

aia@pec.minambiente.it

e p.c.

ISPRA

Servizio Interdipartimentale per l'indirizzo, il
coordinamento ed il controllo delle attività
ispettive

Via V. Brancati, 48

00147 Roma

protocollo.ispra@ispra.legalmail.it

ARPAT

Area Vasta Centro

Via Ponte alle Mosse, 211

50144 Firenze

Servizio Sub provinciale di Piombino

Località Montegemoli

Via Adige, 12

57025 Piombino (LI)

arp.at.protocollo@postacert.toscana.it

Milano, 26 Febbraio 2014

Rif.: ASEE/Gct3 VS-PU- 389

**OGGETTO: Autorizzazione Integrata Ambientale centrale Edison di
Piombino (LI) decreto DVA-DEC-2010-0000500 del 06/08/2010 – Richiesta di
modifica non sostanziale relativa agli scarichi idrici.**



La centrale, localizzata internamente all'area dello stabilimento siderurgico Lucchini S.p.A, ha due centrali produttive, denominate "CET 2" e "CET3", l'ultima delle quali è stata in servizio fino a giugno del 2013 e successivamente messa in stato di conservazione, com'è tutt'ora.

Il titolo autorizzativo all'esercizio della centrale è costituito dall'A.I.A. DVA-DEC-2010-0000500 del 6 agosto 2010.

Tra gli adempimenti che il predetto titolo autorizzativo prescrive vi è, per quanto è qui di interesse, l'onere di effettuare controlli sugli scarichi idrici della centrale, di natura e con periodicità diversa a seconda della tipologia di scarico.

Al riguardo, pare opportuno ricordare che:

a) gli scarichi idrici della centrale confluiscono in un collettore (c.d. Fogna 5 che recapita nel Mare Tirreno) - utilizzato (secondo quanto si evince dall'A.I.A. rilasciata alla Società Lucchini S.p.A.) anche per altri impianti, nonché per gli scarichi civili di alcune zone dello stabilimento e per le acque reflue urbane del comune di Piombino- che conduce direttamente al mare (corpo idrico recettore SF1);

b) nello specifico, la centrale ha cinque scarichi: AR1 - scarico Acqua mare di Raffreddamento condensatore gruppo 1 di CET2; AR2 - scarico Acqua mare di Raffreddamento condensatore gruppo 2 di CET2; AR3 - scarico Acqua mare di Raffreddamento condensatore TV e sistemi ausiliari TG di CET3; AI - scarico Acque reflue industriali di CET2 e CET3 (+ acque meteoriche che si innestano a valle del punto di campionamento); scarico reflui civili;

c) la portata complessiva degli scarichi è di circa 32.000 m³/h con entrambi gli impianti ("CET2" e "CET3") in servizio, e si riduce a circa 9.000-12.500 m³/h quando è in funzione, come in questo momento, il solo impianto "CET2". Tale portata è generata per il 99,9% circa dalla somma di AR1+AR2+AR3 e soltanto per lo 0,1 % dallo scarico AI delle acque reflue industriali, che incide quindi in misura marginale con una portata di circa 32 m³/h con entrambi gli impianti in funzione e di circa 7-12 m³/h nell'attuale assetto.

Proprio con riferimento allo scarico AI delle acque reflue industriali, Edison nel 2013 nell'eseguire i controlli di rito previsti dall'AIA, ha rilevato (campionamento ad ottobre 2013 e risultati analitici nel novembre successivo) un valore di concentrazione di boro pari a 1,9 mg/l.

Durante la recente attività di preparazione del rapporto annuale 2013 che riepiloga tutti i dati di monitoraggio ambientali richiesti dal PMC si è osservato che il dato è apparso singolare, in quanto il boro e/o i suoi composti non vengono utilizzati nel processo produttivo della centrale, e dunque non possono che provenire dall'esterno.



Edison si è quindi attivata prontamente attraverso una ricerca bibliografica di studi redatti nell'area di Piombino, riscontrando diverse pubblicazioni sullo stato di qualità della falda tra cui si riportano di seguito le seguenti:

- *Elaborazione dati disponibili relativi al progetto GEOBASI – “Progetto sulla determinazione dei valori di fondo di sostanze pericolose nelle acque sotterranee con particolare riferimento a metalli pesanti e Boro ed agli acquiferi destinati all'estrazione di acqua potabile” - Pubblicazione: 2013 - A cura di: Alessandro Franchi ARPAT - Direzione tecnica, Stefano Menichetti ARPAT – Settore SIRA - Direzione tecnica – Allegato n.1- www.arpat.toscana.it/documentazione/report/elaborazione-dati-disponibili-relativi-al-progetto-geobasi*
- *Regione Toscana - Unità Sanitaria Locale Zona 25 “Val Cornia” Servizio Multizonale di Prevenzione Ambientale - U.O. Chimica e Fisica Ambientale – Il Boro nelle Acque Profonde della Val di Cornia – Allegato n.2*

A seguito delle risultanze sopra riportate si è quindi provveduto ad effettuare alcune indagini interne per verificare la presenza di boro nell'acqua che viene fornita alla centrale dalla Società Lucchini, registrando una concentrazione di boro, con valori in concentrazione variabile sino a 5 mg/l circa.

L'attuale assetto impiantistico con una centrale in esercizio (CET2) e l'altra ferma in conservazione (CET3) è, come sopra menzionato, assai recente e, ovviamente, non esistono dati storici sul punto.

Con la presente comunicazione, Edison S.p.A. intende anzitutto dare informativa, nello spirito di trasparenza e di collaborazione che da sempre connota la propria politica aziendale, della situazione accertata, nonché chiedere di attivare la modifica non sostanziale di AIA per la rideterminazione del parametro del boro allo scarico della centrale, come già previsto per Cloruri e Solfati, che dovrà considerare quindi:

- 1) la quantità di boro contenuta nelle acque fornite dalla Lucchini S.p.A. alla centrale, che risulta essere influenzato dalla situazione sito specifica di cui gli studi sopra riportati evidenziano valori variabili sino ad massimo di 8 mg/l;
- 2) le peculiarità del ciclo produttivo acqua/vapore della centrale Edison, che non apporta alcun incremento di boro nel processo produttivo ma per effetto della produzione e fornitura di vapore allo stabilimento Lucchini determina globalmente soltanto un effetto di concentrazione del parametro in esame rispetto alla qualità dell'acqua che riceve in ingresso alla centrale;



- 3) le caratteristiche del corpo ricettore che, essendo il mare, presenta per sua natura livelli di boro in misura sensibilmente elevata (circa 4-7 mg/l) con conseguente assenza di impatto ambientale;
- 4) l'apporto dello scarico AI incide per 0,1% dello scarico totale Edison e pertanto già in prossimità del punto di immissione l'acqua raggiunge le stesse caratteristiche di quella in transito nella Fogna 5 con conseguente assenza, anche sotto questo profilo, di impatto ambientale;
- 5) non da ultimo, il fatto che il boro non rientra tra le sostanze della tabella 5 dell'Allegato 5 alla parte terza del D.Lgs. n.152/2006 "*per le quali non possono essere adottati limiti meno restrittivi di quelli indicati nella tabella 3*" del medesimo Allegato.

Seguirà trasmissione via posta della quietanza di versamento in originale della tariffa relativa alla modifica non sostanziale.

Nel restare a disposizione per fornire tutti i chiarimenti ritenuti opportuni e in attesa di un Vostro riscontro, si porgono distinti saluti.

Edison S.p.A
Vincent Spinelli

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Vincent Spinelli', written over the printed name.

All. c.s.d.



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

**Elaborazione dati disponibili relativi al progetto
GEOBASI su determinazione dei valori di fondo
di sostanze pericolose nelle acque sotterranee
con particolare riferimento a metalli pesanti e
boro ed agli acquiferi destinati all'estrazione di
acqua potabile**

Regione Toscana



Elaborazione dati disponibili relativi al progetto GEOBASI su determinazione dei valori di fondo di sostanze pericolose nelle acque sotterranee con particolare riferimento a metalli pesanti e boro ed agli acquiferi destinati all'estrazione di acqua potabile

Elaborazione dati disponibili relativi al progetto GEOBASI su determinazione dei valori di fondo di sostanze pericolose nelle acque sotterranee con particolare riferimento a metalli pesanti e boro ed agli acquiferi destinati all'estrazione di acqua potabile

A cura di

Alessandro Franchi

ARPAT - Direzione tecnica

Autori

Stefano Menichetti

ARPAT – Settore SIRA - Direzione tecnica

Collaboratori

Gli operatori dei Dipartimenti e dell'Area Vaste di ARPAT che hanno assicurato i sopralluoghi, i prelievi, le misure in campo, le analisi di laboratorio e il supporto conoscitivo.

SINTESI.....	5
1 INTRODUZIONE.....	9
2 METODOLOGIA.....	11
3 ESTRAZIONE DATI SIRA-MAT.....	15
4 INDIVIDUAZIONE LIVELLI DI FONDO.....	18
4.1 SOSTANZE CON SUPERI DIFFUSI: As, CrVI, B.....	19
4.1.1 Arsenico.....	19
4.1.2 Cromo VI.....	30
4.1.3 Boro.....	39
4.2 SOSTANZE CON SUPERI LOCALI: Hg, Ni e Pb, Sb.....	50
4.2.1 Mercurio.....	50
4.2.2 Nichel.....	59
4.2.3 Piombo.....	68
4.2.4 Antimonio.....	75
4.3 SOSTANZE CON SUPERI PUNTUALI: Cd, Crtot, Se.....	83
4.3.1 Cadmio.....	83
4.3.2 Cromo totale.....	85
4.3.3 Selenio.....	88
5 CONCLUSIONI.....	90
BIBLIOGRAFIA.....	94

SINTESI

Scopo del presente studio è la determinazione dei valori di fondo per sostanze pericolose di origine naturale nei Corpi Idrici Sotterranei Significativi (CISS) della Toscana come individuati dalla DGR 100/2010 e monitorati ai sensi della legislazione nazionale (Dlgs 152/06, Dlgs 30/2010, Dlgs 260/2010) e comunitaria europea (WFD 2000/60/CE, GWD 2006/118/CE).

Le sostanze indagate non esauriscono l'elenco di cui alla tabella 3 del Dlgs 30/2010, che sarà completato con un secondo contributo, e sono rappresentate dai metalli Cd, Hg, Ni, Pb, Cr (CrVI e Cr tot), Sb, Se oltre ad As e B.

La presenza nelle acque toscane di tenori elevati di sostanze pericolose naturali è nota ed è stata affrontata già dai primi Rapporti sul Monitoraggio delle Acque Sotterranee ARPAT (2008). Nel frattempo, un importante Progetto di Ricerca "GEOBASI" (Buccianti et alii, 2011) sul tema dei valori di fondo naturale, condotto dalle Università di Firenze, Pisa e Siena oltre al CNR Istituto di Geoscienze e Georisorse ha prodotto una vasta raccolta e sistematizzazione del patrimonio di dati analitici prodotti negli anni dalla comunità scientifica sugli acquiferi toscani e proposto utili spunti metodologici, anche alternativi al noto Protocollo ISPRA (2009). Dallo studio Geobasi sono derivate, infatti, indicazioni circa preliminari "livelli" di fondo desunti dalle distribuzioni di frequenza cumulata su scala di probabilità.

Le fasi metodologiche del presente studio che propone, sulla scorta dell'esperienza del Geobasi, un approccio alternativo al protocollo ISPRA sono così rappresentate:

1. Estrazione records della banca dati del Monitoraggio Ambientale Acque Sotterranee (MAT) per il periodo 2004-2011 e calcolo d'indicatori statistici, per singola sostanza, sulla diffusione dei superi e presenza di situazioni di potenziale contaminazione. Sono evidenziate come situazioni di particolare rilievo e diffusione quelle, dove il numero dei superi del Valore Standard (VS) normativo eccede il 5% dei prelievi, come il caso di **arsenico (superi VS 8,4%)**, **romo esavalente (superi VS 10,3%)** e **boro (superi VS 10,7%)**. Situazioni con superi compresi tra 1% e 5% dei prelievi, riguardano invece **mercurio**, **nicel**, **piombo** e **antimonio**. Rappresentative di situazioni ancora più contenute e realmente **puntuali**, infine, le percentuali di supero del VS per **cadmio**, **romo totale**, **selenio**.

2. Elaborazione diagrammi di probabilità, calcolati sui valori mediani delle singole stazioni con verifica della corrispondenza e validità delle soglie già identificate dal Geobasi.

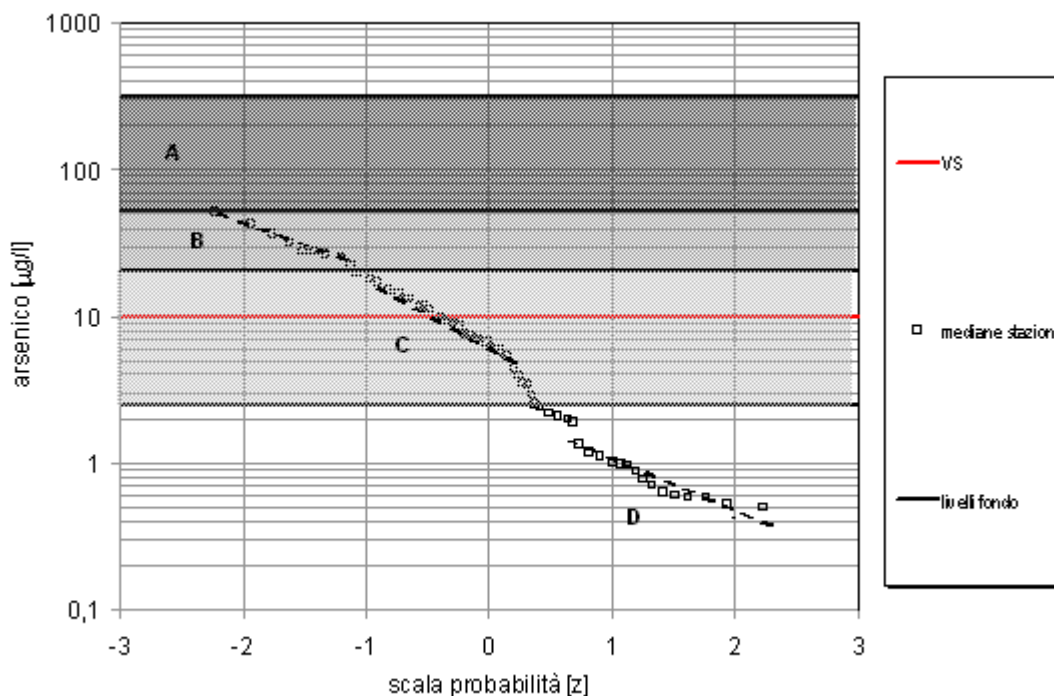


Diagramma di probabilità per i valori mediani delle stazioni MAT (esempio arsenico)

3. Attribuzione a singole stazioni, corpi idrici e periodi temporali quadriennali (2004-2007, 2008-2011) dei potenziali livelli di fondo Geobasi (A, B, C, D) sulla base del valore mediano.
4. Verifica di eventuali livelli di fondo stazione superiori al livello di fondo del corpo idrico a fronte della presenza di segnali di possibile alterazione e/o contaminazione; i criteri seguiti sono stati i seguenti:
- a Si accetta come naturale il **livello di fondo stazione superiore al corpo idrico**, in assenza di contaminazione e assenza di variazioni del livello di fondo tra i due periodi.
 - b Si accetta inoltre, come naturale, il **livelli di fondo stazione superiore al corpo idrico** anche in presenza di una segnalazione di potenziale contaminazione e/o di variazione tra i quadrienni sempreché non sia possibile dimostrarne una significatività statistica dei trend come della correlazione tra sostanza di fondo naturale e sostanza inquinante;

- c Si rifiuta, come non naturale, il **livello di fondo stazione superiore al corpo idrico** nel caso in cui siano **invece dimostrati** come statisticamente significativi trend di incremento/ decremento della sostanza e/o correlazioni con gli inquinanti.



Distribuzione geografica dei livelli di fondo (esempio arsenico)

I risultati conducono a individuare **dieci corpi idrici** con fondi presumibilmente naturali omogenei, riconducibili ai livelli Geobasi ed eccedenti i Valori Soglia del Buono Stato Chimico.

Arsenico, Valore di Fondo Naturale (VFN) di livello C (20,3 µg/L):

- Pianura del Cornia
- Amiata
- Vulcaniti di Pitigliano

Cromo VI, VFN di livello C (5,5 µg/L)

- Costiero tra Fine e Cecina
- Costiero tra Cecina e San Vincenzo

Boro, VFN di livello B (3600 µg/L)

- Carbonatico delle Colline Metallifere Zona Valpiana e Poggio Rocchino;
- Pianura dell'Albegna
- Pianura del Cornia
- Cecina

Mercurio, VFN di livello B (1,9 µg/L)

- Carbonatico dell'Uccellina

In aggiunta ai dieci corpi idrici con probabili contenuti di fondo naturale superiori al VS sono state inoltre riconosciute numerose stazioni con presunti contenuti di fondo naturali ma superiori ai contenuti generali del corpo idrico.

Arsenico, 24 stazioni di fondo locale, VFN di livello A (310 µg/L) , B (63 µg/L), C (20,3 µg/L);

Cromo esavalente, 7 stazioni di fondo locale, VFN di livello A (22 µg/L), B (15 µg/L);

Boro, 11 stazioni di fondo locale, VFN di livello B (3570 µg/L):

Mercurio, 4 stazioni di fondo locale, VFN di livello B (1,9 µg/L) :

Nichel, 7 stazioni di fondo locale, VFN di livello A (120 µg/L) e B (28 µg/L)

Piombo, 1 stazioni di fondo locale, VFN di livello B (25 µg/L):

Antimonio, 3 stazioni di fondo locale, VFN di livello A (35 µg/L) , B (10 µg/L) e C (7,0 µg/L);

Cromo totale, 1 stazione di fondo locale VFN di livello A (78 µg/L).

Ausplicando, nel prossimo futuro, maggiori approfondimenti di natura geologica e geochemica tesi alla comprensione dei contesti e dei processi naturali che portano a contenuti così elevati e particolari di sostanze pericolose o comunque indesiderate, appare ragionevole proporre, allo stato attuale delle conoscenze, per i Corpi Idrici e le Stazioni individuate dallo studio, la sostituzione, come richiesto e ammesso dalla normativa, del Valore Soglia per la definizione del Buono Stato Chimico con i corrispondenti VFN.

1 INTRODUZIONE

Scopo del presente lavoro è la determinazione dei valori di fondo di sostanze pericolose di origine naturale nei Corpi Idrici Sotterranei Significativi (CISS) della Toscana come individuati dalla DGR 100/2010 e monitorati ai sensi della legislazione nazionale (Dlgs 152/06, Dlgs 30/2010, Dlgs 260/2010) e comunitaria europea (WFD 2000/60/CE, GWD 2006/118/CE).

La presenza nelle acque toscane di tenori elevati in sostanze di origine naturale è nota ed è stata affrontata già dai primi Rapporti sul Monitoraggio delle Acque Sotterranee ARPAT (2008). Con uno studio preliminare (Boni & Menichetti, 2010) condotto sui dati di monitoraggio della rete MAT nel periodo 2002-2006 è stato evidenziato come, per distinte tipologie (Depositi Fluvio Lacustri e Marino Costieri, Vulcaniti, Carbonati) e raggruppamenti di Corpi Idrici su base geografica e di contesto geologico, sia possibile isolare e verificare popolazioni omogenee di valori dai quali estrarre statistiche di gruppo, quali il 95° percentile secondo quanto indicato dal Protocollo ISPRA 2009, rappresentative del fondo naturale.

Lo studio ha altresì segnalato che per talune sostanze, come in esempio i solfati, possono presentarsi raggruppamenti anche “trasversali” tra i diversi CISS, in ragione, s’ipotizza, di maggiori o minori influenze sugli stessi CISS da parte del circuito regionale termominerale toscano delle acque solfatiche¹.

Il presente lavoro, che è stato affidato ad ARPAT in ragione della esperienza sul monitoraggio ambientale dei CISS e della partecipazione alla stesura del “Protocollo per la determinazione dei valori di fondo di sostanze inorganiche in acque sotterranee” (ISPRA 2009) e successiva applicazione nei SIN di Massa, Livorno, Piombino e Grosseto (ARPAT, 2009 2010

¹ Il circuito termominerale toscano, come intuito da Trevisan (1951) e avvalorato dai primi studi geochimici di Bencini et alii (1977) si sviluppa infatti entro la stessa serie carbonatica mesozoica, nelle porzioni più profonde al contatto tra i terreni del basamento e la formazione triassica evaporitica delle Anidriti di Burano. L'idratazione del minerale anidritico in gesso, reazione fortemente esotermica con un temperatura di equilibrio di 40 °C, contribuisce alla termalità ed alla caratteristica facies solfato calcica. Le acque risalgono dalle profondità sfruttando i sistemi di faglie che delimitano e portano in affioramento i terreni della serie carbonatica. A questo proposito Duchi et alii (1992) hanno ipotizzato una speciale genesi per acque termali di facies clorurato alcaline, alternativa alla dissoluzione di salgemma in verità poco frequente nella serie triassica toscana. Gli stessi sistemi di faglie, presenti all'interno dei bacini di sprofondamento tettonico porterebbero le acque del circuito termominerale ad attraversare i terreni delle unità superiori fliscioidi e marine neogeniche assimilandone i contenuti di acque connate ricche di origine marina.

2011), segue un importante Progetto di Ricerca “GEOBASI” (Buccianti et alii, 2011) sulla tematica dei valori di fondo naturale.

Il progetto realizzato per conto della stessa Regione Toscana dalle Università di Firenze, Pisa e Siena oltre al CNR Istituto di Geoscienze e Georisorse e concluso alla fine del 2011 ha prodotto una vasta raccolta e sistematizzazione del patrimonio di dati analitici prodotti negli anni dalla comunità scientifica sugli acquiferi toscani, una caratterizzazione geochemica mirata dei CISS oggetto del monitoraggio ambientale, e interessanti e quanto mai utili spunti metodologici anche alternativi al Protocollo ISPRA (2009).

Appare evidente, infatti, come la scala del sito contaminato a cui si applica il Protocollo ISPRA e dove è attesa una sostanziale omogeneità dei livelli di fondo, è cosa diversa dalla scala regionale o del corpo idrico, dove possono coesistere condizioni eterogenee di fondo naturale.

Il presente lavoro si è dunque proposto una possibile rivisitazione del Protocollo ISPRA, anche alla luce degli spunti indicati dal Geobasi.

Da sottolineare, infine, che nel corso della stesura del presente lavoro la Regione Toscana ha affidato ad ARPAT, nel 2013, un successivo studio sulla definizione di valori di fondo relativamente ad:

- acque e sedimenti di corpi idrici superficiali interni (sostanze elenco di priorità Tab 1A 2A);
- acque sotterranee (altre sostanze rilevanti ai fini dello stato chimico di cui alla tab. 3 allegato 3 DLgs 30/09, non comprese nel presente studio)

Le sostanze oggetto del presente studio che dunque non esauriscono l’elenco di cui alla tabella 3, che sarà completato successivamente, sono rappresentate dai metalli Cd, Hg, NI, Pb, Cr (CrVI e Crtot), As, Sb, Se, V oltre al boro.

2 METODOLOGIA

Il Protocollo ISPRA (2009) per la definizione dei “Valori di Fondo di Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee dei Siti Inquinati di Interesse Nazionale” prevede l'applicazione della statistica del 95° percentile su di un insieme di dati omogeneo e rappresentativo sotto il profilo geologico e geochimico. La popolazione rappresentativa dei cosiddetti “bianchi”, cioè campioni e punti d'indagine **esenti da contaminazione**, può essere costituita da un campionamento apposito nelle aree esterne oppure, in alternativa e/o a conferma, derivata dalla popolazione dei dati interni al SIN attraverso l'analisi e **separazione delle frequenze** campionarie.

Ai fini della selezione di un insieme dei campioni e punti d'indagine omogeneo e rappresentativo del corpo idrico o gruppo di corpi idrici, devono essere tenuti in debito conto vari aspetti di natura geologica e geochimica che influiscono sulle modalità di circolazione e formazione dei corpi idrici sotterranei.

Nel caso di valori ripetuti nel tempo in un singolo sito, verificata l'assenza di trend e **stazionarietà** di valori, il protocollo prevede l'esecuzione di una **media aritmetica** previo trattamento dei valori sotto soglia, solitamente posti pari o alla metà del limite di rilevabilità, e identificazione di valori outlier.

La verifica su base di test statistici dell'effettiva rispondenza dell'insieme di dati selezionato come gruppo di bianchi a una definita distribuzione preferibilmente di tipo normale, dunque omogenea e casuale, termina la procedura con la successiva determinazione del parametro del 95° percentile.

Un contributo metodologico diverso giunge invece dalle conclusioni del Progetto Geobasi (Buccianti et alii, 2011) che applica il metodo della separazione delle frequenze introdotto da Sinclair (1976) su diagrammi di probabilità dei soli valori positivi, non sotto soglia, ottenuti sui diversi CISS. Non si esegue dunque alcuna operazione di trattamento statistico quali media e assegnazione di valori sotto soglia, eccetto l'esclusione di evidenti outlier.

Si ottengono così, con discreta evidenza, raggruppamenti in popolazioni molto significativi vista la numerosità dei dati e variabili da tre a sei (A-C, A-F) ciascuno caratterizzato in termini di numero di valori, media, deviazione standard e 95° percentile.

Il riconoscimento di più popolazioni tramite grafici di probabilità, nell'ipotesi che esse abbiano distribuzioni rettilinee normali o lognormali sottintende che a ogni popolazione sia associato un processo, o un determinato fenomeno che ha generato in modo caratteristico quei valori appartenenti a tale famiglia. Dichiarato obiettivo dello studio di Buccianti e alii (2011) non è

l'individuazione di valori di fondo, tanto meno naturali, ma quello di "iniziare a capire" quanti e quali processi geochimici potrebbero essere responsabili dei range di variazione osservati.

Le popolazioni individuate dal Geobasi non potranno così corrispondere a distinti contenuti di fondo soprattutto naturale, non fosse altro che nei dati dei CISS sono presenti valori, non necessariamente outlier statistici, dovuti a contaminazioni dirette di tipo inorganico o indirette per via di alterazioni in senso riducente delle condizioni redox causate da inquinamenti organici .

Un altro aspetto al momento non affrontato dal Geobasi, riguarda la necessità di attribuire soprattutto al singolo corpo idrico, rappresentante si ricorda l'unità di gestione base delle direttive comunitarie WFD e GWDD, un livello di fondo ben definito, oltre il quale eventuali superi di nuove stazioni comportano uno stato chimico scadente.

Per la verifica dell'effettiva rappresentatività delle popolazioni indicate dal Geobasi, quali possibili contenuti e livelli di fondo, il presente studio si è proposto un successivo approfondimento dei dati risultanti.

Sono stati così attribuiti corpi idrici e stazioni alle diverse popolazioni, da qui in avanti "livelli di fondo", assumendo come indicatore di tendenza centrale dei dati, piuttosto che la media aritmetica già indicata dal Protocollo IRSA o impiegata dallo stesso Geobasi per la rappresentazione grafica dei risultati, la statistica del valore mediano, parametro più robusto nei confronti di possibili outlier e che non richiede assunzioni circa il valore da attribuire ai valori inferiori alla soglia di rilevabilità.

A conferma della maggiore robustezza si è potuto verificare, inoltre, come per l'assegnazione del livello di fondo al corpo idrico l'impiego della semplice mediana dei valori, rispetto alla "mediana delle mediane" delle singole stazioni per ovviare a stazioni con minore o maggiore disponibilità di dati, portasse a risultati praticamente identici al contrario di quanto accade con la media aritmetica.

Oltre al confronto dei livelli di fondo contenenti le mediane di stazione e corpo idrico, sono stati confrontati, ai fini di una verifica preliminare sulla presenza di trend, anche livelli sulla stessa stazione tra periodi temporali successivi 2004-2007 e 2008-2011.

Si è tenuto conto, infatti, di quanto indicato dai protocolli BRIDGE (2006) e ISPRA (2009), che per la definizione dei valori di fondo naturale suggeriscono di escludere anche situazioni con

presenza di trend di variazione oltre che affette da input antropogenici, riconosciuti schematicamente per:

- concentrazioni di $\text{NO}_3 > 10 \text{ mg/L}$
- concentrazioni di $\text{NaCl} > 1000 \text{ mg/L}$
- concentrazioni di contaminanti organici superiori a 3 volte il Limite di Rilevabilità LR assimilabile sperimentalmente al Limite di Quantificazione LQ

Pur avendo un numero cospicuo di oltre 300 stazioni non si sono però automaticamente eliminati campioni e tanto meno stazioni rientranti nei criteri prima indicati. Privilegiando invece numerosità e rappresentatività dei dati su cui andare a valutare contenuti di fondo naturale, l'approccio seguito è stato quello di mantenere nell'elaborazione tutte le stazioni associandovi, caso per caso, una o più "segnalazioni" di alterazione date dai criteri indicati.

La stazione "segnalata" sarà riconsiderata in seguito, quando in contrasto con il livello di fondo del corpo idrico, potrà essere esclusa in quanto stazione anomala e contaminata. Occorre notare in tutti i casi che, a priori, non è sicuro che il superamento delle soglie per le sostanze indicate, alcune in concentrazioni molto ridotte, comporti necessariamente un'alterazione dei contenuti delle sostanze oggetto di definizione del valore di fondo naturale.

L'effettiva significatività, anche statistica riguardo la correlazione tra contaminazione e tenori di sostanza di fondo naturale e/o variazioni del livello di fondo tra periodi successivi è stata pertanto, sempre oggetto di un'analisi critica e puntuale.

Altre considerazioni, già avanzate nelle applicazioni del Protocollo IRSA sui SIN da parte di ARPAT, riguardano le soglie per nitrati e contaminanti organici prima indicate.

Per quanto riguarda la soglia di concentrazione dei nitrati è stato osservato che il valore indicato di 10 mg/L porterebbe a una pressoché totale "segnalazione" dei punti di bianco. La scelta è stata quella di innalzare la soglia di possibile esclusione per presenza dei nitrati a un valore più importante e significativo pari al Valore Soglia Standard di Qualità Ambientale del Dlgs 30/2009 nonché CMA del Dlgs 31/2001 pari a 50 mg/L . In aggiunta alla soglia di concentrazione dei nitrati è stato inoltre incluso, come segnalazione di potenziale esclusione per inquinamento organico anche il superamento del VS di nitriti.

Per la concentrazione soglia di microinquinanti organici di sintesi, considerata l'esistenza di diversi metodi analitici con vari LR ed LQ, si è scelto di impostare un valore di possibile esclusione

pari agli stessi VS di cui al DLgs 30/2009 e DM 260/2010, per omogeneità con quanto previsto per nitrati e nitriti e tenuto conto che difficilmente i microinquinanti, anche in concentrazioni prossime ai VS della normativa, possono concorrere ad alterare lo stato chimico generale delle acque.

In sintesi, le fasi metodologiche del presente studio parzialmente mutate da quelle ipotizzate nel documento sintetico della fase 1 del disciplinare tecnico, visti gli esiti del Geobasi, sono così rappresentate:

1. Estrazione record della banca dati del Monitoraggio Ambientale delle Acque Sotterranee (MAT) per il periodo 2004-2011 e calcolo di alcuni indicatori statistici per singola sostanza in merito alla diffusione dei superi sull'insieme dei valori, stazioni e corpi idrici e presenza contestuale di situazioni di potenziale contaminazione secondo i tre criteri indicati;
2. Elaborazione diagrammi di probabilità, calcolati sui valori mediani delle singole stazioni e con verifica della corrispondenza e validità delle soglie già identificate dal Geobasi;
3. Attribuzione dal valore mediano dei potenziali livelli di fondo naturali Geobasi a singole stazioni, corpi idrici e periodi temporali 2004-2007, 2008-2011;
4. Verifica dei livelli di fondo stazione superiori al fondo corpo idrico anche in presenza delle segnalazioni di potenziale alterazione; i criteri sono stati i seguenti:
 - a. Sono accettati come naturali i **livelli di fondo stazione superiori al corpo idrico**, in assenza di contaminazione e assenza di variazioni del livello di fondo tra i due periodi.
 - b. Sono accettati inoltre, come naturali, i **livelli di fondo stazione superiori** al corpo idrico dove pur in presenza di una segnalazione di potenziale contaminazione e/o di variazione tra i quadrienni non sia possibile dimostrarne una significatività statistica dei trend come della correlazione tra sostanza di fondo naturale e sostanza inquinante;
 - c. Sono in ultimo rifiutati, come non naturali, i **livelli di fondo stazione superiori al corpo idrico** in quei casi in cui siano **invece dimostrati** come statisticamente significativi trend di incremento/ decremento della sostanza e/o correlazioni con le sostanze inquinanti.

3 ESTRAZIONE DATI SIRA-MAT

Le sostanze pericolose oggetto del presente studio riguardano sostanze inorganiche di possibile origine naturale indicate dagli Elenchi I e II delle Direttive 76/464/CE² e 80/68/CE³. Le diciannove sostanze, distinte per la maggiore o minore pericolosità e/o inclusione in altri elenchi, sono così rappresentate:

- a) **Cadmio e Mercurio:** sostanze pericolose in senso stretto, incluse cioè nell'Elenco I della Direttiva 76/464/CE in quanto a tossicità, persistenza e bioaccumulazione;
- b) **Nichel e Piombo:** altre sostanze prioritarie, incluse cioè nell'elenco di cui all'allegato X della direttiva 2000/60/CE⁴ e 2008/105/CE⁵;
- c) **Cromo e Arsenico:** altre sostanze incluse dalla Tabella 1/B dell'Allegato I della parte III del Dlgs 152/06 e s.m.i., rilevanti ai fini dello stato ecologico dei corpi idrici superficiali;
- d) **Antimonio, CromoVI, Selenio, Vanadio:** altre sostanze incluse nei Metalli della Tabella 3 Allegato I parte III del Dlgs 152/06 e s.m.i., rilevanti ai fini dello stato chimico dei corpi idrici sotterranei;
- e) **Ammonio, Boro, Fluoruri, Solfati e Cloruri:** altre sostanze incluse negli Inquinanti Inorganici Tabella 3 Allegato I della parte III del Dlgs 152/06 e s.m.i., rilevanti ai fini dello stato chimico dei corpi idrici sotterranei;
- f) **Alluminio, Ferro, Manganese, Sodio:** altre sostanze incluse tra i parametri indicatori della parte C Allegato I del Dlgs 31/2001 e rilevanti ai fini della qualità delle acque destinate al consumo umano.

² Direttiva del Consiglio Europeo del 4 maggio 1974 concernente l'inquinamento da certe sostanze pericolose scaricate nell'ambiente idrico della Comunità (76/464/CEE)

³ Direttiva del Consiglio del 17 dicembre 1979 concernente l'inquinamento provocato da certe sostanze pericolose (80/68/CEE)

⁴ Direttiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23 ottobre 2000 che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque – Allegato X Elenco delle Sostanze Prioritarie in Materia di Acque

⁵ Direttiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008 relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive del Consiglio 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE, nonché modifica della direttiva 2000/60/CE del Parlamento europeo e del Consiglio.

I Valori Soglia di riferimento per le sostanze dalla lettera a) alla d) sono quelli della Tabella 3 Allegato I della parte III del Dlgs 152/06 e s.m.i. per il punto e) quelli della parte C Allegato I del Dlgs 31/2001.

L'estrazione dei dati è stata riferita al periodo 2004-2011. La banca dati risultante si compone di 61.200 record su diciannove parametri e 359 stazioni. Le statistiche condotte per le diciannove sostanze sui valori eccedenti i Valori Soglia nel periodo 2004-2011 sono riportate nella tabella seguente:

Sostanza	Valore Soglia	Numero Analisi	% superi			% stazioni con superi contaminate				
			Valori	Stazioni	Corpi idrici	Numero Stazioni	NaCl	Nutrienti	Microinquinanti Organici	
Prioritaria Pericolosa	CADMIO - µg/L	5	<u>3100</u>	0,1	0,4	1,8	<u>2</u>	0,0	0,0	0,0
	MERCURIO - µg/L	1	<u>2652</u>	1,9	6,2	29,8	<u>25</u>	12,0	16,0	32,0
Prioritaria	NICHEL - µg/L	20	<u>3640</u>	1,1	6,4	35,6	<u>30</u>	0,0	30,0	26,7
	PIOMBO - µg/L	10	<u>3768</u>	0,7	4,9	20,3	<u>23</u>	0,0	21,7	34,8
Stato ecologico Corpi Idrici Superficiali	ARSENICO - µg/L	10	<u>3675</u>	8,4	10,1	33,3	<u>48</u>	4,2	12,5	22,9
	CROMO TOTALE - µg/L	50	<u>3822</u>	0,1	0,4	1,7	<u>2</u>	0,0	50,0	50,0
Stato Chimico dei Corpi Idrici Sotterranei METALLI	ANTIMONIO - µg/L	5	<u>1437</u>	1,5	3,7	11,8	<u>12</u>	0,0	8,3	41,7
	CROMO VI - µg/L	5	<u>1080</u>	10,3	6,3	9,4	<u>15</u>	0,0	46,7	60,0
	SELENIO - µg/L	10	<u>1888</u>	0,2	0,9	5,8	<u>3</u>	33,3	0,0	0,0
	VANADIO - µg/L	50	<u>1407</u>	0,0	0,0	0,0	<u>0</u>			
Stato Chimico dei Corpi Idrici Sotterranei INQUINANTI INORGANICI	BORO - µg/L	1000	<u>2459</u>	10,7	9,7	31,5	<u>36</u>	11,1	19,4	22,2
	CLORURI - mg/L	250	<u>5018</u>	6,6	12,7	35,5	<u>64</u>	10,9	17,2	23,4
	FLUORURI - µg/L	1500	<u>3162</u>	1,0	2,9	9,1	<u>12</u>	0,0	33,3	16,7
	IONE AMMONIO - µg/L NH4	500	<u>5103</u>	2,4	10,1	36,5	<u>51</u>	3,9	11,8	21,6
	SOLFATI - mg/L	250	<u>5008</u>	7,8	17,2	48,4	<u>87</u>	8,1	9,2	14,9
Parametri Indicatori Acque Destinate al Consumo Umano	ALLUMINIO - µg/L	200	<u>1510</u>	1,1	6,1	22,0	<u>17</u>	0,0	11,8	35,3
	FERRO - mg/L	0,2	<u>3488</u>	13,1	38,3	74,6	<u>132</u>	2,3	15,2	32,6
	MANGANESE - mg/L	0,05	<u>3472</u>	18,8	39,1	69,5	<u>136</u>	2,2	16,2	32,4
	RAME - µg/L	1000	<u>2194</u>	0,0	0,0	0,0	0			
	SODIO - mg/L	200	<u>3314</u>	2,5	5,8	25,0	<u>21</u>	19,1	33,3	14,3
Totali			61197	4,8	64,5	88,9	<u>327</u>	2,1	17,4	29,7

Tabella 1 – Statistiche del periodo 2004-2011 per le sostanze indagate

Percentuali discrete di contaminazioni da NaCl si rilevano per stazioni con superi in selenio e mercurio, mentre per le stazioni con superi in cromo esavalente e totale di notevole rilievo le percentuali di contaminazione da nutrienti e microinquinanti organici (organoalogenati).

Sono state inoltre evidenziate come situazioni di rilievo e diffusione, quelle dove il numero dei superi del VS eccede il 5% dei prelievi.

Si tratta di sette sostanze con percentuali di stazioni e corpi idrici interessati molto importanti, fino al 39% e 75% rispettivamente; sono rappresentate in ordine di pericolosità decrescente da:

- **arsenico,**
- **cromo VI,**
- **boro,**
- cloruri e solfati
- ferro e manganese.

Oltre le sette sostanze prima viste, percentuali di supero discrete, comprese tra 1% e 5%, sono risultate per un gruppo intermedio di otto **sostanze** con situazioni di **supero più localizzate**; comprendono, in ordine di pericolosità decrescente:

- **mercurio,**
- **nichel e piombo**
- **antimonio,**
- fluoruri e ammonio,
- alluminio e sodio

In termini di percentuale di stazioni e corpi idrici interessati non si superano, rispettivamente, il 10% e il 37% del campione controllato.

Rappresentative di situazioni ancora più contenute e realmente **puntuali**, infine, le percentuali di supero del VS per **cadmio, cromo totale, selenio**, assenti nel caso di **vanadio e rame**.

Il VS del cadmio è superato una sola volta in due stazioni dell'Amiata.

I superi di cromo totale oltre ad una stazione con nota contaminazione industriale localizzata all'interno del SIN riguardano una sola stazione del costiero tra Cecina e San Vincenzo.

Il selenio supera in tre stazioni su altrettanti corpi idrici (Piana Firenze Prato e Pistoia zona di Firenze, costieri di Follonica e Grosseto).

4 INDIVIDUAZIONE LIVELLI DI FONDO

Nei paragrafi successivi sono riportate le elaborazioni per le dieci sostanze rappresentate, in ordine decrescente di diffusione e pericolosità da:

- Sostanze con superi diffusi: As, CrVI, B
- Sostanze con superi locali: Hg, Ni, Pb, Sb
- Sostanze con superi puntuali: Cd, Crtot, Se

Per ciascuna sostanza dei primi due gruppi è riportata una sintetica caratterizzazione delle fonti naturali e antropiche, speciazioni in fase acquosa e distribuzione geografica anche riguardo ai tipi litologici.

Segue una verifica della rispondenza dei livelli di fondo Geobasi sull'insieme dei dati elaborati in termini di mediane e quindi il confronto tra livelli dei corpi idrici e delle stazioni, e sulla stessa stazione tra i livelli per i quadrienni 2004-2007 e 2008-2011.

Le situazioni con fondo locale della stazione superiore al fondo generale del corpo idrico sono verificate nel dettaglio rispetto alla segnalazione di contaminazione sulla stazione e/o presenza/assenza di trend. Ne possono risultare ulteriori stazioni di fondo locale in eccesso sul fondo del corpo idrico o stazioni evidentemente non idonee per lo studio dei contenuti di fondo, per via di fonti e pressioni, in parte note, che alterano lo stato chimico.

4.1 SOSTANZE CON SUPERI DIFFUSI: As, CrVI, B

4.1.1 Arsenico

L'Arsenico è un semi-metallo tossico incluso nella Tabella 1/B dell'Allegato I della parte III del Dlgs 152/06 e s.m.i., rilevante ai fini dello stato ecologico dei corpi idrici superficiali.

Le sorgenti naturali di As sono rappresentate dalle attività vulcaniche e idrotermali, le emissioni antropiche riguardano la fusione di metalli, la combustione di carbone e in generale di carburanti, l'uso di pesticidi, gli effluenti di centrali geotermiche. Le immissioni globali naturali sono state stimate intorno alle 7900 tonnellate l'anno, mentre quelle antropogeniche sono circa tre volte tanto, cioè 23600 tonnellate l'anno (Dati OMS).

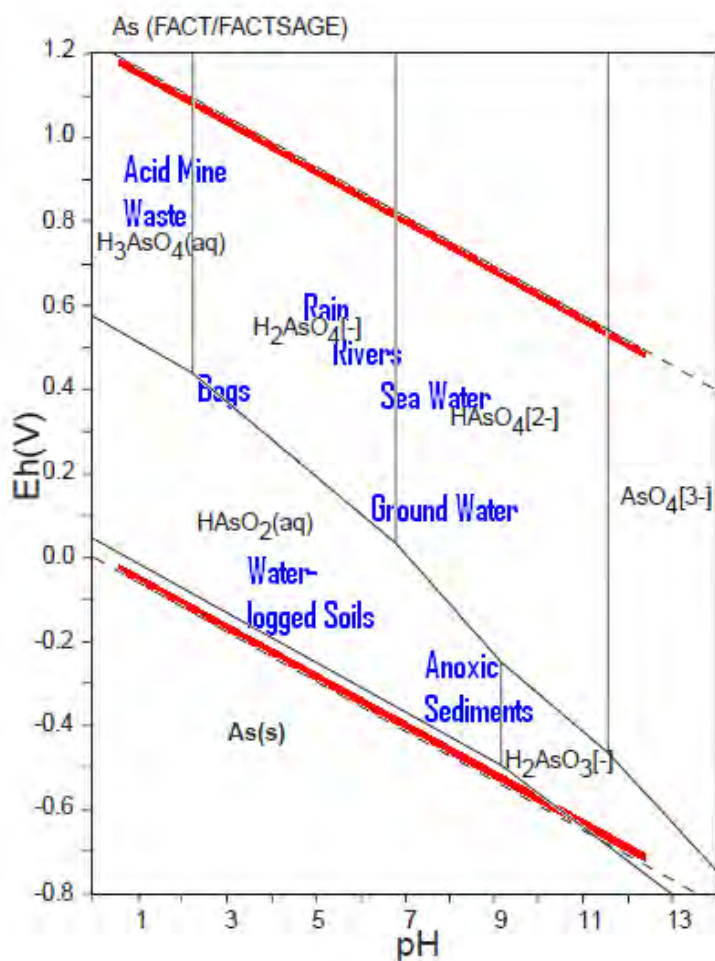


Figura 1 – Arsenico, diagramma Eh-pH Sistema As-H-O (FACT, Bale et alii 2002.)

Durante la lisciviazione, in condizioni di valori di pH e Eh sufficientemente bassi, permane nella forma trivalente mobile. Altrimenti, si ossida nella forma pentavalente relativamente insolubile come arsenicato AsO_4^{3-} e precipita con gli ossidi idrati di Fe e Mn, la sostanza organica e i minerali argillosi. L'arsenico elementare, data la sua insolubilità e scarsa reattività, è atossico, mentre lo sono i suoi composti.

I superi di arsenico riscontrati nei campioni della rete MAT nel periodo 2004-2011 riportati nella precedente tabella 1 rappresentano il 12% dei valori, il 12% delle stazioni il 35% dei corpi idrici controllati. Le 58 stazioni con superi sono interessate in minima parte da intrusione salina e mediamente contaminate da nutrienti e microinquinanti organici.

La distribuzione dell'arsenico tra i diversi gruppi litologici, indicata in tabella 2, ci mostra una distribuzione caratteristica dei tipi vulcanitici, relativamente omogenea e con valore medio e mediano prossimo al VS, ben distinta dalle distribuzioni dei tipi carbonatici e fluviolacustri marinocostieri molto più disperse ed asimmetriche con $CV > 2$ e media \gg mediana.

Tipo Litologico	Num Dati	%ND	%>VS	LQ min	LQ max	Min	Max	Num Punti	Mediana	Media	Media Log	CV
Depositi Fluvio-Lacustri e Marino-Costieri	3466	79,69	5,34	0,2	20	0,001	198,3	376	1,5	2,7E+00	1,3E+00	2,41
Rocce carbonatiche	813	78,6	3,32	0,003	10	0,5	66	99	1,5	2,7E+00	1,2E+00	2,72
Vulcaniti	438	1,83	38,36	4	10	1,7	156	19	9,15	1,2E+01	8,9E+00	1,27

Tabella 2 – Arsenico, statistiche per tipi litologici

La figura 3 offre un confronto grafico tra le distribuzioni della rete MAT nei tre tipi litologici con i dati europei del Groundwater Quality Data Base pubblicati nell'ambito del progetto BRIDGE.

La distribuzione omogenea delle vulcaniti toscane si presenta ben distinta dal BRIDGE così come i più disomogenei depositi. I carbonati toscani sono in parte sovrapponibili, pur mostrando anche questi una maggiore dispersione verso i valori alti.

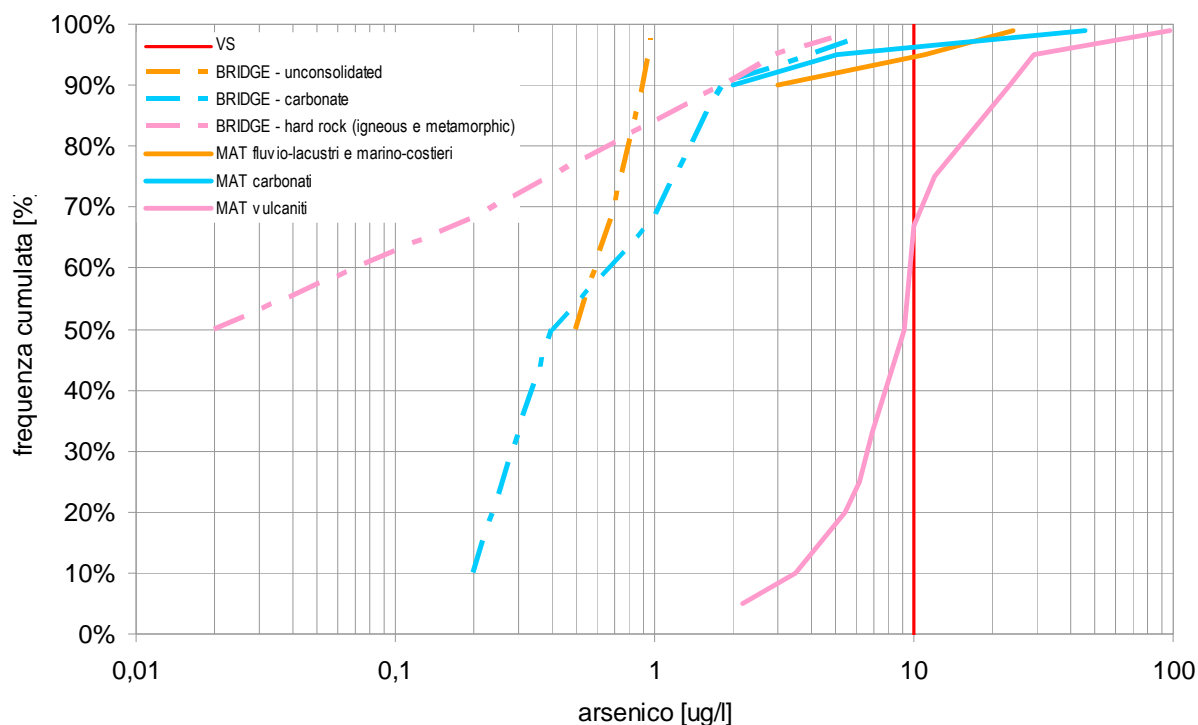


Figura 3 – Arsenico, frequenze cumulate per tipi litologici e raffronto con dati BRIDGE.

Nella mappa riportata in [figura 4](#) è mostrata la localizzazione di superamenti e potenziali contaminazioni, con in evidenza le vulcaniti di Amiata e Pitigliano, i carbonati delle Colline Metallifere zone Le Cornate, Valpiana e Gavorrano. Collegabili geneticamente al contesto delle Colline Metallifere, un'area della Toscana interessata come noto da diffusa attività magmatica, idrotermale e metallogenica, lo sono i superi diffusi delle pianure costiere di Cornia e Follonica e forse anche quelli più isolati dei corpi idrici costiero e alluvionale del Cecina a NO, del costiero di Grosseto a SE e dell'alluvionale dell'Elsa a NE.

Superi numerosi si ritrovano anche nel Valdarno Inferiore, nelle zone di Pisa, Santa Croce e Bientina come nel costiero della Versilia, nella Pianura di Lucca. Attività idrotermale e metallogenica è conosciuta anche in questa parte di Toscana settentrionale, un supero interessa anche il carbonatico Non Metamorfico Apuano.

Verso l'interno ulteriori superi si localizzano nella Piana di Pistoia e nella Chiana.

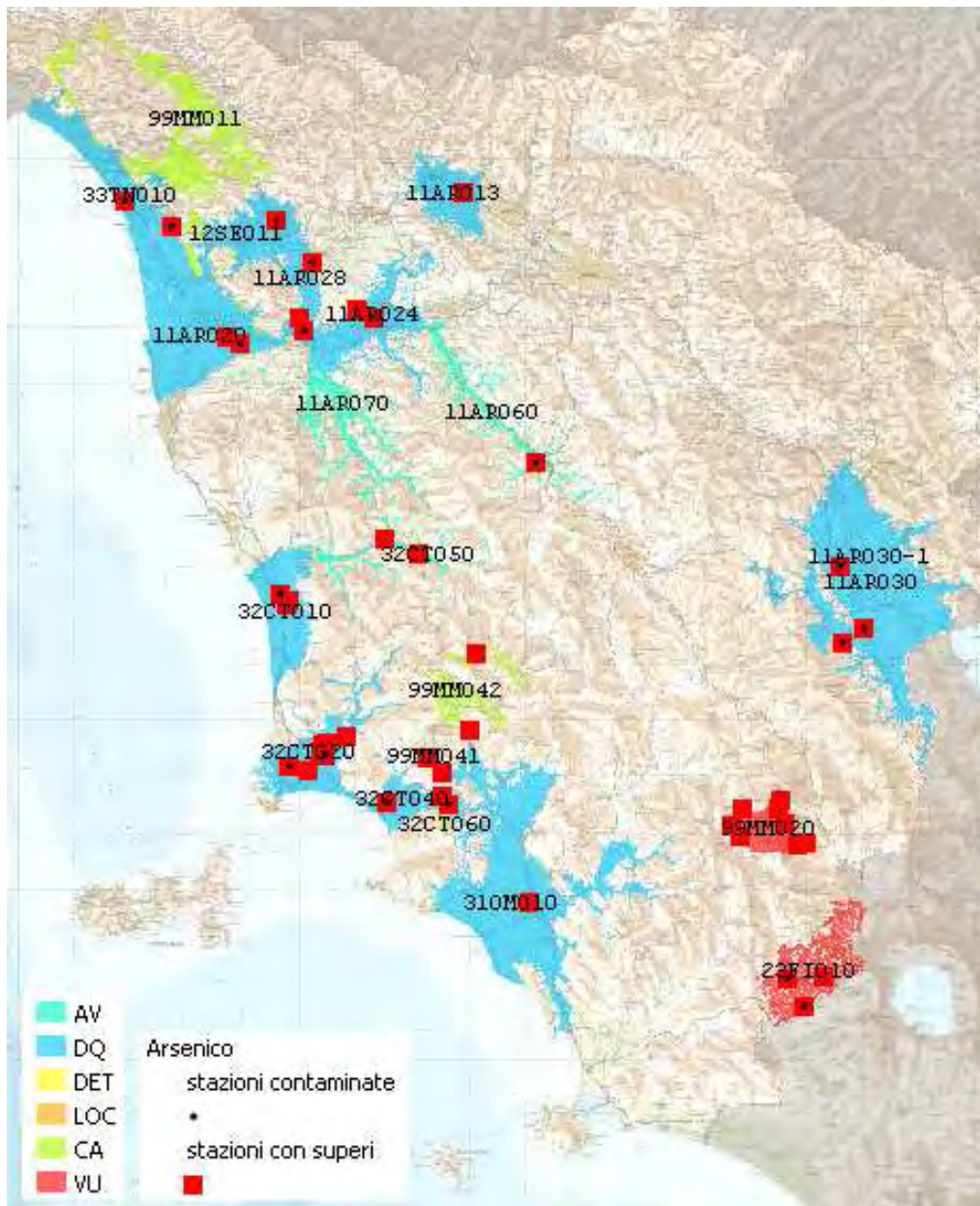
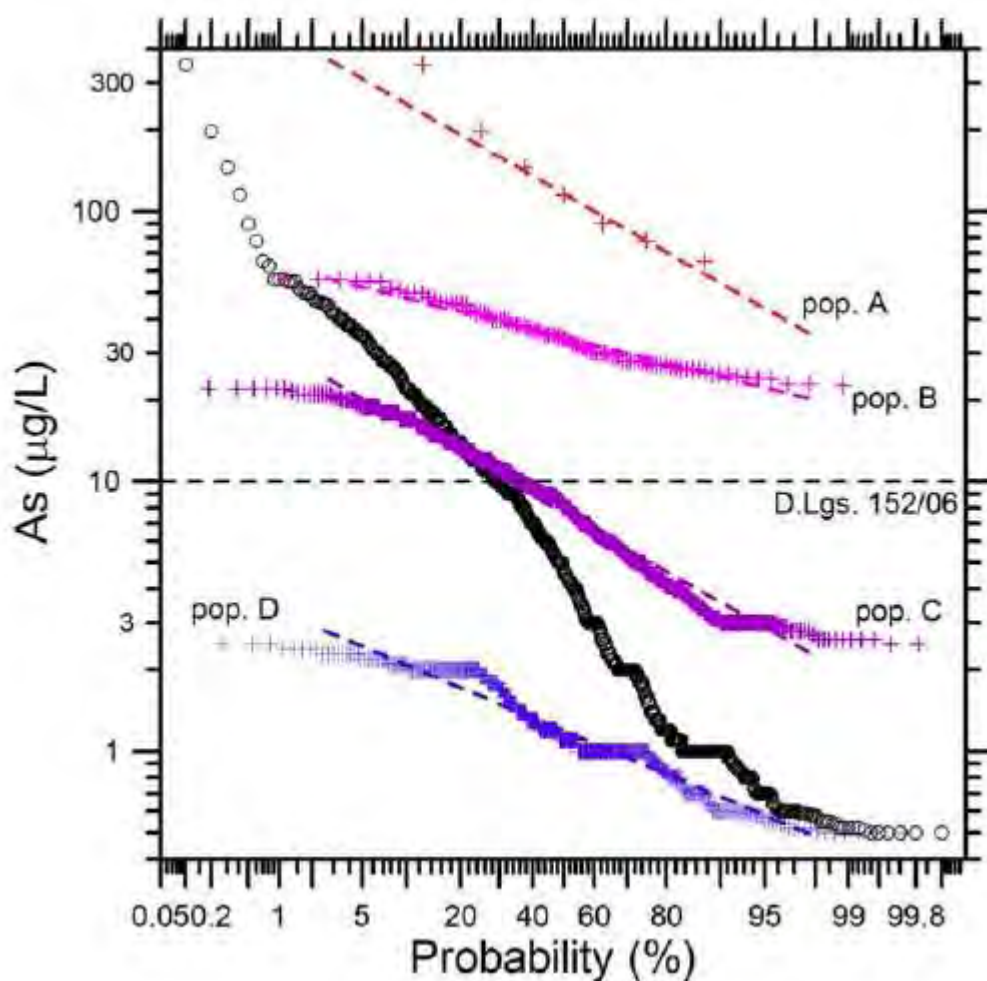


Figura 4 – Arsenico, distribuzione geografica dei superi del VS

Le elaborazioni del Geobasi riportate in [figura 5](#) hanno individuato sul complesso dei dati della rete MAT quattro distinte popolazioni di arsenico con corrispondenti livelli di fondo (A, B, C, D). Le prime tre (A, B, C) con possibile Valore di Fondo Naturale corrispondente al 95° percentile superiore al VS di 10 µg/L.



Popolazioni	N	%	Media µg/L	Dev. Std. µg/L	95° percentile µg/L
A	8	0.81	139	90.7	310
B	89	8.96	35.4	9.38	52.5
C	530	53.37	9.11	5.92	20.3
D	366	36.86	1.31	0.604	2.45

Figura 5 – Arsenico, diagramma di probabilità e valori soglia (Buccianti et alii, 2011)

Nella [figura 6](#) è riproposto analogo diagramma di probabilità del Geobasi, però riferito ai valori medi delle stazioni sul periodo 2004-2011.

Come atteso, le soglie di probabilità Geobasi sono risultate significative anche per i valori medi delle stazioni separabili nei livelli B, C e D.

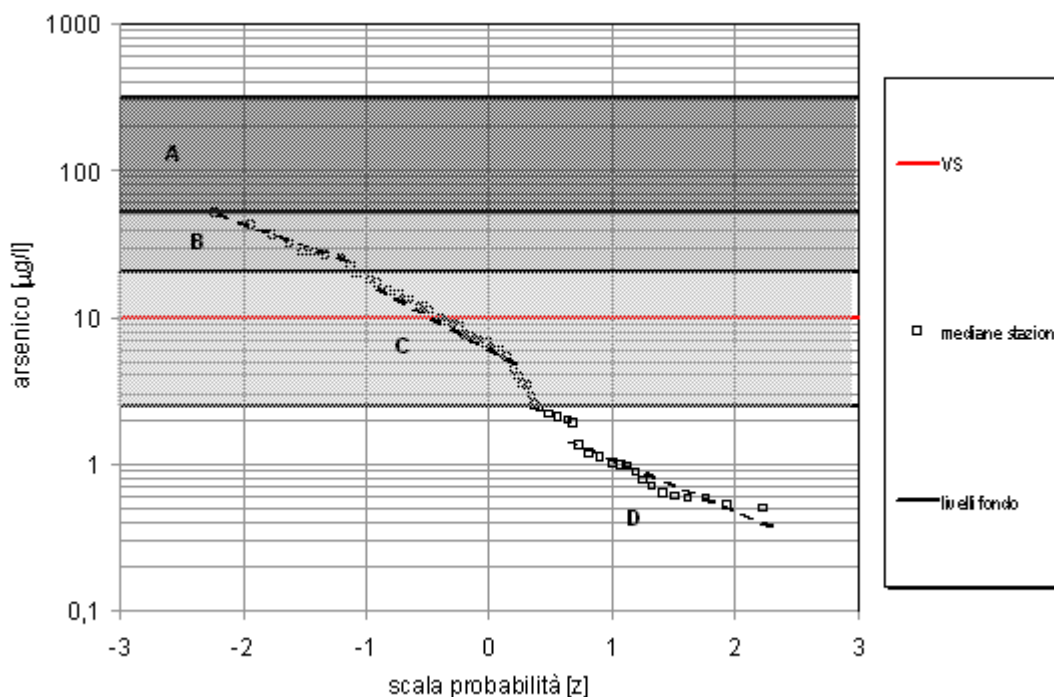


Figura 6 – Arsenico, diagramma di probabilità per i valori mediani delle stazioni MAT

La distribuzione geografica dei gruppi è rappresentata nella mappa di [figura 7](#), si osserva come il livello di fondo B, più elevato, si concentra nelle Colline Metallifere con i carbonatici Cornate, Valpiana e Gavorrano e i contermini costieri del Cornia e Follonica.

Una speciale concentrazione lineare di stazioni di livello B sembra riconoscersi nel Valdarno Inferiore Pisano nelle zone di Pisa, Bientina e Santa Croce.

Il livello C si distribuisce con omogeneità nelle vulcaniti di Pitigliano ed Amiata e compare localmente in tutti gli altri corpi idrici che hanno generale prevalenza del livello D.

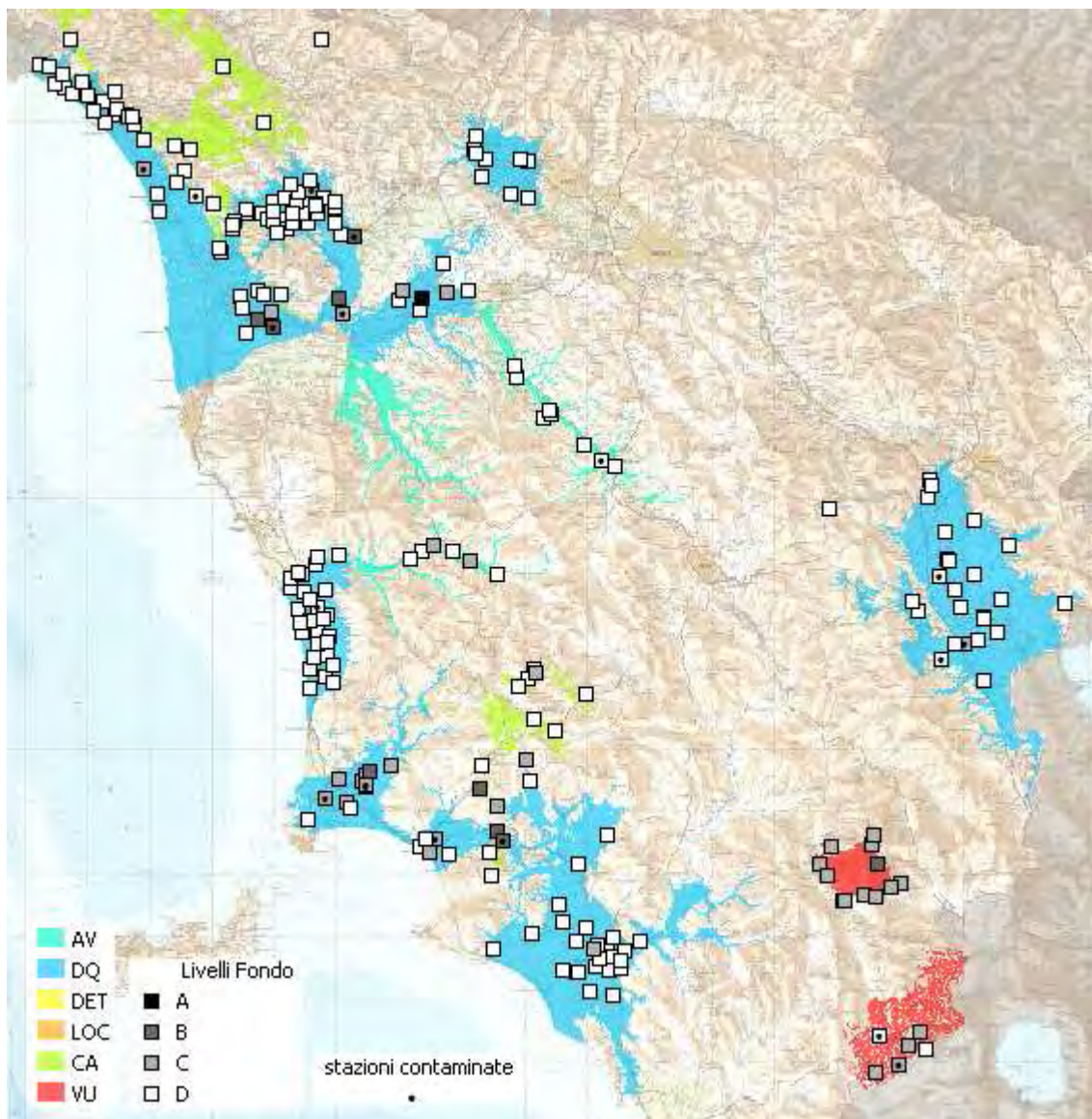


Figura 7 – Arsenico, distribuzione geografica dei livelli di fondo

I livelli di fondo dei corpi idrici riportati confermano un'assoluta prevalenza del livello D. I soli costieri del Cornia e vulcaniti di Amiata e Pitigliano, riportati in [tabella 3](#) hanno un livello C superiore al VS.

Gruppo	Tipo	Corpo Idrico	
C	fluvio-lacustri e marino-costieri	32CT020	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DEL CORNIA
C	vulcaniti	23FI010	CORPO IDRICO DELLE VULCANITI DI PITIGLIANO
C		99MM020	CORPO IDRICO DELL'AMIATA

Tabella 3 – Arsenico, corpi idrici con livelli di fondo superiori al VS

Dal raffronto dei livelli di fondo delle stazioni con il livello di fondo del corpo idrico risultano 14 stazioni in 8 corpi idrici, riportate in tabella 4, con fondo stazione superiore al corpo idrico.

I corpi idrici interessati da fondi locali sono dunque rappresentati dall'Amiata, già indicato per un livello di fondo generale elevato, da 6 alluvionali e costieri (Pisa e Santa Croce, Bientina, Grosseto Follonica e Cecina) e dal carbonatico delle Cornate.

Corpo Idrico			Stazione			Mediana	Superi
C	99MM020	CORPO IDRICO DELL'AMIATA	B	MAT-P596	POZZO ACQUA GIALLA	28	As Al Fe Mn
D	11AR020	CORPO IDRICO DEL VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	B	MAT-P669	POZZO RONDON	31	As Cl NH3
			C	MAT-P304	POZZO CALZATURIFICIO AUGUSTA	5,5	Ni NH3
D	11AR024	CORPO IDRICO DEL VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE	A	MAT-P313	POZZO BARTOLI	63	Hg As NH3 SO4
			C	MAT-P315	POZZO DEPURATORE CASTELFRANCO	9,2	Ni As B Cl NH3 SO4
				MAT-P618	POZZO RIPOLI	6,7	As NH3 Fe Mn
D	11AR028	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI LUCCA - ZONA DI BIENTINA	B	MAT-P309	POZZO STADIO BIENTINA	44	As NH3
D	99MM041	CORPO IDRICO CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA VALPIANA, POGGIO ROCCHINO	B	MAT-S140	SORGENTE ARONNA	42	As B SO4
D	31OM010	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI GROSSETO	C	MAT-P541	POZZO 6209 VIA CASTIGLIONESE	12	Ni As SO4
D	32CT040	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI FOLLONICA	C	MAT-P660	POZZO SALCIAINA S1	3,5	Hg Pb Cl SO4
D	32CT050	CORPO IDRICO DEL CECINA	C	MAT-P206	POZZO P17	13	As B Cl NH3 SO4
D	99MM042	CORPO IDRICO CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCHEGGIANO, MONTEMURLO	C	MAT-S133	GALLERIA NICCIOLETA	7,5	As SO4
				MAT-S134	GALLERIA FENICE CAPANNE	10	Ni Pb As V B F SO4
				MAT-S141	SORGENTE CASA NACCHI	15	As

Tabella 4 – Arsenico, stazioni con livelli locali di fondo superiori al VS

Considerando anche le stazioni segnalate per livelli di fondo che variano tra i due periodi e/o presenza di potenziali stati di contaminazione, emergono 13 ulteriori stazioni con fondo superiore al corpo idrico, di seguito analizzate nel dettaglio.

Nei casi di tabella 5 l'analisi dei dati disponibili non consentano di escludere una fonte diffusa, con tutta probabilità di origine naturale, per gli alti contenuti di arsenico. In due casi, l'inquinamento da nutrienti è stato episodico anche se importante, mentre in altri tre casi i superi dei VS della tabella 3 per i contaminanti organici derivano da minime concentrazioni di cloroformio (< 1 µg/L) per le quali, oltre a sospettare una possibile contaminazione del campione, s'ipotizza un'origine anche naturale (Biancardi et alii, 2009).

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Livello 04/07	Livello 08/11	Trend	Note
C	32CT020	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DEL CORNIA	B	MAT-P140	POZZO 1 CASSETTA DI CORNIA 1				C	B	incremento	Trend non significativo p = 0.08
D	11AR020	CORPO IDRICO DEL VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	B	MAT-P307	POZZO DEL TORTO				C	B	incremento	Trend non significativo p = 0.08
			B	MAT-P308	POZZO DEPURATORE CASCINA			X	B			
D	11AR028	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI LUCCA - ZONA DI BIENTINA	B	MAT-P142	POZZO 11 NUOVO TAZZERA	X			B	D	decremento	1 solo supero per triclorometano nel 2005 (0,42 µg/L) Trend non significativo
D	32CT060	CORPO IDRICO CARBONATICO DI GAVORRANO	B	MAT-P080	POZZO CASE SAN GIORGIO	X			B	B		1 solo supero per triclorometano nel 2012 (0,42 µg/L)
			B	MAT-P527	POZZO INFERNO				A	B	decremento	Trend non significativo
D	32CT050	CORPO IDRICO DEL CECINA	C	MAT-P534	POZZO COEDIL				D	C	incremento	Trend non significativo p = 0.316
D	32CT040	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI FOLLONICA	C	MAT-P078	POZZO SALCIAINA S3		X		C	C		Acque salmastre
			C	MAT-P079	POZZO ZONA INDUSTRIALE 3	X			C	C		CF (0,28 µg/L) nel 2009
D	11AR030	CORPO IDRICO DELLA VAL DI CHIANA	C	MAT-P364	POZZO NUOVO ROTONE			X	C	C		1 solo supero di nitrati (69 mg/L) nel 1996.

Tabella 5 - Arsenico, stazioni potenzialmente contaminate e/o con stress quantitativi con livelli locali di fondo superiori al VS.

Tutti i casi di trend verificati hanno inoltre mostrato, seppur in diversa misura e con p variabili tra 0,08 (non distante dalla soglia di significatività di 0,05) e 0,3 (non significatività statistica.)

Per le tre stazioni di tabella 6 i contenuti di arsenico locali superiori al corpo idrico sono invece risultati, possibilmente, causati da condizioni di alterazione e contaminazione antropica puntuale vista la presenza di contenuti importanti di organoalogenati.

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Livello 04/07	Livello 08/11	Trend	Note
D	12SE011	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI LUCCA - ZONA FREATICA E DEL SERCHIO	C	MAT-P154	POZZO ASCIT	X			C	D	decremento	PCE, CF nel 2004 Trend non significativo p = 0.34
D	11AR028	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI LUCCA - ZONA DI BIENTINA	C	MAT-P310	POZZO TOSCOBET ON	X			C	C		DCE, Benzene, CF
D	33TN010	CORPO IDRICO DELLA VERSILIA E RIVIERA APUANA	C	MAT-P560	POZZO MERCATO ORTOFRUT TICOLO	X			C	B	incremento	PCE nel 2008 trend non significativo p = 0.31

Tabella 6 – Arsenico, stazioni con livelli locali in eccesso ed associati a contaminazioni e/o indizi di stress quantitativo

In conclusione, come rappresentato in figura 8, contenuti di fondo di arsenico, che possiamo ritenere, salvo prova contraria, “naturali” e superiori al VS sono risultati nel loro complesso per i corpi idrici costiero del Cornia e vulcaniti di Amiata e Pitigliano.

Il corrispondente livello C del Geobasi indica un possibile VFN derivato dal 95° percentile pari a 20,3 µg/L.

Per 24 stazioni, una di queste già ricompresa in uno dei tre precedenti (Pozzo Acqua Gialla dell'Amiata) sono stati verificati infine contenuti di fondo, anche qui presumibilmente di tipo naturale, superiori al corpo idrico oltre che al VS.

Si tratta di un'unica stazione di livello A (VFN 95° percentile 310 µg/L) rappresentata dal Pozzo Bartoli di Santa Croce (mediana 63 mg/L), 10 di livello B (VFN 95° percentile 52 µg/L) e 13 di livello C (VFN 95° percentile 20,3 µg/L).



Figura 8 – Arsenico, VFN generali e locali superiori al VS di 10 µg/L

4.1.2 Cromo VI

Il Cromo è usato come catalizzatore per smalti e vernici e in metallurgia per conferire resistenza alla corrosione e finitura lucide, mentre sali di cromo si usano nella conciatura del cuoio. Il cromo metallico e i composti del cromo trivalente non sono normalmente considerati pericolosi per la salute, ma i composti del cromo esavalente sono molto tossici se ingeriti. Il cromo esavalente è tra le sostanze incluse nella Tabella 3 Allegato I della parte III del DLgs 152/06 e s.m.i. rilevanti ai fini dello stato chimico dei corpi idrici sotterranei.

Nella crosta terrestre è associato principalmente con le rocce ultramafiche e mafiche, mentre il suo contenuto nelle rocce ignee acide e sedimentarie è molto più basso, con valori più elevati corrispondenti ai sedimenti argillosi. I minerali di cromo più importanti sono spinelli cromiferi e magnetite. Le specie più importanti in ambiente acquoso. sono rappresentate da Cr(III), e Cr(VI),

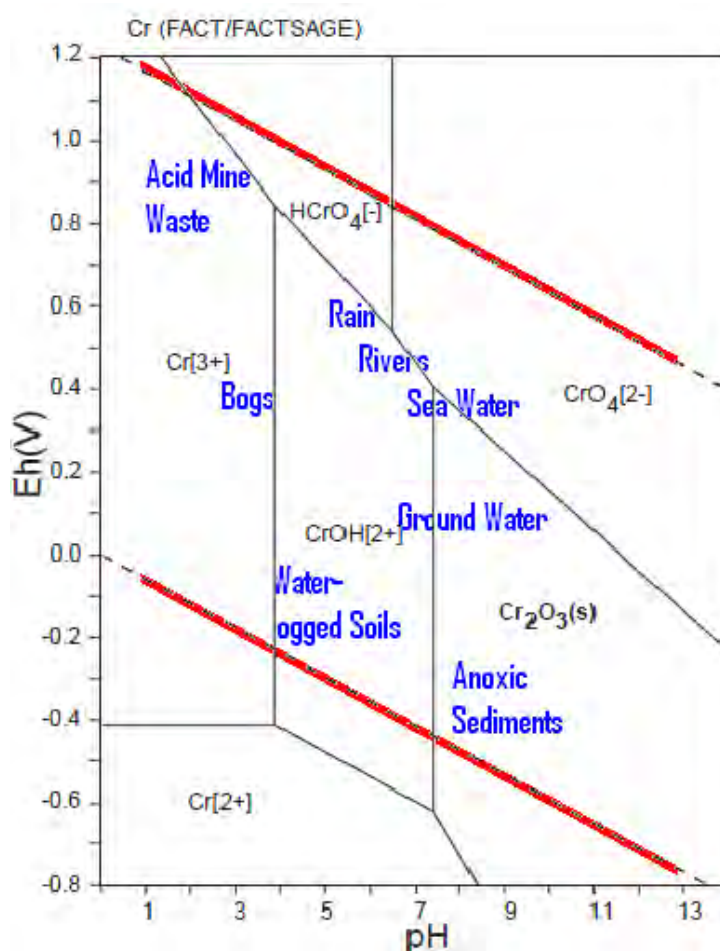


Figura 9 – Cromo VI, diagramma Eh-pH Sistema Cr – H -O (FACT, Bale et alii 2002.)

Per bassi valori di Eh e pH neutri o alcalini, il cromo trivalente è poco mobile precipitato in ossidi e idrossidi o adsorbito dai minerali argillosi e dalla sostanza organica. A più alti valori di Eh, il Cr(VI) si mobilizza come anione cromato CrO_4^{2-} . Il cromo trivalente è mobile come Cr^{3+} solo a pH molto acidi.

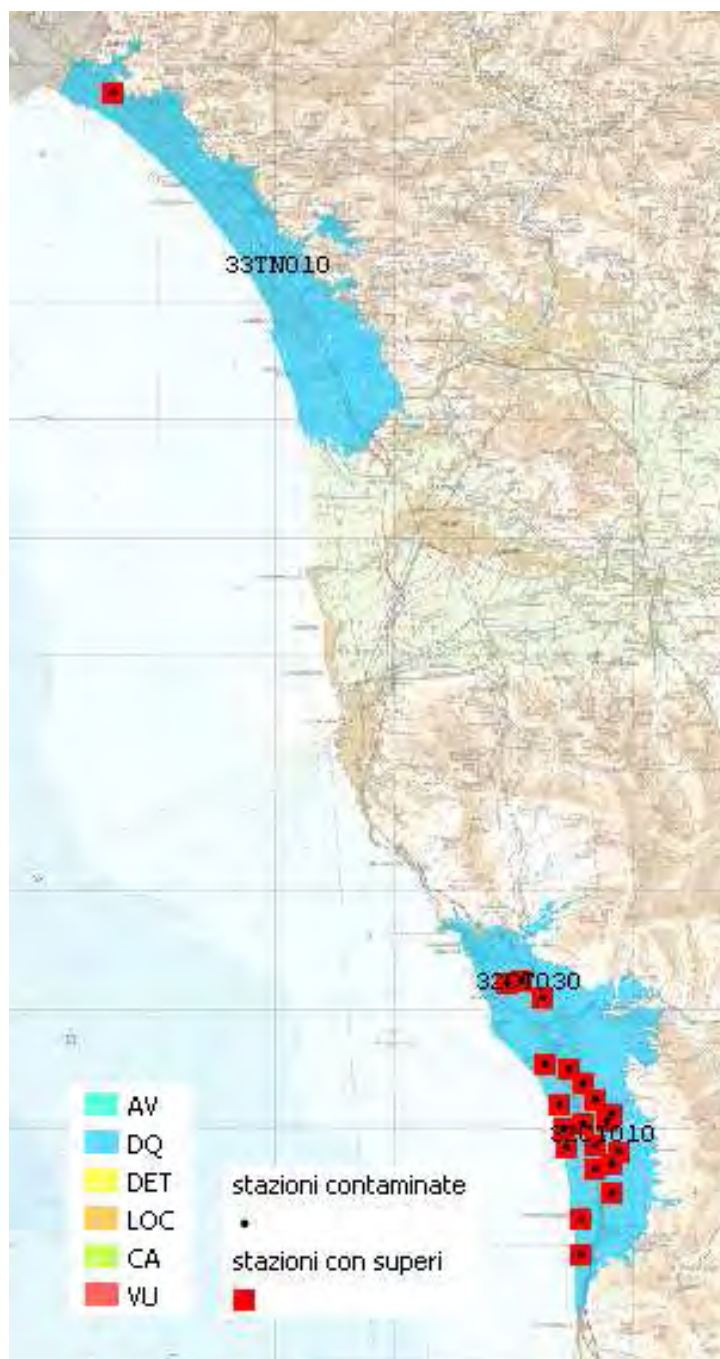


Figura 10 – Cromo VI, distribuzione geografica dei superi del VS

Nelle statistiche di tabella 1 i superi di cromo esavalente riscontrati nei campioni della rete MAT nel periodo 2004-2011 rappresentano su di un campione di oltre 1000 controlli oltre il 13% dei

valori, il 10% delle stazioni ed il 12% dei corpi idrici. Nella figura 10 è invece riportata la localizzazione dei superi in cromo esavalente che riguardano tre soli corpi idrici rappresentati dal costiero della Versilia e Riviera Apuana e costieri del Cecina.

Nel caso della Versilia e Riviera Apuana il supero è di origine antropica e relativo ad un pozzo contaminato all'interno del SIN di Massa. La presenza di un contenuto di fondo in cromo esavalente, elevato e di origine naturale, nei terreni acquiferi della costa del Cecina, che pur eccedendo il VS rimane salvo rarissimi casi entro il limite della potabilità, è stata oggetto di recenti studi anche a carattere epidemiologico (IFC-CNR, 2009), la sostanza è stata messa in relazione con la presenza nel bacino di rocce ofiolitiche i cui minerali mafici, soprattutto cromite e pirosseno, tendono ad arricchirsi per la loro resistenza anche nei sedimenti della valle del Cecina e costieri.

Da sottolineare, in tutti i casi, anche uno stato di forte stress dei due costieri del Cecina già individuati quale Zona Vulnerabile da Nitrati con DCRT 173/2003 e con la presenza di un sito contaminato da organoalogenati di rilievo regionale; ne consegue per quasi tutte le stazioni una segnalazione di potenziale contaminazione.

La distribuzione dei valori di cromo esavalente nei campioni della rete MAT si mostra nel complesso molto dispersa con oltre il 70% dei valori inferiori al limite di determinazione ed il 90% inferiori al VS. Non sono disponibili raffronti con i dati europei del Progetto BRIDGE.

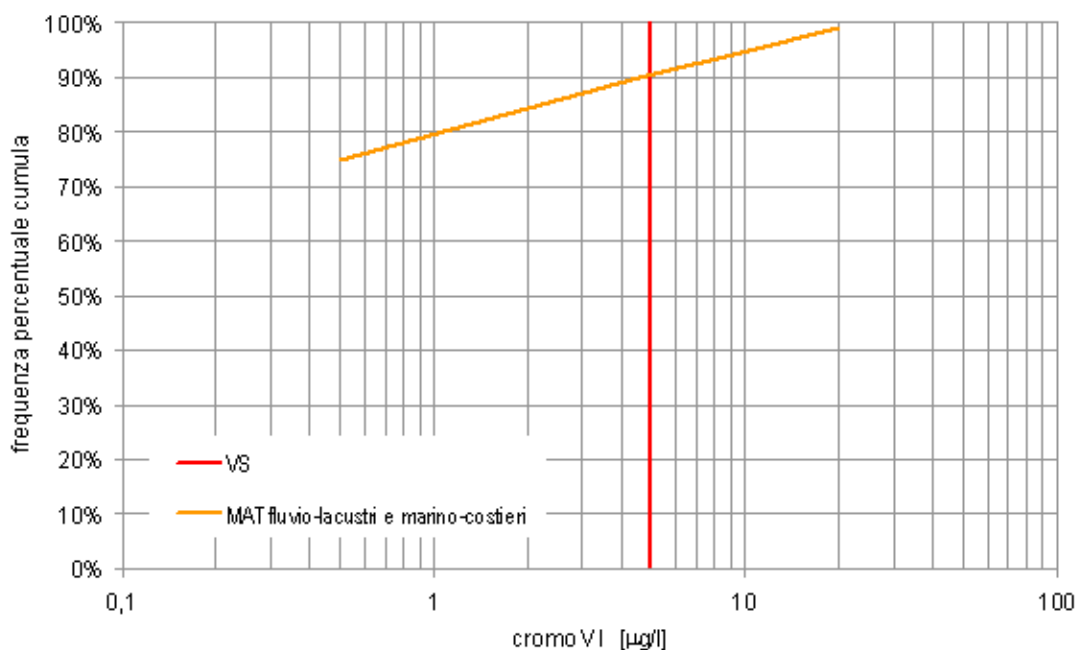
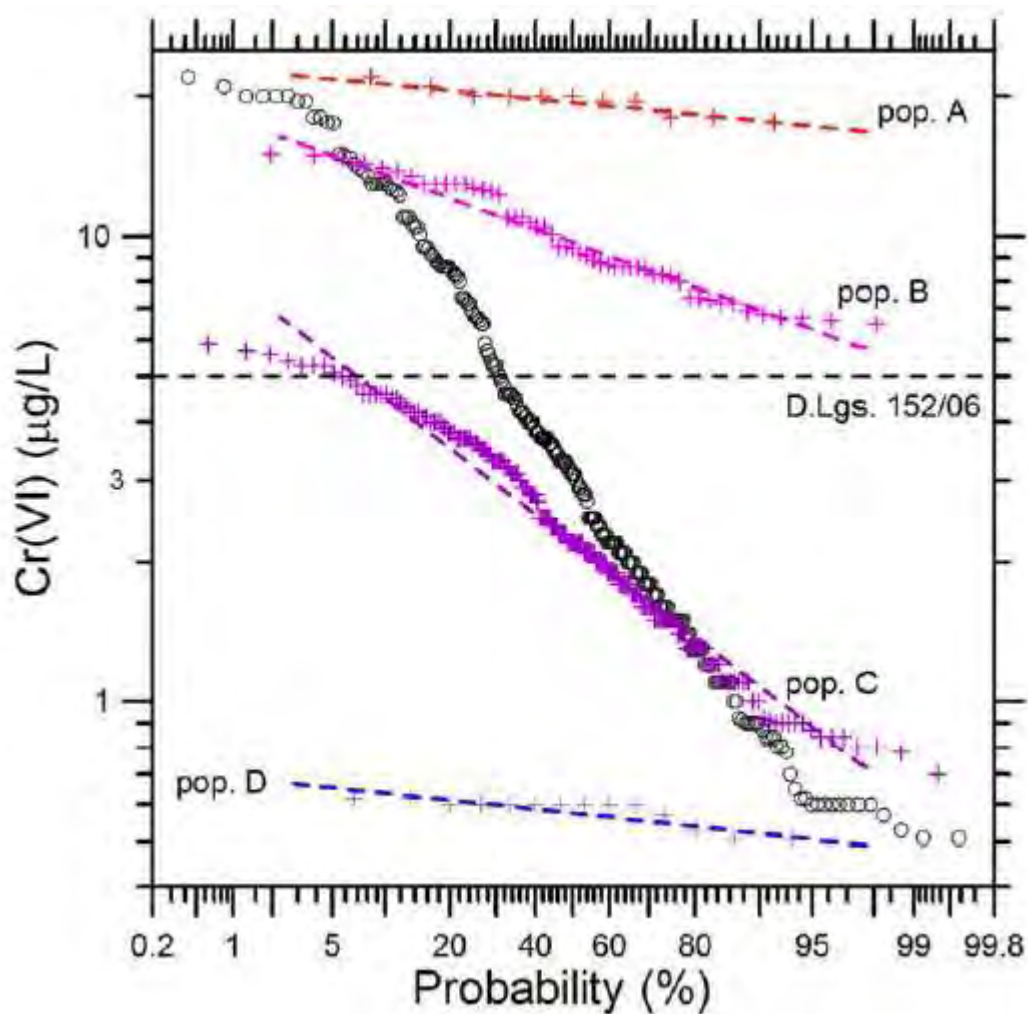


Figura 11 – Cromo VI, diagramma di frequenza cumulata dei tipi litologici.

Le elaborazioni del Geobasi (Buccianti et alii, 2011) riportate in [figura 12](#) hanno individuato per il cromo esavalente quattro distinte popolazioni e corrispondenti livelli di fondo (A, B, C, D), le prime due (A, B) in forte eccesso sul VFN del 95° percentile di 5 µg/L, una terza (C) rappresentata dalla maggioranza dei campioni, con VFN pressoché coincidente con il VS, e l'ultima (D) inferiore.



Popolazioni	N	%	Media µg/L	Dev. Std. µg/L	95° percentile µg/L
A	12	5.06	19.4	1.38	21.8
B	52	21.94	10	2.66	14.9
C	158	66.67	2.57	1.55	5.5
D	15	6.33	0.578	0.0448	0.654

Figura 12 - Cromo VI, diagramma di probabilità e valori soglia (Buccianti et alii, 2011.)

Nella figura 13 è riproposto analogo diagramma di probabilità in scala logaritmica, però riferito ai valori medi del periodo sulle singole stazioni.

I valori soglia del Geobasi separano efficacemente i valori medi delle stazioni, con maggiore evidenza tra le popolazioni B e C.

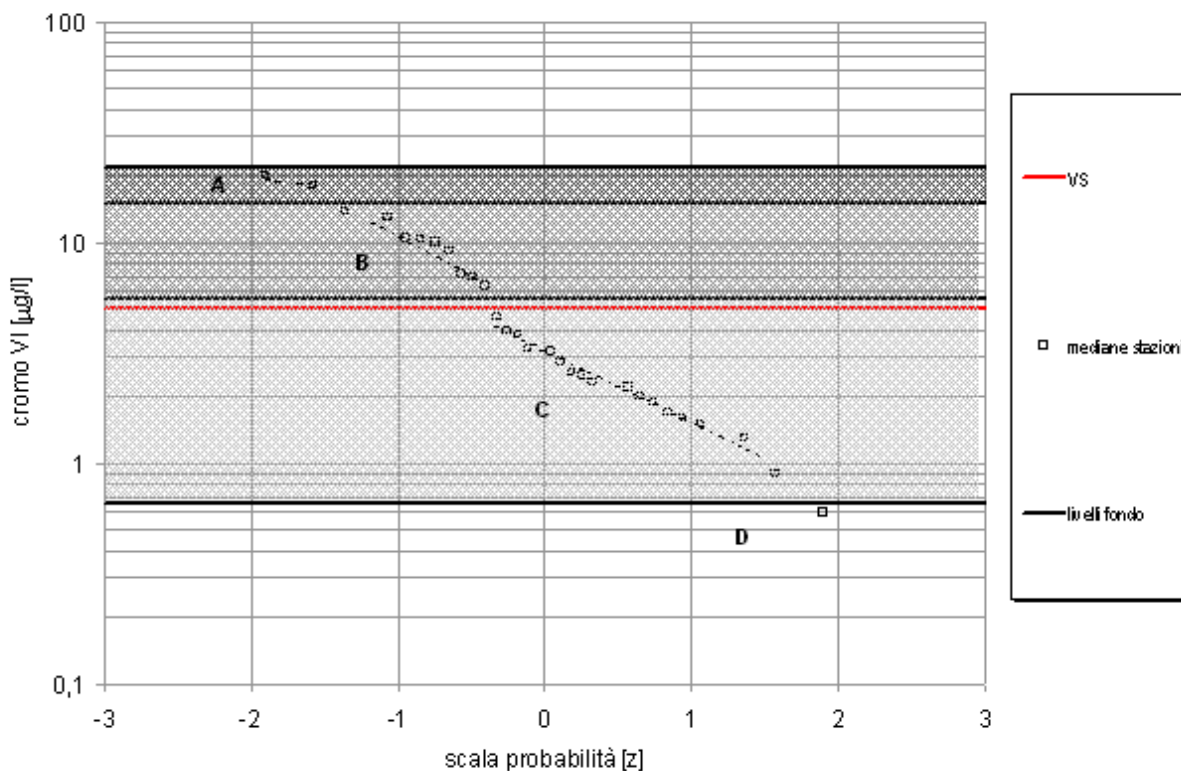


Figura 13 – Cromo VI diagramma di probabilità per i valori medi delle stazioni MAT.

La distribuzione spaziale delle popolazioni è rappresentata nella mappa seguente, si nota un livello A, isolato, nella zona di Massa ed un ulteriore A circondato da livelli B nei costieri a sud del Cecina. Livelli B sono presenti anche nel costiero a nord del Cecina altrimenti caratterizzato come l'altro costiero a sud da numerosi C e più rari D, prossimi al Fiume Cecina o in posizioni marginali.

Il livello D è invece diffuso e prevalente per tutto il costiero Apuo-Versiliese.

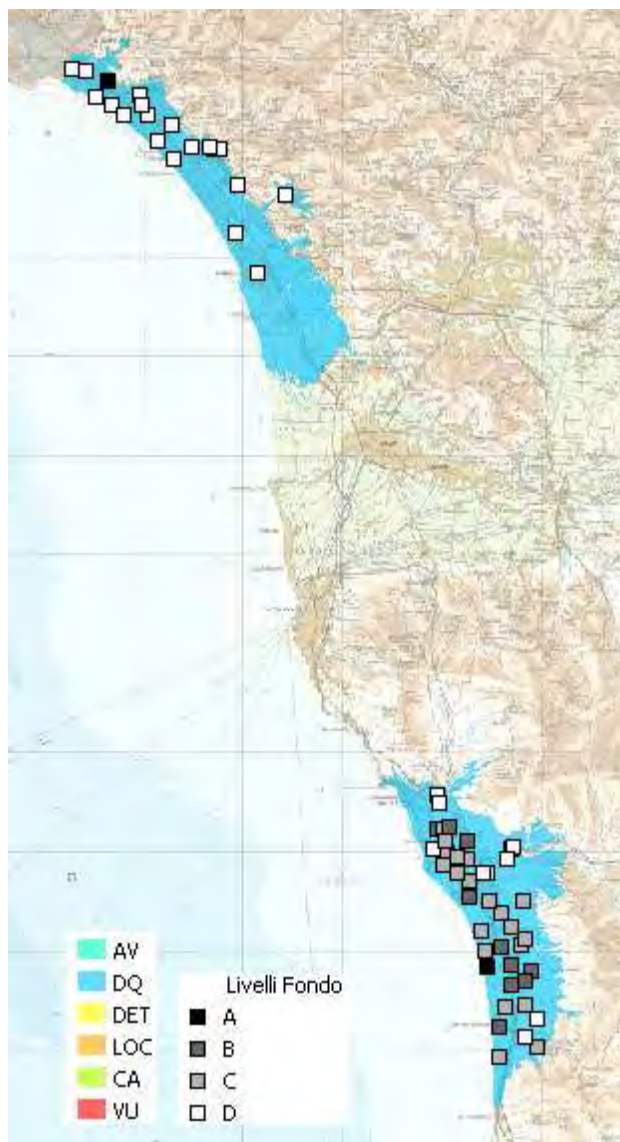


Figura – Cromo VI, distribuzione geografica dei livelli di fondo GEOBASI

I valori mediani dei due costieri a sud e nord del Fiume Cecina indicati in [tabella 7](#) corrispondono, infatti, ad un livello di fondo generale di classe C per il corpo idrico.

Gruppo	Tipo	Corpo Idrico	
C	fluvio-lacustri e marino-costieri	32CT010	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO
		32CT030	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FINE E CECINA

Tabella 7 – Cromo VI, corpi idrici con livelli di fondo superiori al VS

Analizzando nel dettaglio le dodici ulteriori situazioni di livelli di fondo locale superiori al corpo idrico che riguardano tutte stazioni segnalate per variazioni nel periodo e/o presenza di potenziali stati di contaminazione ne risultano sette ulteriori situazioni di fondo locale, presumibilmente naturale, superiore al corpo idrico.

Infatti, come riportato in tabella 8 i dati disponibili osservano da un lato, tenori di nutrienti e cloruri che, per quanto elevati, non si correlano significativamente con il cromo VI, e dall'altro, variazioni ma non statisticamente significative.

Corpo idrico			Stazione			Inquinanti	Gruppo 04/07	Gruppo 08/11	Trend	Note	
C	32CT010	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	A	MAT-P090	POZZO 231 CAMPEGGIO DEL FORTE			A	D	decremento	Trend non significativo p = 0.22
			B	MAT-P091	POZZO CAPANNE 2		X	C	B	incremento	Trend non significativo p = 0.99
				MAT-P104	POZZO MARINA 4			C	B	incremento	Trend non significativo p = 0.27
			B	MAT-P107	POZZO 403	X	X	B	B		Correlazione con NO3 e Cl non significativa p = 0.63 e p = 0.88
			B	MAT-P322	POZZO 496	X	X	B	B		Non correlazione con Cl (p = 0.122) e NO3 (p = 0.37)
C	32CT030	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FINE E CECINA	B	MAT-P132	POZZO VALLECORSARA	X	X	B	B		non correlazione con Cl (p = 0.28) e NO3 (p = 0.56)
				MAT-P133	POZZO SANTA ROSA 3		X	B	B		Non correlazione con NO3 (p = 0.65)

Tabella 8 - Cromo VI, stazioni potenzialmente contaminate e/o con stress quantitativi con livelli locali di fondo superiori al VS.

Tra le stazioni escluse, oltre al pozzo OMYA affetto da contaminazione industriale specifica da cromo VI, per tre casi nel corpo idrico tra Cecina e San Vincenzo ed uno nel corpo idrico tra Fine e Cecina sono risultate significative correlazioni dei contenuti di cromo con nitrati e cloruri e presenza di trend. Si presume pertanto che i livelli locali elevati possano essere causati da condizioni di alterazione e contaminazione.

Corpo idrico			Stazione		Indice di qualità C I	Gruppo 04 / 07	Gruppo 08 / 11	Trend	Note		
C	32CT010	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	B	MAT-P108	POZZO PODERE ALBERTO	X	X	B	A	incremento	Incremento e correlazione con Cl significativi p = 0.002 p = 0.057
				MAT-P109	POZZO 246	X	X	B	B		Correlazione con NO3 significativa p = 0.04 e con Cl al limite p = 0.06
				MAT-P112	POZZO PADULETT O 2 (11)	X	X	C	A	incremento	Incremento significativo p = 0.018 con correlazione negativa con NO3 significativa p = 0.001.
C	32CT030	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FINE E CECINA	B	MAT-P117	POZZO COLLEMEZZANO 1 (13)		X	C	B	incremento	Incremento significativo p = 0.011
D	33TN010	CORPO IDRICO DELLA VERSILIA E RIVIERA APUANA	A	MAT-P293	POZZO OMYA		X	A	A		Stazione contaminata all'interno SIN

Tabella 9 – Cromo VI, stazioni con livelli locali in eccesso ed associati a contaminazioni e/o indizi di stress quantitativo.

In conclusione come riportato in figura 12 sono stati accertati per i due corpi idrici costieri del Cecina livelli generali di fondo naturale ascrivibili alla classe C del Progetto Geobasi con VFN dal 95° percentile in tutti i casi non distante dal VS e pari a 5,5, µg/L.

VFN superiori di livello B con 95° percentile di 14,9 µg/L sono risultati in 4 stazioni del costiero a sud del Cecina e 2 stazioni a nord.

Un caso isolato di VFN di livello A con 95° percentile di 21,8 µg/L è risultato nel costiero tra Cecina e San Vincenzo. Da osservare che per i pochi dati disponibili fino al 2009 indicano un brusco decremento seppure non significativo sotto il profilo statistico.

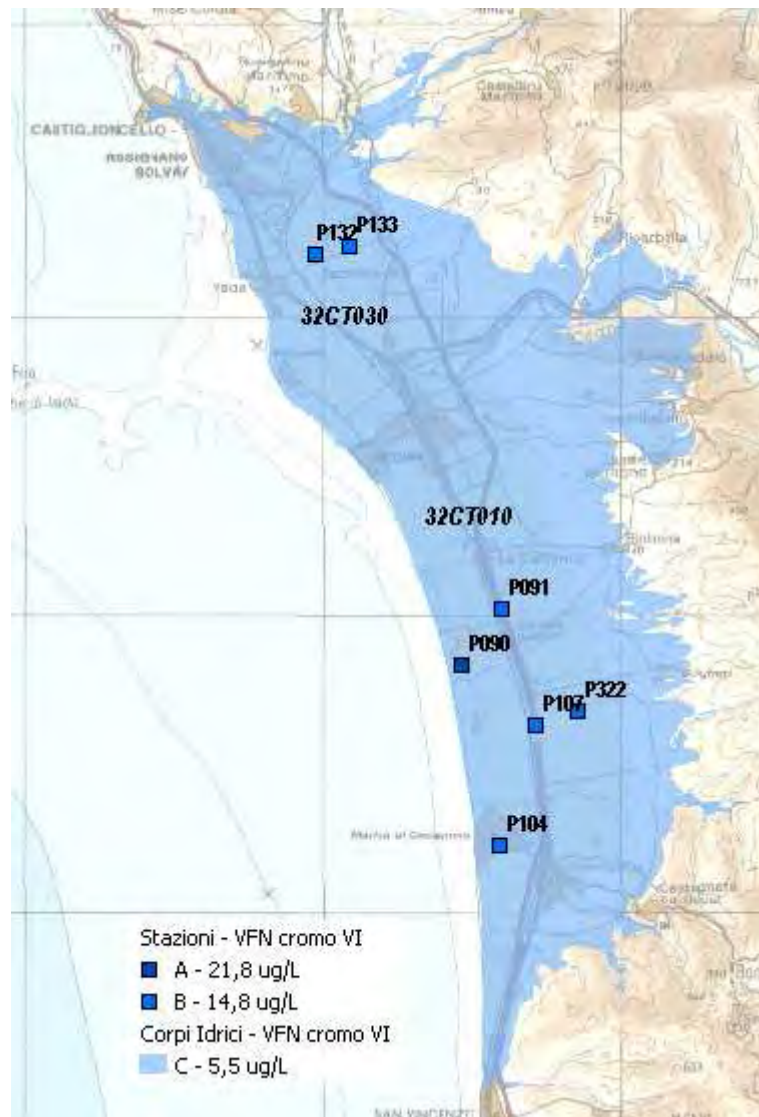


Figura 12 - Cromo VI, VFN generali e locali superiori al VS di 5 µg/L

4.1.3 Boro

Il composto economicamente più importante del boro è la “borace” o sodio borato ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), usato nella produzione di candeggiante, isolante di perborato di sodio e vetroresina. L'acido borico è un composto altrettanto importante usato nei prodotti dell'industria tessile, altri composti di Boro sono usati nella sintesi organica e nella fabbricazione di vetro borosilicato, come conservante per legno. Filamenti di boro sono usati, infine, nelle strutture aerospaziali avanzate, grazie alla loro alta resistenza e al peso leggero.

Il boro in elevate concentrazioni è comunque una sostanza nociva inclusa negli Inquinanti Inorganici Tabella 3 Allegato I della parte III del DLgs 152/06 e s.m.i., rilevanti ai fini dello stato chimico dei corpi idrici sotterranei.

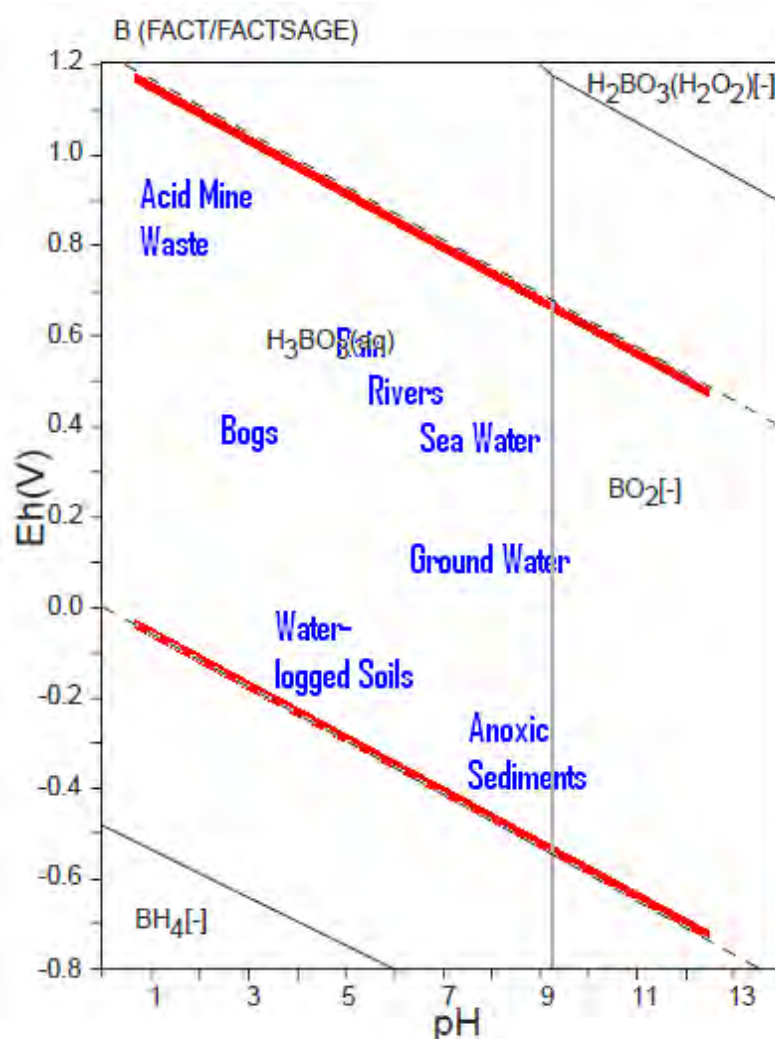


Figura 13 – Boro, diagramma Eh-pH del sistema B – H -O (FACT, Bale et alii 2002)

Il boro non compare in natura in forma elementare ma si trova legato in borace, acido borico, chernite, ulexite, colemanite e borati. Proprio in Toscana, principalmente nella zona di Larderello, i vapori caldi dal sottosuolo, manifestazioni residue o secondarie di attività endogena, prendono il nome di soffioni boraciferi per la presenza di acido borico (0,50 g per 1 Kg di vapore) scoperto per la prima volta in un laghetto di condensazione del vapore d'acqua dei soffioni, presso Cerchiaio (GR).

Il contenuto naturale di boro dell'acqua sotterranea e superficiale, sempre disciolto come ione borato (figura 13) è basso ma può aumentare a causa dello scarico di effluenti domestici contenenti detersivi.

I superi di boro per i 2400 campioni della rete MAT del periodo 2004-2011 rappresentano, come indicato in tabella 1, oltre il 13% dei valori, 11% delle stazioni ed il 37% dei corpi idrici controllati.

La distribuzione del boro tra i diversi gruppi litologici mostra una distribuzione dei tipi vulcanitici molto omogenea e con valori sempre inferiori al VS, ben distinta dai tipi carbonatici e sedimentari più disperse ed asimmetriche con CV prossimo a 2 e media >> mediana.

Gruppo Lito	Num Dati	%ND	%>VS	LQ min	LQ max	Min	Max	Num Punti	Mediana	Media	Media Log	CV
Depositi Fluvio-Lacustri e Marino-Costieri	2237	26,46	13,95	0,05	500	0,02	8090	297	145	4,9E+02	1,6E+02	1,96
Rocce carbonatiche	499	34,67	3,61	0,05	500	0,02	3390	72	50	1,7E+02	5,4E+01	2,25
Vulcaniti	340	4,41	0	6	100	8,5	250	19	66	6,6E+01	6,2E+01	0,32

Tabella 10 – Boro, statistiche sui tipi litologici

Nella figura 14 se ne riporta un confronto grafico.

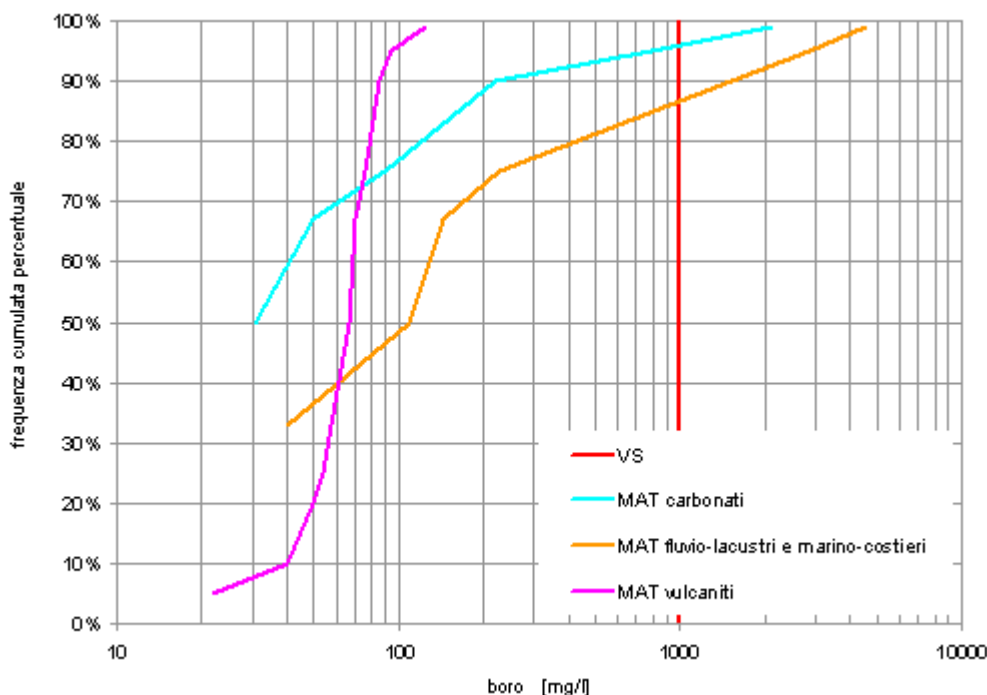


Figura 14 – Boro, curve di frequenza cumulata percentuale per tipi litologici

La distribuzione geografica riportata in [figura 15](#) ci mostra una notevole diffusione nei corpi idrici della toscana meridionale, soprattutto in quello costiero del Cornia ed intravallivo e costiero del Cecina.

Superi in boro si verificano nei vicini acquiferi carbonatici rappresentati da nord a sud dal Calcarea di Rosignano, Colline Metallifere e Gavorrano, Elba Orientale, Uccellina ed Argentario. Trattandosi di una zona costiera è da considerare che in aggiunta alla componente dei fluidi geotermici le stesse acque di precipitazione in aree così prossime al mare possano contenere concentrazioni discrete di boro. Il 15% circa delle stazioni con superi in boro denuncia, infatti, probabili effetti di intrusione salina.

Nella toscana a nord dell'Arno i superi in boro nei costieri della Versilia e alluvionali di Lucca, Santa Croce, Pesa e Valdarno Superiore sono più sporadici e forse, riferibili con maggiore difficoltà, a contenuti di fondo naturale.

In un caso, il pozzo PIP del CISS del Valdarno Superiore, è accertata una situazione di locale contaminazione.

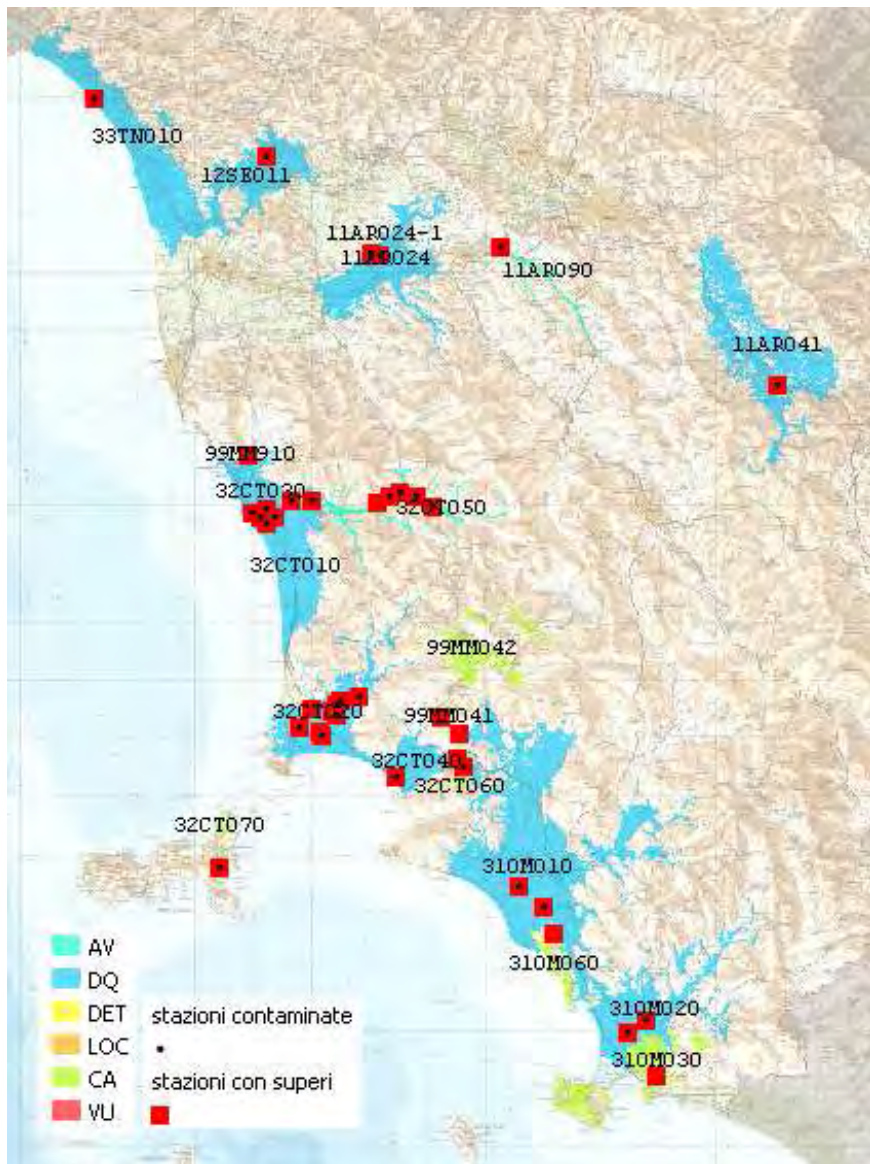
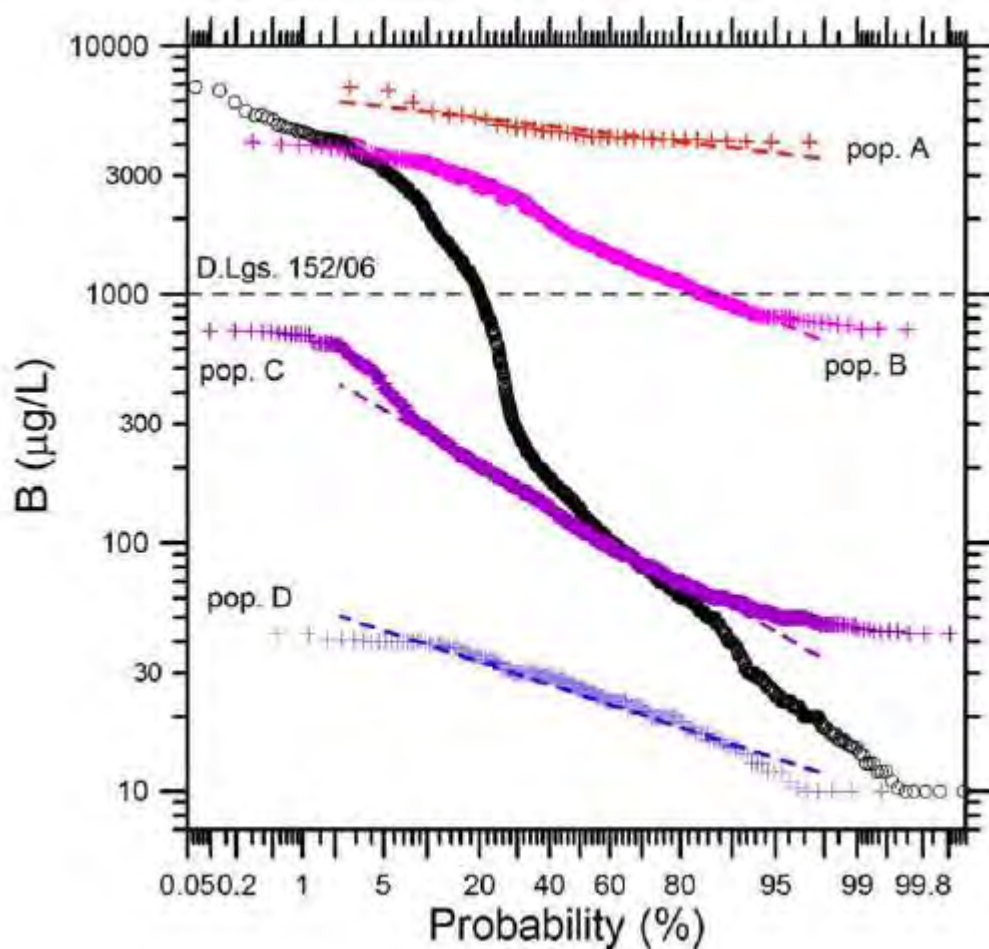


Figura 15 – Boro, distribuzione geografica dei superi del VS

Le elaborazioni Geobasi di Buccianti et alii (2011) riportate in figura hanno individuato sul complesso dei dati della rete MAT per il boro un numero di 4 soglie ed altrettanti gruppi.



Popolazioni	N	%	Media µg/L	Dev. Std. µg/L	95° percentile µg/L
A	37	2.35	4636	607	5696
B	328	20.8	1921	970	3754
C	1039	65.88	149	103	342
D	175	10.97	26.2	9.77	44.5

Figura 16 - Boro, diagramma di probabilità e valori soglia (Buccianti et alii, 2011)

Nella [figura 17](#) è riproposto analogo diagramma di probabilità in scala logaritmica, però riferito ai valori mediani del periodo sulle singole stazioni.

I valori soglia del Geobasi, come atteso, sono significativi anche per i valori mediani delle stazioni, con particolare evidenza per la separazione tra le popolazioni B e C.

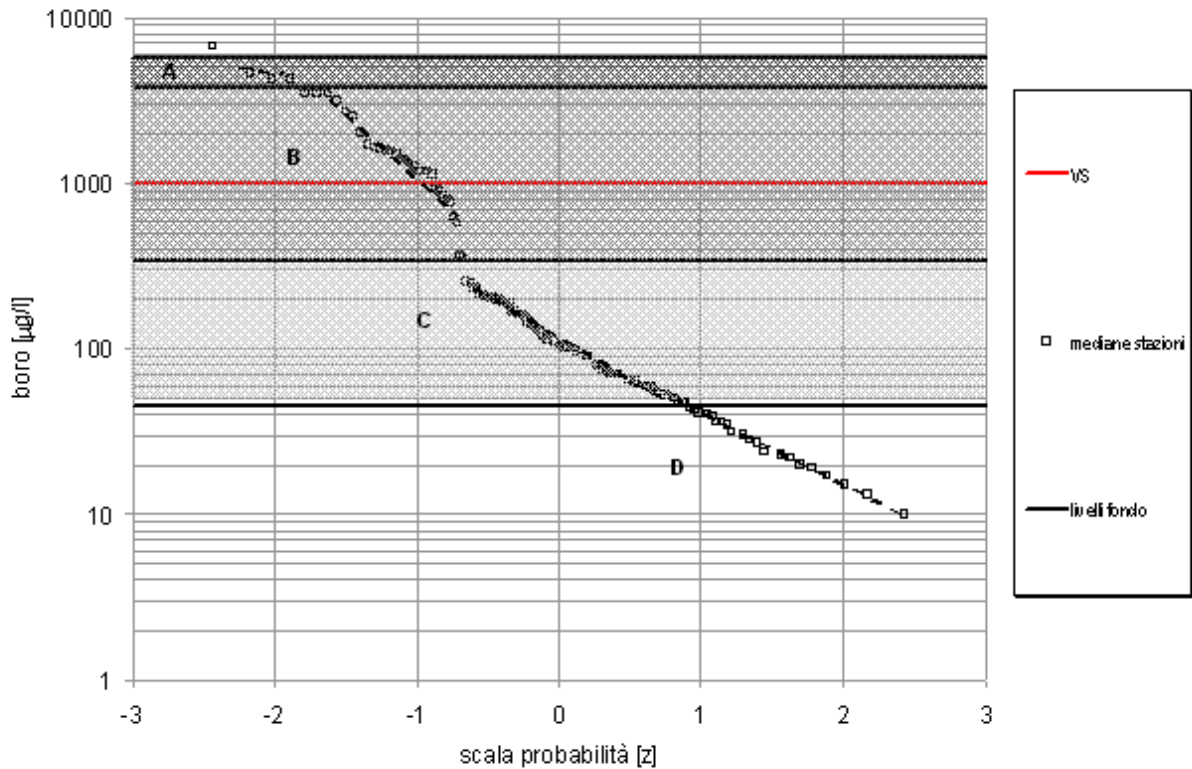


Figura 17 – Boro, diagramma di probabilità per i valori mediani delle stazioni MAT

La distribuzione spaziale delle popolazioni è rappresentata nella figura 18, si osserva come il livello A è presente nella sola Pianura del Cornia con numerosi livelli B, presenti diffusamente anche nell'alluvionale vallivo del Cecina e porzioni antistanti del costiero.

Il livello B accompagnato da più numerosi molti livelli C compare in modo sporadico in altri corpi idrici alluvionali come Santa Croce, Valdarno Superiore e Pianura di Lucca, carbonatici delle Colline Metallifere e di Orbetello, costiere di Grosseto e Albegna.



Figura 18 – Boro, distribuzione geografica dei livelli di fondo Geobasi

Il livello di fondo dei corpi idrici attribuito dalla mediana indica per quattro soli corpi idrici indicati in tabella 11 (Cornia, Albegna, Valpiana, e Cecina) un livello B superiore al VS.

Livello	Tipo	Corpo Idrico	
B	carbonati	99MM041	CORPO IDRICO CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA VALPIANA, POGGIO ROCCHINO
		31OM020	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DELL'ALBEGNA
	fluvio-lacustri e marino-costieri	32CT020	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DEL CORNIA
		32CT050	CORPO IDRICO DEL CECINA

Tabella 11 – Boro, corpi idrici con livelli di fondo superiori al VS

Dal raffronto dei livelli di fondo stazione e fondo corpo idrico risultano 8 stazioni su 8 corpi idrici con livelli di fondo stazione maggiori del corpo idrico (tabella 12).

Corpo Idrico			Stazione		Mediana	Superi VS STAZIONE	
C	11AR024	CORPO IDRICO DEL VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE	B	MAT-P315	POZZO DEPURATORE CASTELFRANCO	900	Ni As B Cl NH3 SO4
	11AR024-1	CORPO IDRICO DEL VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE - FALDA PROFONDA		MAT-P312	POZZO AREC	1540	B Cl NH3
	31OM010	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI GROSSETO		MAT-P548	POZZO MARRUCHETO	577	Cl F SO4 Mn Na
	31OM060	CORPO IDRICO CARBONATICO DEI MONTI DELL'UCCELLINA		MAT-P593	POZZO ACQUIFERO UCCELLINA	789	B SO4
D	32CT010	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	B	MAT-P207	POZZO 24°	770	B Cl SO4
	31OM030	CORPO IDRICO CARBONATICO DELL'ARGENTARIO E ORBETELLO	B	MAT-P087	POZZO GIARDINO 1 (PITORSINO 3)	2027	Ni B Cl SO4 Fe Na
	32CT060	CORPO IDRICO CARBONATICO DI GAVORRANO	B	MAT-P527	POZZO INFERNO	1132	As Sb B NH3 SO4
	99MM042	CORPO IDRICO CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCCHEGGIANO, MONTEMURLO	B	MAT-S134	GALLERIA FENICE CAPANNE	851	Ni As B SO4

Tabella 12 – Boro, stazioni con livelli locali di fondo superiori al VS

Per ulteriori 9 stazioni discordanti con livello superiore al corpo idrico e in presenza di potenziali stati di alterazione ne è stata verificata nel dettaglio significatività di possibili correlazioni tra tenori di boro e contaminazione e variazioni temporali.

In tre soli casi, come riportato in tabella 13, i dati disponibili non rivelano correlazioni significative tra i tenori di boro e la contaminazione. Nel caso del pozzo San Vincenzino si osserva addirittura una correlazione inversa, con il boro che a fronte dello sviluppo della contaminazione dal 2007 è addirittura diminuito. Le tre stazioni possono essere considerate dunque, al pari delle precedenti, situazioni di fondo locale superiore al corpo idrico.

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Livello 04/07	Livello 08/11	Trend	Note
D	32CT010	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	B	MAT-P324	POZZO 101 BIS	X		X	B	B		PCE nel 2004 e 2007 ma B sempre elevato
				MAT-P113	POZZO SAN VINCENZINO (5)	X			B	B		PCE in incremento 2007 ma non correlato con boro che è in decrescita
D	32CT030	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FINE E CECINA	B	MAT-P116	POZZO VIA PO (22)	X		X	B	B		PCE dal 2007 ma B elevato anche prima

Tabella 13 - Boro, stazioni potenzialmente contaminate e/o con stress quantitativi con livelli locali di fondo naturale superiori eccedenti il VS.

Negli altri casi gli elevati tenori in boro sono invece da ricondurre in gran parte a fenomeni di ingressione salina. Analizzando, infatti, i dati su di un arco temporale più ampio, si osserva che per le due stazioni del Cornia Campo all'Olmo e Franciana 1, i tenori di boro, fino al 2003-2004 su valori intorno a 3000 µg/L si sono incrementati fino ai valori odierni e di pari passo con la conduttività.

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Livello 04/07	Livello 08/11	Trend	Note
B	32CT020	CIDELLA PIANURA DEL CORNIA	A	MAT-P460	POZZO FRANCIANA 4 (150)		X		A	A		Intrusione salina
				MAT-P126	POZZO 8 CAMPO ALL'OLMO		X		A	A		Intrusione salina
				MAT-P097	POZZO FRANCIANA 1 (153)		X		A	A		Intrusione salina
C	31OM010	CI DELLA PIANURA DI GROSSETO	B	MAT-P453	POZZO 10109 CASAL ROBERTO		X		B		Intrusione salina	
C	12SE011	CI DELLA PIANURA DI LUCCA - ZONA FREATICA E DEL SERCHIO	B	MAT-P603	POZZO SAN FILIPPO	X				B		PCE nel 2010
C	11AR041	CI DEL VALDARNO SUP, AREZZO E CASENTINO - ZONA VALDARNO SUP	B	MAT-P029	POZZO P.I.P.	X				B		Bromodichlorometano e dibromodichlorometano nel 2010

Tabella 14 – Boro, stazioni con livelli locali in eccesso ed associati a contaminazioni e/o indizi di stress quantitativo

Analoga correlazione tra boro e conduttività per il pozzo Casal Roberto. Più dubbie invece le situazioni dei pozzi PIP e San Filippo che dispongono di pochi anni di osservazione. Da rilevare che il pozzo PIP ha avuto un solo prelievo nel 2010 ed è stato poi abbandonato mentre il pozzo San Filippo ha comunque valori entro il VS.

Nella figura 19 sono indicati, in conclusione, contenuti di boro presumibilmente di origine naturale, superiori al VS e riferibili al livello B Geobasi con VFN 95° percentile pari a 3570 mg/L, per la generalità dei corpi idrici di Cornia, Albegna, Cecina e Valpiana delle Colline Metallifere.



Figura 19 – Boro, VFN generali e locali superiori al VS di 1000 µg/L

In 11 stazioni, anche queste di livello B, si verificano condizioni ulteriori di fondo, presumibilmente naturale, superiore al VS. I corpi idrici interessati son quelli di Santa Croce, Grosseto, Uccellina, Gavorrano e Le Cornate, oltre ai due costieri tra Fine e Cecina e Cecina e San Vincenzo.

4.2 SOSTANZE CON SUPERI LOCALI: Hg, Ni e Pb, Sb

4.2.1 Mercurio

Il Mercurio è piuttosto scarso in natura, il suo minerale più importante è il Cinabro (HgS) ma si ritrova anche in piccole quantità allo stato elementare liquido come goccioline sulla superficie di alcuni giacimenti di cinabro o come amalgama in giacimenti di oro e argento.

Il rilascio di mercurio da sorgenti naturali deriva prevalentemente dai processi di alterazione dei minerali. La concentrazione di mercurio nell'ambiente sta aumentando per via dell'attività umana, attraverso l'estrazione mineraria, le emissioni da combustibili fossili e la combustione dei rifiuti solidi.

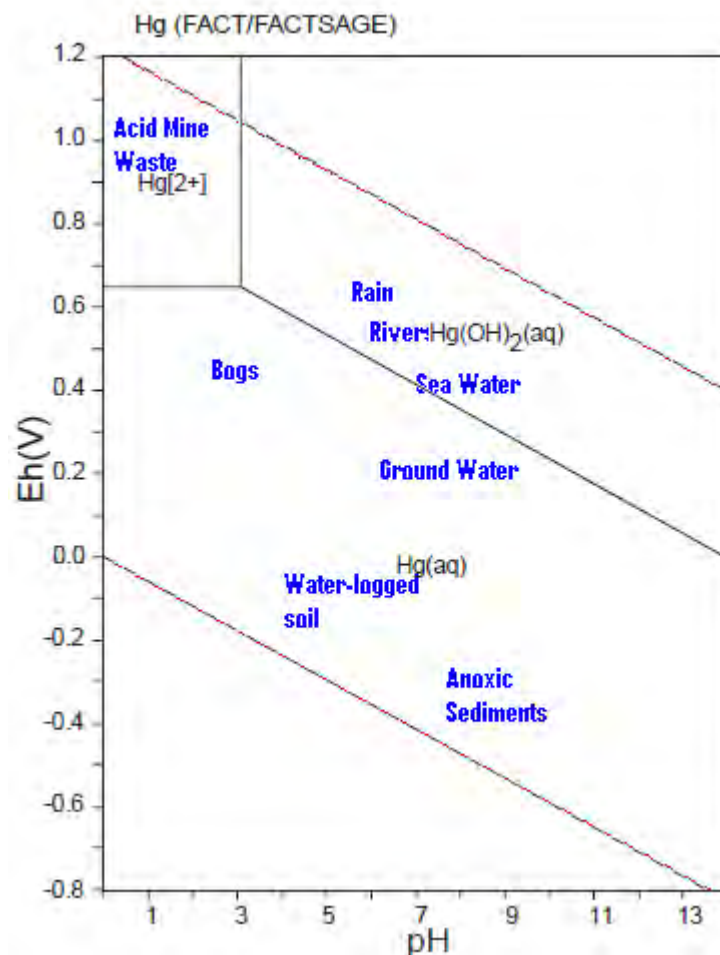


Figura 20 - Diagramma Eh-pH Sistema Hg – H -O (FACT, Bale et alii 2002)

Nelle acque superficiali, come indicato in figura 20, il mercurio è stabile nella fase bivalente a solubilità limitata come idrossido, nelle acque sotterranee ed in ambienti generalmente anossici il mercurio è stabile come sostanza elementare metallica allo stato liquido in fase separata dalla soluzione acquosa. E' solo in ambienti molto acidi che il mercurio ha alta solubilità come catione bivalente.

Il mercurio è una sostanza prioritaria e pericolosa estremamente rilevante inclusa nell'Elenco I della Direttiva 76/464/CE in quanto a tossicità, persistenza e bioaccumulazione.

I superi di mercurio riscontrati nei campioni della rete MAT nel periodo 2004-2011 indicati in tabella 1 rappresentano il 2% dei valori, il 6% delle stazioni il 30% dei corpi idrici controllati. Le 25 stazioni con superi sono interessate in prevalenza da intrusione salina e mediamente contaminate da nutrienti e microinquinanti organici.

La distribuzione del mercurio tra i diversi gruppi litologici ci mostra, secondo la tabella 15, distribuzioni più disperse nei depositi fluviolacustri e marino costieri e soprattutto nei carbonatici rispetto alle vulcaniti, con CV circa doppi.

Tipo Litologico	Num Dati	%ND	%>VS	LQ min	LQ max	Min	Max	Num Punti	Mediana	Media	Media Log	CV
Depositi Fluvio-Lacustri e Marino-Costieri	2365	89,39	2,11	0,01	10	0,012	9,5	316	0,25	2,8E-01	1,5E-01	2,12
Rocce carbonatiche	602	88,21	1,33	0,01	1	0,01	17	89	0,1	2,5E-01	1,2E-01	3,25
Vulcaniti	388	93,56	1,03	0,01	1	0,01	1,6	18	0,05	1,6E-01	1,0E-01	1,16

Tabella 15 – Mercurio, statistiche sui tipi litologici

La figura 20 che offre un confronto grafico tra le distribuzioni dei tipi litologici della rete MAT con i dati europei del Groundwater Quality Data Base pubblicati nell'ambito del progetto BRIDGE mostra la sola eccezione dei nostri carbonatici che hanno contenuti sensibilmente minori dei corrispondenti europei.

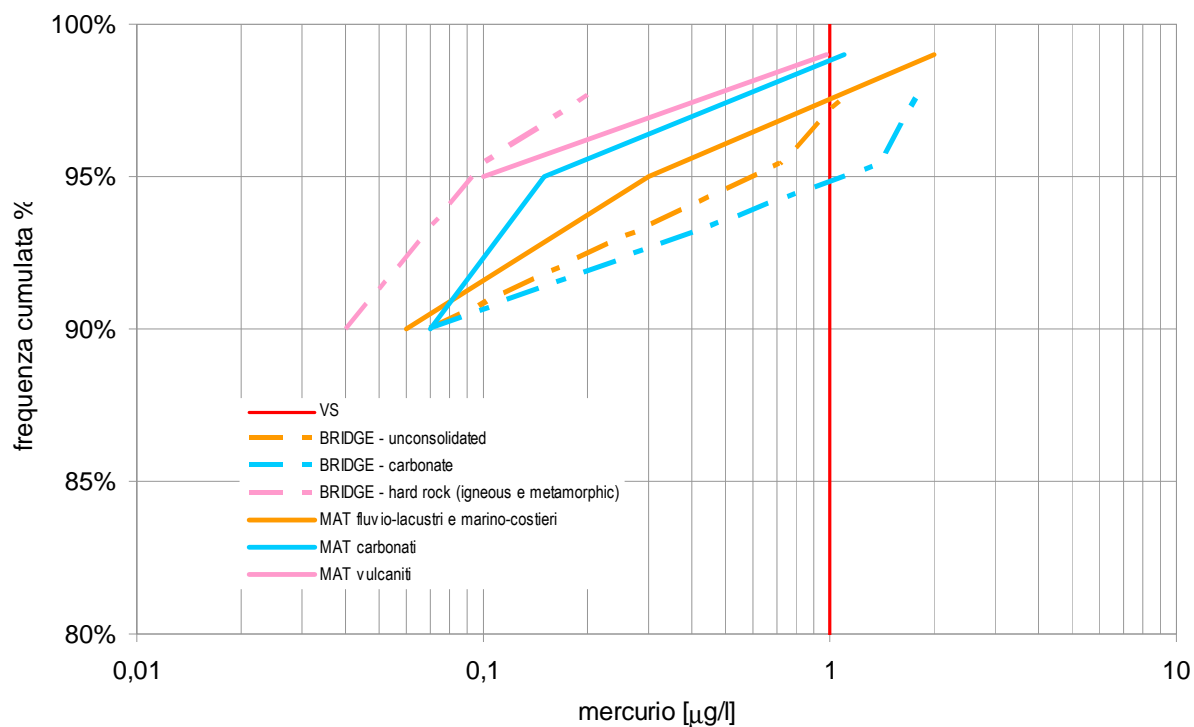


Figura 20 – Mercurio, frequenze cumulate per tipi litologici e raffronto con dati BRIDGE

La distribuzione geografica dei superi riportata in [figura 21](#) si presenta concentrata nella toscana costiera e occidentale rimanendo escluse le aree più interne.

Presentano superi da mercurio, praticamente tutti i corpi idrici costieri e nel Valdarno inferiore le Zone di Santa Croce, Era, Pianura di Lucca e Cerbaie, oltre ai carbonatici costieri Uccellina e Capalbio.

Superi da mercurio si riscontrano anche lungo la dorsale medio toscana procedendo da nord a sud dai carbonatici Apuano Non Metamorfico e Montagnola Senese fino all'Amiata.

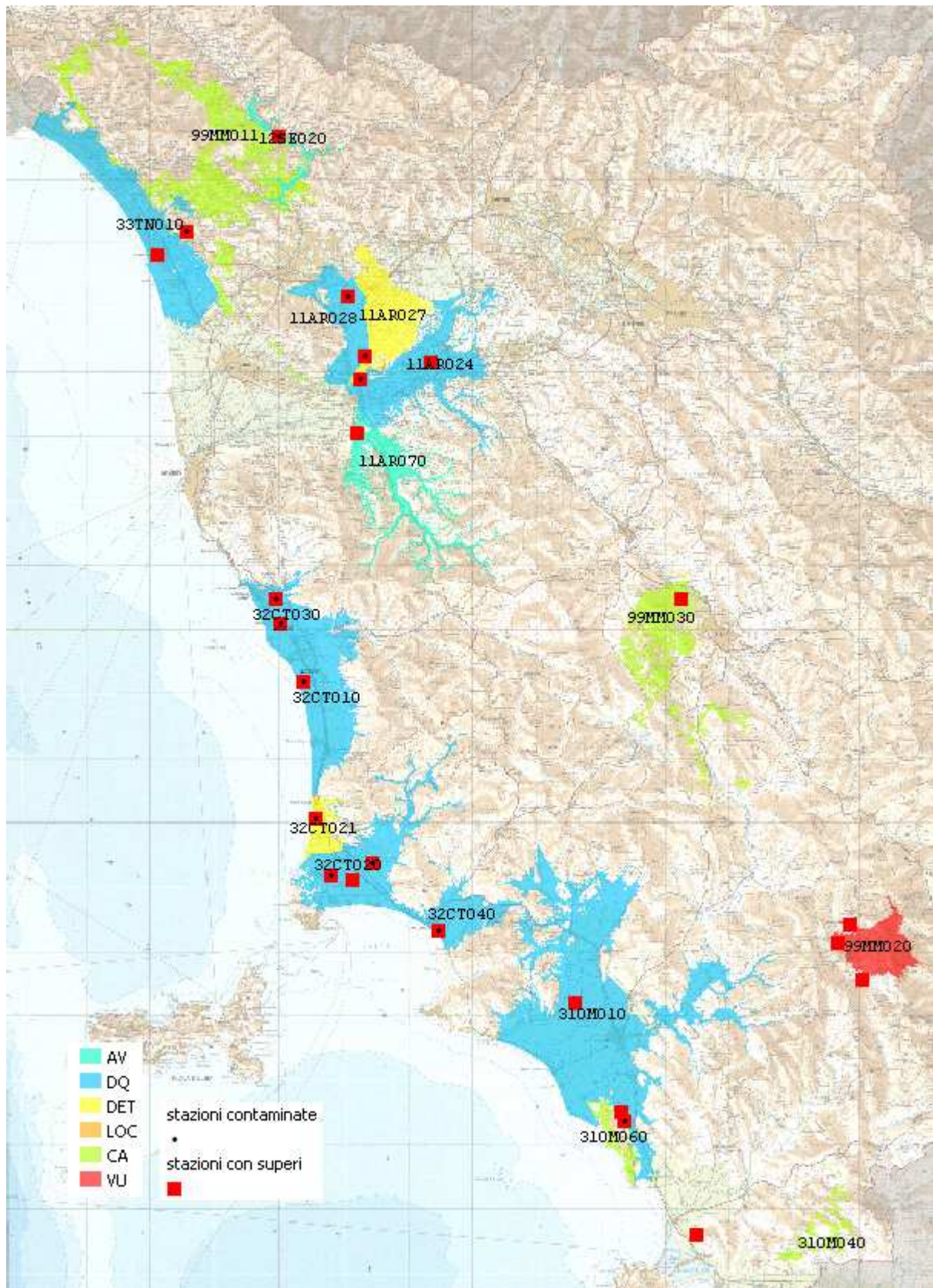
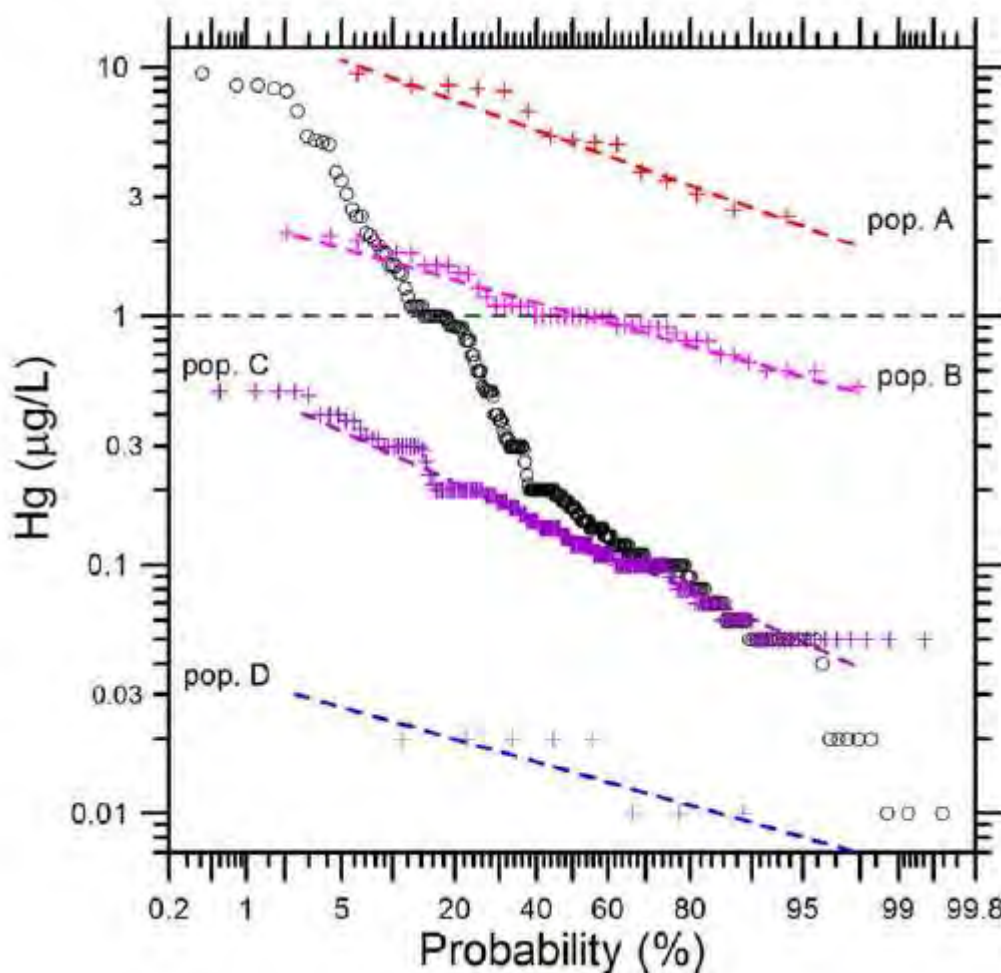


Figura 21 – Mercurio, distribuzione geografica dei superi del VS

Le elaborazioni del Geobasi riportate in figura 22 hanno individuato sul complesso dei dati della rete MAT quattro distinte popolazioni di mercurio con corrispondenti livelli di fondo (A, B, C, D).

Le sole prime due (A, B) presentano un potenziale VFN del 95° percentile superiore al VS di 1 µg/L.



Popolazioni	N	%	Media ug/L	Dev. Std. ug/L	95° percentile
A	16	6.61	5.55	2.75	10.7
B	48	19.83	1.10	0.413	1.87
C	169	69.83	0.155	0.101	0.345
D	9	3.72	0.0157	0.00592	0.0268

Figura 22 – Mercurio, diagramma di probabilità e valori soglia (Buccianti et alii, 2011)

Nella figura 23 è invece riproposto analogo diagramma di probabilità riferito ai valori mediani del periodo per le singole stazioni.

Pur con i pochi valori ottenuti si rileva un discreto accordo delle soglie di probabilità Geobasi A, B, C che corrispondono a discontinuità della curva di frequenza cumulata.

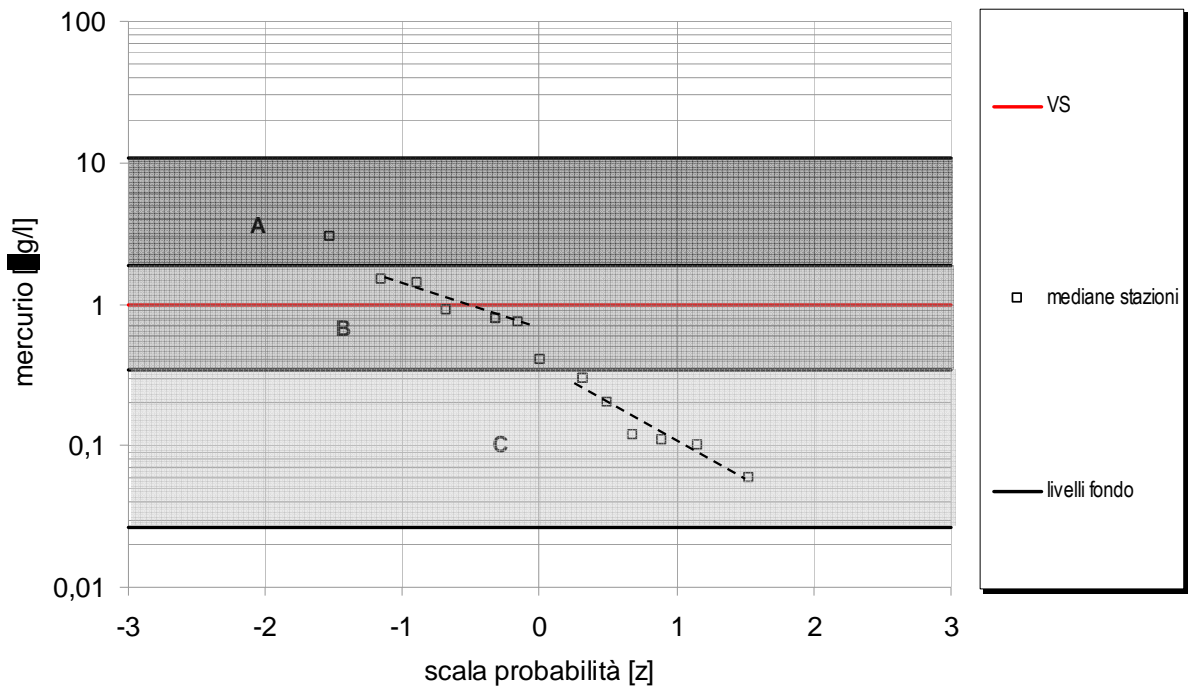


Figura 23 – Mercurio, diagramma di probabilità per i valori mediani delle stazioni MAT

La distribuzione geografica dei tre gruppi è quindi rappresentata nella mappa di figura 24, l'unico livello A si presenta isolato nel Cornia, mentre livelli B si concentrano nel carbonatico dell'Uccellina, nell'Era e nel carbonatico non metamorfico nella zona di San Giuliano.

Numerosi livelli C sono presenti nella Pianura di Grosseto ai margini del corpo idrico delle Cerbaie e localmente nei costieri di Follonica e San Vincenzo.

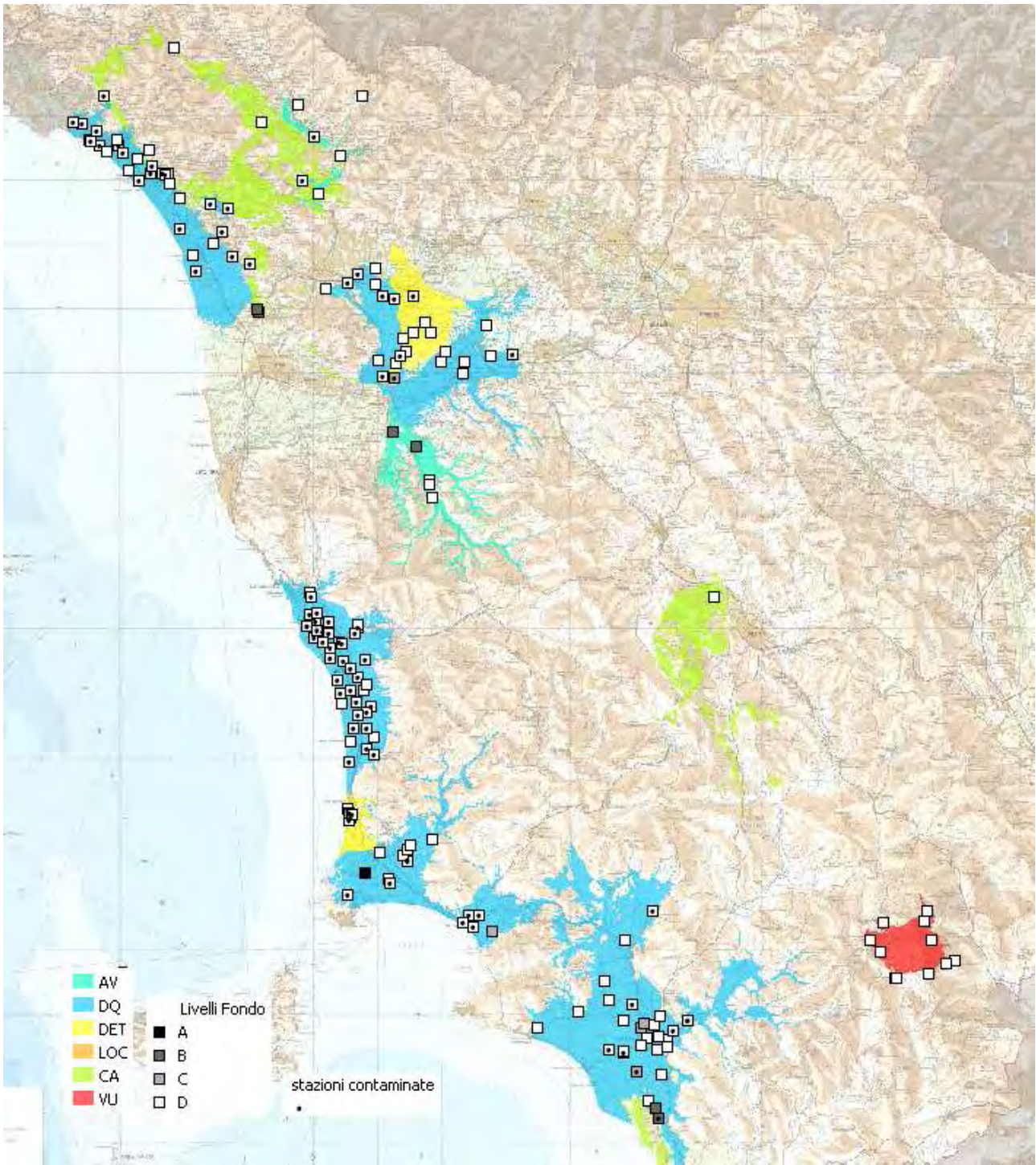


Figura 24 – Mercurio, distribuzione geografica dei livelli di fondo

Con l'unica eccezione del carbonatico dell'Uccellina, riportato in tabella 16, riferibile al livello B il livello di fondo generale dei corpi idrici, corrisponde in tutti i casi, al livello D dunque entro il VS di 1 µg/L.

Gruppo	Tipo	Corpo Idrico	
B	carbonati	32CT020	CORPO IDRICO CARBONATICO DELL'UCCELLINA

Tabella 16 – Mercurio, corpi idrici con livelli di fondo generali eccedenti il VS

Dal raffronto dei livelli di fondo delle stazioni con i livelli di fondo dei corpi idrici corrispondenti risultano in tabella 17 otto stazioni in cinque corpi idrici con fondo stazione superiore al corpo idrico; in tutti i casi, nel solo caso del Distributore Le Colombaie si è verificato un effettivo supero nel periodo 2004-2011. I corpi idrici interessati da stati locali sono rappresentati come già visto dall'alluvionale Era e carbonatico Non Metamorfico dell'Apuane.

Corpo Idrico			Stazione		Mediana	Superi	
D	11AR070	CORPO IDRICO DELL'ERA	B	MAT-P318	POZZO DISTRIBUTORE LE COLOMBAIE	1,5	Hg
				MAT-P319	POZZO PIAN DI SELVA	0,8	
	99MM011	CORPO IDRICO DEL CARBONATICO NON METAMORFICO DELLE ALPI APUANE	B	MAT-P222	POZZO PADULETTO 3	0,4	Cl SO4 Mn
				MAT-P223	POZZO PADULETTO VECCHIANO 3	0,8	Mn

Tabella 17 – Mercurio, stazioni con livelli locali di fondo superiori al VS

Considerando anche le stazioni segnalate per livelli di fondo che variano tra i due periodi e/o presenza di potenziali stati di contaminazione, emergono due ulteriori situazioni di discordanza ed eccesso sul corpo idrico. Le due stazioni riportate in tabella 18 presentano condizioni di evidente alterazione antropica con intrusione salina, già notate per Campo all'Olmo a proposito del boro, dunque incompatibili con un possibile stato di fondo naturale.

Corpo idrico		Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Livello 04/07	Livello 08/11	Trend	Note	
D	32CT020	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DEL CORNIA	A	MAT-P126	POZZO 8 CAMPO ALL'OLMO		X		D	A	incremento	Intrusione salina
D	32CT040	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI FOLLONICA	B	MAT-P078	POZZO SALCIAINA S3		X		B	B		Intrusione salina

Tabella 18 - Mercurio, stazioni potenzialmente contaminate e/o con stress quantitativi con livelli locali di fondo naturale superiori eccedenti il VS

In conclusione, come indicato in figura 25, contenuti di fondo in mercurio di presumibile origine naturale superiori al VS sono stati accertati per la generalità del solo carbonatico dell'Uccellina; il livello corrispondente è il B del Geobasi con potenziale VFN del 95° percentile pari a 1,9 µg/L.

Per ulteriori 4 stazioni, non isolate, sono state verificate ulteriori condizioni di fondo naturale locale, ancora riferibile al livello B.



Figura 25 – Mercurio, VFN generali e locali in eccesso sulla VS

4.2.2 Nichel

Il nichel ha ampio utilizzo industriale nella preparazione di leghe di acciaio, elettroplaccature, batterie Ni/Cd, pigmenti per vernici e ceramiche, parti per computer e catalizzatori.

I più alti contenuti di nichel in natura si ritrovano nelle rocce ultramafiche con tenori di 1000-2000 ppm, diminuendo, con l'aumento dell'acidità delle rocce, fino a poche ppm nei graniti. Le rocce sedimentarie hanno contenuto di nichel variabili tra 5 e 90 ppm, più elevati per le rocce argillose e più bassi per le arenarie.

Il nichel ampiamente stabile come catione bivalente (figura 26) è facilmente mobilizzato durante l'alterazione delle rocce e precipita solo a pH molto alcalini con ossidi di ferro e manganese.

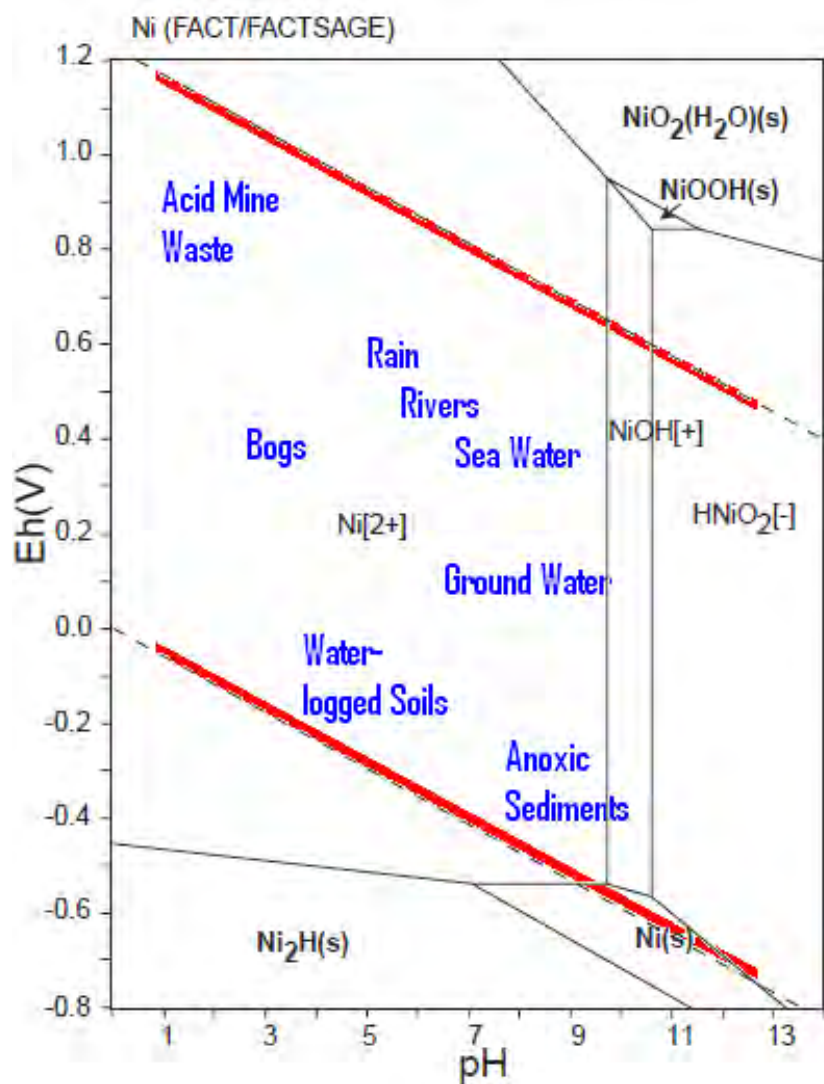


Figura 26 - Diagramma Eh-pH Sistema Ni - H - O (FACT, Bale et alii 2002)

La stabilità nelle soluzioni acquose lo rende in grado di migrare per lunghe distanze l'unica limitazione è data dalla tendenza ad essere adsorbito dai minerali argillosi e dagli ossidi di Fe e Mn. Anche la sostanza organica ha forte capacità di adsorbimento del nichel e per questo il metallo si ritrova concentrato nel carbone e nel petrolio. Le concentrazioni di nichel nei suoli sono in genere basse entro i 100 ppm, ma in suoli su rocce ignee basiche, in particolare serpentini, si riscontrano forti arricchimenti fino a 20-40 volte dovuti alla presenza di minerali ricchi in nichel come spinelli e pirosseni molto resistenti all'alterazione.

Il nichel è una sostanza prioritaria in materia di acque essendo inclusa nell'elenco di cui all'allegato X della direttiva 2000/60/CE e 2008/105/CE ed ha un Valore Soglia per il Buono Stato Chimico pari a 20 µg/L. I superi di nichel nei 3640 controlli della rete MAT del periodo 2004-2011 rappresentano l'1,1 % dei valori e riguardano 30 stazioni e il 36% dei corpi idrici controllati.

La distribuzione tra i diversi gruppi litologici di [tabella 19](#) e [figura 27](#) mostra maggiore presenza e dispersione nei depositi alluvionali e costieri rispetto ai carbonati e soprattutto alle vulcaniti, dove non si supera mai il VS.

Tipo Litologico	Num Dati	%ND	%>VS	LQ min	LQ max	Min	Max	Num Punti	Mediana	Media	Media Log	CV
Depositi Fluvio-Lacustri e Marino-Costieri	3611	68,62	1,14	0,2	20	0,3	352	371	2,5	3,2E+00	1,9E+00	2,74
Rocce carbonatiche	823	76,18	1,22	0,5	20	0,5	63	94	1,7	2,6E+00	1,5E+00	2,05
Vulcaniti	404	79,95	0	0,3	5	0,5	13	19	0,5	1,1E+00	6,5E-01	1,30

Tabella 19 – Nichel, statistiche per Tipi Litologici

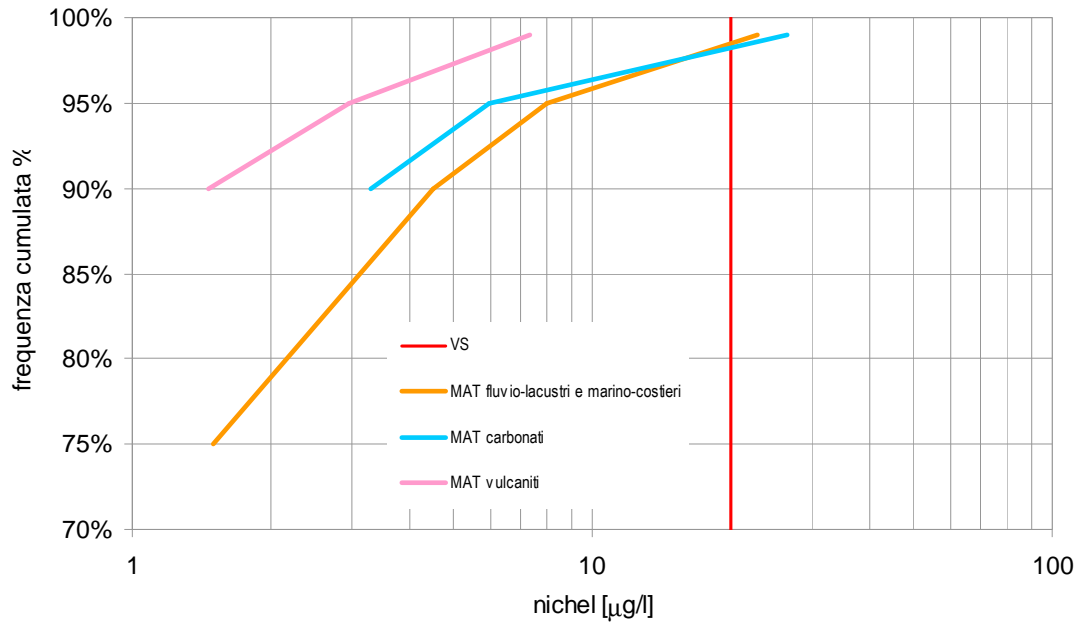


Figura 27 – Nichel, diagrammi di frequenza cumulata percentuale per tipi litologici

La distribuzione geografica dei superi riportata in [figura 28](#) interessa numerosi costieri, i corpi idrici interni di Pistoia, Casentino ed Arezzo ed i soli carbonatici Non Metamorfico Apuano, Colline Metallifere ed Orbetello.

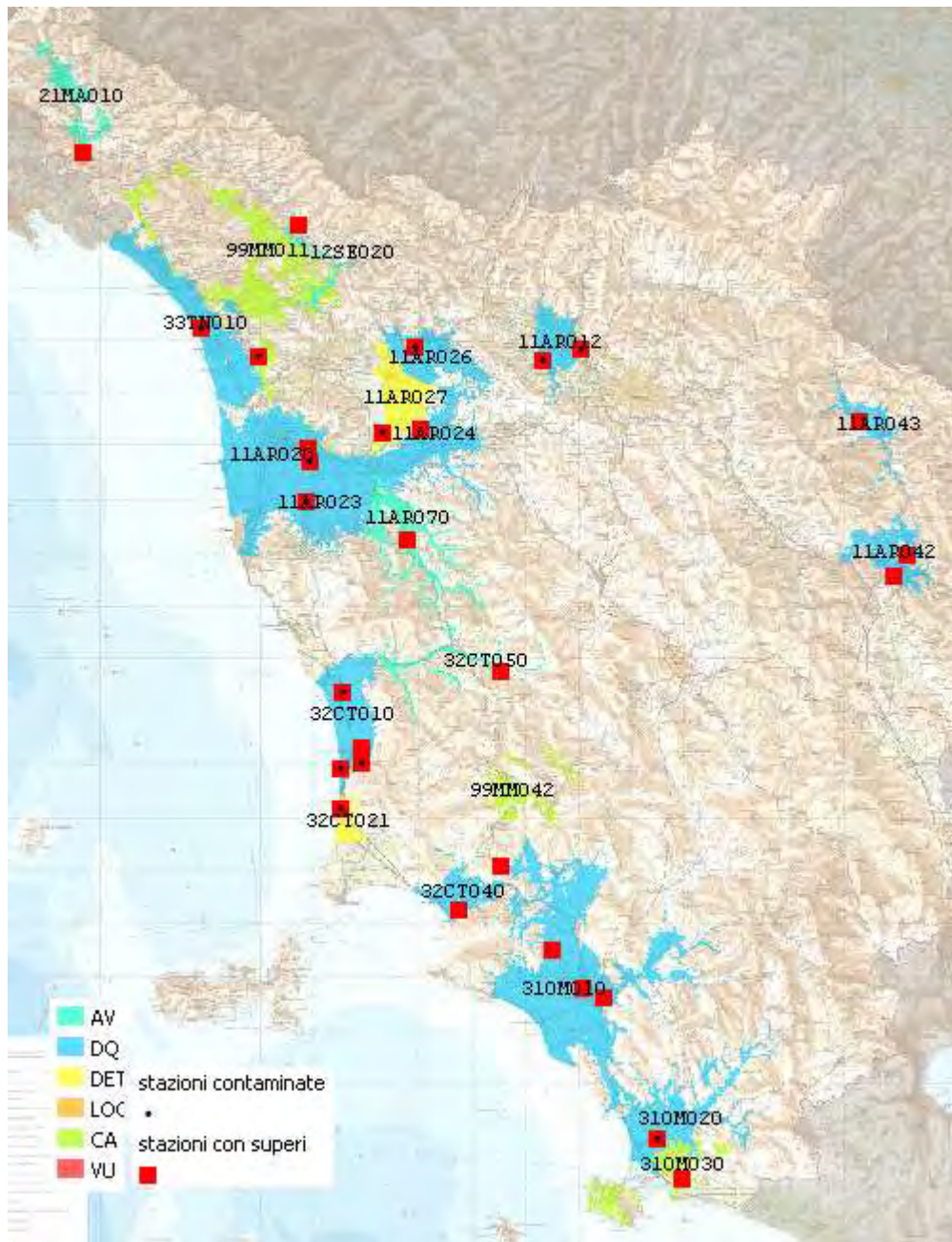
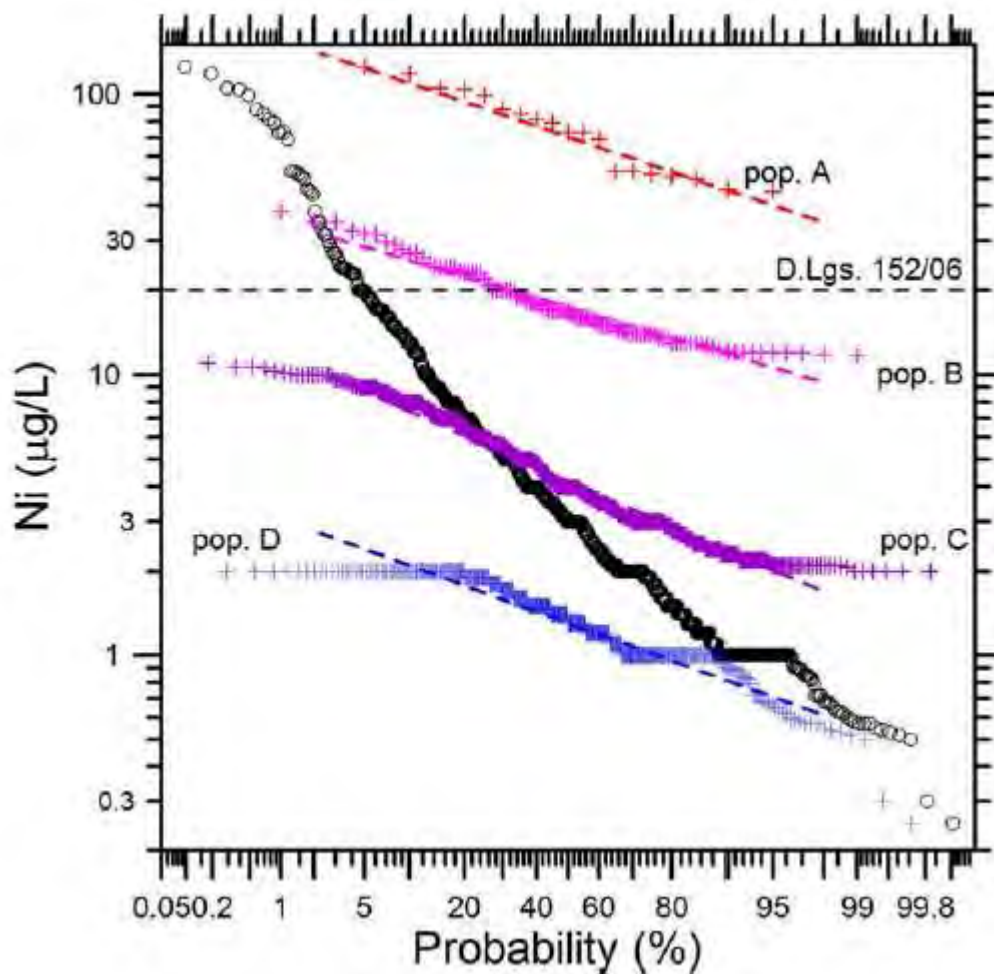


Figura 28 – Niche, distribuzione geografica dei superi del VS

Le elaborazioni del Geobasi riportate in [figura 29](#) relative a 1066 campioni, esclusi 30 outlier, hanno individuato quattro distinte popolazioni di nichel con corrispondenti livelli di fondo (A, B, C, D). Le sole prime due (A, B) presentano un potenziale VFN del 95° percentile in eccesso sul VS di 20 µg/L.



Popolazioni	N	%	Media µg/L	Dev. Std. µg/L	95° percentile µg/L
A	20	1.93	74.9	26.4	124
B	100	9.65	18.2	5.59	28.5
C	565	54.54	4.63	2.16	8.72
D	351	33.88	1.40	0.536	2.40

Figura 29 – Nichel, diagramma di probabilità e valori soglia (Buccianti et alii, 2011)

In [figura 30](#) è dunque riproposto analogo diagramma di probabilità in scala logaritmica riferito ai valori mediani positivi delle stazioni.

Due sole stazioni rientrano nel livello superiore A, le soglie di probabilità B, C, D sono in buon accordo con i valori mediani.

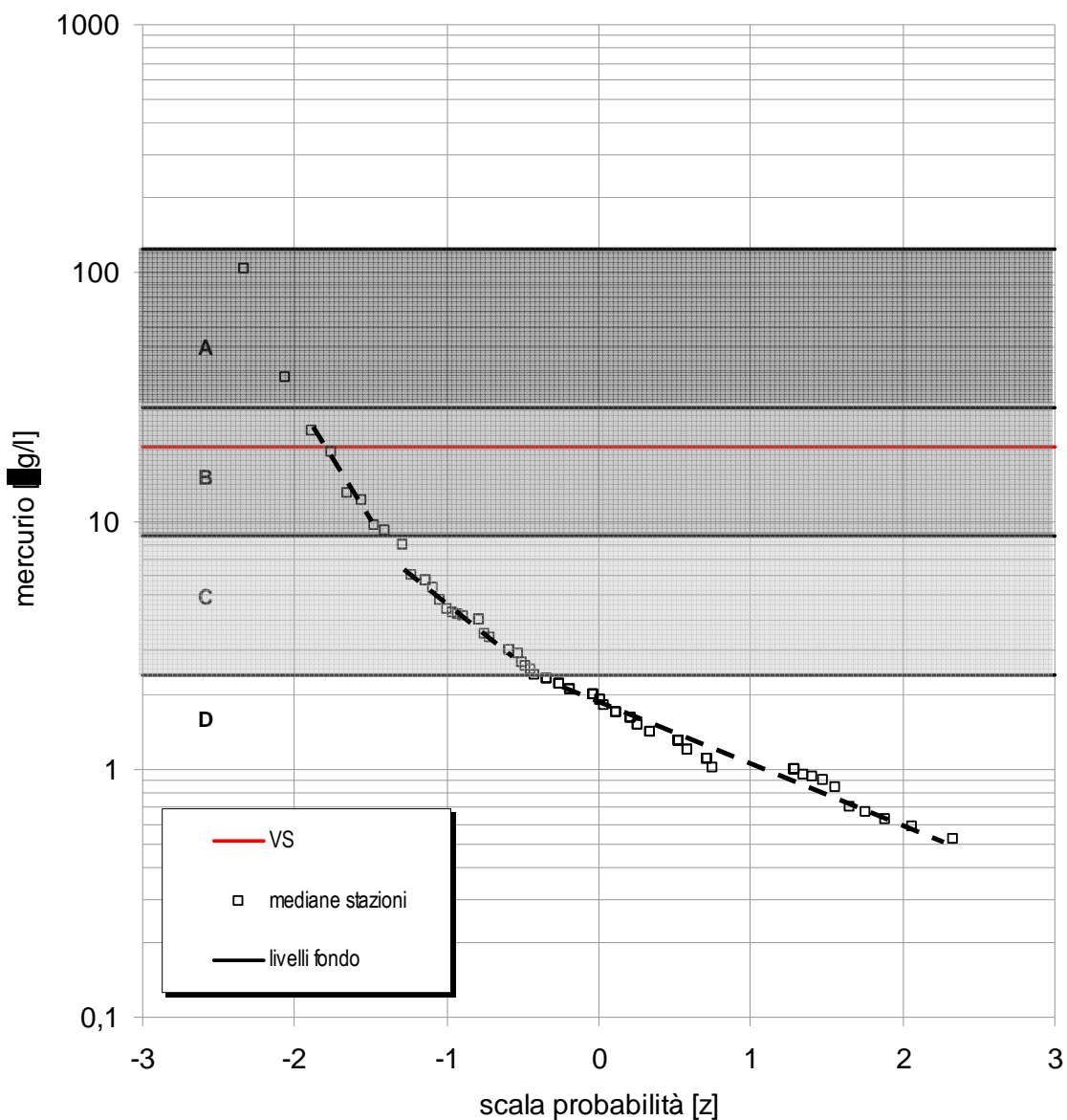


Figura 30 – Nichel, diagramma di probabilità per i valori mediani delle stazioni MAT

La distribuzione geografica delle popolazioni è rappresentata in [figura 31](#), i due livelli A si localizzano nel carbonatico di Gavorrano e nella pianura di Grosseto dove sono presenti anche numerosi livelli B.

Speciali concentrazioni di livello B e C si notano nel Valdarno Inferiore e nel tratto inferiore del Cecina.

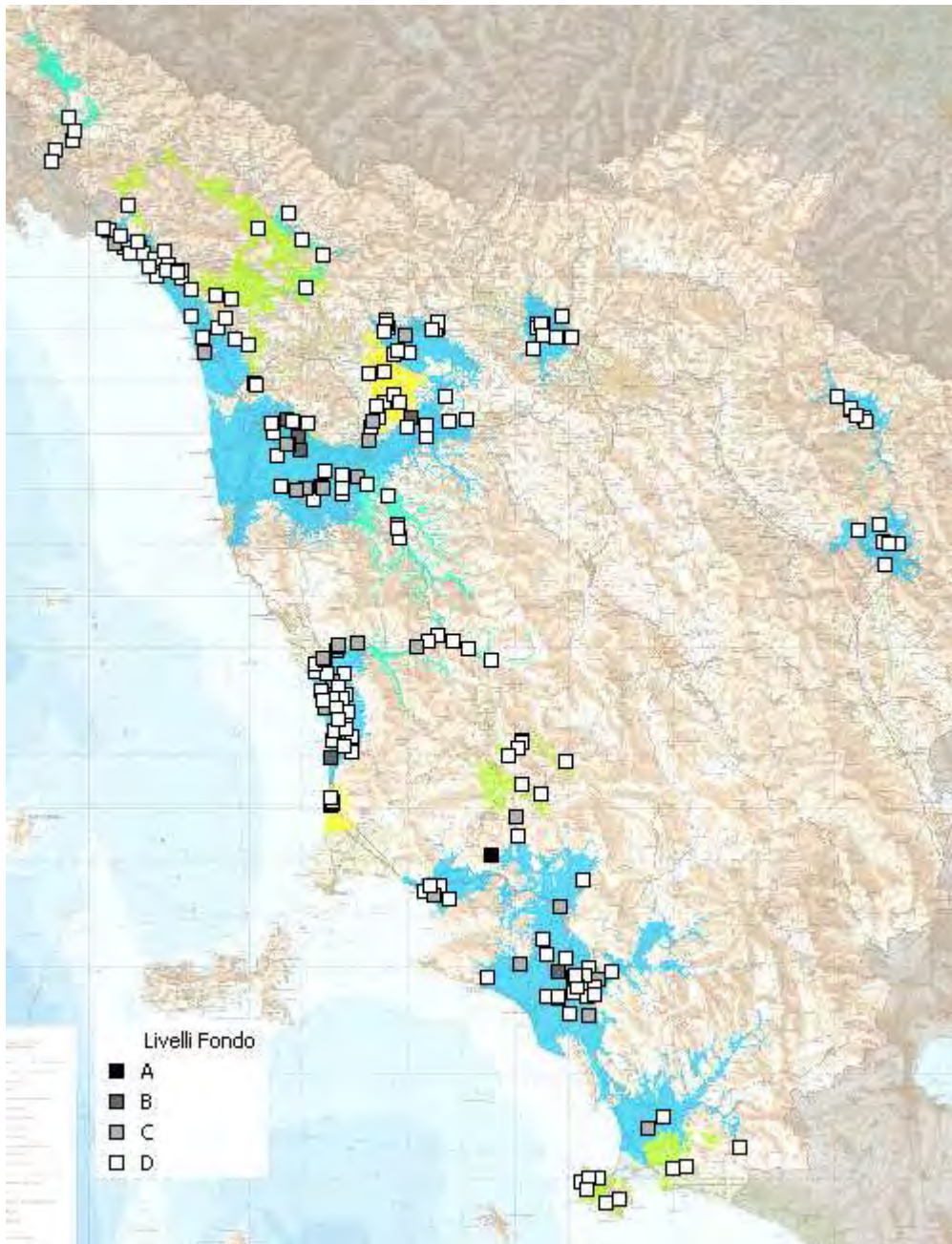


Figura 31 – Nichel, distribuzione geografica dei livelli di fondo

Dal raffronto dei contenuti di fondo delle stazioni con i corpi idrici, tutti riconducibili al livello più basso D, sei stazioni in quattro corpi idrici, riportate in tabella 20, hanno livelli locali superiori, sebbene, in due soli casi si sia verificato un effettivo supero del VS con la mediana, come nel pozzo 6209 Via Castiglione e nella galleria fenice capanne, ambedue di livello A.

I corpi idrici interessati da stati locali sono rappresentati dal Valdarno Inferiore zone di Pisa e Santa Croce, dalla Pianura di Grosseto e dalle Cornate delle Colline Metallifere .

Corpo Idrico			Stazione			Mediana	Superi
D	11AR020	CORPO IDRICO DEL VALDARNO	B	MAT-P303	POZZO MORELLI	9,6	Cl
		INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	B	MAT-P304	POZZO CALZATURIFICIO AUGUSTA	9,1	Ni NH3
	11AR024	CORPO IDRICO DEL VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE	B	MAT-P315	POZZO DEPURATORE CASTELFRANCO	12	Ni As B Cl NH3 SO4
	31OM010	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI GROSSETO	A	MAT-P541	POZZO 6209 VIA CASTIGLIONESE	104	Ni As SO4
			B	MAT-P548	POZZO MARRUCHETO	19	Cl F SO4 Mn Na
99MM042	CORPO IDRICO CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCCHEGGIANO, MONTEMURLO	A	MAT-S134	GALLERIA FENICE CAPANNE	38	Ni As B SO4	

Tabella 20 – Nichel, stazioni con livelli di fondo naturale locali eccedenti il VS

Considerando anche le stazioni segnalate per variazioni tra i due periodi e/o presenza di potenziali contaminazioni, emergono le due ulteriori situazioni con livelli B superiori al corpo idrico di tabella 21.

Corpo idrico			Stazione			Inquinanti	Inquinanti	Gruppo 04/07	Gruppo 08/11	Trend	Note
D	11AR020	CORPO IDRICO DEL VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	B	MAT-P308	POZZO DEPURATORE CASCINA		X	B			1 solo supero in nitrati nel 2004
D	32CT010	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	B	MAT-P101	POZZO 415	X	X	B			Ni non correlato con NO3, ma significativamente con Crtot p = 0,0003

Tabella 21 - Nichel, stazioni potenzialmente contaminate e/o con stress quantitativi con livelli locali di fondo naturale superiori eccedenti il VS

In ambedue i casi i dati disponibili non consentano di dimostrare una sicura dipendenza del contenuto di nichel dalle contaminazioni rilevate. Tuttavia nel caso del pozzo 415, anche in presenza di una buona correlazione con il cromo, a sostegno di una sua origine naturale, le forti condizioni di alterazione della stazione con oltre 100 mg/L di nitrati e pesticidi oltre il VS, propendono per una esclusione della stazione come situazione di fondo naturale.

Nella figura 32 sono riportate in conclusione le sette emergenze, tutte locali, di stazioni con fondo presumibilmente naturale superiore al VS.

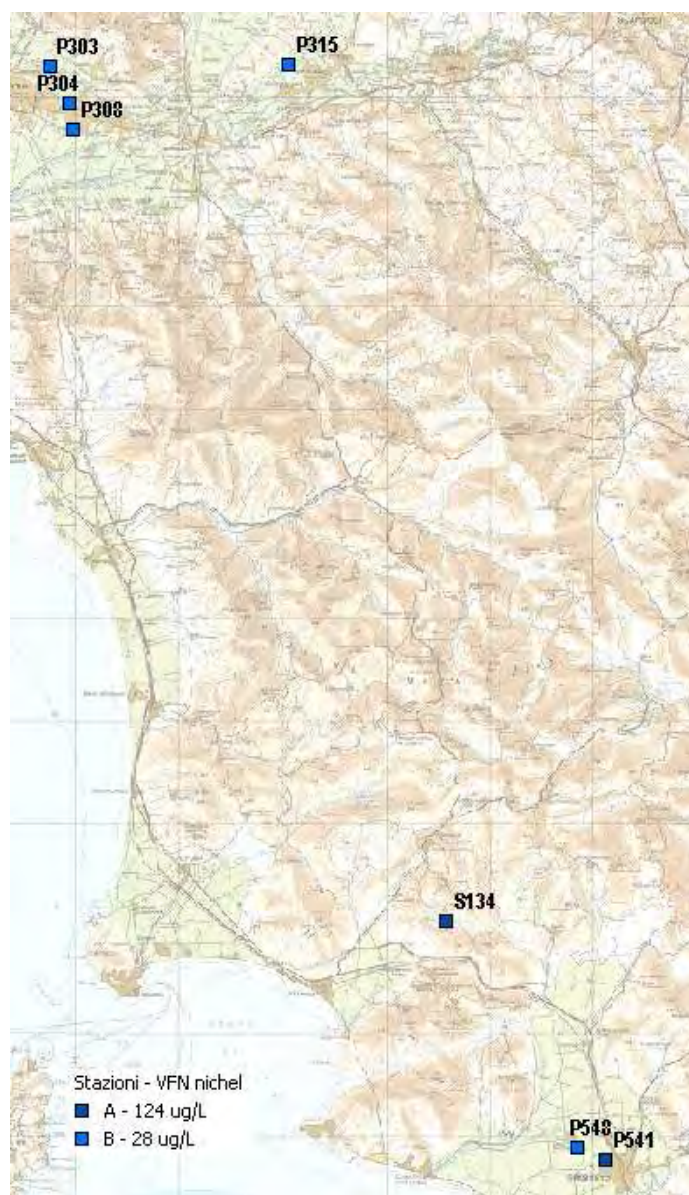


Figura 32 – Nichel, VFN generali e locali in eccesso sulla VS

4.2.3 Piombo

Il Piombo è un metallo presente nell'ambiente sia per il diffuso impiego industriale sia per la relativa abbondanza in natura dove è presente anche allo stato elementare. Il minerale più comune è la Galena o solfuro di piombo, PbS , seguito dalla Cerussite o carbonato di piombo $PbCO_3$ e dall'Anglesite o solfato di piombo $PbSO_4$.

Il Piombo si concentra nelle rocce magmatiche acide e nei sedimenti argillosi, dove si trovano concentrazioni da dieci a quaranta ppm.

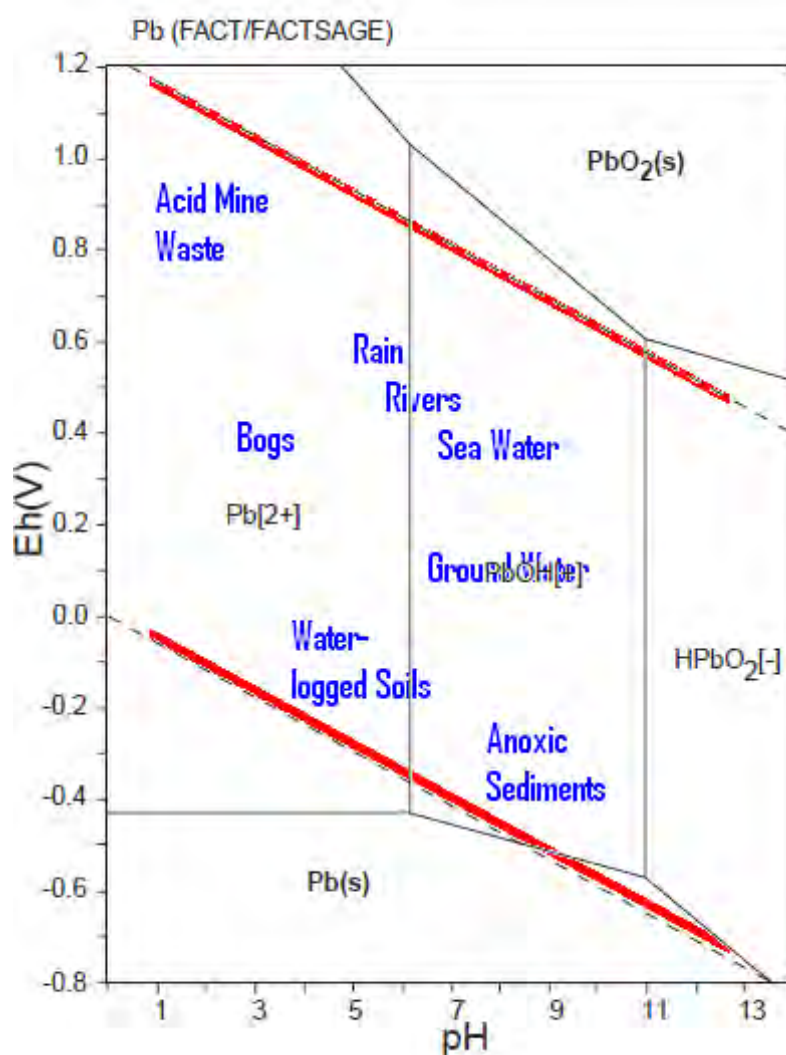


Figura 32 - Diagramma Eh-pH Sistema Pb – H -O (FACT, Bale et alii 2002)

Durante i processi di alterazione il piombo non risente delle condizioni redox e come indicato in [figura 32](#), ha un ampio campo di stabilità come catione a pH acidi. Il piombo tende a sostituire il

potassio (K⁺) e il calcio (Ca²⁺) ed a formare carbonati, essere adsorbito da minerali argillosi e ossidi idrati di Fe e Mn.

Il piombo che ha un Valore Soglia per il Buono Stato Chimico di 10 µg/L è al pari del nichel una sostanza prioritaria in materia di acque risultando inclusa nell'elenco di cui all'allegato X della direttiva 2000/60/CE e 2008/105/CE. I superi di piombo nei 3678 controlli della rete MAT del periodo 2004-2011 rappresentano lo 0,7 % dei valori e riguardano 23 stazioni.

La distribuzione tra i diversi gruppi litologici riportata in [tabella 22](#) e [figura 33](#) mostra un generale bassa dispersione dei pochi valori positivi con gli indicatori di tendenza centrale (media, media geometrica, mediana) compresi tra 0,5 ed 2 µg/L.

Tipo Litologico	Num Dati	%ND	%>VS	LQ min	LQ max	Min	Max	Num Punti	Mediana	Media	Media Log	CV
Depositi Fluvio-Lacustri e Marino-Costieri	3777	83,48	0,64	0,1	20	0,003	43	370	1	1,8E+00	1,1E+00	1,25
Rocce carbonatiche	860	82,67	0,93	0,1	20	0,12	36	96	1	1,7E+00	1,1E+00	1,34
Vulcaniti	396	61,87	0,51	0,1	15	0,1	20	19	0,5	1,0E+00	4,1E-01	1,82

Tabella 22 – Piombo, statistiche per tipi litologici

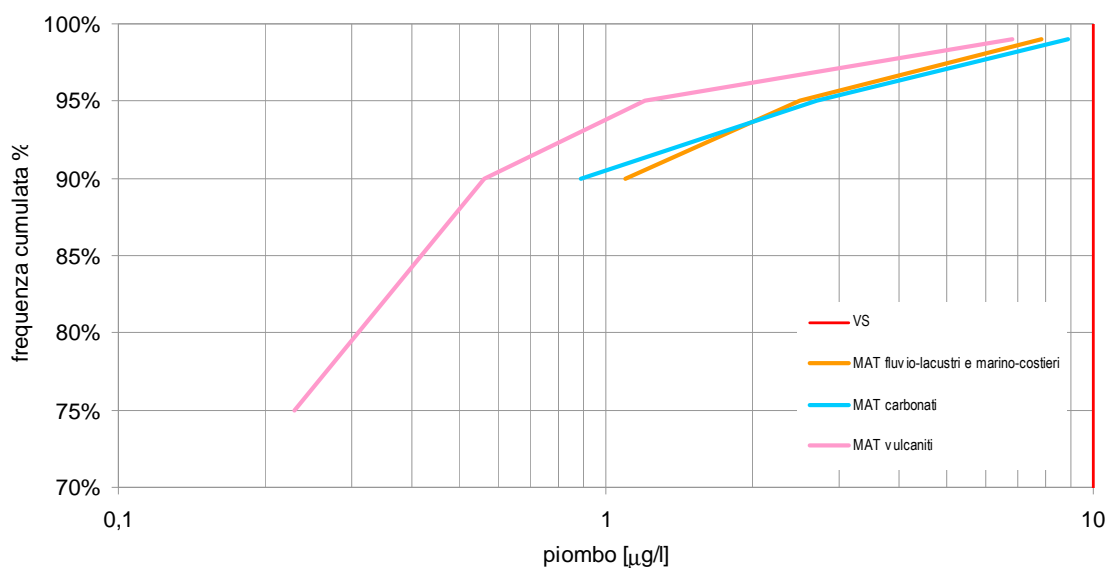


Figura 33 – Piombo, diagrammi di frequenza cumulata percentuale per tipi litologici

La distribuzione geografica dei superi di piombo riportata in figura 34 presenta numerose occorrenze nei corpi idrici costieri della Versilia e Riviera Apuana del Cecina, Follonica e Pianura Grossetana e nei carbonatici del non metamorfico Apuano, dell'Uccellina e dell'Argentario Orbetello. Presente anche nell'Amiata e con una sola occorrenza nell'interno nella Piana Aretina.

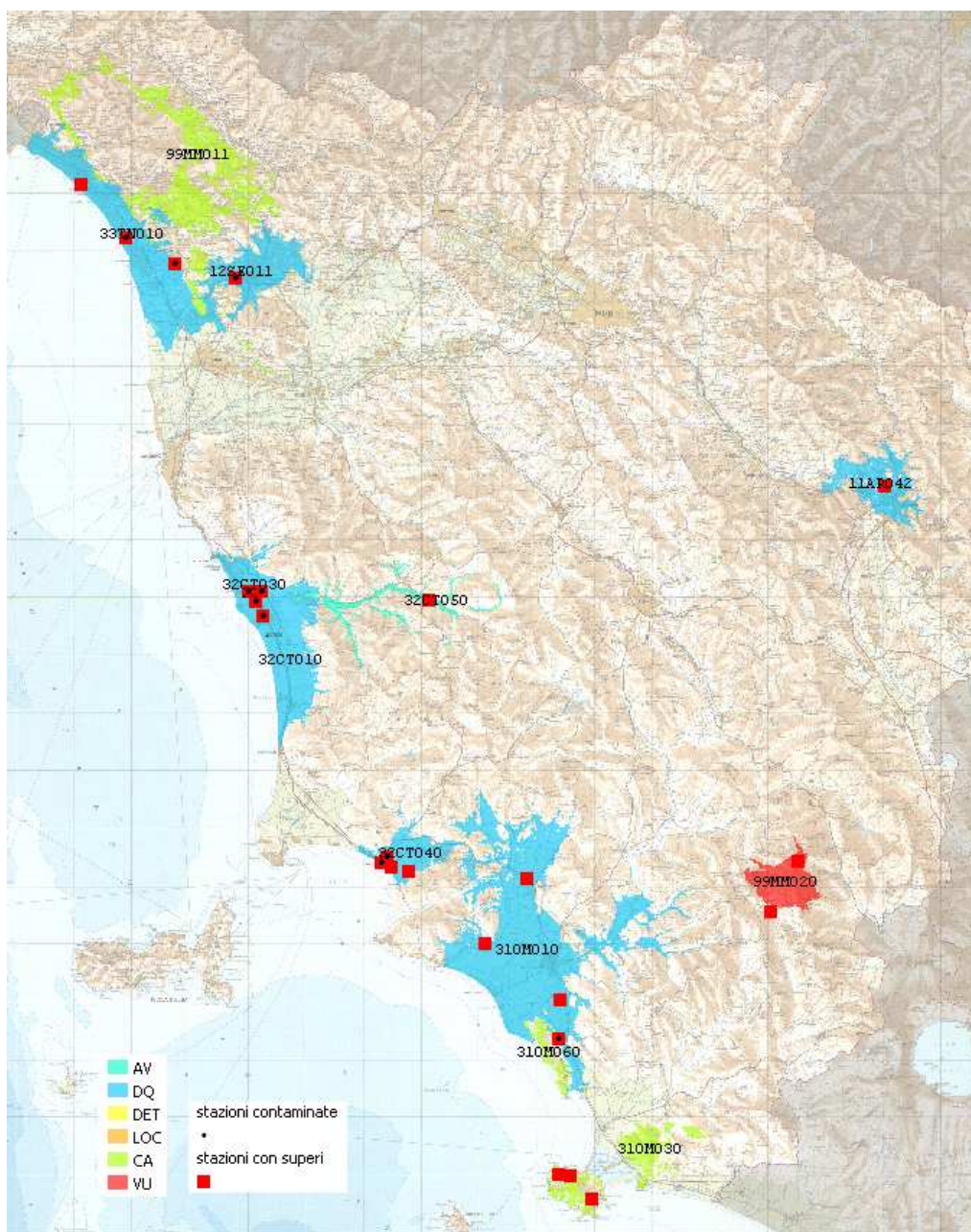
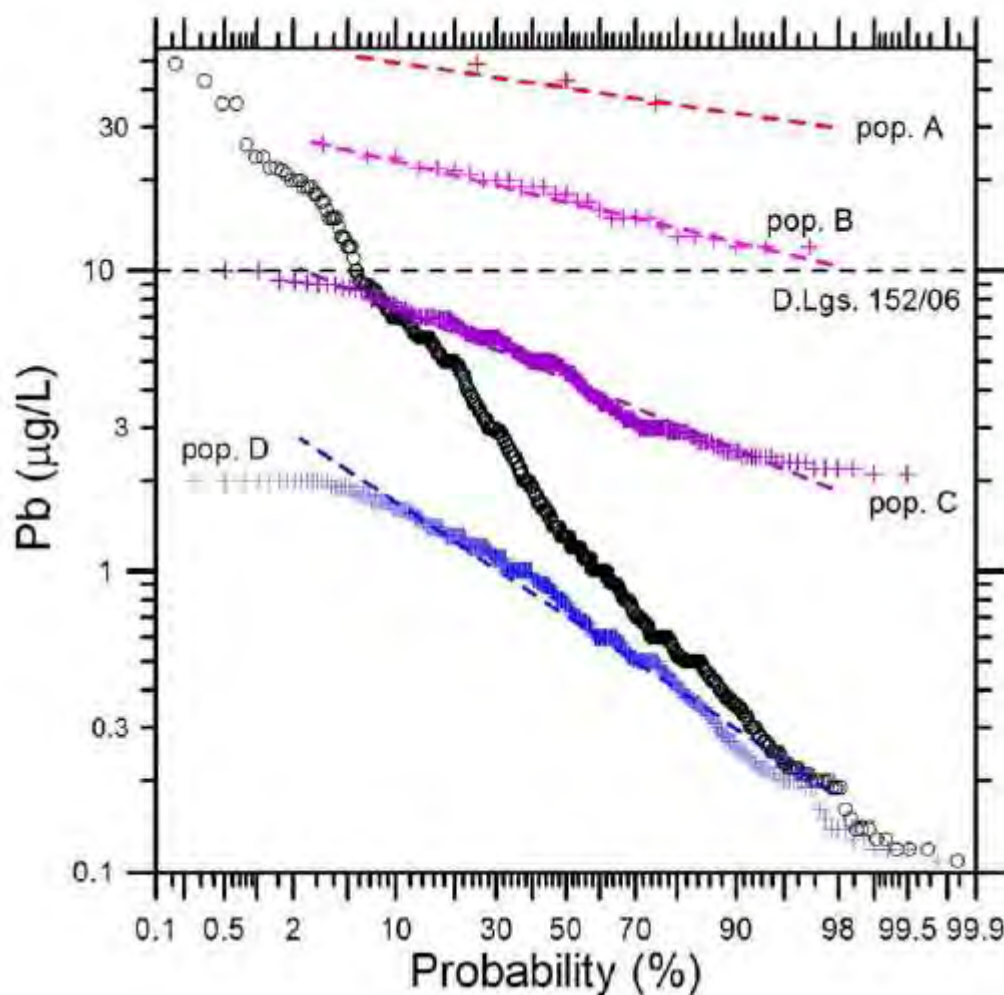


Figura 34 - Piombo, distribuzione geografica dei superi del VS

Le elaborazioni del Geobasi di [figura 35](#) riguardante 625 campioni, esclusi 2 outlier, hanno individuato quattro distinte popolazioni di piombo con corrispondenti livelli di fondo (A, B, C, D). Le sole prime due (A, B) presentano un potenziale VFN del 95° percentile in eccesso sul VS di 10 µg/L.



Popolazioni	N	%	Media µg/L	Dev. Std. µg/L	95° percentile µg/L
A	4	0.64	41.1	6.27	52.2
B	30	4.82	17.5	4.27	25.2
C	196	31.46	4.77	2.10	8.72
D	393	63.08	0.891	0.679	2.16

Figura 35 – Piombo, diagramma di probabilità e valori soglia (Buccianti et alii, 2011)

In [figura 36](#) è riproposto analogo diagramma di probabilità riferito ai valori mediani e positivi del periodo sulle singole stazioni.

Nei valori mediani non si riscontra la popolazione A e la stesse popolazioni B e C si riducono a pochi dati. La generalità delle stazioni si separa con evidenza nel livello D.

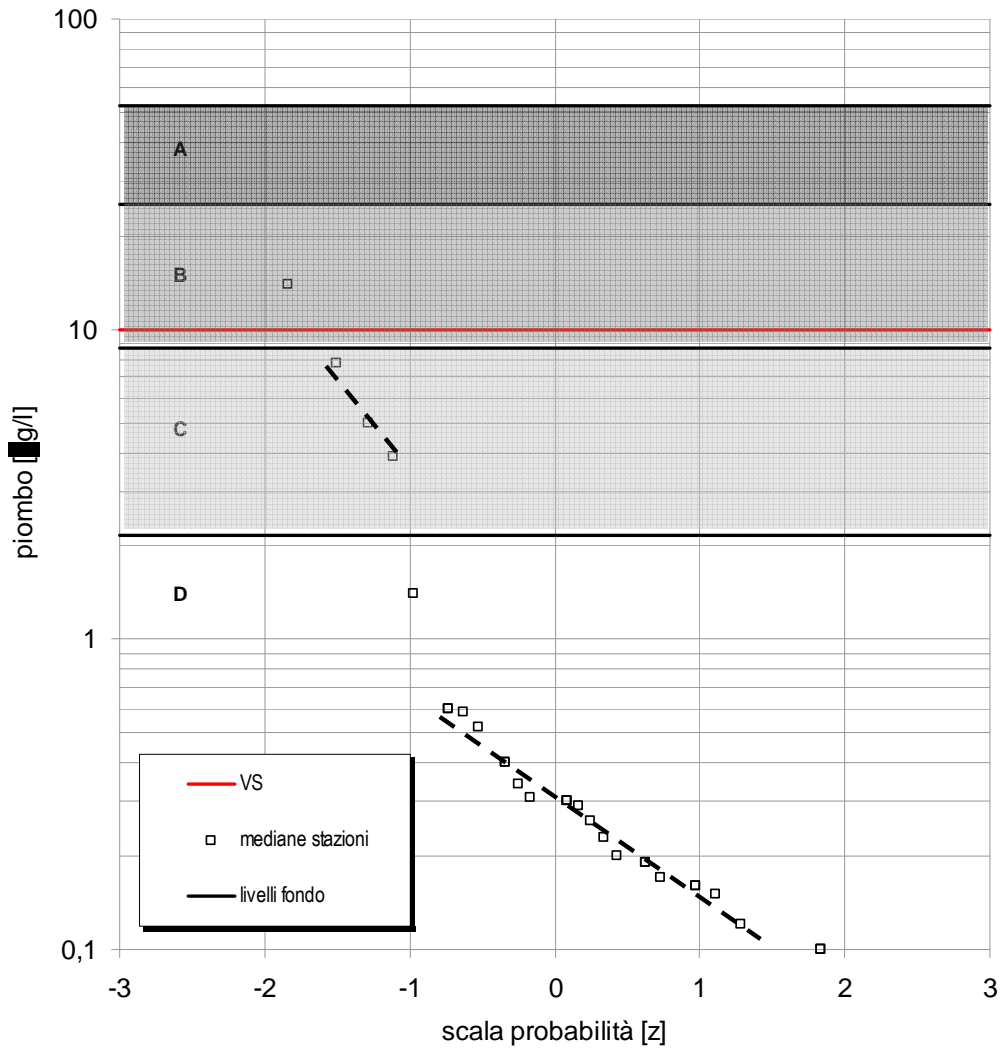


Figura 36 – Piombo, diagramma di probabilità per i valori mediani delle stazioni MAT

La distribuzione geografica delle tre popolazioni è rappresentata nella mappa di [figura 37](#), si osserva una generale prevalenza del livello D con un unico livello B, in eccesso sulla VS, isolato nella Pianura Grossetana, mentre per quanto riguarda il livello C una stazione si localizza nell’Amiata ed altre due nel costiero della Versilia.

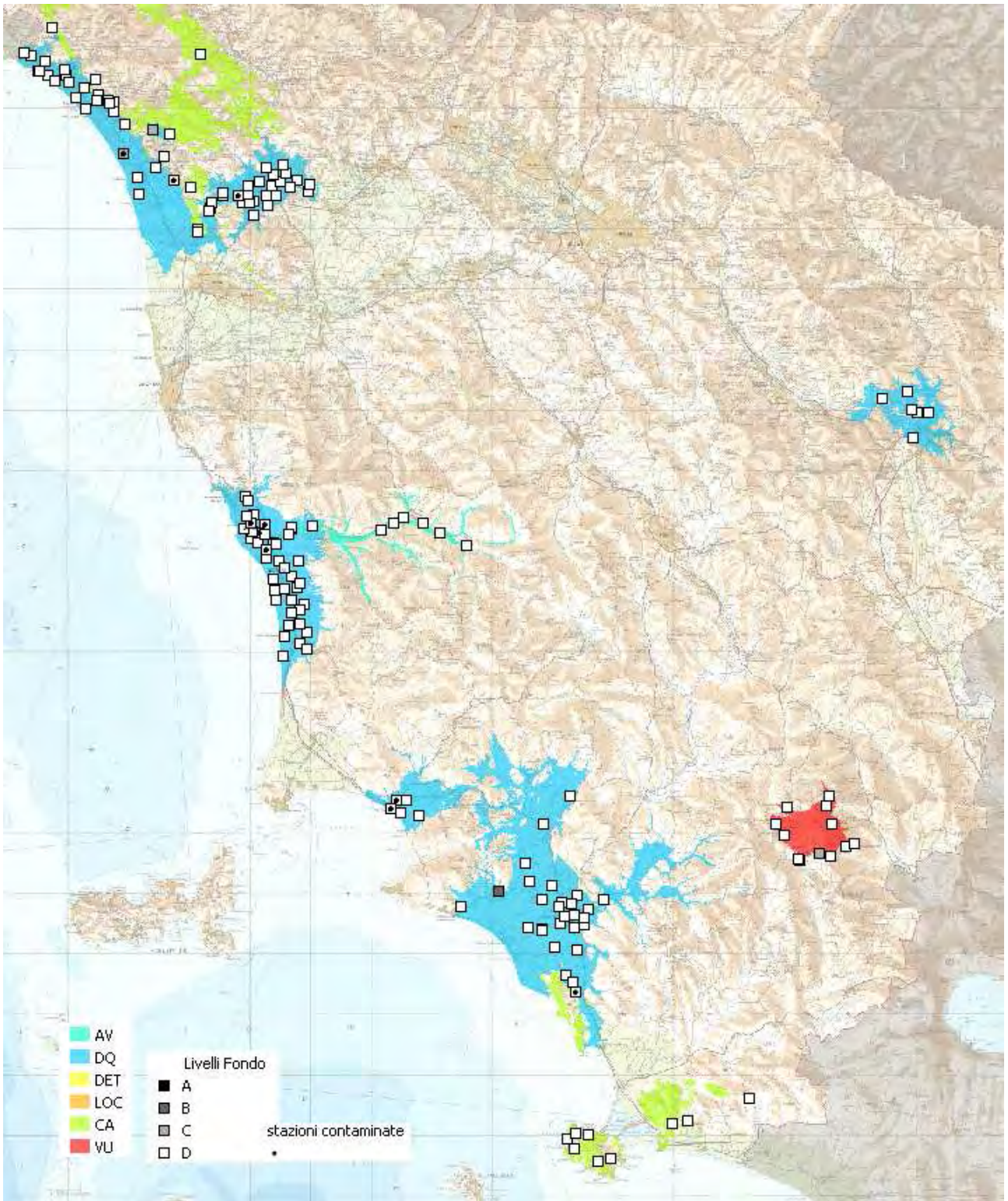


Figura 37 – Piombo, distribuzione geografica dei livelli di fondo

L'unica stazione con fondo locale B, presumibilmente naturale, in eccesso sul VS e sul fondo del corpo idrico è rappresentata dal Pozzo Cacciagrande della Pianura di Grosseto indicata in tabella 23 e figura 38.

Corpo Idrico			Stazione			Mediana	Superi
D	31OM010	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI GROSSETO	B	MAT-P554	POZZO CACCIAGRANDE	14	Pb

Tabella 23 – Piombo, stazioni con fondo locale.

Si tratta in ogni caso di una stazione monitorata nel solo 2004.

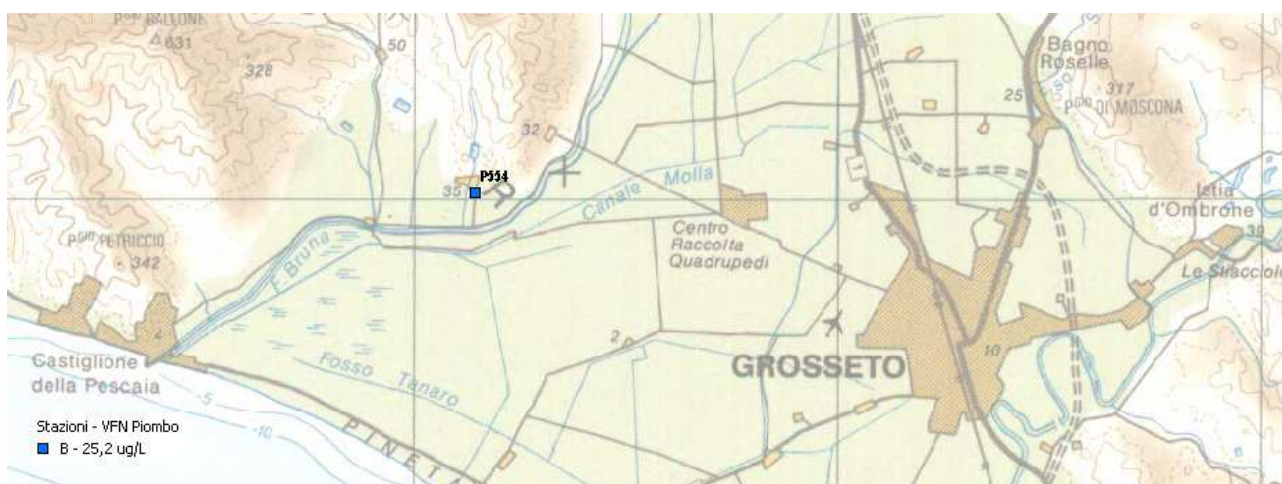


Figura 38 – Piombo, unico VFN locale in eccesso sulla VS

4.2.4 Antimonio

L'antimonio è un elemento poco abbondante in natura, i minerali più importanti sono il solfuro Sb_2S_3 (antimonite o stibnite), l'ulmannite (NiSbS) e la tetraedrite Cu_3SbS_3 .

L'antimonio è presente in natura in diversi stati di ossidazione (+5), (+3), (0) e (-3) ma solo gli stati trivalente e pentavalente hanno importanza pratica.

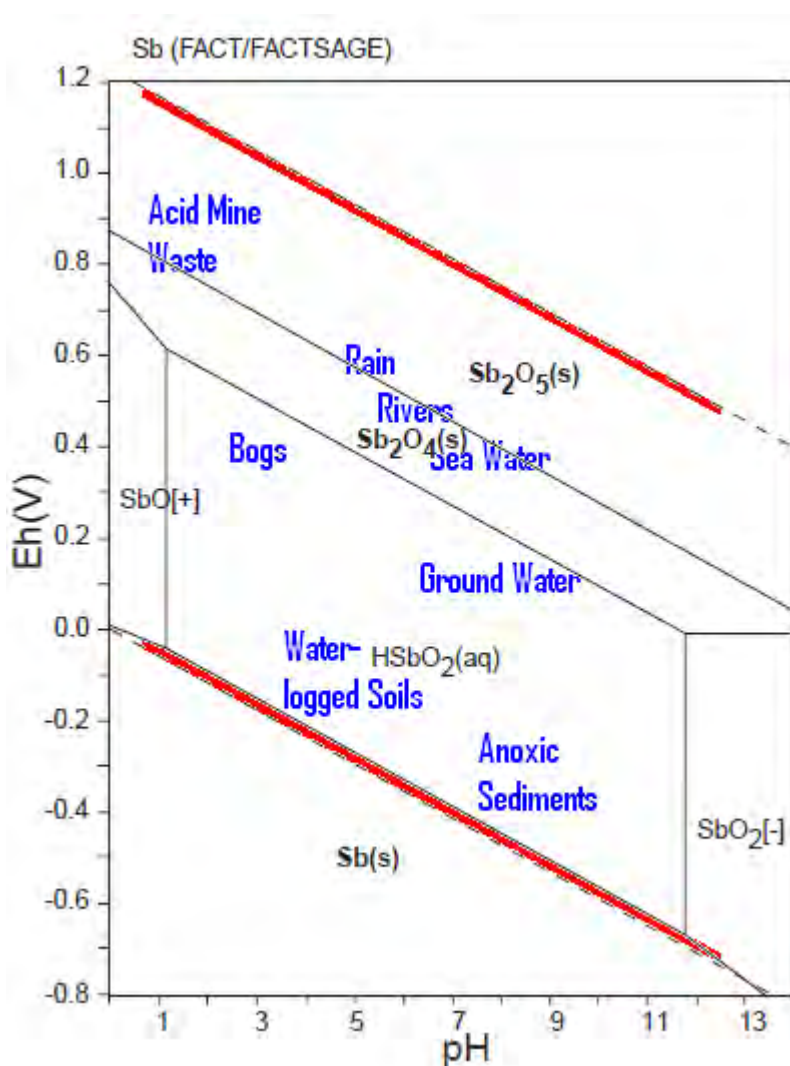


Figura 38- Diagramma Eh-pH Sistema Sb – H -O (FACT, Bale et alii 2002)

L'antimonio ha scarsa tendenza a essere adsorbito sul particolato presente nelle acque, risente invece delle condizioni redox e ph (figura 38) poiché lo stato ridotto, proprio di acque non in contatto con la superficie, risulta di norma più solubile.

. In tutti i suoi composti, l'antimonio è notevolmente tossico per l'uomo e gli animali e rappresenta una sostanza rilevante per la definizione dello stato chimico dei corpi idrici sotterranei.

L'antimonio è un metallo rilevante ai fini dello stato chimico di cui alla tab. 3 allegato 3 con Valore Soglia di 5 µg/L. I superi di antimonio nei 1437 controlli della rete MAT del periodo 2004-2011 rappresentano 1,5 % dei valori. il 3,7% delle stazioni ed il 12 % dei corpi idrici; interessano nel complesso 12 stazioni.

La distribuzione tra i diversi gruppi litologici mostra in tabella 24 una maggiore diffusione nei carbonati mentre nei depositi fluviolacustri e vulcaniti la percentuale di valori sotto la soglia di rilevabilità supera il 95% (figura 39).

Tipo Litologico	Num Dati	%ND	%>VS	LQ min	LQ max	Min	Max	Num Punti	Mediana	Media	Media Log	CV
Depositi Fluvio-Lacustri e Marino-Costieri	1083	98,25	0,92	0,1	5	0,1	31	250	1	1,5E+00	1,0E+00	1,03
Rocce carbonatiche	389	89,72	4,37	0,5	5	0,3	33	71	0,5	1,7E+00	8,7E-01	1,76
Vulcaniti	384	95,83	0	0,5	5	0,5	2,4	19	0,25	6,4E-01	4,3E-01	1,15

Tabella 24 – Antimonio, statistiche per tipi litologici

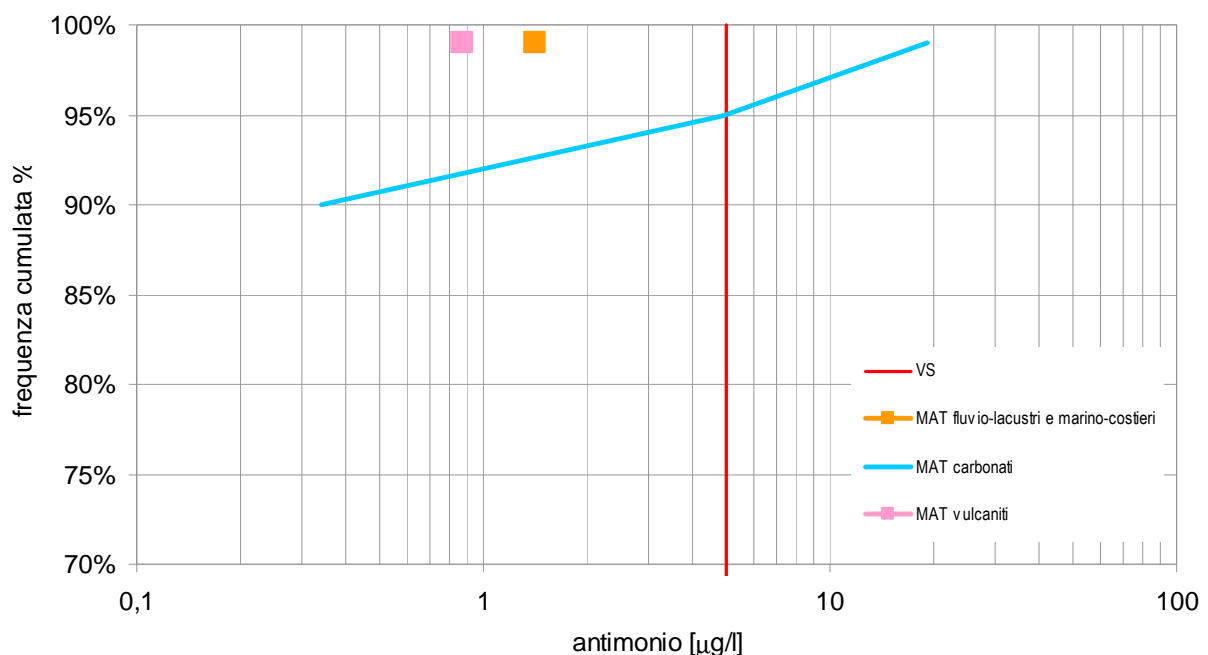


Figura 39 – Antimonio, diagrammi di frequenza cumulata percentuale per tipi litologici

Nella figura 40 la distribuzione geografica dei superi, si notano tre distinte zone di concentrazione, a nord il corpo idrico alluvionale del Magra e costiero Apuano, al centro il costiero di Follonica e carbonatico di Gavorrano i carbonatici di Capalbio ed Argentario Orbetello a sud.

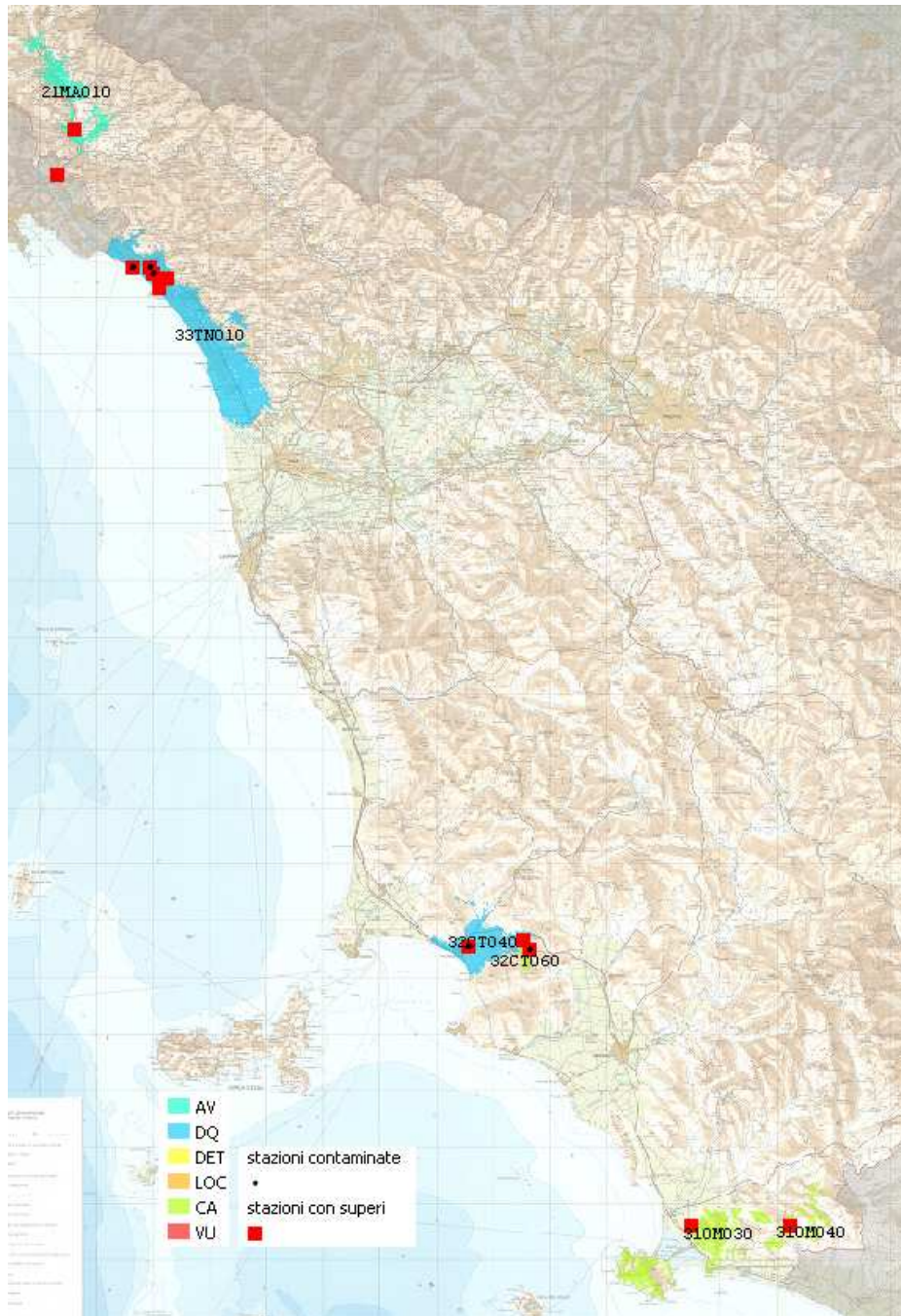
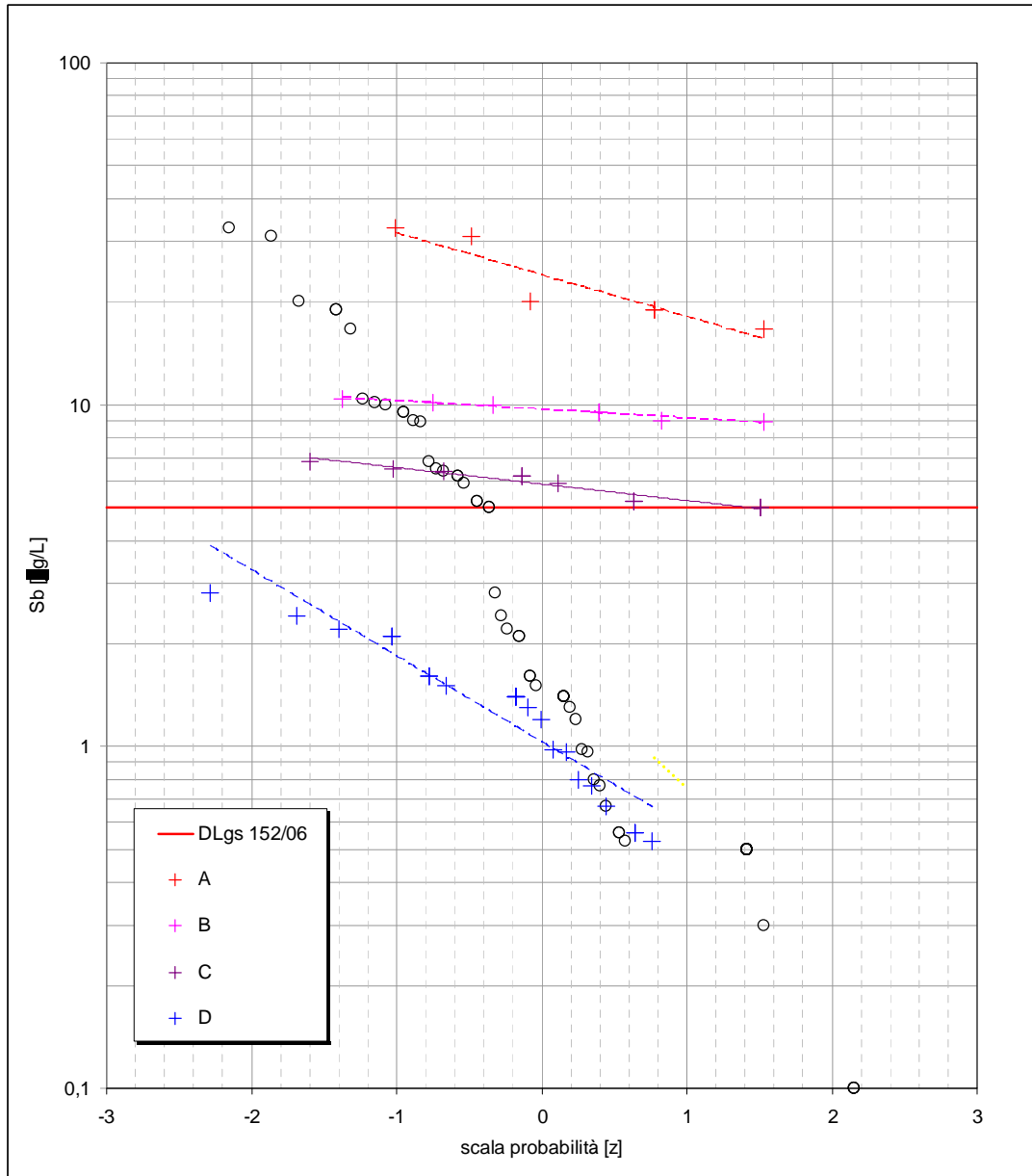


Figura 40 – Antimonio, superi del VS di 5 µg/L nei CISS della toscana

Per l'antimonio dove non sono disponibili le elaborazioni del Progetto Geobasi si è proceduto con la stessa metodologia ottenendo in figura 41 quattro popolazioni risultanti (A-D).



Popolazione	N	%	Media	Dev.St.	95°percentile
A	6	13%	23,1	7,01	34,6
B	7	15%	9,63	0,74	10,5
C	10	22%	5,84	0,68	6,96
D	23	50%	1,38	0,62	2,4

Figura 41 – Antimonio, diagramma di probabilità e valori soglia

Nella figura 42 segue analogo diagramma di probabilità in scala logaritmica riferito ai valori mediани positivi delle singole stazioni. Le sole tre stazioni risultanti occupano differenti campi delle popolazioni A, B e C.

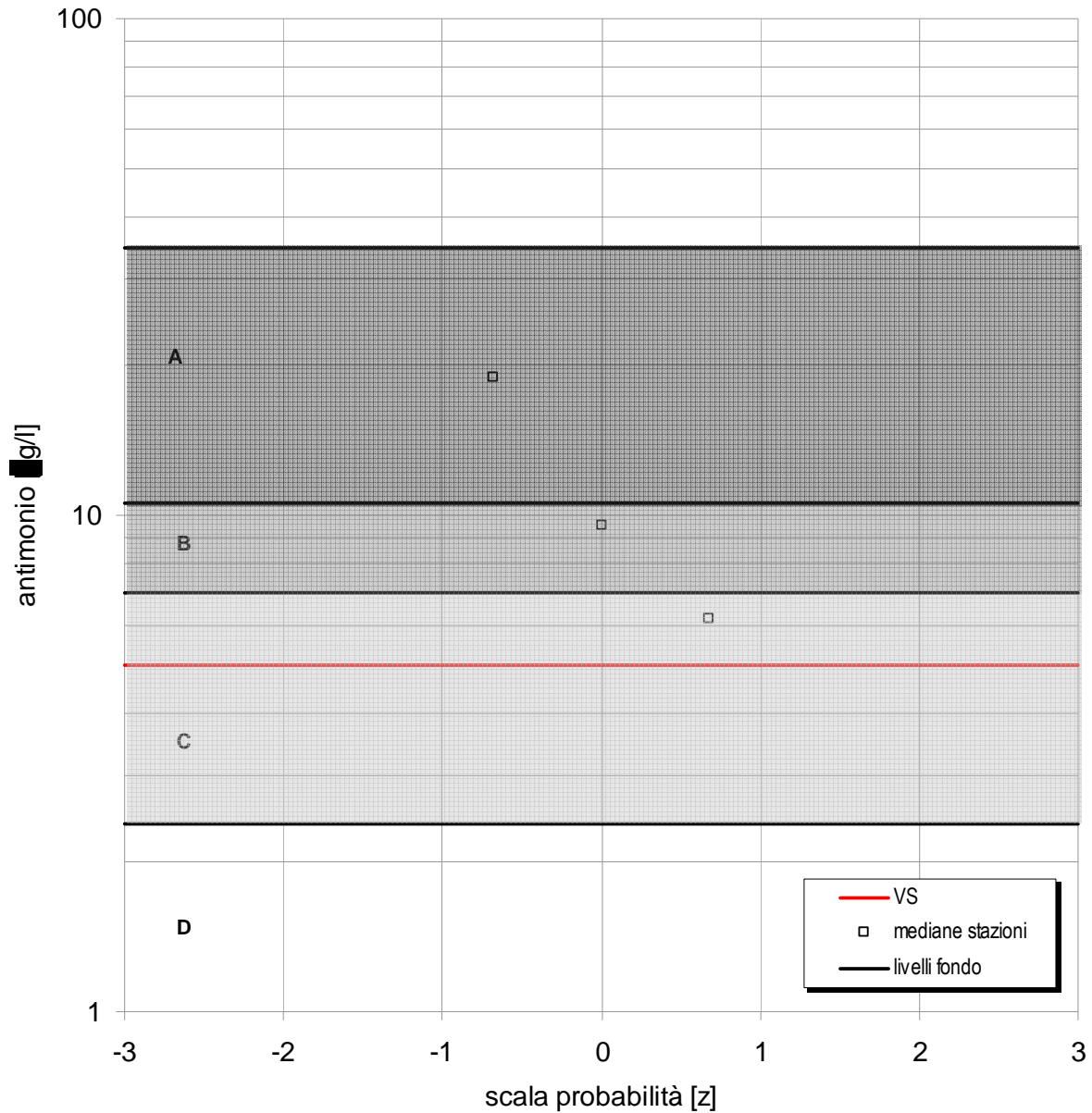


Figura 42 – Antimonio, diagramma di probabilità per i valori mediани delle stazioni MAT

La distribuzione geografica delle tre popolazioni è rappresentata nella mappa di figura 43, si osserva anche in questo caso una generale prevalenza del livello D con gli unici livelli A, B, C presenti nei due carbonatici del settore meridionali rappresentati da Gavorrano (A, C) ed Argentario Orbetello (B).

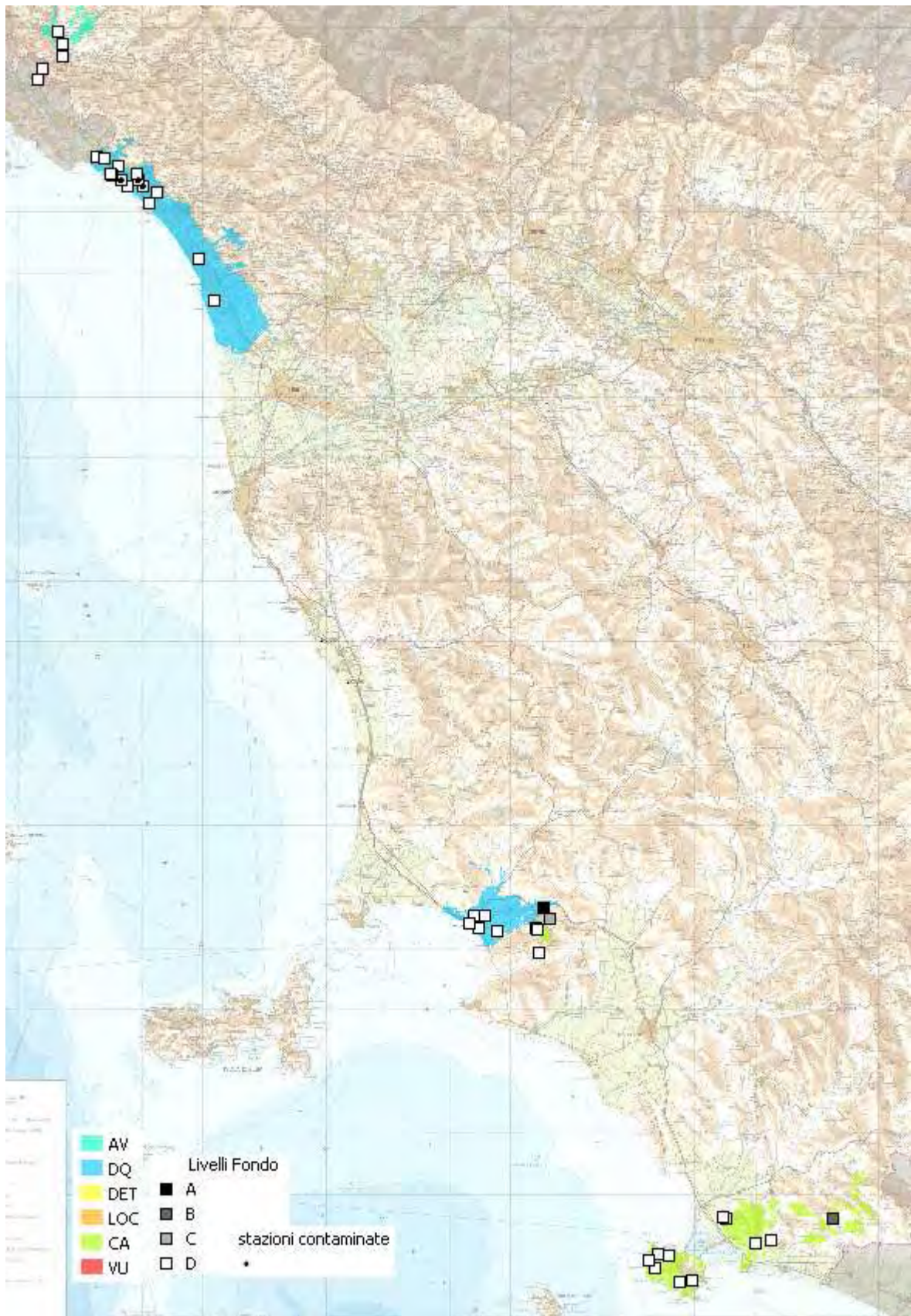


Figura 43 – Antimonio, distribuzione geografica dei livelli di fondo

Le tre stazioni con fondo locale superiori al VS ed al fondo generale D dei corpi idrici sono dunque rappresentate nella tabella 25, si tratta del Pozzo Scolastici del carbonatico di Argentario Orbetello, Pozzo Inferno e Pozzo Case San Giorgio del carbonatico di Gavorrano, quest'ultime già notate per il fondo naturale di As e B.

Corpo Idrico			Stazione			Mediana	Superi
D	31OM030	CORPO IDRICO CARBONATICO DELL'ARGENTARIO E ORBETELLO	B	MAT-P644	POZZO SCOLASTICI	9,5	Sb
	32CT060	CORPO IDRICO CARBONATICO DI GAVORRANO	A	MAT-P527	POZZO INFERNO	19	As Sb B NH3 SO4
			C	MAT-P080	POZZO CASE SAN GIORGIO	6,2	As Sb B SO4 Mn

Tabella 25 – Antimonio, stazioni con fondo locale.

La figura 44 riporta le tre stazioni ed i corrispondenti livelli di presumibile fondo naturale rappresentati da tutti e tre i livelli A (VFN 95° percentile 34,6), B (VFN 95° percentile 10,5) e C (VFN 95° percentile 6,96).



Figura 44 – Antimonio, VFN locali superiori al VS di 5 $\mu\text{g/L}$

4.3 SOSTANZE CON SUPERI PUNTUALI: Cd, Crtot, Se

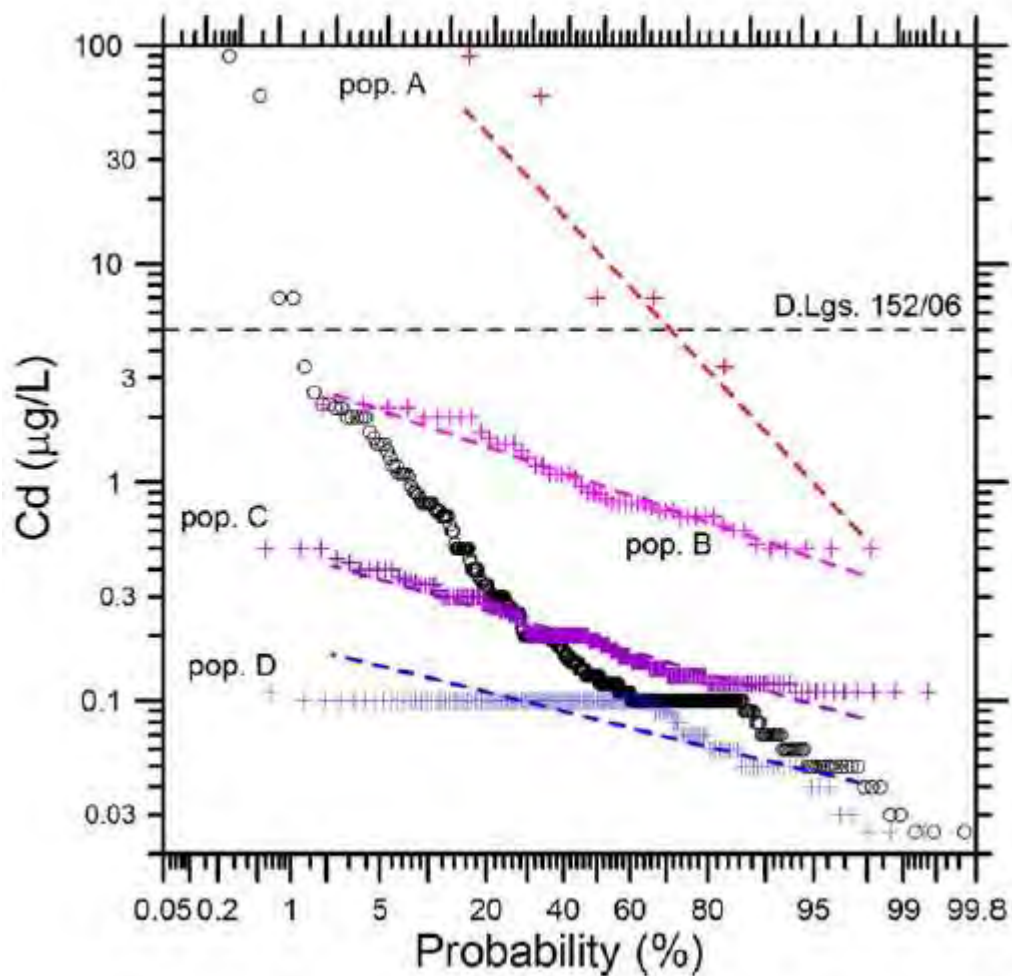
4.3.1 Cadmio

Il VS del cadmio è stato superato una sola volta e nella stessa data del 23/10/2010 in due stazioni dell'Amiata, il pozzo Pian dei Renai MAT-P350 con 15 µg/L nel e la sorgente Vena Vecchia MAT-S049 con 27 µg/L.

Corpo Idrico	Comune	Stazione		Data	valore
CORPO IDRICO DELL'AMIATA	PIANCASTAGNAIO	MAT-S049	SORGENTE VENA VECCHIA	23/06/2010	27
	ABBADIA SAN SALVATORE	MAT-P350	POZZO PIAN DEI RENAI		15

Tabella 26 – Cadmio, superi puntuali

Rispetto alle popolazioni individuate dal Geobasi ([figura 45](#)) le due occorrenze rientrano nel livello A.



Popolazioni	N	%	Media µg/L	Dev. Std. µg/L	95° percentile µg/L
A	6	1.59	34.8	99.7	133
B	53	14.02	1.10	0.554	2.15
C	166	43.92	0.202	0.0845	0.361
D	153	40.48	0.0875	0.0307	0.145

Figura 45 – Cadmio, diagramma di probabilità e valori soglia

Da rilevare che in tutti i casi la stessa media annua del 2010 rientra entro il VS.

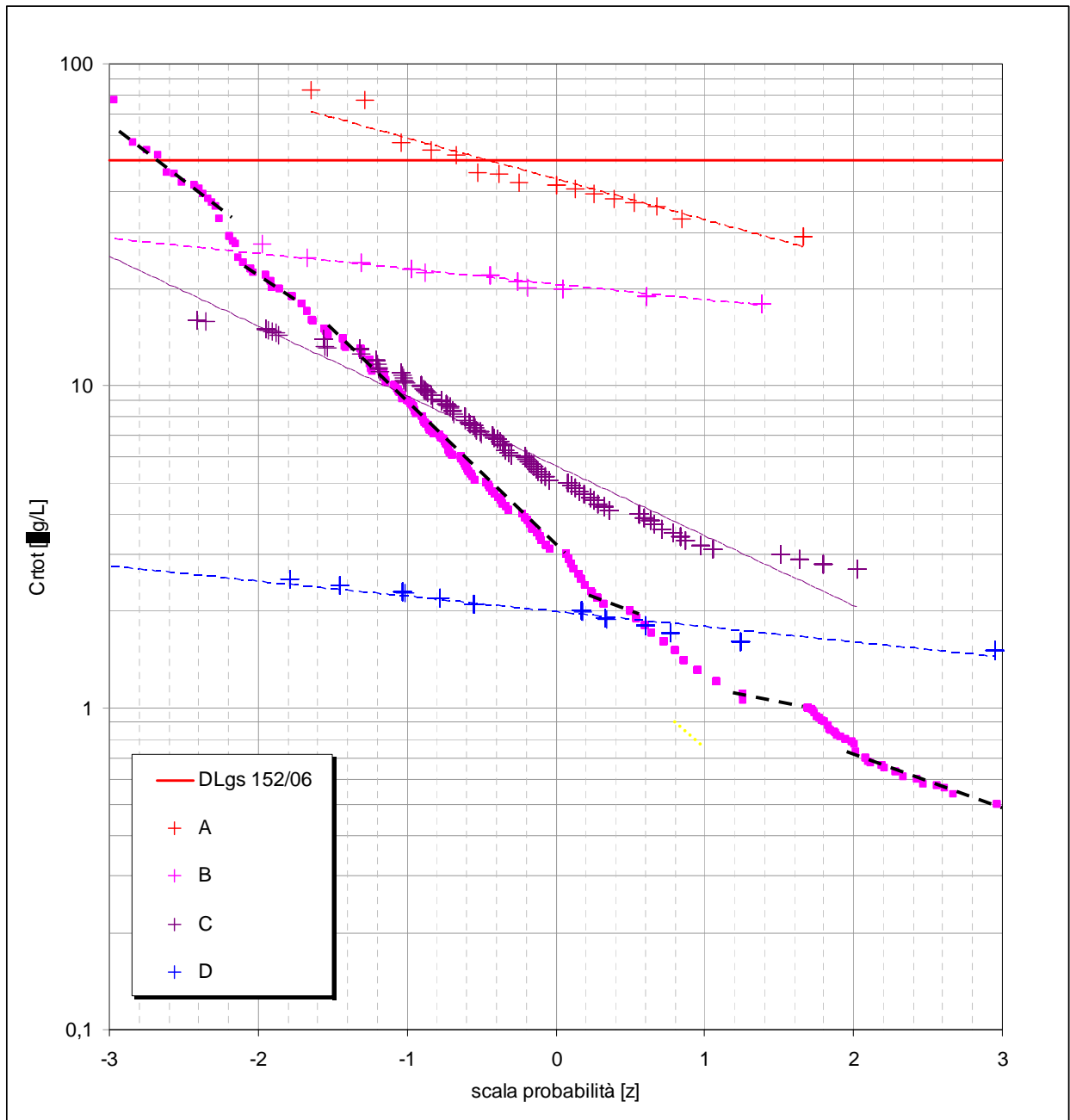
4.3.2 Cromo totale

Nel corpo idrico costiero tra Cecina e San Vincenzo il VS del cromo totale di 50 µg/L è stato superato per cinque volte, quattro dal 2005 al 2007 nella stazione MAT-P090 Campeggio del Forte ed una volta, più di recente nel novembre 2011 al Paduletto 2 nel comune di Cecina.

Corpo Idrico	Comune	Stazione		Data	Crtot	CrVi
CORPO IDRICO COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	BIBBONA	MAT- P090	POZZO 231 CAMPEGGIO DEL FORTE	16/12/2005	83	ND
				03/11/2006	77	ND
				03/04/2008	57	< 0,5
				08/05/2007	54	20
	CECINA	MAT- P112	POZZO PADULETTO 2 (11)	09/11/2011	52	40

Tabella 27 – Cromo totale, superi puntuali

Anche per il Cromo totale non sono disponibili elaborazioni specifiche del Progetto Geobasi per cui si è proceduto per omogeneità con la stessa metodologia ottenendo quattro popolazioni risultanti (A-D).



Popolazione	N	%	Media	Dev.St.	95° percentile
A	19	0,5%	44,89	14,75	77,6
B	40	1,0%	20,75	2,561	25,13
C	673	17,6%	6,462	3,543	14
D	556	14,5%	1,61	0,485	2,4

Figura 46 – Cromo totale, diagramma di probabilità e valori soglia

Tutti i valori appartengono alla popolazione A con livello di fondo più elevato e superiore al VS di 50 µg/L.

La sola stazione Campeggio del Forte MAT-P090 ha mostrato in due anni, nel 2002 e nel 2006, una media aritmetica superiore al VS; si tratta di una situazione di fondo locale molto elevato anche per Cromo VI è già analizzata in precedenza.

Corpo idrico			Stazione			I n q u a r t i e	G r u p p o 0 4 / 0 7	G r u p p o 0 8 / 1 1	Trend	Note
C	32CT010	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	A	MAT-P090	POZZO 231 CAMPEGGIO DEL FORTE					
							A	D	decremento	Trend non significativo $p = 0.73$

Tabella 28 – Cromo totale, stazioni con fondo locale.

Si conclude dunque per una ulteriore condizione di fondo locale, presumibilmente naturale, su questa stazione.



Figura 47 - Cromo totale, VFN locali superiori al VS

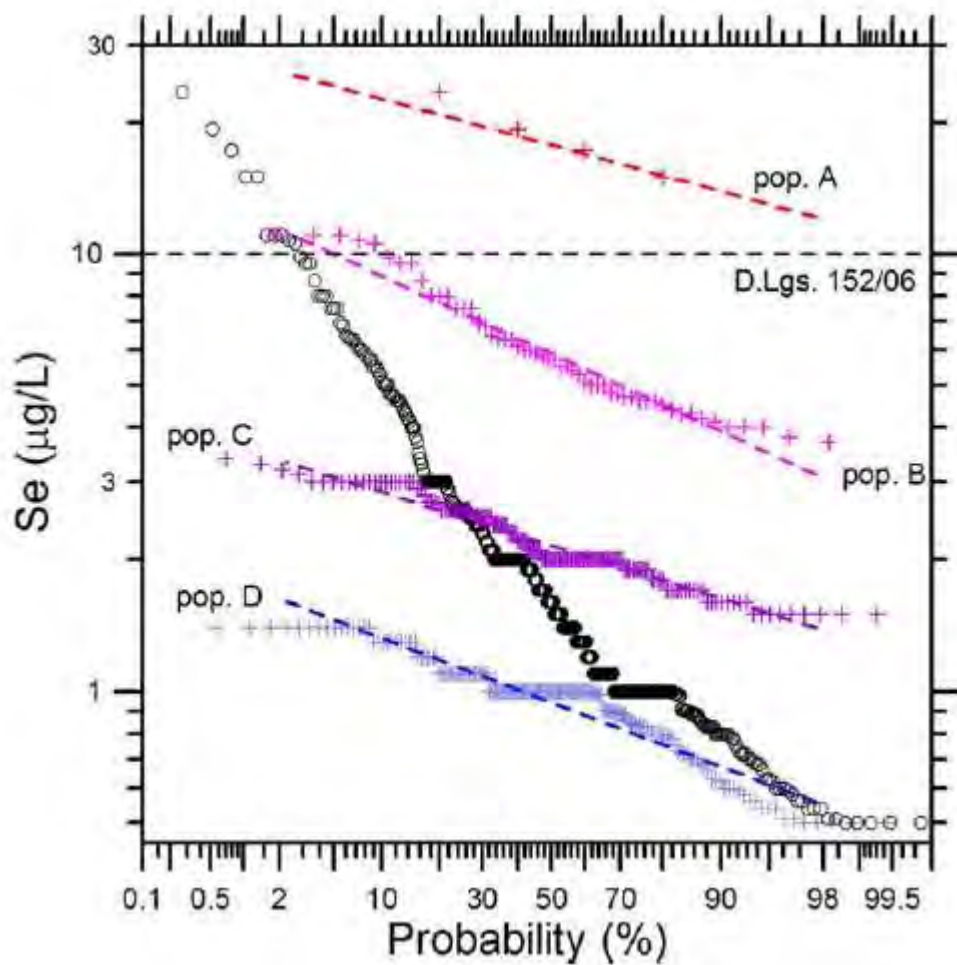
4.3.3 Selenio

Il selenio supera il VS di 10 µg/L in 3 stazioni su altrettanti corpi idrici (Piana Firenze Prato e Pistoia zona di Firenze, Costieri di Follonica e Grosseto) con i valori riportati in tabella 29.

Corpo Idrico	Comune	Stazione		Data	Se µg/L
CORPO IDRICO DELLA PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA – ZONA FIRENZE	CAMPI BISENZIO	MAT-P045	POZZO VIA DEL PARADISO	8/11/2004	10,4
CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI GROSSETO	GROSSETO	MAT-P083	POZZO ISOLOTTO 3	18/10/2005	11
CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI FOLLONICA	FOLLONICA	MAT-P078	POZZO SALCIAINA S3	18/7/2008	15

Tabella 29 – Selenio, superi puntuali

I superi sono riferibili al livello A del Geobasi che ha individuato le quattro popolazioni indicate in figura 48.



Popolazioni	N	%	Media µg/L	Dev. Std. µg/L	95° percentile µg/L
A	5	1.32	18.1	3.46	24.2
B	55	14.47	6.22	2.04	9.99
C	142	37.37	2.21	0.484	3.08
D	178	46.84	0.978	0.263	1.46

Figura 48 – Selenio, diagramma di probabilità e valori soglia

In tutti i casi il dato medio rappresentativo della stazione non eccede mai il VS.

5 CONCLUSIONI

Sono stati elaborati i dati della Rete di Monitoraggio Ambientale dei Corpi Idrici Sotterranei Significativi, relativi al periodo 2004-2011, ai fini di una definizione di possibili Valori di Fondo Naturale sostitutivi dei Valori Soglia indicati dal DLgs 30/2009 per la definizione del Buono Stato Chimico.

Le elaborazioni qui condotte seguono un lavoro preliminare condotto dalle Università di Firenze, Siena e Pisa e del CNR di Pisa - Istituto di Geoscienze e Georisorse, che nell'ambito del Progetto "Geobasi" concluso nel dicembre 2011 hanno indicato una serie di preliminari e possibili "livelli" di fondo derivati da uno studio sulle distribuzioni di frequenza cumulata su scala di probabilità.

Le sostanze indagate suddivise in tre gruppi secondo la loro maggiore o minore diffusione, in termini di percentuale di superi sul totale delle ricerche, e diversi gradi di pericolosità e priorità ambientale o determinanti per lo Stato Chimico, sono rappresentate da:

- sostanze con superi diffusi, oltre il 5%: As, CrVI, B
- sostanze con superi locali tra 1% e 5%: Hg, Ni, Pb, Sb
- sostanze con superi puntuali < 1%: Cd, Crtot, Se

Lo studio si è proposto una rivisitazione del protocollo ISPRA 2009, destinato alla individuazione di valori di fondo naturale in contesti più omogenei e limitati rispetto ad ambiti regionali o dello stesso corpo idrico. Traendo utili spunti forniti dal Progetto Geobasi, è stata elaborata una metodologia semplice ed obiettiva, per stabilire, anche in via preliminare, quanto richiesto dall'applicazione della normativa e cioè:

- la definizione ove possibile di valori di fondo naturale per la generalità di taluni corpi idrici;
- il riconoscimento di condizioni di fondo naturale locale su singole stazioni;
- il riconoscimento ed esclusione di situazioni incompatibili con una condizione di fondo naturale, quali:
 - non stazionarietà;
 - presenza di alterazioni antropiche influenti sugli stessi tenori di fondo naturale.

I risultati riportano un numero, relativamente contenuto, di dieci corpi idrici con fondi presumibilmente naturali omogenei, riconducibili ai livelli Geobasi e di interesse, cioè eccedenti i Valori Soglia del Buono Stato Chimico. Questi sono rappresentati per le sostanze di maggiore diffusione da:

- Arsenico, VFN di livello C (20,3 µg/L):
 - Pianura del Cornia
 - Amiata
 - Vulcaniti di Pitigliano
- Cromo VI, VFN di livello C (5,5 µg/L):
 - Costiero tra Fine e Cecina
 - Costiero tra Cecina e San Vincenzo
- Boro, VFN di livello B (3600 µg/L)
 - Carbonatico delle Colline Metallifere Zona Valpiana e Poggio Rocchino;
 - Pianura dell'Albegna
 - Pianura del Cornia
 - Cecina
- Mercurio, VFN di livello B (1,9 µg/L)
 - Carbonatico dell'Uccellina

In aggiunta ai dieci corpi idrici con probabili contenuti di fondo naturale superiori al VS sono state inoltre riconosciute numerose stazioni con presunti contenuti di fondo comunque naturali ma superiori ai contenuti generali del corpo idrico; si tratta per la generalità delle sostanze indagate di:

- Arsenico, 24 stazioni di fondo locale, VFN di livello A (310 µg/L) , B (63 µg/L), C (20,3 µg/L) nei corpi idrici di:
 - Valdarno Inferiore e Pianura Pisana Zona Santa Cioce (A, C)
 - Valdarno Inferiore e Pianura Pisana Zona Pisa (B, C)
 - Pianura di Lucca Zona Bientina (B)
 - Carbonatico C. Metallifere Zona Valpiana Poggio Rocchino (B)
 - Carbonatico di Gavorrano (B)
 - Pianura del Cornia (B)
 - Amiata (B)

- Carbonatico C. Metallifere Zona Cornate Boccheggiano Montemurlo (C)
- Pianura di Grosseto (C)
- Pianura di Follonica (C)
- Cecina (C)
- val di Chiana (C)
- Cromo esavalente, 7 stazioni di fondo locale, VFN di livello A (22 µg/L), B (15 µg/L), negli stessi corpi idrici di:
 - Costiero tra Cecina e San Vincenzo (A, B)
 - Costiero tra Fine e Cecina (B)
- Boro, 11 stazioni di fondo locale, VFN di livello B (3570 µg/L):
 - Santa Croce, Grosseto, Uccellina, Gavorrano e Le Cornate, oltre ai due costieri tra Fine e Cecina e Cecina e San Vincenzo.
 - Valdarno Inferiore e Pianura Pisana Zona Santa Croce
 - Pianura di Grosseto
 - Carbonatico dell'Uccellina
 - Carbonatico di Gavorrano
 - Carbonatico delle C- Metallifere Zona Le Cornate
- Mercurio, 4 stazioni di fondo locale, VFN di livello B (1,9 µg/L) :
 - Era
 - Non Metamorfico delle Apuane
- Nichel, 7 stazioni di fondo locale, VFN di livello A (120 µg/L) e B (28 µg/L)
 - Carbonatico C. Metallifere Zona Cornate Boccheggiano Montemurlo (A)
 - Pianura di Grosseto (A, B)
 - Valdarno Inferiore e Pianura Pisana Zona Pisa (B)
 - Valdarno Inferiore e Pianura Pisana Zona Santa Croce (B)
- Piombo, 1 stazioni di fondo locale, VFN di livello B (25 µg/L):
 - Pozzo Cacciagrande della Pianura di Grosseto;
- Antimonio, 3 stazioni di fondo locale, VFN di livello A (35 µg/L) , B (10 µg/L) e C (7,0 µg/L) nei corpi idrici di:
 - Pozzo Scolastici del Carbonatico dell'Argentario Orbetello (B)
 - Pozzo Inferno (A) e Pozzo Case San Giorgio (C) del Carbonatico di Gavorrano
- Cromo totale, 1 stazione di fondo locale VFN di livello A (78 µg/L)

Pur auspicando, nel prossimo futuro, maggiori approfondimenti di natura geologica e geochimica tesi alla comprensione dei contesti e dei processi naturali che portano a contenuti così elevati e particolari di sostanze pericolose o comunque indesiderate, appare ragionevole proporre, allo stato attuale delle conoscenze per i Corpi Idrici e le Stazioni sopra elencate la sostituzione, come richiesto e ammesso dalla normativa, del Valore Soglia per la definizione del Buono Stato Chimico con i corrispondenti VFN.

Bibliografia

ARPAT (2008) - *Monitoraggio 2002 – 2006 Corpi Idrici Sotterranei della Toscana* - <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/catalogo-pubblicazioni-arpat/monitoraggio-acque-superficiali-sotterranee-marine-fino-al-2006>

ARPAT (2009): *Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nei Siti di Interesse Nazionale di Massa Carrara, Livorno e Piombino* - <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/elaborazione-valori-fondo-sin-ms-li-pb.zip>

ARPAT (2010): *Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nel Sito di Interesse Nazionale di Grosseto*.
<http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/elaborazione-valori-fondo-sin-grosseto.zip>

ARPAT (2011): *Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nel Sito di Interesse Nazionale di Orbetello, Grosseto*

BALE, C.W., CHARTRAND, P., DEGTREV, S.A. , ERIKSSON, G., HACK, K., BEN MAHFOUD, R., MELANCON, J., PELTON, A.D., and PETERSEN, S. (2002) *FactSage thermochemical software and databases*, Calphad, 26, 189-228.

BENCINI A., V. DUCHI and M. MARTINI. – *Geochemistry of thermal springs of Tuscany (Italy)*. Chem. Geol., 19: 229-252, 1977.

BIANCARDI G., MANTELLI F., SIGNORINI R., CALA' P., MARTINES C., LUCAROTTI S., SCARSELLI A. (2009) - *Fonti naturali di Cloroformio nelle Acque* - Bollettino UNIDEA Unione Italiana Esperti Ambientali n° 3/2009

BONI S., MENICHETTI S. (2010) - *Natural Background Level in Tuscan Groundwater Bodies Monitored for Water Framework Directive 2000/60* – Congresso Società Geologica Italiana, Pisa, 6-8 Settembre 2010

BRIDGE (2006) - *Final Proposal for a methodology to set up groundwater threshold value in Europe* Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds;

BUCCIANI A., MACERA P., MARINI L., PROTANO G. e RACO B. (2011) – *Progetto: GeoBasi – Toscana – Piano Regionale di Azione Ambientale PRAA 2009 Obiettivo E Tutela della Risorsa Idrica*

DUCHI V., MINISSALE A., PAOLIERI M., PRATI F., VALORI A. (1992) - *Chemical relationship between discharging fluids in the Siena-Radicofani graben and the deep fluids produced by the geothermal fields of Mt. Amiata, Torre Alfina and Latera (Central Italy). Geothermics 21, 401-413, 1992.*

IFC-CNR (2009) *Origine del Cromo Esavalente in Val di Cecina e Valutazione integrata degli effetti ambientali e sanitari indotti dalla sua presenza - Relazione Prima fase - Febbraio 2009. Technical report, 2009*

ISPRA (2009) - *Protocollo per la definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee. http://www.apat.gov.it/site/files/Fondo_metalli_acque_sotterranee.pdf*

SINCLAIR A. J. (1976). *Application of probability graphs in mineral exploration - The association of Exploration Geochemist. Special Volume N° 4, 95 pp.*

TREVISAN L. - *Una nuova ipotesi sull'origine della termalità di alcune sorgenti della Toscana. L'industria mineraria, 2, pp. 41-42, 1951.*

REGIONE TOSCANA
UNITÀ SANITARIA LOCALE ZONA 25 «Val di Cornia»
SERVIZIO MULTIZONALE di PREVENZIONE AMBIENTALE
U.O. CHIMICA E FISICA AMBIENTALE

Rimln - Biblioteca

Volume T-1519

Rit

II BORO
nelle
acque profonde
della
Val di Cornia

IL BORO NELLE ACQUE DELLA VAL DI CORNIA

INTRODUZIONE

In collaborazione con la Dott.ssa Sandra Giannini del C.I.G.R.I. è stata effettuata per alcuni anni un'indagine sulle caratteristiche idrochimiche delle acque profonde della Val di Cornia al fine di classificare le acque sotterranee mediante determinazione dei principali cationi ed anioni, monitorare il parametro cloruri in acque ad elevata salinità in particolare nel comune di Piombino ed infine studiare i mescolamenti in falda di acque di diversa origine anche attraverso alcuni ioni indicatori quali bromuri e boro.

L'U.O. di Chimica Ambientale ha svolto la parte analitica senza partecipare all'elaborazione dei risultati.

Col presente lavoro ci proponiamo di interpretare i risultati ottenuti per il parametro boro nelle acque profonde dell'USL N.25 nel tentativo di fornire una spiegazione degli elevati valori riscontrati in alcuni campioni.

L'ELEMENTO BORO

Nelle soluzioni acquose il boro è presente come acido borico o come ione borato, in dipendenza del pH. Nelle acque dolci di origine naturale si trova prevalentemente come acido borico; nell'acqua di mare è presente soprattutto come tetraborato di sodio.

La presenza nelle acque sotterranee di questo elemento è imputabile alle seguenti cause:

- intrusione di acqua marina

Quando sia il boro che i cloruri provengono dall'acqua di mare esiste una relazione lineare tra i due parametri e in questo caso il boro può essere considerato un indicatore di intrusione di acqua di mare con un rapporto $B/Cl = 0.00023$ (Harder 1973).

- sistemi idrotermali

Le acque termali della zona di Campiglia marittima presentano una concentrazione elevata di ione solfato e bassa di ione cloruro, con un rapporto caratteristico B/SO_4 compreso fra 0.001 e 0.0003 (Grassi 1990).

- situazione geologica

Durante la permanenza delle acque in acquiferi caratterizzati dalla presenza naturale di composti del boro si stabiliscono meccanismi di arricchimento in questo elemento in modo del tutto indipendente dalla concentrazione di cloruri e solfati e il rapporto B/Cl è elevato (Kozin 1966).

- contaminazione industriale

L'industria ceramica, quella del vetro e gli impianti galvanici di nichelatura risultano essere le principali fonti di inquinamento idrico da composti del boro.

Le centrali geotermoelettriche a loro volta possono produrre in casi accidentali spargimenti di reflui ad alto contenuto di boro nella fase di reiniezione in unità geologiche profonde delle condense dei vapori endogeni.
Da fonti ENEL si desume che le acque da inviare alla reiniezione presentano valori di acido borico compresi tra 100 e 1500 mg/l.

DATI SPERIMENTALI

Distribuzione del boro nella Val di Cornia.

La ricerca del boro è stata effettuata in 65 campioni di acqua di pozzo.

Nell'allegato 1 vengono elencate le denominazioni dei pozzi esaminati con i rispettivi numeri relativi alla localizzazione su carta geografica e con i valori della concentrazione di boro in mg/l.

Nella carta della Val di Cornia allegata si evidenziano i diversi valori di boro riscontrati mediante colorazione delle zone omogenee.

Le acque profonde prelevate nella pianura lungo il corso del fiume Cornia presentano valori di boro compresi tra 3 mg/l e 5.5 mg/l (colore arancio).

Si può altresì individuare una serie di pozzi con valori di boro maggiori di 5.5 mg/l, fino a 8.1 mg/l (colore rosa).

Le acque dei pozzi situati nella pianura tra Venturina e San Vincenzo presentano omogeneamente valori di boro minori di 1 mg/l (colore blu).

A nord e a sud della fascia arancio si può descrivere un'area di variazione del boro nell'intervallo di concentrazione tra 1 e 3 mg/l (colore verde).

In corrispondenza dei pozzi 45 e 38, dove iniziano a formarsi le colline, si riscontrano valori di boro inferiori a 1 mg/l (colore blu).

La risultante distribuzione del boro nelle acque profonde della Val di Cornia è strettamente legata alla diversa genesi delle due principali pianure:

la pianura del fiume Cornia colmata da sedimenti alluvionali provenienti da tutto il bacino imbrifero e quindi anche dalla zona boracifera ;

la pianura di Palmentello e Lumiere colmata da sedimenti marini e successivamente da depositi di natura eolica.

Origine del boro

Si è proceduto allo studio dei chimismi di alcuni campioni di acqua profonda della Val di Cornia mediante elaborazione di tipo grafico-matematico dei dati idrochimici al fine di individuare le possibili analogie con l'acqua di mare, l'acqua termale Cratere Venturina e l'acqua del fiume Cornia.

Riportiamo di seguito i risultati delle determinazioni chimiche (Tab.2, Tab.3) dei campioni analizzati e la rappresentazione grafica della composizione chimica dell'acqua di mare, termale e superficiale (Fig. n 1) e delle famiglie di acque profonde aventi caratteristiche simili (Fig. n 2, 3, 4), mediante diagramma di Schoeller - Berkaloff.

La classificazione delle acque in esame si può inoltre evidenziare dal diagramma di Piper (Fig. n 1).

Confrontando i valori di boro tra i campioni isolati in zone omogenee del diagramma si deduce che non esiste una correlazione tra boro e tipo di acqua e che il fattore discriminante tra acque a basso (< 1 mg/l) e ad alto contenuto di boro (> 1 mg/l; fino anche a 8 mg/l) è la diversa localizzazione del punto di prelievo, come è stato precedentemente descritto.

Le acque sodico clorurate, emunte da pozzi localizzati nel bacino del Cornia, simili nel chimismo alle acque marine, presentano un valore di boro molto elevato in rapporto al tenore di cloruri.

In questo caso il boro non può essere considerato esclusivamente di provenienza marina.

Le acque solfate e miste che risentono del mescolamento in varie proporzioni di acque termominerali, prelevate in pozzi siti nella pianura di San Vincenzo presentano valori di boro inferiori a 1 mg/l e ciò ci porta a dedurre l'assenza di un apporto tipicamente idrotermale; per quanto concerne invece le acque solfate e miste prelevate nel bacino del fiume Cornia si riscontrano valori di boro che vanno da 2.7 mg/l a 4.1 mg/l.

Passando a considerare le acque calciche bicarbonate si rileva una omogeneità nella concentrazione dell'elemento boro (tra 3 mg/l e 5 mg/l) in particolare nelle aree interessate dai sedimenti alluvionali del Cornia.

Il chimismo di queste acque è simile a quello riscontrato nelle acque del fiume Cornia e ciò convalida l'ipotesi di una alimentazione diretta della falda da acque superficiali.

Tuttavia poiché il valore del boro è più elevato di quello presente nelle acque del fiume che è di circa 1.3 mg/l se ne deve ricercare una diversa origine.

Conclusioni

La ricerca svolta mette in luce che nella zona situata a nord ovest e a sud est del corso del fiume Cornia intervengono meccanismi di arricchimento delle acque sotterranee nell'elemento boro.

In relazione a questo fenomeno si sono individuate tre fasce di concentrazione, associabili a diversi tempi di permanenza delle acque nell'acquifero ed a diverse modalità di accumulo dell'elemento (Forcada, Evangelista 1991).

In particolare i dati in nostro possesso confermerebbero che la presenza del boro è legata al dilavamento degli apporti sedimentari del Cornia lungo il suo corso dall'area geotermica boracifera, in cui si trovano le sorgenti, fino alla foce.

Il Chimico Coadiutore Dr Mario Giordano

Il Chimico Collaboratore Dr.ssa Antonella Grilli

L'Analista O.V. Romeo Bertelli

BIBLIOGRAFIA

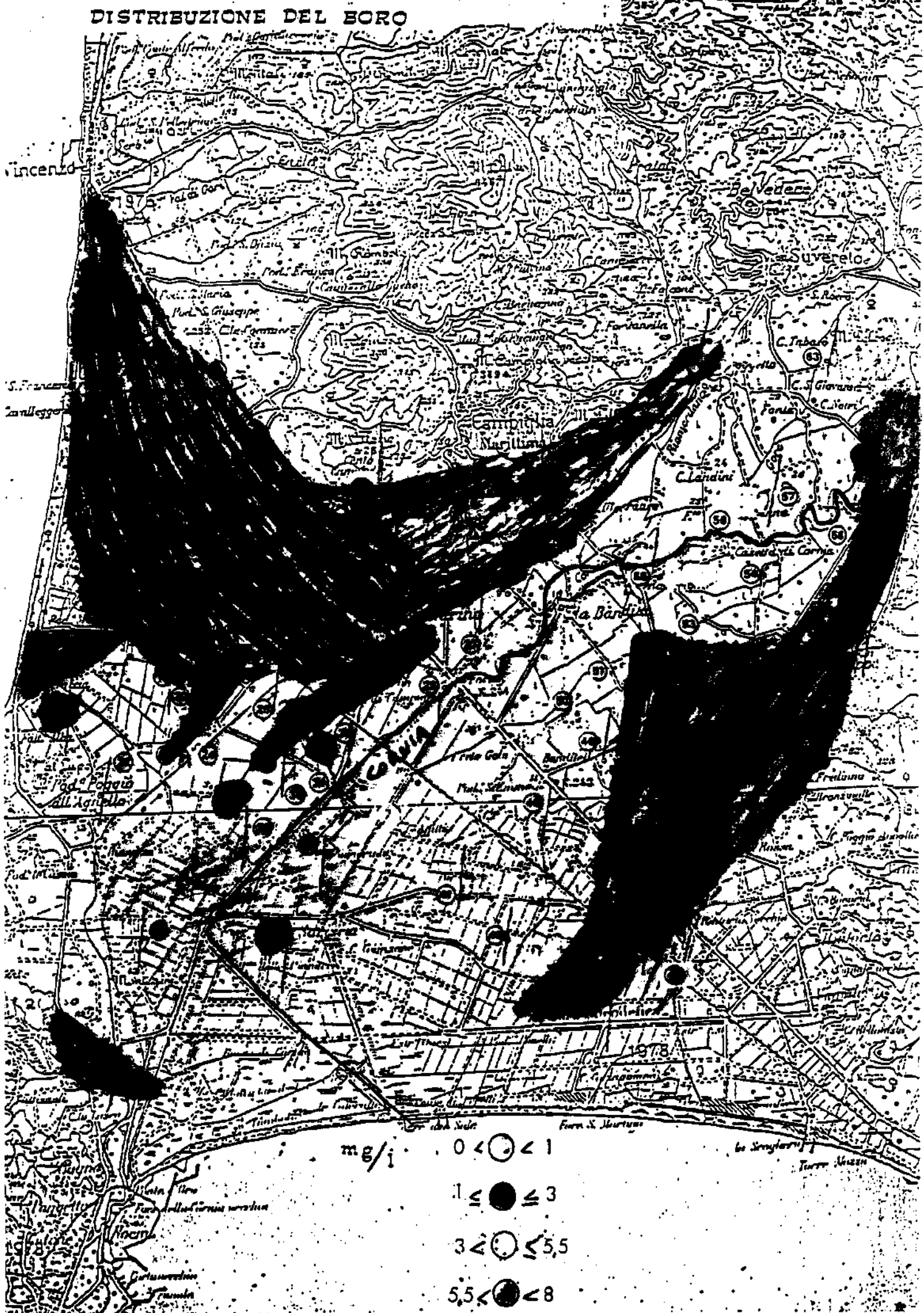
Harder, H. (1977) Boron in Handbook of Geochemistry.
(Wedepohl, K.H., edit.) Springer-Verlag Berlin-Heidelberg (1974)

Grassi S., Squarci P. Nuove conoscenze sul sistema idrotermale di
Campiglia M.ma (LI).
Boll. Soc. Geol. It. 109 (1990), 693-706, 19 ff., 1 tab.

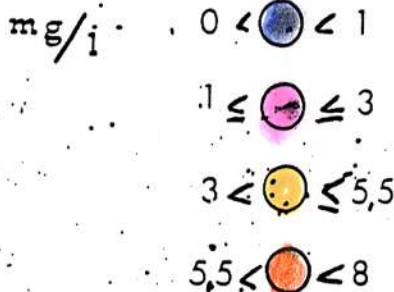
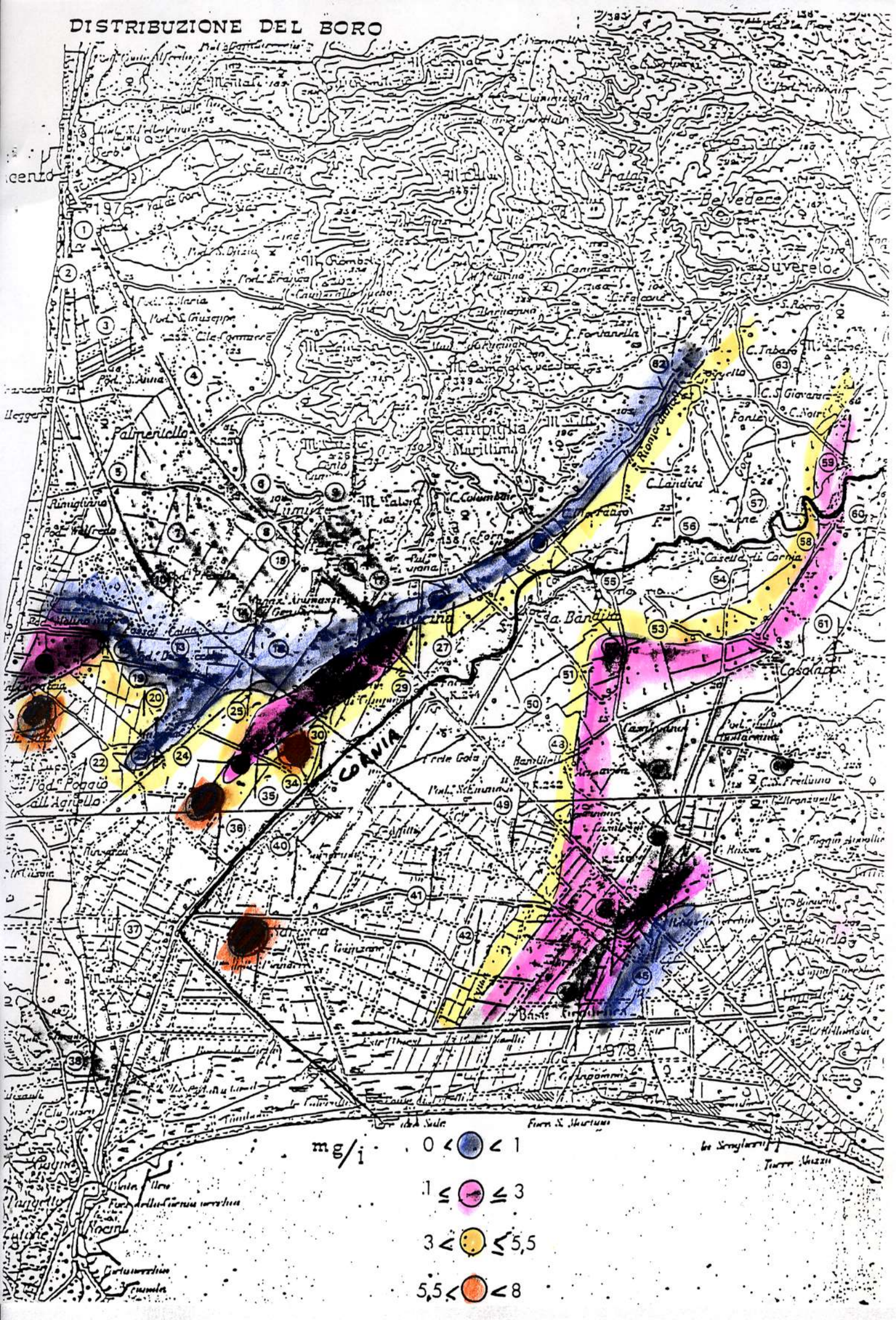
Kozin, A.N. (1966) Geochemistry of boron in chloride ground
waters.
Geochem. Inter. 3, 521 pp.

Gimenez Forcada E., Morell Evangelista I. El boro como indicador
de contaminacion en la plana de Castellon.
V Simposio de Hidrogeologia (1991) Universidad Jalume I Castellon.

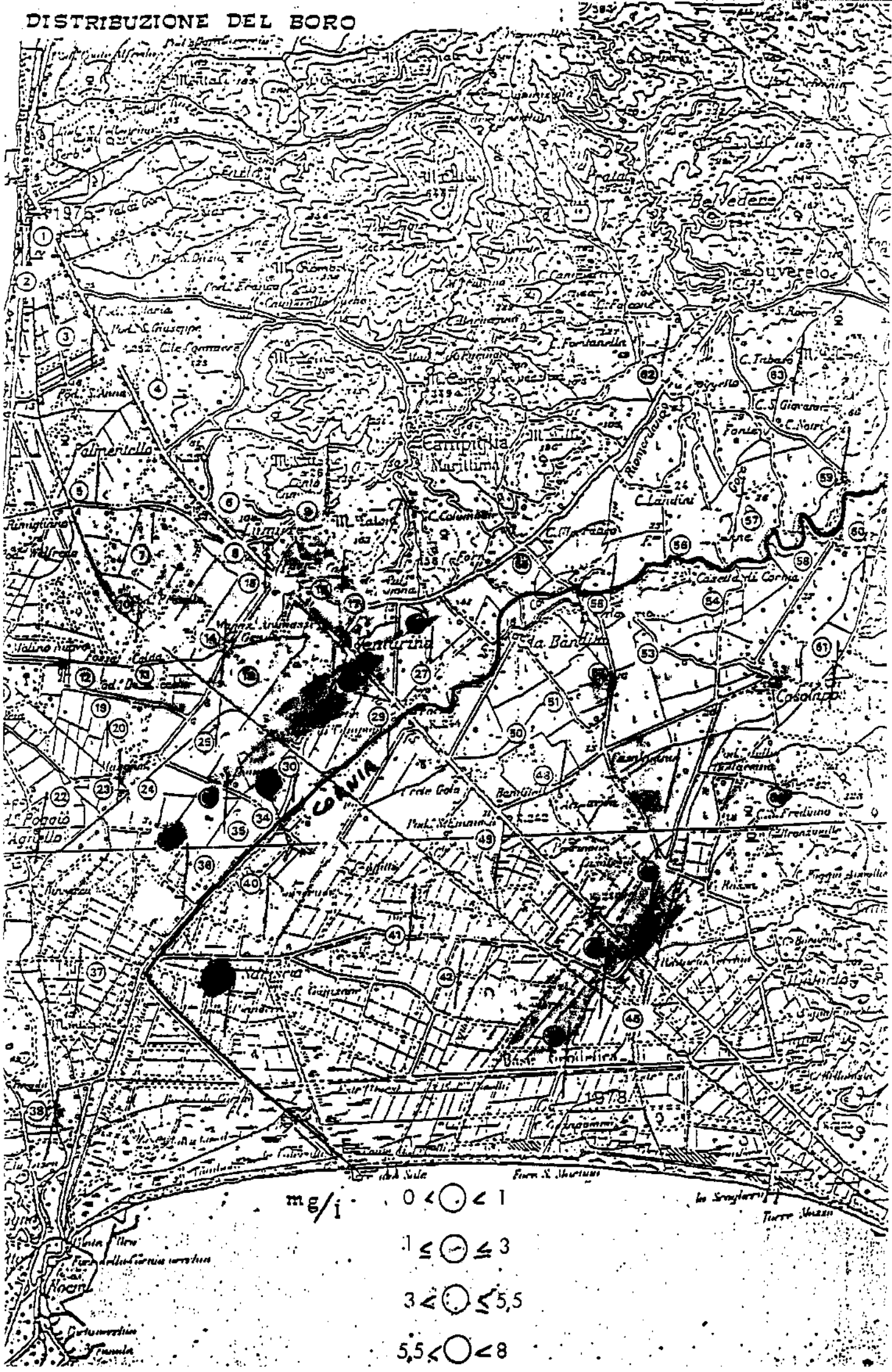
DISTRIBUZIONE DEL BORO



DISTRIBUZIONE DEL BORO



DISTRIBUZIONE DEL BORO



All. I

LOCALIZZAZIONE NUMERO	DENOMINAZIONE POZZI	BORO mg/l
1	SANTA COSTANZA	,1
2	PRINCIPessa	,7
3	GUARDAMARE	,1
4	FILIPPI	,5
5	RONCAREGGI	,1
6	TICCIATI	,4
7	LEPRI	,1
8	CARDUCCI	,2
9	SALES	,1
10	CORSI	,2
11	POPOLONIA S. ALBINIA	1
12	NONELLI	,1
13	CAPPAGLI	,3
14	AGOSTINI	,1
15	PACCHINI	,1
16	CALIDARIO	,8
17	IMPIANTI SPORTIVI	,2
18	MARIANI	,7
19	GIANNELLINI	,7
20	FIASCHI	4,2
21	MICHAELLES	7,8
22	POPOLONIA S. ELENA (150 CG)	3,9
23	FELTRIN	,5
24	CHIAVAROLI	5,4
25	ZOLLO	3,3
26	COLTIN 4	1,6
27	CORSI A	3,1
28	VEN PLAST	,4
29	GAROSI	4,3
30	SICALP	4,2
31	TINAGLI	6,3
32	ASSENTI	2,7
33	DIPIETRO	6,7
34	NARDI	4,5
35	BERTI	3,8
36	CAMPO ALL'OLMO	5,1
37	BENINI	3,9
38	FIORNTINA	,4
39	KAUFAN	8,1
40	FULCERI	5
41	FRANCIANA	4,4
42	SALCIO	4,9
43	AMERINI	1,9
44	PONTI	2,4
45	BENNETTI	,9
46	CASALVOLPE	2,2
47	BIANCHI	2,1
48	HILLI	4,1
49	BANDITELLE BELLOCCI	4,8
50	POZZO CASALPIANO 8	3,2
51	POZZO CASALPIANO 5	4,4
52	POZZO CASALPIANO 8	1,1
53	POZZO CASALPIANO 3	3,9
54	POZZO CASALPIANO 4	4
55	ROVICCIONE	3,4
56	DELL'AGNELLO	3,8
57	GERA	3,4
58	VIVALDA	4
59	ENEL FORNI	1,8
60	SAN LORENZO	1,3
61	NOBILI	
62	N.T.P.	,1
63	ROSSI A.	3,3
64	COLLAVERI	1,2
65	BERNARDINI	,2

FIG. 1

Diagramma di Schoeller-Berkaloff

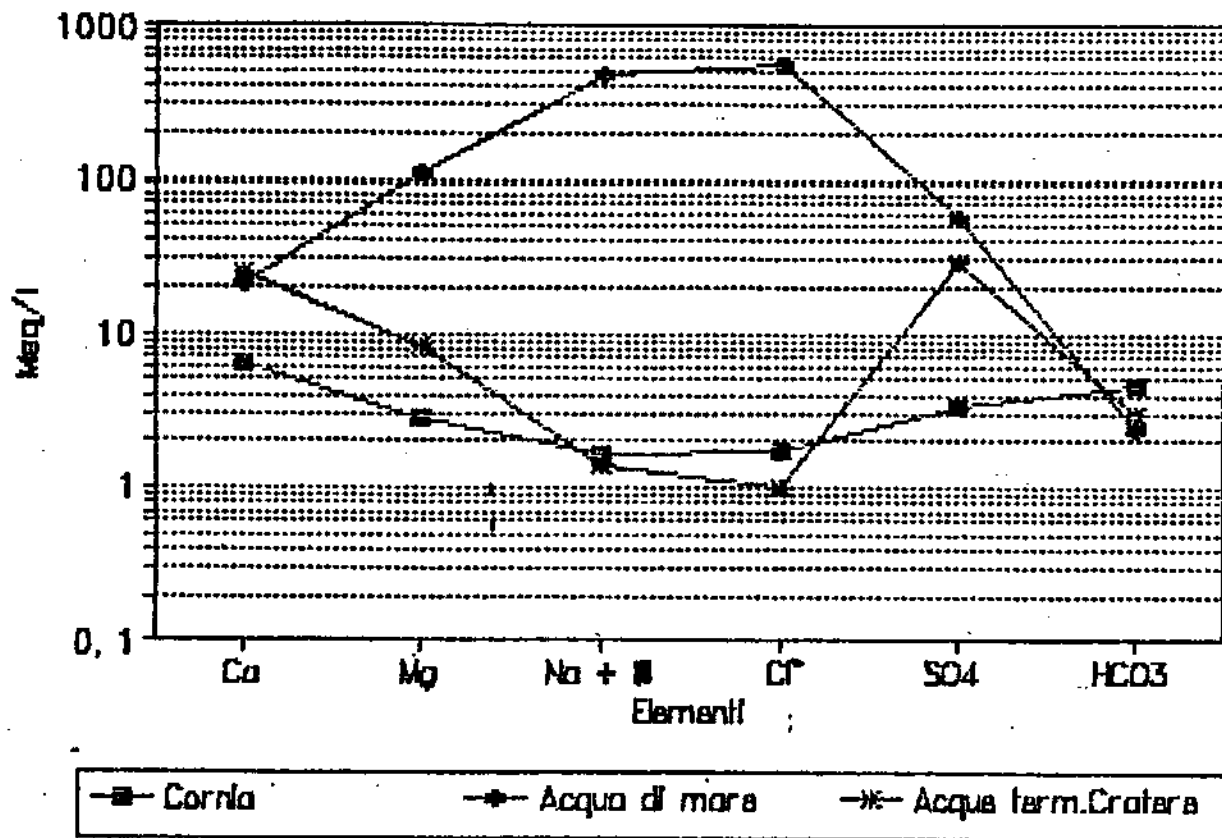
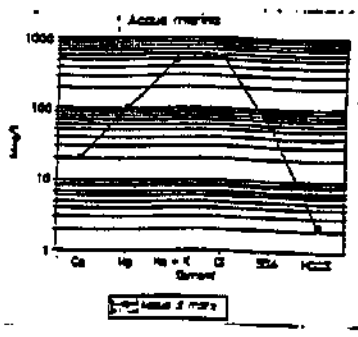


Diagramma di Schoeller-Berkaloff



Rapporto Sost. Cloruri

	S/Cl
ACQUA DI MARE	,000238
SANTA COSTANZA	,000053
PRINCIPessa	,000003
CHIAVAROLI	,001230
S. ALBINA	,000140
CAMPO ALL'OLMO 1	,002551
CAMPO ALL'OLMO 4	,011670

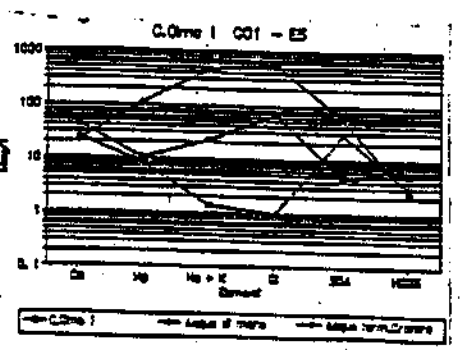
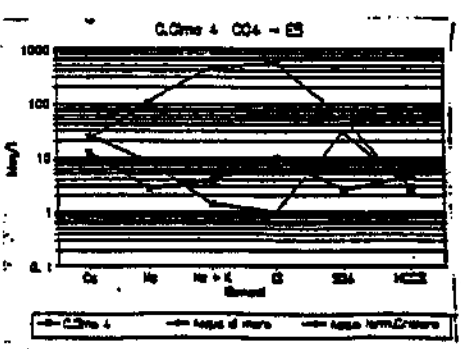
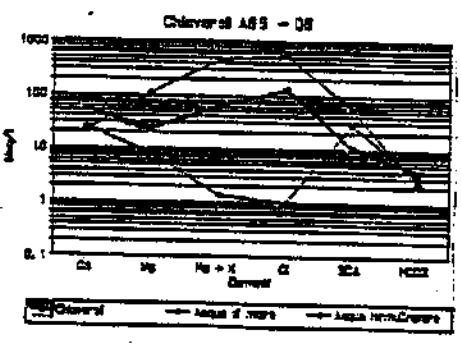
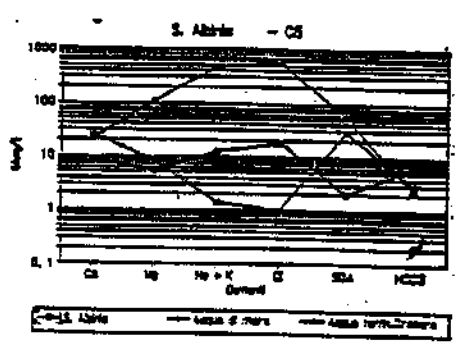
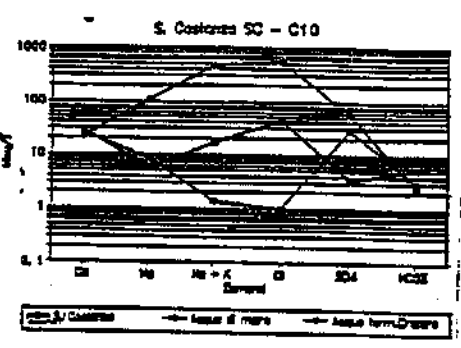
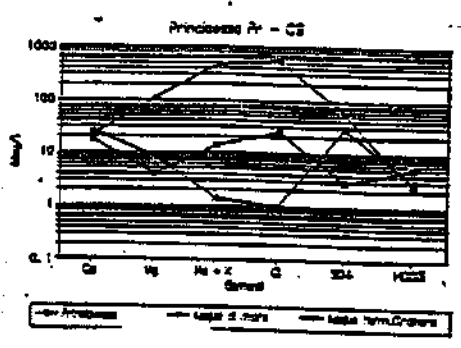
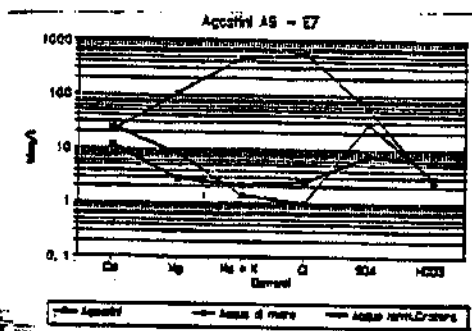
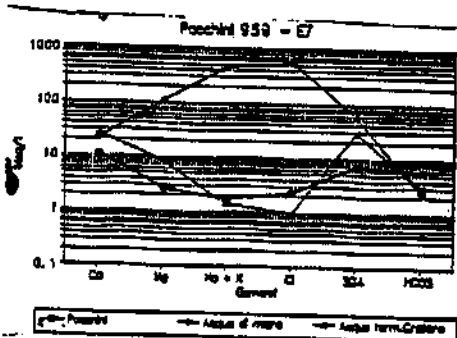
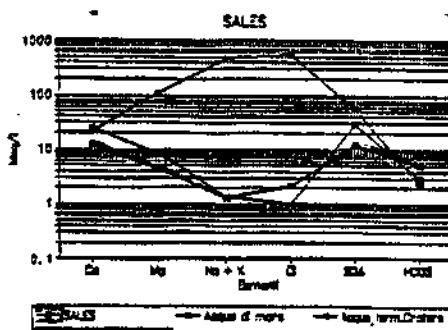
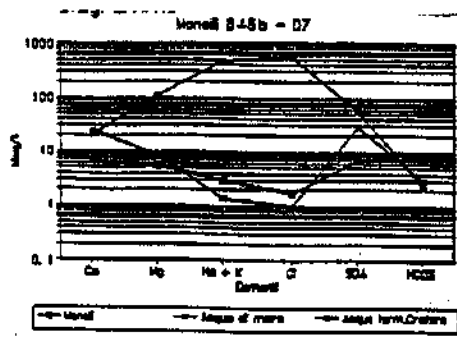
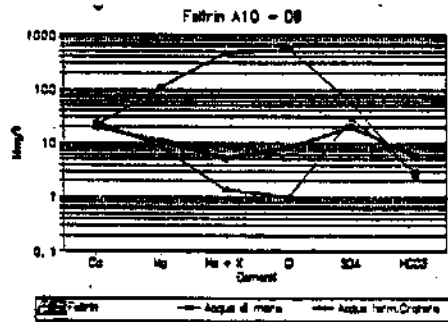
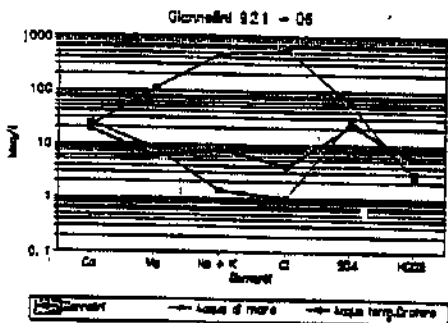
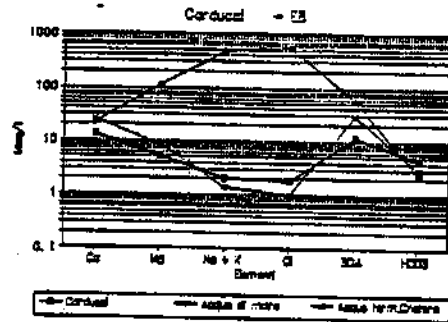
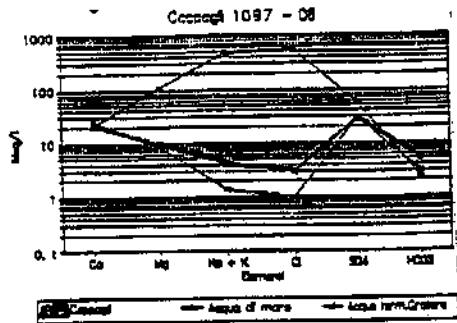
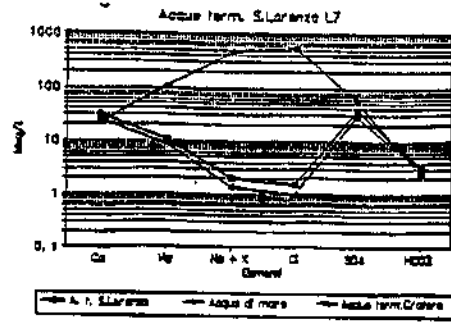
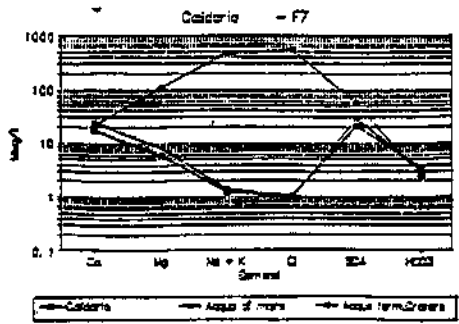
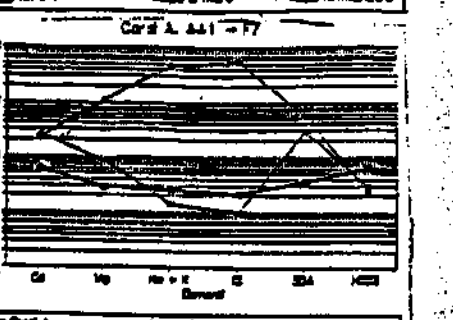
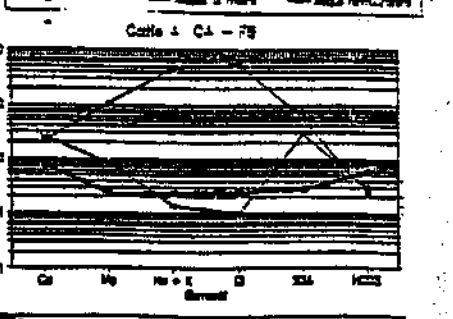
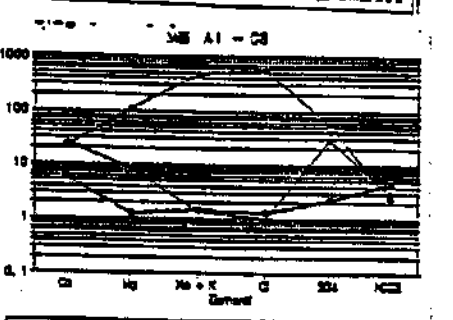
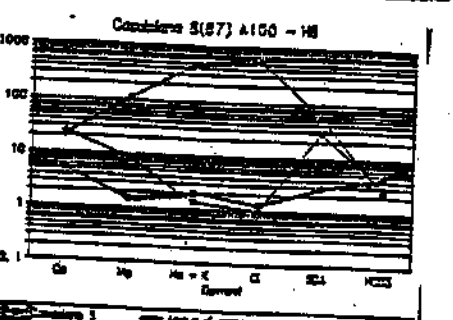
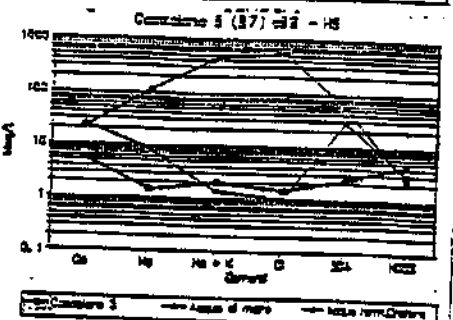
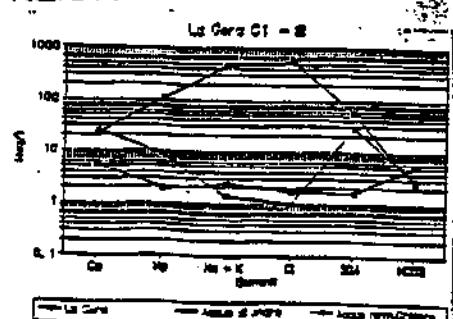
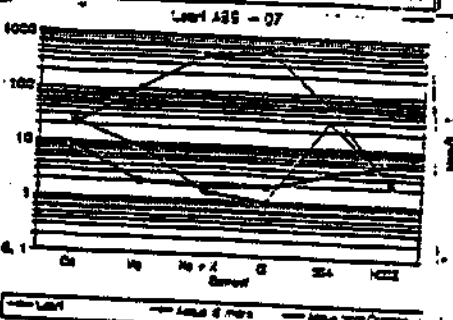
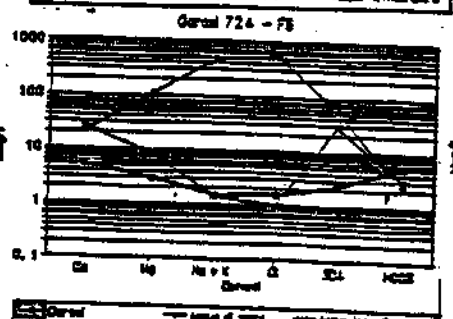
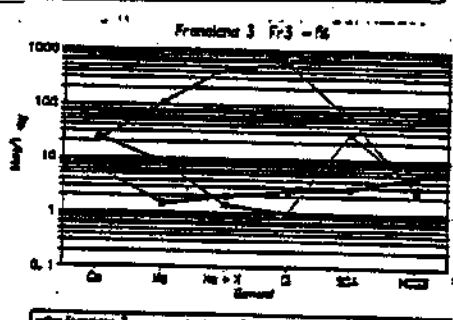
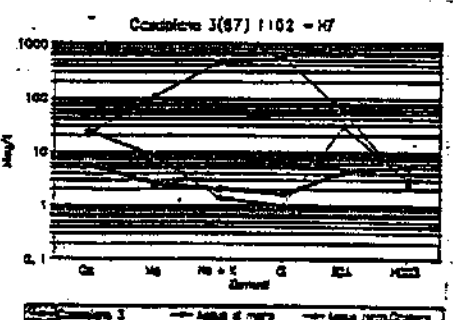
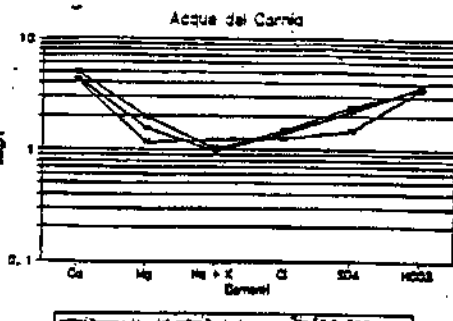
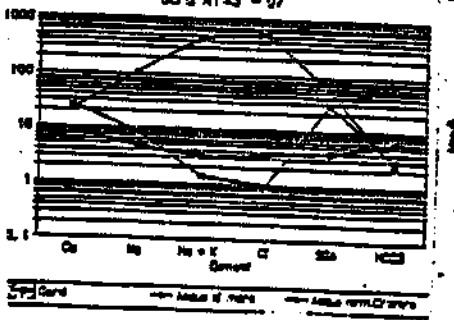
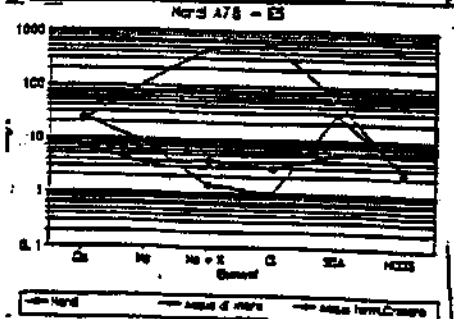
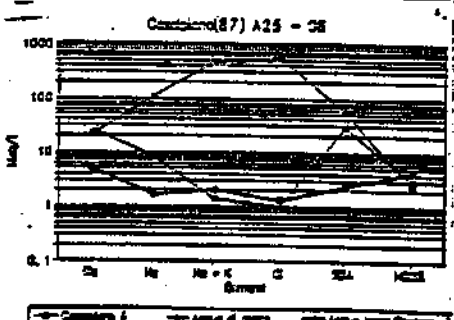
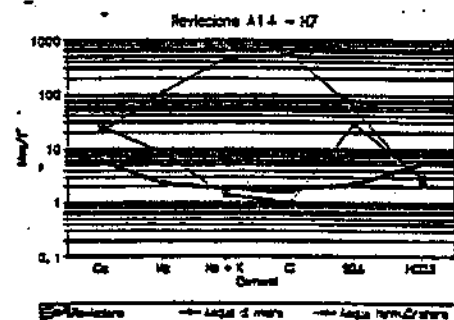
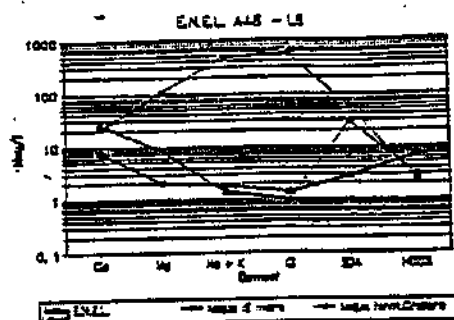
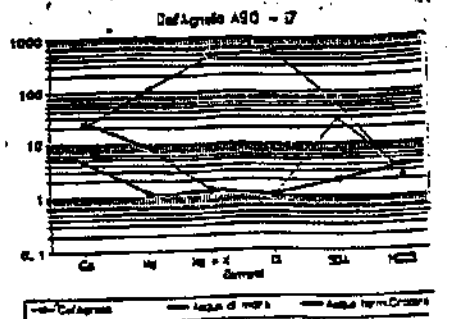


FIG.3

Diagramma di Schoeller-Berkaloff





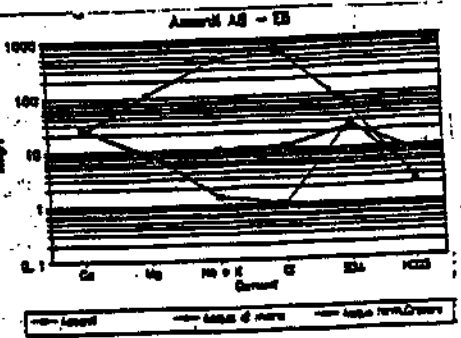
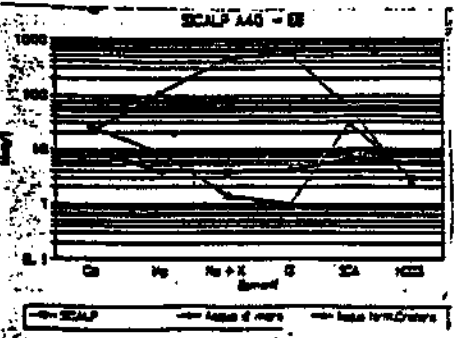
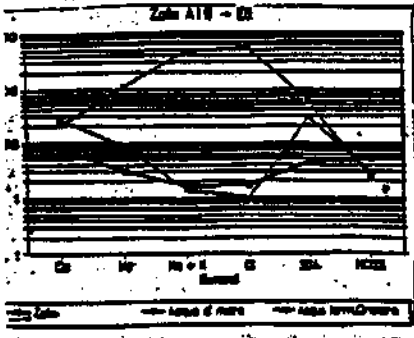
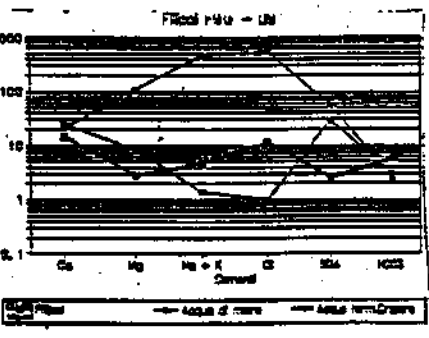
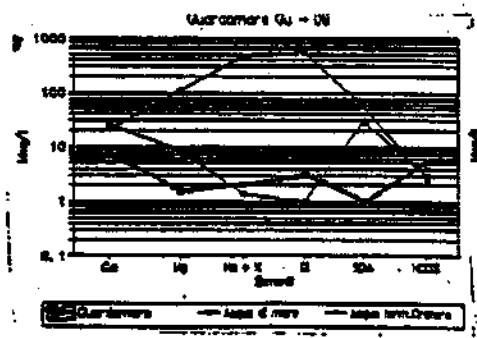
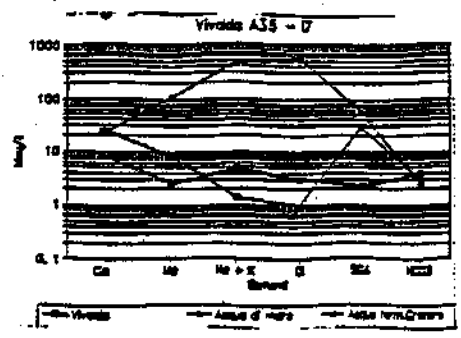
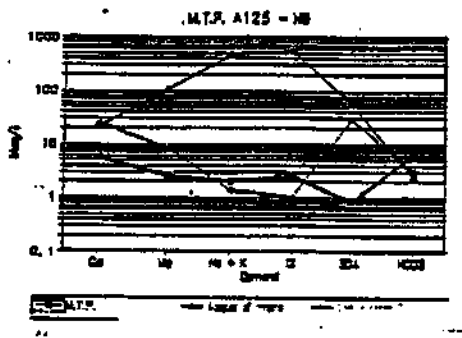
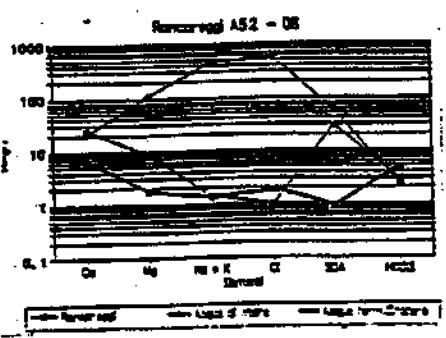
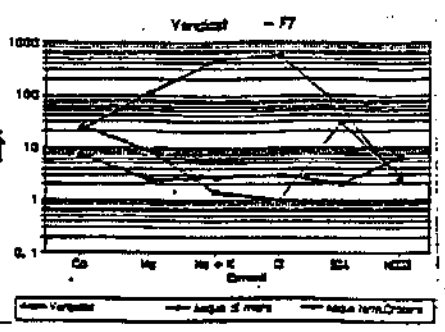
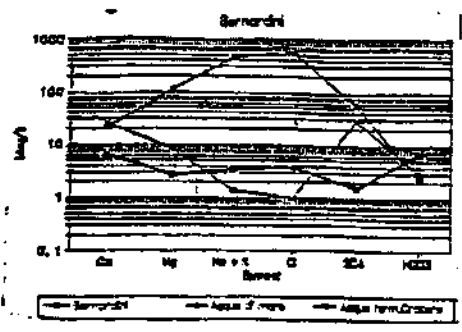
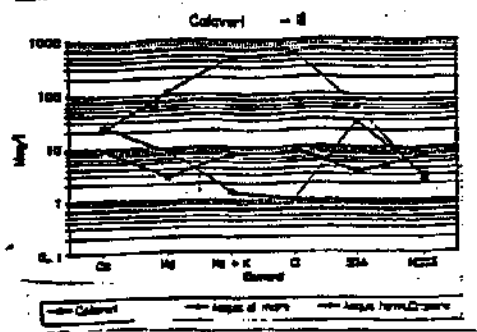


FIG. 6

diagramma di Piper

