

CLIENTE: 	PROGETTISTA: 	COMMESSA 023113-010	UNITÀ 000
	LOCALITÀ: Regione Toscana	SPC. BG-E-94020	
	PROGETTO: RIF. METANODOTTO LIVORNO-PIOMBINO DN 750 (30"), DP 75 BAR	Fg. 1 di 11	Rev. 0

**VALIDAZIONE DEL VALORE DI FONDO NATURALE DI ARSENICO PER IL TRATTO
SUD (VENTURINA-PIOMBINO) DEL PROGETTO "RIFACIMENTO METANODOTTO
LIVORNO – PIOMBINO DN 750 (30") DP 75 BAR ED OPERE CONNESSE"**



0	Emissione	Cervi	Caffarelli	Baldelli	Ott. '22
Rev.	Descrizione	Elaborato	Verificato	Approvato	Data

CLIENTE: 	PROGETTISTA: 	COMMESSA 023113-010	UNITÀ 000
	LOCALITÀ: Regione Toscana	SPC. BG-E-94020	
	PROGETTO: RIF. METANODOTTO LIVORNO-PIOMBINO DN 750 (30"), DP 75 BAR	Fig. 2 di 11	Rev. 0

INDICE

1	INTRODUZIONE	3
1.1	Documenti di riferimento	5
2	CALCOLO DEI VFN PER IL PARAMETRO ARSENICO	5
2.1	Criterio metodologico	5
2.2	Risultati	8
3	CONCLUSIONI	11

CLIENTE: 	PROGETTISTA: 	COMMESSA 023113-010	UNITÀ 000
	LOCALITÀ: Regione Toscana	SPC. BG-E-94020	
	PROGETTO: RIF. METANODOTTO LIVORNO-PIOMBINO DN 750 (30"), DP 75 BAR	Fg. 3 di 11	Rev. 0

1 INTRODUZIONE

Il presente documento riporta gli esiti delle analisi per la determinazione del Valore di Fondo Naturale (VFN) per il l'ultimo tratto meridionale del progetto del "Rifacimento Metanodotto Livorno – Piombino DN 750 (30"), DP 75 bar", identificabile dal km 76+840 al km 84+240 (vedi Figura 1).



Figura 1 – Area oggetto di studio nel presente documento.

L'analisi è stata eseguita di concerto con ARPAT (Arpa Toscana) a partire da un dataset originario di 408 campioni di suoli prelevati da 137 sondaggi lungo linea. Il quadro preliminare dei risultati delle analisi chimiche effettuate sui campioni di suolo raccolti è stato descritto nel documento "Esiti della caratterizzazione delle Terre e Rocce da Scavo per il progetto "Rifacimento Metanodotto Livorno – Piombino DN 750 (30") DP 75 BAR" trasmesso con e-mail del 04/02/2022. Le indagini sono state effettuate in ottemperanza al DPR 120/2017 e i campioni di terreno prelevato hanno evidenziato il superamento delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) in 297 campioni su 405 totali per la Colonna A di Tabella 1, Allegato 5, al Titolo V, della Parte IV, del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, ovvero ben 111 sondaggi sui 137 perforati sono impattati da

CLIENTE: 	PROGETTISTA: 	COMMESSA 023113-010	UNITÀ 000
	LOCALITÀ: Regione Toscana	SPC. BG-E-94020	
	PROGETTO: RIF. METANODOTTO LIVORNO-PIOMBINO DN 750 (30"), DP 75 BAR	Fg. 4 di 11	Rev. 0

almeno 1 superamento per i parametri Arsenico, Cadmio, Cobalto, Cromo Totale, Nichel, Piombo, Rame e Zinco.

Vista l'estensione dell'opera (complessivi 86,84 km nella fascia delle pianure costiere e delle prime alture collinari a ridosso della linea di costa, dal Comune di Collesalveti al Comune di Piombino, entrambi in Provincia di Livorno), l'impatto ambientale nel trattare il materiale di scavo (come rifiuto vista la non idonea qualità ambientale) ha portato alla predisposizione di un tavolo di lavoro per la ricerca dei Valori di Fondo Naturale (VFN) in accordo Art. 11 del DPR 120/2017, attivato in data 03/12/2021 tra ARPAT, SNAM Rete Gas e SAIPEM, quest'ultima Società appaltatrice di Snam per lo sviluppo delle attività di ingegneria dell'opera.

Il tavolo di lavoro ha inoltre validato l'intero dataset chimico raccolto nella caratterizzazione preliminare mediante la raccolta in contraddittorio con ARPAT di un ulteriore dataset composto da 42 campioni prelevati in ulteriori 14 verticali (10% dei sondaggi totali perforati durante le caratterizzazioni); le analisi sono state eseguite sia nel laboratorio analitico interno ARPAT che in quello Accreditato SAIPEM _SNAM Rete Gas che aveva già analizzato i campioni presentati nel documento "Esiti della caratterizzazione delle Terre e Rocce da Scavo per il progetto "Rifacimento Metanodotto Livorno – Piombino DN 750 (30") DP 75 BAR".

Il presente documento descrive la metodologia di calcolo dei VFN dell'Arsenico e riassume i valori di VFN riscontrati dall'analisi della distribuzione di tale parametro, concentrandosi, in questa sede, sull'ultimaporzione meridionale del tratto indagato dal km 76+840 al km 84+240 (i.e, piana alluvionale del Fiume Cornia e Piombino) demandando ad una fase successiva l'analisi dei successivi tratti. Tale tratto comprende i punti di campionamento eseguiti in fase di caratterizzazione preliminare compresi tra il punto C120 (progressiva km 76+840) – C132 (progressiva km 84+240).

Si rammenta come la stessa distribuzione di un analita, qualora il tratto indagato sia di estensione rilevante, possa avere più popolazioni e quindi più Valori di Fondo Naturale da considerare valevoli per tratti delimitati; ad ogni modo, per ogni singolo tratto, concentrazioni inferiori ai VFN identificano un terreno con caratteristiche ascrivibili alla naturalità. Al contrario, valori superiori (outliers) alla VFN per il tratto specifico possono evidenziare la presenza di una sorgente antropica diffusa o puntuale. I VFN si ottengono a partire dall'analisi statistica dei dati puntuali raccolti in fase di caratterizzazione, con approcci metodologici descritti nelle Linee guida per la Determinazione dei Valori di Fondo per i Suoli e per le Acque Sotterranee (Linee Guida SNPA 08 2018) redatte da ISPRA nel 2018.

Il documento è da considerarsi come richiesta formale di ottenimento di parere tecnico ad ARPAT sul Valore di Fondo per l'Arsenico nel tratto sud del progetto del "Rifacimento Metanodotto Livorno – Piombino DN 750 (30"), DP 75 bar" dal km 76+840 al km 84+240 ivi presentato.

CLIENTE: 	PROGETTISTA: 	COMMESSA 023113-010	UNITÀ 000
	LOCALITÀ: Regione Toscana	SPC. BG-E-94020	
	PROGETTO: RIF. METANODOTTO LIVORNO-PIOMBINO DN 750 (30"), DP 75 BAR	Fg. 5 di 11	Rev. 0

1.1 Documenti di riferimento

[1] "L'analisi di conformità con i valori di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura" ISPRA 52/2009

[2] "Esiti della caratterizzazione delle terre e rocce da scavo per il progetto "Rifacimento Metanodotto Livorno-Piombino DN 750 (30") DP 75 Bar"

[3] "Proposta per la definizione dei sondaggi in contraddittorio con ARPAT per il progetto "Rifacimento Metanodotto Livorno-Piombino DN 750 (30") DP 75 Bar"

2 CALCOLO DEI VFN PER IL PARAMETRO ARSENICO

2.1 Criterio metodologico

Come anticipato nel Capitolo Introduttivo, il calcolo dei VFN permette di ottenere un subset di campioni per i quali le concentrazioni di uno o più parametri sono superiori ai rispettivi VFN e quindi di isolare le verticali nelle quali sono presenti outliers non spiegabili statisticamente come valori naturali (Ispra, 2018). Come concordato nel tavolo di lavoro con ARPAT, i VFN sono stati ottenuti mediante analisi statistiche di tipo univariato (i.e., effettuate sul singolo parametro) focalizzate sui Normal QQ-plot (probability plot, ovvero grafici quantile-quantile come quello riportato in Figura 2). Questi ultimi riportano sulle ascisse i valori (in ordine crescente) delle osservazioni e in ordinate i quantili teorici della distribuzione normale alla corrispondente probabilità cumulata (o z-score). Deviazioni dalla normalità (identificabile come un allineamento dei campioni) permettono di riscontrare l'eventuale presenza di outliers (vedi Figura 2)

CLIENTE: 	PROGETTISTA: 	COMMESSA 023113-010	UNITÀ 000
	LOCALITÀ: Regione Toscana	SPC. BG-E-94020	
PROGETTO: RIF. METANODOTTO LIVORNO-PIOMBINO DN 750 (30"), DP 75 BAR		Fg. 6 di 11	Rev. 0

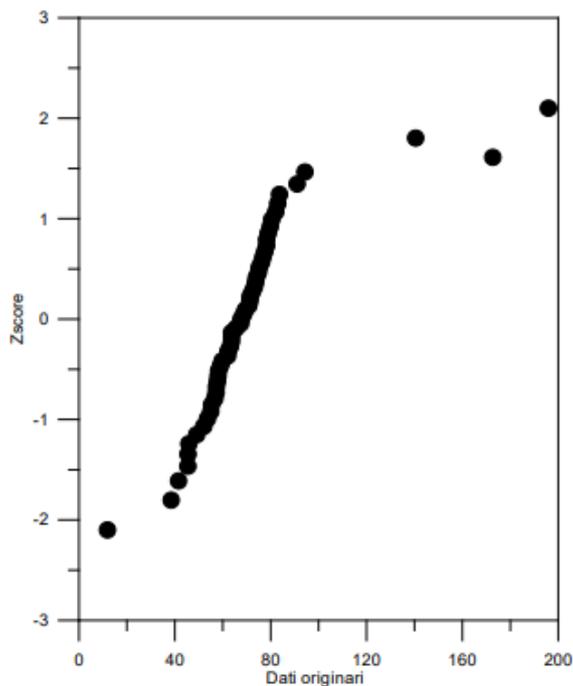


Figura 2 – Esempio di Q-Q plot (da Ispra, 2018) nel quale si evidenzia una distribuzione pressoché normale dei campioni ad eccezione dei tre con concentrazioni superiori. Questi ultimi deviano dalla normalità e potrebbero rappresentare potenziali outliers.

La distribuzione riportata nella Figura 2 rappresenta una sola popolazione (un solo allineamento di punti) che spesso caratterizza areali in cui affiorano un numero ridotto di litologie o comunque il parametro stesso è ascrivibile ad una zona geogenica ubiquitaria. Qualora si voglia identificare il VFN di un determinato parametro su zone estese (come quelle oggetto di valutazione nel presente documento) è più probabile il riscontro di diverse popolazioni componenti la stessa distribuzione di ogni parametro. Nei probability plot le osservazioni caratterizzate da una distribuzione normale sono allineate su un tratto di linea retta. Deviazioni dalla linearità (es. presenza di flessi della curva), o dalla continuità individuano osservazioni anomale (es. outlier) od osservazioni afferenti a più popolazioni (vedi Figura 3) qualora le due (o più) popolazioni componenti la distribuzione siano rappresentate da normalità (quindi da due o più allineamenti nel probability plot ciascuno composto da un numero sufficientemente rappresentativo di campioni).

CLIENTE: 	PROGETTISTA: 	COMMESSA 023113-010	UNITÀ 000
	LOCALITÀ: Regione Toscana	SPC. BG-E-94020	
	PROGETTO: RIF. METANODOTTO LIVORNO-PIOMBINO DN 750 (30"), DP 75 BAR	Fig. 7 di 11	Rev. 0

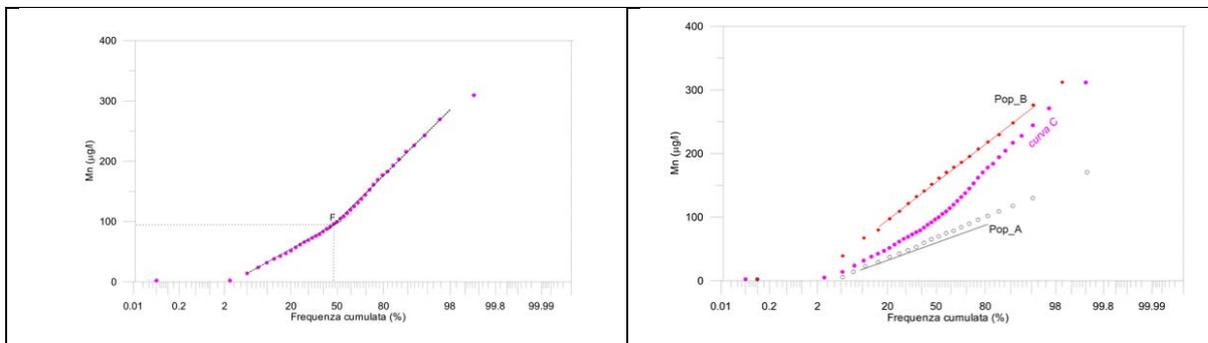


Figura 3 – Esempio di probability plot (da Ispra, 2018) nel quale si evidenziano due popolazioni che compongono la distribuzione del Manganese. Le due popolazioni sono delimitate dal punto di Flesso (F); quest'ultimo è riscontrabile tramite la derivata prima e separa la popolazione inferiore da quella superiore. La transizione tra le due popolazioni potrebbe essere graduale (rilasci di Mn da fenomeni geogenici ascrivibili alla popolazione 1 potrebbero essere presenti anche nei campioni della popolazione 2 e viceversa).

Ispra (2018) norma alcune tecniche che consentono di separare le osservazioni afferenti a diverse popolazioni. Tra quelle disponibili, nel tavolo di lavoro con ARPAT si è scelta la metodologia di partizione di Sinclair (1974); quest'ultima permette di identificare tramite algoritmo hclust (hierarchical clustering analysis; l'algoritmo hclust è caricato nel pacchetto ClassInt, in software open source R) i diversi punti di flesso che compongono una singola distribuzione. Come concordato nel tavolo di Lavoro con ARPAT, la ricerca delle singole popolazioni componenti la distribuzione dell'Arsenico si è concentrata sul solo subset di campioni che presenta superamenti alle rispettive CSC. Una volta identificati i valori outliers al VFN per l'Arsenico, si sono verificate le popolazioni sul tracciato con ulteriore test statistico di Moran (Indice di Moran); quest'ultimo è un test di dipendenza geospaziale che misura l'autocorrelazione del parametro analizzato e permette di confermare la presenza di cluster territorialmente simili per il parametro in analisi. In dettaglio, l'Indice di Moran riporta su una mappa la distribuzione geografica con le diverse tipologie di correlazione per verificare se i singoli tratti di linea formano tra loro regioni accumulate da un certo tipo di correlazione e formano quindi dei cluster. In caso siano presenti casi limite all'interno del cluster (outliers) l'indice di Moran porta all'esclusione dall'analisi del/dei campioni sopra soglia.

CLIENTE: 	PROGETTISTA: 	COMMESSA 023113-010	UNITÀ 000
	LOCALITÀ: Regione Toscana	SPC. BG-E-94020	
	PROGETTO: RIF. METANODOTTO LIVORNO-PIOMBINO DN 750 (30"), DP 75 BAR	Fig. 8 di 11	Rev. 0

2.2 Risultati

A partire dai risultati dell'indagine di caratterizzazione preliminare descritta in [2], riportiamo nel presente capitolo uno stralcio dei risultati dell'analisi nel tratto compreso tra C114 (progressiva km 73+493) al C132 (progressiva km 84+240).

L'approccio discusso nel Cap. 2.1. ha permesso di identificare all'interno della distribuzione dell'Arsenico la presenza di 1 outlier (A) e 2 popolazioni superiori (definite B e C) alla soglia CSC di Colonna A (= 20 mg/kg) che vengono riassunte nella seguente Tabella 1. Nel caso specifico, per A (composto da un solo campione, il C113 nel primo metro di foro, con valori di Arsenico pari a 108 mg/kg) non è identificato da classInt il VFN in quanto siamo in presenza di un singolo outlier (valore non ascrivibile ad alcuna popolazione superiore, per la quale non è possibile calcolare nessuna media né deviazione standard), non spiegabile dal solo punto di vista statistico con possibile origine naturale. Nel caso delle popolazioni B e C, il numero di campioni (10 e 42 rispettivamente) e la loro linearità hanno permesso di ottenere i rispettivi Valori di Fondo Naturale, pari a 66 mg/Kg (Popolazione B) e 53 mg/Kg (Popolazione C).

Tabella 1 – Risultati delle analisi statistiche (VFnorm e outliers) sviluppate sul parametro Arsenico parametri. Le popolazioni sono state ottenute a partire dai soli dati superiori alle CSC di Colonna A (20 mg/Kg). I campioni superiori alle VFnorm comprendono l' outlier (inserito come A)

Arsenico					
Classe	Num	%	Mean	sd	Vfnorm
A	1	0.2%	108	NA	NA
B	10	2.5%	60.7	3.2	66
C	42	10.3%	43.7	5.6	53
<CSC	355	87.0%	NA	NA	NA

I campioni provenienti dalla caratterizzazione preliminare riportata in [2] e appartenenti alle popolazioni B (campioni con concentrazioni di Arsenico comprese tra 20 e 53 mg/Kg) e C (campioni con concentrazione compresa tra 53 mg/Kg e 66 mg/Kg) sono riportate nella immagine di Figura 4, che comprende il solo stralcio meridionale del tracciato in progetto del "Rifacimento Metanodotto Livorno – Piombino DN 750 (30"), DP 75 bar (porzione di linea compresa tra l'aviosuperficie di Venturina e Piombino (verticali tra C114 e C132, per un totale di circa 10 km).

CLIENTE: 	PROGETTISTA: 	COMMESSA 023113-010	UNITÀ 000
	LOCALITÀ: Regione Toscana	SPC. BG-E-94020	
PROGETTO: RIF. METANODOTTO LIVORNO-PIOMBINO DN 750 (30"), DP 75 BAR		Fig. 9 di 11	Rev. 0



Figura 4 – Distribuzione delle popolazioni B (in rosso, concentrazioni di Arsenico comprese tra 53 mg/Kg e 66 mg/Kg) e C (in giallo, concentrazioni di Arsenico comprese tra 20 mg/Kg e 53 kg/Kg) nelle verticali di caratterizzazione eseguite lungo il tracciato del metanodotto e i cui risultati sono descritti in [2].

Eseguendo il test di Moran sulla distribuzione spaziale dei dati di Arsenico e delle sue popolazioni, è emersa la conferma di un cluster con omogeneità spaziale di risultati (presenza esclusiva di valori

CLIENTE: 	PROGETTISTA: 	COMMESSA 023113-010	UNITÀ 000
	LOCALITÀ: Regione Toscana	SPC. BG-E-94020	
	PROGETTO: RIF. METANODOTTO LIVORNO-PIOMBINO DN 750 (30"), DP 75 BAR	Fig. 10 di 11	Rev. 0

ascrivibili alla popolazione C) nel tratto compreso tra C120 e C132, da Venturina a Piombino (di circa 7 km di lunghezza dalla progressiva km 76+840 alla progressiva km 84+240). Ciò significa che, per questo ultimo tratto di linea che comprende la piana alluvionale del Fiume Cornia, è presente la sola popolazione C dell'Arsenico ed il VFN del parametro in analisi sia quindi qui uguale a 53 mg/Kg.

CLIENTE: 	PROGETTISTA: 	COMMESSA 023113-010	UNITÀ 000
	LOCALITÀ: Regione Toscana	SPC. BG-E-94020	
	PROGETTO: RIF. METANODOTTO LIVORNO-PIOMBINO DN 750 (30"), DP 75 BAR	Fig. 11 di 11	Rev. 0

3 CONCLUSIONI

Il presente documento riassume l'approccio metodologico che ha portato alla definizione dei Valori di Fondo per il parametro Arsenico in supporto al progetto del "Rifacimento Metanodotto Livorno – Piombino DN 750 (30"), DP 75 bar". L'attività è stata svolta di concerto con ARPAT mediante tavolo tecnico aperto in data 02/12/2021 che aveva come obiettivo la ricerca dei Valori di Fondo Naturale per i metalli Arsenico, Cadmio, Cobalto, Cromo Totale, Nichel, Piombo, Rame e Zinco (in accordo Art. 11 del DPR 120/2017).

In particolare, è stata qui descritta la sola porzione più meridionale del tratto, quella compresa tra la zona di Venturina e Piombino (piana alluvionale del Fiume Cornia dalla progressiva km 76+840 alla progressiva km 84+240) e considerato il solo parametro Arsenico. L'analisi, svolta con le procedure descritte nelle Linee guida per la Determinazione dei Valori di Fondo per i Suoli e per le Acque Sotterranee (Linee Guida SNPA 08 2018) redatte da ISPRA nel 2018, ha qui dimostrato la presenza di una popolazione dell'Arsenico che si distingue all'interno della distribuzione totale; tale popolazione è stata riscontrata su tutta la linea coinvolta dal progetto di rifacimento e comprende 42 campioni, con valore medio di Arsenico pari a 43.7 mg/Kg e deviazione standard di 5.6 mg/kg. Nel tratto in esame, compreso tra il punto di caratterizzazione C120 e il punto C132, il test di Moran ha ulteriormente evidenziato la presenza esclusiva di questa popolazione (C) con tenori in Arsenico di tutti i campioni compresi tra le CSC di riferimento (20 mg/Kg) e il Valore di Fondo normalizzato per questa popolazione (ovvero 53 mg/Kg). La presente nota quindi permette di ascrivere, per l'area compresa tra l'abitato di Venturina e Piombino (ovvero la piana alluvionale del Fiume Cornia interessata dal tracciato in progetto, dalla progressiva km 76+840 alla progressiva km 84+240) un VFN per il parametro Arsenico pari a 53 mg/Kg. Quest'ultimo è perciò da intendersi come sostitutivo delle CSC di Colonna A e B della Tab.1 All.5 del decreto n. 152/2006.