



**ARPAT**

Agenzia regionale  
per la protezione ambientale  
della Toscana

**Studio per la definizione dei valori di fondo  
delle sostanze prioritarie Cd, Hg, Ni, Pb e di As e  
Cr nelle acque e sedimenti dei corpi idrici  
superficiali interni**

**(D.lgs. 152/2006 s.m.i. Allegato 1 parte III punto A.2.8)**

**Regione Toscana**



*Studio per la definizione dei valori di fondo delle sostanze prioritarie Cd, Hg, Ni, Pb e di As e Cr nelle acque e sedimenti dei corpi idrici superficiali interni (D.lgs. 152/2006 s.m.i. Allegato 1 parte III punto A.2.8)*

*A cura di*

**Claudio Bondi**

**Alessandro Franchi**

**ARPAT - Direzione tecnica**

*Autori*

**Stefano Menichetti, Susanna Cavalieri, Alberto Doni**

**ARPAT - 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.***

<b>1 SINTESI</b> .....	<b>4</b>
<b>2 INTRODUZIONE</b> .....	<b>6</b>
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>10</b>
<b>4 POTENZIALI FONTI NATURALI</b> .....	<b>12</b>
4.1 Solfuri polimetallici .....	13
4.2.....	13
4.3 Mercurio e Antimonio .....	14
4.4 Arsenico .....	16
4.5 Ofioliti.....	17
4.6 Vulcaniti.....	17
4.7 Zone geotermiche.....	17
4.8 Travertini.....	18
<b>5 ESTRAZIONE DATI SIRA-MAS</b> .....	<b>21</b>
<b>6 INDIVIDUAZIONE LIVELLI DI FONDO</b> .....	<b>25</b>
6.1 Cadmio.....	26
6.2 Mercurio .....	42
6.3 Nichel .....	58
6.4 Piombo .....	68
6.5 Arsenico .....	82
6.6 Cromo totale.....	92
<b>7 CONCLUSIONI</b> .....	<b>103</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>106</b>

## 1 SINTESI

Il lavoro è stato finalizzato alla determinazione dei valori di fondo naturali (VFN) delle sostanze prioritarie Cd, Hg, Ni e Pb e di **As e Cr** *nelle acque superficiali e nei sedimenti* dei corpi idrici superficiali interni della Toscana, come individuati e monitorati ai sensi della legislazione nazionale e comunitaria..

Si è basato sull'utilizzo dei dati presenti nella banca dati SIRA\_ARPAT riferiti al decennio 2003-2012: 15320 record per 6 parametri su 338 stazioni.

A partire da questi dati sono state condotte le analisi statistiche per la determinazione dei VFN per le 6 sostanze sopra indicate.

La metodologia applicata per la definizione dei VFN ha tenuto conto di quanto disponibile in letteratura (UNI EN ISO 19528 -2005, APAT-ISS-2006, ISPRA-2009), oltre a quanto emerso dal Progetto Geobasi, in particolare per quanto riferito alle applicazioni statistiche.

Inoltre per discriminare le situazioni affette da input antropogenici e quindi per la definizione dei valori di fondo attribuibili soltanto a causa naturale, sono stati applicati criteri di esclusione basati su soglie mutate dagli indicatori di stato chimico e a supporto dello stato ecologico, ritenendo che tali stazioni siano da considerare soggette ad una pressione antropica significativa

I valori risultanti dall'analisi statistica, che per la sostanza in esame superavano il Valore Soglia(VS), sono stati ulteriormente valutati considerando la localizzazione geografica della stazione di monitoraggio, il trend dei dati, la possibile relazione con le caratteristiche geochimiche locali basandosi sul confronto con il contesto geologico e/o giacimentologico generale della zona.

**I risultati hanno mostrato come le province ricorrenti dove si manifestano i superamenti sono quelle di Livorno, Grosseto e Pisa, per Pb e Cr anche la provincia di Lucca. Lo scarto più rilevante tra VS e VFN si è registrato per Hg e As, risultato atteso considerato che le due sostanze caratterizzano notoriamente la zona giacimentologica Toscana**

Per le 49 stazioni che in base ai criteri di valutazione e selezione applicati non risultano potenzialmente interessate da contaminazione e che si collocano in contesti geochimici compatibili con la presenza naturale di certi metalli, è stato proposto un VFN di riferimento che può essere preso in considerazione, come richiesto e ammesso dalla normativa, per la definizione del Buono Stato Chimico. La tabella seguente ne riporta in sintesi gli esiti.

serve un titolo della tabella (soprattutto per dar conto di quali stazioni prende in esame)

Sostanza		Standard Qualità Ambientale $\mu\text{g/L}$ SQA_MA (SQA_CMA)	Numero totale Stazioni con Superi	Risultati Studio			
				Stazioni selezionate	Stazioni con VFN	VFN $\mu\text{g/L}$	Stazioni in approfondimento
Prioritaria Pericolosa	TAB-1A	CADMIO	41	15	10	$\frac{3}{0,70}$ $\frac{0,27}{0,27}$	5
		MERCURIO	75	27	15	$\frac{0,63}{0,14}$	12
Prioritaria	TAB-1A	NICHEL	12	4	4	$\frac{60}{60}$	0
		PIOMBO	28	16	12	$\frac{12}{12}$	4
Non Prioritaria	TAB-1B	ARSENICO	14	5	3	$\frac{29}{18}$	2
		CROMO TOTALE	22	8	5	$\frac{20}{20}$	3

Sono discussi i VF anche per altre 26 stazioni che mostrano il superamento dei valori soglia e per le quali non sono al momento emerse con chiarezza nè la presenza di contributi antropici, nè le correlazioni col contesto geologico-geochimico. Per queste stazioni non si ritiene proponibile considerare i VF calcolati come VFN, quindi non risultano applicabili in alternativa ai VS, ciò potrà essere eventualmente possibile solo a seguito di futuri specifici approfondimenti.

## 2 INTRODUZIONE

Scopo del presente lavoro è la determinazione dei valori di fondo delle sostanze pericolose di cui ai capoversi A.2.6 ed A.2.7 dell' allegato 1 alla parte III del DLgs 152/2006, Cd, Hg, Ni, Pb, As e Cr nelle acque e sedimenti dei corpi idrici superficiali interni della Toscana come individuati dalla DGR 100/2010 aggiornata dalla DGRT 847/13 e monitorati ai sensi della legislazione nazionale (DLgs 152/06, DM 260/2010) e comunitaria europea (WFD 2000/60/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), il DLgs 152/06 prevede inoltre che per la classificazione dei corpi idrici superficiali, in presenza di Valori di Fondo Naturali che eccedono gli Standard di Qualità Ambientale, se accertati scientificamente, i VFN possano ridefinire gli stessi SQA.

La norma tecnica di riferimento per la definizione dei valori di fondo è rappresentata dalla UNI EN ISO 19528 (2005) sulla qualità dei suoli, che fornisce due importanti definizioni:

- **background content o fondo:** *“Il contenuto di una sostanza nel suolo risultante da processi geologici e pedologici comprendente anche l’apporto di sorgenti diffuse”.*
- **pedogeochemical content o fondo naturale:** *“Il contenuto di una sostanza nel suolo risultante dai processi geologici e pedologici con esclusione di apporti di origine antropica”.*

Da notare che in taluni casi è difficile discriminare tra valori riferibili alle due definizioni. Ciò accade tipicamente nelle stesse aree interessate nel passato da attività mineraria dove il tenore del metallo riscontrato nelle acque o nel suolo anche se mobilizzato da adunamenti naturali può risultare amplificato da depositi e sorgenti secondarie connesse all’attività estrattiva.

Nel 2006 APAT ed ISS hanno recepito le indicazioni della norma UNI nel *“Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dei siti contaminati”* .

In seguito ISPRA (2009) per l’applicazione sulla matrice delle acque sotterranee ha definito un Protocollo specifico *“Valori di Fondo di Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee dei Siti*

Inquinati di Interesse Nazionale” che, recependo le indicazioni della norma UNI prevede un approccio statistico basato sul valore corrispondente al 95° percentile su di un insieme di dati omogeneo e rappresentativo sotto il profilo geologico e geochimico. Un’importante differenza rispetto alla norma UNI riferita ai suoli riguarda però la popolazione rappresentativa dei cosiddetti “bianchi”, che corrispondono in questo caso a campioni e punti d’indagine **esenti da contaminazione**.

Il valore di fondo ricercato dal protocollo ISPRA (2009) è infatti quello “*naturale*” indicato dalla a 2006/118/CE e cioè quella “concentrazione di una sostanza o il valore di un indicatore in un corpo idrico sotterraneo corrispondente all’assenza di alterazioni antropiche o presenti in minima parte”. La popolazione rappresentativa del fondo naturale dovrà dunque essere costituita da un campionamento nelle aree esterne oppure, in alternativa e/o a conferma, derivata dalla popolazione dei dati interni al sito contaminato attraverso l’analisi e **separazione delle frequenze** campionarie.

Ai fini della selezione di un insieme di 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.

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, posti pari al limite di rilevabilità, e identificazione di valori outlier.

La procedura si conclude con la verifica su base statistica della rispondenza dell’insieme selezionato come gruppo di bianchi a una definita distribuzione preferibilmente di tipo normale, dunque omogenea e con variabilità casuale, e con la successiva determinazione del parametro del 95° percentile.

Un’altra metodologia è quella usata nel Progetto Geobasi (Buccianti et alii, 2011). Il progetto che ha prodotto una vasta raccolta ed organizzazione del patrimonio di dati analitici su acque e suoli della Toscana prodotti negli anni dalla comunità scientifica

E’ proposto il metodo della separazione delle frequenze introdotto da Sinclair (1976) su diagrammi di probabilità dei soli valori positivi, non sotto soglia. Non si esegue alcuna selezione dei dati né trattamenti statistici di media e assegnazione di valori sotto soglia, eccetto l’esclusione di evidenti outlier. Sul grafico di probabilità è possibile separare distinti andamenti rettilinei, normali o

lognormali, corrispondenti a più popolazioni ciascuna caratterizzata in termini di numero di valori, media, deviazione standard e 95° percentile.

L'ipotesi alla base del riconoscimento di più popolazioni è quella che **a ogni popolazione sia associato un possibile 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 comunque 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 possono, infatti, corrispondere a distinti contenuti di fondo naturale, dal momento che in assenza di preselezione i dati includono 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 .

Altre fonti bibliografiche di riferimento sono rappresentate dal Geochemical Baselines of Italy (2003) e dal Geochemical Environmental Atlas of Italy (2009).





### 3 METODOLOGIA

Il presente studio propone un **approccio combinato** delle due metodiche, tenendo in debito conto, quanto indicato dai protocolli BRIDGE (2006) e ISPRA (2009) per la definizione dei valori di fondo naturale (VFN) circa l'esclusione di situazioni "**contaminate**" cioè significativamente affette da input antropogenici.

Le soglie di esclusione in acque superficiali, qui applicate alla statistica robusta del valore mediano, sono state mutuare dagli indicatori di stato chimico e a supporto dello stato ecologico quali:

- N- NO<sub>3</sub> > 1,2 mg/L,
- N-NH<sub>4</sub> > 0,06 mg/L
- P<sub>tot</sub> > 0,100 mg/L
- Sostanze inquinanti pericolose Tab. 1A ed 1B > SQA –MA

Dai dati disponibili sono stati esclusi quelli che presentavano valori eccedenti le soglie di cui sopra per almeno un parametro.

Sull'insieme delle potenziali stazioni "**naturali**" così selezionate è stata dunque condotta l'analisi delle frequenze, anche qui limitata ai soli valori positivi e condotta tramite il metodo di Sinclair, ottenendo un numero variabile da 3 a 6 di popolazioni omogenee.

L'attribuzione della singola stazione ad una delle popolazioni, considerata la rilevanza percentuale dei valori sotto soglia ed una maggiore variabilità stagionale delle concentrazioni, è stata derivata dal **valore massimo** di concentrazione del parametro o 95° percentile.

Le stazioni che per effetto delle soglie prima indicate sono classificate come "contaminate" ed escluse dallo studio delle popolazioni di riferimento, sono tuttavia state riconsiderate in seguito. Si osserva, infatti che il superamento delle soglie per le sostanze indicate, alcune in concentrazioni molto ridotte, potrebbe essere ininfluenza nei riguardi dei contenuti delle sostanze oggetto di definizione del valore di fondo naturale.

Su di una stessa mappa sono state dunque rappresentate, con distinta simbologia, sia le potenziali stazioni "naturali" raggruppate nelle popolazioni risultate dall'analisi di frequenza, sia le popolazioni "contaminate". Completano la mappa varie rappresentazioni delle situazioni

associabili a condizioni di elevato fondo naturale, come la presenza di giacimenti metallici, testimonianze di attività idrotermale, formazioni geologiche caratteristiche.

Per le stazioni non affette da input antropogenici e appartenenti a popolazioni che superano gli standard di qualità ambientale per le sostanze in esame, è stata dunque condotta un'analisi puntuale valutando prima le relazioni spaziali con speciali condizioni geochemiche date dal contesto geologico e/o giacimentologico della zona e successivamente numerosità e trend temporale dei dati.

La valutazione del trend, per ovviare alle variazioni dei limiti di rilevabilità, è stata condotta, anche qui sui soli valori "positivi" tramite il test non parametrico di Mann Kendall.

Laddove i dati hanno mostrato un'effettiva congruenza si è assunto il relativo VFN del gruppo corrispondente; per i dati che non mostrano un legame certo con il contesto geochemico generale o non si ritengono sufficienti per un valutazione, si rimanda a successivi approfondimenti su un presunto VFN e comunque è necessario avere ulteriori conferme dai futuri campioni.

## 4 POTENZIALI FONTI NATURALI

La Toscana è nota per la presenza di numerosi giacimenti che riguardano i seguenti elementi e minerali: Fe, Cu-Pb-Zn (Ag), Sb, Hg, Sn, Mn, pirite, baritina, salgemma, lignite, vapore endogeno.

I giacimenti sono spesso ospitati nelle formazioni metamorfiche del nucleo autoctono ma non mancano localizzazioni nelle unità superiori (Falda Toscana che nelle sovrastanti Unità Liguri) come nel Neautoctono. Tra gli esempi più tipici sono la pirite a Niccioleta, Boccheggiano e Campiano; il rame a Fenice Capanne, antimonio a Manciano, baritina-ossidi di Fe-pirite nelle Apuane, vapore endogeno nelle Colline metallifere ed all'Amiata il salgemma nel Volterrano.

I giacimenti metalliferi, in particolare, sono stati creati da tre principali cicli metallogenici:

- Medio Triassico
- Giurassico
- Tardo Miocene-Pleistocene

### 1 - ciclo del medio Triassico

Molte mineralizzazioni si trovano nel nucleo metamorfico apuano e nell'unità Massa-Punta Bianca con corpi minerari a struttura stratiforme o strata-bound. Sono dati da pirite, solfuri polimetallici, ossidi di Fe, fluorite e barite contenuti in uno specifico orizzonte metallifero sottostante la formazione carbonatica dei Grezzoni.

L'orizzonte è composto di quarziti, filliti a sericite-albite o tormaliniche, scisti porfirici e lenti dolomitiche del tardo Ladinico-Carniano che rappresentano un episodio trasgressivo sopra il basamento. Numerosi depositi sono associati alle filliti tormaliniche, esempi sono: Bottino di Seravezza, M. Ornato, S.Barbara, M.Tambura, Argentiera, Gallena, Valdicastello-Pollone. Le paragenesi sono: galena argentifera, sfalerite, calcopirite, Cu, Ag, abbondanti solfosali, e talvolta pirite e fluorite. Altri depositi si trovano al tetto dell'orizzonte metallifero sotto la Formazione dei Grezzoni e contengono pirite, barite, magnetite, ematite, minore siderite, rari solfosali e tracce di V e W. Alcuni esempi sono: Buca della Vena, Monte Arsiccio, Canale della Radice, Fornovolasco.

La mineralizzazione stratiforme è piegata e fratturata con formazione di noduli di sfalerite, solfosali e oro nativo con quarzo, barite e fluorite.

## 2 – ciclo del Giurassico

Le ofioliti e gli scisti argillosi del tardo Giurassico - primo Cretaceo ospitano il giacimento a pirite cuprifera di Montecatini-Val di Cecina. La mineralizzazione primaria è costituita da corpi irregolari e vene di pirite, calcopirite e bornite con pillow lavas, gabbri serpentiniti, e una ricca mineralizzazione supergenica con noduli di calcocite, bornite, e Cu nativo.

## 3 - ciclo del tardo Miocene-Pleistocene

Sono depositi associati alla fase distensiva orogenetica che ha creato strutture a graben nella catena appenninica permettendo la risalita di plutoni granitici (es. Elba) e di domi vulcanici (es. Amiata). Il magmatismo ha prodotto numerose mineralizzazioni associate al fenomeno di pirometamorfismo e idrotermale.

### 4.1 Solfuri polimetallici

### 4.2

Ampi depositi di pirite associati a solfuri polimetallici in giacimenti a skarn prossimi a domi granitici sono presenti a Campiglia Marittima, Valle del Temperino e Valle S. Silvestro con mineralizzazioni a vene e noduli di pirite con pirrotina e magnetite.

Nella miniera di Niccioleta vi sono differenti corpi di pirite con minore magnetite e solfuri di Zn, Pb, Cu, Sb ospitati nelle lenti anidritiche del Calcare Cavernoso. Simili sono le situazioni di Gavorrano – Rigoleccio –Ravi – Montecatini - Valmaggiore, Boccheggiano, Campiano ed Isola del Giglio, Monte Argentario. Le mineralizzazioni a solfuri polimetallici di Boccheggiano e quelle a pirite e solfuri argentiferi di Fenice Capanne–Accesa-Serrabottini sono ospitate in vene chilometriche di direzione appenninica che attraversano le Filladi di Boccheggiano e il Calcare Cavernoso.

Nell'area grossetana delle Colline Metallifere, uno dei più importanti distretti minerari italiani con giacimenti di piombo, rame, antimonio, mercurio, stagno e argento, l'attività estrattiva che ha comunque prodotto grandi quantità di materiali di scarto depositati in vari siti nel territorio può aver amplificato i contenuti naturali. Su tale territorio si distinguono due tipi di giacimenti:

- i primi sono quelli a **pirite** ( $\text{FeS}_2$ ) presenti nelle Colline Metallifere (Campiano, Niccioleta), a essi sono associati minerali secondari quali solfuri come sfalerite ( $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), calcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ) pirrotina ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) e ossidi di ferro come la magnetite;

- i secondi sono adunamenti **polimetallici** presenti sia sulle colline metallifere che nell'area di Campiglia. Si tratta di associazioni a Cu-Pb-Zn, le paragenesi predominanti sono sfalerite-galena-calcopirite-pirite. Le mineralizzazioni della zona di Gavorrano riguardano gli elementi Pb, Sn, Fe, Zn, Ag, in quella di Civitella Paganico Sb ( $Sb_2S_3$  Antimonite), Pb e Cu.

Nelle Colline Metallifere le mineralizzazioni hanno una prevalente morfologia filoniana impostata su dislocazioni di direzione appenninica che mettono a contatto la Serie Toscana o le Unità Liguri con formazioni del Paleozoico (Filladi di Boccheggiano). In genere le mineralizzazioni secondarie si trovano a tetto dei corpi minerari a pirite.

Nel Campigliese i giacimenti a skarn e le mineralizzazioni polimetalliche a Cu-Zn-Pb (Ag) sono completamente incassate nel Calcere Massiccio termometamorfosato, sono interpretate come connesse all'attività idrotermale connessa al magmatismo pliocenico della zona..

Anche a S. Antonio Casal di Pari le mineralizzazioni a Pb sono associate a Calcari. Sulle Apuane le mineralizzazioni a Pb-Ag del Bottino sono date da filoni-strato e filoni che tagliano questi incassati nelle metamorfite del basamento sottostanti i Grezzoni. Modeste mineralizzazioni a Pb-Zn sono segnalate nella zona del Tambura, Canale dell'Angina.

Le condizioni geologiche più tipiche cui si associano queste fonti naturali sono, in conclusione: presenza di formazioni magmatiche plioceniche, Calcere Massiccio, basamento paleozoico e faglie che mettono in contatto il basamento con le formazioni sovrastanti.

#### 4.3 Mercurio e Antimonio

I giacimenti minerari di Hg ed Sb della Toscana meridionale, sono ben noti e nel passato hanno portato l'Italia al secondo posto come produttore mondiale di mercurio ed al primo come antimonio (Klemm & Neumann, 1984) . Si tratta di manifestazioni recenti associate al termalismo e alle manifestazioni gassose ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ).

Le mineralizzazioni ad Sb si trovano al contatto tra Calcari Cavernosi e la copertura impermeabile rappresentata dai flysch Liguri. I minerali sono stibnite, pirite, marcasite, secondariamente sfalerite, galena, cinabro, barite e fluorite. Le localizzazioni sono: Capita, Cetine di Cotorniano, Spannocchia-Camporedaldi, Casal di Pari, Pereta, Zolfiere.

Le mineralizzazioni a Hg sono presenti in corpi minerari formati, anche qui, al contatto tra Calcere Cavernoso e sovrastanti formazioni flyschoidi a componente argillosa prevalente che hanno esercitato un'azione di contenimento nella risalita dei fluidi. Si tratta di mineralizzazioni in forma di vene o cinabro disseminato ospitate in diverse formazioni rocciose: scisti del nucleo metamorfico apuano (Levigliani), scisti dell'Unità di Massa (Ripa), sedimenti Mio-Pliocenici (Selvena-Morone e Cerro Piano). Le localizzazioni sono in :

- ❑ calcari dolomitici retici di Ripa e Levigliani, Bagni S. Filippo,
- ❑ calcari marnosi e evaporiti sottostanti una copertura impermeabile (Scisti Policromi, Unità Liguri e Pietraforte) : Abbadia S.Salvadore, Bagnore, e Selvena-Morone.
- ❑ Diaspri, ospitate in fratture ricoperte da argille e marne della Maiolica a M. Labbro
- ❑ Calcere Cavernoso e nella serie delle sabbie plioceniche come mineralizzazioni a cinabro a Cerreto Piano.

Le condizioni geologiche delle fonti naturali di Hg ed Sb sono dunque il contatto tra Calcere Cavernoso ed unità impermeabili tipo flysch e più in generale le aree affioramento del basamento e di vulcaniti come l'Amiata..



Figura 22.3. Distribuzione di Hg nei sedimenti fluviali della Toscana. Circa 1000 campioni sono stati raccolti con maglia regolare su di una superficie di circa 20.000 km<sup>2</sup> (Dall'Aglio ed Altri, 1966).

**Fig. 1 - Distribuzione del Hg nei sedimenti fluviali (Dall'Aglio, 1966)**

#### 4.4 Arsenico

Le fonti di arsenico sono associate a mineralizzazioni idrotermali a solfuri misti delle quali l'As è considerato un efficace indicatore, ciò è noto per il Campigliese, il Massetano, e l'epitermalismo della Val di Cecina dell'Amiata e del Mancianese.

Nella Piana di Scarlino, in particolare, è noto un diffuso inquinamento da arsenico la cui origine è data da una combinazione di fattori naturali e antropici che ha determinato, in alcune località, accumuli di arsenico nei suoli fino a concentrazioni di 1000 mg/kg. Le cause che hanno originato questo inquinamento sono state attribuite sia alle alluvioni del Fiume Pecora, ricco di sali di arsenico insolubili depositati ed inglobati nei sedimenti argillosi, sia alle attività industriali per la lavorazione della pirite ed alle attività paleoindustriali. La concentrazione di As nei suoli della zona mediana della Piana di Scarlino è compresa tra i 20 mg/kg e i 50 mg/kg. L'arsenico essendo un elemento calcofilo presenta associazione con i solfuri, il minerale principale è l'arsenopirite



(FeAsS), secondariamente l'orpimento ( $As_2S_3$ ) ed il realgar (AsS). Si può trovare in moltissimi minerali complessi e presente come impurità nelle varie forme di solfuri di ferro come pirite, marcasite e pirottina.

Le condizioni geologiche cui si associa questa fonte naturale sono, anche qui, quelle del contatto tra Calcere Cavernoso e flysch e in generale le aree di affioramento del basamento e vulcaniti come l'Amiata.

#### 4.5 Ofioliti

Sono associazioni di rocce basiche e ultrabasiche che affiorano in molte zone del territorio toscano in lembi e frammenti inclusi nelle formazioni sedimentarie del Dominio Ligure. I complessi ofiolitici e metaofiolitici toscani e liguri includono elementi come Cr, Ni, V, Zn, Pb, Cu, Co, Cd, Mn, Ti, Ag e As contenuti naturalmente nelle rocce. In particolare metalli come Cr, Ni e Co, sono presenti in minerali mafici quali cromiti, pirosseni, olivine di caratteristici degli affioramenti di ofioliti di genesi magmatica. Tali metalli (Cr, Ni, Co) si trovano geochimicamente associati a Fe e Mg nei suoli ofiolitici toscani.

#### 4.6 Vulcaniti

I numerosi corpi magmatici intrusivi ed effusivi, che fanno parte della Provincia Magmatica Toscana hanno rivestito un ruolo determinante per la genesi delle mineralizzazioni e la formazione dei fluidi geotermici. Il Monte Amiata ha un attività databile fra i 300 e i 180 mila anni fa mentre a Larderello i fluidi geotermici si originano da una struttura magmatica, ancora in raffreddamento, intrusa a bassa profondità nella crosta. Manifestazioni di magmatismo effusivo, oltre a Capraia e Amiata, si trovano a Radicofani, la Tolfa, Torre Alfina, Roccastrada e San Vincenzo.

#### 4.7 Zone geotermiche

Le manifestazioni geotermiche presenti nelle province di Pisa, Siena e Grosseto sono indotte dalla circolazione convettiva idrotermale generata dal raffreddamento di domi granitoidi intrusi in profondità. I circuiti convettivi coinvolgono le acque meteoriche che si infiltrano più in profondità riscaldandole e determinando la loro risalita insieme a vapore e gas in un fluido geotermico contenente acido borico e vari elementi. Il serbatoio o "reservoir" è rappresentato dalle evaporiti triassiche ricoperte da litotipi impermeabili. Zone tipo sono Larderello e M. Amiata

Le mineralizzazioni e i giacimenti metallici toscani sono in gran parte associati a manifestazioni idrotermali e per questo sono da attendersi marcate anomalie di elementi in traccia che sono

mobilitati dai meccanismi idrotermali rintracciabili nelle acque, nei sedimenti e nei suoli.

Come scritto le anomalie dell'As sono associate a tutte le mineralizzazioni idrotermali. Insieme allo zolfo, Hg e As sono metalli presenti nei fluidi geotermici. : Nelle zone di Bagnore e Piancastagnaio come fondo geochimico per il suolo sono indicati Sb=0.6 (max=20) e Hg=0.02-0.15 (max=11); per i sedimenti fluviali il fondo regionale per la Toscana sud Hg=0.21 con un range 0.2-0.3 e As=7 fino a 13 nei sedimenti argillosi.

#### 4.8 Travertini

Il travertino è una roccia sedimentaria di tipo chimico costituita principalmente da carbonato di calcio che si forma da acque termali sovrasature in  $\text{CaCO}_3$ . La risalita rapida dalle profondità che avviene lungo discontinuità tettoniche favorisce il degassamento della  $\text{CO}_2$ , che si riequilibria con la pressione atmosferica, determinando la precipitazione del carbonato di calcio e formazione del travertino. Tali depositi sono inclusi tra le fonti naturali in quanto indicatori di fenomeni idrotermali.

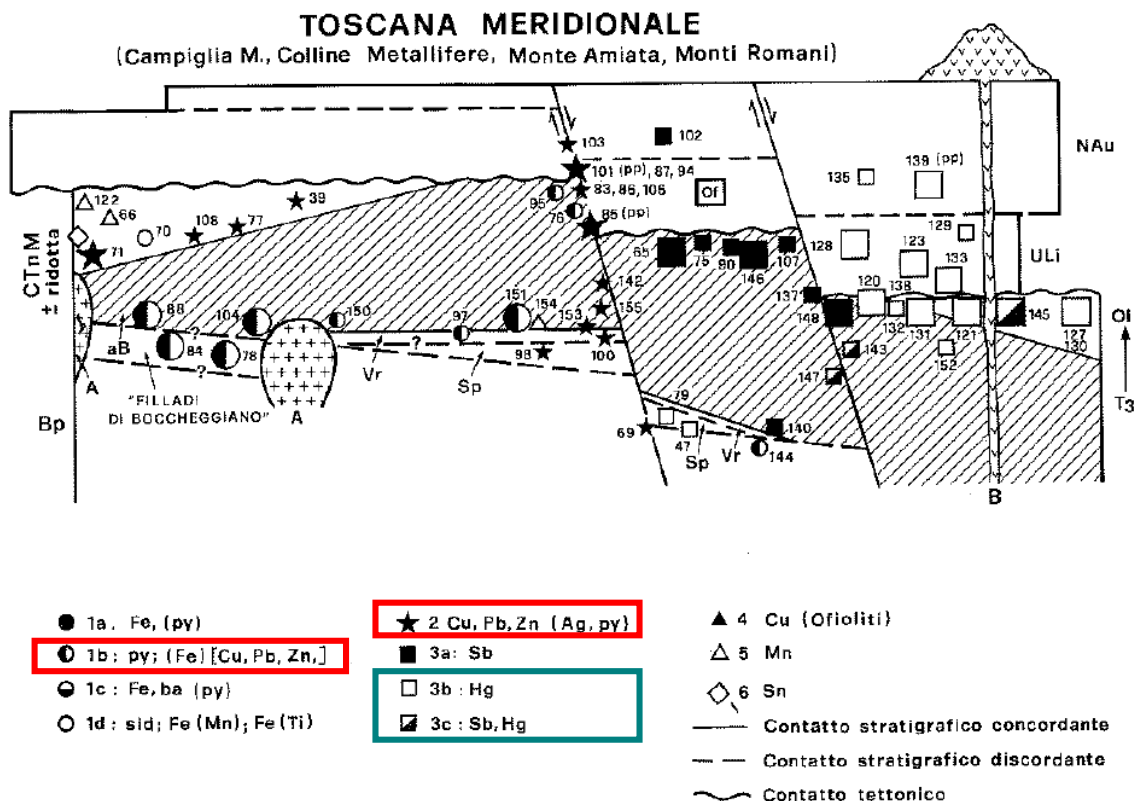


Fig. 5 - Schema della pertinenza strutturale e stratigrafica delle mineralizzazioni della Toscana Meridionale. Nel Basamento Paleozoico sono state inserite anche le Filladi di Boccheggiano, in accordo con quanto riportato nel Nuovo Modello Strutturale d'Italia (AA.VV. 1982), anche se l'età triassica o Paleozoica di questa formazione è tuttora un problema aperto (vedi testo). Per la legenda vedi anche fig. 4.

Fig. 2 (Tanelli, 2013)

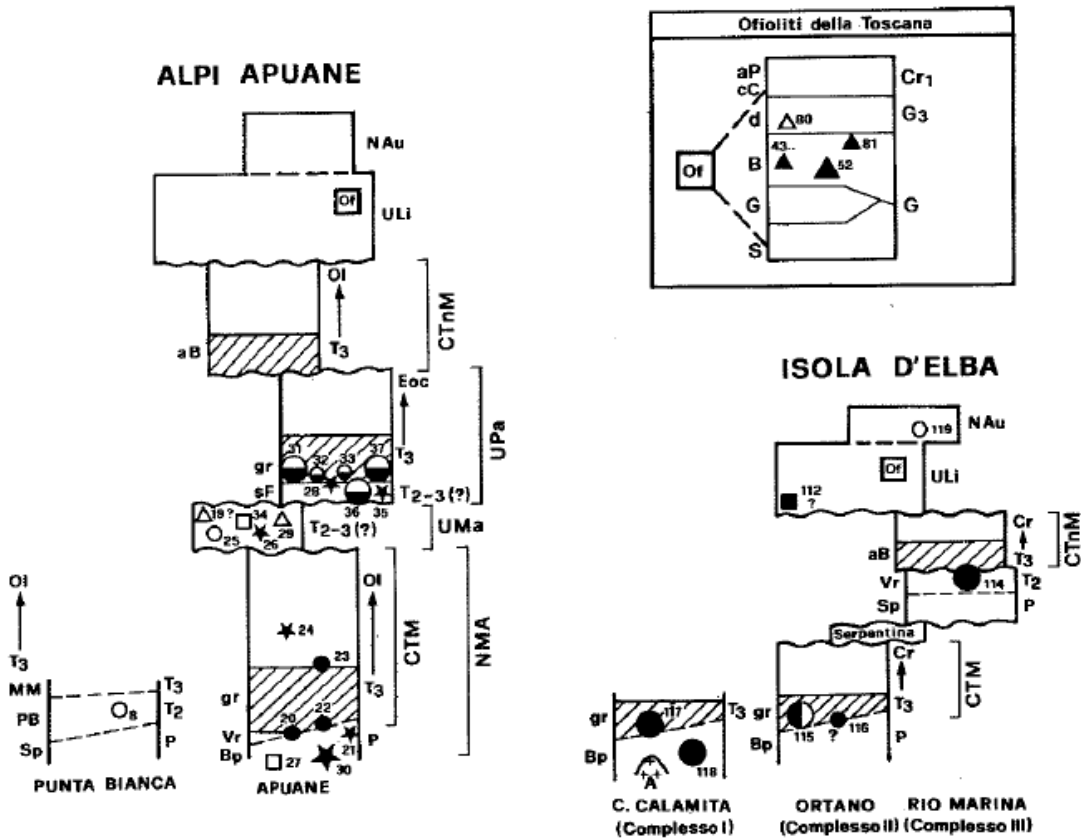
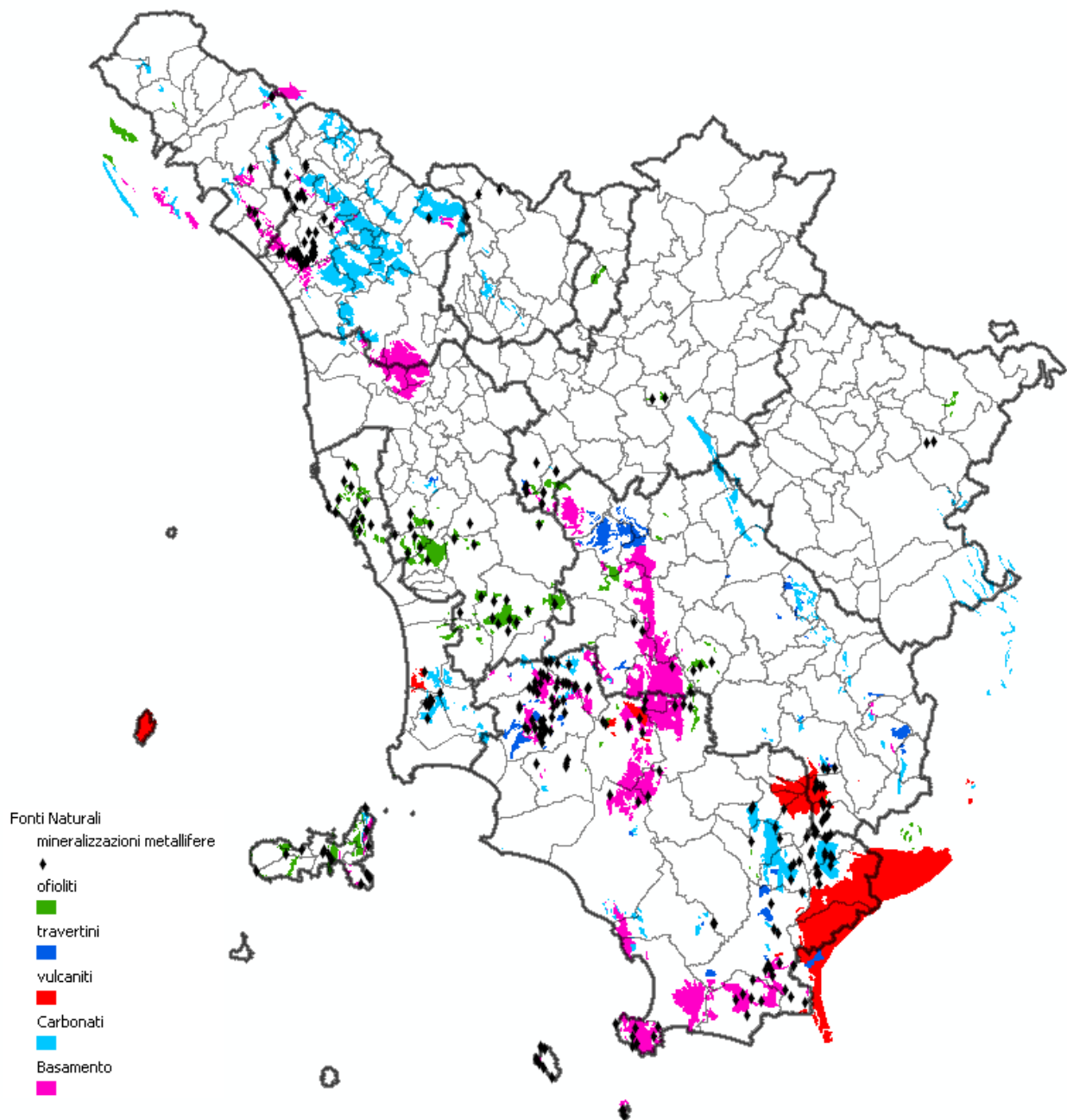


Fig. 4 - Schema della pertinenza strutturale e stratigrafica delle mineralizzazioni delle Alpi Apuane, dell'Isola d'Elba e delle mineralizzazioni associate alle Ofioliti. La denominazione delle mineralizzazioni è riportata in Appendice; per i simboli delle mineralizzazioni vedi fig. 5. Le interpretazioni strutturali e la nomenclatura delle Unità strutturali e delle formazioni, riflettono quelle riportate nel Nuovo Modello Strutturale (AA.VV., 1982), leggermente modificato in Particolare per la Zona apuana in accordo con CIARAPICA *et alii* (1983). A = Plutonidi acide mio-plioceniche; B = vulcaniti plio-quadernarie; NAu = Neoautoctono; Uli = Unità Liguri e Subliguri; CTnM = Copertura Toscana non Metamorfica; UPa = Unità delle Panie; UMa = Unità di Massa; NMA = Nucleo Metamorfico Apuano; CTM = Copertura Toscana Metamorfica; Vr = Verrucano; Sp = Substrato Paleozoico; Bp = Basamento paleozoico; Of = Ofioliti; aB = Anidriti di Burano (Calcere Cavernoso); gr = Grezzoni; MM = Scisti di M.te Marcello; sF = Scisti di Fornovolasco; PB = Scisti di Punta Bianca.

Fig. 3 (Tanelli, 2013)



*Fig. 4 – Fonti Naturali*

## 5 ESTRAZIONE DATI SIRA-MAS

Le sostanze pericolose oggetto del presente studio riguardano sostanze inorganiche di possibile origine naturale indicate dagli Elenchi I e II delle Direttive 76/464/CE<sup>1</sup> e 80/68/CE<sup>2</sup>. Le sei 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/CE<sup>3</sup> e 2008/105/CE<sup>4</sup>;
- 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;

I Valori Soglia di riferimento per le sostanze dalla lettera a) alla b) sono quelli della Tab 1/A e per il punto c) quelli della Tab. 1/B di Allegato I parte III del Dlgs 152/06 e s.m.i.

L'estrazione dei dati è stata riferita al decennio 2003-2012. La banca dati risultante si compone di 15320 record sui sei parametri e 338 stazioni. Le statistiche condotte per le sei sostanze sui valori eccedenti gli Standard di Qualità Ambientale nel periodo 2003-2012 sono riportate nella tabella seguente:

---

<sup>1</sup> Direttiva del Consiglio Europeo del 4 maggio 1974 concernente l'inquinamento da certe sostanze pericolose scaricate nell'ambiente idrico della Comunità (76/464/CEE)

<sup>2</sup> Direttiva del Consiglio del 17 dicembre 1979 concernente l'inquinamento provocato da certe sostanze pericolose (80/68/CEE)

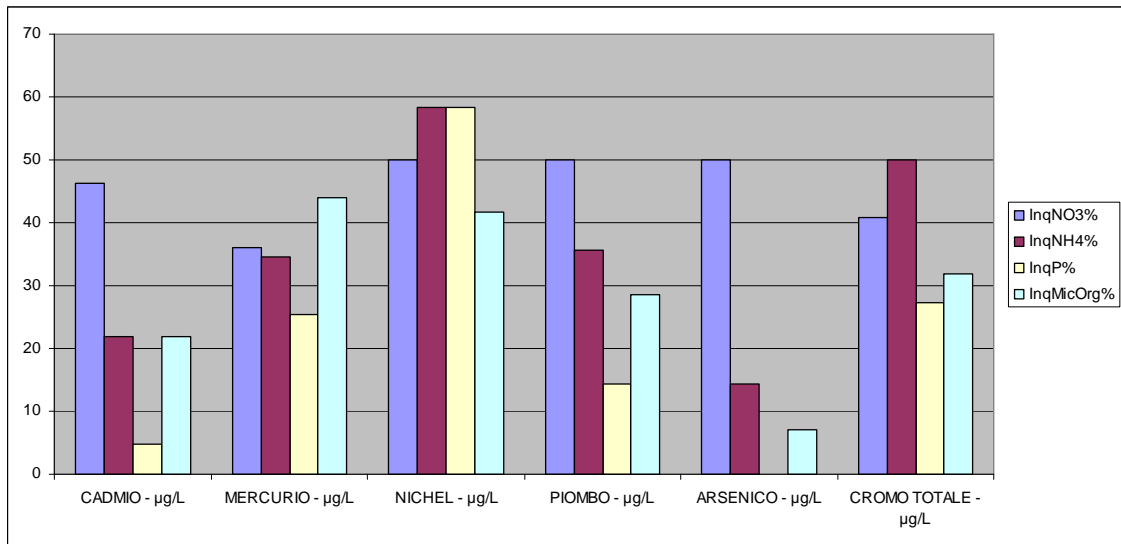
<sup>3</sup> Direttiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23 ottobre 2000 che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque – Allegato X Elenco delle Sostanze Prioritarie in Materia di Acque

<sup>4</sup> 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.

Sostanza		Standard Qualità Ambientale µg/L SQA_MA (SQA_CMA)	Numero Analisi	% superi		Numero totale Stazioni con Superi	% stazioni contaminate e tipologia				
				Valori	Stazioni		NO3	NH4	P	Sostanze di Sintesi	
Prioritaria Pericolosa	TAB-1A	CADMIO	0,08 (0,45)	2687	<u>3,39</u>	23,3	41	46,34	21,95	4,88	21,95
		MERCURIO	0,03 (0,06)	1819	<b>12,04</b>	50,68	75	36	34,67	25,33	<b>44</b>
Prioritaria	TAB-1A	NICHEL	20	2816	0,99	6,52	12	<b>50</b>	<b>58,33</b>	<b>58,33</b>	41,67
		PIOMBO	7,2	2841	<u>1,41</u>	14,74	28	<b>50</b>	35,71	14,29	28,57
Non Prioritaria	TAB-1B	ARSENICO	10	2431	<b>7,12</b>	8,92	14	<b>50</b>	14,29	0	7,14
		CROMO TOTALE	7	2726	<u>2,42</u>	12,79	22	40,91	50	27,27	31,82

*Tab. 1 – Statistiche del periodo 2003-2012 per le sostanze indagate*

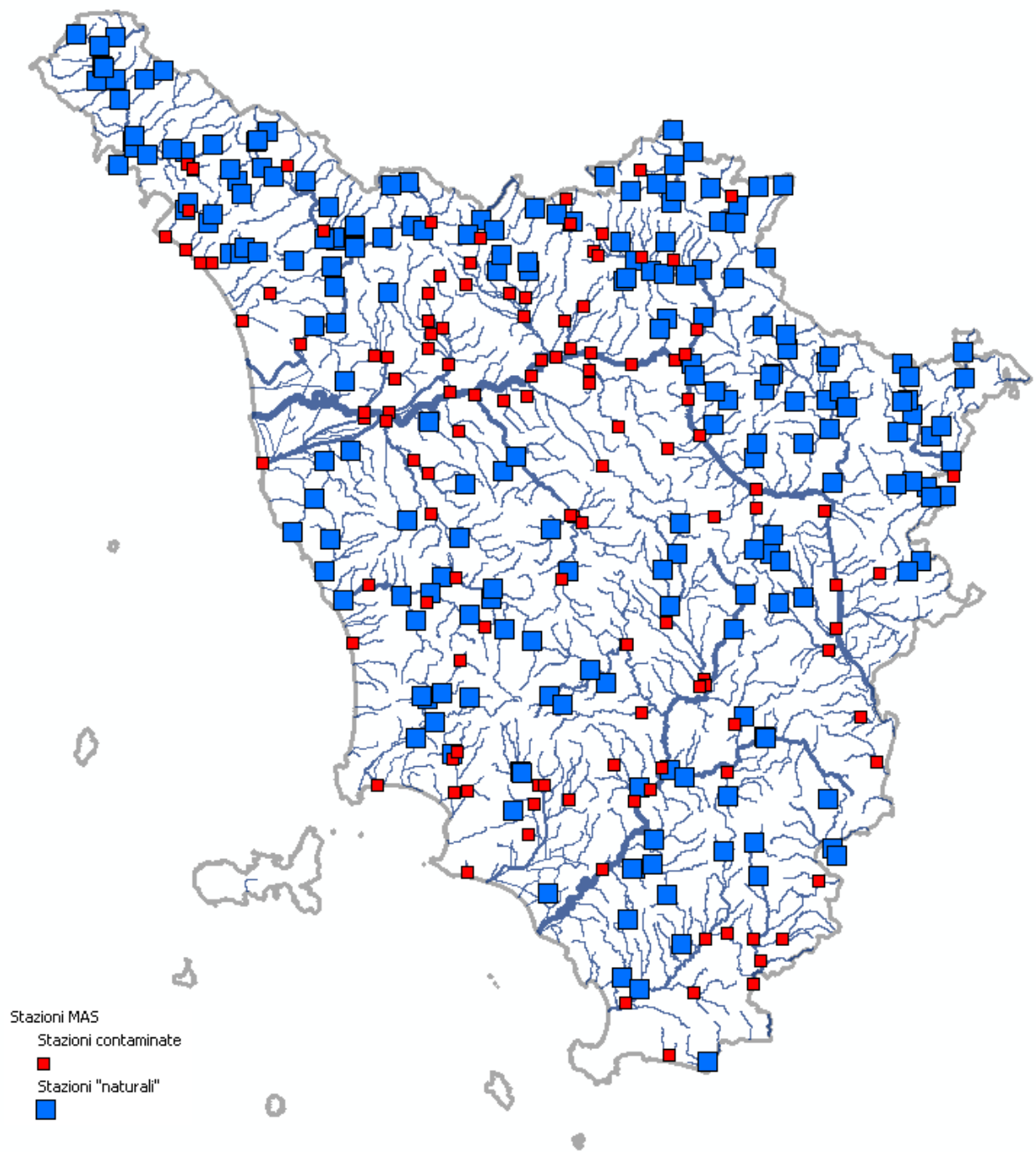
Le stazioni con superi mostrano in generale un'elevata percentuale di contaminazione da azoto nitrico. Gli altri indicatori dell'azoto ammoniacale, fosforo e sostanze di sintesi hanno distribuzione più varia. L'ammonio e il fosforo prevalgono nei superi di nichel mentre le sostanze di sintesi nei superi di mercurio e nichel.



*Fig. 5 – Distribuzione dei superi tra le sostanze indagate*

Situazioni di rilievo e notevole diffusione sono rappresentate in primo luogo da mercurio ed arsenico, sostanze molto mobili che possono avere origine dalle mineralizzazioni metallifere della toscane. La diffusione, anche in termini di stazioni interessate, è notevole per il mercurio dove si supera il 50%, più contenuta per l'arsenico con il 9% delle stazioni interessate.

Percentuali di supero discrete, comprese tra 1% e 5%, risultano infine per cadmio, piombo e cromo totale. Di minore rilevanza, infine, la contaminazione da nichel.



*Fig. 6 - Ubicazione delle stazioni MAS*



## 6 INDIVIDUAZIONE LIVELLI DI FONDO

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

- Sostanze prioritarie pericolose: Cd, Hg
- Sostanze prioritarie: Ni, Pb
- Sostanze influenti sullo stato ecologico: As, Crtot

Per ciascuna sostanza è riportata una sintetica caratterizzazione delle fonti naturali con particolare riguardo alle mineralizzazioni toscane e antropiche, e delle speciazioni in fase acquosa. Segue il diagramma di Sinclair con separazione delle frequenze sull'insieme delle stazioni meno affette da contaminazioni antropiche, messo a confronto casi con il complesso dei dati rilevati.

La stessa analisi delle frequenze è condotta anche sui dati, ove disponibili, dei sedimenti.

Lo studio delle frequenze restituisce per ciascun elemento considerato un numero variabile, da tre a sei, di gruppi di dati (popolazioni) con relativo Valore di Fondo dato dal 95° percentile della distribuzione riconosciuta. I VF sono confrontati con i risultati dello studio geochimico ForeGS tra le cui matrici geoambientali sono comprese le acque superficiali, inoltre è stato condotto un confronto con uno studio di tesi dell'Università di Siena sugli inquinanti inorganici nelle acque superficiali della Toscana e con le conoscenze geologiche disponibili.

La rappresentazione spaziale e geografica dei livelli di fondo, attribuiti alla singola stazione sulla base del valore massimo mostrato nel periodo di monitoraggio, distingue le stazioni di riferimento "naturali" dalle restanti riportando l'ubicazione delle possibili fonti del fondo naturale. In particolare sono stati presi in considerazione gli affioramenti di formazioni rocciose potenzialmente associabili a tali elementi da un punto di vista geochimico come le diverse tipologie di rocce magmatiche ed anche le zone soggette a flusso geotermico o idrotermalismo.

Le attribuzioni dei gruppi ai sedimenti, effettuate sulla base del valore mediano, completano, dove possibile, il quadro.

Sono discusse e, infine, proposte possibili attribuzioni di Valori di Fondo Naturale eccedenti gli SQA a stazioni o gruppi di stazioni.

## 6.1 Cadmio

Nella crosta terrestre il cadmio è presente con contenuti medi di 0.1-0.5 mg/Kg, i minerali di questo elemento sono rari, il Cd ha tendenza a legarsi con i solfuri (CdS) formando minerali vari (greenockite, hawleyite) inoltre è presente in minerali di zinco come la sfalerite e associata a Pb-Zn e Pb-Cu-Zn. Altro minerale ricco in Cd, ma raro, è il carbonato basico (CdCO<sub>3</sub>).

Il contenuto medio nei suoli è 0,18 mg/Kg alcuni valori isolati > 1,0 mg/Kg sono stati riscontrati anche nel nord della Toscana. Nelle acque superficiali il valore mediano è pari a 0,008 µg/L.

CADMIO		
		<i>mg/kg</i>
<b>Rocce</b>	<b>Crosta terrestre</b>	<i>0,1</i>
	<b>Rocce sialiche</b>	<i>0,1</i>
	<b>Rocce ultramafiche</b>	<i>0,05</i>
<b>Suoli</b>	<b>Variabilità</b>	<i>0,01-4,18</i>
	<b>Media</b>	<i>0,53</i>
	<b>Media europea</b>	<i>0,18</i>
	<b>Toscana (ForeGS)</b>	<i>0,1-2</i>
<b>Sedimenti fluviali</b>	<b>Toscana (ForeGS)</b>	<i>0,04-1</i>
		<i>µg/L</i>
<b>Acque</b>	<b>Acque fluviali Toscana (ForeGS)</b>	<i>0,002-0,87</i>

Tab.2

Il Cadmio è una sostanza pericolosa e prioritaria per la quale la Tab 1/A fornisce standard di qualità ambientale distinti tra valore massimo e media annua e variabili in funzione di 4 classi di durezza delle acque.

	°F (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	SQA-MA	SQA-CMA
Classe 1	< 40	≤ 0,08	≤ 0,45
Classe 2	40 < < 50	0,08	0,45
Classe 3	50 < < 100	0,09	0,6
Classe 4	100 < < 200	<b>0,15</b>	0,9
Classe 5	> 200		<b>1,5</b>

Tab .3 – Cadmio, Standard di Qualità Ambientale

Le acque superficiali della toscana presentano generalmente una durezza elevata dovuta alla diffusa presenza della sequenza carbonatica mesozoica (c.d. Serie Toscana) e/o dei litotipi detritici da essa derivati. Il raffronto tra valori massimi di cadmio e corrispondenti valori mediani di durezza registrati nelle stazioni della rete MAS mostra con evidenza che gli **SQA da applicare** alla rete MAS **corrispondono alla Classe 5**.

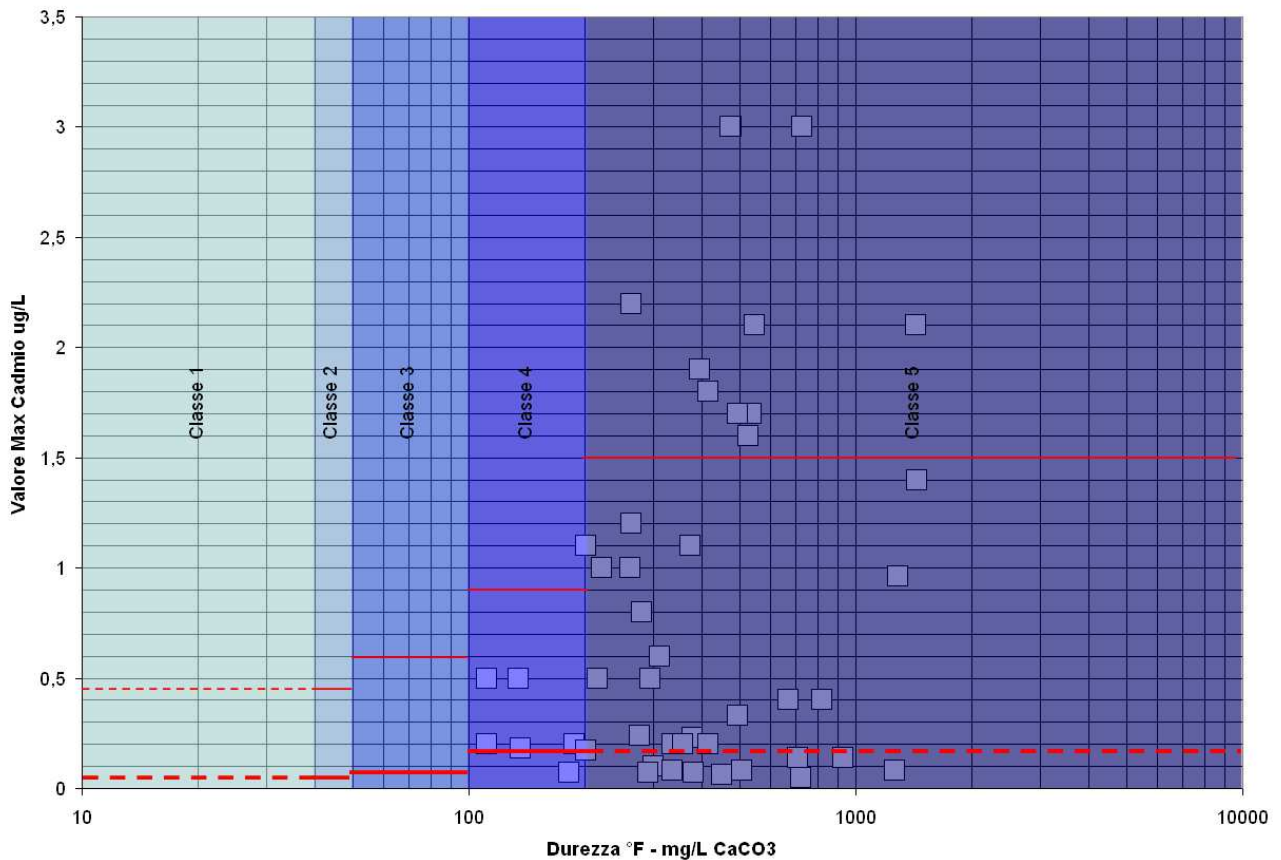


Fig. 7 – Concentrazioni di cadmio e classi di durezza

Nella figura che segue, è riportato il diagramma delle frequenze cumulate in scala di probabilità normale con le separazioni derivate dal metodo di Sinclair (1976), si riconoscono quattro gruppi A, B, C, D.

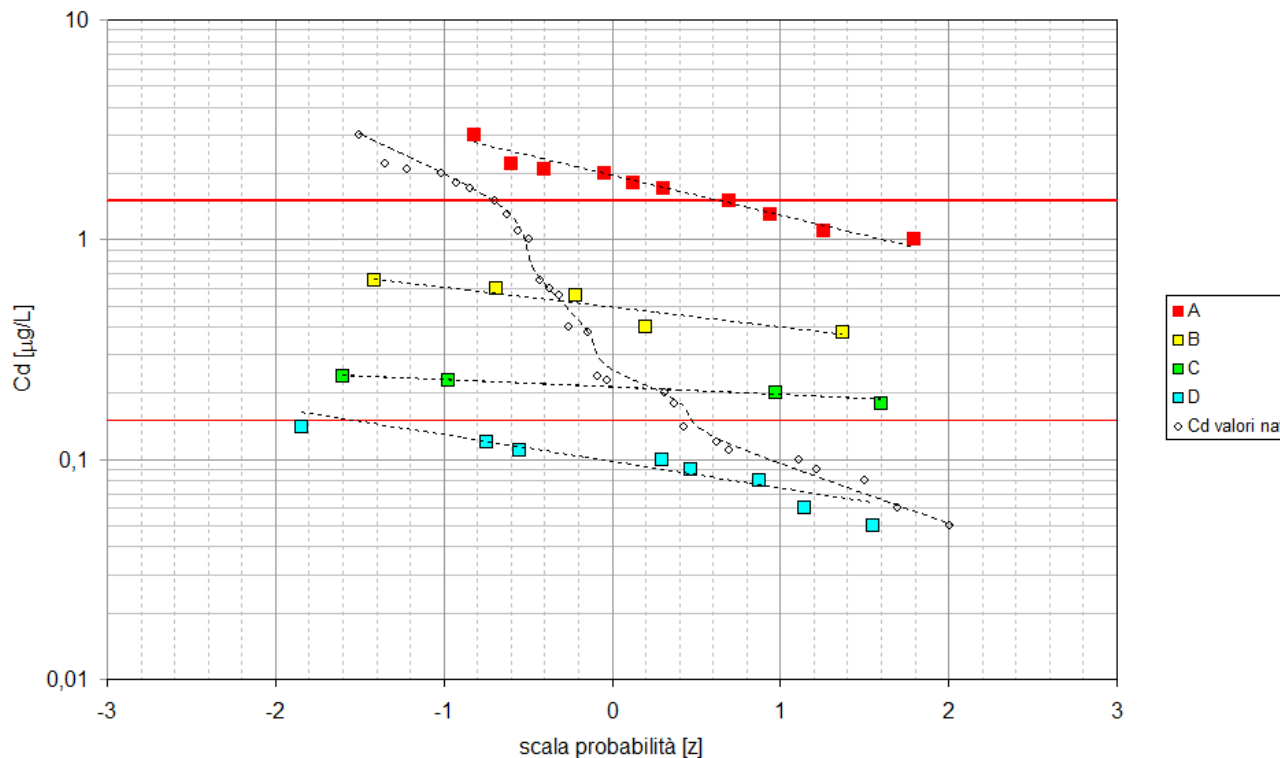


Fig. 8 – Cadmio, diagramma di Sinclair

I gruppi A, B e C sono critici nei riguardi dello SQA-MA, il solo gruppo A per SQA-CMA.

Gruppo	NumObs	Minimum	Maximum	Mean	Median	Variance	SD	MAD/0.675	Skewness	Kurtosis	CV	distribuzione	VF
A	14	1	3	1,943	1,9	0,456	0,676	0,593	0,486	-0,729	0,348	norm	3,05
B	6	0,38	0,65	0,495	0,48	0,015	0,122	0,148	0,206	-2,655	0,247	norm	0,70
C	9	0,18	0,24	0,206	0,2	3,28E-04	0,018	0	1,022	0,906	0,088	norm*	0,27
D	15	0,05	0,14	0,098	0,1	5,60E-04	0,024	0,0297	-0,43	0,241	0,241	np	0,14

Tab. 4 – Cadmio, statistiche dei gruppi

In bibliografia non sono riportati valori elevati nella Toscana meridionale, esistono invece nella zona settentrionale dove, per le acque superficiali, si indica un range 0,1-0,13 µg/L e valori spot 0,06-0,87 µg/L che indicherebbero come possibile gruppo a cui assegnare un VF il gruppo C.

Confrontati con gli esiti dello studio geochimico ForeGs, il solo gruppo A presenta un valore superiore al massimo indicato da tale studio, tutti i valori riferiti agli altri gruppi rientrano nel campo di variabilità riferito alle acque superficiali toscane.

La tabella seguente riporta le stazioni appartenenti ai gruppi A-C con valori osservati superiori agli SQA del cadmio.

Stazione		Corpo Idrico	Provincia - Comune		Periodo	Dati	pH	°F	Max Cd ug/L
MAS-071	CECINA - PONTE SS1 AURELIA	FIUME CECINA VALLE	LI	CECINA	2007 - 2012	22	7,93	478	3
MAS-086	FINE - GUADO POLVERONI	FIUME FINE VALLE	LI	ROSIGNANO MARITTIMO	2007 - 2012	26	7,95	726	3
MAS-150	TORA - PONTE MEDICEO	TORRENTE TORA	LI	COLLESALVETTI	2007 - 2012	26	7,8	475	3
MAS-080	MILIA - PONTE AD ARCHI	TORRENTE MILIA VALLE	GR	MONTEROTONDO MARITTIMO	2004 - 2012	36	8	262	2,2
MAS-048	BRUNA - MONTE TORRENTE CARZIA LOC. CASTEANI	FIUME BRUNA MONTE	GR	GAVORRANO	2003 - 2012	72	7,8	1433	2,1
MAS-046	MELACCE - SP 17 VOLTINA PER CINIGIANO	TORRENTE MELACCE	GR	CAMPAGNATICO	2003 - 2012	74	8	416	1,8
MAS-054	ALBEGNA - MOLINO PER SANTA CATERINA	FIUME ALBEGNA MONTE	GR	ROCCALBEGNA	2003 - 2012	46	8	201	1,1
MAS-077	CORNIA - SERRAIOLA	FIUME CORNIA MONTE	GR	MONTEROTONDO MARITTIMO	2007 - 2012	22	7,9	312	0,6
MAS-031	OMBRONE - MONTE PONTE DEL GARBO	FIUME OMBRONE SENESE	SI	ASCIANO	2008 - 2012	9	7,9	670	0,4
MAS-072	PAVONE - PONTE SAN DALMAZIO	TORRENTE PAVONE	PI	POMARANCE	2007 - 2012	25	7,8	277	0,24
MAS-076	STERZA - PONTE LOC. GABELLA	TORRENTE STERZA VALLE	PI	MONTEVERDI MARITTIMO	2007 - 2012	26	8	379	0,23
MAS-073	POSSERA - A MONTE CONFLUENZA CECINA	TORRENTE POSSERA VALLE	PI	POMARANCE	2007 - 2012	25	8,1	416	0,2
MAS-081	MASSERA - PONTE PER SASSETTA	TORRENTE MASSERA VALLE	PI	MONTEVERDI MARITTIMO	2007 - 2012	26	7,7	336	0,2
MAS-102	ARNO CASTELLUCCIO BUON RIPOSO	FIUME ARNO ARETINO	AR	AREZZO	2007 - 2010	18	8,2	187,4	0,2
MAS-941	TORRENTE ARCHIANO	TORRENTE ARCHIANO	AR	BIBBIENA STAZIONE	2010	5	8,1	136	0,18

*Tab. 5 – Cadmio, superi con valori massimi*

Uno studio sulle frequenze dei tenori in cadmio è stato condotto anche sui sedimenti delle stesse stazioni naturali. L'analisi pone in evidenza quattro gruppi, nel solo caso del gruppo A

superiore alla Concentrazione Massima Ammissibile per i Siti Contaminati del DLgs 152/06 di colonna B (verde pubblico).

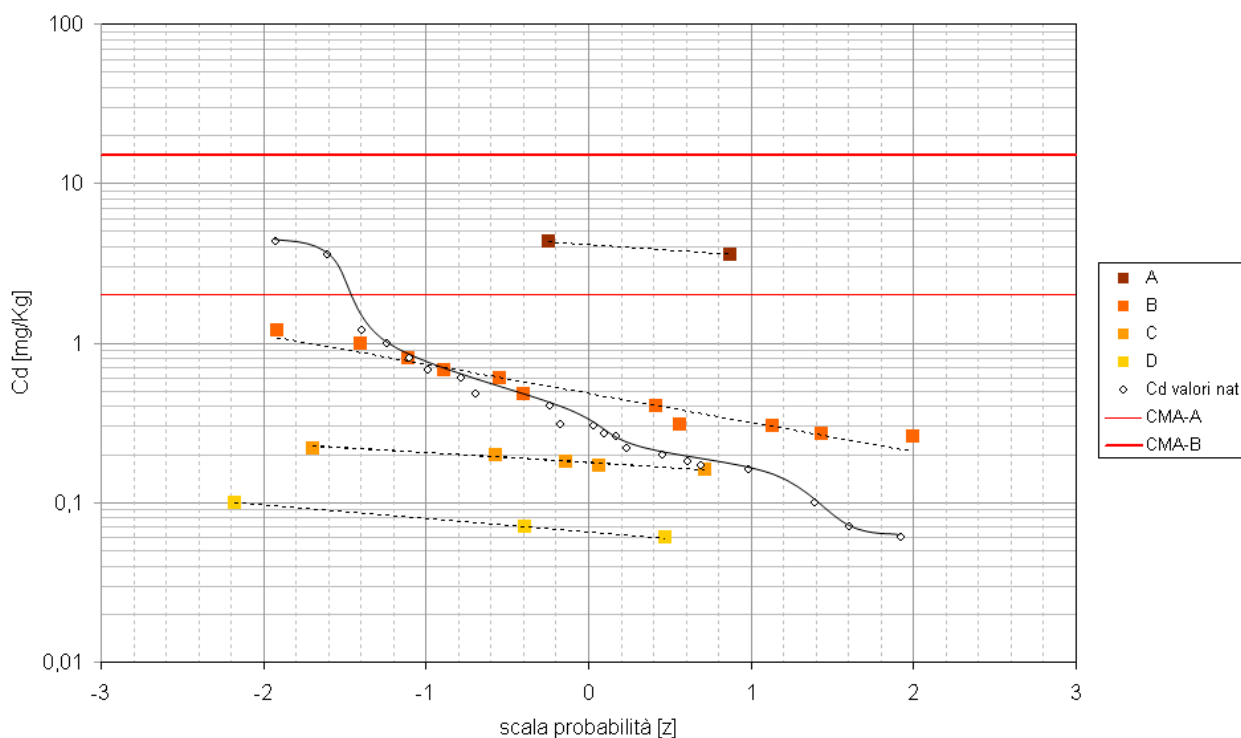


Fig. 9 – Cadmio sedimenti, diagramma di Sinclair

Gruppo	NumObs	Min	Max	Avg	Med	Var	SD	MAD/0.675	Skew	Kurt	CV	Distrib	VF
A	2	3,6	4,3	3,95	3,95	0,245	0,495	0,519	N/A	N/A	0,125	N/A	3,054
B	19	0,26	1,2	0,5	0,4	0,0672	0,259	0,148	1,569	2,01	0,518	log	0,937
C	10	0,16	0,22	0,183	0,18	4,46E-04	0,0211	0,0297	0,393	-1,049	0,115	norm	0,218
D	5	0,06	0,1	0,086	0,1	3,80E-04	0,0195	0	-0,756	-2,479	0,227	log	0,126

Tab. 6 – Cadmio sedimenti, statistiche dei gruppi

La mappa riporta le stazioni naturali e contaminate con la relativa attribuzione del gruppo secondo il valore massimo. Si commentano questi dati valutandone nel dettaglio l'andamento nel tempo, la distribuzione territoriale e possibilmente interpretandoli alla luce delle informazioni geochimiche disponibili.

I superamenti della SQA-CMA per le stazioni naturali sono sette, concentrati in tre aree distinte:

- Province di Pisa e Livorno – area Monti Livornesi
- Province di Livorno e Grosseto - area Massa Marittima

- Provincia di Grosseto - area Amiata

I superamenti della SQA.MA sono invece otto così distribuiti:

- Province di Pisa e Livorno – area Larderello
- Provincia di Siena – Ombrone senese
- Provincia di Arezzo – Torrente Archiano ed Arno a Buonriposo

La distribuzione dei gruppi nei sedimenti corrisponde alle concentrazioni disciolte nel solo caso dell'area Massa Marittima.

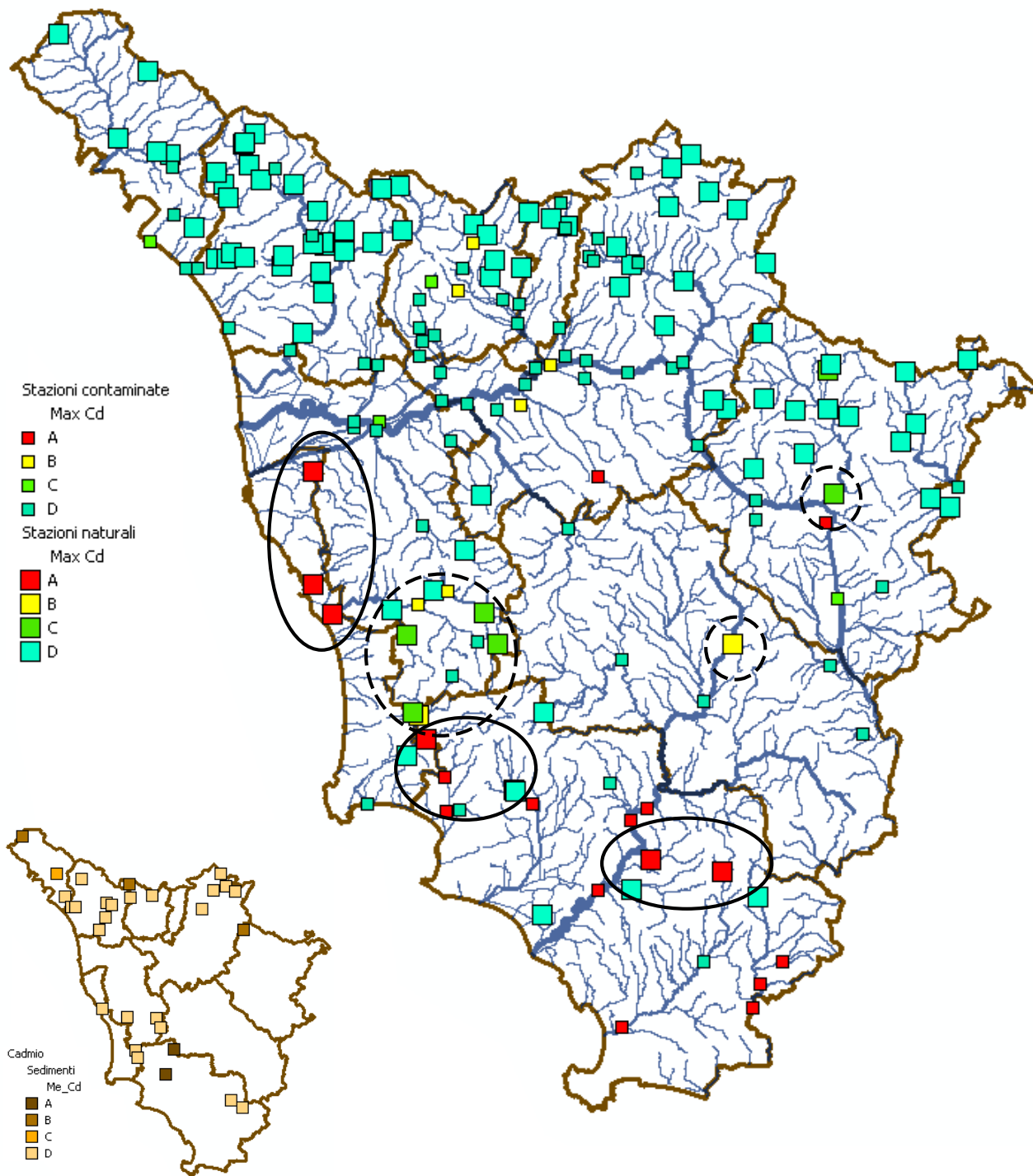


Fig. 10 – Cadmio, mappatura gruppi ed aree di supero SQA



## Area Monti Livornesi

Nella provincia di Livorno i superamenti riguardano le stazioni MAS-071 alla foce del Cecina, MAS-086 sul Fine a Rosignano Marittimo e la MAS-150 sul Tora a Collesalveti.

La caratteristica geologica che accomuna i bacini di questi corsi d'acqua è la presenza nel bacino di affioramenti ofiolitici ai quali possono essere associati come accessori vari metalli tra cui il cadmio.

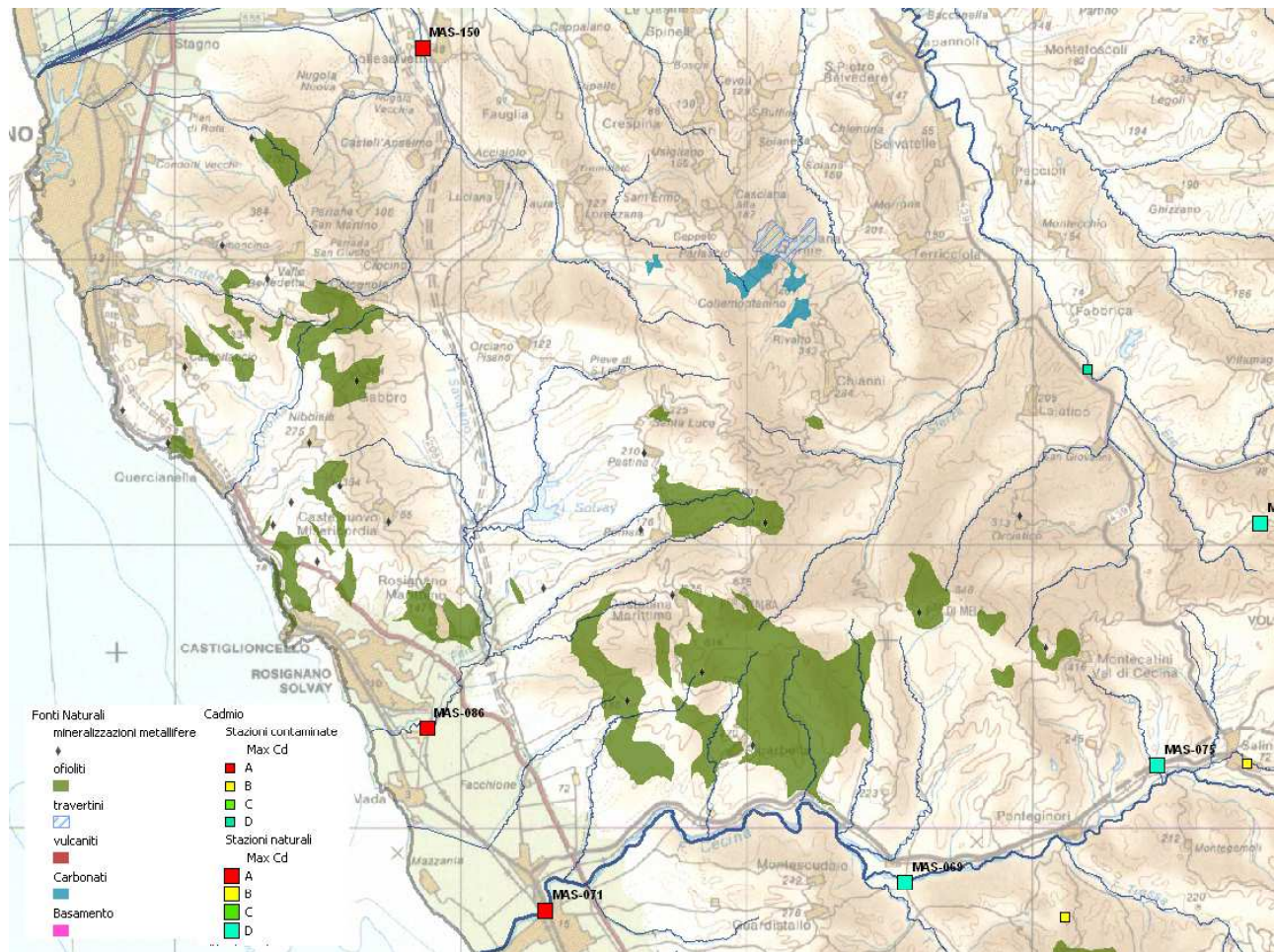
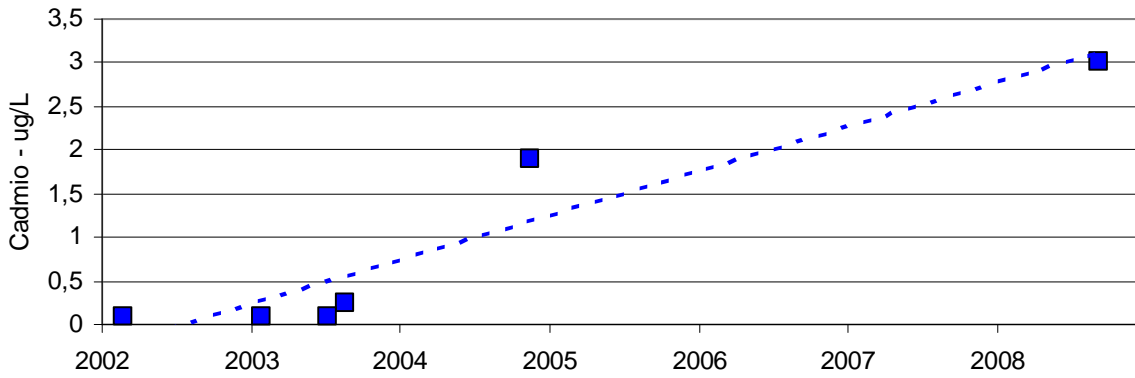


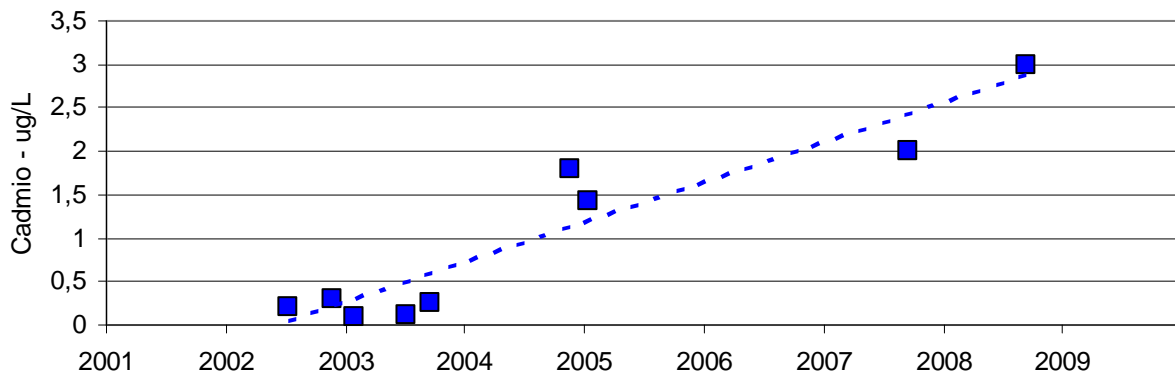
Fig. 11 – Superi di cadmio nell'area Monti Livornesi (LI, PI)

Tuttavia in tutti e tre casi (MAS-071 e MAS-086) il test di Mann Kendall conferma una significatività statistica, con  $p < 0,05$  o comunque prossima ( $p = 0,06$  per MAS-150), per l'incremento delle concentrazioni nel tempo. Risultato ritenuto, allo stato attuale, non compatibile con una presunta condizione di stato naturale.

MAS-071 CECINA PONTE SS1 AURELIA



MAS-086 FINE GUADO POLVERONI



MAS-150 TORA PONTE MEDICEO

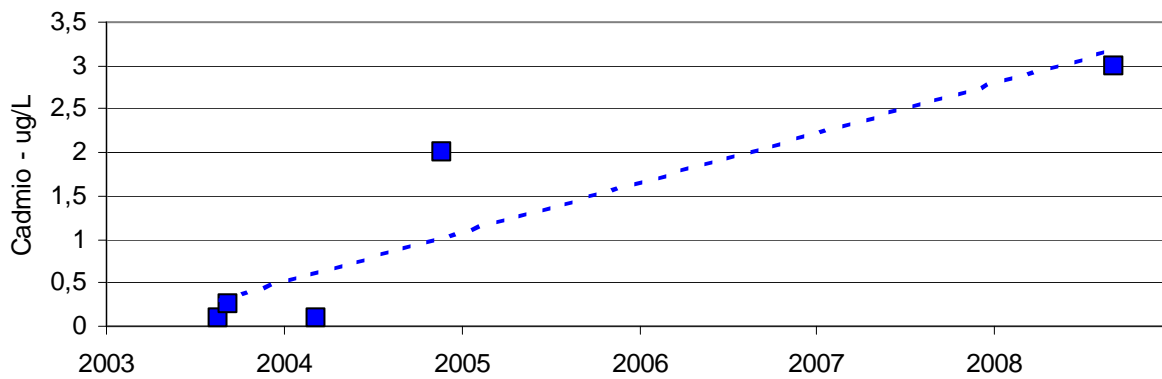


Fig. 12 – Trend in incremento del cadmio (MAS.071, MAS-086, MAS-150)

## Area Massa Marittima

I superamenti riguardano due stazioni MAS-080 a Monterotondo M.mo sul Milia, la MAS-048 a Gavorrano sul Bruna. La presenza di cadmio potrebbe essere legata alla presenza del basamento toscano con i numerosi giacimenti dell'area di Massa Marittima.

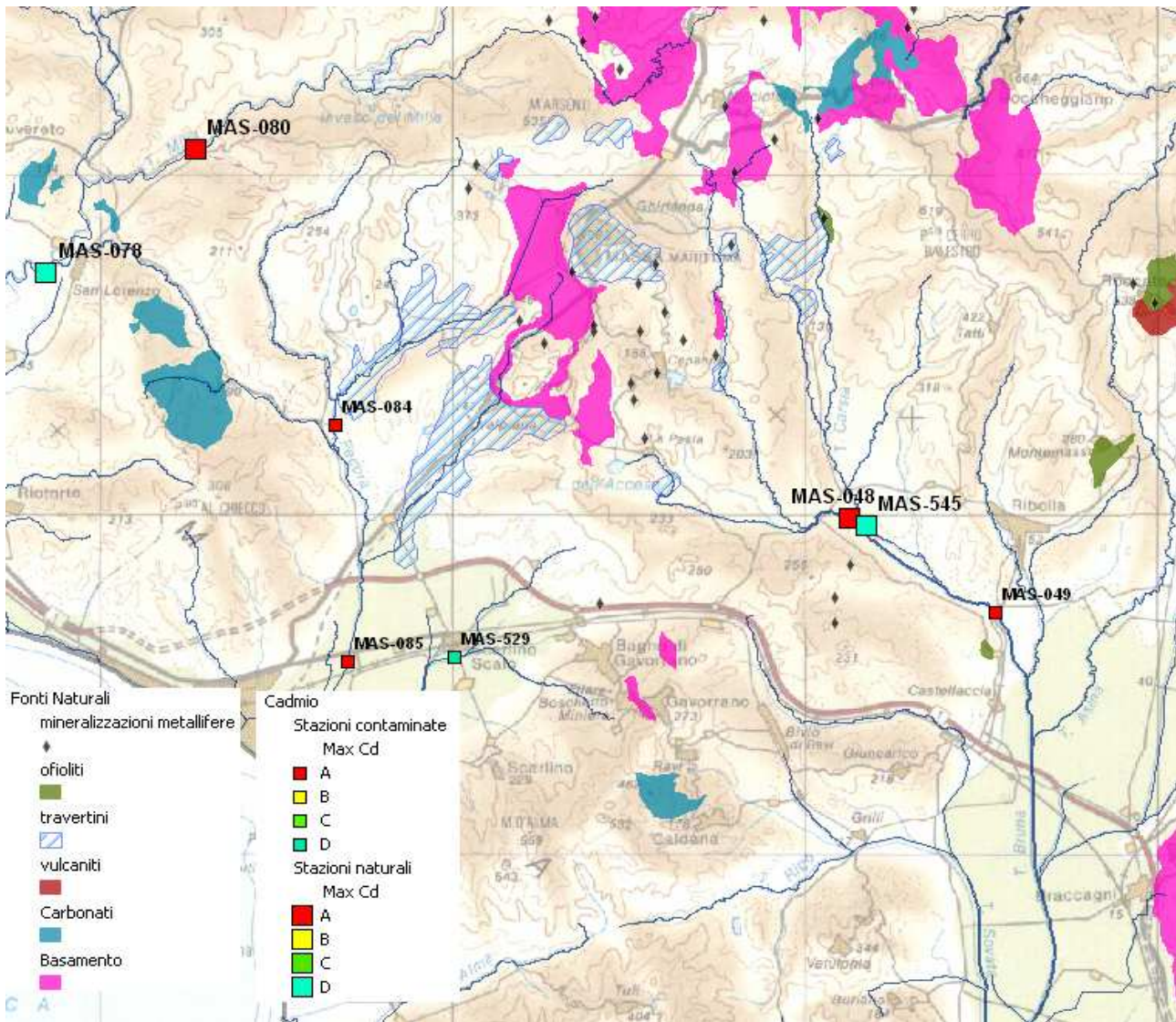


Fig. 13 – Superi di cadmio nell'area Massa Marittima (LI, GR)

Altri superamenti della zona compaiono sul Pecora (MAS-084 e MAS-085) e sulla stessa Bruna (MAS-049) tra le stazioni contaminate. Per quest'ultima è stato comunque rilevato un trend in decremento significativo ( $p = 0,003$ ) del cadmio.

#### MAS-049 BRUNA MEDIO LA BARTOLINA

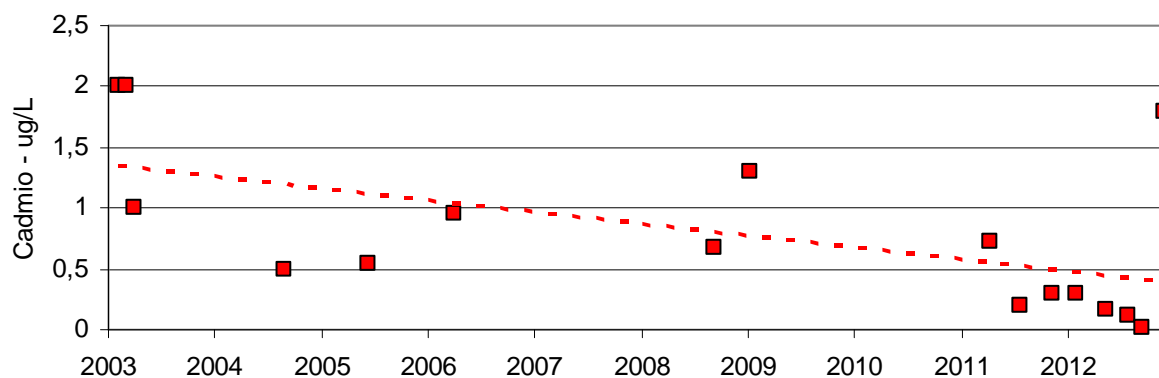


Fig. 14 – Trend in decremento del cadmio (MAS-049)

#### Area Amiata

I bacini del MAS-046 Melacciole e la MAS-054 Albegna monte sono interessati dalle mineralizzazioni del M.te Aquilaia e Roccalbegna-Vallerona. associati alle rocce carbonatiche. Anche in questo caso la presenza di Cd potrebbe essere associata alla risalita di fluidi, ciò è anche supportato da un elevato valore di solfati. Altri superamenti di cadmio della zona riguardano le stazioni contaminate MAS-034, MAS-035 e MAS-036 lungo il Fiume Ombrone.

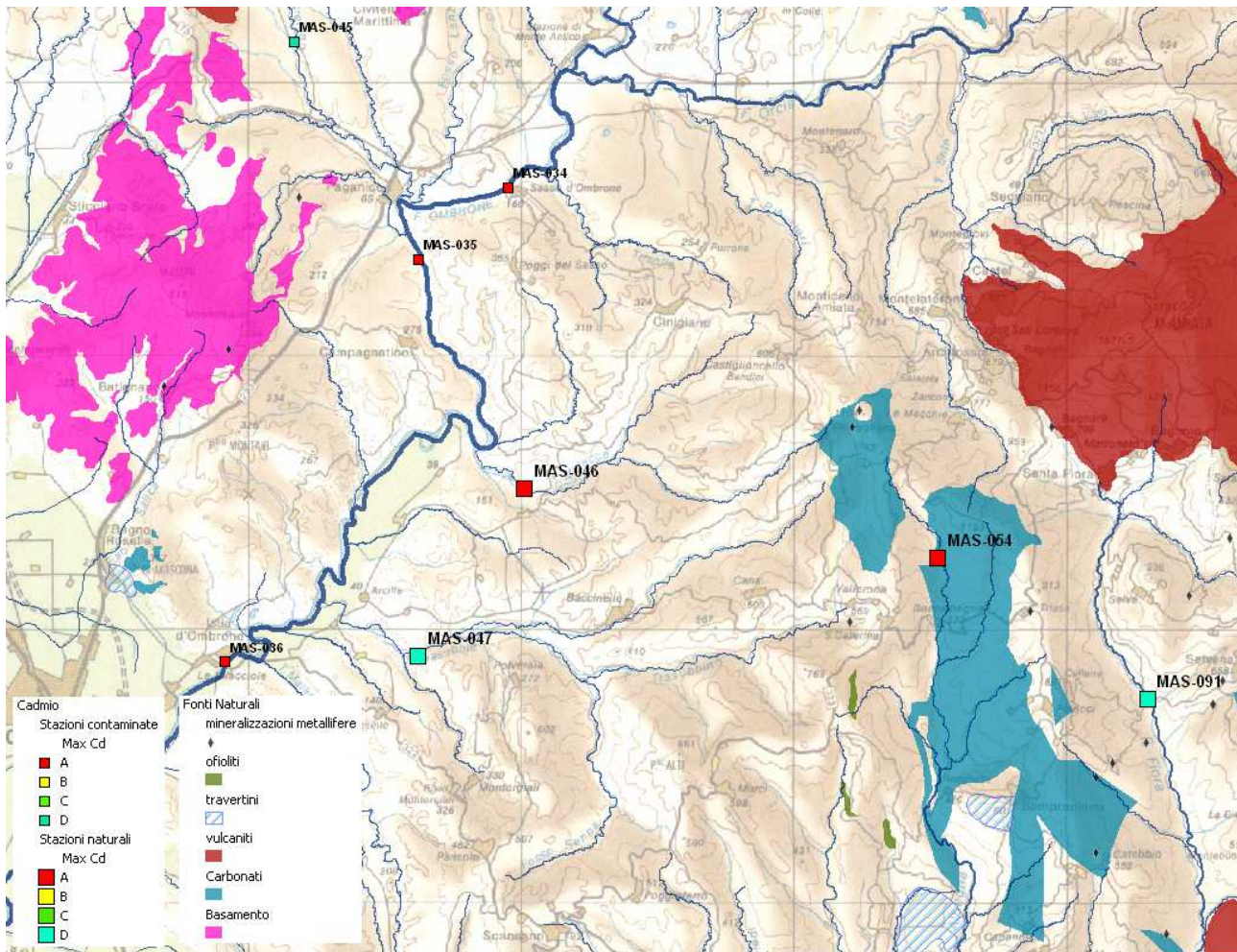


Fig. 15 – Superi di cadmio nell'area Amiata (GR)

A questi superamenti della CMA per il cadmio, si aggiunge una serie di nove superamenti della SQA-MA sempre facendo riferimento ai valori massimi. Le aree prima indicate sono di seguito descritte.

Area Larderello: nelle Province di Pisa e Livorno tra la Val di Cornia e la Val di Cecina in un'area con estesi affioramenti ofiolitici i valori elevati riscontrati riferibili alle classi B (MAS-077 Cornia Serraiola) e più di frequente C (MAS-072 Pavone, MAS-073 Possera, MAS-076 Sterza e MAS-081 Cornia Serraiola) potrebbero essere direttamente correlabili alle mineralizzazioni presenti (Serrazzano Libbiano Micciano, La Sassa), non escludendo l'influenza delle vicine manifestazioni geotermiche e di termalismo. Valori elevati di classe B si ritrovano, in zona, anche tra le stazioni contaminate come nel caso di MAS-070 Cecina a Ponteginori e MAS-074 Botro Santa Marta

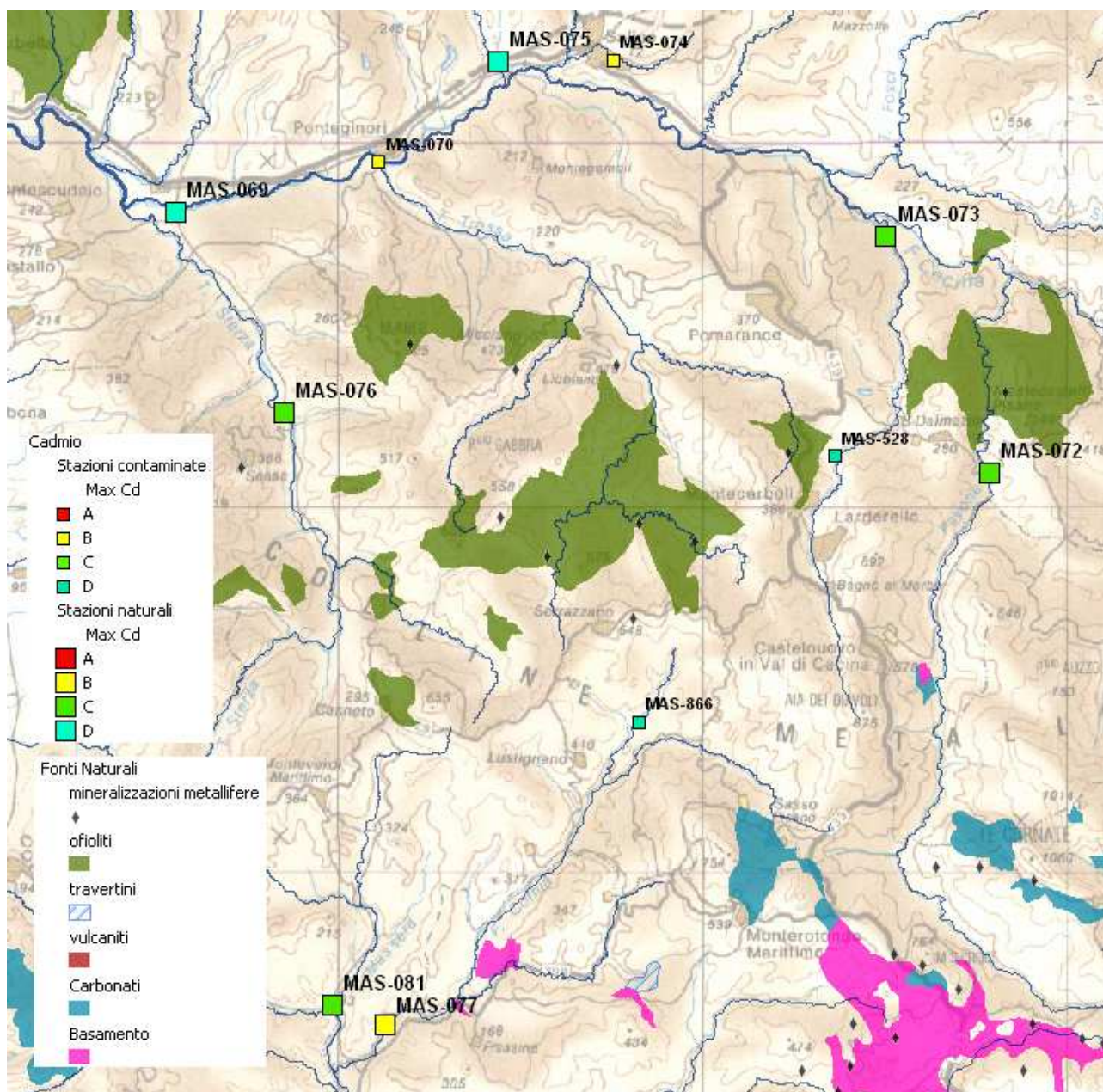


Fig. 16 – Superi di cadmio nell'area Larderello (PI)

Ulteriori superi puntuali sono rappresentati dalla stazione MAS-031 Ombrone senese, probabilmente influenzata dall'area termale di Rapolano e dalle stazioni MAS-102 Arno aretino e MAS-941 Archiano nel Casentino che non presentano, al contrario, apparenti relazioni con le caratteristiche geologiche e geochemiche locali.

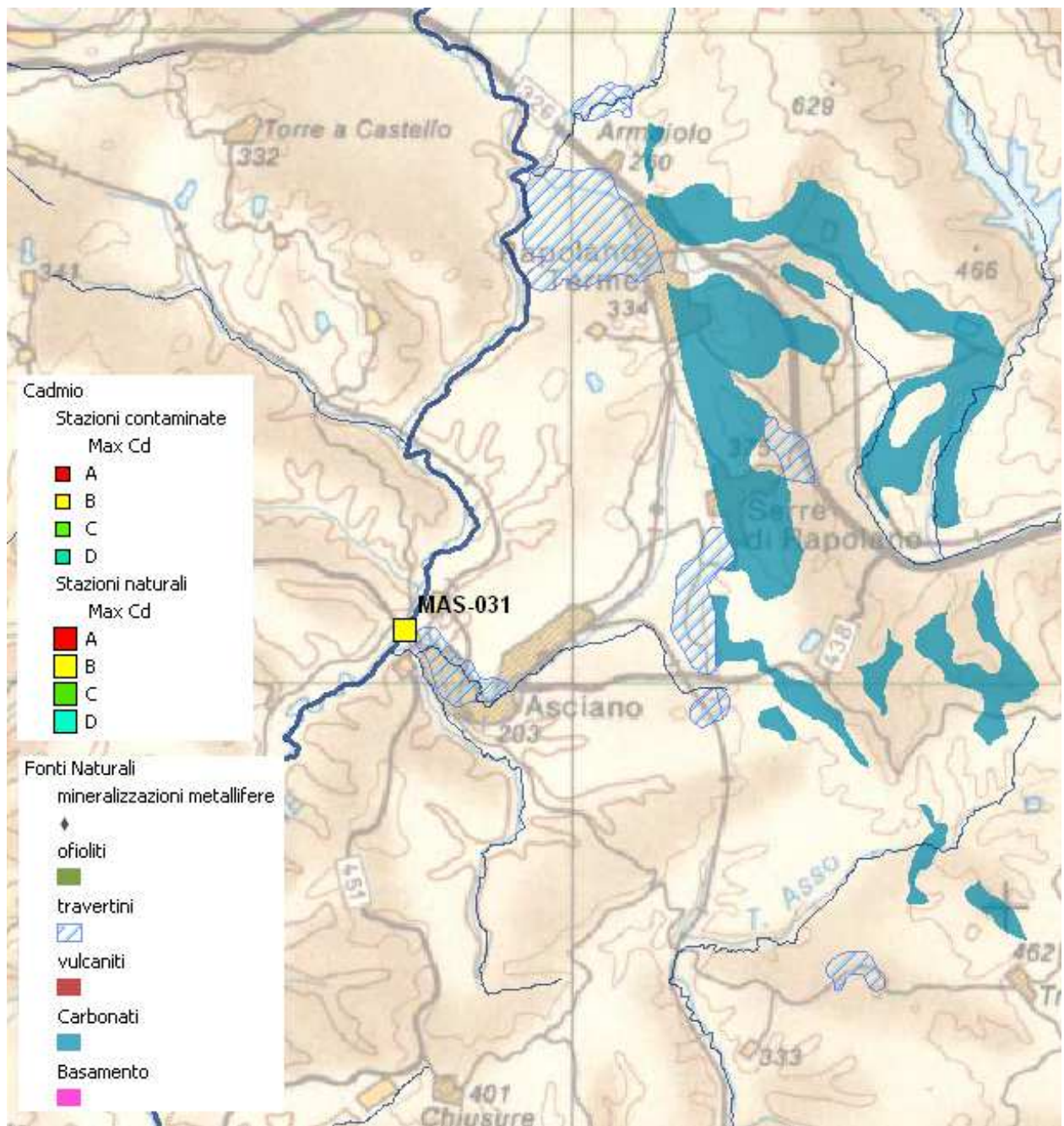


Fig. 17 – Supero di cadmio sull’Ombrone Senese (SI)

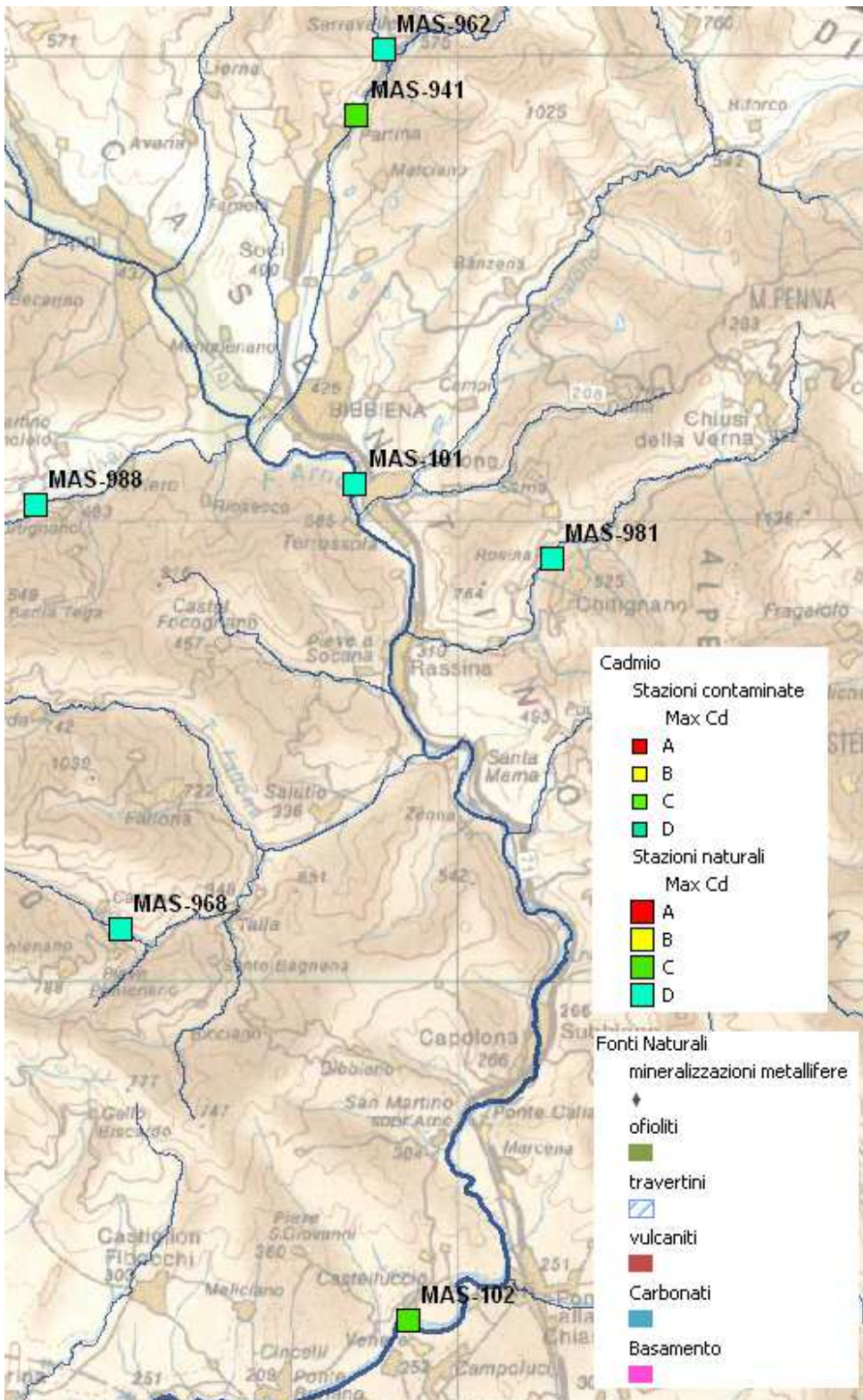


Fig. 18 – Supero di cadmio sul Fiume Arno a Buonriposo (AR)



Allo stato attuale delle conoscenze e per quanto discusso si propone, pertanto, di assegnare per 10 delle 15 stazioni inizialmente selezionate i seguenti VFN di **Cadmio**:

1. VFN pari a **3.0 µg/L** superiore allo SQA-CMA e corrispondente al 95° percentile del **gruppo A**, per le seguenti stazioni:

- MAS-080 Milia e MAS-048 Bruna a Gavorrano (mineralizzazioni Massa Marittima)
- MAS-046 Melacciole e MAS-044 Pecora. (mineralizzazioni amiatine del Monte Labro Aquilaia)

2. VFN pari a **0,70 µg/L** superiore allo SQA-MA e corrispondente al 95° percentile del **gruppo B** per le stazioni MAS-077 Cornia Serraiola (mineralizzazioni ofiolitiche Libbiano Micciano Serrazzano Sassa ed area geotermica Larderello) e MAS-031 Ombrone senese (emergenze termali di Rapolano e Asciano)

3. VFN pari a **0,27 µg/L**, superiore allo SQA-MA e corrispondente al 95° percentile del **gruppo C** per le stazioni MAS-072, MAS-073, MAS-076 e MAS-081 (mineralizzazioni ofiolitiche Libbiano Micciano Serrazzano Sassa ed area geotermica Larderello).

## 6.2 Mercurio

Il mercurio è una sostanza prioritaria e pericolosa rilevante inclusa nell'Elenco I della Direttiva 76/464/CE in quanto a tossicità, persistenza e bioaccumulazione. E' un elemento calcofilo quindi con forte affinità di legame con lo zolfo. E' 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 inoltre, si trova in tracce in solfuri e silicati come pirosseni e anfiboli .

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

Le mineralizzazioni a mercurio della Toscana sono numerose e presenti in terreni di diversa età e natura litologica dove si localizzano spesso al tetto di unità più permeabili confinate da unità impermeabili ed in posizione di alto strutturale. Altra caratteristica è la loro associazione con aree a elevato gradiente geotermico interessate anche in passato da diffuso idrotermalismo come testimoniato, da vasti depositi di travertino.

La natura epigenetica delle mineralizzazioni è evidente, benché l'origine del metallo non sia ben chiara; le vulcaniti recenti, infatti, hanno basse concentrazioni di Hg, si pensa pertanto a una origine nel basamento.

Un arricchimento in Hg si manifesta nei termini alterati delle vulcaniti, nei filoni idrotermali e lungo le linee di frattura a causa della circolazione di fluidi idrotermali mineralizzanti. In Toscana meridionale come nel Lazio settentrionale si rilevano i più elevati valori di Hg nei sedimenti di pianura alluvionale con valori  $> 0.344$  mg/Kg.

<b>MERCURIO</b>		
		<i>mg/kg</i>
<b>Rocce</b>	<b>Crosta profonda</b>	<i>0,04</i>
	<b>Crosta superficiale</b>	<i>0,07</i>
	<b>Rocce sialiche</b>	<i>0,03</i>
	<b>Rocce ultramafiche</b>	<i>0,01</i>
	<b>Argille</b>	<i>0,2</i>
	<b>Arenarie</b>	<i>0,01</i>
	<b>Calcari</b>	<i>0,02</i>
<b>Suoli</b>	<b>Variabilità naturale</b>	<i>0,02-0,15</i>
	<b>Media</b>	<i>0,1</i>
	<b>Media europea (mediana)</b>	<i>0,06 topsoil 0,04 subsoil</i>
	<b>Toscana (ForeGS)</b>	<i>0,05-0,25</i>
<b>Sedimenti fluviali</b>	<b>Toscana (ForeGS)</b>	<i>0,1-1 centro sud 0,008-0,1 nord versilia</i>
		<i>µg/L</i>
<b>Acque</b>	<b>Acque fluviali media</b>	<i>0,05</i>
	<b>Acque fluviali variabilità</b>	<i>&lt; 0,01-1</i>
	<b>Acque marine</b>	<i>0,05</i>

*Tab. 7*

Nella figura che segue, è riportato il diagramma delle frequenze cumulate in scala di probabilità normale con le suddivisioni derivate dal metodo di Sinclair (1976), si riconoscono cinque gruppi A, B, C, D, E.

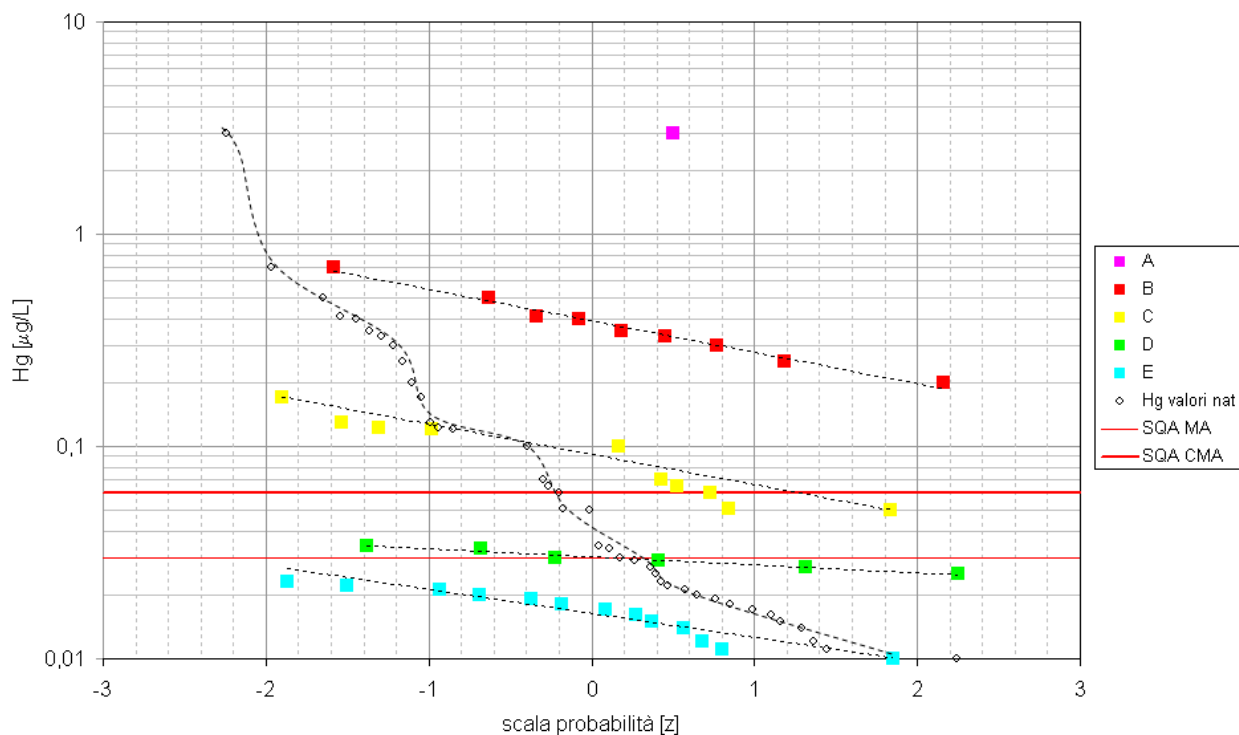


Fig. 19 – Mercurio, diagramma di Sinclair

I gruppi A, B, C e D sono critici nei riguardi dello SQA-MA, i gruppi A, B, C per lo SQA-CMA. Il gruppo A presenta un valore tre volte superiore al valore massimo associato in letteratura al mercurio per le acque superficiali, mentre i VF riferiti agli altri gruppi rientrano nel campo di variabilità delle concentrazioni del metallo nelle acque superficiali.

Gruppo	NumObs	Min	Max	Avg	Med	Var	SD	MAD/0.675	Skew	Kurt	CV	Distrib	VF
A	1	3	3	3	3	N/A	N/A	0	N/A	N/A	N/A	N/A	3,00
B	10	0,2	0,7	0,394	0,375	0,0211	0,145	0,148	0,889	1,051	0,368	norm	0,633
C	29	0,05	0,17	0,0882	0,1	8,98E-04	0,03	0,0341	0,482	0,27	0,34	np	0,127
D	13	0,025	0,034	0,0298	0,029	8,69E-06	0,003	0,003	0,174	-1,092	0,099	norm	0,035
E	27	0,01	0,023	0,0163	0,017	1,76E-05	0,0042	0,0045	-0,299	-1,167	0,257	gam	0,025

Tab. 8 – Mercurio, statistiche dei gruppi

La tabella seguente riporta i valori superiori agli SQA per il mercurio, pari a 0,06 µg/L per la CMA e 0,03 µg/L per la MA, che includono dunque stazioni appartenenti ai gruppi da A a D.

Stazione		Corpo Idrico	Provincia - Comune		Periodo	Dati	pH	°F	Max_Hg - ug/L
MAS-120	SIEVE - MONTE DI SAN PIERO	FIUME SIEVE MEDIO	FI	SAN PIERO A SIEVE	2007 - 2010	24	8,2	202	3
MAS-075	GRANDE MONTECATINI - MONTE CONFLUENZA CECINA	BOTRO GRANDE	PI	MONTECATINI VAL DI CECINA	2007 - 2011	10	7,9	606	0,7
MAS-071	CECINA - PONTE SS1 AURELIA	FIUME CECINA VALLE	LI	CECINA	2007 - 2012	22	7,93	478	0,5
MAS-834	TORRENTE PEDOGNA	TORRENTE PEDOGNA	LU	BORGO A MOZZANO	2010	4	8,3	121	0,5
MAS-077	CORNIA - SERRAIOLA	FIUME CORNIA MONTE	GR	MONTEROTONDO MARITTIMO	2007 - 2012	22	7,9	312	0,41
MAS-974	TORRENTE FEGANA	TORRENTE FEGANA	LU	COREGLIA ANTELMINELLI	2008 - 2010	14	8,2	82	0,4
MAS-833	TURRITE DI SAN ROCCO	TORRENTE TURRITE DI SAN ROCCO	LU	PESCAGLIA	2010	4	8,4	110	0,35
MAS-832	TORR. TURRITE CAVA VALLE	TORRENTE TURRITE CAVA VALLE	LU	GALLICANO	2010	4	8,4	107	0,33
MAS-028	VEZZA - DISCESA ALVEO CAVA	FIUME VEZZA	LU	SERAVEZZA	2008 - 2012	21	8,3	110	0,3
MAS-989	TURRITE CAVA MONTE	TORRENTE TURRITE CAVA MONTE	LU	FABBRICHE DI VALLICO	2010	4	8,3	112	0,25
MAS-027	SERRA - PARCO DEI BIMBI	TORRENTE SERRA (2)	LU	SERAVEZZA	2008 - 2012	16	8,3	77	0,2
MAS-076	STERZA - PONTE LOC. GABELLA	TORRENTE STERZA VALLE	PI	MONTEVERDI MARITTIMO	2007 - 2012	26	8	379	0,13
MAS-080	MILIA - PONTE AD ARCHI	TORRENTE MILIA VALLE	GR	MONTEROTONDO MARITTIMO	2004 - 2012	36	8	262	0,123
MAS-046	MELACCE - SP 17 VOLTINA PER CINIGIANO	TORRENTE MELACCE	GR	CAMPAGNATICO	2003 - 2012	74	8	416	0,12
MAS-091	FIORA - SP. 119 CELLENA SELVENA K. 5.5	FIUME FIORA	GR	SEMPRONIANO	2003 - 2010	63	7,98	227	0,12
MAS-048	BRUNA - MONTE TORRENTE CARSA LOC. CASTEANI	FIUME BRUNA MONTE	GR	GAVORRANO	2003 - 2012	72	7,8	1433	0,1
MAS-072	PAVONE - PONTE SAN DALMAZIO	TORRENTE PAVONE	PI	POMARANCE	2007 - 2012	25	7,8	277	0,1
MAS-081	MASSERA - PONTE PER SASSETTA	TORRENTE MASSERA VALLE	PI	MONTEVERDI MARITTIMO	2007 - 2012	26	7,7	336	0,1
MAS-001	SERCHIO - PONTE PETROGNANO - CAMPORGIANO	FIUME SERCHIO MONTE	LU	CAMPORGIANO	2008 - 2012	18	8,6	160	0,1
MAS-825	TORRENTE ACQUA BIANCA MONTE	TORRENTE ACQUA BIANCA MONTE	LU	MINUCCIANO	2010	4	8,2	151	0,1
MAS-829	CANALE DEL GIARDINO	CANALE DEL GIARDINO	LU	SERAVEZZA	2010	6	8,6	73	0,1
MAS-830	TORRENTE CARDOSO	TORRENTE DI CARDOSO	LU	STAZZEMA	2010	4	8,3	125	0,1
MAS-2030	TORRENTE CARIGIOLA - PERALDACCIO	TORRENTE CARIGIOLA	PO	CANTAGALLO	2012	4	8,4	211	0,05
MAS-548	EMISSARIO SAN ROCCO	EMISSARIO DI SAN ROCCO	GR	GROSSETO	2011 - 2012	10	8	4211	0,034
MAS-040	MERSE - PONTE SS 441 - MONTIERI	FIUME MERSE	SI	MONTICIANO	2008 - 2012	15	8	930	0,033
MAS-031	OMBRONE- MONTE PONTE DEL GARBO	FIUME OMBRONE SENESE	SI	ASCIANO	2008 - 2012	9	7,9	670	0,033
MAS-137	ERA - LOC. S. QUIRICO - PONTE PER ULIGNANO	FIUME ERA MONTE	PI	VOLTERRA	2007 - 2012	13	7,9	1013	0,029

Tab. 9 - Mercurio, superi dei valori massimi

Lo studio delle frequenze dei tenori in mercurio su sedimenti delle stazioni naturali, dove disponibili, pone in evidenza quattro gruppi, due dei quali superiori alla CMA di tipo B (verde pubblico).

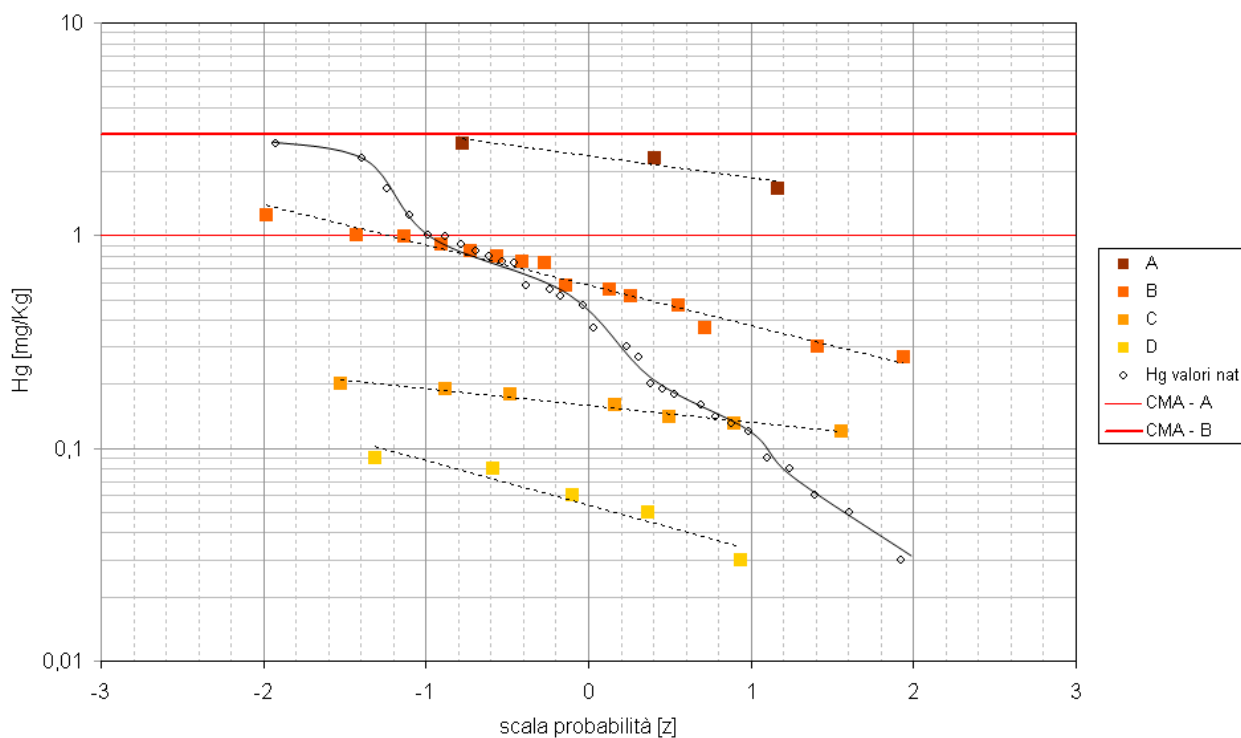


Fig. 20 – Mercurio sedimenti, Diagramma di Sinclair

Gruppo	NumObs	Min	Max	Avg	Med	Var	SD	MAD/0.675	Skew	Kurt	CV	Distrib	VF
A	4	1,66	2,71	2,243	2,3	0,188	0,434	0,304	-0,78	1,839	0,193	N/A	2,65
B	19	0,27	1,25	0,631	0,56	0,079	0,282	0,356	0,528	-0,48	0,447	norm	1,094
C	8	0,12	0,2	0,16	0,16	8E-04	0,029	0,037	-0	-1,37	0,18	norm	0,207
D	5	0,03	0,09	0,062	0,06	6E-04	0,024	0,03	-0,21	-1,12	0,385	norm	0,101

Tab. 9 – Mercurio sedimenti, statistiche dei gruppi

La mappa riporta le stazioni naturali e contaminate con la relativa attribuzione del gruppo secondo il valore massimo. Si commentano questi dati valutandone nel dettaglio la distribuzione territoriale, l'andamento nel tempo e, possibilmente, interpretandoli alla luce delle informazioni geochimiche disponibili.

Si notano superamenti frequenti per le stazioni contaminate, mentre per le stazioni naturali i superi rilevanti degli SQA si concentrano in cinque aree distinte:

- Provincia di Lucca - area Apuana e della Garfagnana
- Province di Prato e Firenze - area Appenninica Mugello e Val Bisenzio
- Province di Pisa e Livorno – area Larderello
- Province di Pisa , Livorno e Grosseto - area Massa Marittima
- Provincia di Grosseto - area Amiata

La distribuzione geografica dei gruppi del mercurio nei sedimenti ha una corrispondenza con le sole aree meridionali di Amiata e Colline Metallifere.

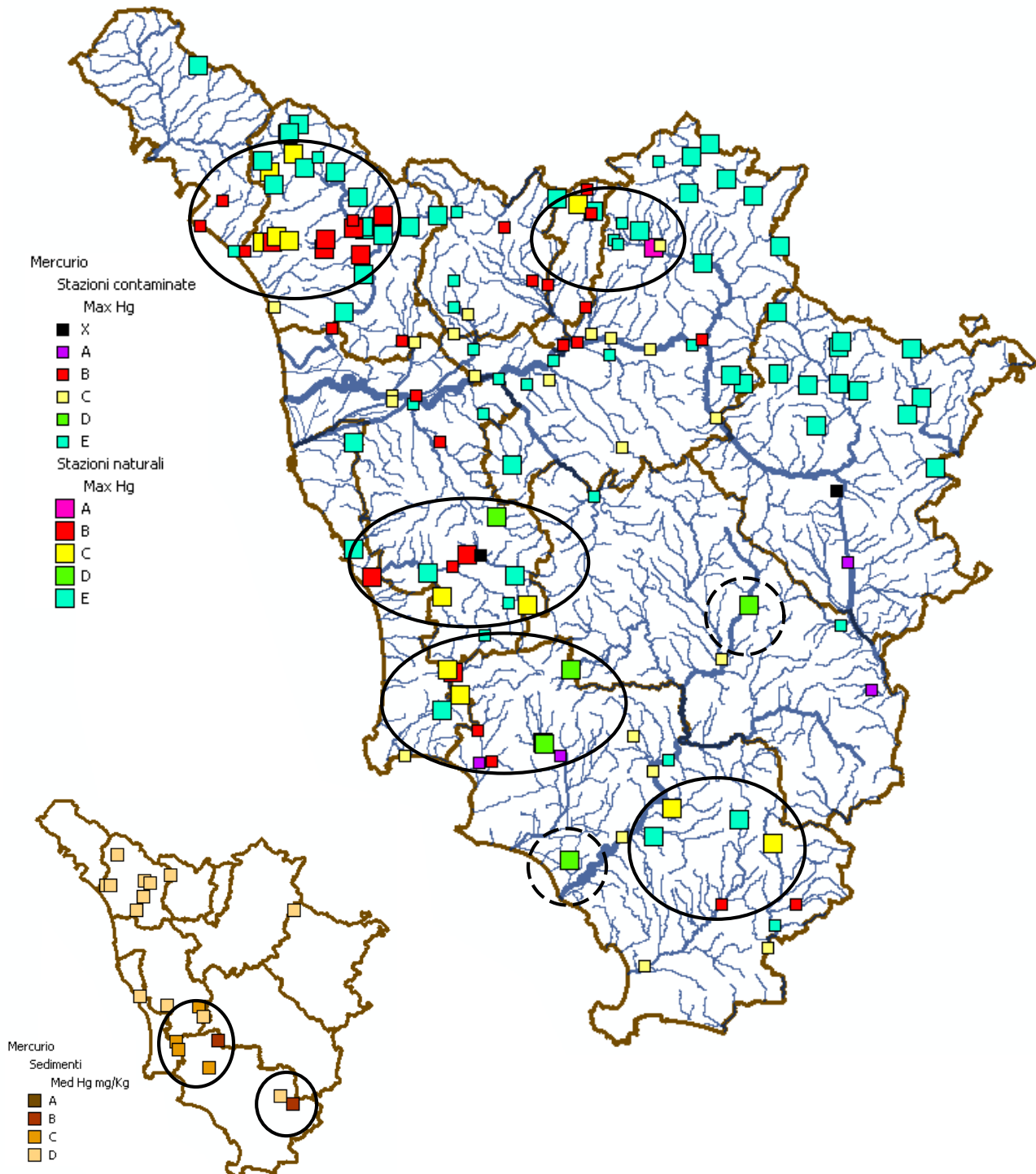


Fig. 21 – Mercurio, mappatura gruppi ed aree di supero SQA

### Area Apuane e Garfagnana

L'area apuana è sede di numerosi giacimenti a solfuri, alcuni caratteristici per il mercurio come Levigliani, Ripa e Monte Civitella Solforate,. Tra i numerosi superi delle CMA la situazione più critica è certamente quella della stazione MAS-028 Vezza (9 superi su 54 valori) di classe A e prossima ai siti minerari, seguita dalla MAS-974 Fegana (4 su 29).

Nelle vicinanze della stazione MAS-028, ulteriori superi riguardano le stazioni a monte MAS-829 Giardino, MAS-830 Cardoso ed a valle la MAS-027 Serra In questi come in altri casi appartenenti a bacini contigui come la MAS-833 Turrîte S. Rocco, MAS-832 e MAS-989 Turrîte Cava, MAS-834 Pedogna, i superi sono sporadici, sebbene l'esistenza di un'anomalia in mercurio è testimoniata da superi frequenti nei campioni non filtrati eseguiti per il monitoraggio della Vita Pesci.

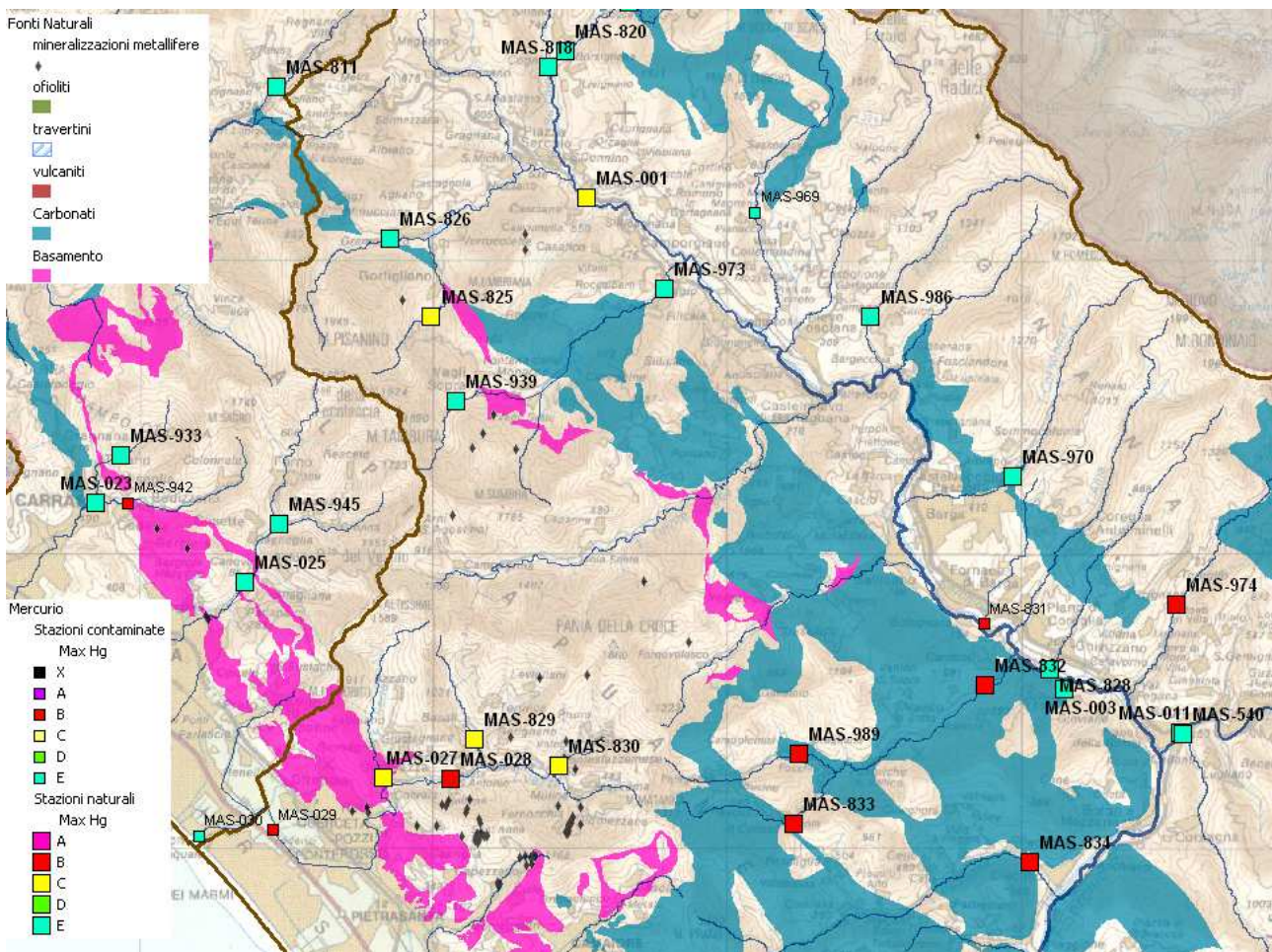


Fig. 25 - Superi di mercurio nell'area Apuane e Garfagnana (MS, LU)



Altre situazioni in bacini contigui sono quelle prossime all'area del Monte Tambura, anche questa nota per mineralizzazioni a solfuri e caratteristiche per Hg, con le stazioni MAS-001 Serchio a Camporgiano e MAS-825 Acqua Bianca.

Nell'area apuana è la stessa stazione MAS-028 ha rivelato un trend in decremento significativo delle concentrazioni di mercurio.

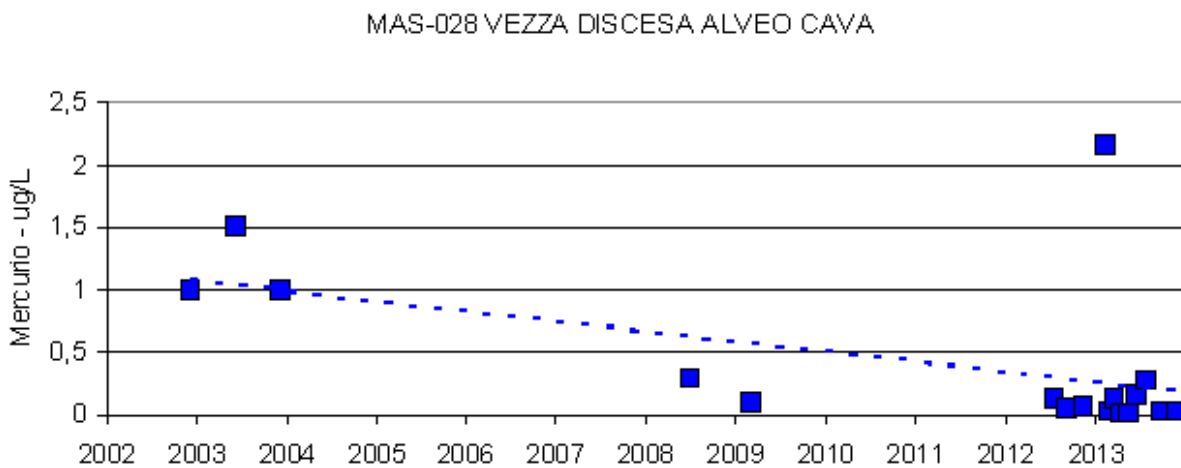


Fig. 26 - Trend in decremento del mercurio (MAS-028)

### Area Appennino del Mugello e Val Bisenzio

In questa zona non ci sono evidenti motivi geologici, la stazione MAS-120 sul Fiume Sieve a monte S.Piero a Sieve mostra, tra l'altro, un valore del tutto anomalo, il più elevato della serie con Hg = 3 µg/L (2008). Nelle prossimità è presente la stazione contaminata MAS-505 Levisone, contaminata (nonilfenolo e ftalati) con superi molto numerosi in mercurio (11 su 17).

Più dubbia la situazione isolata della MAS-2030 Carigiola monitorata da pochi anni ed i cui superi appaiono al momento confermati (due su tre).

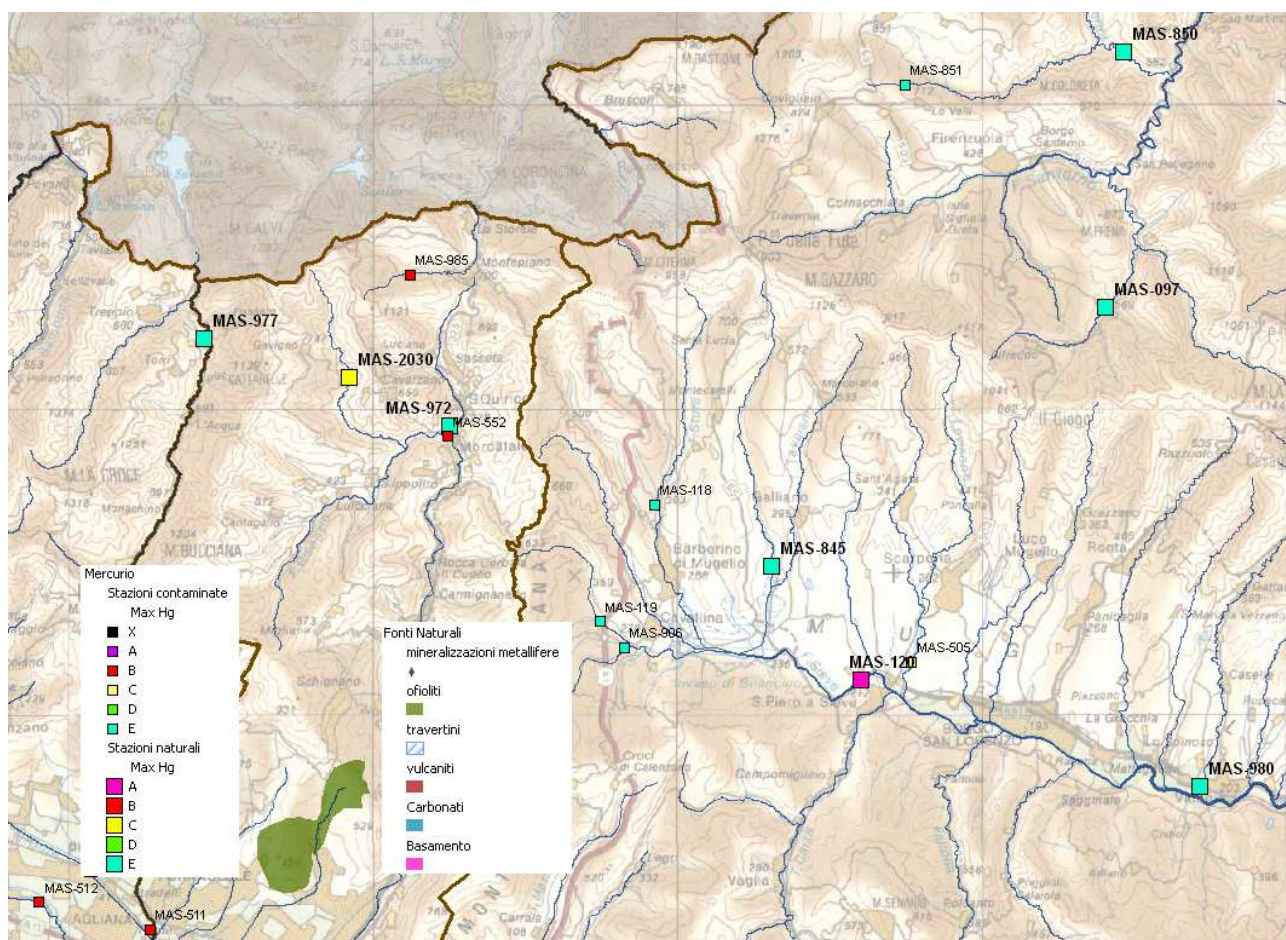


Fig. 27 - Superi di mercurio nell'area appenninica (FI, PO)

### Area Larderello

Nella zona affiorano depositi marini pliocenici e lacustri in contatto con le sottostanti ofioliti e coperture sedimentarie associate, le mineralizzazioni note della zona sono a Cu. I valori elevati riscontrati in Val di Cecina non sono direttamente correlabili alle tipiche mineralizzazioni presenti in queste zone. La presenza di superi in Hg può essere ricondotta, in alternativa, alla presenza delle vicine manifestazioni geotermiche e di termalismo.

Le stazioni MAS-076 Sterza e MAS-072 Pavone rappresentano le emergenze più caratteristiche, più dubbia l'attribuzione a fonte naturale della stazione MAS-075 con  $Hg=0.7\mu g/L$  il valore più elevato del gruppo B, in un'area molto prossima alla stazione fortemente contaminata del Botro Santa Marta di Saline di Volterra. Forse correlabile anche al vicino affioramento ofiolitifero di Monte Nero il supero della MA della stazione MAS-137 Era a S. Quirico.

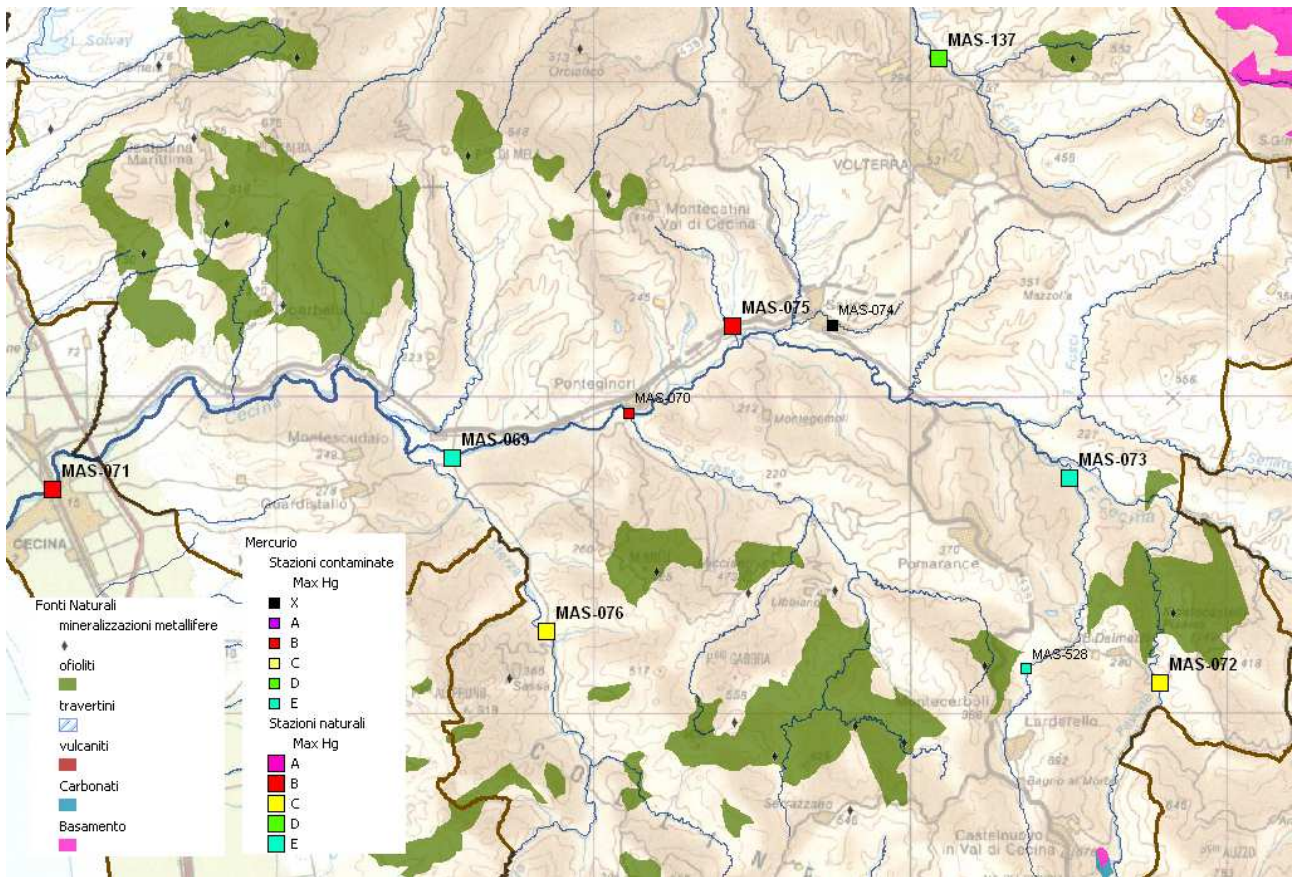
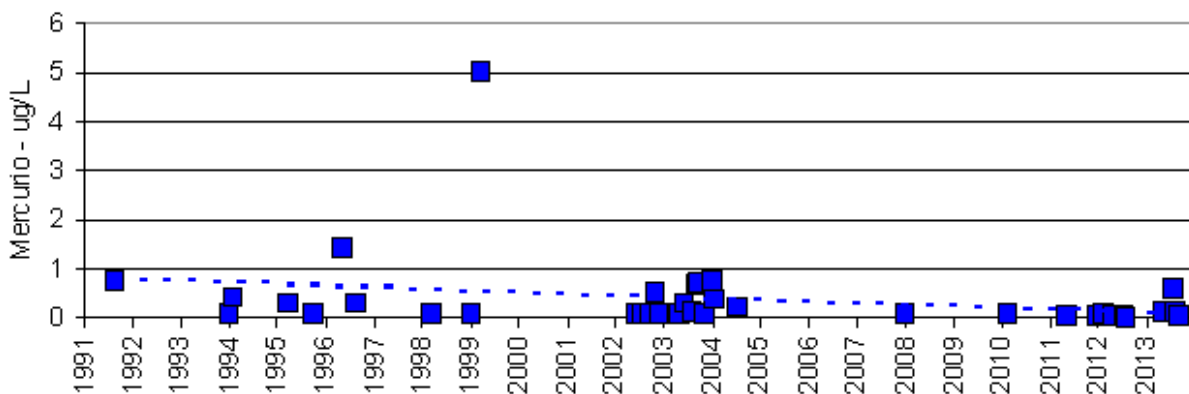


Fig. 28 - Superi di mercurio nell'area Bacino del Cecina (PI, LI)

L'analisi del trend ha rivelato per due stazioni MAS-072 e MAS-076 una significatività statistica ( $p < 0,05$ ) secondo il test di Mann Kendall, analoga al caso precedente, per un decremento delle concentrazioni. Il risultato è da ritenersi, in generale, non compatibile con una condizione di stato naturale.

MAS-072 PAVONE PONTE SAN DALMAZIO



### MAS-076 STERZA PONTE LA GABELLA

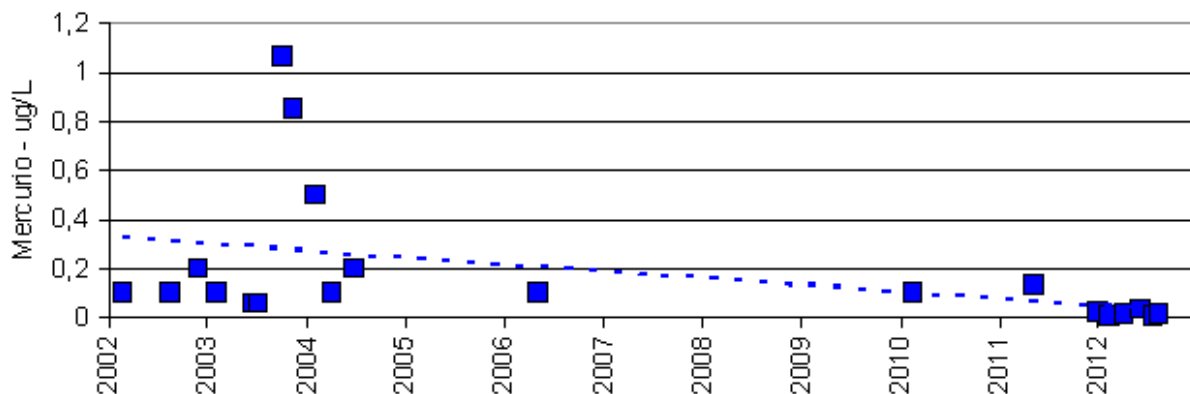


Fig. 29 – Trend in decremento di mercurio (MAS-072, MAS-076)

### Area Amiata

La stazione MAS-091 Fiora a Semproniano ricade in una zona tipo per le mineralizzazioni a Hg., così come la stazione e MAS-046 Melacciole. Si può ipotizzare un arricchimento secondario con provenienza dalle zone a mineralizzazioni a Hg dell'area M.te Aquilaia, M.te. Labro, M.te Amiata.

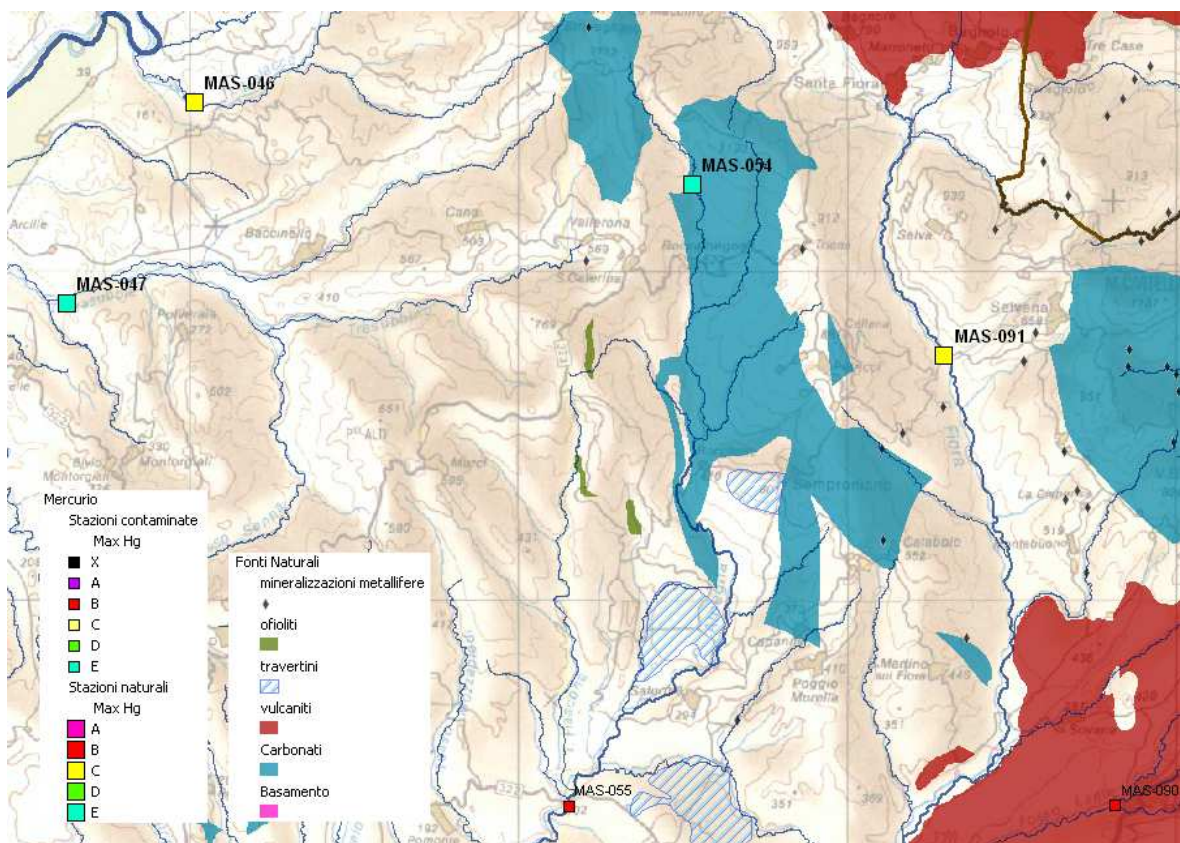


Fig. 30 - Superi di mercurio nell'area Amiata (GR)

## Area Massa Marittima

La zona che è sede di numerosi giacimenti a solfuri ha in affioramento unità Liguri (Calcari a Calpionelle e Argille a Palombini) con sottostanti rocce del Basamento, condizioni geologiche tipiche per la formazioni di mineralizzazioni a Hg.

Nella Provincia di Grosseto è presente la stazione MAS-048 Bruna a Gavorrano con Hg=0.1 µg/L. Nel bacino del Cornia nelle Province di Pisa e Livorno contenuti elevati di Hg si riscontrano nelle stazioni MAS-077 Cornia a Serraiola, MAS-081 Massera e MAS-080 Milia.

Contenuti di mercurio sensibili, almeno superiori alla SQA-MA, si segnalano in zona anche per la stazione MAS-040 Merse al Ponte SS441.

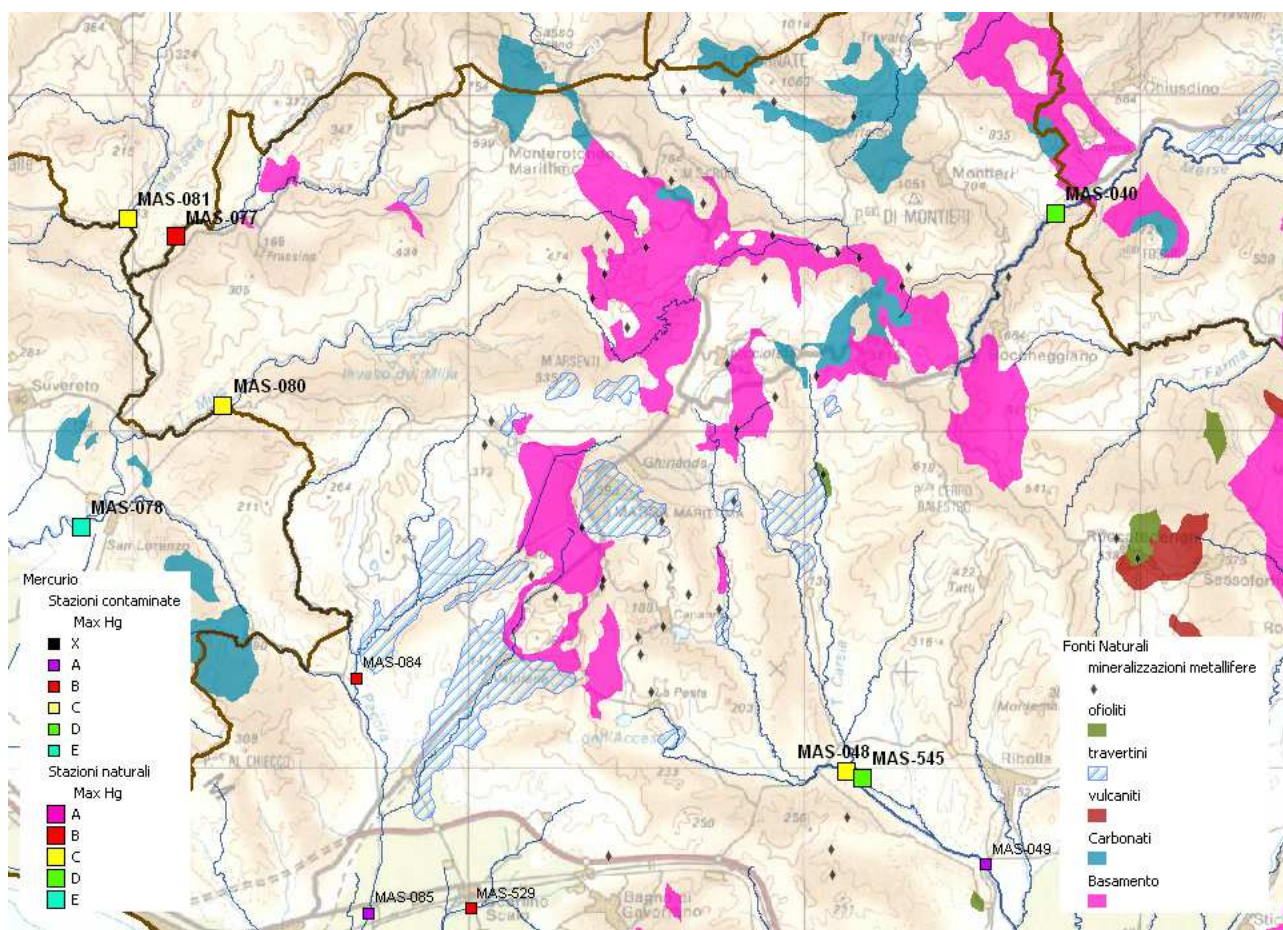


Fig. 31 - Superi di mercurio nell'area Massa Marittima (PI, LI, GR)

Per le stazioni MAS-048, MAS-077 e MAS-081 l'analisi del trend ha rivelato tuttavia una significatività statistica ( $p < 0,05$ ) secondo il test di Mann Kendalla in tutti e tre i casi per un

decremento delle concentrazioni. Risultato, come visto, ritenuto non compatibile con una condizione di stato naturale.

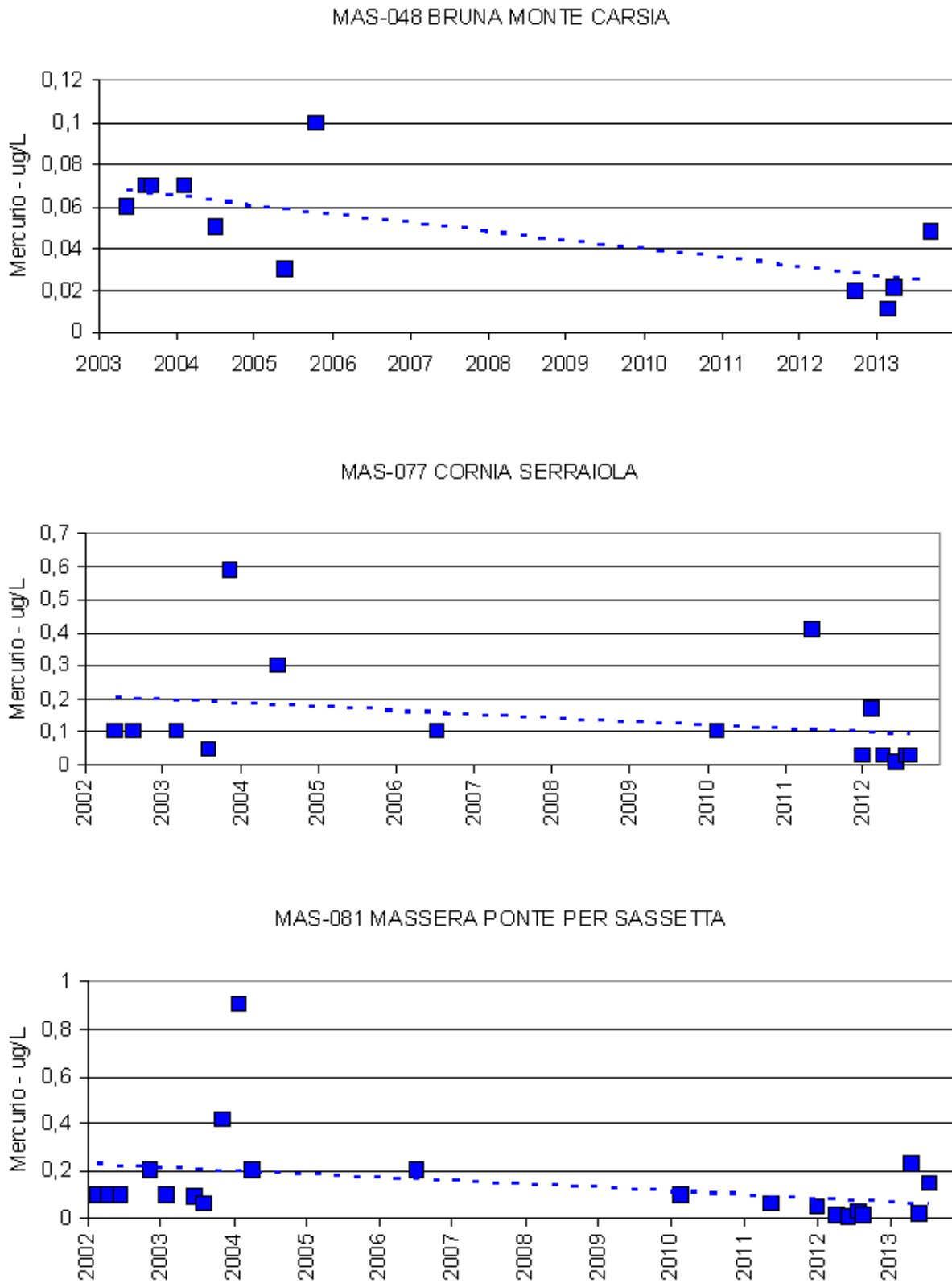


Fig. 32 – Trend in decremento del mercurio (MAS-048, MAS-077, MAS-081)

Altri superi puntuali sono rappresentati dalla stazione MAS-031 Ombrone senese, in decremento significativo, ma tuttavia basato su di un numero limitato di valori e dalla stazione MAS-548 Emissario di San Rocco nella pianura di Grosseto a valle di una zona antropizzata e interessata da attività paleoindustriali.

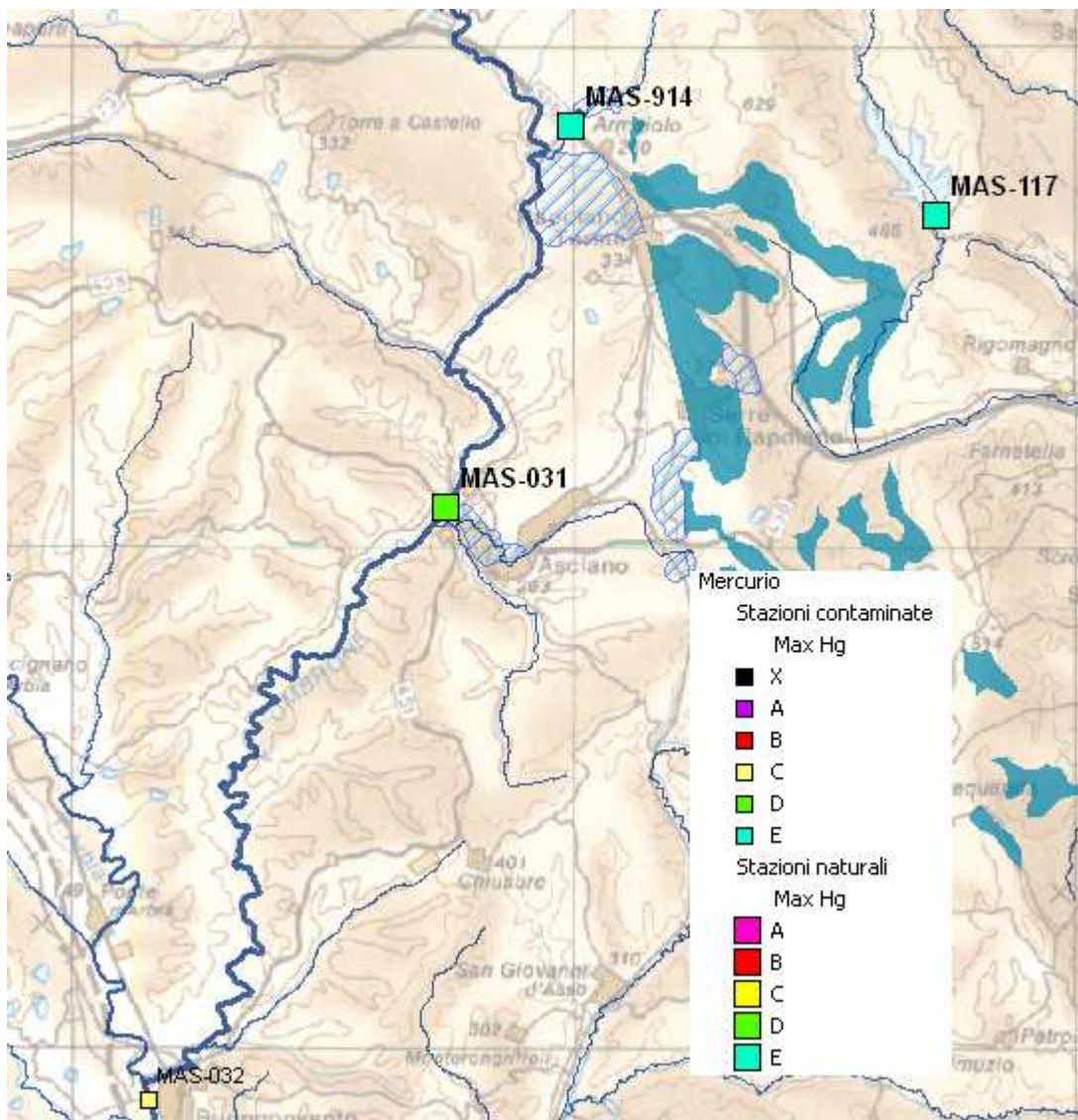


Fig. 33 – Supero di mercurio su Ombrone Senese (SI)

MAS-031 OMBRONE PONTE MONTE DLE GARBO

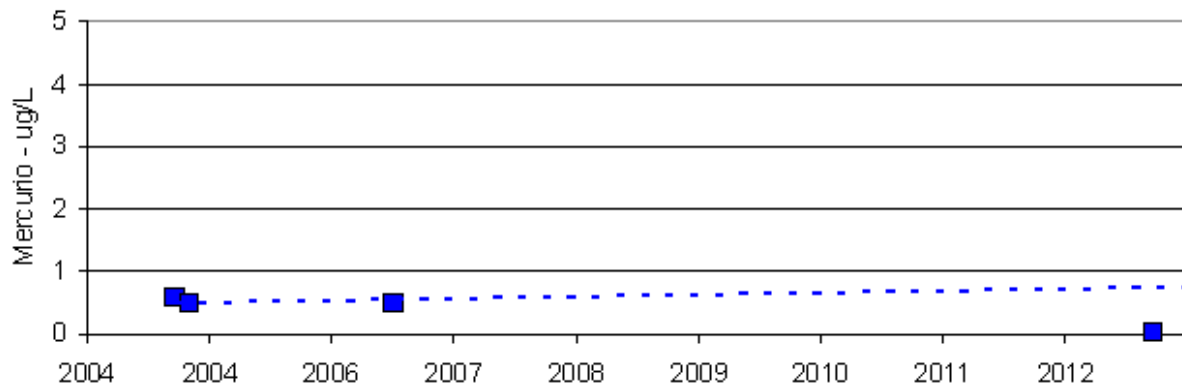


Fig. 34 – Trend in decremento del mercurio (MAS-031)

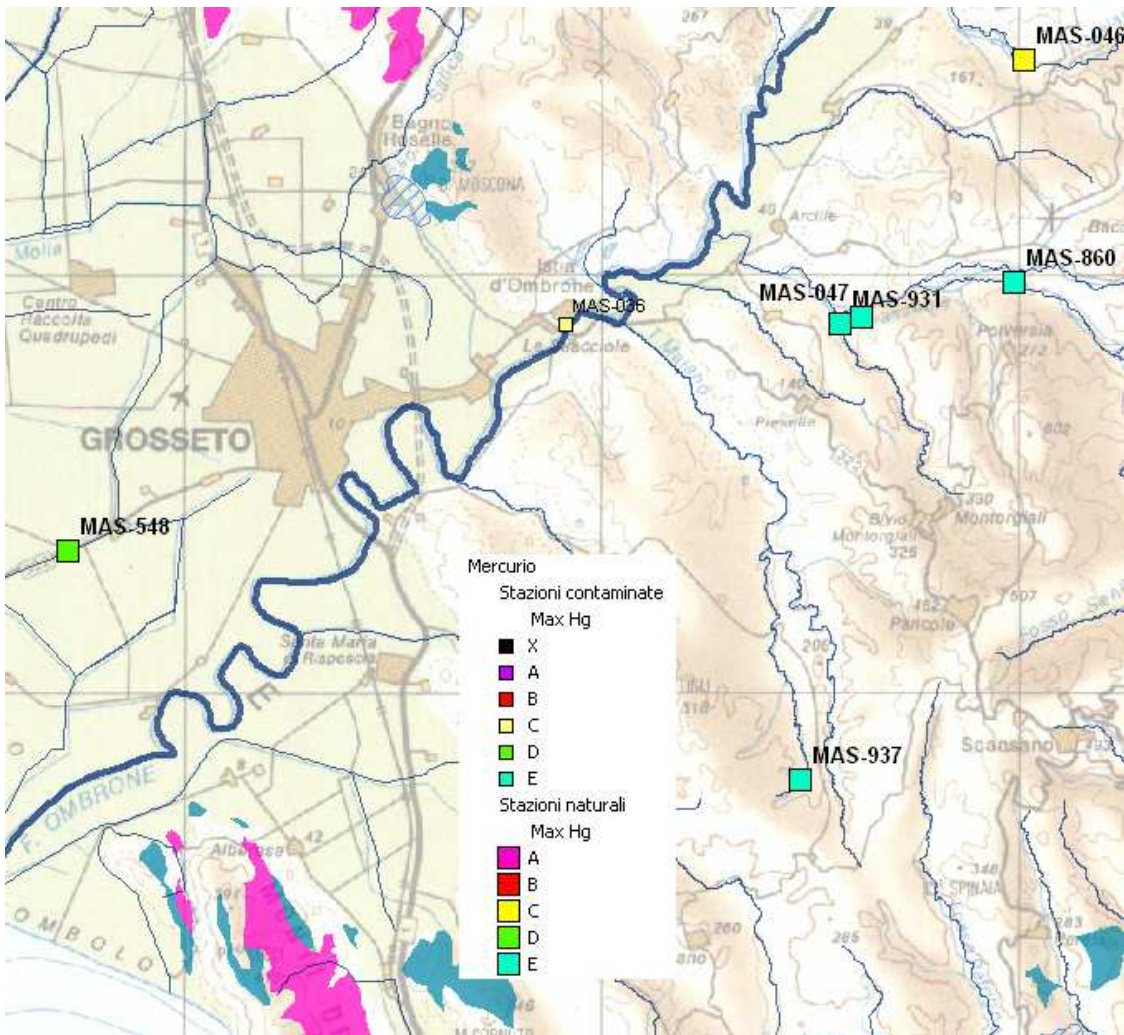


Fig. 35 – Supero di mercurio su Emissario San Rocco (GR)



Allo stato attuale delle conoscenze si propone, pertanto, di assegnare per 15 delle 27 stazioni inizialmente selezionate, i seguenti VFN di **mercurio**:

1. VFN pari a **0,63 µg/L** superiore allo SQA-CMA e corrispondente al 95° percentile del **gruppo B**, per le seguenti stazioni:

- MAS-027 Serra; MAS-833 Turrite S. Rocco, MAS-832 e MAS-989 Turrite Cava; MAS-834 Pedogna; MAS-974 Fegana (mineralizzazioni apuane)

2. VFN pari a **0,138 µg/L** superiore allo SQA-MA e corrispondente al 95° percentile del **gruppo C** per le stazioni:

- MAS-046 Melacciole e MAS-091 Fiora a Semproniano (area amiata)
- MAS-080 Milia e MAS-048 Bruna a Gavorrano (area colline metallifere)
- MAS-829 Giardino e MAS-830 Cardoso, MAS-825 Acqua Bianca e MAS-001 Serchio a Camporgiano (area apuana)

3. VFN pari a **0,040 µg/L** superiore allo SQA-MA e corrispondente al 95° percentile del **gruppo D** per le stazioni:

- MAS-040 Merse al ponte SS441.

### 6.3 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.

Come costituente principale è presente in alcuni minerali solfuri e arseniuri come NiAs, NiAsS. In tracce è in molti minerali ferro-magnesiaci olivina, pirosseni, anfiboli e granato, come vicariante di ferro e magnesio e in alcuni solfuri (pirite, calcopirite). E' presente anche negli idrossidi di ferro e manganese e nei minerali argillosi. Nei suoli si trova una marcata anomalia geochemica in Liguria legata alla presenza di rocce ofiolitiche e ultramafiche (2690 mg/Kg); anche nei sedimenti fluviali dell'Appennino Settentrionale si hanno anomalie > 247 mg/Kg, e nei sedimenti di piana alluvionale > 62 mg/Kg. Per le acque superficiali i valori massimi sono stati rilevati in Piemonte (15,9 µg/L).

Da studi sulla determinazione dei valori di fondo del metallo per le acque superficiali toscane attribuiti sulla base di classi litologiche risulta un valore di 12.17 µg/L per i depositi quaternari, 7.2 µg/L per i carbonati, 5.05 µg/L per i travertini, 9.18 µg/L per le ofioliti e 1.76 µg/L per le rocce ignee acide.

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

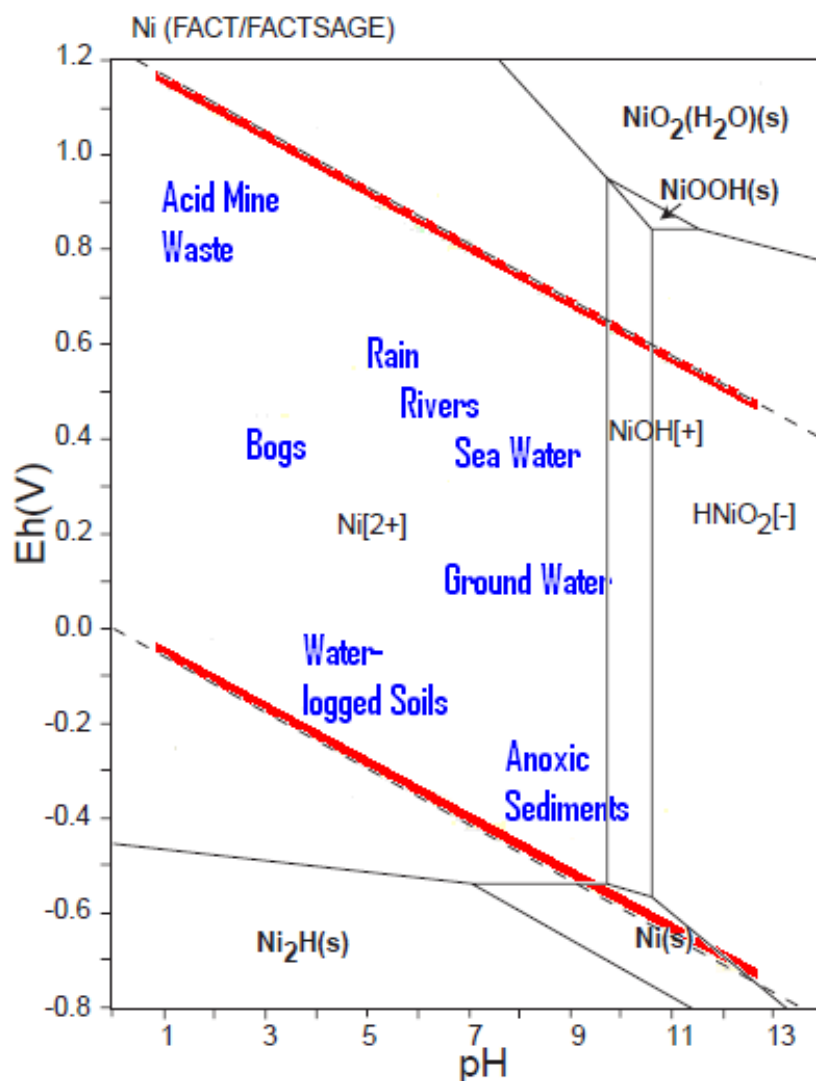


Figura 36 - Diagramma Eh-pH Sistema Ni – H -O (FACT, Bale et alii 2002)

La stabilità nelle soluzioni acquose lo rende in grado di migrare per lunghe distanze l'unica limitazione è data dalla tendenza a 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.

<i>NICKEL</i>		
		<i>mg/kg</i>
<b>Rocce</b>	<b>Crosta profonda</b>	56
	<b>Crosta superficiale</b>	18.6
	<b>Rocce sialiche</b>	5
	<b>Rocce ultramafiche</b>	2000
	<b>Argille</b>	70
	<b>Arenarie</b>	2
	<b>Calcari</b>	5
<b>Suoli</b>	<b>Variabilità naturale</b>	0.2-2400
	<b>Media</b>	20
	<b>Media europea</b>	18 <i>topsoil</i> 21.8 <i>subsoil</i>
<b>Sedimenti fluviali</b>	<b>Toscana (ForeGS) XRF</b>	32-105
	<b>ICP-AES /ar</b>	21-138
		<i>µg/L</i>
<b>Acque</b>	<b>Fluviali Toscana (ForeGS)</b>	1-3
	<b>Acque fluviali media</b>	1.35
	<b>Acque fluviali variabilità</b>	1-10
	<b>Acque superficiali (a contatto con ofioliti)</b>	10.39-15.9

*Tab. 9*

Nella figura che segue, è riportato il diagramma delle frequenze cumulate in scala di probabilità normale con le suddivisioni derivate dal metodo di Sinclair (1976), si riconoscono cinque gruppi A, B, C, D, E.

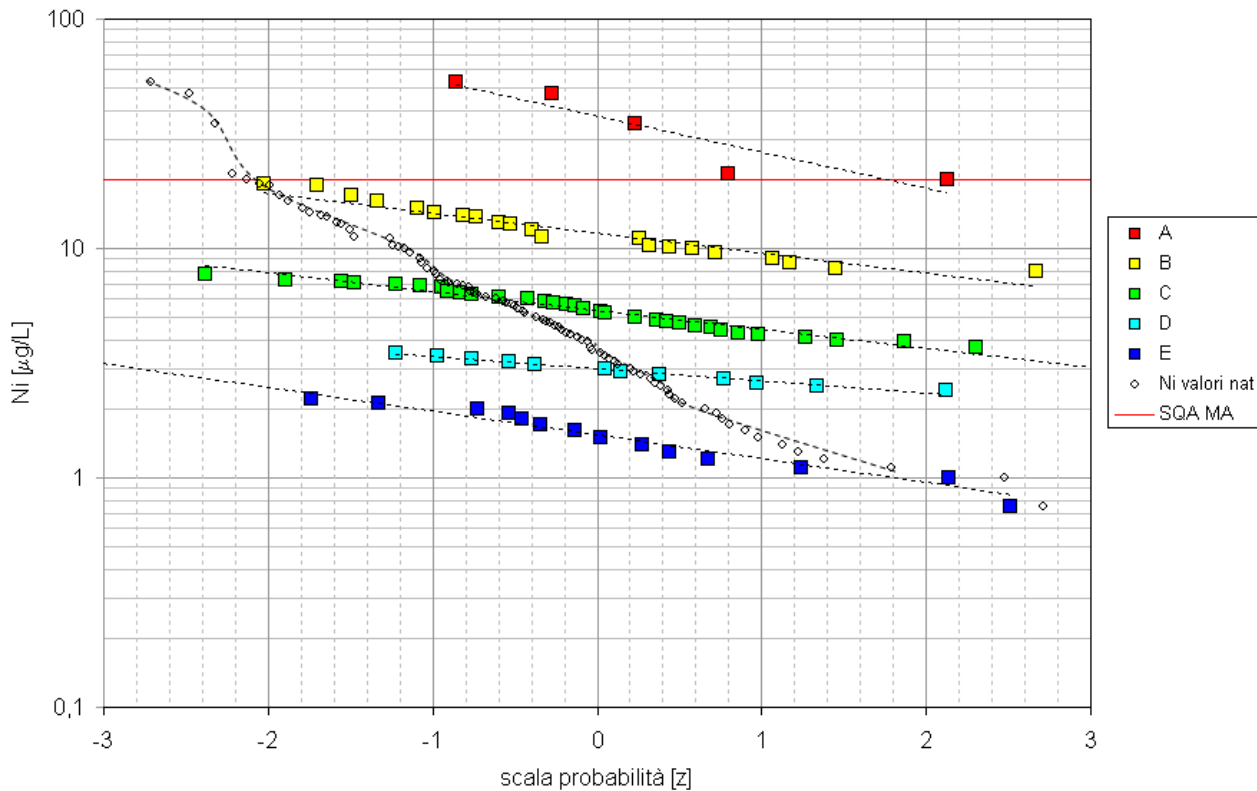


Fig. 37 – Nichel, diagramma di Sinclair

I VF riscontrati per i gruppi individuati mostrano nel caso del gruppo A un VF molto superiore a quelli noti in letteratura per le acque superficiali anche interessate da affioramenti ofiolitici (valore massimo Ni= 16µg/L), invece il VF riferito al gruppo B è confrontabile con tale valore. La presenza di valori elevati di Nichel nei depositi quaternari rilevata in alcuni studi fa pensare a un meccanismo di arricchimento secondario.

Gruppo	NumObs	Min	Max	Avg	Med	Var	SD	MAD/0.675	Skew	Kurt	CV	Distrib	VF
<b>A</b>	5	20	53	35,22	35	221,5	14,88	20,61	0,116	-2,583	0,423	norm	<b>59,7</b>
<b>B</b>	43	8	19	11,53	11	7,783	2,79	2,965	1,018	0,694	0,242	lognorm	<b>16,34</b>
<b>C</b>	98	3,6	7,7	5,382	5,3	1,155	1,075	1,186	0,252	-1,047	0,2	lognorm	<b>7,34</b>
<b>D</b>	53	2,4	3,5	2,949	3	1,17E-01	0,342	0,445	0,103	-1,06	0,116	norm	<b>3,511</b>
<b>E</b>	99	0,75	2,3	1,531	1,5	1,57E-01	0,396	0,593	0,18	-1,259	0,259	np	<b>2,11</b>

Tab. 10 – Nichel, statistiche dei gruppi

La tabella seguente riporta i valori massimi delle stazioni del gruppo A con VF superiore al VS per il Nichel pari a 20 µg/L.

Stazione		Corpo Idrico	Provincia - Comune		Periodo	Dati	pH	°F	Max_Ni - ug/L
MAS-150	TORA - PONTE MEDICEO	TORRENTE TORA	LI	COLLESALVETTI	2007 - 2012	26	7,8	475	53
MAS-046	MELACCE - SP 17 VOLTINA PER CINIGIANO	TORRENTE MELACCE	GR	CAMPAGNATICO	2003 - 2012	74	8	416	47
MAS-069	CECINA - MONTE CONFLUENZA POSSERA	FIUME CECINA MEDIO	PI	GUARDISTALLO	2007 - 2009	11	8,3	330	21,1
MAS-071	CECINA - PONTE SS1 AURELIA	FIUME CECINA VALLE	LI	CECINA	2007 - 2012	22	7,93	478	20

Tab. 11 – Nichel, superi con valori massimi

Lo studio delle frequenze dei tenori in nichel dei sedimenti delle stazioni naturali, dove disponibili, pone in evidenza cinque gruppi, nel solo caso del gruppo A superiore alla Concentrazione Massima Ammissibile per i Siti Contaminati del DLgs 152/06 di colonna A (verde pubblico).

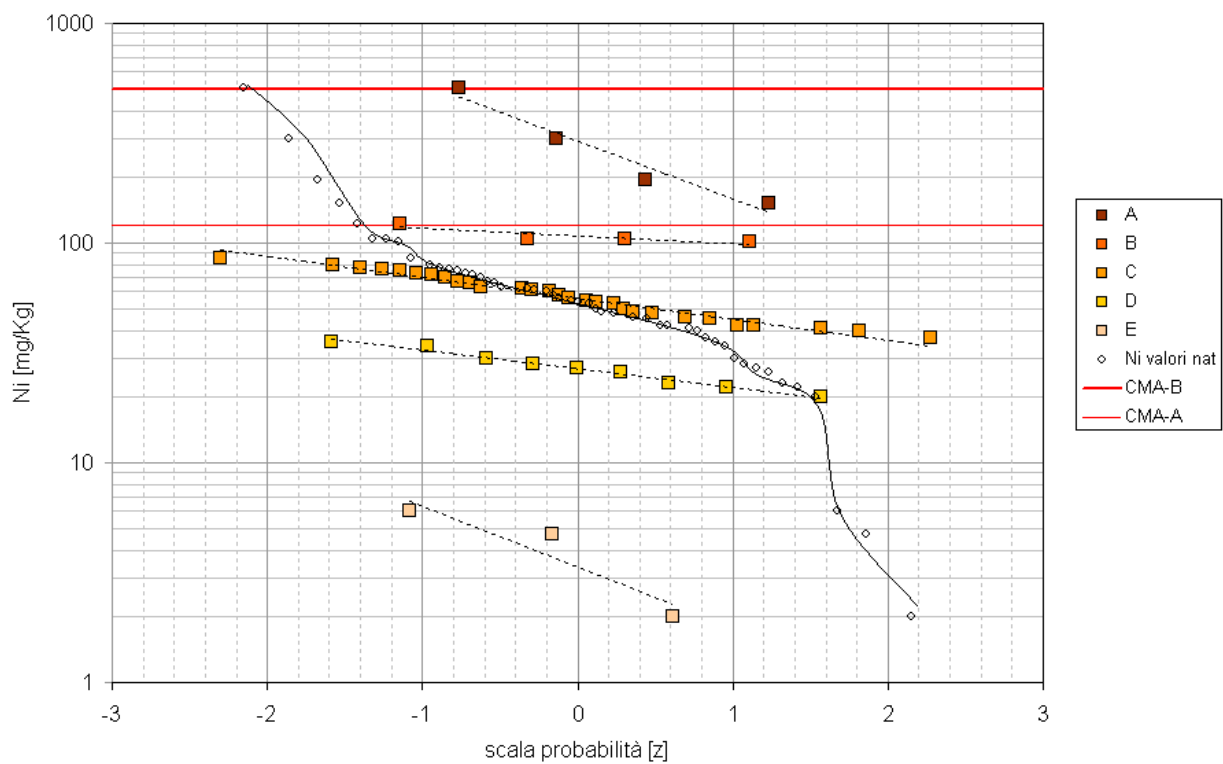


Fig. 38 – Nichel sedimenti, Diagramma di Sinclair

Gruppo	NumObs	Min	Max	Avg	Med	Var	SD	MAD/0.675	Skew	Kurt	CV	Distrib	VF
A	4	152	506	288,3	247,5	24938	157,9	109,7	1,183	0,803	0,548	N/A	506
B	4	101	122,6	108,2	104,5	95,69	9,782	2,965	1,815	3,467	0,0904	N/A	122,6
C	43	37,2	85,5	56,93	55	1,69E+02	12,99	13,34	0,435	-0,811	0,228	lognorm	80,53
D	10	0,05	35,6	24,53	26,3	9,88E+01	9,941	5,93	-1,745	4,229	0,405	norm	40,88
E	3	2	6	4,233	4,7	4,163	2,04	1,927	-0,975	N/A	0,482	N/A	6

*Tab. 12 – Nichel sedimenti, statistiche dei gruppi*

La distribuzione territoriale delle stazioni naturali e contaminate con relativa attribuzione del gruppo secondo il valore massimo è riportata nella mappa che segue. Si commentano questi dati valutandone nel dettaglio la distribuzione territoriale, l'andamento nel tempo e, possibilmente, interpretandoli alla luce delle informazioni geochimiche disponibili.

I superamenti del gruppo A si concentrano in due aree:

- Province di Pisa e Livorno - area bacino del Cecina
- Provincia di Grosseto - area di Massa Marittima
- Provincia di Grosseto - area di Amiata

Ulteriori casi isolati sono presenti nelle Province di Pisa (MAS-150 Tora) e Grosseto (MAS-046 Melacciole).

La distribuzione geografica dei gruppi nei sedimenti conferma i valori elevati nell'area Bacino del Cecina.

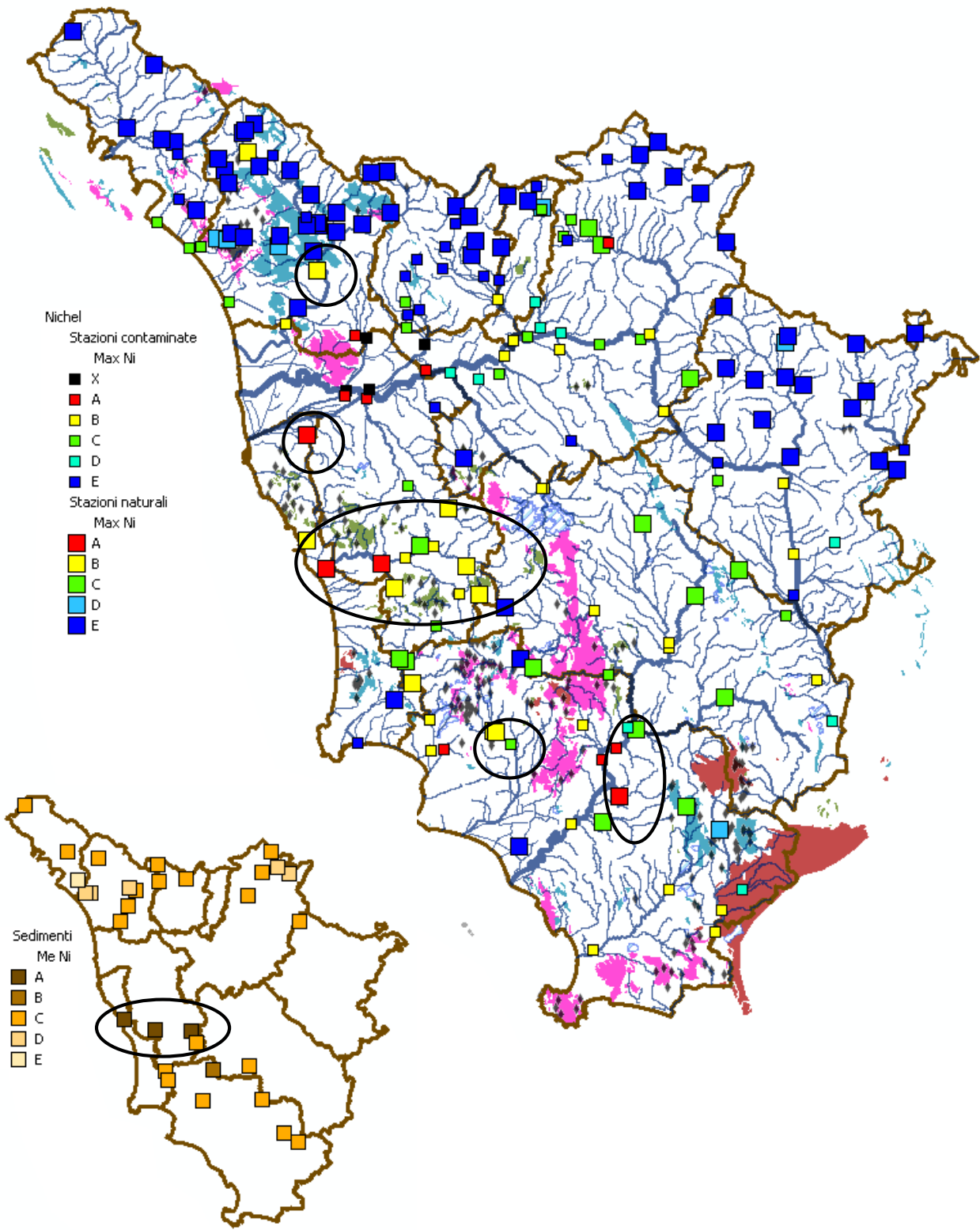


Fig. 39 – Gruppi nichel ed aree di supero SQA



## Area Bacino del Cecina

Nel Bacino del Cecina sono presenti due stazioni che mostrano dei superamenti, si tratta della MAS-071 Cecina Valle (LI) con  $Ni=20 \mu\text{g/L}$  e MAS-069 sul F. Cecina (PI)  $Ni=21.1 \mu\text{g/L}$ . Il bacino del F. Cecina si estende a nord nella zona degli affioramenti ofiolitici ed è considerata una zona tipo per il Ni dovuta alla presenza di estesi affioramenti di rocce ofiolitiche, alle due stazioni si affiancano, infatti, ben 5 stazioni del gruppo B e due del gruppo C.

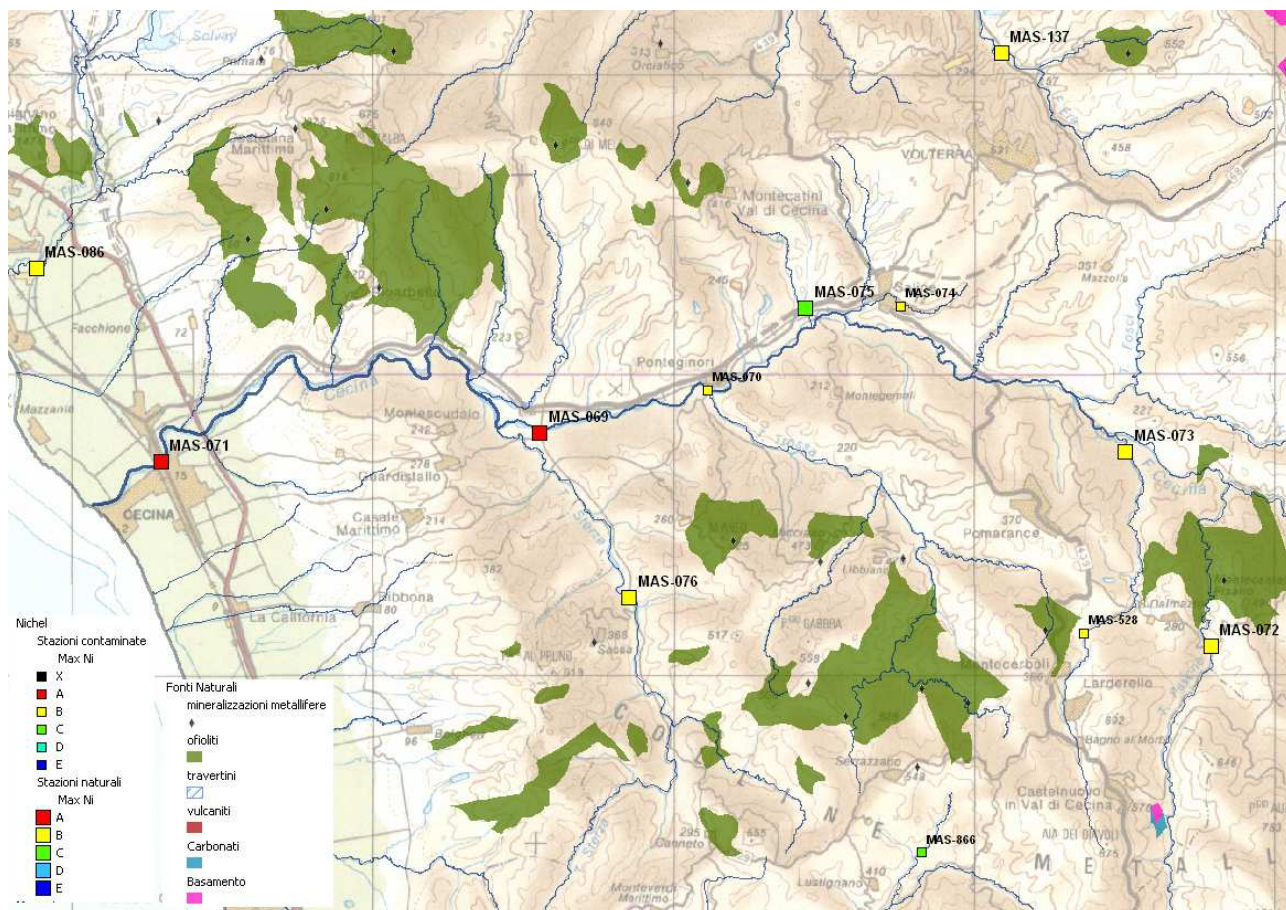


Fig. 40 – Superi di nichel nell'area Bacino del Cecina (PI, LI)

## Area Amiata

Nella provincia di Grosseto è presente un solo superamento riferito alla stazione MAS\_046 Melacciole Ni=47 µg/L (2004) accompagnato dalle vicine stazioni naturali MAS-054 Albegna al Molino di Santa Caterina e MAS-047 Trasubbie con contenuti intremedi. Per questa stazione, già indicata per valori di fondo elevati di cadmio e mercurio, l'origine dell'anomalia potrebbe ancora essere quella dei giacimenti amiatini a solfuri del Monte Aquilia Punta Rossa casa Landi e Roccalbegna Vallerona.

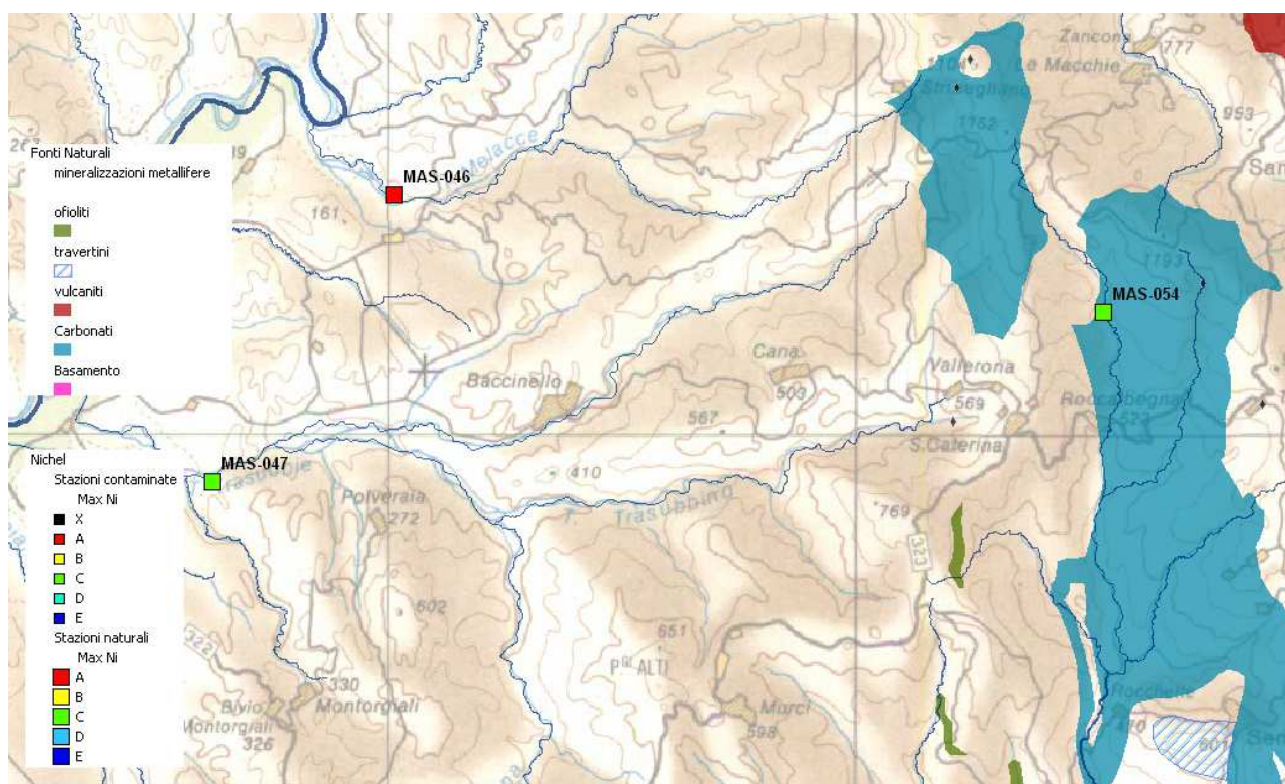


Fig. 42 – Supero di nichel nell'area Amiata (GR)

La stazione MAS\_150 sul Torrente Tora (LI) presenta due valori Ni=53 µg/L (2008) e 35 µg/L (2007). Si tratta di un affluente in sinistra dell'Arno che estende il proprio bacino sui terreni pliocenici a monte dei quali si trovano gli affioramenti ofiolitici della zona del Gabbro.

Dati geochemici sui depositi pliocenici, suoli e sedimenti fluviali possono in questo caso confermare una correlazione con le rocce ofiolitiche.

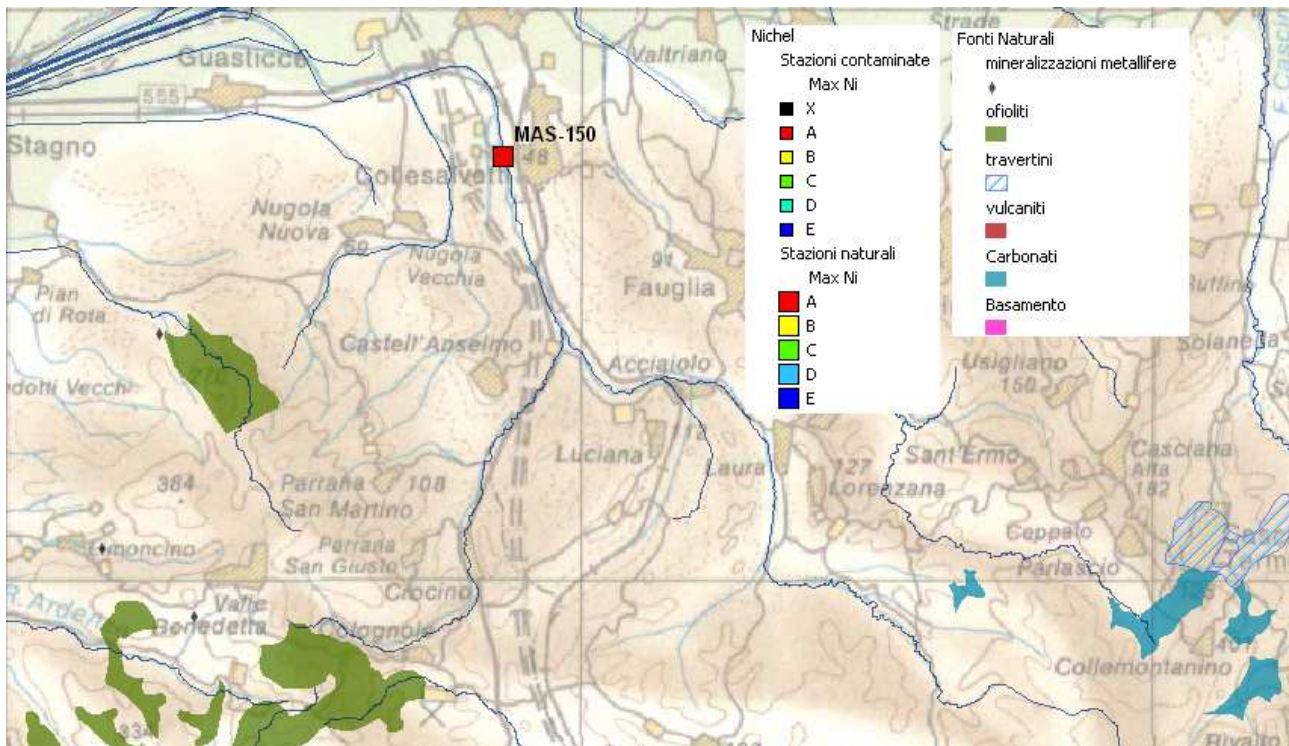



Fig. 44 – Supero di nichel sul Torrente Tora (PI)

Allo stato attuale delle conoscenze si propone, pertanto, di assegnare per le quattro stazioni inizialmente selezionate i seguenti VFN di **nichel**:

 **VFN** pari a **60 µg/L** superiore allo SQA-MA e corrispondente al 95° percentile del **gruppo A**, per le stazioni:

- MAS-071 e MAS-069 Cecina (area bacino del Cecina)
- MAS-046 Melacciole (area Amiata)
- MAS-150 Tora

## 6.4 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  $PbSO_4$ .

E' presente in tracce come vicariante di K e Ca in feldspati, plagioclasti, miche e apatite. Sono segnalati arricchimenti in Pb nelle rocce carbonatiche della Toscana meridionale connesso probabilmente all'ambiente di sedimentazione. Nel suolo è presente un elevato contenuto nella Toscana meridionale ( $>138$  mg/Kg). Sono segnalate nel nord Italia differenze tra i valori più elevati riscontrati nel topsoil e quelli del subsoil, motivati con la presenza di contaminazione antropica. Il sud della Toscana è tra le aree che mostrano i contenuti più elevati.

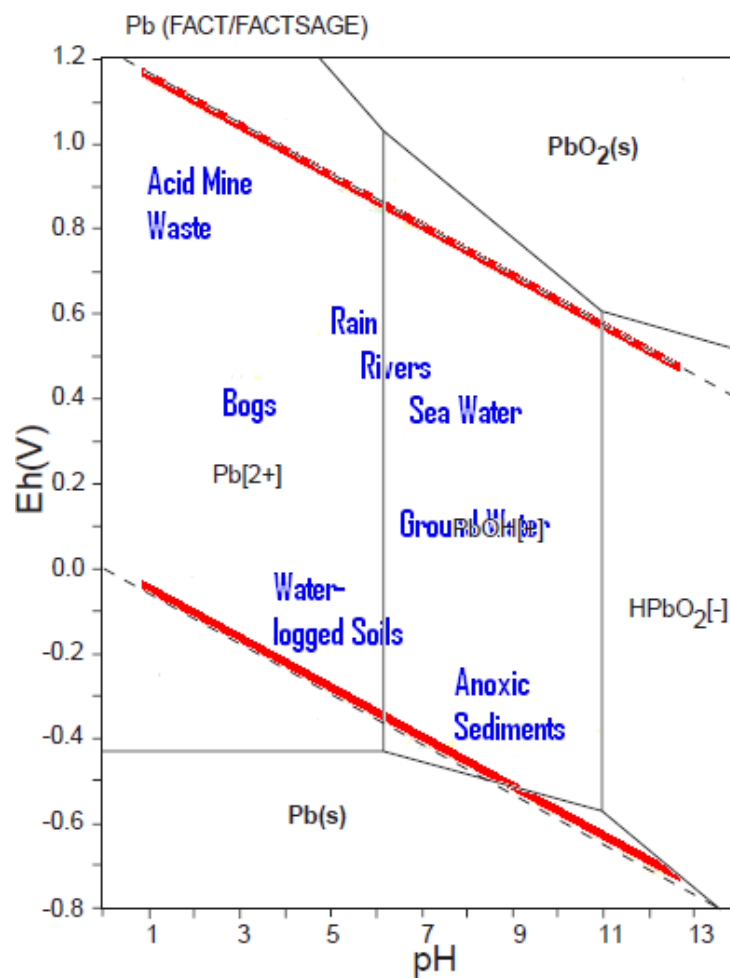


Figura 45 - Diagramma Eh-pH Sistema Pb – H -O (FACT, Bale et alii 2002)

Il Piombo si concentra nelle rocce magmatiche acide e nei sedimenti argillosi, dove si trovano concentrazioni da dieci a quaranta ppm. Da studi sulla determinazione dei valori di fondo del metallo per le acque superficiali toscane attribuiti sulla base di classi litologiche risulta un VF 3.5 per i depositi pliocenici, 2.42 per i carbonati, 2.1 per le ofioliti e 3.0 per le rocce ignee .

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<sup>+</sup>) e il calcio (Ca<sup>2+</sup>) ed a formare carbonati, essere adsorbito da minerali argillosi e ossidi idrati di Fe e Mn.

<b>PIOMBO</b>		
		<i>mg/kg</i>
<b>Rocce</b>	<b>Crosta profonda</b>	<i>14.8</i>
	<b>Crosta superficiale</b>	<i>17</i>
	<b>Rocce sialiche</b>	<i>20</i>
	<b>Rocce ultramafiche</b>	<i>4-1</i>
	<b>Argille</b>	<i>22</i>
	<b>Arenarie</b>	<i>&lt;10</i>
	<b>Calcari</b>	<i>&lt;10</i>
<b>Suoli</b>	<b>Variabilità naturale</b>	<i>2.55-204</i>
	<b>Media</b>	<i>32</i>
	<b>Media europea</b>	<i>22.6 topsoil 17.2 subsoil</i>
	<b>Toscana (ForeGS)</b>	<i>&gt;138 sud</i>
<b>Sedimenti fluviali</b>	<b>Toscana (ForeGS) XRF</b>	<i>1-31</i>
	<b>ICP-AES /ar</b>	<i>1-53</i>
		<i>µg/L</i>
<b>Acque</b>	<b>Toscana (ForeGS)</b>	<i>0.10-0.53sud 0.25-0.63 nord</i>
	<b>Acque fluviali media</b>	<i>3</i>
	<b>Acque fluviali variabilità</b>	<i>&lt;0.1-10</i>

*Tab. 13 – Piombo, dati di letteratura*

Nella figura che segue, è riportato il diagramma delle frequenze cumulate in scala di probabilità normale con le suddivisioni derivate dal metodo di Sinclair (1976), si riconoscono quattro gruppi A, B, C, D

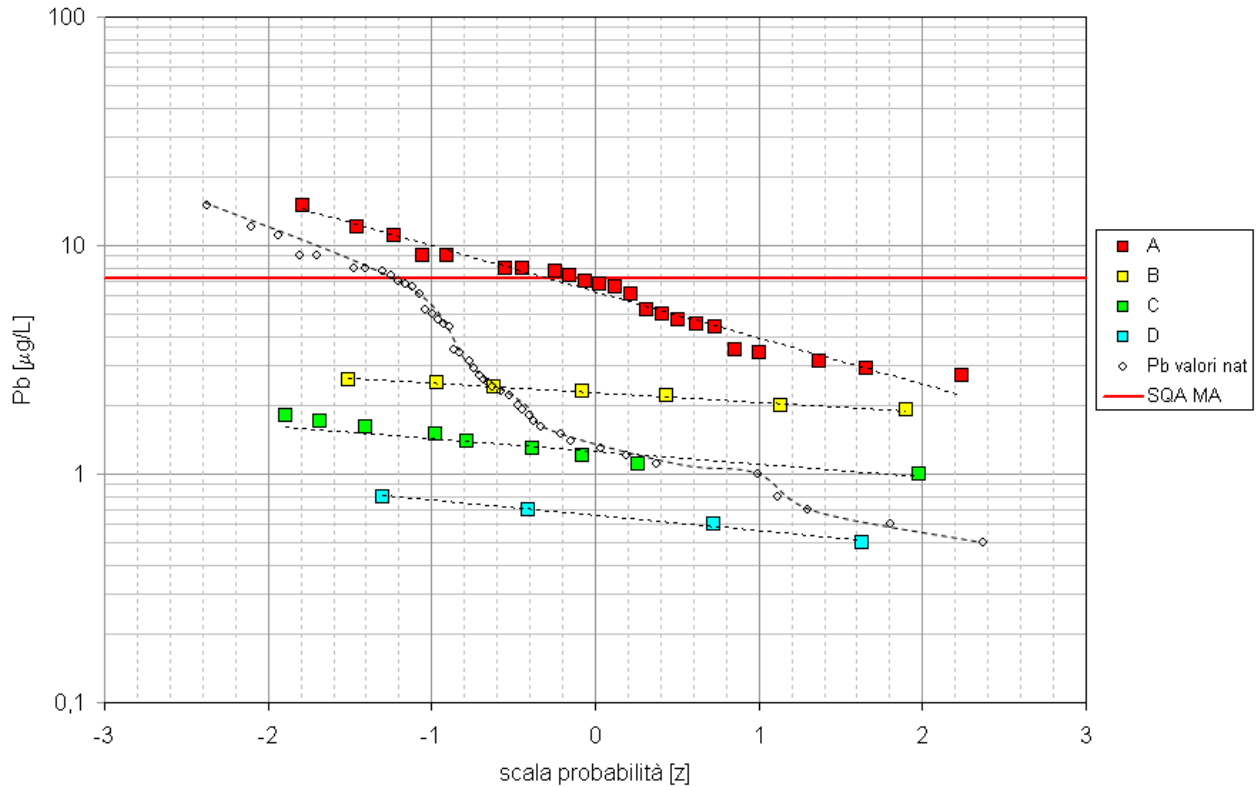


Fig. 46 – Piombo, diagramma di Sinclair

Il solo gruppo A è critico nei riguardi dello SQA-MA

Gruppo	NumObs	Min	Max	Avg	Mdn	Var	SD	MAD/0.675	Skew	Kurt	CV	distrib	VF
<b>A</b>	27	2,7	15	6,659	6,8	8,95	2,992	3,113	0,846	0,941	0,449	norm	<b>11,58</b>
<b>B</b>	10	1,9	2,6	2,24	2,25	0,0516	0,227	0,297	0,0199	-0,886	0,101	norm	<b>2,613</b>
<b>C</b>	58	1	1,8	1,203	1,1	0,0509	0,226	0,148	1,011	0,195	0,187	np	<b>1,615</b>
<b>D</b>	17	0,5	0,8	0,641	0,6	1,01E-02	0,1	0,148	0,273	-0,813	0,157	np	<b>0,8</b>

Tab.14 – Piombo, statistiche dei gruppi

La tabella seguente riporta le stazioni appartenenti al gruppo A.

STAZIONE_ID		CORPO_IDRICO_NOME	PROVINCIA		Periodo	Dati	pH	Durezza °F	Max_Pb - ug/L
MAS-150	TORA - PONTE MEDICEO	TORRENTE TORA	LI	COLLESALVETTI	2007 - 2012	26	7,8	475	15
MAS-077	CORNIA - SERRAIOLA	FIUME CORNIA MONTE	GR	MONTEROTONDO MARITTIMO	2007 - 2012	22	7,9	312	12
MAS-004	SERCHIO - PIAGGIONE	FIUME SERCHIO MEDIO INFERIORE	LU	LUCCA	2008 - 2010	17	7,8	303	9,1
MAS-136	EGOLA - PRESA DI RODILOSSO LATINO	TORRENTE EGOLA MONTE	FI	MONTAIONE	2007 - 2012	21	8,2	310	9
MAS-086	FINE - GUADO POLVERONI	FIUME FINE VALLE	LI	ROSIGNANO MARITTIMO	2007 - 2012	26	7,95	726	8
MAS-072	PAVONE - PONTE SAN DALMAZIO	TORRENTE PAVONE	PI	POMARANCE	2007 - 2012	25	7,8	277	8
MAS-080	MILIA - PONTE AD ARCHI	TORRENTE MILIA VALLE	GR	MONTEROTONDO MARITTIMO	2004 - 2012	36	8	262	7,9
MAS-046	MELACCE - SP 17 VOLTINA PER CINIGIANO	TORRENTE MELACCE	GR	CAMPAGNATICO	2003 - 2012	74	8	416	7,7
MAS-054	ALBEGNA - MOLINO PER SANTA CATERINA	FIUME ALBEGNA MONTE	GR	ROCCALBEGNA	2003 - 2012	46	8	201	7
MAS-031	OMBRONE - MONTE PONTE DEL GARBO	FIUME OMBRONE SENESE	SI	ASCIANO	2008 - 2012	9	7,9	670	6,8
MAS-048	BRUNA - MONTE TORRENTE CARSA LOC. CASTEANI	FIUME BRUNA MONTE	GR	GAVORRANO	2003 - 2012	72	7,8	1433	6,1
MAS-091	FIORA - SP. 119 CELLENA SELVENA K. 5.5	FIUME FIORA	GR	SEMPRONIANO	2003 - 2010	63	7,98	227	5,2
MAS-078	CORNIA VIVALDA	FIUME CORNIA MEDIO	LI	SUVERETO	2010 - 2012	14	7,86	305	3,4
MAS-120	SIEVE - MONTE DI SAN PIERO	FIUME SIEVE MEDIO	FI	SAN PIERO A SIEVE	2007 - 2010	24	8,2	202	3,1
MAS-081	MASSERA - PONTE PER SASSETTA	TORRENTE MASSERA VALLE	PI	MONTEVERDI MARITTIMO	2007 - 2012	26	7,7	336	3,1
MAS-073	POSSERA - A MONTE CONFLUENZA CECINA	TORRENTE POSSERA VALLE	PI	POMARANCE	2007 - 2012	25	8,1	416	2,7

*Tab. 15 – Piombo, superi con valori massimi*

Lo studio delle frequenze dei tenori in piombo dei sedimenti delle stazioni naturali, dove disponibili, pone in evidenza cinque gruppi, nel solo caso del gruppo A superiore alla Concentrazione Massima Ammissibile per i Siti Contaminati del DLgs 152/06 di colonna A (verde pubblico). .

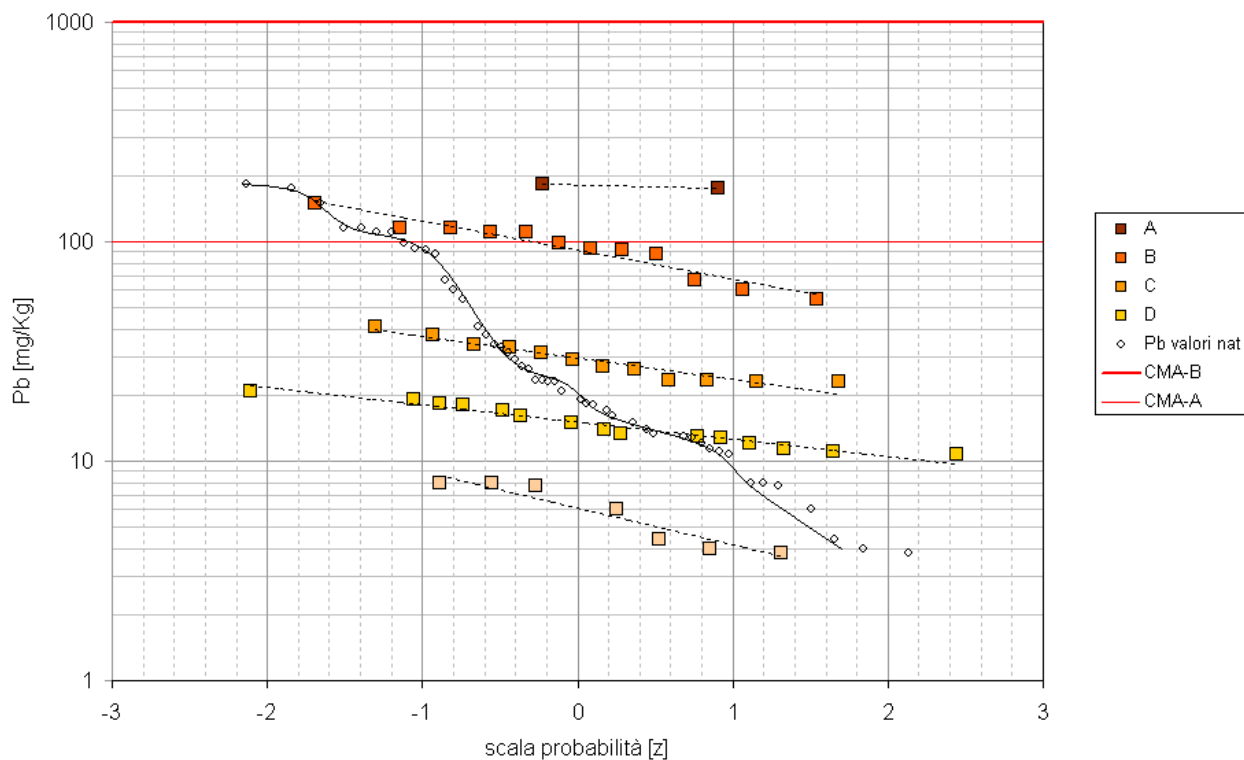


Fig. 47 – Piombo sedimenti, diagramma di Sinclair

Gruppo	NumObs	Min	Max	Avg	Med	Var	SD	MAD/0.675	Skew	Kurt	CV	Distrib	VF
A	2	175	183	179	179	32	5,657	5,93	N/A	N/A	0,0316	N/A	183
B	12	54,93	149	96,09	95,5	719	26,81	25,72	0,15	0,0802	0,279	norm	140
C	14	20,8	41	29,54	28	4,73E+01	6,879	7,191	0,531	-1,021	0,233	norm	41
D	23	10,8	19	14,77	14	7,17E+00	2,678	2,965	0,321	-1,142	0,181	norm	19
E	10	0,13	8	5,592	6	6,52E+00	2,553	2,884	-1,042	0,921	0,457	norm	10

Tab. 16 – Piombo sedimenti, statistiche dei gruppi

La mappa riporta le stazioni naturali e contaminate con la relativa attribuzione del gruppo secondo il valore massimo di concentrazione, la confronto dei gruppi nei sedimenti.

Nelle province di Lucca, Firenze e Siena sono presenti tre superi isolati, mentre, zone con superi più diffusi sono presenti in cinque aree distinte:

- Provincia di Lucca, area Valle del Serchio
- Province di Pisa e Livorno, area Monti Livornesi
- Province di Pisa, Firenze e Siena, area Bacini Cecina ed Era



- Province di Livorno e Grosseto, area Colline Metallifere
- Provincia di Grosseto, area Amiata

La distribuzione geografica dei gruppi nei sedimenti conferma i valori elevati nell'area delle Colline Metallifere al confine tra le provincie di Livorno, Pisa, Grosseto e Siena.

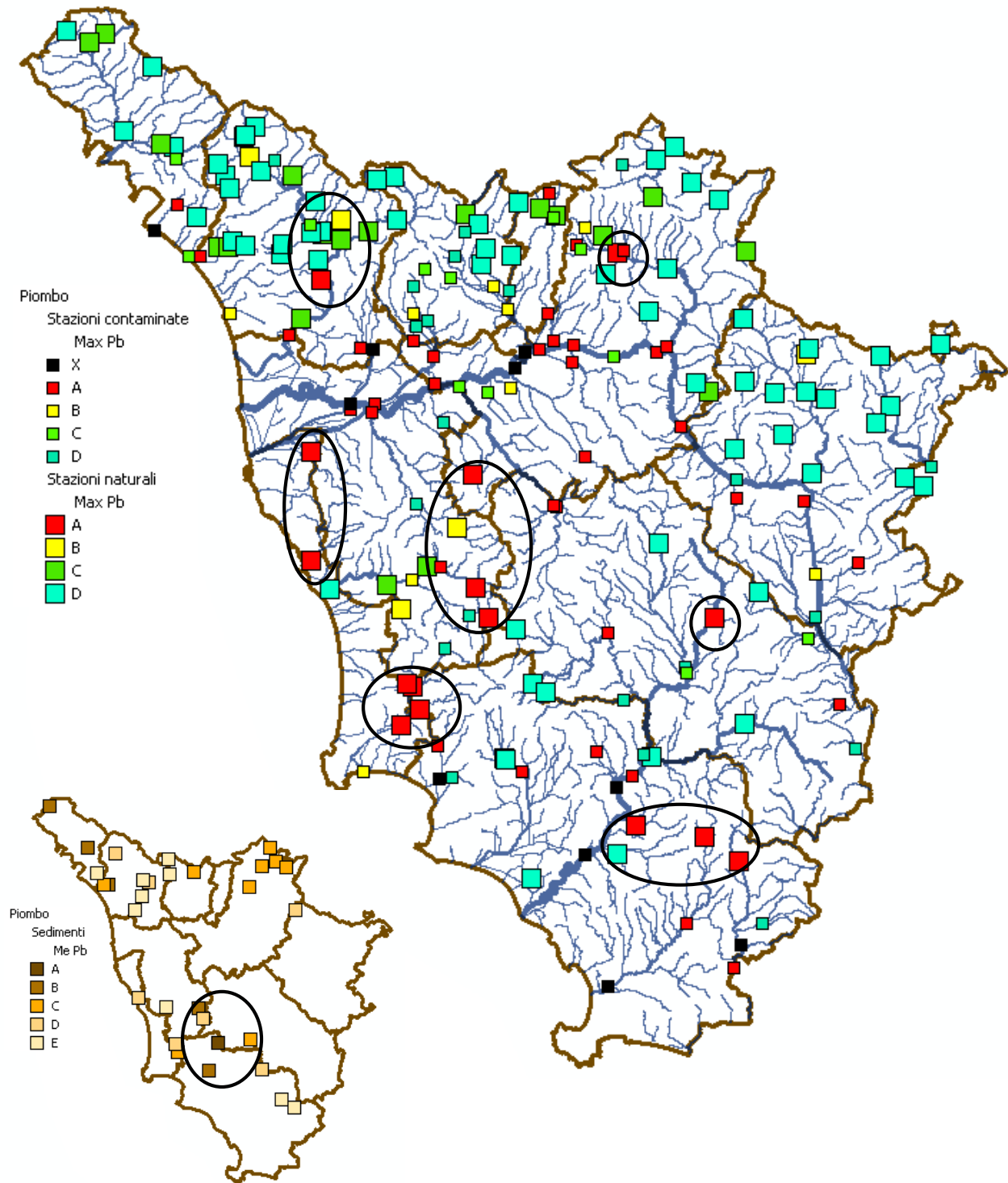


Fig. 48 – Piombo, gruppi ed aree di supero SQA

## Area Valle del Serchio

La stazione MAS-004 Serchio al Piaggione che dispone di una serie storica dal 1999 al 2010 ha mostrato due soli valori positivi 1,2  $\mu\text{g/L}$  nel marzo 2010 e 9,1 nel febbraio 2009. Nel bacino si rilevano con una certa frequenza stazioni del gruppo C e in un caso MAS-974 Fegana del gruppo B con 2  $\mu\text{g/L}$  nel giugno 2010<sup>5</sup>.

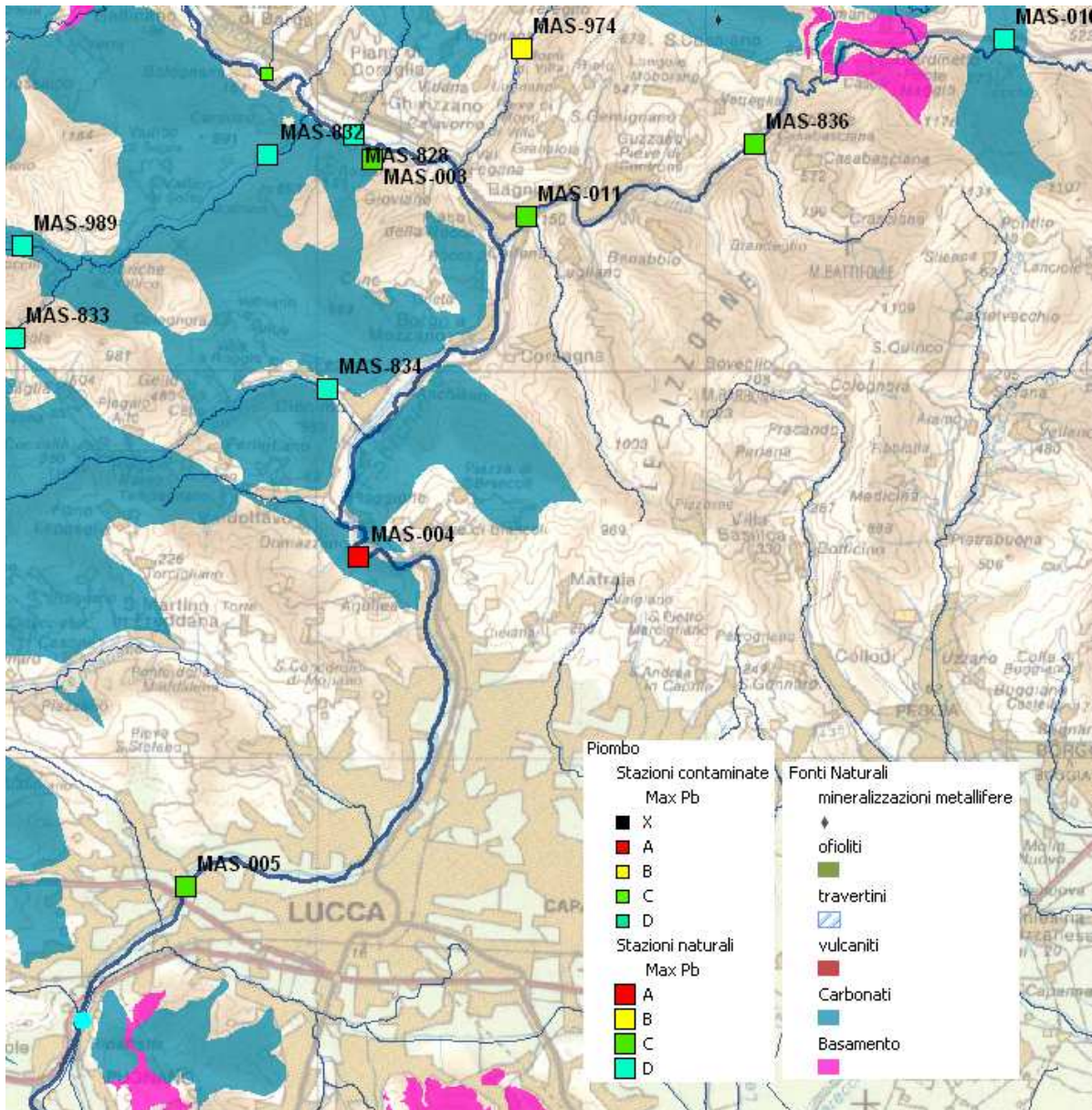


Fig. 49 – Superi di piombo nell'area Valle del Serchio (LU)

## Area Monti Livornesi

La stazione MAS-150 Tora che presenta due valori Pb=15µg/L (2007) e 11µg/L (2008) e la stazione MAS-086 Fine con valore Pb=8 µg/L, interessano corsi d'acqua che estendono il proprio bacino sui terreni pliocenici a monte dei quali si trovano gli affioramenti ofiolitici della zona del Gabbro non direttamente correlabili alla presenza di Pb se non come metallo accessorio.

---

<sup>5</sup> In data 27/04/2012 su di un campione non filtrato per il protocollo della vita pesci sono stati misurati 3,2 µg/L (gruppo A)

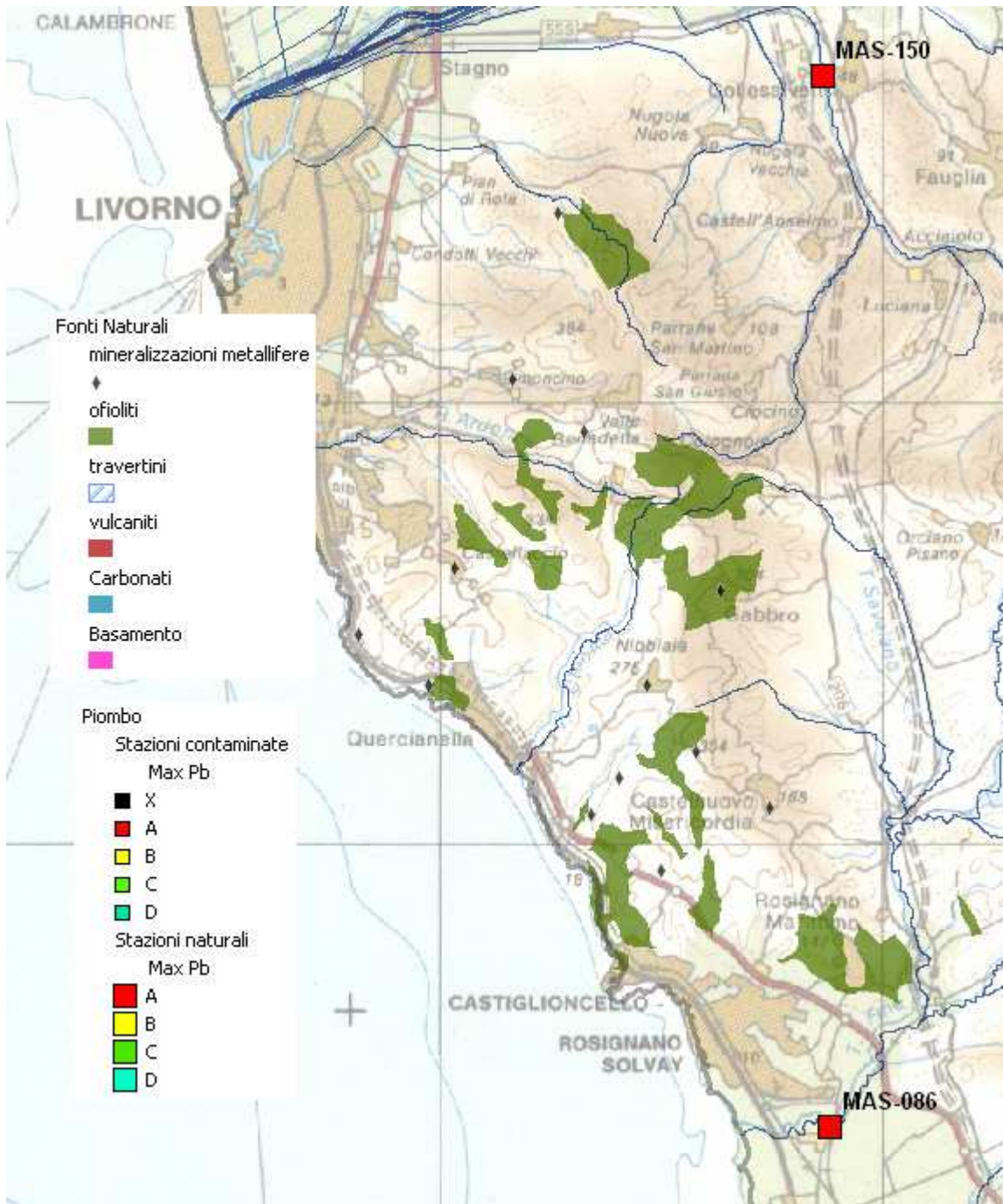
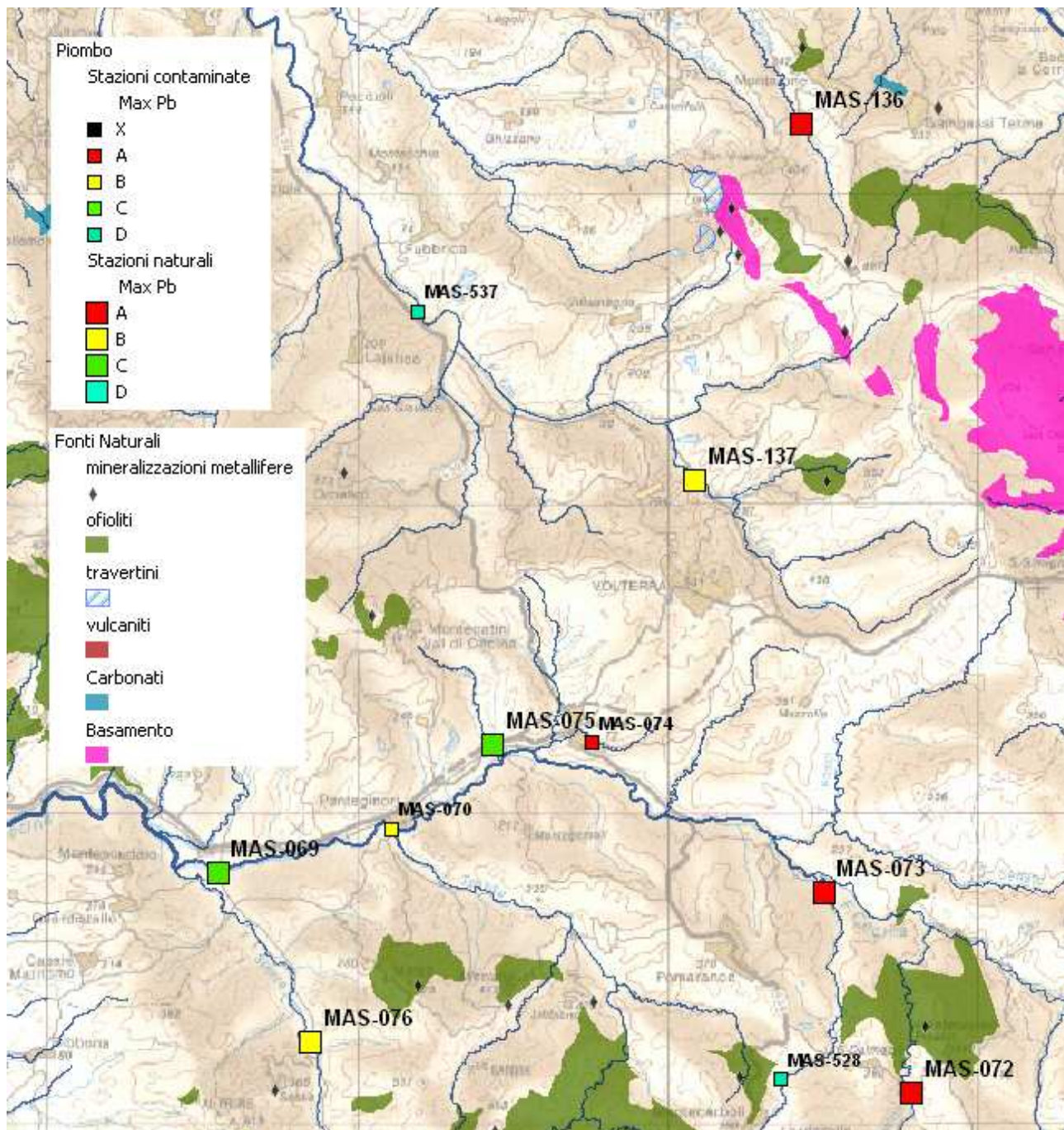


Fig. 50 – Superi di piombo nell'area Monti Livornesi (LI)

### Area Bacini Egola Era Cecina

Il supero isolato di MAS-136 Egola così come i superi delle stazioni MAS-072 Pavone e MAS-073 Possera nel bacino del Cecina hanno come comune caratteristica la presenza nel bacino di rocce ofiolitiche. Valori discreti in piombo, nello stesso areale, si hanno anche per la MAS-137 Era a San Quirico e MAS-076 Sterza alla Gabella.



*Fig. 51 – Superi di piombo nell'area Bacini Egola, Era e Cecina (Fi, PI, LI)*

### Area Massa Marittima

Nell'area di Massa Marittima si hanno superamenti del valore soglia in numerose stazioni. Si tratta delle stazioni MAS-081 Massera, MAS-077 Cornia Monte, MAS-080 Milia, MAS078 Cornia Valle nel bacino del Cornia e MAS-048 Bruna Monte. Si tratta di una area con presenza numerosa di giacimenti metalliferi a solfuri..

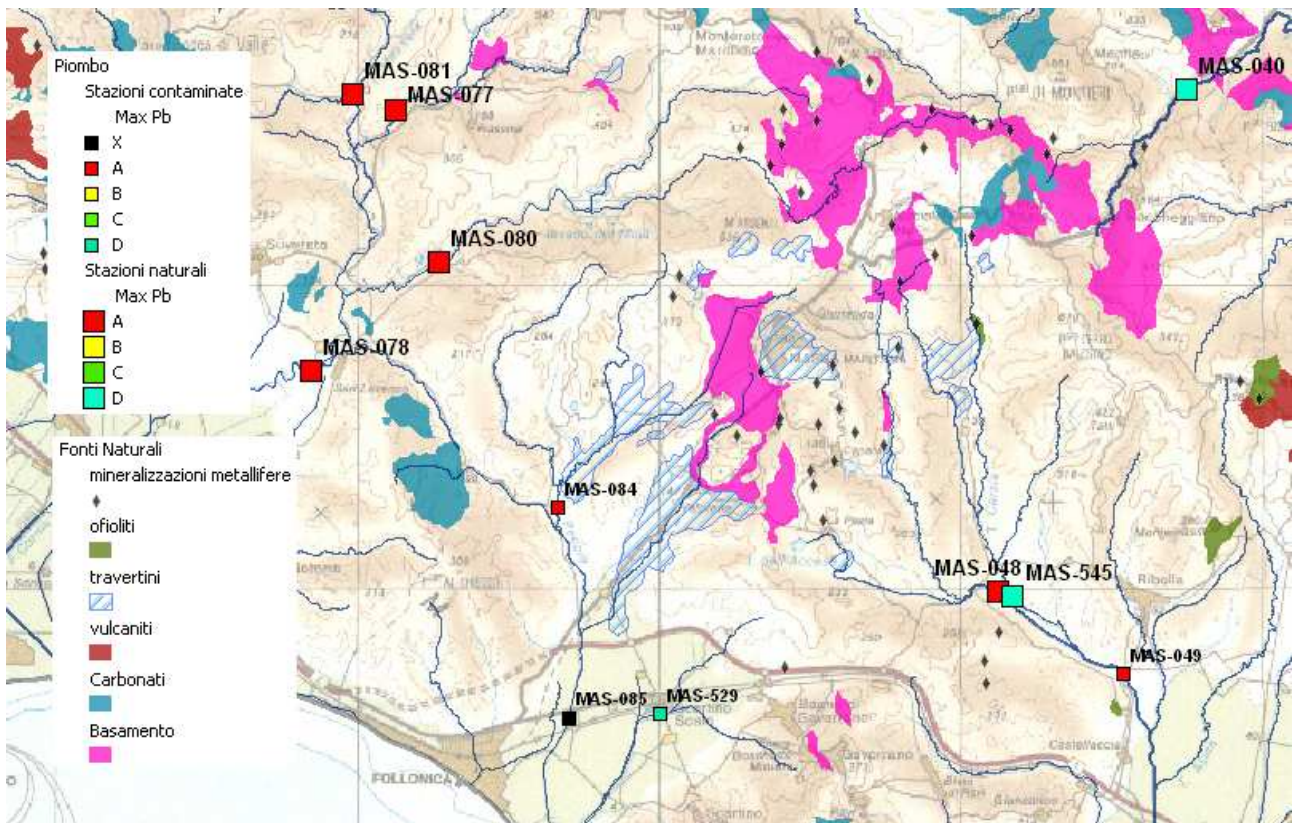


Fig. 52 – Superi di piombo nell'area Massa Marittima (LI, PI, GR)

### Area Amiata

Nell'area amiatina del grossetano si individua un altro areale con diffusi superi di piombo, si tratta delle stazioni MAS-046 Melacce, MAS-054 Albegna Monte e MAS-091 Fiora. Anche in questo caso appare probabile una correlazione con i numerosi giacimenti a Hg, Sb, e Cu, Fe, Zn.

La MAS-046 presenta valori massimi  $Zn=61\mu g/L$  e  $Cu=128\mu g/L$  molto elevati che giustificano un'origine dalle mineralizzazioni polimetalliche della Toscana meridionale.

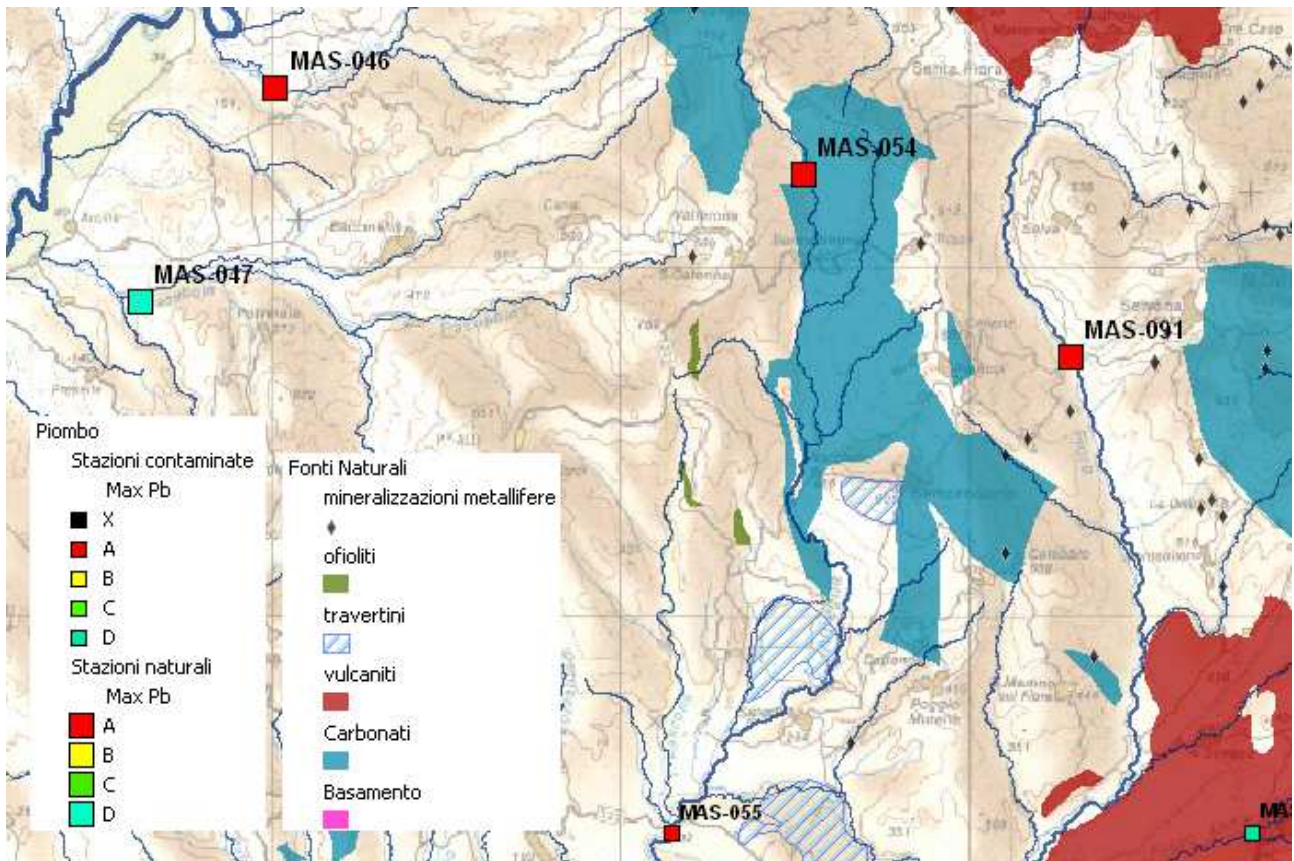


Fig. 53 – Superi di piombo nell'area Amiata (GR)

La stazione MAS-120 Sieve a monte di San Piero presenta un numero discreto di valori positivi 20, su 82 di una serie storica dal 2001 al 2009. Il trend in visibile decremento e statisticamente significativo secondo il test di Mann Kendall  $p = 0,004$ , è certo molto influenzato degli elevati valori iniziali.

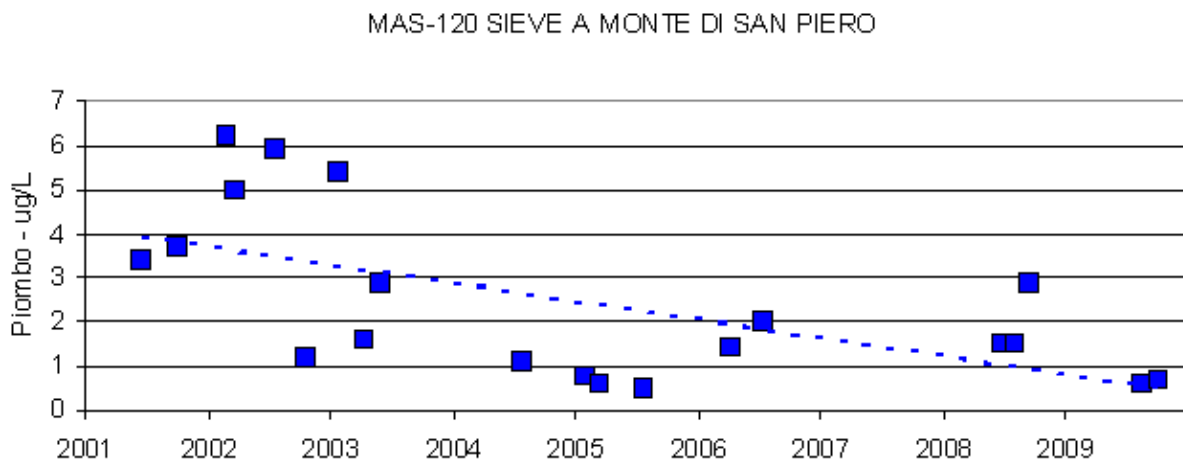


Fig. 54 – Trend in decremento del piombo (MAS-120)

Tra le stazioni contaminate presenti nelle vicinanze la stessa Sieve a monte dell'invaso di Bilancino MAS-119 e la MAS-505 Levisone, già notata in precedenza, contaminata (nonilfenolo e ftalati) con superi molto numerosi in mercurio (11 su 17).

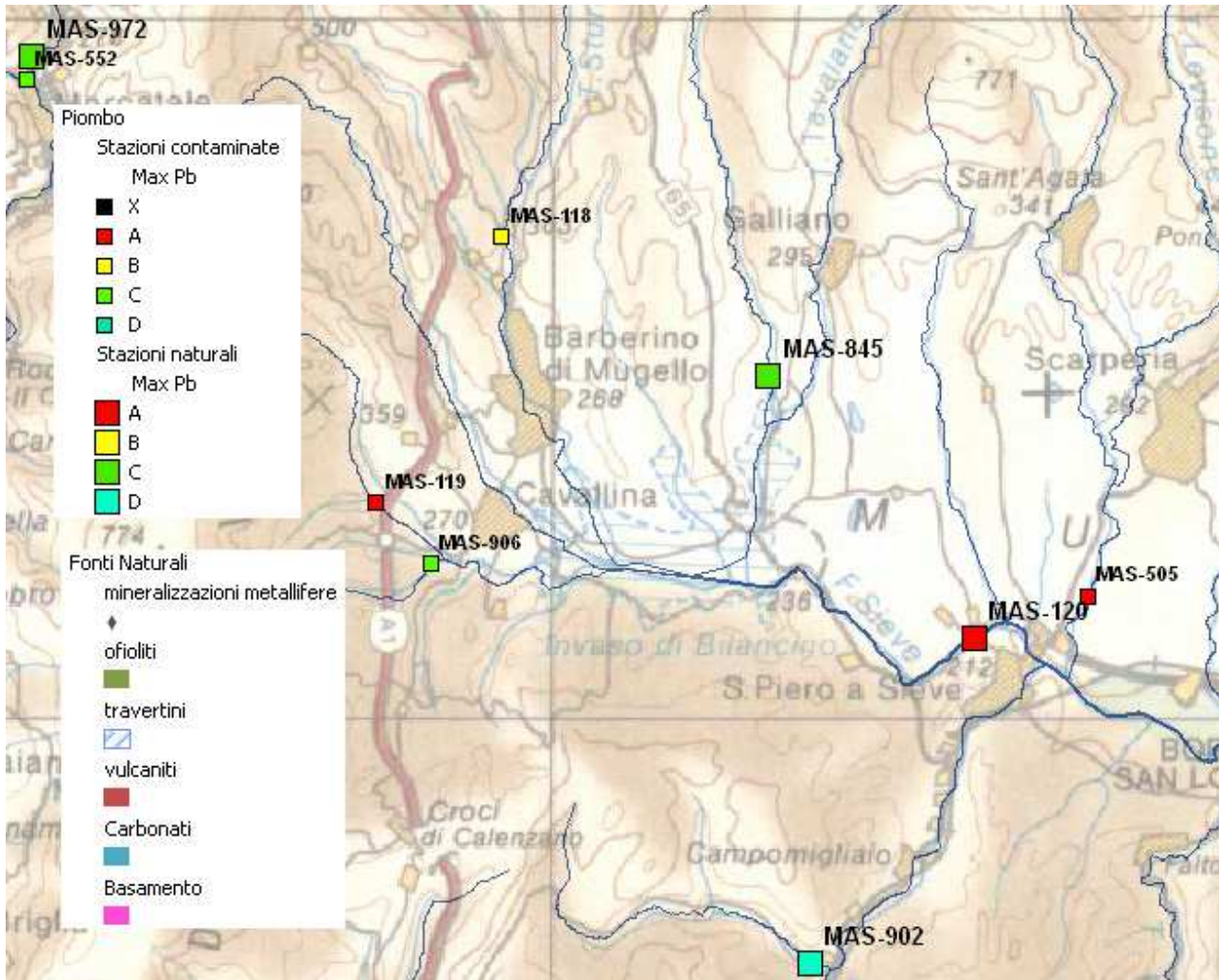


Fig. 55 – Supero di piombo sul Fiume Sieve a San Piero (FI)

La stazione con supero isolato MAS-031 Ombrone Senese, già notata per i superi di cadmio, presenta sulla serie storica dal 1997 al 2013 un numero discreto di 10 valori positivi su 100.

Come indicato per il cadmio, anche nel caso del piombo è ipotizzabile un'influenza dell'area termale di Rapolano.



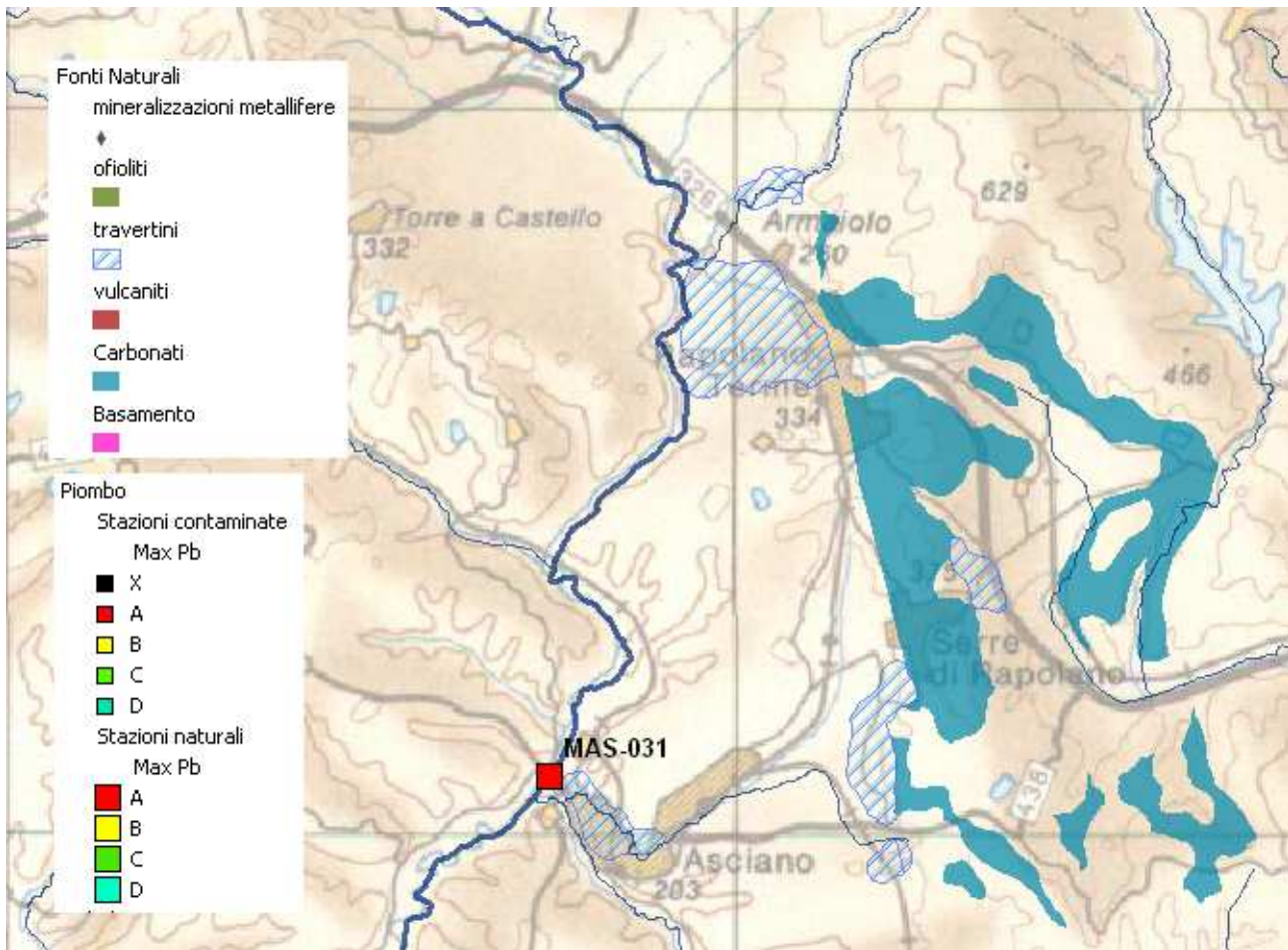


Fig. 56 – Supero di piombo sul Fiume Ombrone a Rapolano (SI)

Allo stato attuale delle conoscenze si propone, pertanto, di assegnare per 12 delle 16 stazioni inizialmente selezionate i seguenti VFN per il **piombo**:

📄🗨️ **VFN pari a 12 µg/L** superiore allo SQA-MA e corrispondente al 95° percentile del **gruppo A**, per le seguenti stazioni:

- MAS-004 Serchio Medio Inferiore
- MAS-031 Ombrone Senese (area termale di Rapolano)
- MAS-150 Tora e MAS-086 Fine (ofioliti monti livornesi)
- MAS-136 Egola monte, (area termale giacimenti ed ofioliti di iano e gambassi)
- MAS-072 Pavone, MAS-073 Possera (area geotermica, ofioliti del bacino del Cecina)
- MAS-081 Massera, MAS-077 Cornia Monte, MAS-080 Milia, MAS-078 Cornia Valle nel bacino del Cornia e MAS-048 Bruna Monte. (mineralizzazioni massa marittima)

## 6.5 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.

L'elemento ha forte affinità con lo zolfo e tende a originare solfuri come arsenopirite, realgar e orpimento e ossidi  $As_2O_3$ . Nei suoli profondi il valore medio è di 7.13 mg/Kg e nei topsoil è di 8.20 mg/Kg con una variabilità di 2.67-63 mg/Kg. Nei sedimenti fluviali i valori più elevati in Italia sono associati a rocce vulcaniche basaltiche in Sardegna (40 mg/Kg). La variabilità nei sedimenti di pianura alluvionale è 2-56 mg/Kg.

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).

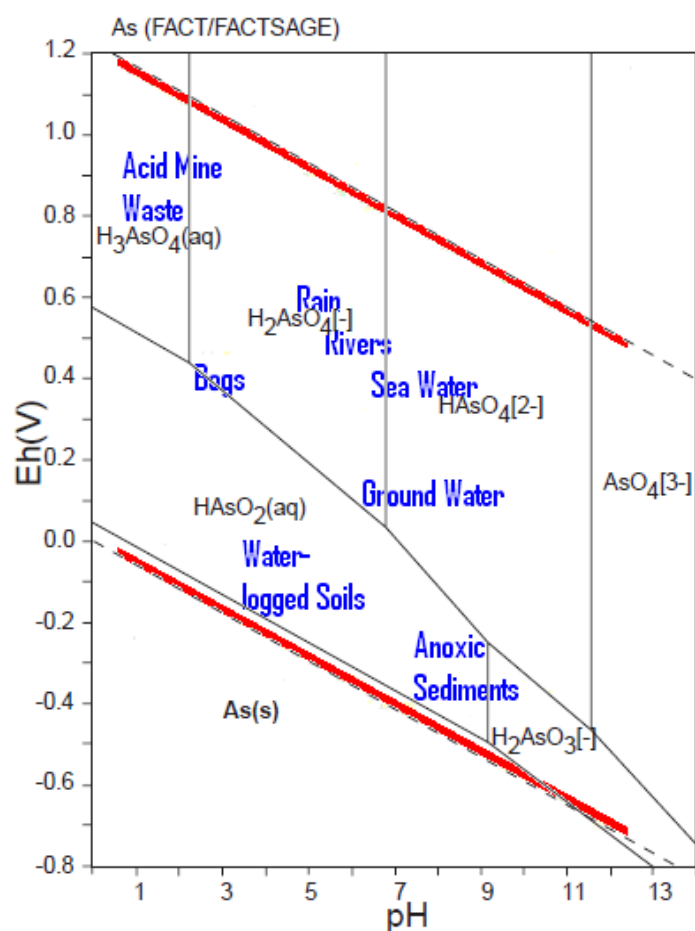


Figura 57 – Arsenico, diagramma Eh-pH Sistema As-H-O (FACT, Bale et alii 2002.)

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  $\text{AsO}_4^{3-}$  e precipita con gli ossidi idrati di Fe e Mn, la sostanza organica e i minerali argillosi. L'arsenico elementare, vista la sua insolubilità e scarsa reattività, è atossico, mentre lo sono i suoi composti.

Da studi sulla determinazione dei valori di fondo del metallo per le acque superficiali toscane attribuiti sulla base di classi litologiche risulta un VF 5.5  $\mu\text{g/L}$  per le ofioliti, 1.8  $\mu\text{g/L}$  per i carbonati, e 4.8  $\mu\text{g/L}$  per i depositi pliocenici .

<b>ARSENICO</b>		
		<i>mg/kg</i>
<b>Rocce</b>	<b>Crosta profonda</b>	<i>1.7</i>
	<b>Crosta superficiale</b>	<i>2.0</i>
	<b>Rocce sialiche</b>	<i>3.0</i>
	<b>Rocce ultramafiche</b>	<i>1.0</i>
	<b>Argille</b>	<i>13</i>
	<b>Arenarie</b>	<i>0.5</i>
	<b>Calcari</b>	<i>1.5</i>
	<b>Rocce fosfatiche</b>	<i>20</i>
<b>Suoli</b>	<b>Variabilità naturale</b>	<i>0.1-95</i>
	<b>Media mondiale</b>	<i>5-6</i>
	<b>Media europea</b>	<i>7-6</i>
	<b>Toscana (ForeGS)</b>	<i>2-20</i>
<b>Sedimenti fluviali</b>		<i>3-6</i>
	<b>Toscana (ForeGS)</b>	<i>nord</i> <i>6-16 sud</i>
		<i><math>\mu\text{g/L}</math></i>
<b>Acque</b>	<b>Toscana (ForeGS)</b>	<i>0.3-13</i>
	<b>Acque fluviali</b>	<i>0.01-13</i> <i>mediana 0.47</i>

*Tab. 17 – Arsenico, dati di letteratura*

Nella figura che segue, è riportato il diagramma delle frequenze cumulate in scala di probabilità normale con le suddivisioni derivate dal metodo di Sinclair (1976), si riconoscono quattro gruppi A, B, C, D

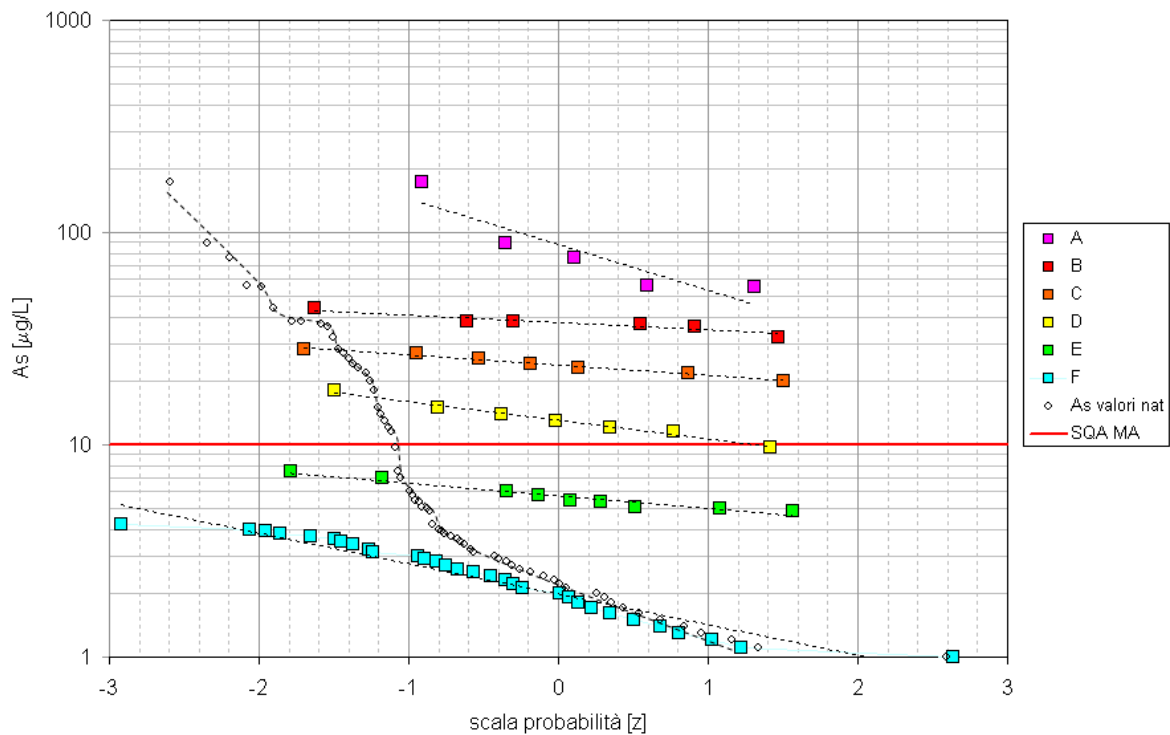


Fig. 58 – Arsenico, diagramma di Sinclair

Gruppo	NumObs	Min	Max	Avg	Mdn	Var	SD	MAD/0.675	Skew	Kurt	CV	distrib	VF
A	5	55,3	172	89,64	75,9	2321	48,17	29,5	1,78	3,3	0,537	norm	168,9
B	9	32	44	37,51	37	9,629	3,103	1,483	0,554	3,2	0,0827	norm	42,62
C	8	20	28,2	23,9	23,5	8,1	2,846	2,891	0,3	-1,1	0,119	norm	28,58
D	7	9,7	18	13,33	13	7,182	2,68	2,076	0,6	0,7	0,201	norm	17,74
E	12	4,9	7,5	5,767	5,65	0,661	0,813	0,667	1,058	0,6	0,141	norm	7,104
F	169	1	4,2	2,037	2	0,679	0,824	0,89	0,652	-0,426	0,405	np	3,66

Tab. 18 – Arsenico, statistiche dei gruppi

Confrontati con gli esiti dello studio geochimico ForeGs per le acque superficiali le classi A, B e C presentano valori elevati superiore al massimo indicato da tale studio, i valori riferiti alle altre tre classi rientrano nel campo di variabilità per le acque superficiali toscane.

La tabella seguente riporta le stazioni con le attribuzioni di gruppo riferite al valore massimo osservato per i gruppi A, C e D. Il gruppo B è presente nella stazione del Possera come variazione stagionale.

Stazione		Corpo Idrico	Provincia - Comune		Periodo	Dati	pH	°F	Max_As - ug/L
MAS-073	POSSERA - A MONTE CONFLUENZA CECINA	TORRENTE POSSERA VALLE	PI	POMARANACE	2007 - 2012	25	8,1	416	172
MAS-077	CORNIA - SERRAIOLA	FIUME CORNIA MONTE	GR	MONTEROTONDO MARITTIMO	2007 - 2012	22	7,9	312	21,7
MAS-080	MILIA - PONTE AD ARCHI	TORRENTE MILIA VALLE	GR	MONTEROTONDO MARITTIMO	2004 - 2012	36	8	262	14
MAS-548	EMISSARIO SAN ROCCO	EMISSARIO DI SAN ROCCO	GR	GROSSETO	2011 - 2012	10	8	4211	13
MAS-091	FIORA - SP. 119 CELLENA SELVENA K. 5.5	FIUME FIORA	GR	SEMPRONIANO	2003 - 2010	63	7,98	227	11,6

*Tab. 19 – Arsenico, superi con valori massimi*

Lo studio delle frequenze dei tenori in arsenico dei sedimenti delle stazioni naturali, dove disponibili, pone in evidenza cinque gruppi, nel solo caso del gruppo A superiore alla Concentrazione Massima Ammissibile per i Siti Contaminati del DLgs 152/06 di colonna A (verde pubblico).

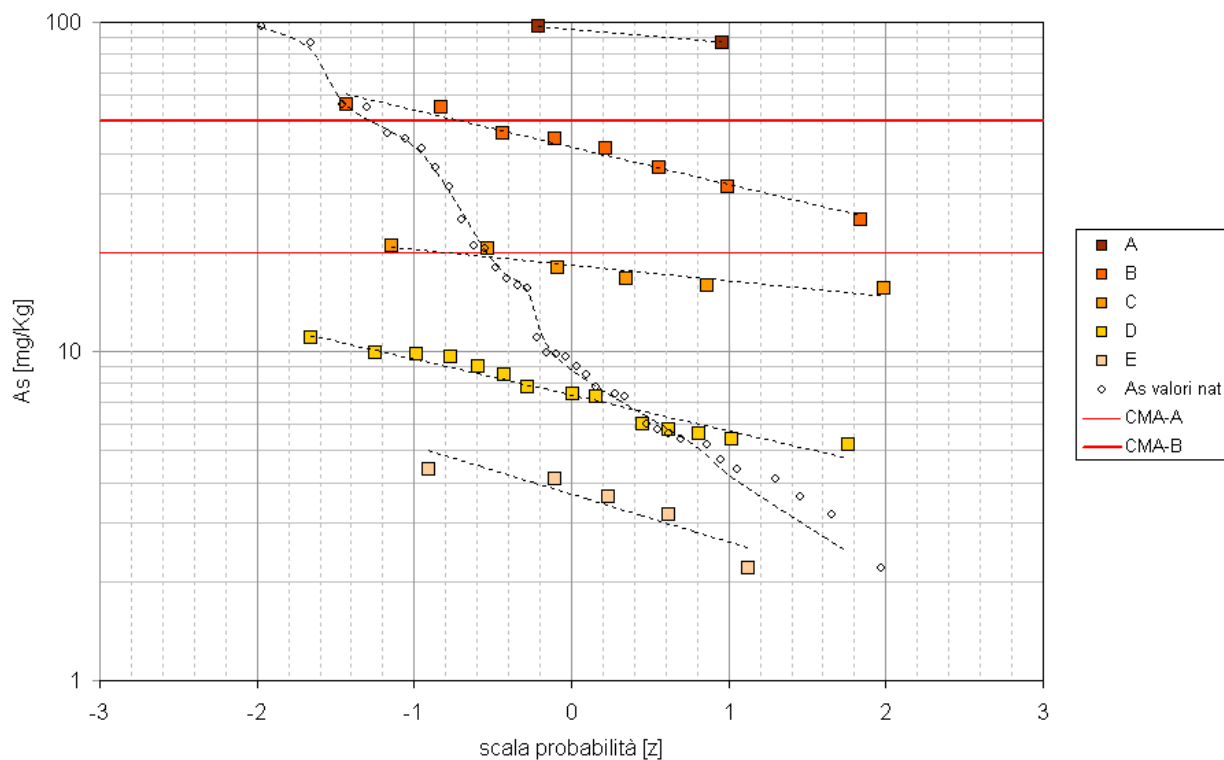
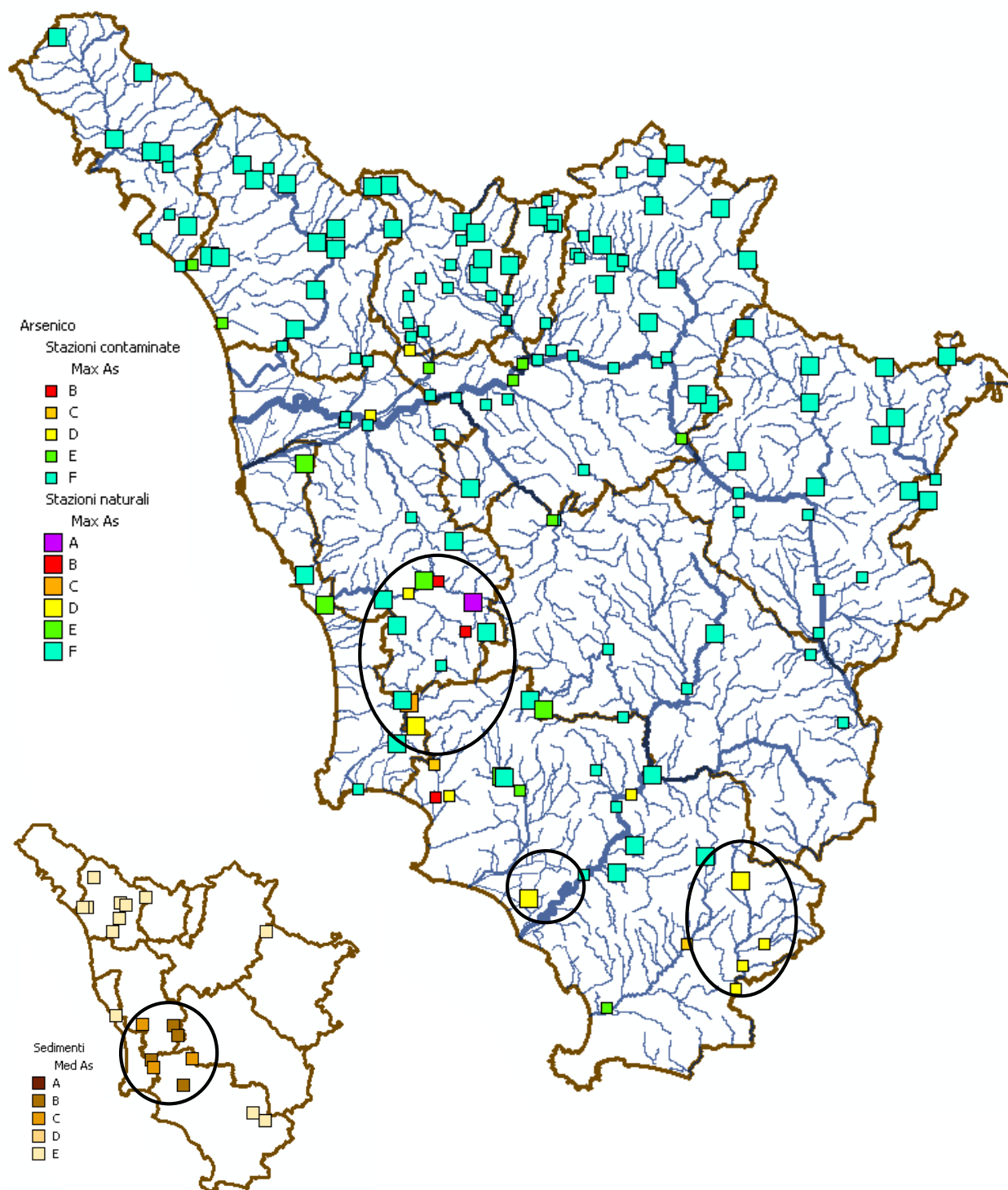


Fig. 59 – Arsenico sedimenti, diagramma di Sinclair

Gruppo	NumObs	Min	Max	Avg	Med	Var	SD	MAD/0.675	Skew	Kurt	CV	Distrib	VF
A	2	87	97	92	92	50	7,071	7,413	N/A	N/A	0,0769	N/A	96,5
B	8	25	56	41,91	42,79	116,7	10,8	13,25	-0,149	-0,796	0,258	norm	59,68
C	6	15,5	21	17,94	17,3	5,69E+00	2,386	2,372	0,503	-2,025	0,133	norm	21,86
D	17	5,2	11	7,465	7,4	3,567	1,889	2,372	0,383	-1,164	0,253	norm	10,57
E	7	2,2	4,7	3,757	4,1	0,716	0,846	0,741	-1,066	0,937	0,225	norm	5,149

Tab. 20 – Arsenico sedimenti, statistiche dei gruppi

La mappa riporta stazioni naturali e contaminate con la relativa attribuzione del gruppo secondo il valore massimo. Si commentano questi dati valutandone nel dettaglio la distribuzione territoriale, l'andamento nel tempo e, possibilmente, interpretandoli alla luce delle informazioni geochemiche disponibili.



*Fig. 60 – Arsenico, gruppi ed aree superiori*

I superi si concentrano nell'area Colline Metallifere al confine delle Province di Pisa, Livorno e Grosseto. Altra zona interessata da superi diffusi di classe D è quella prossima alle vulcaniti di Amiata ed, includendo le stazioni contaminate, Pitigliano nella Provincia di Grosseto.

Un supero isolato in prossimità della costa nella Provincia di Grosseto. La distribuzione geografica dei gruppi nei sedimenti conferma i valori elevato nell'area Colline Metallifere.

### Area Colline Metallifere

Il superamento più importante del gruppo A corrisponde alla stazione MAS-073 Possera ed occorre considerare a questo proposito che la rete idrografica a valle di Larderello (PI) è stata interessata nel tempo, , come noto, da processi di contaminazione da B ed As legati sia a fenomeni naturali che antropici (Grassi et alii, 2013). Ulteriori superi importanti, dei gruppi A e B di ritrovano lungo lo stesso Possera ed in altre stazioni contaminate del bacino.

Le stazioni MAS-077 Cornia e MAS-080 Milia appartengono a due bacini adiacenti con contesti geologici molto simili e presenza caratteristica della mineralizzazione a solfuri polimetallici (Pb, Ag, Cu, Fe) di Rocchette Cignano Uccelliera nell'area di Monterotondo Marittimo.

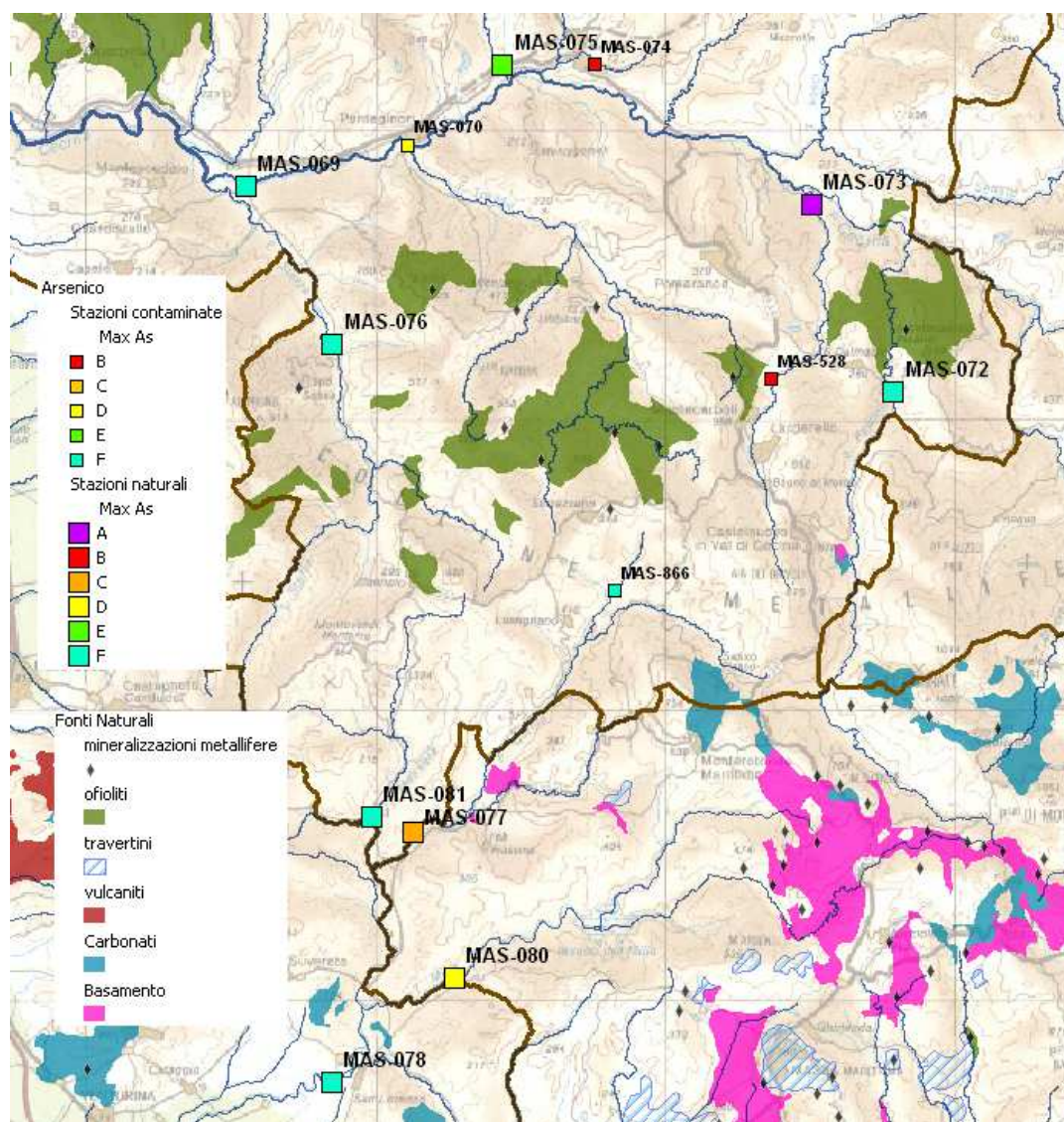


Fig. 61 – Superi di arsenico nell'area Colline Metallifere (Pi, LI, GR)



## Area Amiata

La presenza dell'arsenico nella stazione MAS-091 Fiora a Semproniano è dovuta con tutta evidenza dalla presenza delle vulcaniti amiatine, sulle cui acque sorgive la problematica della presenza di arsenico è nota da tempo. Contenuti elevati di arsenico sembrano propagarsi più valle nelle stazioni, contaminate da nitrati, MAS-092 Fiora SS 74 e MAS-093 Fiora SP 32. Sebbene ulteriori contributi di arsenico come testimonia il gruppo B della stazione MAS-090 Lente possono derivare dalle vulcaniti di Pitigliano, con problematiche simili all'Amiata.

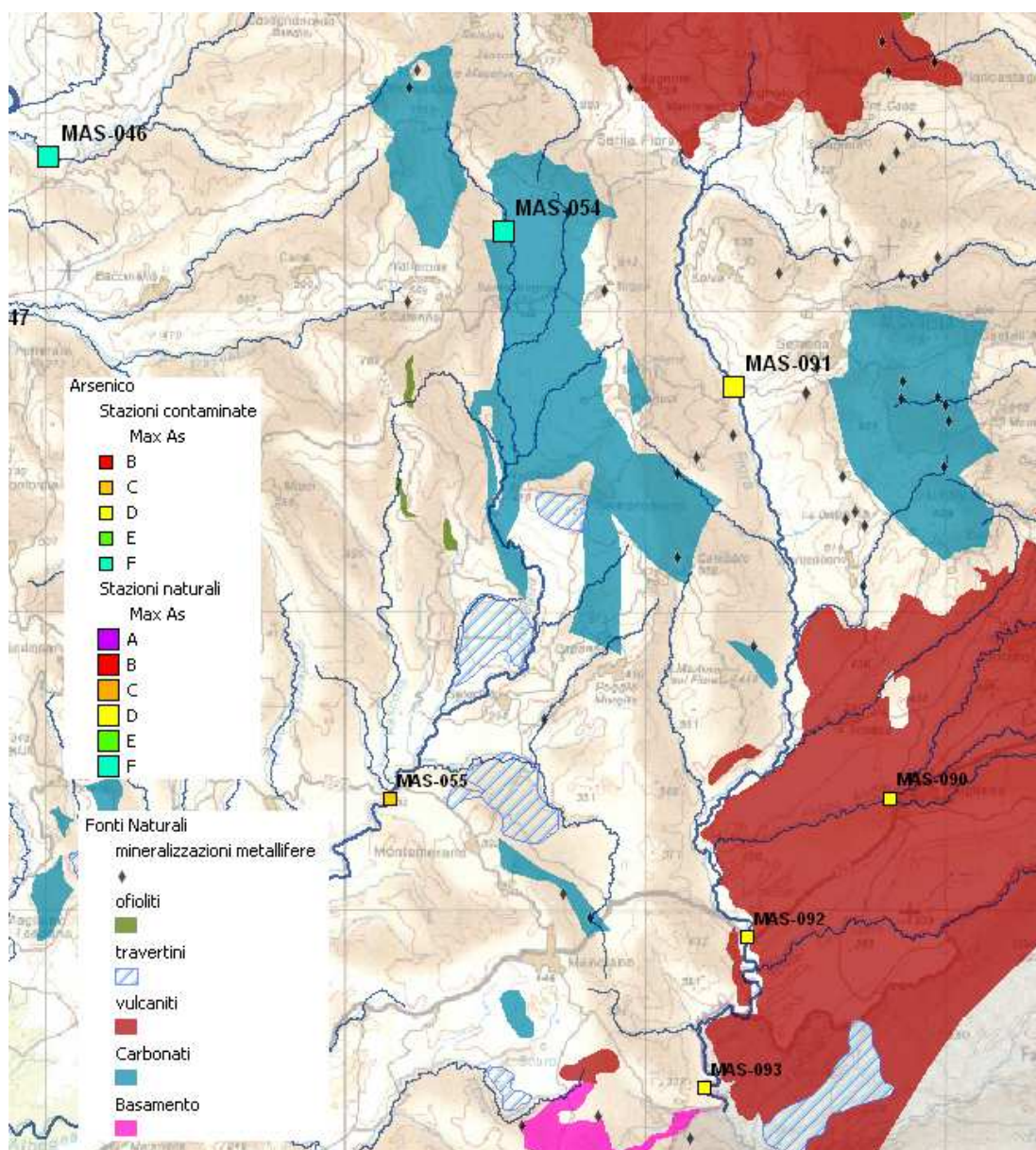


Fig. 62 – Superi di arsenico nell'area Amiata (GR)

La stazione MAS\_548 a Grosseto sul canale di S. Rocco con due valori elevati si trova in un'area alluvionale a valle di una zona antropizzata e interessata come la vicina piana di Scarlino da attività paleoindustriali.

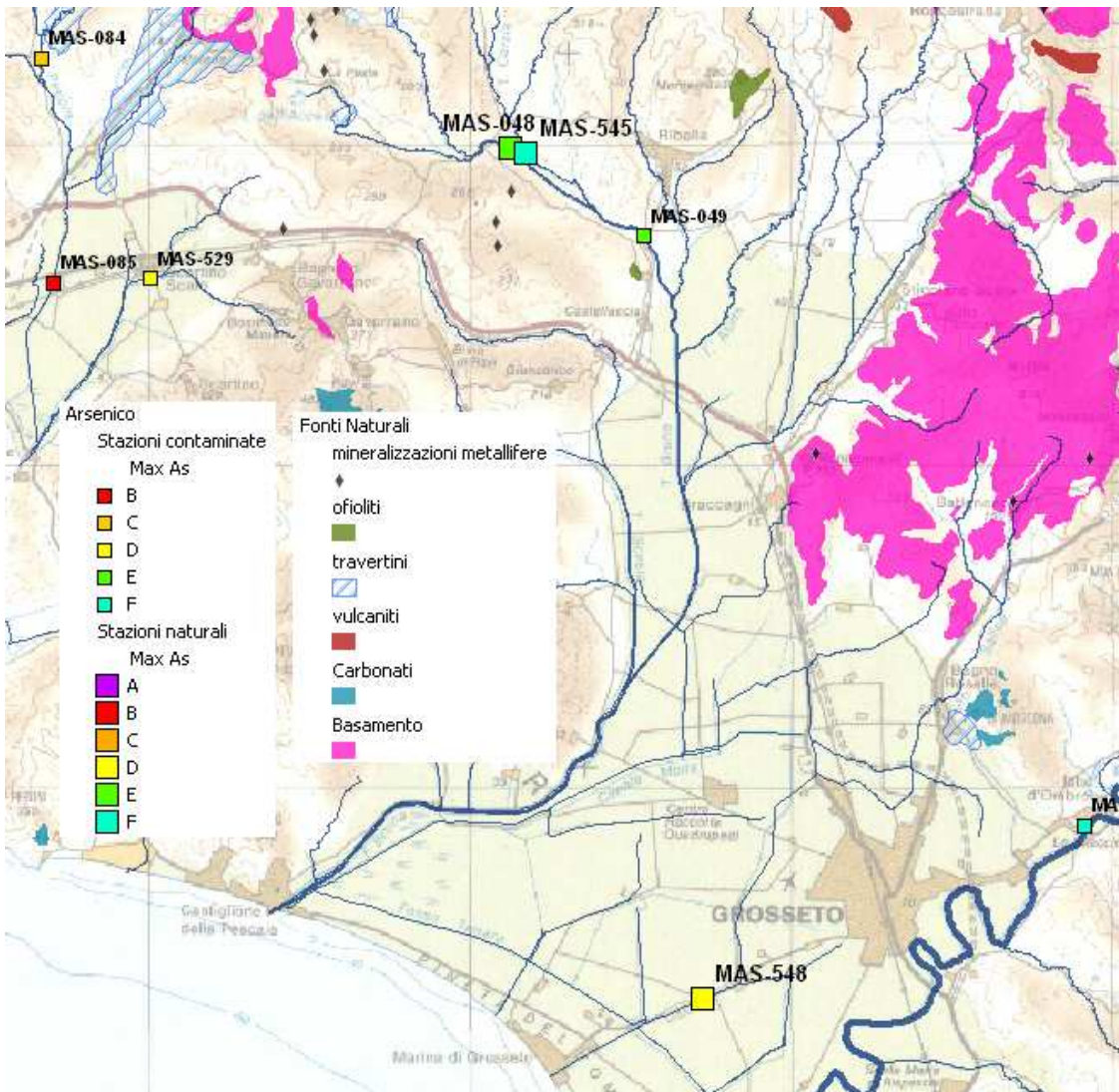


Fig. 63 – Supero di arsenico sull'Emissario di San Rocco (GR)

Il test di Mann Kendall indica la significatività statistica, con  $p < 0,05$  per un incremento delle concentrazioni nel tempo. Risultato ritenuto, allo stato attuale, non compatibile con una presunta condizione di o stato naturale.

MAS-548 EMISSARIO DI SAN ROCCO

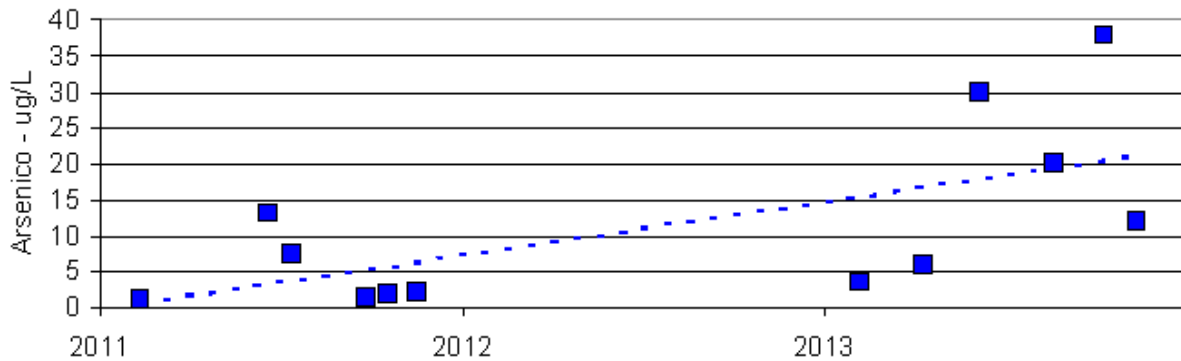




Fig. 64 – Trend in incremento sull’Emissario di San Rocco (GR)

Allo stato attuale delle conoscenze si propone, pertanto, di assegnare per tre delle 5 stazioni inizialmente selezionate i seguenti VFN di **arsenico**:

 **VFN pari a 29 µg/L** superiore allo SQA-MA e corrispondente al 95° percentile del **gruppo C**, per le seguenti stazioni:

- MAS-077 Cornia (area colline metallifere)

 **VFN pari a 18 µg/L** superiore allo SQA-MA e corrispondente al 95° percentile del **gruppo D**, per le seguenti stazioni:

- MAS-080 Milia (area colline metallifere)
- MAS-091 Fiora a Semproniano (area Amiata)

## 6.6 Cromo totale

Nella struttura di minerali quali olivine, pirosseni, anfiboli, granati e spinelli il cromo è presente esclusivamente come stato trivalente e vicariante del Fe, minerale più comune è la cromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . I casi di anomalia geochimica sono associati alle rocce ofiolitiche, nel nord della Toscana sono presenti elevate concentrazioni nei suoli ( $>115$  mg/Kg nel topsoil), in Liguria nei sedimenti fluviali alla presenza di ofioliti si hanno valori  $>202$  mg/Kg, Nei suoli del Piemonte sono state osservate concentrazioni fino a 400 mg/Kg.

Per le acque superficiali il valore massimo è di 43  $\mu\text{g/L}$ . Da studi sulla determinazione dei valori di fondo del metallo per le acque superficiali toscane in base a classi litologiche risulta un VF 1.72  $\mu\text{g/L}$  per i carbonati, 5.0  $\mu\text{g/L}$  per i depositi recenti e 3.2  $\mu\text{g/L}$  per i flysch.

<b>CROMO</b>		
		<i>mg/kg</i>
<b>Rocce</b>	<b>Crosta profonda</b>	<i>126</i>
	<b>Crosta superficiale</b>	<i>35</i>
	<b>Rocce sialiche</b>	<i>10</i>
	<b>Rocce ultramafiche</b>	<i>2300</i>
	<b>Argille</b>	<i>100</i>
	<b>Arenarie</b>	<i>35</i>
	<b>Calcari</b>	<i>5</i>
<b>Suoli</b>	<b>Variabilità naturale</b>	<i>5-1500</i>
	<b>Media mondiale</b>	<i>80</i>
	<b>Media europea</b>	<i>60</i>
	<b>Toscana nord (ofioliti)</b>	<i>&gt;115</i>
<b>Sedimenti fluviali</b>	<b>Toscana (ForeGS) XRF</b>	<i>90-202 centro nord</i> <i>46-90 sud</i>
		<i><math>\mu\text{g/L}</math></i>
<b>Acque</b>	<b>Fluviali Toscana (ForeGS)</b>	<i>0.03-7</i>
	<b>Acque fluviali</b>	<i>0.01-43</i>
	<b>Acque sotterranee</b> (a contatto con ofioliti)	<i>60-70</i>

Tab. 21 - Cromo, dati di letteratura

Nella figura che segue, è riportato il diagramma delle frequenze cumulate in scala di probabilità normale con le suddivisioni derivate dal metodo di Sinclair (1976), si riconoscono cinque gruppi A, B, C, D, E. Il solo gruppo A eccede la SQA-MA.

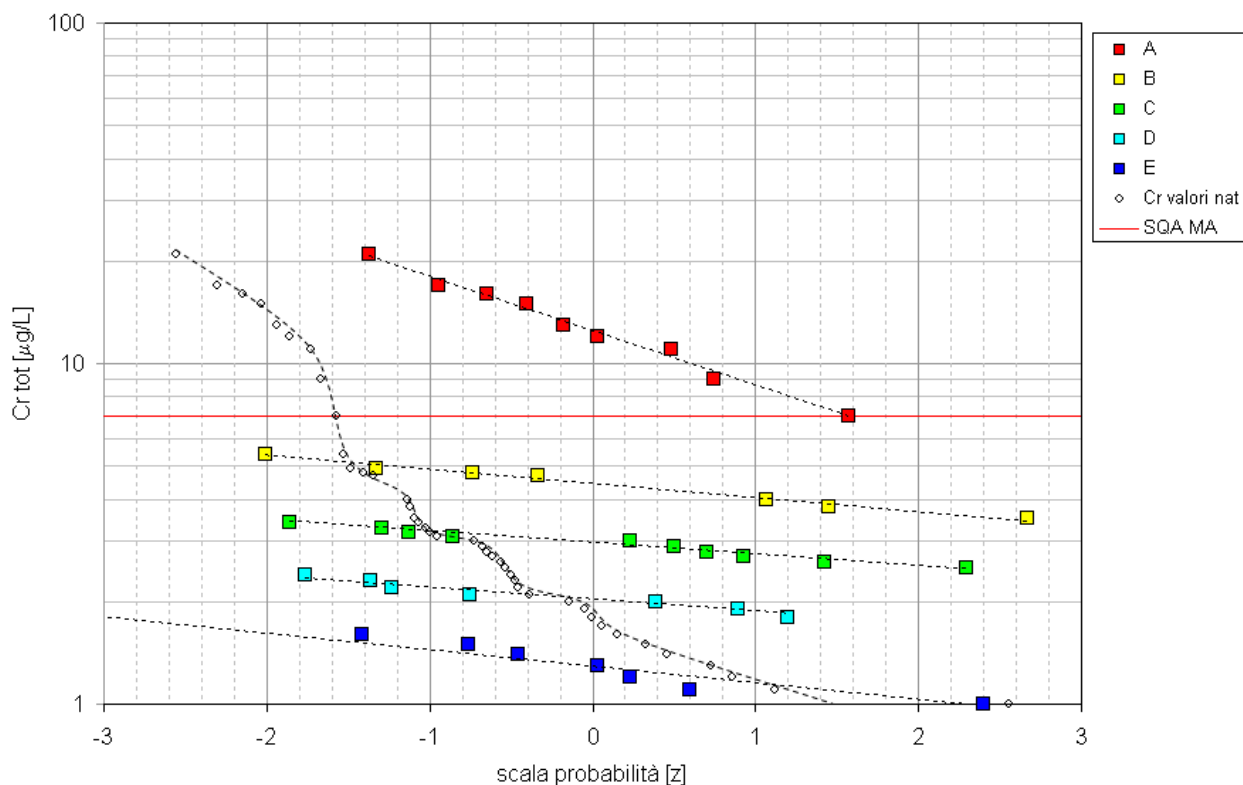


Fig. 65 – Cromo, diagramma di Sinclair

Gruppo	NumObs	Min	Max	Avg	Mdn	Var	SD	MAD/0.675	Skew	Kurt	CV	distrib	VF
A	11	7	21	12,64	12	18,85	4,342	4,448	0,454	-0,236	0,344	norm	19,78
B	15	3,5	5,4	4,307	4	0,279	0,528	0,297	0,57	-0,569	0,123	lognorm	5,214
C	30	2,5	3,4	2,93	3	0,0525	0,229	0,148	-0,175	-0,205	0,0782	norm	3,307
D	38	1,8	2,4	2,021	2	0,0206	0,144	0,148	1,112	1,466	0,0711	np	2,315
E	94	1	1,7	1,271	1,3	0,0502	0,224	0,297	0,269	-1,149	0,176	np	1,635

Tab. 22 – Cromo, statistiche dei gruppi

Rispetto ai valori indicati nello studio geochimico ForeGS ( $Cr=0.03-7\mu g/L$ ) per le acque superficiali toscane per il cromo totale, il VF riferito al gruppo A ( $Cr=19.78\mu g/L$ ) individuato nel presente studio, risulta molto superiore mentre i VF degli altri gruppi individuati rientrano nel campo di variabilità indicato dallo studio geochimico per le acque toscane. Il confronto con i VF indicati per le diverse classi litologiche indica il valore riferito al gruppo B come assimilabile a

quello più elevato riscontrato nei depositi recenti e probabilmente indicativo di un arricchimento secondario associato al processo di erosione e sedimentazione.

La tabella riporta i valori numerici dei campioni superiori al VS pari a 7 µg/L che includono dati appartenenti al solo gruppo A.

Stazione		Corpo Idrico	Provincia - Comune		Periodo	Dati	pH	°F	Max_Cr - ug/L
MAS-150	TORA - PONTE MEDICEO	TORRENTE TORA	LI	COLLESALVETTI	2007 - 2012	26	7,8	475	21
MAS-047	TRASUBBIE - MONTE PONTE DOPO SP 64 FRONZINA	TORRENTE TRASUBBIE	GR	SCANSANO	2004 - 2010	38	7,9	288	16
MAS-028	VEZZA - DISCESA ALVEO CAVA	FIUME VEZZA	LU	SERAVEZZA	2008 - 2012	21	8,3	110	15
MAS-081	MASSERA - PONTE PER SASSETTA	TORRENTE MASSERA VALLE	PI	MONTEVERDI MARITTIMO	2007 - 2012	26	7,7	336	13
MAS-046	MELACCE - SP 17 VOLTINA PER CINIGIANO	TORRENTE MELACCE	GR	CAMPAGNATICO	2003 - 2012	74	8	416	12
MAS-941	TORRENTE ARCHIANO	TORRENTE ARCHIANO	AR	BIBBIENA STAZIONE	2010	5	8,1	136	11
MAS-069	CECINA - MONTE CONFLUENZA POSSERA	FIUME CECINA MEDIO	PI	GUARDISTALLO	2007 - 2009	11	8,3	330	9
MAS-071	CECINA - PONTE SS1 AURELIA	FIUME CECINA VALLE	LI	CECINA	2007 - 2012	22	7,93	478	7

*Tab. 23 – Cromo, stazioni con superi*

Lo studio delle frequenze dei tenori in cromo totale su sedimenti delle stazioni naturali, dove disponibili, pone in evidenza quattro gruppi, il solo A superiore alla CMA di tipo A (verde pubblico).

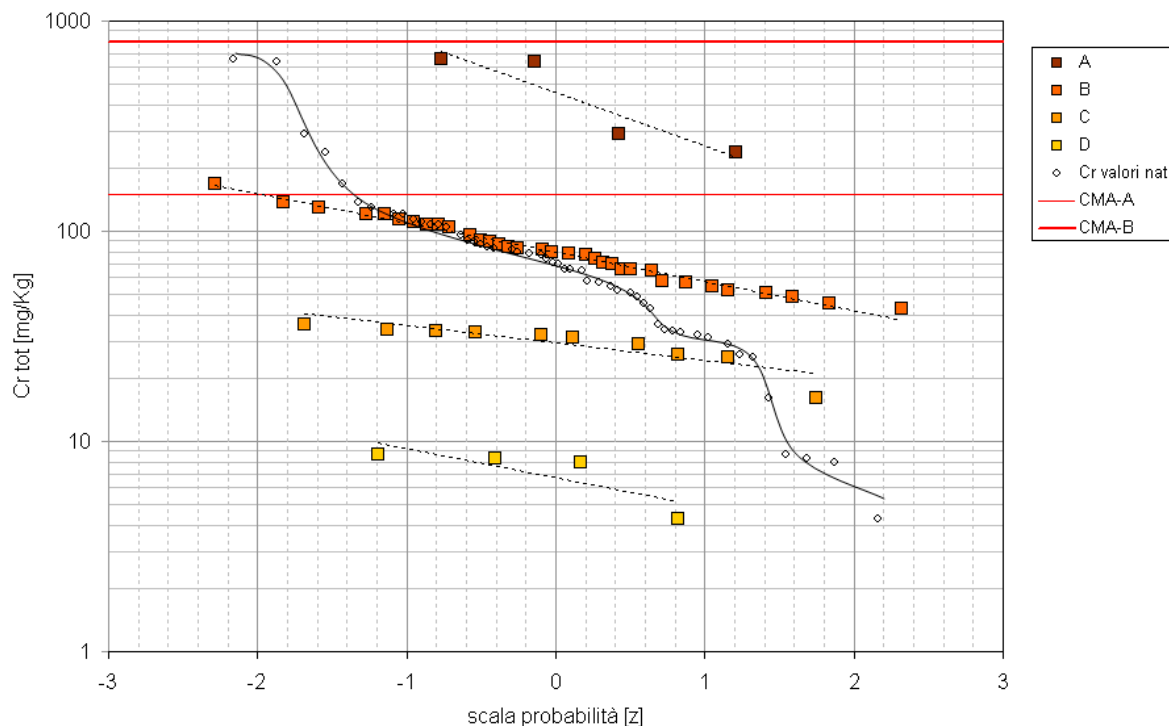


Fig. 66 – Cromo sedimenti, diagramma di Sinclair

Gruppo	NumObs	Min	Max	Avg	Med	Var	SD	MAD/0,675	Skew	Kurt	CV	Distrib	VF
A	4	236,1	655	454,5	463,5	49417	222,3	270,6	-0,0449	-5,677	0,489	N/A	652,3
B	44	43	169	82,95	78,5	768,2	27,72	28,32	0,885	0,782	0,334	lognorm	134,3
C	12	16	36,2	29,72	31,6	29,45	5,427	3,558	-1,56	2,975	0,183	norm	38,64
D	4	4,3	8,7	7,325	8,15	4,149	2,037	0,519	-1,881	3,62	0,278	N/A	8,64

Tab. 23 – Cromo sedimenti, statistiche dei gruppi

La mappa riporta stazioni naturali e contaminate con la relativa attribuzione del gruppo secondo il valore massimo. Si commentano questi dati valutandone nel dettaglio la distribuzione territoriale, l'andamento nel tempo e, possibilmente, interpretandoli alla luce delle informazioni geochimiche disponibili.

Si notano superamenti frequenti per le stazioni contaminate, mentre per le stazioni naturali i superi rilevanti degli SQA si concentrano in tre zone distinte:

- Provincia di Lucca, area Apuane
- Province di Pisa e Livorno, area Colline Metallifere
- Provincia di Grosseto, area Amiata

Un supero del tutto isolato è riscontrato in Provincia di Arezzo sul Torrente Archiano in Casentino. La distribuzione geografica dei gruppi del mercurio nei sedimenti ha una corrispondenza con l'area delle colline metallifere e in particolare del bacino del Cecina.

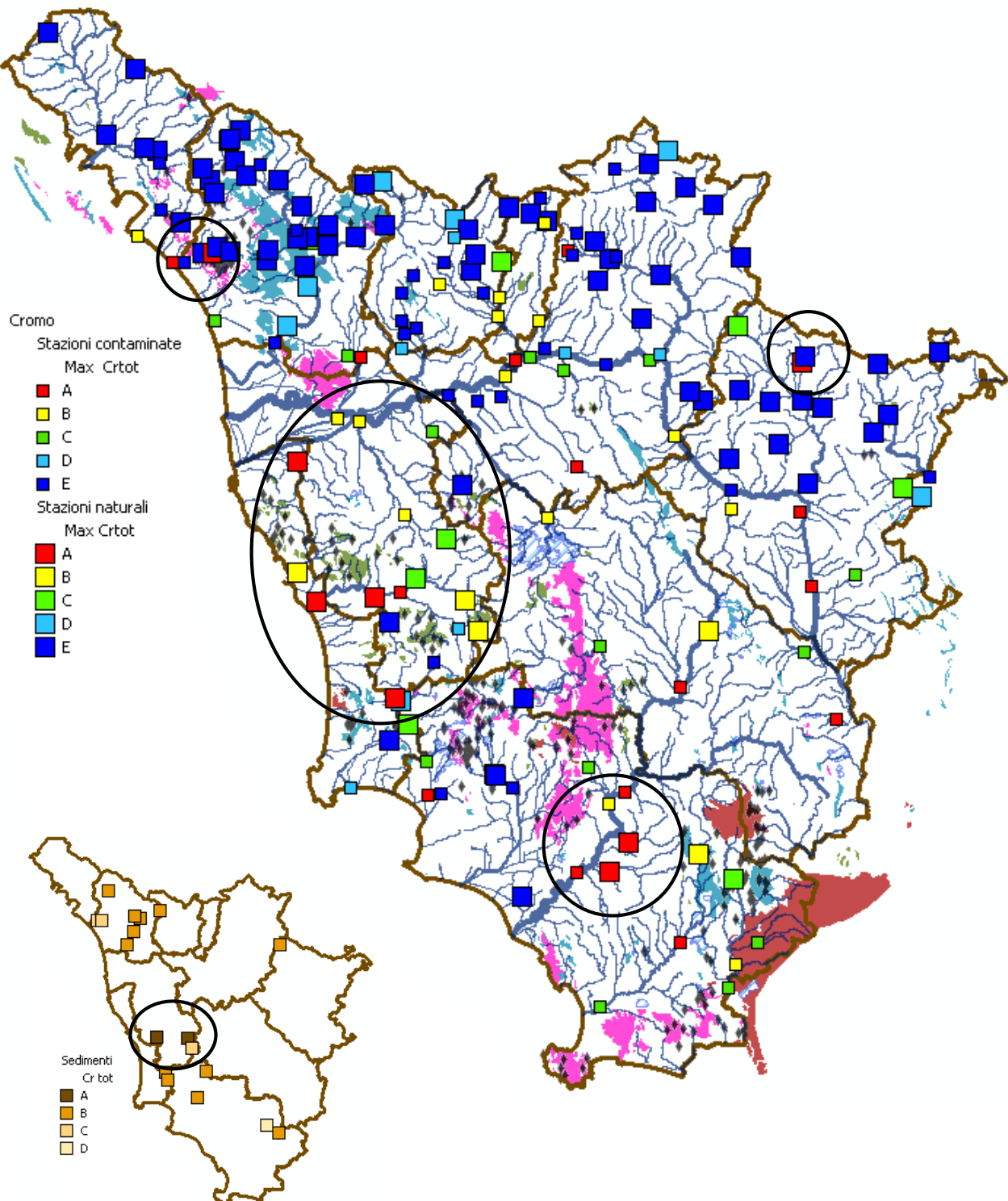




Fig. 67 – Cromo, gruppi ed aree di supero

### Area Apuane

Il campione MAS-028 Sul Torrente Vezza (LU) presenta un valore Cr=15 µg/L (2009) che rientra nel gruppo A, l'unico altro valore elevato in questa stazione è Cr=8 µg/L (2002). Nella zona sede di affioramenti del Basamento metamorfico e già indicata per i valori anomali di altri metalli pesanti sono note le mineralizzazioni del Bottino-Gallena a solfuri misti (Pb, Zn, Ag, Cu).

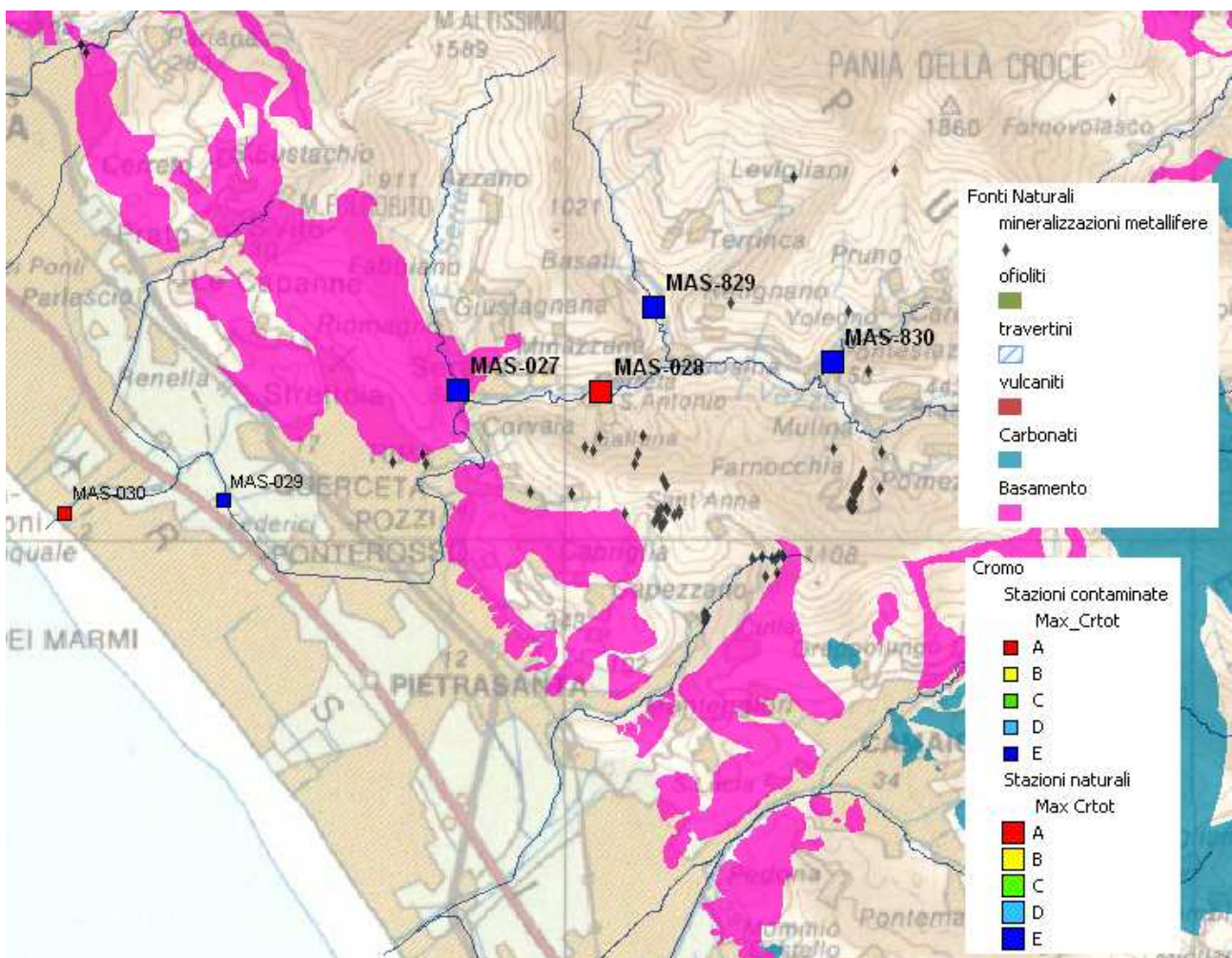


Fig. 68 – Superi di cromo nell'area Apuane (MS)

### **Area Colline Metallifere e Monti Livornesi**

La stazione MAS-150 sul Torrente Tora (LI) presenta il valore più elevato Cr=21.7 µg/L e altri valori elevati con Cr=17 µg/L e 11µg/L. Si tratta di un affluente in sinistra dell'Arno che estende il proprio bacino sui terreni pliocenici a monte dei quali si trovano gli affioramenti ofiolitici della zona del Gabbro. Dati geochimici sui depositi pliocenici, suoli e sedimenti fluviali potrebbero confermare una correlazione con le rocce ofiolitiche.

Nella Val di Cecina sono presenti altri valori riferiti alla stazione MAS-071 Cecina Valle (LI) Cr=7.0 µg/L (2009) pari al valore soglia, e sul F. Cecina a monte della confluenza con il T. Possera (PI) MAS\_069 Cr=9 µg/L (2007) e 6,9 µg/L (2000); la stazione MAS-081 sul T. Massera (PI) Cr=13 (2012) il cui bacino si estende a nord nella zona degli affioramenti ofiolitici. Questi dati che caratterizzano il bacino del F.Cecina nel tratto di valle, con presenza di ricorrenti valori elevati (periodo 1999-2009) e sono superiori ai valori riscontrati nel tratto di monte che in parte sono considerati contaminati. La Val di Cecina, in particolare nella medio-bassa valle, può essere considerata una zona tipo per la presenza di estesi affioramenti di rocce ofiolitiche sia in destra che in sinistra del fiume.

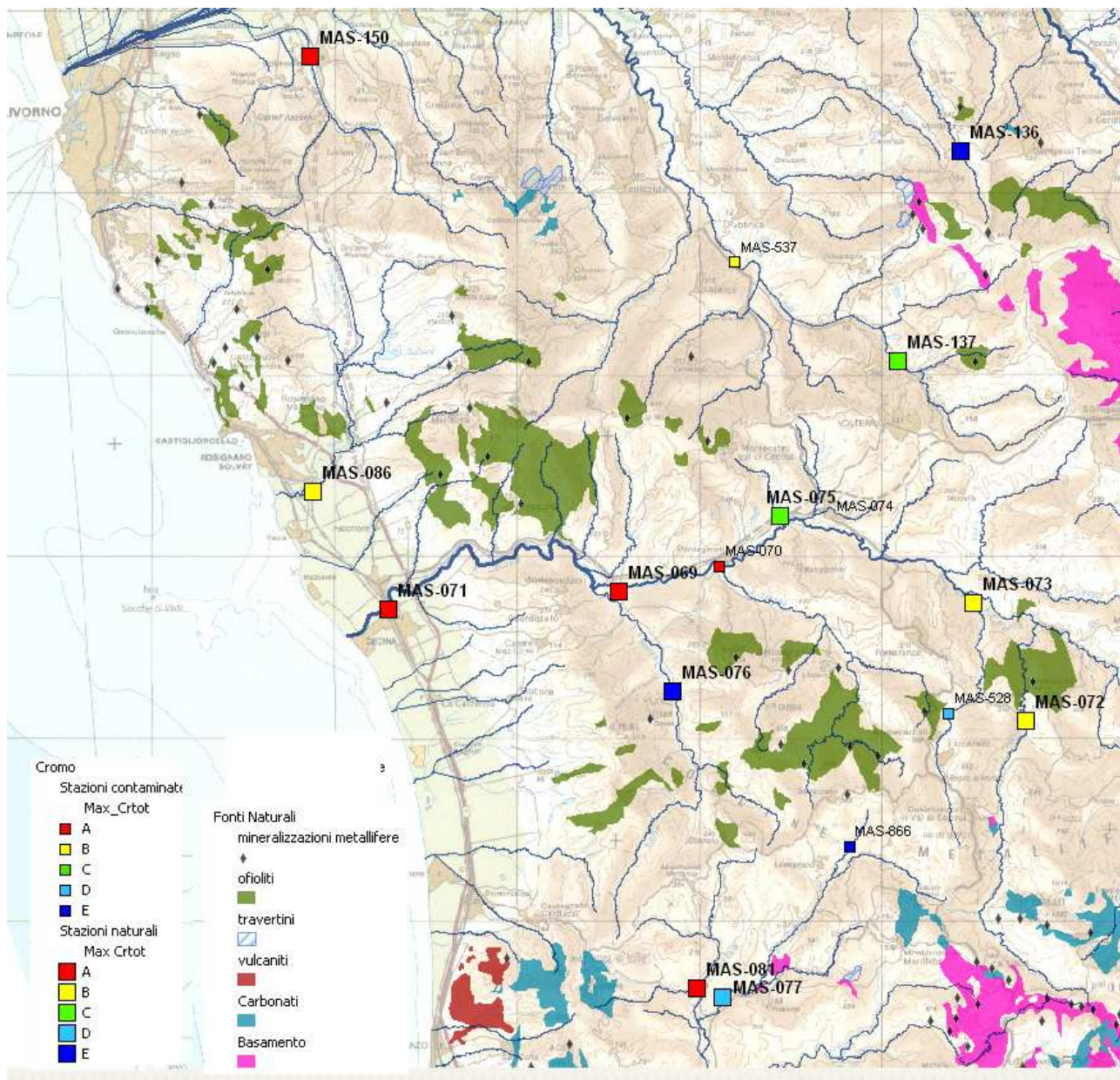
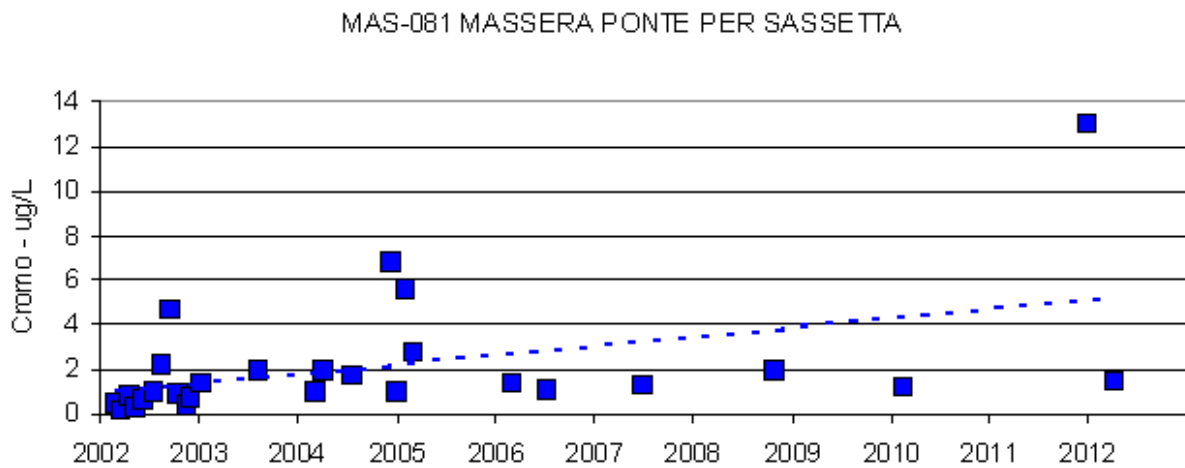
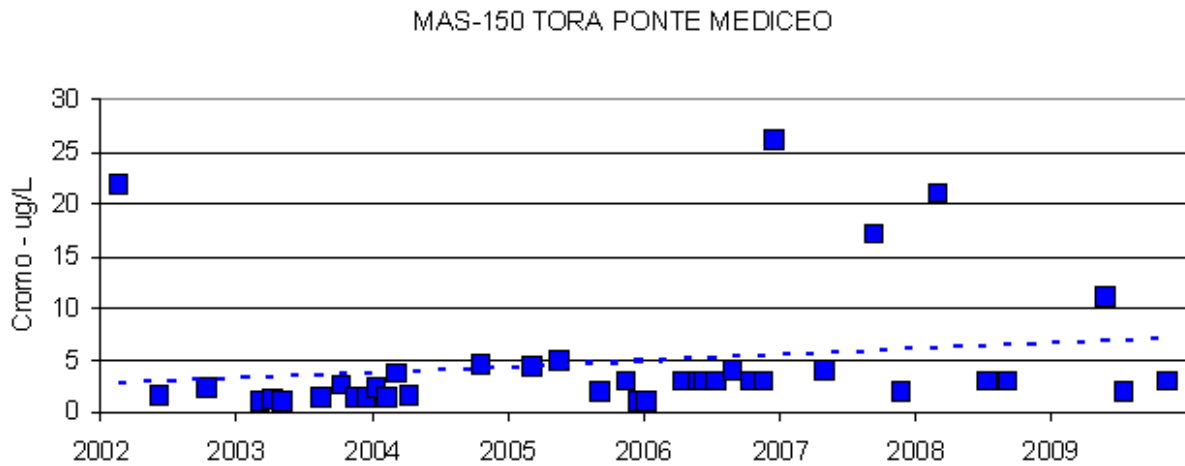


Fig. 69 – Superi di cromo nell'area Colline Metallifere e Monti Livornesi (PI, LI, GR)



*Figg. 70 – Trend in incremento di arsenico (MAS-150, MAS-081)*

Tuttavia nei casi delle stazioni MAS-150 e MAS-081 il test di Mann Kendall indica una significatività statistica, con  $p < 0,05$  per un incremento delle concentrazioni nel tempo. Risultato ritenuto, allo stato attuale, non compatibile con una presunta condizione di stato naturale.

**Area Amiata**

Nella provincia di Grosseto le due stazioni MAS-046 Melacce e MAS-047 Trasubbie hanno mostrato tenori elevati con  $Cr=12\ \mu\text{g/L}$  (2004) e  $Cr=16\ \mu\text{g/L}$  (2006) rispettivamente.

Le due stazioni già note per fondo naturali elevati di cadmio e mercurio sembrano trarre la loro particolarità dai giacimenti sudoccidentali dell’area amiatina a Mn, Cu, Fe e Zn Mte Aquilaia-P.ta Rossa-C.sa Landi, Roccalbegna-Vallerona.

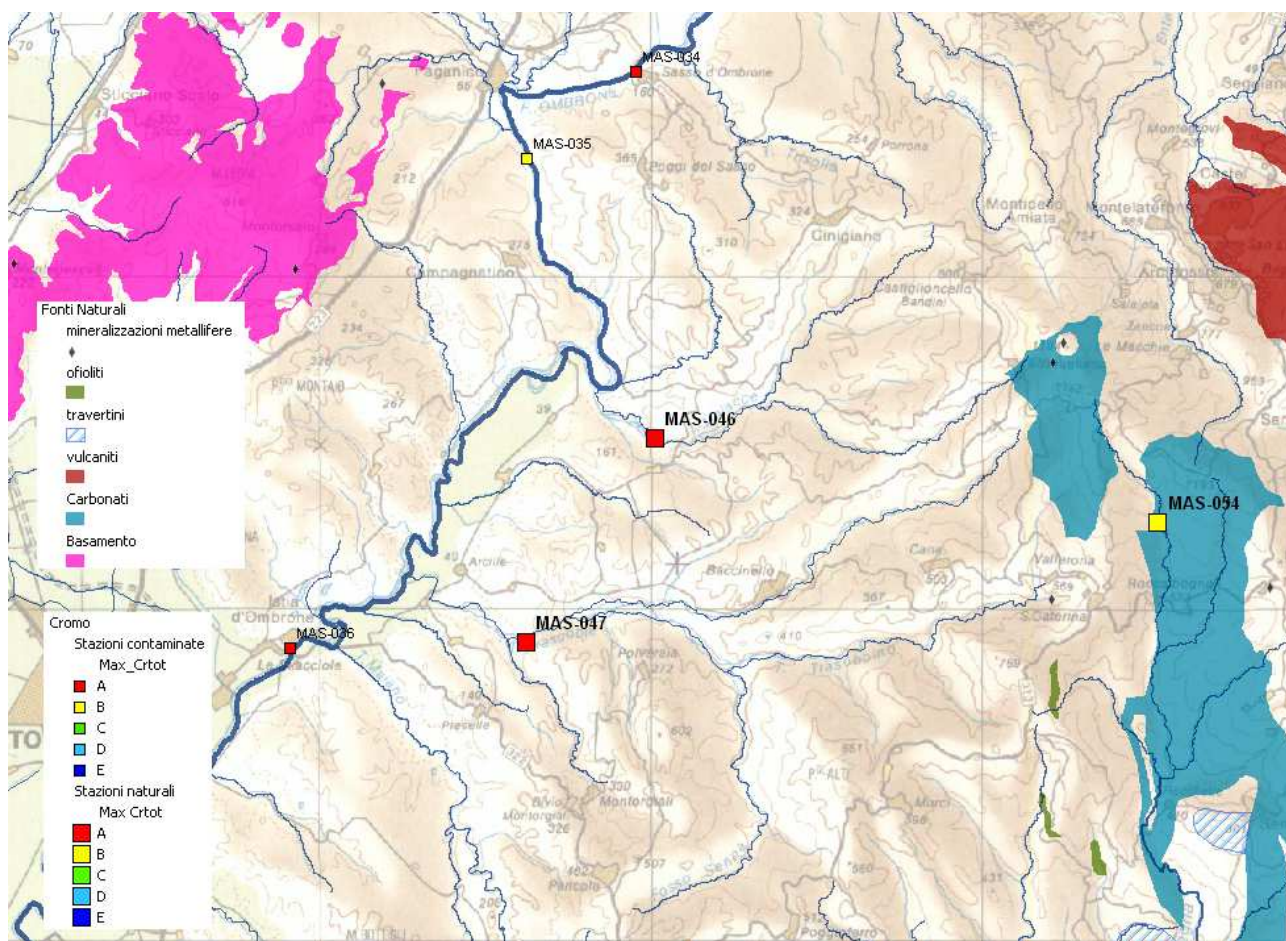


Fig. 71 – Superi di cromo nell'area Amiata (GR)

Il dato isolato della stazione MAS-941 Archiano (AR) con Cr=11 µg/L (2010), in assenza di elementi di riferimento non consente interpretazioni certe.

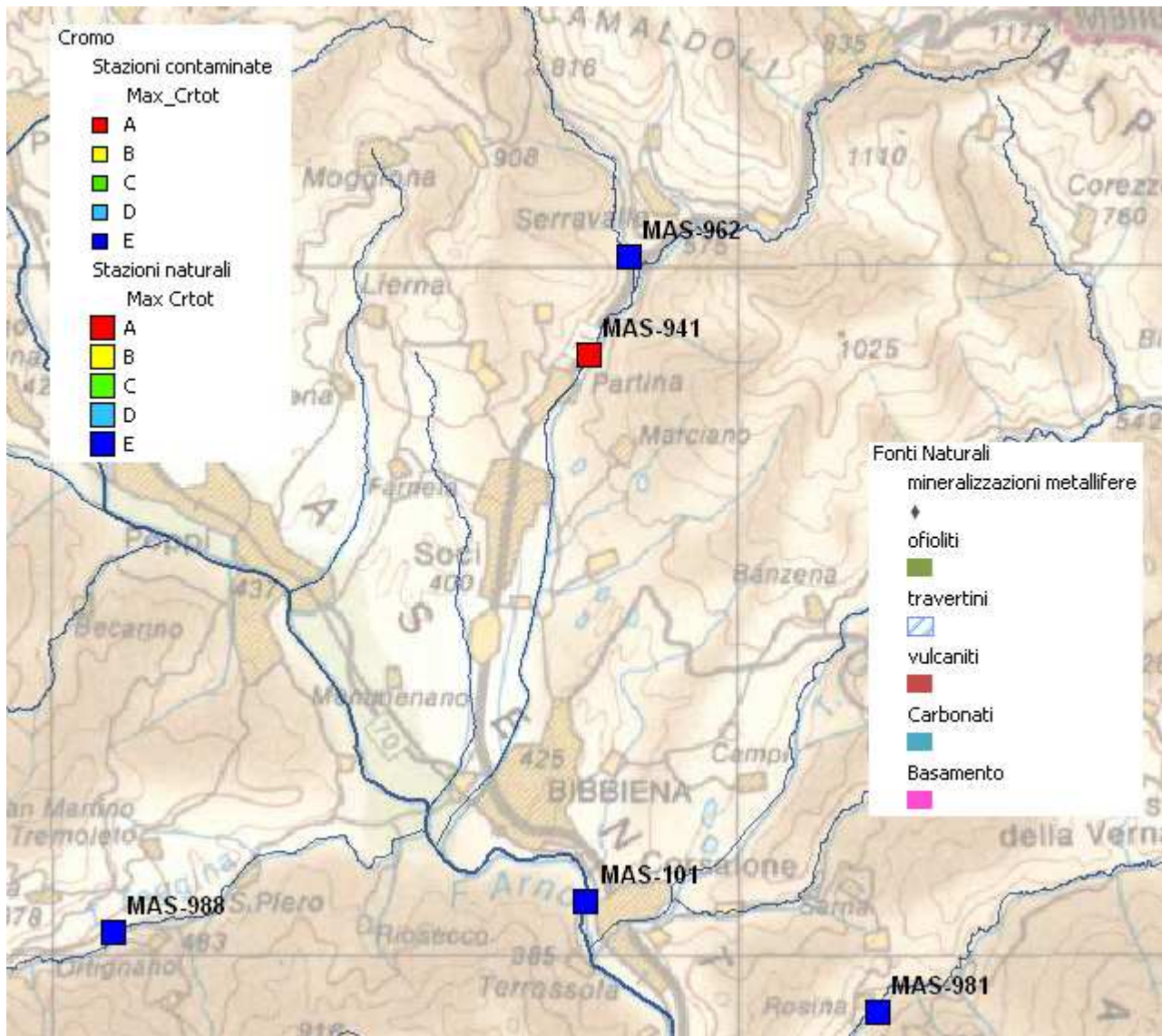


Fig. 72 – Supero di cromo sul Torrente Archiano (AR)

Allo stato attuale delle conoscenze si propone, pertanto, di assegnare per cinque delle otto stazioni inizialmente selezionate i seguenti VFN di **cromo**:

☞ VFN pari a **20 µg/L** superiore allo SQA-MA e corrispondente al 95° percentile del **gruppo A**, per le seguenti stazioni:

- MAS-028 Vezza (area apuana)
- MAS-071, Cecina al ponte SS1, MAS-069 Cecina a monte confluenza del Possera,
- MAS-046 Melacciole e MAS-047 Trasubbie (area Amiata)

## 7 CONCLUSIONI

Sono stati elaborati i dati della rete di Monitoraggio Ambientale delle acque Superficiali (MAS), relativi al periodo 2003-2012, ai fini di una definizione di possibili Valori di Fondo Naturale sostitutivi degli Standard di Qualità Ambientale CMA, MA indicati dal DLgs 152/2006 e ss. Mm. ii. per la definizione del Buono Stato Chimico (Cd, Hg, Ni, Pb di tab. 1/A) ed Ecologico (As e Cr di tab. 1/B).

Lo studio si è proposto una rivisitazione del protocollo ISPRA 2009, destinato all'individuazione di valori di fondo nei contesti più omogenei e limitati, traendo utili spunti forniti dal Progetto Geobasi, lavoro preliminare condotto dalle Università di Firenze, Siena e Pisa e del CNR di Pisa - Istituto di Geoscienze e Georisorse,

E' stata così 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:
  - presenza di alterazioni antropiche influenti sugli stessi tenori di fondo naturale;
  - carenza di informazioni che mettano in relazione la presenza di elevate concentrazioni dei metalli nella acque superficiali con il contesto geologico-geochimiche-giacimentologiche.

Le province ricorrenti dove si manifestano i superamenti sono Livorno, Grosseto e Pisa. E per Pb e Cr anche la provincia di Lucca.

La maggiore "distanza" tra SQA e VFN si ha per mercurio e arsenico, risultato atteso considerato che le due sostanze caratterizzano notoriamente la provincia giacimentologica Toscana.

I risultati riportano un numero di 49 stazioni con fondi eccedenti i Valori Soglia del Buono Stato Chimico per i quali si propongono i VFN. Questi sono rappresentati da:

Cadmio:

- VFN 3,0 µg/L gruppo A: MAS-080 Milia, MAS-048 Bruna, MAS-06 Melacciole, MAS-044 Pecora
- VFN 0,70 µg/L gruppo B: MAS-077 Cornia, MAS-031 Ombrone senese,
- VFN 0,27 µg/L gruppo C: MAS-072 pavone, MAS-073 Possera, MAS-076 Sterza, MAS-081 Cornia

Mercurio:

- VFN 0,63 µg/L gruppo B: MAS-027 Serra; MAS-833 Turrite S. Rocco, MAS-832 e MAS-989 Turrite Cava; MAS-834 Pedogna; MAS-974 Fegana
- VFN 0,138 µg/L gruppo C: MAS-046 Melacciole, MAS-091 Fiora, MAS-080 Milia, MAS-048 Bruna, MAS-829 Giardino, MAS-830 Cardoso, MAS-825 Acqua Bianca e MAS-001 Serchio
- VFN 0,040 µg/L gruppo D: MAS-040 Merse al ponte SS441

Nichel

- VFN 60 µg/L gruppo A: MAS-071 e MAS-069 Cecina, MAS-048 Bruna, MAS-046, MAS-150 Tora

Piombo:

- VFN 12 µg/L gruppo A: MAS-004 Serchio, MAS-031 Ombrone Senese, MAS-150 Tora, MAS-086 Fine, MAS-136 Egola, MAS-072 Pavone, MAS-073 Possera, MAS-081 Massera, MAS-077 Cornia Monte, MAS-080 Milia, MAS078 Cornia, MAS-048 Bruna

Arsenico:

- VFN 29 µg/L gruppo C: MAS-077 Cornia;
- VFN 18 µg/L gruppo D: MAS-080 Milia, MAS-091 Fiora

Cromo:

- VFN 20 µg/L gruppo A: MAS-028, MAS-071 e Mas-069 Cecina, MAS-046 Melacciol, MAS-047 Trasubbie



Sostanza		Standard Qualita Ambientale $\mu\text{g/L}$ SQA_MA (SQA_CMA)	Numero totale Stazioni con Superi	Risultati Studio				
				Stazioni selezionate	Stazioni con VFN	VFN $\mu\text{g/L}$	Stazioni in approfondimento	
Prioritaria Pericolosa	TAB-1A	CADMIO	0,08 (0,45)	41	15	10	$\frac{3}{0,70}$ $\frac{0,27}{0,27}$	5
		MERCURIO	0,03 (0,06)	75	27	15	$\frac{0,63}{0,14}$	12
Prioritaria	TAB-1A	NICHEL	20	12	4	4	$\frac{60}{60}$	0
		PIOMBO	7,2	28	16	12	$\frac{12}{12}$	4
Non Prioritaria	TAB-1B	ARSENICO	10	14	5	3	$\frac{29}{18}$	2
		CROMO TOTALE	7	22	8	5	$\frac{20}{20}$	3

*Tab 24 – Risultati*

In aggiunta agli esiti ottenuti per le 49 stazioni di cui sopra, sono risultate 26 stazioni che mostrano il superamento dei valori soglia ma per le quali non sono chiare le correlazioni col contesto geologico-geochimico e che richiedono pertanto approfondimenti futuri.

Per queste stazioni non si ritiene al momento proponibile l'adozione dei VF in sostituzione dei Valori di Soglia per la definizione del Buono Stato Chimico, ciò potrà eventualmente avvenire solo sulla base degli esiti degli approfondimenti sopra richiamati



## BIBLIOGRAFIA

APAT–ISS (2006): *Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dei siti contaminati.*

ARMIENTO G., Caratteristiche geochimiche del territorio e implicazioni nelle sua gestione, ENEA, Roma, 2012.

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> - <http://www.arpat.toscana.it/documentazi>

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*

AA.VV., Atlante geochimico-ambientale d'Italia, Aracne editrice, 2009, Roma.

AA.VV., *Foregs geochemical mapping field manual*, Geological Survey of Finland, guide 47.

AA.VV., *I metalli nell'ambiente*, FrancoAngeli, 2002.

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;

BUCCIANTI 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*

CASTALDO G., STAMPANONI G., 1975, Memoria illustrativa della carta mineraria d'Italia, scala 1:1.000.000, SGI, Roma.

CIARAPICA G., OLIVERO S., PASSERA L., Inquadramento geologico delle principali mineralizzazioni Apuane ed indizi in favore di una metallogenesi triassica, *L'industria mineraria*, n.1, 1985.

DE SIENA C., VASELLI O., Genesi e evoluzione dei suoli sviluppati sul complesso ofiolitico di Lanciaia-Montecastelli Pisano (Alta Val di Cecina), 76° Riunione estiva SGI.

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.

DUCHI V., BISCONTI M., Indagine geochemica su alcuni elementi metallici in rocce magmatiche e sedimentarie dei monti della Tolfa, 76° Riunione estiva SGI.

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](http://www.apat.gov.it/site/files/Fondo_metalli_acque_sotterranee.pdf)

KLEMM D.D., NEUMANN N., (1984) *Ore-Controlling factors in the Hg-Sb Province of Southern Tuscany, Italy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984.

SAMIM, Ricerca di base nell'area campigliese.

STORAI S., Inquinanti inorganici nelle acque superficiali in Toscana: individuazione dei tenori di fondo naturali e analisi dei contributi antropici, tesi Università di Siena, 2009/2010.

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

Soil quality, Guidance on the determination of background values, ISO 19258

TANELLI G., Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi della Toscana, *Mem. Soc. Geol. It.*, 25, 91-109, 1983.

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