



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Regione Toscana



**Studio per la definizione dei valori di fondo
nelle acque sotterranee della Toscana**

SO₄, Cl, NH₄, Mn, Fe, F, Al, Na

(DLgs 30/2009 DLgs 31/2001)

Studio per la definizione dei valori di fondo nelle acque sotterranee della Toscana

SO₄, Cl, NH₄, Mn, Fe, F, Al, Na

(DLgs 30/2009 DLgs 31/2001)

Autori:

Alberto Doni

Stefano Menichetti

ARPAT, Direzione Tecnica

Collaboratori:

Gli operatori ARPAT che hanno assicurato i sopralluoghi, i prelievi, le misure in campo, le analisi di laboratorio ed il supporto conoscitivo.

© ARPAT

PREMESSA.....	4
1 METODOLOGIA	5
2 DETERMINAZIONI DELLO STUDIO ARPAT (2013).....	6
3 ESTRAZIONE DATI SIRA-MAT	11
4 INDIVIDUAZIONE LIVELLI DI FONDO.....	13
4.1 SOSTANZE CON SUPERI DIFFUSI: SO ₄ , Cl, NH ₄ , Mn, Fe.....	17
4.1.1 Solfati	17
4.1.2 Cloruri	29
4.1.3 Ione Ammonio	40
4.1.4 Manganese	52
4.1.5 Ferro	65
4.2 SOSTANZE CON SUPERI LOCALI: F, Al, Na.....	75
4.2.1 Fluoruri.....	75
4.2.2 Alluminio	83
4.2.3 Sodio.....	91
5 CONCLUSIONI	99
BIBLIOGRAFIA.....	109

PREMESSA

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

Lo studio segue e completa il lavoro “Elaborazione dati disponibili relativi al progetto GEOBASI su determinazione dei valori di fondo di sostanze pericolose nelle acque sotterranee con particolare riferimento a metalli pesanti e boro ed agli acquiferi destinati all'estrazione di acqua potabile” realizzato da ARPAT (2013).

Le sostanze oggetto del presente studio esauriscono dunque l'elenco di cui alla tabella 3 DLgs. 30/2009 e Allegato I del DLgs 31/2001, e sono rappresentate dai composti inorganici Cl⁻, F⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻. Per i corpi idrici e le stazioni destinate all'uso potabile sono state inoltre investigate le sostanze Al, Fe, Mn, Cu, Na comprese tra i parametri chimici indicatori del DLgs 31/2001.

1 METODOLOGIA

Lo studio completa il lavoro “Elaborazione dati disponibili relativi al progetto GEOBASI su determinazione dei valori di fondo di sostanze pericolose nelle acque sotterranee con particolare riferimento a metalli pesanti e boro ed agli acquiferi destinati all’estrusione di acqua potabile” realizzato da ARPAT (2013) al quale si rimanda per la discussione della metodologia che si è proposta una possibile rivisitazione del Protocollo ISPRA (2009), alla luce degli spunti indicati dal Geobasi (Buccianti et alii, 2011).

Le fasi metodologiche del presente studio in analogia al precedente sono così rappresentate:

1. Estrazione record della banca dati del Monitoraggio Ambientale Acque Sotterranee (MAT) per il periodo 2004-2011 e calcolo di alcuni indicatori statistici per singola sostanza in merito alla diffusione dei superi sull’insieme dei valori, stazioni e corpi idrici e presenza contestuale di situazioni di potenziale contaminazione secondo i tre criteri indicati.
2. Elaborazione diagrammi di probabilità per le sostanze non contemplate nel lavoro Geobasi (Al, Fe, Mn, Cu, Na, NH₄⁺) dove si è proceduto con la stessa metodica realizzando il “partitioning” su diagrammi di probabilità calcolati con tutti i valori disponibili od altrimenti assunzione delle soglie già identificate dal Geobasi (F, SO₄²⁻, Cl⁻).
3. Attribuzione dal valore mediano dei potenziali livelli di fondo naturali Geobasi a singole stazioni, corpi idrici e periodi temporali 2004-2007, 2008-2011.
4. Verifica dei livelli di fondo stazione superiori al fondo corpo idrico anche in presenza delle segnalazioni di potenziale alterazione; i criteri sono stati i seguenti.
 - a. Sono accettati come naturali i **livelli di fondo stazione superiori al corpo idrico**, in assenza di contaminazione e assenza di variazioni del livello di fondo tra i due periodi.
 - b. Sono accettati inoltre, come naturali, i **livelli di fondo stazione superiori al corpo idrico** dove pur in presenza di una segnalazione di potenziale contaminazione e/o di variazione tra i quadrienni non sia possibile dimostrarne una significatività statistica dei trend come della correlazione tra sostanza di fondo naturale e sostanza inquinante.
 - c. Sono in ultimo rifiutati, come non naturali, i **livelli di fondo stazione superiori al corpo idrico** in quei casi in cui siano **invece dimostrati** come statisticamente significativi trend di incremento/ decremento della sostanza e/o correlazioni con le sostanze inquinanti.

2 DETERMINAZIONI DELLO STUDIO ARPAT (2013)

Nella tabella seguente sono riportati gli esiti dello studio precedente su metalli pesanti e boro.

CORPO IDRICO		Valori di riferimento ex tabella 3, del punto A. 2, parte B, dell' allegato 1 alla parte III del D.Lgs 152/2006			PROPOSTA VALORI DI RIFERIMENTO PER LA DETERMINAZIONE DELLO STATO CHIMICO				
		Sostanza	MA	MA SORG	RIFERITI AL CORPO IDRICO	RIFERITI ALLA SINGOLA STAZIONE DEL CORPO IDRICO			
Codice	Denominazione		µg/l	µg/l	VFN_CI	VFN_ST	Stazione di monitoraggio		
		µg/l			µg/l	Codice	Denominazione		
11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	ARSENICO - µg/L	10			52	MAT-P307	POZZO DEL TORTO	
							MAT-P308	POZZO DEPURATORE CASCINA	
							MAT-P669	POZZO RONDON	
		NICHEL - µg/L	20				20	MAT-P304	POZZO CALZATURIFICIO AUGUSTA
								MAT-P303	POZZO MORELLI
								MAT-P304	POZZO CALZATURIFICIO AUGUSTA
11AR024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE	ARSENICO - µg/L	10			310	MAT-P313	POZZO BARTOLI	
						20	MAT-P315	POZZO DEPURATORE CASTELFRANCO	
		BORO - µg/L	1000				3754	MAT-P315	POZZO DEPURATORE CASTELFRANCO
		NICHEL - µg/L	20				28,5	MAT-P315	POZZO DEPURATORE CASTELFRANCO
11AR024-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE - FALDA PROFONDA	BORO - µg/L	1000			3754	MAT-P312	POZZO AREC	
11AR028	PIANURA DI LUCCA - ZONA DI BIENTINA	ARSENICO - µg/L	10			52	MAT-P142	POZZO TAZZERA	
							MAT-P309	POZZO STADIO BIENTINA	

CORPO IDRICO		Valori di riferimento ex tabella 3, del punto A. 2 , parte B, dell' allegato 1 alla parte III del D.Lgs 152/2006			PROPOSTA VALORI DI RIFERIMENTO PER LA DETERMINAZIONE DELLO STATO CHIMICO			
		Sostanza	MA	MA SORG	RIFERITI AL CORPO IDRICO	RIFERITI ALLA SINGOLA STAZIONE DEL CORPO IDRICO		
Codice	Denominazione		µg/l	µg/l	VFN_CI	VFN_ST	Stazione di monitoraggio	
		µg/l			µg/l	Codice	Denominazione	
11AR030	VAL DI CHIANA	ARSENICO - µg/L	10			20	MAT-P364	POZZO NUOVO ROTONE
11AR070	ERA	MERCURIO - µg/L	1	0,03		1,87	MAT-P318	POZZO DISTRIBUTORE LE COLOMBAIE
							MAT-P319	POZZO PIAN DI SELVA
23FI010	VULCANITI DI PITIGLIANO	ARSENICO - µg/L	10		20			
310M010	PIANURA DI GROSSETO	ARSENICO - µg/L	10			20	MAT-P541	POZZO 6209 VIA CASTIGLIONESE
		BORO - µg/L	1000			3754	MAT-P548	POZZO MARRUCHETO
		NICHEL - µg/L	20			124	MAT-P541	POZZO 6209 VIA CASTIGLIONESE
		NICHEL - µg/L				28,5	MAT-P548	POZZO MARRUCHETO
PIOMBO - µg/L	7,2			25,2	MAT-P554	POZZO CACCIAGRANDE		
310M020	PIANURA DELL'ALBEGNA	BORO - µg/L	1000		3754			
310M030	CARBONATICO DELL'ARGENTARIO E ORBETELLO	BORO - µg/L	1000			3754	MAT-P087	POZZO GIARDINO 1 (PITORSINO 3)
310M040	CARBONATICO AREA DI CAPALBIO	ANTIMONIO - µg/L	5			10,5	MAT-P644	POZZO SCOLASTICI
310M060	CARBONATICO DEI MONTI DELL'UCCELLINA	BORO - µg/L	1000			3754	MAT-P593	POZZO ALBERESE UCCELLINA
32CT010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	BORO - µg/L	1000			3754	MAT-P113	POZZO SAN VINCENZINO (5)
							MAT-P207	POZZO 24A
							MAT-P324	POZZO 101 BIS
		CROMO TOTALE - µg/L	50			77,6	MAT-P090	POZZO 231 CAMPEGGIO DEL FORTE
		CROMO VI - µg/L	5		5,5	21,8	MAT-P090	POZZO 231 CAMPEGGIO DEL FORTE
14,9	MAT-P091						POZZO CAPANNE 2	
						MAT-P104	POZZO MARINA 4	

CORPO IDRICO		Valori di riferimento ex tabella 3, del punto A. 2 , parte B, dell' allegato 1 alla parte III del D.Lgs 152/2006			PROPOSTA VALORI DI RIFERIMENTO PER LA DETERMINAZIONE DELLO STATO CHIMICO			
		Sostanza	MA	MA SORG	RIFERITI AL CORPO IDRICO	RIFERITI ALLA SINGOLA STAZIONE DEL CORPO IDRICO		
Codice	Denominazione		µg/l	µg/l	VFN_CI	VFN_ST	Stazione di monitoraggio	
		µg/l			µg/l	Codice	Denominazione	
						MAT-P107	POZZO 403	
						MAT-P322	POZZO 496	
32CT020	PIANURA DEL CORNIA	ARSENICO - µg/L	10		20	52	MAT-P140	POZZO 1 CASSETTA DI CORNIA 1
	PIANURA DEL CORNIA	BORO - µg/L	1000		3754			
	PIANURA DEL CORNIA	MERCURIO - µg/L	1	0,03	1,87			
32CT030	COSTIERO TRA FINE E CECINA	BORO - µg/L	1000			3754	MAT-P116	POZZO VIA PO (22)
		CROMO VI - µg/L	5		5,5	14,9	MAT-P132	POZZO VALLECORSIA
						MAT-P133	POZZO SANTA ROSA 3	
32CT040	PIANURA DI FOLLONICA	ARSENICO - µg/L	10			20	MAT-P078	POZZO SALCIAINA S3
							MAT-P079	POZZO ZONA INDUSTRIALE 3
							MAT-P660	POZZO SALCIAINA S1
32CT050	CECINA	ARSENICO - µg/L	10			20	MAT-P206	POZZO P17
		BORO - µg/L	1000		3754		MAT-P534	POZZO COEDIL
32CT060	CARBONATICO DI GAVORRANO	ANTIMONIO - µg/L	5			34,6	MAT-P527	POZZO INFERNO
			5			6,96	MAT-P080	POZZO CASE SAN GIORGIO
		ARSENICO - µg/L	10			52	MAT-P080	POZZO CASE SAN GIORGIO
							MAT-P527	POZZO INFERNO
		BORO - µg/L	1000			3754	MAT-P527	POZZO INFERNO
99MM011	CARBONATICO NON METAMORFICO DELLE ALPI APUANE	MERCURIO - µg/L	1	0,03		1,87	MAT-P222	POZZO PADULETTO 3
							MAT-P223	POZZO PADULETTO VECCHIANO 3
99MM020	AMIATA	ARSENICO - µg/L	10		20	52	MAT-P596	POZZO ACQUA GIALLA
		CADMIO - µg/L	0,25			133	MAT-P350	POZZO PIAN DEI RENAI

CORPO IDRICO		Valori di riferimento ex tabella 3, del punto A. 2 , parte B, dell' allegato 1 alla parte III del D.Lgs 152/2006			PROPOSTA VALORI DI RIFERIMENTO PER LA DETERMINAZIONE DELLO STATO CHIMICO				
		Sostanza	MA	MA SORG	RIFERITI AL CORPO IDRICO	RIFERITI ALLA SINGOLA STAZIONE DEL CORPO IDRICO			
Codice	Denominazione		µg/l	µg/l	VFN_CI	VFN_ST	Stazione di monitoraggio		
		µg/l			µg/l	Codice	Denominazione		
		µg/L					MAT-S049	SORGENTE VENA VECCHIA	
99MM041	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA VALPIANA, POGGIO ROCCHINO	ARSENICO - µg/L	10			52	MAT-S140	SORGENTE ARONNA	
		BORO - µg/L	1000		3754				
99MM042	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCHEGGIANO, MONTEMURLO	ARSENICO - µg/L	10			20	MAT-S133	GALLERIA NICCIOLETA	
							MAT-S134	GALLERIA FENICE CAPANNE	
								MAT-S141	SORGENTE CASA NACCHI
		BORO - µg/L	1000			3754	MAT-S134	GALLERIA FENICE CAPANNE	
		NICHEL - µg/L	20			124	MAT-S134	GALLERIA FENICE CAPANNE	

Tabella 1 – Determinazioni Valori di Fondo Naturale nello studio ARPAT (2013)

I risultati riportano **ventidue** corpi idrici con fondi naturali eccedenti i Valori Soglia del Buono Stato Chimico. In aggiunta a questi sono riconosciute **quarantotto** stazioni con contenuti di fondo naturali e superiori ai contenuti generali del corpo idrico.

	ANTIMONIO	ARSENICO	BORO	CADMIO	CROMO TOTALE	CROMO VI	MERCURIO	NICHEL	PIOMBO
Corpi Idrici	2	13	13	1	1	2	3	4	1
Stazioni	3	24	11	2	1	7	4	7	1

Tabella 2 – Valori di Fondo Naturale eccedenti il VS: raggruppamenti per sostanza

3 ESTRAZIONE DATI SIRA-MAT

Le sostanze oggetto del presente studio riguardano altre sostanze inorganiche indesiderabili di possibile origine naturale in aggiunta a quelle analizzate in ARPAT (2013). Si tratta di nove sostanze sono così rappresentate e distinte per pericolosità e/o inclusione in elenchi:

- a) **Ammonio, Fluoruri, Solfati e Cloruri:** sostanze incluse negli Inquinanti Inorganici Tabella 3 Allegato I della parte III del DLgs 152/06 e s.m.i., rilevanti ai fini dello stato chimico dei corpi idrici sotterranei;
- b) **Alluminio, Ferro, Manganese, Rame Sodio:** sostanze incluse tra i parametri indicatori della parte C Allegato I del DLgs 31/2001 e rilevanti ai fini della qualità delle acque destinate al consumo umano.

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

Le statistiche riferite al periodo 2004-2011 sono riportate nella tabella seguente:

Sostanza	Valore Soglia	Numero Analisi	% superi			% stazioni con superi contaminate				
			Valori	Stazioni	Corpi idrici	Numero Stazioni	NaCl	Nutrienti	Microinquinanti Organici	
Stato Chimico dei Corpi Idrici Sotterranei INQUINANTI INORGANICI	CLORURI – mg/L	250	5053	6,59	12,7	35,48	65	12,31	15,38	24,62
	FLUORURI – µg/L	1500	3179	0,88	2,15	5,45	9	0	44,44	11,11
	IONE AMMONIO – µg/L NH ₄	500	5140	4,88	13,87	49,21	71	2,82	9,86	28,17
	SOLFATI – mg/L	250	5043	7,73	17,19	48,39	88	9,09	7,95	15,91
Parametri Indicatori Acque Destinate al Consumo Umano	ALLUMINIO – µg/L	200	1519	1,12	6,14	23,53	17	0	11,76	35,29
	FERRO - mg/L	0,2	3518	13,45	38,79	76,27	135	2,22	11,11	33,33
	MANGANESE - mg/L	0,05	3503	18,93	39,6	69,49	139	2,16	12,95	31,65
	RAME – µg/L	1000	2217	0	0	0	0			
	SODIO - mg/L	200	3343	2,48	5,49	23,33	20	20	25	15

Tabella 3 – Statistiche del periodo 2004-2011 per le sostanze indagate

Sono state evidenziate come **situazioni di rilievo e diffusione**, quelle, dove il numero dei superi del Valore Soglia è maggiore o uguale al 5% dei prelievi. Si tratta di sostanze con percentuali di stazioni e corpi idrici interessati molto importanti, fino al 48% e 77% rispettivamente, e rappresentate da:

- **solforati, cloruri ed ammonio** per le inorganiche
- **ferro e manganese** per i metalli

Percentuali di supero minori, comprese tra l'1% e il 5%, rappresentano situazioni di **supero più localizzate** e riguardano

- **fluoruri, alluminio e sodio**

In termini di percentuale di stazioni e corpi idrici interessati non si superano, rispettivamente, il 6% ed il 23% del campione controllato.

Nel caso del **rame**, infine, non si riscontra alcun supero.

4 INDIVIDUAZIONE LIVELLI DI FONDO

Nei paragrafi successivi sono riportate le elaborazioni per le otto sostanze così rappresentate:

- Sostanze con superi diffusi:
 - DLgs 30/2009: SO₄, Cl, NH₄
 - DLgs 31/2001: Mn, Fe
- Sostanze con superi locali:
 - DLgs 30/2009: F
 - DLgs 31/2001: Al, Na

Per ciascuna sostanza è riportata una sintetica caratterizzazione delle fonti naturali e antropiche, speciazioni in fase acquosa e distribuzione statistica rispetto ai tipi litologici già indicati dal Progetto BRIDGE (2006) come Depositi Fluvio-Lacustri e Marino-Costieri, Carbonati e Vulcaniti .

E' rappresentata dunque la distribuzione geografica dei superamenti per le stazioni contaminate o meno e rispetto ai **complessi idrogeologici** indicati dal DLgs 30/2009 e rappresentati nei corpi idrici sotterranei toscani come in figura 1.

Il complesso idrogeologico dei carbonati "CA" è rappresentato dalle formazioni calcaree e dolomitiche giurassico-cretacee dei domini toscani dell'Appennino Settentrionale. Anche se variamente tettonizzate da faglie, pieghe e laminazioni, rappresentano un insieme di grande continuità e primaria rilevanza e strategicità regionale. Le acque circolanti in questo sistema hanno un'ottima qualità, le zone di ricarica corrispondono ad aree montane generalmente poco antropizzate e la circolazione con una permeabilità mista per fessurazione e carsismo è rapida, con tempi di residenza e capacità regolatrici che sono però alte in ragione dei grandi volumi invasati. Il complesso idrogeologico è anche sede, nelle sue porzioni inferiori, di un diffuso sistema idrotermale¹ che trae origine dal forte gradiente geotermico dell'area Tirrenica e, in parte, secondo le prime ipotesi, dalla stessa formazione triassica di rocce evaporitiche presente alla base della

¹ Si veda per un'introduzione generale e più ampia bibliografia Calà P., Mantelli F., Menichetti S. (2014) Principali emergenze termali in Toscana <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/catalogo-pubblicazioni-arpat/principali-emergenze-termali-in-toscana>

successione. La reazione esotermica d'idratazione delle anidriti in gesso potrebbe, infatti, contribuire al riscaldamento delle acque oltre che responsabile del caratteristico chimismo solfatico delle acque termali toscane.

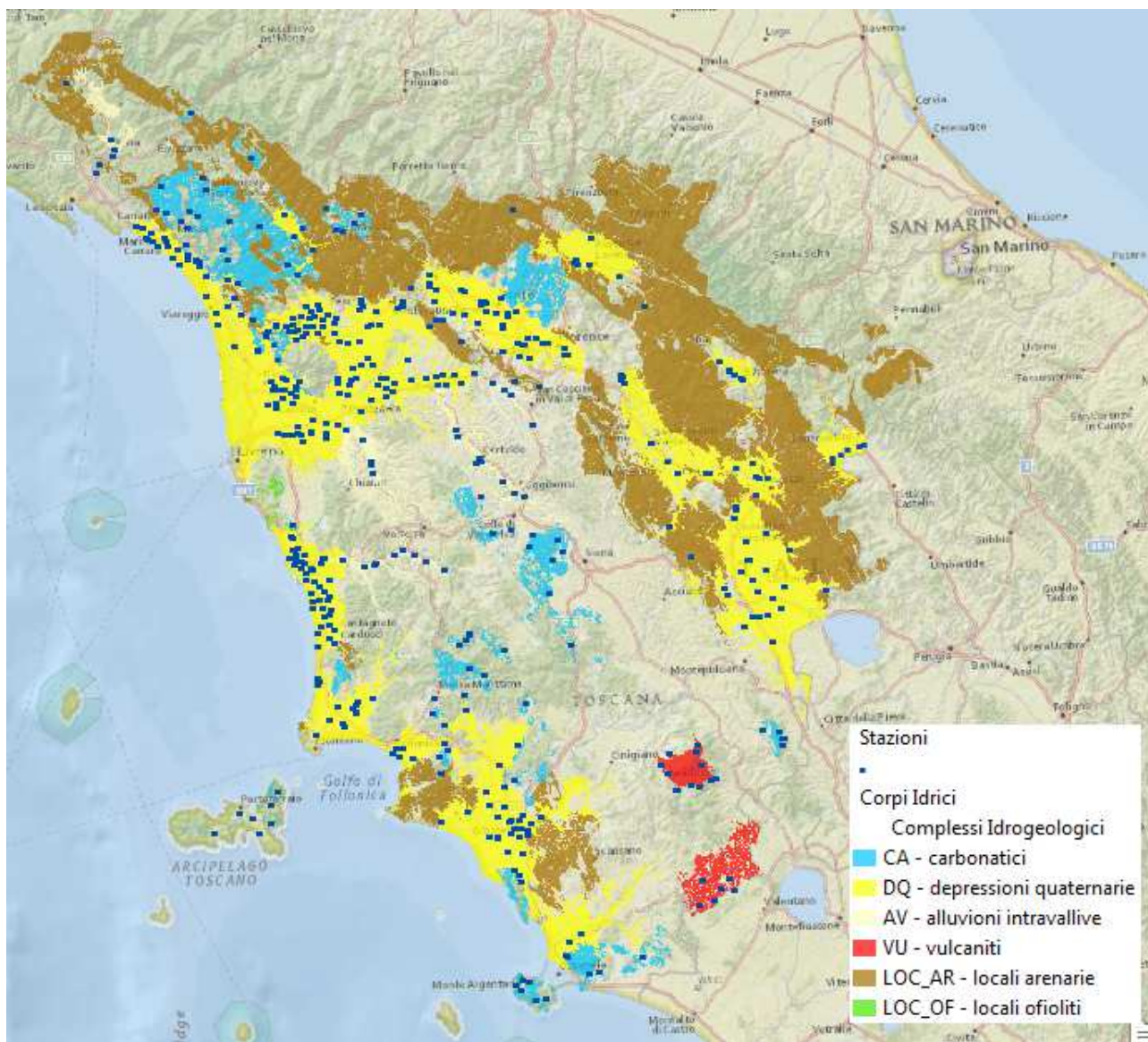


Figura 1: *Complexi idrogeologici*

Appartengono al complesso carbonatico, seppur nettamente separate, l'unità superiore subligure dei calcari di Monte Morello e Calvana, risorsa importante per l'area fiorentina e, tra i terreni postorogenici, la formazione d'importanza strettamente locale del calcare miocenico di Rosignano.

Il complesso idrogeologico delle depressioni quaternarie “DQ”, primo per estensione e sfruttamento, comprende la porzione più recente e produttiva dei bacini sedimentari costieri e interni in sprofondamento tettonico. I livelli grossolani più profondi, discreti acquiferi, sono diretta conseguenza di fasi erosive innescate dai movimenti tettonici del Pleistocene inferiore e medio. Depositi più spessi e migliori acquiferi, sono stati invece prodotti dalle recenti oscillazioni glacioeustatiche del Pleistocene superiore, con i riempimenti di profonde incisioni vallive e paleoalvei collegati a un livello marino depresso, nelle fasi acute, fino a 100 m rispetto all’attuale. A quest’ultimo sistema di depositi post-glaciali è strettamente connesso e, di fatto, coevo, il complesso “AV” delle alluvioni intravallive, caratterizzato da intensi scambi fiume falda.

Le acque di questi complessi idrogeologici incoerenti sono generalmente di buona qualità, almeno nei settori più trasmissivi, la forte antropizzazione delle aree di ricarica nelle pianure è spesso mitigata da coperture e interstrati di terreni alluvionali più fini. Gli stessi orizzonti limosi argillosi, tuttavia, determinano più in profondità anche il confinamento dei livelli acquiferi cui consegue di frequente l’instaurarsi di condizioni di facies ridotta con insorgenza di ione ammonio e solubilizzazione degli ossidi di ferro e manganese.

Il terzo complesso idrogeologico di rilevanza regionale, infine, è rappresentato dalle vulcaniti “VU”, qui riferite a due principali apparati isolati del Monte Amiata e dei Vulsini nella zona di Pitigliano. Le acque sono in generale di ottima qualità per via di una buona permeabilità per fessurazione con aree di ricarica in quota e poco antropizzate. Le caratteristiche peculiari delle rocce ignee ospitanti, tuttavia, comporta l’insorgere di particolari anomalie geochimiche com’è il caso dell’arsenico o dei fluoruri.

Nella categoria dei complessi minori di rilevanza locale, fino al 2009 esclusi dal monitoraggio regionale, sono compresi:

- complessi locali delle arenarie “LOC_AR” oligoceniche e mioceniche, formazioni detritiche molto sviluppate come estensione soprattutto nel settore orientale della catena ma di modesta permeabilità e limitata continuità per la frequente intercalazione di livelli argillitici; la risorsa è limitata ma la qualità generalmente buona per la scarsa antropizzazione;
- complessi locali delle ofioliti, “LOC_OF”, le rocce verdi oceaniche appartenenti alle unità superiori liguri dell’edificio appenninico. Anche quest’ultime, in ragione della natura ignea, sono responsabili di anomalie geochimiche caratteristiche e critiche come il cromo esavalente.

Lo studio dei valori di fondo prevede la realizzazione di un diagramma di partizione delle frequenze, in probabilità normale, ove disponibile derivato dallo studio Geobasi o altrimenti realizzato, ed il confronto dei livelli determinati dallo stesso diagramma: tra corpo idrico e stazioni, e sulle stesse stazioni tra i livelli per i quadrienni 2004-2007 e 2008-2011.

I corpi idrici sono attribuiti alle diverse popolazioni sulla base della statistica robusta del **valore mediano**, così come le stazioni. In alcuni casi quest'ultime indicano un "fondo" locale maggiore del corpo idrico.

Per le stazioni con popolazione da valore mediano, in eccesso sul corpo idrico già segnalate come contaminate e/o con presenza di trend ne segue una verifica puntuale.

Dalla verifica si conclude se possono essere ulteriori stazioni di fondo locale in eccesso sul fondo del corpo idrico o, viceversa, stazioni evidentemente influenzate da pressioni, più o meno note, che alterano lo stato chimico anche per sostanze di potenziale origine naturale.

4.1 SOSTANZE CON SUPERI DIFFUSI: SO₄, Cl, NH₄, Mn, Fe

4.1.1 Solfati

I solfati sono un costituente maggiore delle acque e possono derivare naturalmente dalla lisciviazione di rocce evaporitiche o dall'interazione con circolazioni idrotermali ricche in solfati.

I solfati rappresentano altresì un indice di contaminazione organica.

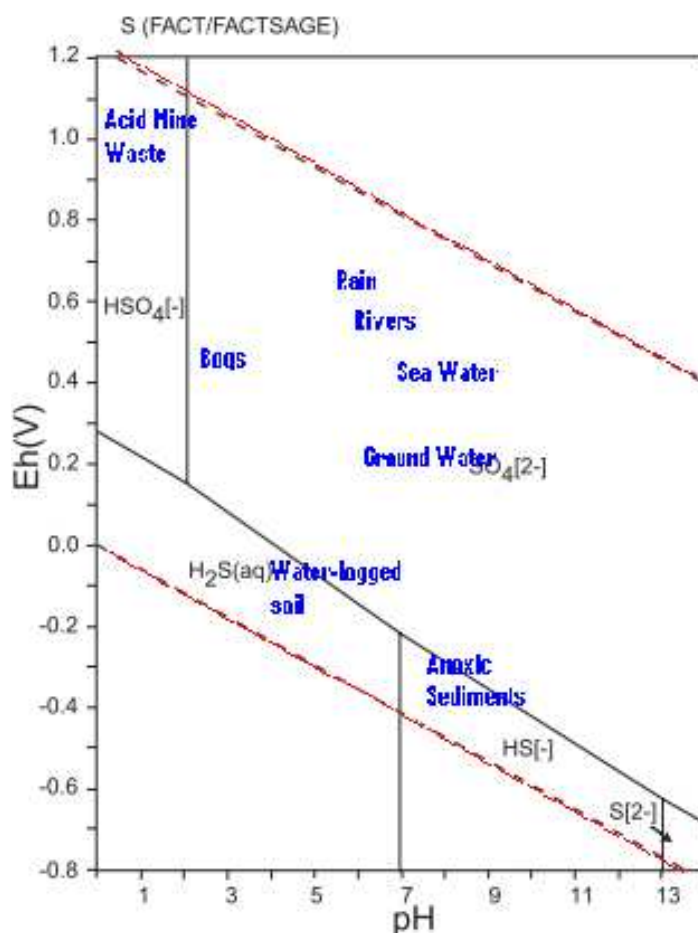


Figura 2 – solfati , diagramma Eh-pH Sistema S – H -O (FACT, Bale et alii 2002)

La specie più importante in ambiente acquoso è rappresentata dallo ione solfato SO₄²⁻ in acque ossigenate. In assenza di ossigeno la molecola acido solfidrico (H₂S) dissolve con facilità.

Nelle statistiche di tabella 3 i superi di solfati riscontrati nei campioni della rete MAT nel periodo 2004-2011 rappresentano su di un campione di 5043 controlli l'8% dei valori, il 17% delle stazioni e ben il 48% dei corpi idrici. Nella figura 3 è riportata la localizzazione dei superi in solfati che riguardano la quasi totalità dei corpi idrici. I superi in solfati, con l'eccezione dell'area Chiana – Cetona, si distribuiscono soprattutto nella Toscana occidentale e marittima, in corrispondenza della dorsale carbonatica medio toscana dai cui livelli profondi si originano, come visto, circolazioni idrotermali solfatiche.

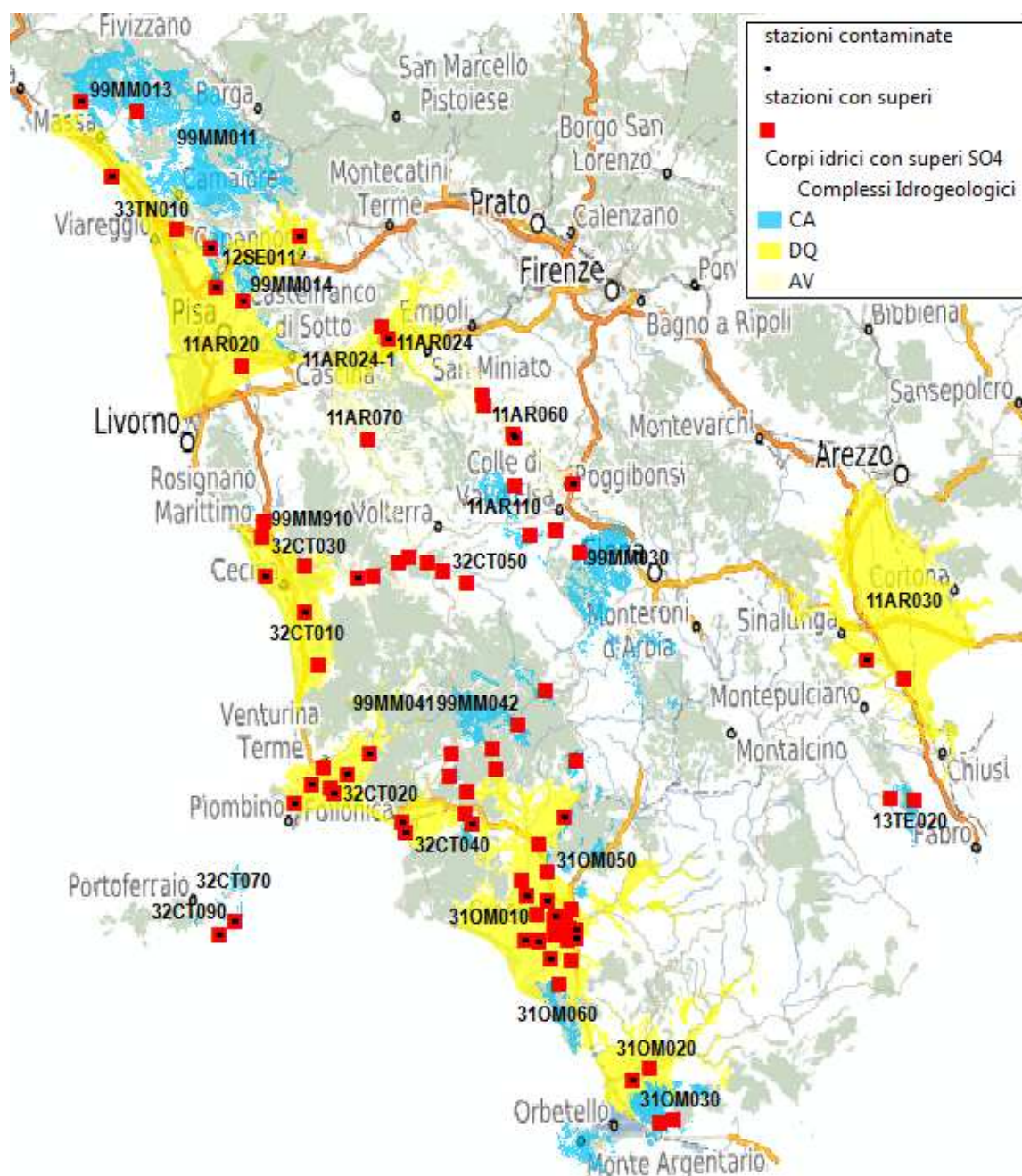


Figura 3 – solfati, distribuzione geografica dei superi del VS

Le stesse circolazioni nell'acquifero regionale carbonatico probabilmente fanno sentire la loro influenza anche nei corpi idrici delle vicine depressioni quaternarie.

La distribuzione statistica dei valori di solfati nella rete MAT riportata in tabella 4 si presenta nel complesso simile ai dati del Progetto BRIDGE di figura 4 con tenori bassi nei tipi vulcanitici e tenori maggiori nei fluvio lacustri.

Tipo Litologico	Num Dati	%ND	%>VS	LQ min	LQ max	Min	Max	Num Punti	Mediana	Media	Media Log	CV
Depositi Fluvio-Lacustri e Marino-Costieri	3898	0,97	6,77	0,1	63	0,1	1606	394	62	9,26E+01	5,71E+01	1,18
Rocce carbonatiche	818	0	15,4			0,4	1847	100	27	1,41E+02	3,88E+01	1,90
Vulcaniti	327	0	0			1,7	37	18	6,9	7,99E+00	6,54E+00	0,67

Tabella 4 – solfati, statistiche per tipi litologici

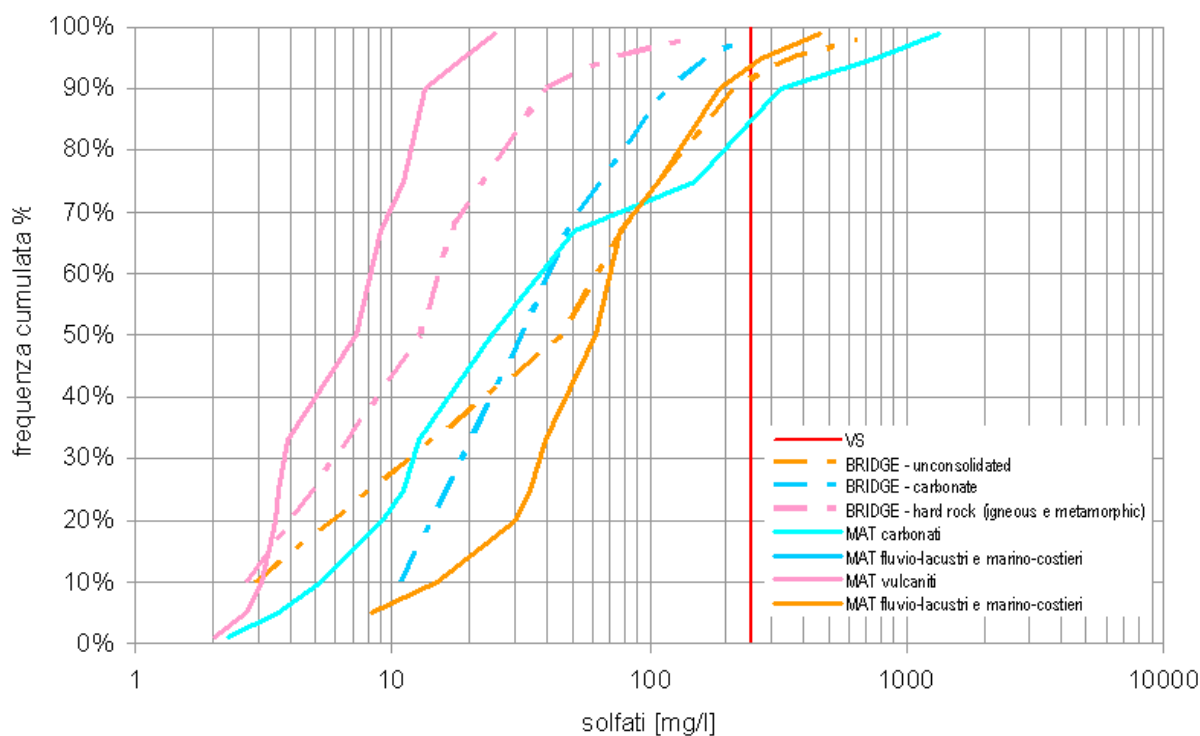
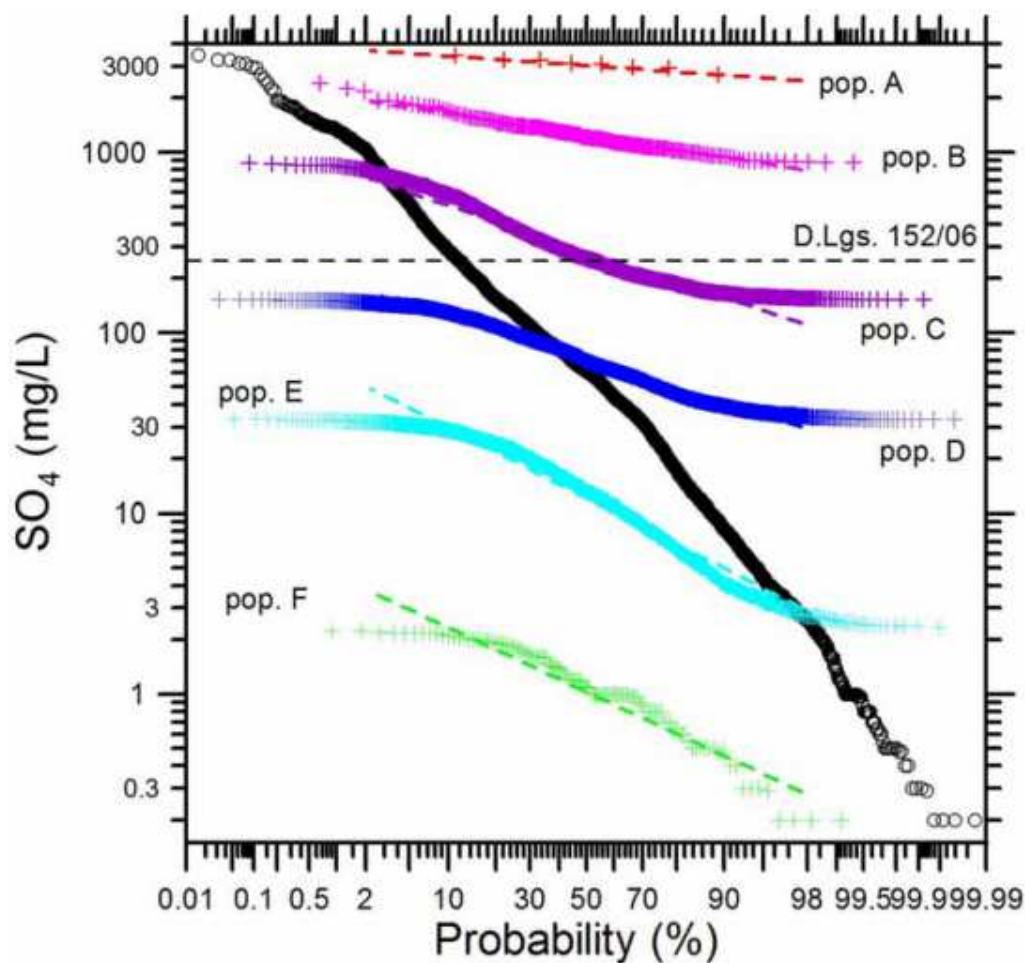


Figura 4 – solfati diagramma di frequenza cumulata dei tipi litologici.

Del tutto caratteristica appare, invece, la curva di distribuzione nelle rocce carbonatiche toscane che mostra una distinta bimodalità nei dati toscani, assente nei BRIDGE.

Le elaborazioni del GeoBasi (Buccianti et alii, 2011) per i solfati riporta in figura 5 sei distinte popolazioni e corrispondenti livelli di fondo (A,B,C,D,E,F), le prime tre (A,B,C) in eccesso sul VS di 250 mg/L .



Popolazioni	N	%	Media mg/L	Dev. Std. mg/L	95° percentile mg/L
A	9	0.14	3046	290	3544
B	153	2.35	1272	279	1775
C	1162	17.87	314	151	600
D	3161	48.60	77.4	34.5	142
E	1909	29.35	15.5	12.3	38.3
F	110	1.69	1.27	0.900	2.96

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

La distribuzione geografica delle popolazioni è rappresentata nella mappa seguente, il livello A, rappresentato da solo nove valori, non è mai raggiunto nelle stazioni della rete MAT. Il livello maggiore è rappresentato dal B che si concentra nei carbonatici della Toscana a sud dell'Arno (Rosignano, Poggio Comune, Montagnola Colline Metallifere) e nelle pianure di Grosseto e Albegna. Il livello C che pure supera il VS è presente nei corpi idrici alluvionali del Valdarno come Santa Croce, Era ed Elsa, Val di Chiana e nei carbonatici Apuani, Cetona e Monti dell'Uccellina oltre ai costieri ed interni del bacino del Cecina e di Follonica.

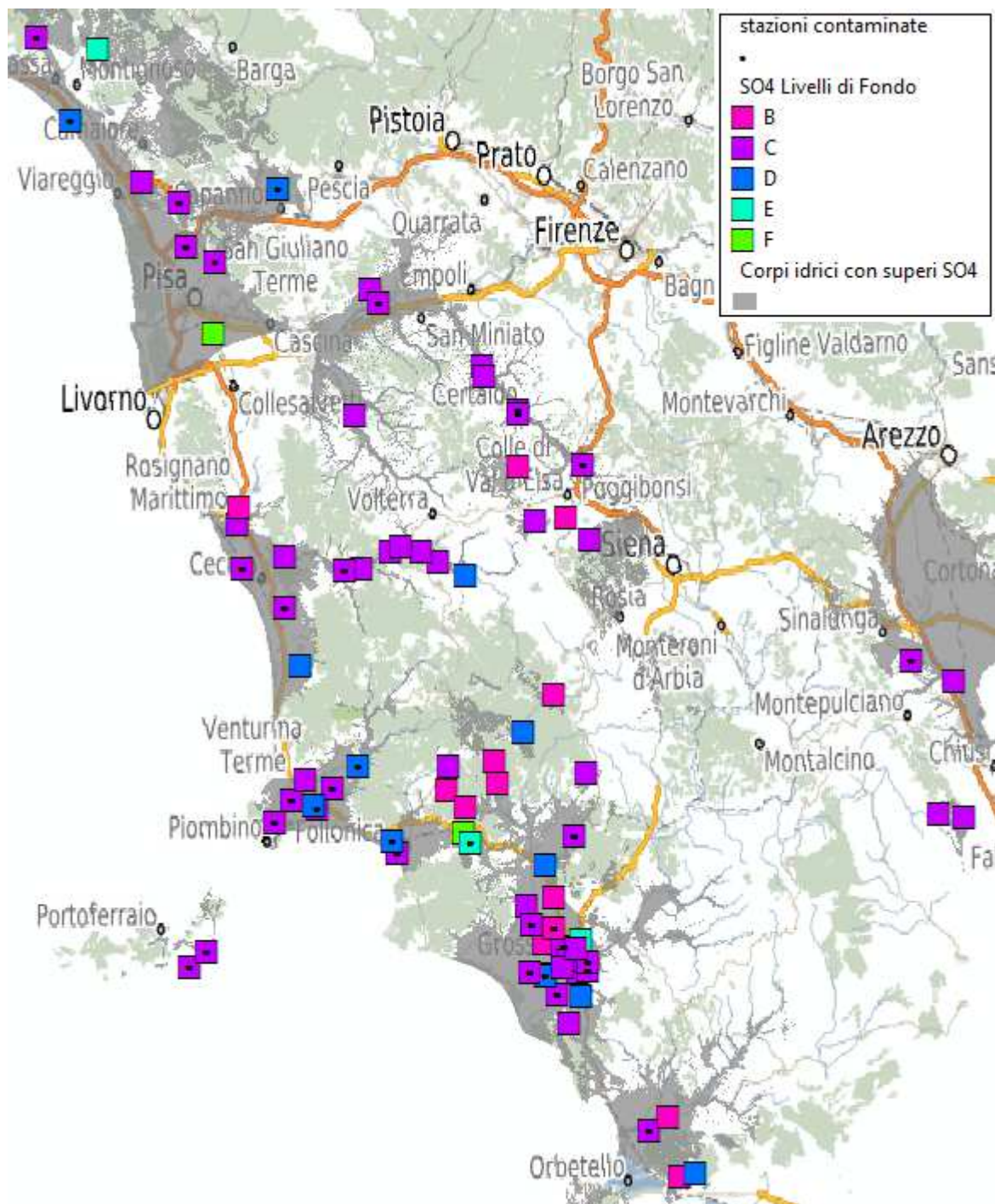


Figura 6 – solfati, distribuzione geografica dei livelli di fondo GEOBASI

Nella tabella 5 sono riportati **due** corpi idrici con valore di fondo generale di livello B rappresentati dai carbonatici di Poggio Comune e del Calcare di Rosignano e **nove** corpi idrici di livello C (carbonati del Cetona , Santa Maria Giudice, Colline Metallifere zona Valpiana e Le Cornate e fluviolacustri Elsa, Era e Cecina e marino costieri Grosseto ed Albegna)

Gruppo	Complessi Idrogelologico	Corpo Idrico	
B	CA	11AR110	CARBONATICO DI POGGIO COMUNE
		99MM910	CARBONATICO DEL CALCARE DI ROSIGNANO
C	CA	13TE020	CARBONATICO DEL CETONA
		99MM014	CARBONATICO DI S. MARIA DEL GIUDICE E DEI MONTI PISANI
		99MM041	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA VALPIANA, POGGIO ROCCHINO
		99MM042	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCHEGGIANO, MONTEMURLO
	DQ	31OM010	PIANURA DI GROSSETO
		31OM020	PIANURA DELL'ALBEGNA
		11AR060	ELSA
	AV	11AR070	ERA
32CT050		CECINA	

Tabella 5 – solfati, corpi idrici con livelli di fondo superiori al VS

La tabella 6 riporta **diciannove** ulteriori situazioni di livelli di fondo locale, presumibilmente naturale, superiore al corpo idrico.

Corpo Idrico			Stazione		Mediana	Superi	
C	99MM042	CORPO IDRICO CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCHEGGIANO, MONTEMURLO	B	MAT-P284	POZZO LE VENE	852	SO4
	31OM010	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI GROSSETO		MAT-P548	POZZO MARRUCHETO	1200	Cl F SO4 Mn Na
	31OM020	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DELL'ALBEGNA		MAT-P643	POZZO AGRITURISMO IL SOLE E LA LUNA	639	B SO4
	99MM042	CORPO IDRICO		MAT-S132	GALLERIA BOCHEGGIANO	1193	Cd Hg SO4

Corpo Idrico			Stazione		Mediana	Superi	
		CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCCHEGGIANO, MONTEMURLO	B	MAT-S133	GALLERIA NICCIOLETA	1179	As SO4
				MAT-S134	GALLERIA FENICE CAPANNE	1565	Cd Ni Pb As B SO4
		99MM041		CORPO IDRICO CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA VALPIANA, POGGIO ROCCHINO	MAT-S140	SORGENTE ARONNA	1328
D	31OM050	CORPO IDRICO CARBONATICO AREA NORD DI GROSSETO	C	MAT-S085	SORGENTE CALDANELLE	1448	Cd SO4 Fe
	32CT040	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI FOLLONICA		MAT-P089	POZZO CARPIANO 3	181	Ni Pb Cl
	11AR024	CORPO IDRICO DEL VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE		MAT-P315	POZZO DEPURATORE CASTELFRANCO	146,7	Ni As B Cl NH3 SO4
				MAT-P317	POZZO ORGANAZOTO	198	NH3
	99MM030	CORPO IDRICO CARBONATICO DELLA MONTAGNOLA SENESE E PIANA DI ROSIA		MAT-P452	POZZO PODERE SAMMONTI	234	SO4
	32CT020	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DEL CORNIA		MAT-P473	POZZO COLTIE 4	288	B SO4
	31OM060	CORPO IDRICO CARBONATICO DEI MONTI DELL'UCCELLINA		MAT-P593	POZZO ACQUIFERO UCCELLINA	250	B SO4
	32CT030	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FINE E CECINA		MAT-P608	POZZO PIETRICCI 2	274,1	NH3 SO4 Fe Mn
	11AR024	CORPO IDRICO DEL VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE		MAT-P618	POZZO RIPOLI	142	NH3 Fe Mn
	32CT040	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI FOLLONICA		MAT-P660	POZZO SALCIAINA S1	292	Hg Pb Cl SO4
	99MM011	CORPO IDRICO DEL CARBONATICO NON METAMORFICO DELLE ALPI APUANE		MAT-S104	SORGENTE MONTRAMITO	536,8	SO4
	31OM050	CORPO IDRICO CARBONATICO AREA NORD DI GROSSETO		MAT-S107	SORGENTE TISIGNANA	593	SO4

Tabella 6 – Solfati, stazioni con livelli locali di fondo superiori al VS

Le situazioni verificate, invece, puntualmente per i trend e per la correlazione tra inquinanti e solfati sono **sedici** e riportate nella tabella seguente.

Per le stazioni Salciaina S3 Franciana 1 e Mola 2 i contenuti di cloruri, non mostrano particolari trend, e considerata la vicinanza ad aree salmastre sono riconosciuti come naturali, la correlazione tra solfati e cloruri pur se risultata significativa non è pertanto da ritenere indice di alterazione. Anche le situazioni con superi di alometani (cloroformio, dibromoclorometano) entro il limite di 0,7 µg/L, già indicato come possibile valore di riferimento di un fondo naturale, non sono ritenute contaminate.

Corpo Idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Gruppo 04/07	Gruppo 08/11	Trend	Note
C	31OM010	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI GROSSETO	B	MAT-P587	POZZO VIA ARGENTO	X			B	B		Correlazione non significativa con PCE p = 0,6
D	32CT040	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI FOLLONICA	C	MAT-P078	POZZO SALCIAINA S3		X		C	C		Correlazione significativa con I cloruri p = 0,04
D	32CT010	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	C	MAT-P092	POZZO CASERMA EDERLE	X			C	C		Assenza di correlazione con CF (concentrazioni moderate z < 0,7 µg/L)
D	32CT010	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	C	MAT-P093	POZZO CAPANNILE	X			C	C		Assenza di correlazione con dibromoclorometano valore max 0,95 µg/L
D	32CT020	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DEL CORNIA	C	MAT-P097	POZZO FRANCIANA 1 (153)		X		C	C		Correlazione significativa con i cloruri p = 4E-8
D	32CT020	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DEL CORNIA	C	MAT-P124	POZZO IL SALCIO C		X	X	C			Correlazioni non significative con Cl e NO3
D	32CT070	CORPO IDRICO CARBONATICO DELL'ELBA ORIENTALE	C	MAT-P127	POZZO SASSI TURCHINI 2	X			C	C		Dibromoclorometano due soli dati coincidenti max 0,29 µg/L
D	11AR024-1	CORPO IDRICO DEL VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S.	C	MAT-P311	POZZO CONCERIA SCIARADA	X			C	C		HC totali 1 solo supero con SO4 = 50 mg/L Correlazione con CF non

Corpo Idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Gruppo 04/07	Gruppo 08/11	Trend	Note
		CROCE - FALDA PROFONDA										significativa
D	32CT030	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FINE E CECINA	C	MAT-P323	POZZO 85	X	X	C	C			Due soli superi in CF max 4 µg/L nessuna correlazione con NO3
D	32CT030	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FINE E CECINA	C	MAT-P325	POZZO 70		X	C	C			Nessuna correlazione con nitrati
D	32CT020	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DEL CORNIA	C	MAT-P335	POZZO 327 FIORENTINA		X	C	C			Correlazione non significativa con nitrati p = 0,07
D	11AR030	CORPO IDRICO DELLA VAL DI CHIANA	C	MAT-P365	POZZO PIANO	X	X	C	C			Assenza di correlazione con nitrati; correlazione significativa ma negativa con TCE p = 0,009
D	32CT090	CORPO IDRICO DELLE PIANURE COSTIERE ELBANE	C	MAT-P611	POZZO MOLA 2		X		C			P = 0,07 correlazione con cloruri
D	32CT030	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FINE E CECINA	C	MAT-P632	POZZO CAPRIOLI 2 BIS	X			C			1 unico supero di CF 0,23 µg/L
D	99MM011	CORPO IDRICO DEL CARBONATICO NON METAMORFICO DELLE ALPI APUANE	C	MAT-S029	SORGENTE VILLA SPINOLA	X		C	C			Correlazione significativa con dibromocloro metano p = 1E-7
D	99MM011	CORPO IDRICO DEL CARBONATICO NON METAMORFICO DELLE ALPI APUANE	C	MAT-S105	SORGENTE LINARA 1 SOTTOSTRA DA	X			C			Un solo supero dibromocloro metano

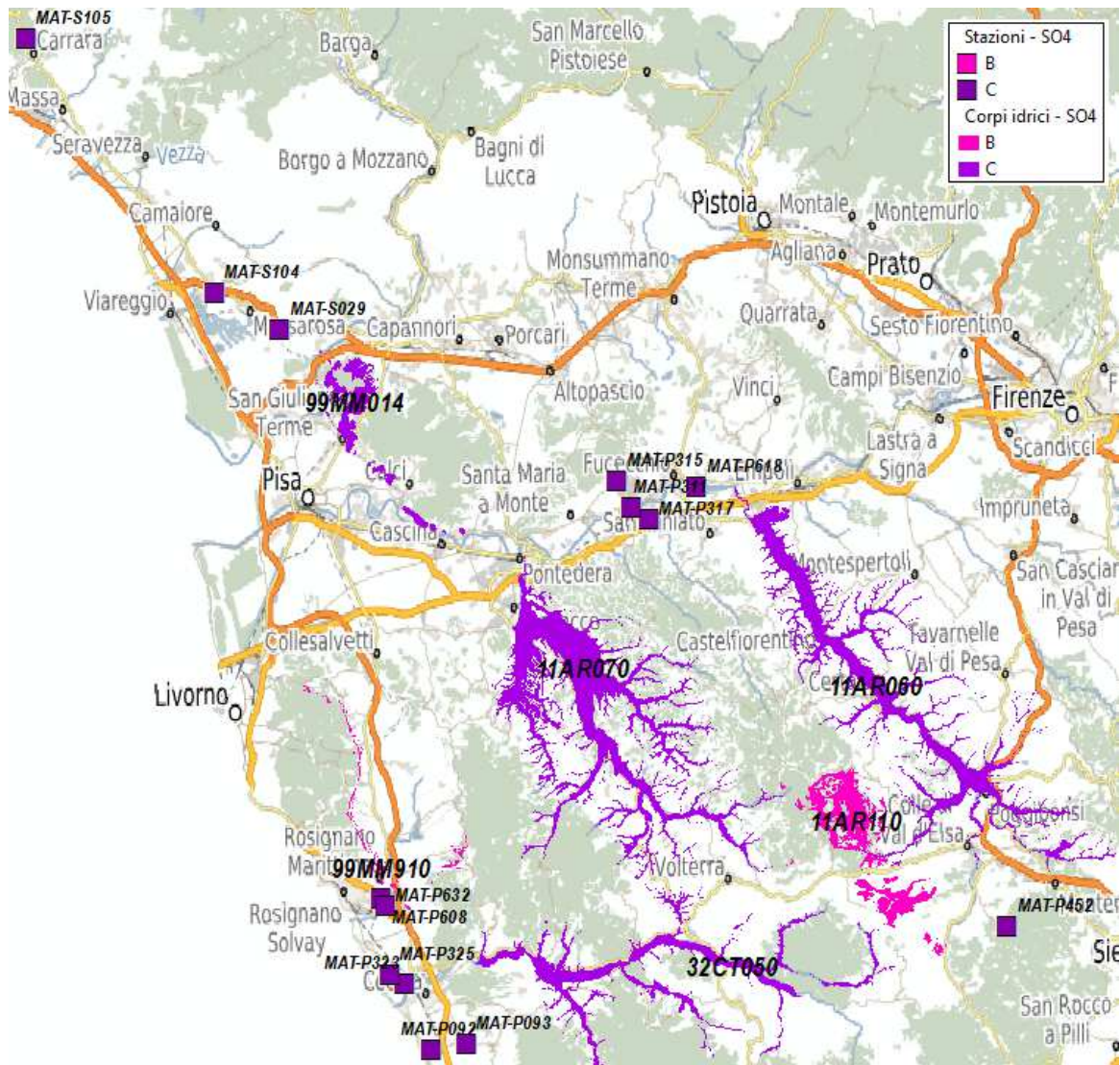
Tabella 7 - solfati, stazioni potenzialmente contaminate e/o con stress quantitativi con livelli locali di fondo superiori al VS

Gli unici due casi di esclusione riportati in tabella 8 sono rappresentati dalla stazione MAT-P471, comunque inattiva e con due soli dati insufficienti e dalla stazione MAT-P324, dove i solfati si correlano con l'inquinante PCE.

Corpo Idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Gruppo 04/07	Gruppo 08/11	Trend	Note
C	31OM010	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI GROSSETO	B	MAT-P471	POZZO RUGGINOSA			X	B			Due soli dati 2003 e 2004
D	32CT010	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	C	MAT-P324	POZZO 101 BIS	X		X	C	C		correlazione non parametrica significativa con PCE p = 0,03 nessuna correlazione con nitrati

Tabella 8 - solfati, stazioni escluse

Nelle figure 7 (a-b) sono riportati gli **undici** corpi idrici con livelli di fondo in eccesso sul VS e trentacinque stazioni con livelli di fondo in eccesso sul corpo idrico e sul VS.



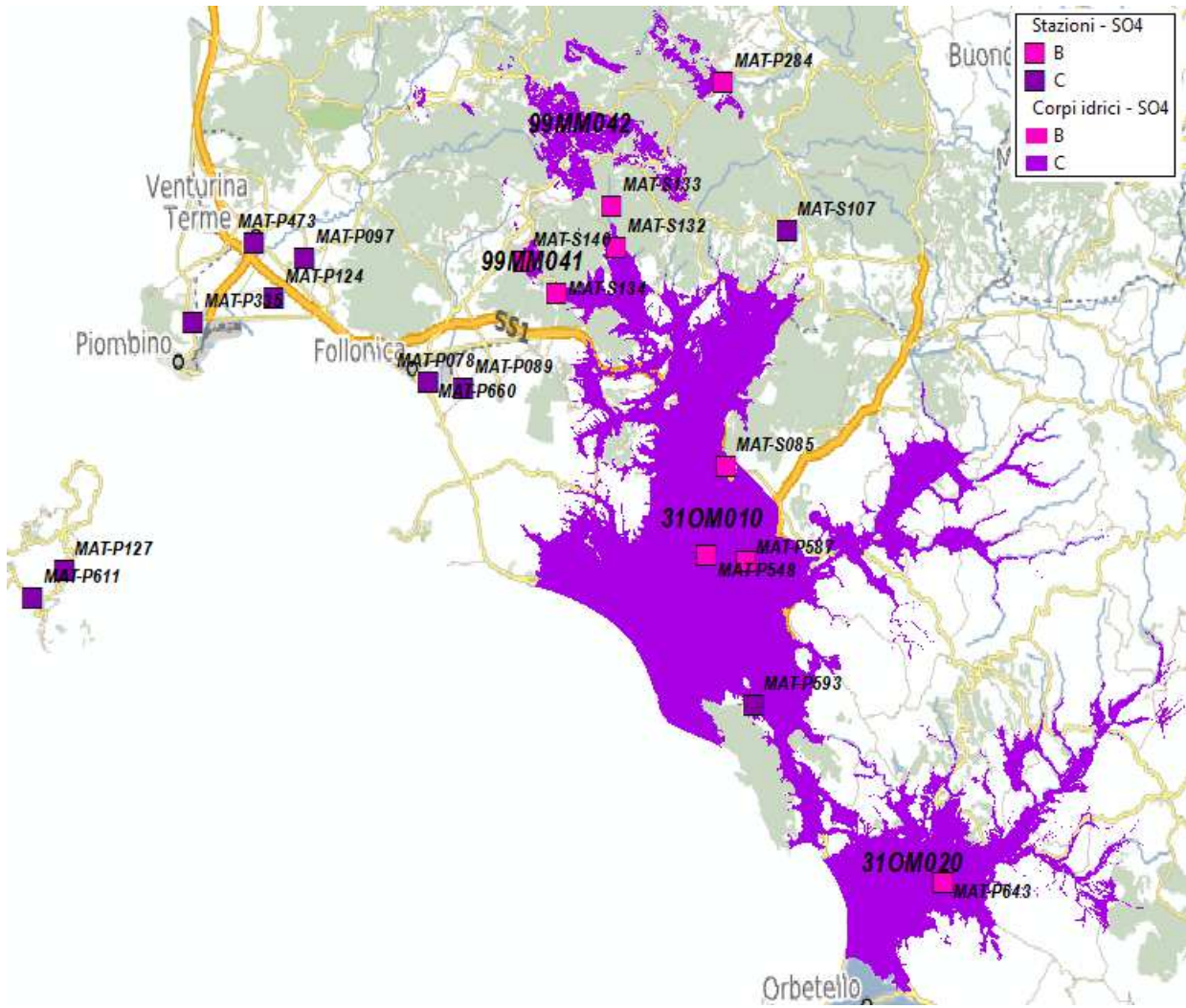


Figure 7 (a-b) – solfati, VFN generali e locali superiori al VS di 250 mg/L

4.1.2 Cloruri

Lo ione cloruro è incluso nella Tabella 3 dell'Allegato I della parte III del DLgs 152/06 e s.m.i.

Il cloro è presente in alcuni silicati e soprattutto nei depositi evaporitici a salgemma. Le emissioni antropiche riguardano gli scarichi civili ed industriali.

I cloruri sono presenti nelle acque sotterranee in concentrazioni molto variabili in funzione della litologia degli acquiferi. Nelle arenarie quarzoso-felspatiche e nei carbonati i cloruri si trovano in concentrazioni molto ridotte, fra 5 e 20 mg/L, derivanti in gran parte dagli apporti meteorici. Nelle acque delle piane alluvionali, i cloruri sono in concentrazioni superiori, specialmente in zone costiere, dove le falde di acqua dolce possono venire in contatto con le acque marine.

Le acque sotterranee profonde sono ricche in cloruri sia per l'assenza di diluizione da parte delle acque piovane d'infiltrazione sia per i tempi lunghi di contatto con le rocce dell'acquifero che favoriscono l'evoluzione della serie ionica verso l'arricchimento in cloruri. Lo ione cloruro è infatti stabile sotto tutto lo spettro delle condizioni naturali.

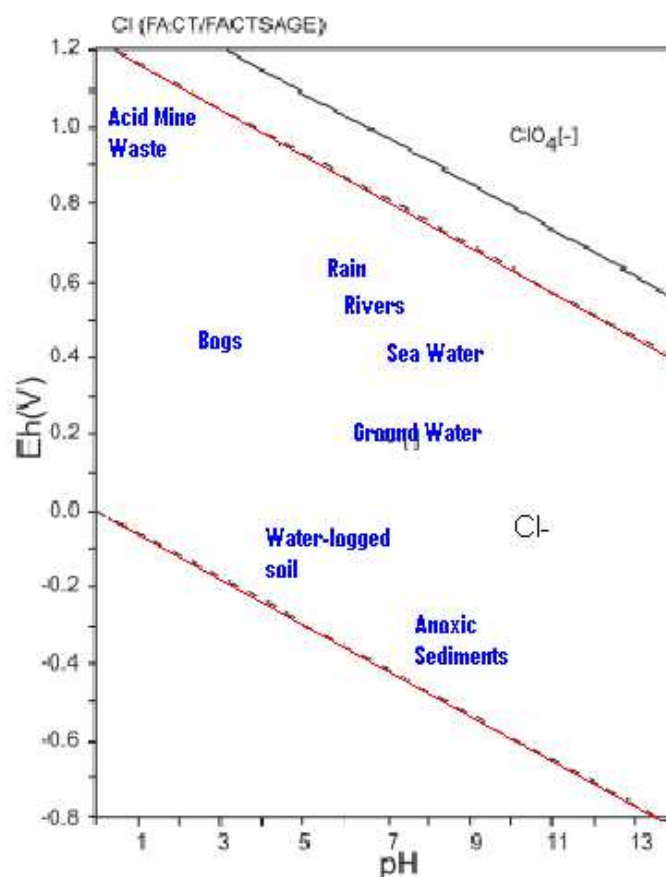


Figura 8 – cloro, diagramma Eh-pH Sistema As-H-O (FACT, Bale et alii 2002)

I superi di cloruri riscontrati nei campioni della rete MAT nel periodo 2004-2011 riportati nella precedente tabella 3 rappresentano il 7% dei valori, il 13% delle stazioni il 36% dei corpi idrici controllati. Le sessantacinque stazioni con superi sono interessate in larga parte da microinquinanti organici, da nutrienti e dalla stessa intrusione salina.

La distribuzione dei cloruri tra i diversi gruppi litologici, indicata in tabella 9, mostra i valori più bassi nei tipi vulcanitici seguiti dai fluviolacustri e marinocostieri. I valori maggiori e un'elevata variabilità ($CV > 3$) si riscontrano nei carbonati.

Tipo Litologico	Num Dati	%ND	%>VS	LQ min	LQ max	Min	Max	Num Punti	Mediana	Media	Media Log	CV
Depositi Fluvio-Lacustri e Marino-Costieri	1076	0	2,6			1,54	612,9	100	16,05	3,8E+01	1,9E+01	1,82
Rocce carbonatiche	5154	0,02	7,92	34,6	34,6	2,3	8537	402	60,5	1,3E+02	6,2E+01	3,06
Vulcaniti	421	0	0			2,4	27	19	7,2	8,8E+00	8,1E+00	0,49

Tabella 9 – cloruri, statistiche per tipi litologici

La figura 9 offre un confronto grafico tra le distribuzioni della rete MAT nei tre tipi litologici con i dati europei del Groundwater Quality Data Base pubblicati nell'ambito del progetto BRIDGE.

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

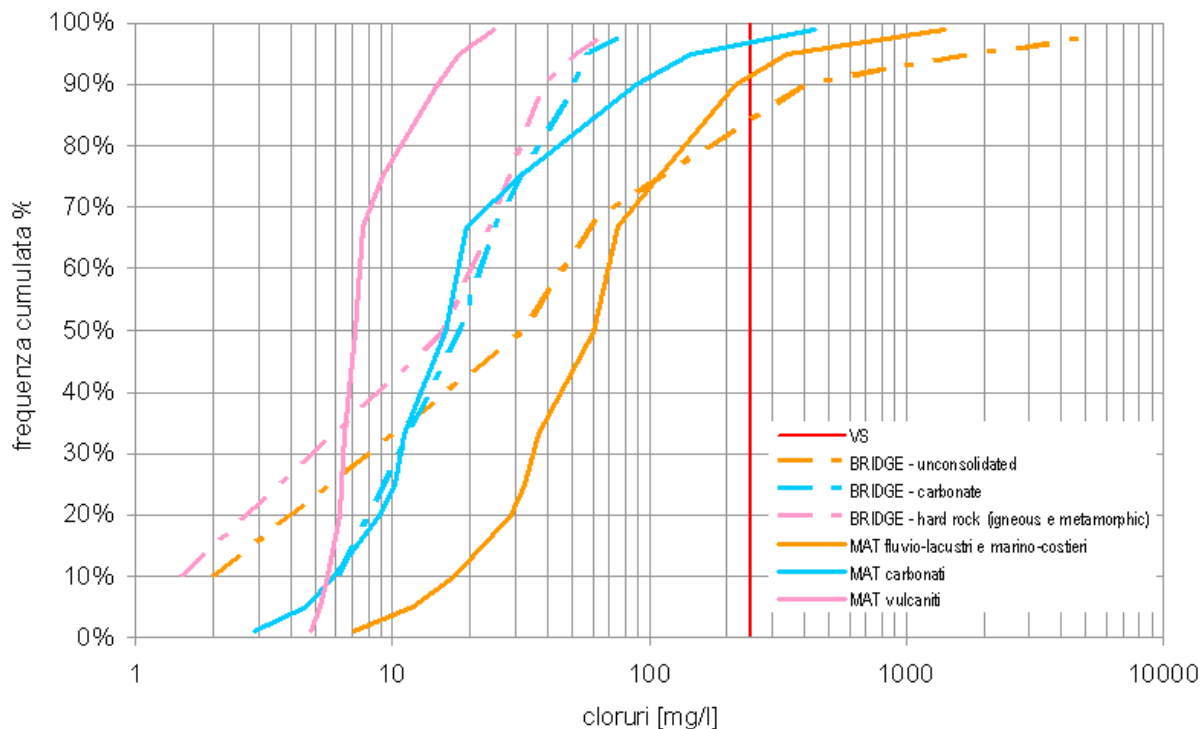


Figura 9 – cloruri, frequenze cumulate per tipi litologici e raffronto con dati BRIDGE

Nella mappa riportata in [figura 10](#) è mostrata la distribuzione geografica di superamenti e potenziali contaminazioni che si concentrano, con l'eccezione della Chiana, nel settore costiero occidentale della Toscana. Si evidenziano i carbonatici Apuani e più a sud quelli di Argentario Orbetello dell'Uccellina e di Capalbio dell'Elba orientale e, poco riconoscibile, la sottile linea di affioramento del calcare di Rosignano.

Tra i depositi quaternari sono interessate quasi tutte le depressioni costiere (Versilia, Pisa, Cecina con le alluvioni interne, Cornia, Follonica e Grosseto, Elbane) e più all'interno i bacini di Lucca, Bientina-Cerbaie e Santa Croce e la Chiana.

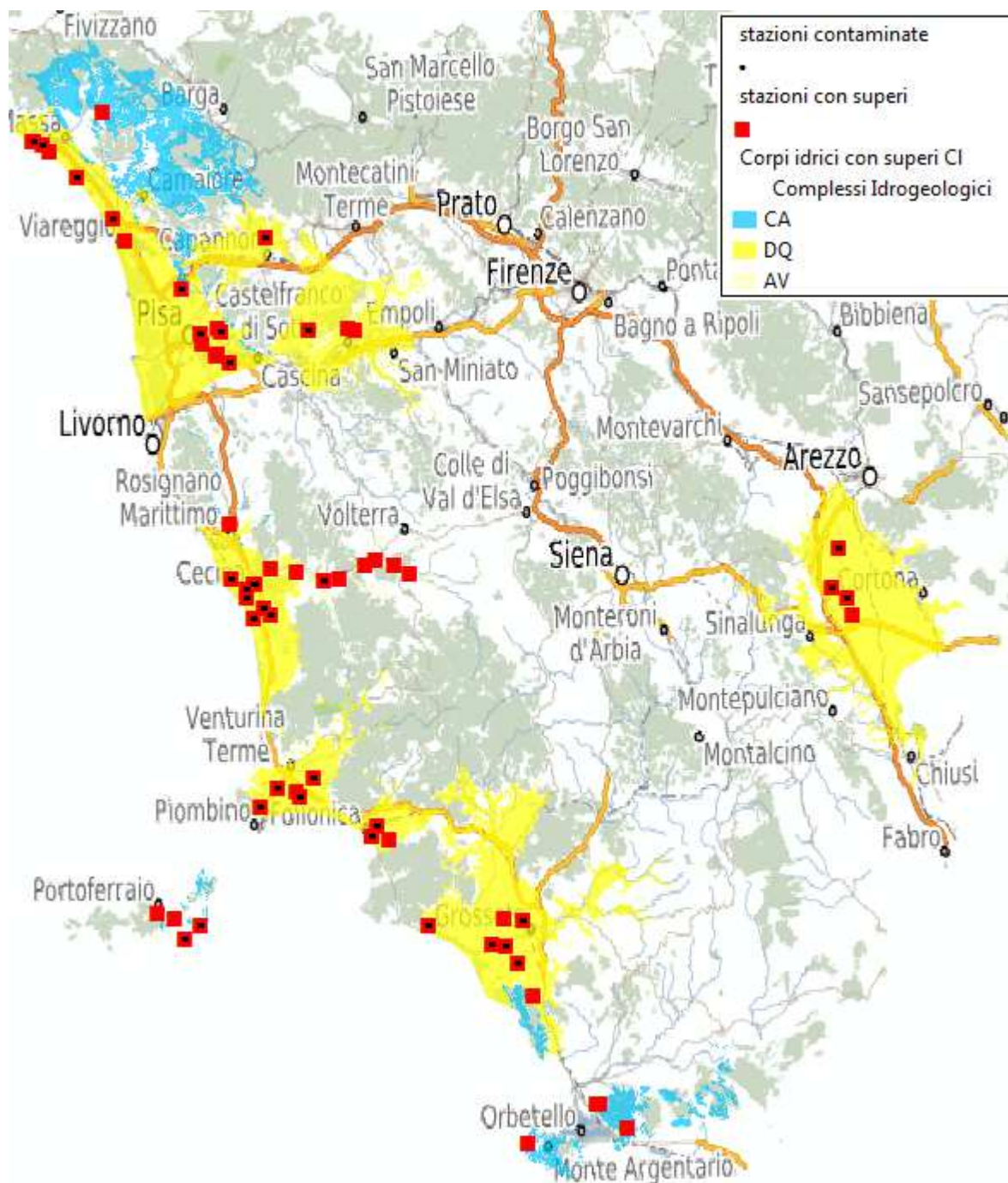
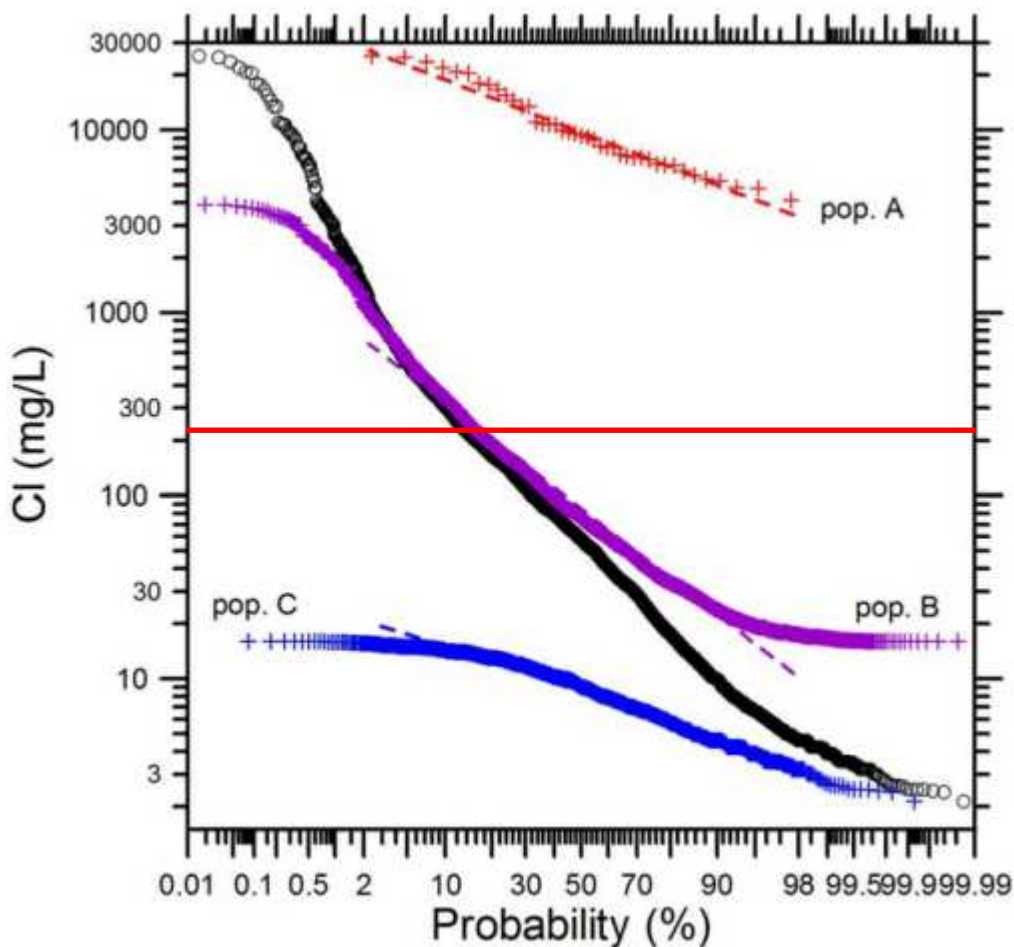


Figura 10 – cloruri, distribuzione geografica dei superi del VS

Le elaborazioni del GeoBasi riportate in [figura 11](#) hanno individuato sul complesso dei dati della rete MAT tre distinte popolazioni di cloruri con corrispondenti livelli di fondo (A,B,C). Le prime due (A, B) con possibile Valore di Fondo Naturale corrispondente al 95° percentile superiore al VS di 250 mg/L.



Popolazioni	N	%	Media mg/L	Dev. Std. mg/L	95° percentile mg/L
A	42	0.64	11087	6133	22696
B	5331	81.19	145	201	466
C	1193	18.17	9.38	4.3	17.5

Figura 11 – Cloruri, diagramma di probabilità e valori soglia (Buccianti et alii, 2011)

La distribuzione geografica dei gruppi è rappresentata nella mappa di [figura 12](#), si osserva come con l'eccezione dei corpi idrici carbonatici apuani la generalità dei corpi idrici con superi in cloruri rientrano nel livello di fondo B. Le occorrenze "naturali" del gruppo A sono limitate al carbonatico dell'Argentario, costiero della Versilia ed alluvionale della zona di Pisa.

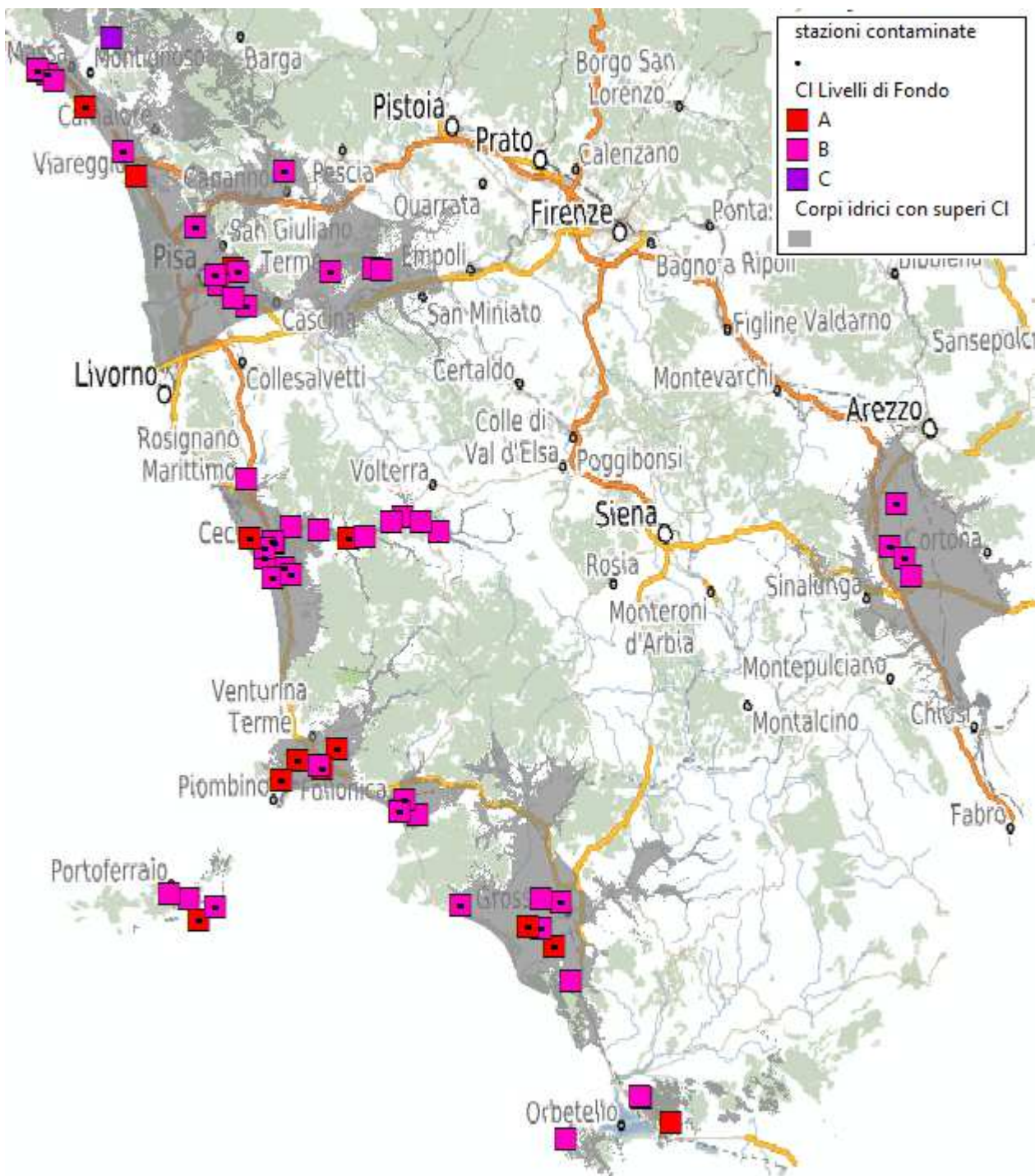


Figura 12 – Cloruri, distribuzione geografica dei livelli di fondo

I livelli di fondo dei corpi idrici con superi, attribuiti dal valore mediano, riportano un'assoluta prevalenza del livello B, con **ventuno** casi, superiore al VS. Il solo metamorfico delle Apuane ha un livello mediano più basso pari a C.

Gruppo	Tipo	Corpoldrico	
B	carbonati	31OM030	CARBONATICO DELL'ARGENTARIO E ORBETELLO
		31OM040	CARBONATICO AREA DI CAPALBIO
		31OM060	CARBONATICO DEI MONTI DELL'UCCELLINA
		32CT070	CARBONATICO DELL'ELBA ORIENTALE
		99MM011	CARBONATICO NON METAMORFICO DELLE ALPI APUANE
		99MM910	CARBONATICO DEL CALCARE DI ROSIGNANO
	fluvio-lacustri e marino- costieri	11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA
		11AR024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE
		11AR024-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE - FALDA PROFONDA
		11AR027	CERBAIE E FALDA PROFONDA DEL BIENTINA
		11AR030	VAL DI CHIANA
		11AR030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA
		12SE011	PIANURA DI LUCCA - ZONA FREATICA E DEL SERCHIO
		31OM010	PIANURA DI GROSSETO
		32CT010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO
		32CT020	PIANURA DEL CORNIA
		32CT030	COSTIERO TRA FINE E CECINA
		32CT040	PIANURA DI FOLLONICA
		32CT050	CECINA
		32CT090	PIANURE COSTIERE ELBANE
33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA		

Tabella 10 – cloruri, corpi idrici con livelli di fondo superiori al VS

Dal raffronto dei livelli di fondo delle stazioni con il livello di fondo del corpo idrico risultano **tre** stazioni in tre corpi idrici, come riportate in tabella 10, con fondo stazione superiore al corpo idrico.

I corpi idrici interessati da fondi locali sono rappresentati dal carbonatico dell'Argentario, e costieri del Valdarno inferiore Zona Pisa, Pianura ApuoVersiliese.

Corpo Idrico			Stazione			Mediana	Superi
B	31OM030	CORPO IDRICO CARBONATICO DELL'ARGENTARIO E ORBETELLO	A	MAT-P087	POZZO GIARDINO 1 (PITORSINO 3)	533	Ni B Cl SO ₄ Fe Na
	11AR020	CORPO IDRICO DEL VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	A	MAT-P303	POZZO MORELLI	518	Cl
	33TN010	CORPO IDRICO DELLA VERSILIA E RIVIERA APUANA	A	MAT-P559	POZZO SALOV	503	Hg Cl NH ₃

Tabella 11 – cloruri, stazioni con livelli locali di fondo superiori al VS

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

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Gruppo 04/07	Gruppo 08/11	Trend
B	32CT040	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI FOLLONICA	A	MAT-P078	POZZO SALCIAINA S3		X		A	A	Assenza di trend
B	32CT020	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DEL CORNIA	A	MAT-P097	POZZO FRANCIAN A 1 (153)		X		B	A	Trend non significativo p = 0,09
B	32CT090	CORPO IDRICO DELLE PIANURE COSTIERE ELBANE	A	MAT-P611	POZZO MOLA 2		X			A	Assenza di trend
B	33TN010	CORPO IDRICO DELLA VERSILIA E RIVIERA APUANA	A	MAT-P561	POZZO CLINICA SAN CAMILLO	X			A	A	1 solo supero in PCE 14/06/2006 con cloruri molto bassi 55 mg/L

Tabella 12 - Cloruri, stazioni potenzialmente contaminate e/o con stress quantitativi con livelli locali di fondo superiori al VS

Nei casi indicati l'analisi dei dati disponibili non consente di escludere una fonte naturale di acque con alti contenuti in cloruri. In un caso l'inquinamento da PCE è stato episodico mentre in altri tre casi non sono stati riscontrati trend in variazione dello ione cloruro statisticamente significativo.

Per le tre stazioni di tabella 12 i contenuti locali di cloruri, superiori al corpo idrico, sono invece risultati, possibilmente, causati da condizioni di alterazione dovuti con tutta probabilità a stress quantitativi e conseguente intrusioni saline.

La ridotta numerosità dei dati delle stazioni dismesse MAT-P453 e MAT-P542, è tale da non consentire ipotesi.

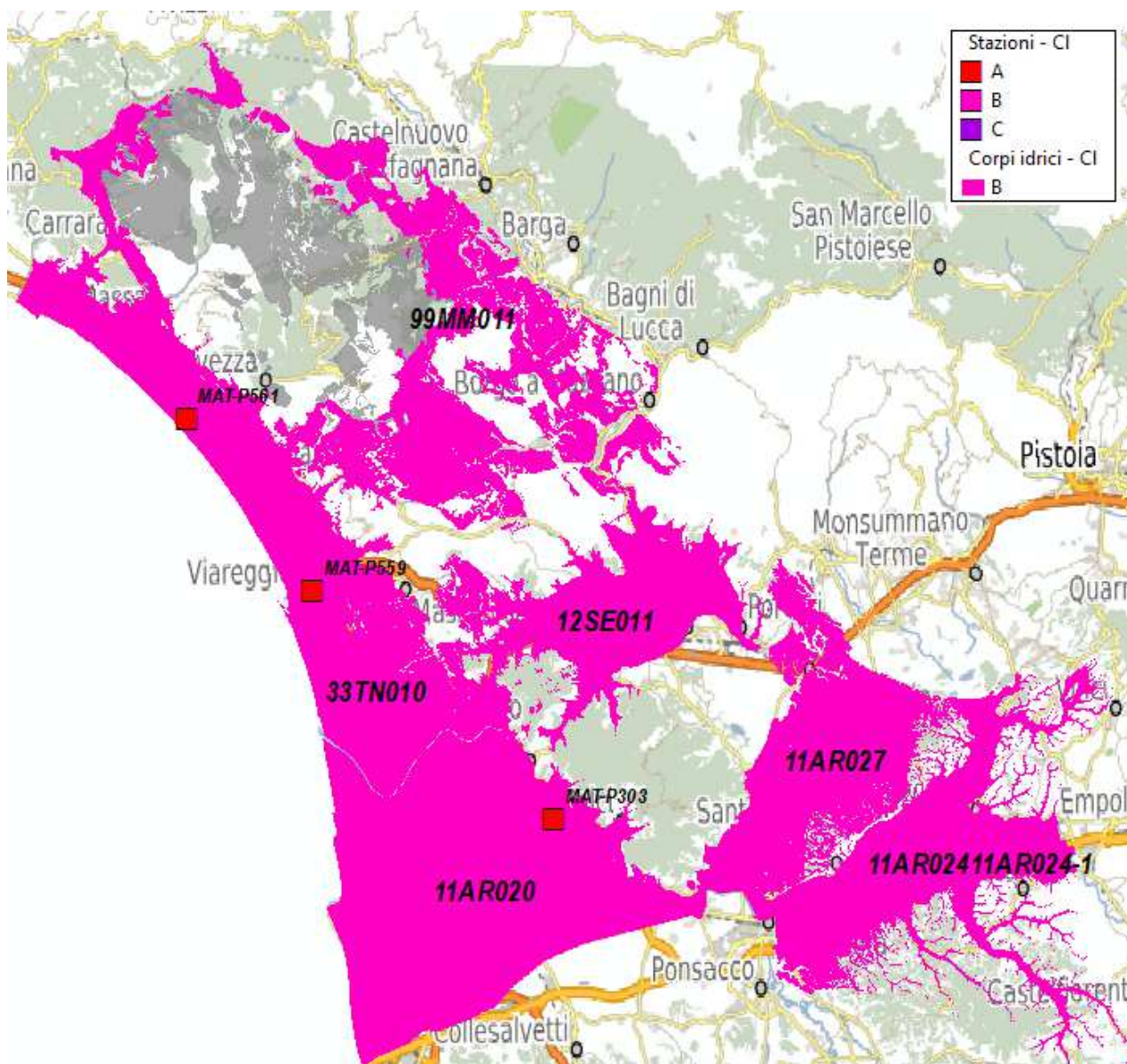
Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Gruppo 04/07	Gruppo 08/11	Trend
B	32CT020	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DEL CORNIA	A	MAT-P126	POZZO 8 CAMPO ALL'OLMO		X		A	A	Trend in incremento p = 0,02 (parametrica)
B	32CT030	CORPO IDRICO COSTIERO TRA FINE E CECINA	A	MAT-P325	POZZO 70			X	A	A	Trend in decremento p = 0,002 (parametrica)
B	32CT020	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DEL CORNIA	A	MAT-P335	POZZO 327 FIORENTIN A			X	A	B	Trend in decremento p = 0,03 (parametrica)
B	31OM010	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI GROSSETO	A	MAT-P453	POZZO 10109 CASAL ROBERTO		X		A		Tre soli dati 2003-2004
B	31OM010	CORPO IDRICO DELLA PIANURA DI GROSSETO	A	MAT-P542	POZZO 6496 TRAPPOLA		X		A		
B	32CT020	PIANURA DEL CORNIA	A	MAT-P124	POZZO IL SALCIO C		X	X	A		Assenza di correlazione con nitrati; cloruri in incremento significativo p = 0,006 (Spearman)
B	32CT050	CECINA	A	MAT-P674	POZZO B		X			A	

Tabella 13 – Cloruri, stazioni con livelli locali in eccesso ed associati a contaminazioni e/o indizi di stress quantitativo

In conclusione e come rappresentato in figura 13, contenuti di fondo di cloruri “naturali” e superiori al VS sono risultati nel complesso per numerosi corpi idrici, la generalità dei costieri oltre a presenze singolari nella Chiana, corpi idrici superficiale e profondo, nelle Cerbaie e Valdarno inferiore, zona Empolese e carbonatico non metamorfico delle Apuane.

Il corrispondente livello B del GeoBasi indica, per questi corpi idrici, un possibile VFN derivato dal 95° percentile pari a 466 mg/L.

Per **sette** stazioni sono stati verificati infine, sempre in situazioni costiere, contenuti di fondo, anche qui presumibilmente di tipo naturale, superiori al corpo idrico oltre che al VS.



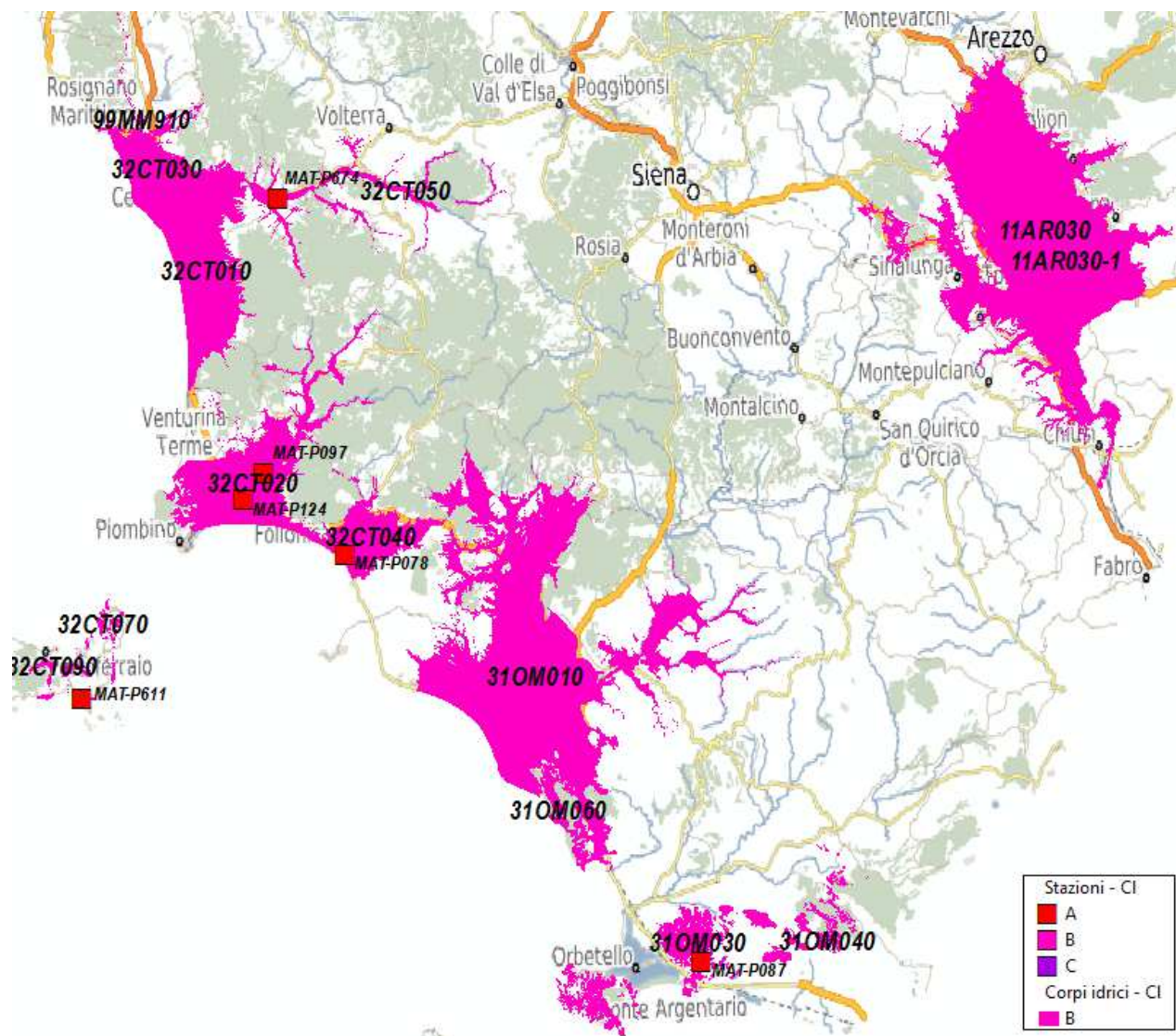


Figura 13(a-b) – cloruri, VFN generali e locali superiori al VS di 250 mg/L

4.1.3 Ione Ammonio

Lo ione ammonio è incluso nella Tabella 3 dell'Allegato I della parte III del DLgs 152/06 e s.m.i..

Le sorgenti naturali di ione ammonio sono rappresentate dalla trasformazione in ambiente anaerobio dei composti di azoto mentre le emissioni antropiche riguardano tipicamente gli scarichi civili e industriali oltre ai fertilizzanti.

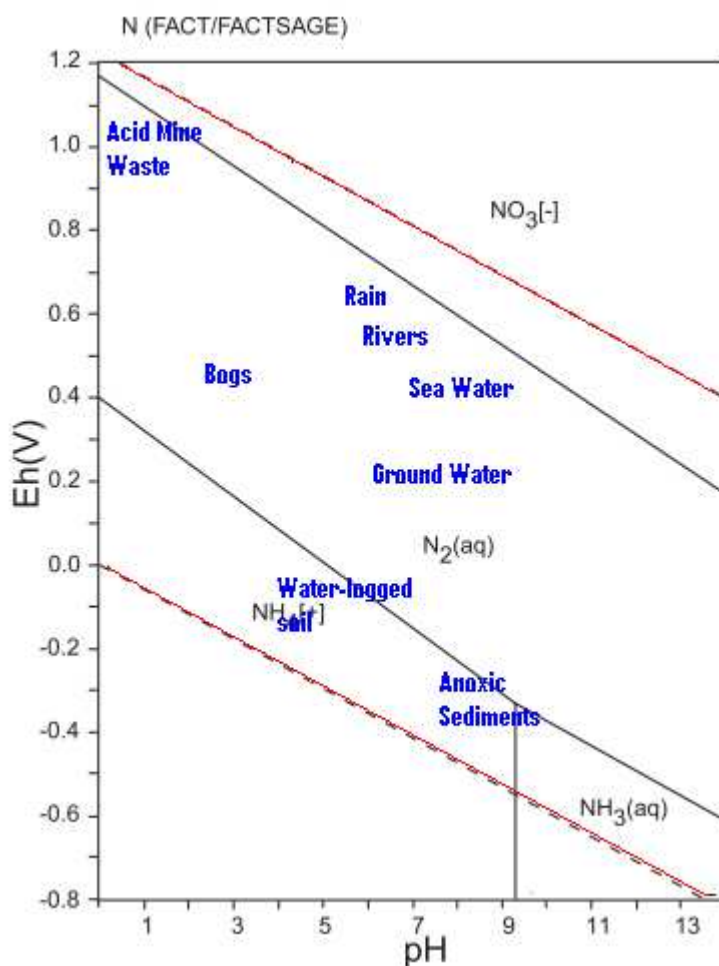


Figura 14 – Azoto, diagramma Eh-pH Sistema As-H-O (FACT, Bale et alii 2002)

Lo ione ammonio è stabile nelle condizioni ridotte.

I superi di ammonio riscontrati nei campioni della rete MAT nel periodo 2004-2011 riportati nella precedente tabella 1 rappresentano il 5% dei valori, il 15% delle stazioni il 47% dei corpi idrici controllati. Le 78 stazioni con superi sono interessate in larga parte contaminate da microinquinanti organici, nutrienti e secondariamente da intrusione salina.

La distribuzione dello ione ammonio tra i diversi gruppi litologici, indicata in tabella 14, mostra i valori più bassi nei tipi carbonatici seguiti dai vulcaniti e depositi fluviolacustri e marino costieri. I valori maggiori e la max variabilità (CV > 5) si riscontrano in questi ultimi.

Gruppo Lito	Num Dati	%ND	%>VS	LQ min	LQ max	Min	Max	Num Punti	Mediana	Media	Media Log	CV
Depositi Fluvio-Lacustri e Marino-Costieri	5255	81,73	3,25	0,01	643	0,02	10609,5	401	2,3	9,1E+01	1,2E+00	5,78
Rocce carbonatiche	1137	92,26	0,26	0,02	211,6	0,02	940	100	25	3,0E+01	2,6E+00	1,79
Vulcaniti	392	92,35	0,26	0,2	211,6	20	2200	19	50	5,4E+01	3,8E+01	2,08

Tabella 14 – ammonio, statistiche per tipi litologici

La figura 15 offre un confronto grafico tra le distribuzioni della rete MAT nei tre tipi litologici con i dati europei del Groundwater Quality Data Base pubblicati nell'ambito del progetto BRIDGE.

Si osserva un contenuto generalmente inferiore nei tipi toscani rispetto ai tipi BRIDGE d'altra parte si confermano maggiori contenuti nei depositi incoerenti rispetto ai carbonati e vulcaniti.

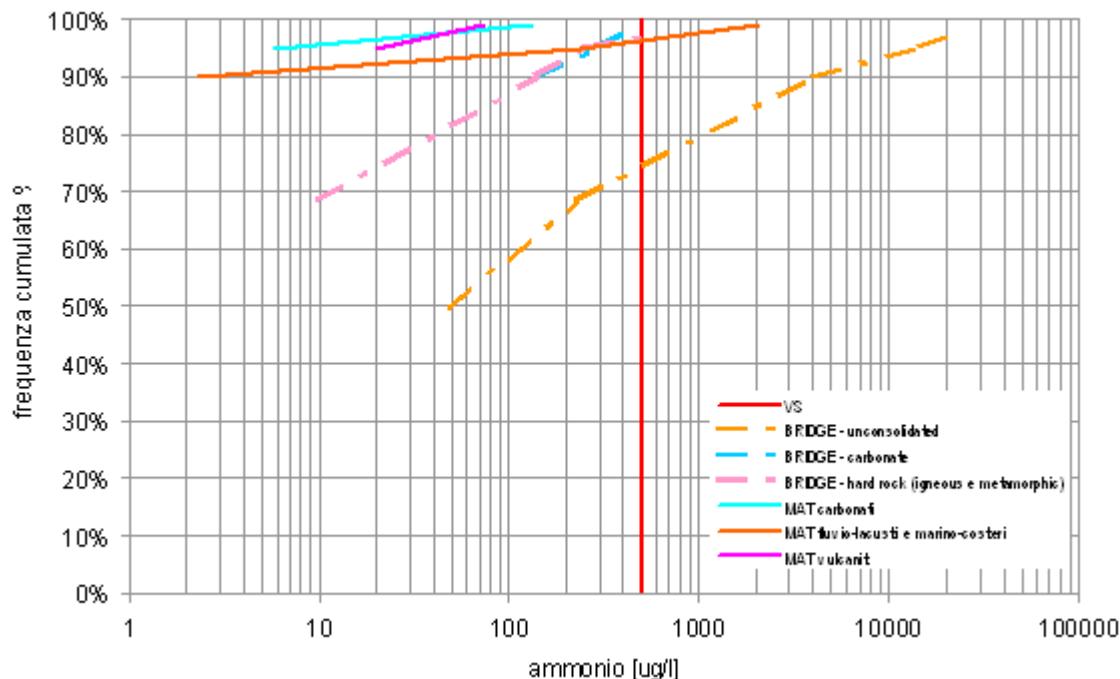


Figura 15 – Ammonio, frequenze cumulate per tipi litologici e raffronto con dati BRIDGE

Nella mappa riportata in [figura 16](#) è mostrata la localizzazione di superamenti e potenziali contaminazioni, in evidenza le pianure costiere ed alcune depressioni interne come la Val di Chiana e del Valdarno Inferiore Pianura Pisana e della Versilia e delle pianure costiere di Cecina San Vincenzo e Grosseto. Si tratta di corpi sedimentari di notevole spessore, dove si sviluppano sistemi acquiferi generalmente multistrato e in alcuni casi anche multifalda (Chiana, Valdarno Inferiore e Pisano) con profonde falde confinate dove possiamo attenderci condizioni anossiche.

Situazioni più puntuali invece nella Piana Fiorentina, Versilia, Magra, Cecina per i depositi fluvio lacustri e marino costieri e per gli acquiferi in roccia Monte Albano, Amiata e Colline Metallifere.

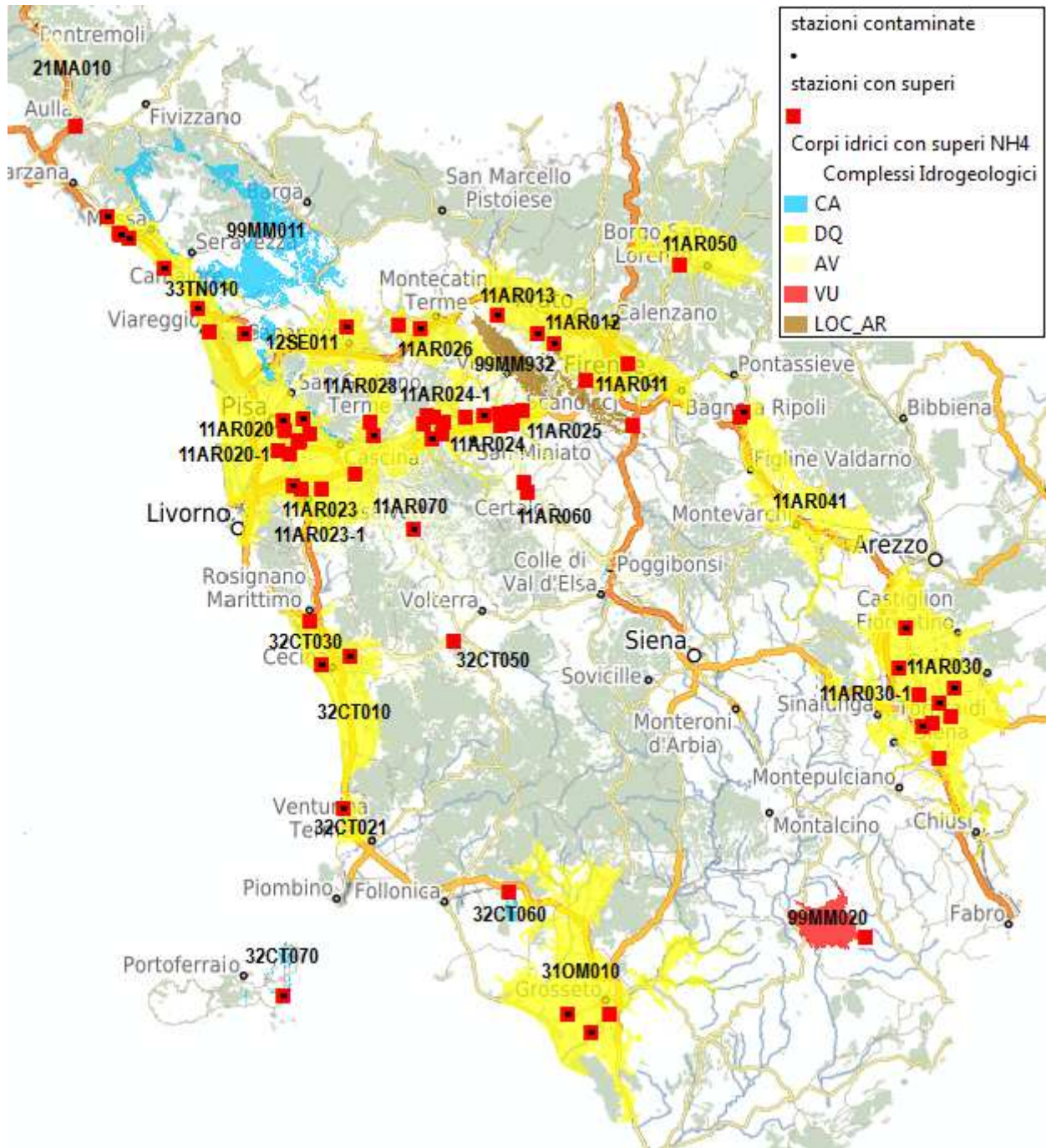
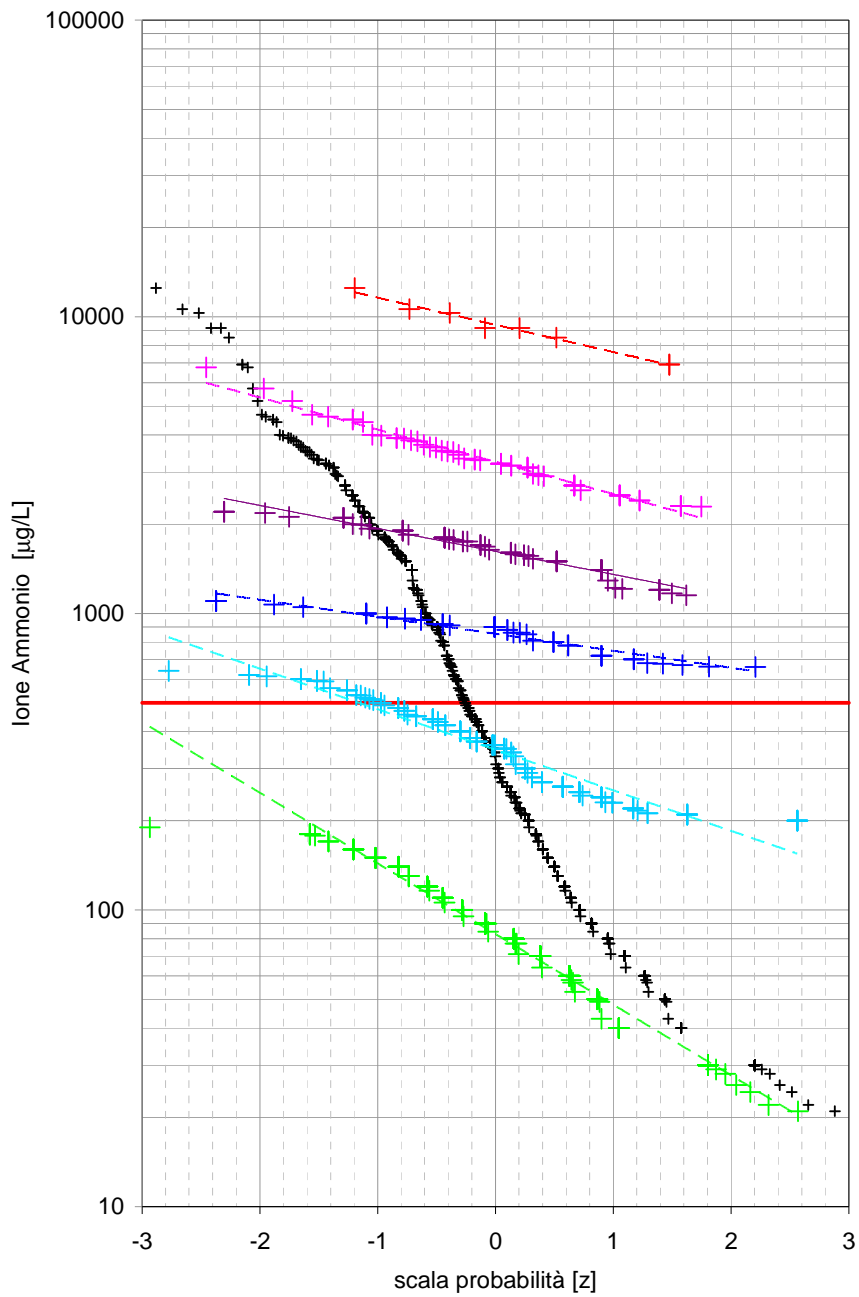


Figura 16 – Ammonio, distribuzione geografica superi del VS



Popolazioni	N	%	Media	Dev St	95° percentile
A	8	2%	9252	1895	12370
B	55	11%	3374	899	4853
C	67	13%	1667	290	2144
D	50	10%	874	130	1087
E	129	26%	361	124	566
F	196	39%	90	46	165

Figura 17 – ammonio, diagramma di probabilità e valori soglia

La distribuzione geografica dei gruppi è rappresentata nella mappa di figura 18, si osserva come con l'eccezione di occorrenze isolate e basse, riferibili al gruppo E, nel carbonatico Apuano non metamorfico e nelle vulcaniti Amiatine, la generalità dei corpi idrici con superi consistenti in ammonio si riscontra nei corpi idrici fluviolacustri e marino costieri. Una speciale concentrazione dei gruppi più elevati si osserva in particolare nel corpo idrico Empolese.

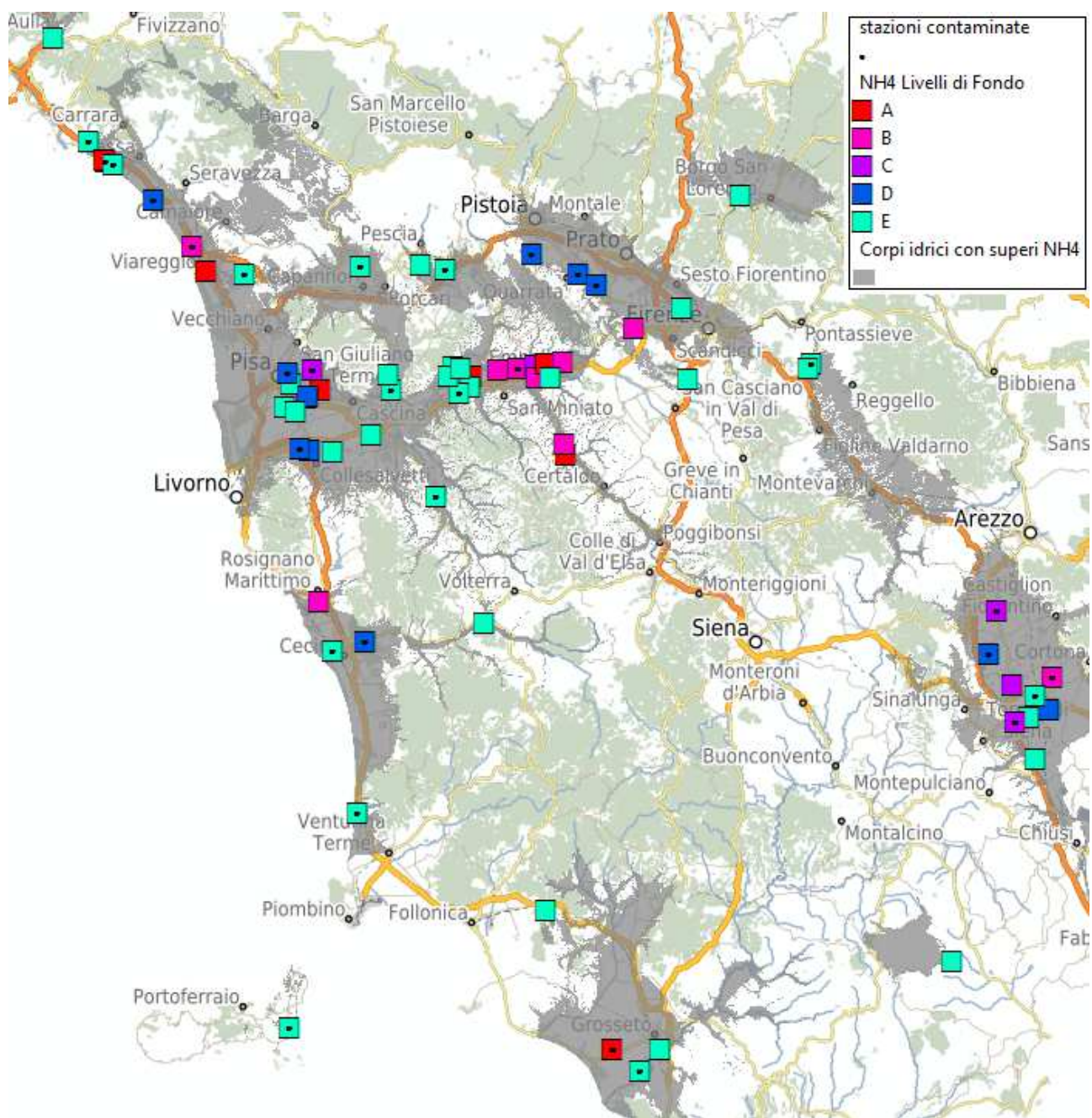


Figura 18 – Ione Ammonio, distribuzione geografica dei livelli di fondo

In generale i superi in ammonio rappresentano delle occorrenze locali, con un'eccezione, notevole e di livello C, rappresentata dal corpo idrico Empolese seguito, con tenori più bassi dai vicini Santa Croce (D) e Pisano.

Gruppo	Tipo	Corpoidrico	
C	fluvio-lacustri e marino-costieri	11AR025	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA EMPOLI
E	fluvio-lacustri e marino-costieri	11AR024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE
		11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA

Tabella 15 – ammonio, corpi idrici con livelli di fondo superiori al VS

Dal raffronto dei livelli di fondo tra stazioni e corpo idrico risultano sei stazioni non alterate, si ricorda con costanza di trend come espressa dal gruppo statistico ed assenza di contaminati di sicura origine antropica, in quattro corpi idrici, come riportate in tabella 16, con fondo superiore al corpo idrico. I corpi idrici interessati da fondi locali sono rappresentati dai corpi idrici del Valdarno inferiore, Santa Croce e Pisa, dalla falda profonda della Chiana, ed il costiero tra Fine e Cecina.

Corpo Idrico			Stazione			Mediana	Superi
E	11AR024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE	B	MAT-P313	POZZO BARTOLI	3100	Hg As NH3
			C	MAT-P618	POZZO RIPOLI	1220	NH3 Fe Mn
	11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	D	MAT-P670	POZZO MEZZANA	580	Cl NH3 Fe Mn Na
			D	MAT-P669	POZZO RONDON	1050	As Cl NH3
F	11AR030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA	C	MAT-P017	POZZO FRATTICCIOLA	2116	NH3 Fe Na
	32CT030	COSTIERO TRA FINE E CECINA	C	MAT-P608	POZZO PIETRICCI 2	1530	NH3 SO4 Fe Mn
	33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	B	MAT-P292	POZZO AUTOLAVAGGIO LAVELLO	2950	Cl NH3
			A	MAT-P559	POZZO SALOV	6900	Hg Cl NH3

Tabella 16 – ammonio, stazioni con livelli locali di fondo superiori al VS

² Il Pozzo Autolavaggio Lavello già segnalato in precedenti Report sul Monitoraggio delle acque sotterranee è influenzato dallo scarico del vicino depuratore Lavello, la stazione non è più attiva dal 2008 e fino ad allora ha mostrato un trend in decremento significativo (p Spearman $0,03 < 0,05$). Per il pozzo SALOV anche questo corrispondente ad una stazione non più attiva si hanno soltanto 4 dati, che non consentano una elaborazione statistica ma appaiono, all'opposto, in forte incremento.

Considerando anche le stazioni segnalate per livelli di fondo che variano tra i due periodi e/o presenza di potenziali stati di contaminazione, emergono **ventisette** ulteriori stazioni con fondo superiore al corpo idrico, di seguito analizzate nel dettaglio. Nei seguenti **diciasette** casi, sono stati verificati l'assenza di trend, superi isolati o comunque assenza di correlazione tra contaminante e contenuto di ammonio. Pertanto anche queste stazioni sono state riferite ad un fondo naturale di stazione in eccesso sul corpo idrico.

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Gruppo 04/07	Gruppo 08/11	Note
E	11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	B	MAT-P304	POZZO CALZATURIFICIO AUGUSTA				E	B	Decremento non significativo p = 0,206 (Spearman)
E	11AR024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE	C	MAT-P049	POZZO 1 TER BASSA			X	C	C	Non correlato a NO3
F	11AR060	ELSA	A	MAT-P047	POZZO N°8 CENTRALE				A	B	Decremento non significativo p = 0,14 (Pearson)
F	11AR012	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PRATO	E	MAT-P228	POZZO CAPEZZANA FATTORIA BOX 1	X		X	E	E	Non correlazione con CF
F	11AR013	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PISTOIA	E	MAT-P281	POZZO 1 REDOLONE	X			E	E	Non correlazione con CV
F	11AR013	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PISTOIA	E	MAT-P523	POZZO COSTAGLIA CENTRALE VIA LARGA	X			E	E	Non correlazione con CF due soli valori > LD
F	11AR023	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO	E	MAT-P122	POZZO MORTAIOLO 0	X			E	E	Un solo supero di PCB 0,01 il 213/12/2010
F	11AR026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO	E	MAT-P274	POZZO CANTARELLE OVEST				E	F	Decremento non significativo p = 0,3124 (Pearson)

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Gruppo 04/07	Gruppo 08/11	Note
F	11AR030	VAL DI CHIANA	D	MAT-P364	POZZO NUOVO ROTONE				E	D	Incremento non significativo $p = 0,57$ (Spearman)
F	11AR030	VAL DI CHIANA	E	MAT-P014	POZZO CIGNANO NUOVO				F	E	Incremento non significativo $p = 0,62$ (Spearman)
F	11AR030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA	D	MAT-P028	POZZO BORGHETTO 2			X	D	D	Un solo supero di nitrati 59 mg/L 20/11/2008
F	11AR060	ELSA	C	MAT-P048	POZZO 5 VIA 1 MAGGIO				C	D	Decremento non significativo $p = 0,32$ (Spearman)
F	32CT010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	E	MAT-P604	POZZO MONTESCUDAIO 2	X				E	Un solo supero di CF 0,96 $\mu\text{g/L}$
F	32CT050	CECINA	E	MAT-P674	POZZO B		X			E	Tre soli valori tra 2011 e 2013 < VS
F	33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	C	MAT-P560	POZZO MERCATO ORTOFRUTTICOLO	X			C	C	Superi sporadici di PCE 1,97 $\mu\text{g/L}$ e CF 0,60 $\mu\text{g/L}$
F	33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	D	MAT-P623	POZZO RIMESSAGGIO MARCHINI	X				D	Non correlazione con PCE $p = 0,42$ (Pearson)
F	33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	E	MAT-P561	POZZO CLINICA SAN CAMILLO	X			E	E	Supero isolato di PCE 1,70 $\mu\text{g/L}$

Tabella 17 - Ammonio, stazioni potenzialmente contaminate e/o con stress quantitativi con livelli locali di fondo superiori al VS

Nei rimanenti **dieci** casi sono stati verificati condizioni di forte alterazione per la presenza di trend significativi dello ione ammonio. In due casi per le MAT-P453 e MAT-P326, comunque inattive, il ridotto numero dei dati disponibili non consente elaborazioni.

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Gruppo 04/07	Gruppo 08/11	Note
C	11AR025	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA EMPOLI	B	MAT-P075	POZZO 5 CAMPO POZZI SOVIGLIANA				B	C	Decremento significativo $p = 7,9E-5$ (Pearson)
E	11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	F	MAT-P306	POZZO TRUCK WASH				F	E	Incremento significativo $p = 0,001$ (Spearman)
F	11AR030	VAL DI CHIANA	E	MAT-P366	POZZO LA MACCHIA 5				D	E	Decremento significativo $p = 0,0007$ (Pearson)
F	11AR011	PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE	C	MAT-P060	POZZO NAVANELLA 10				C	D	Decremento significativo $p = 0,01$ (Pearson)
F	11AR023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO - FALDA PROFONDA	E	MAT-P120	POZZO MORTAIOLO 13 BIS				F	E	Incremento al limite della significatività $p = 0,056$ (Pearson)
F	11AR026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO	E	MAT-P280	POZZO CAMPO SPORTIVO - BORGHINO				E	F	Decremento significativo $p = 0,01$ (Spearman)
F	11AR030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA	D	MAT-P019	POZZO PROFONDO PIALLA 2				C	E	Decremento significativo $p = 0,0096$ (Spearman)
F	11AR030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA	E	MAT-P023	POZZO PROFONDO FOLLONICA	X			E	F	Decremento significativo $p = 0,03$ (Spearman)
F	31OM010	PIANURA DI GROSSETO	A	MAT-P453	POZZO 10109 CASAL ROBERTO		X		A		Stazione inattiva tre soli valori tra 2003 e 2004

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Gruppo 04/07	Gruppo 08/11	Note
F	32CT030	COSTIERO TRA FINE E CECINA	E	MAT-P326	POZZO SANTA ROSA 4	X			E		Stazione inattiva tre soli valori tra 2002 e 2004

Tabella 18 - Ammonio, stazioni potenzialmente contaminate e/o con stress quantitativi con livelli locali di fondo superiori al VS

In conclusione e come rappresentato nelle figure 18(a-b), contenuti di fondo di ammonio “naturali” e superiori al VS risultano nel complesso per **tre** soli corpi idrici del Valdarno Inferiore: Empolese, di livello C, Santa Crocee Zona Pisa di livello E. Stazioni con fondo locale in eccesso sul corpo idrico interessano gli stessi tre copri idrici, la Versilia e la Piana FI-PO.PT, l’area di Cecina e la Chiana.

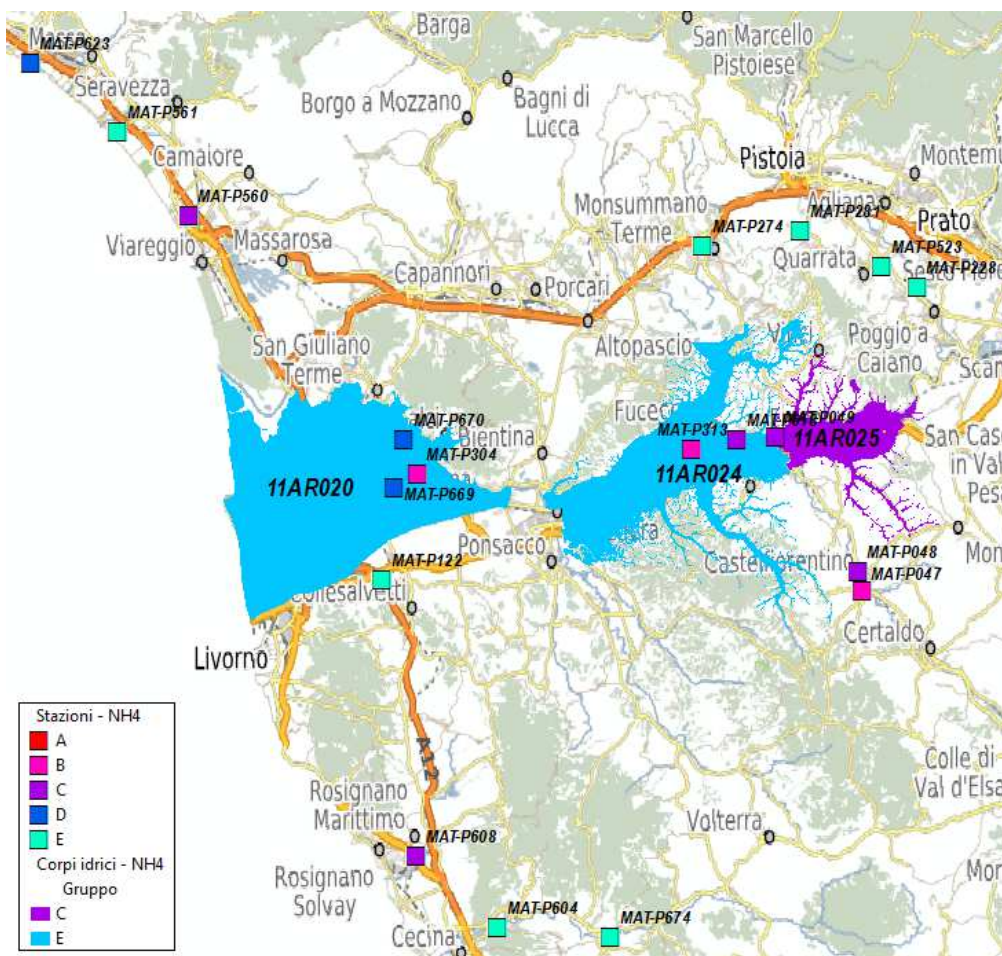




Figure 19(a-b) – ammonio, VFN generali e locali superiori al VS di 250 µg/L

4.1.4 Manganese

Il manganese in elevate concentrazioni oltre 0,05 mg/L, Concentrazione Massima Ammissibile del Dlgs 31/2001, è una sostanza indesiderabile inclusa nei parametri indicatori e dunque rilevante ai fini dello stato chimico per corpi idrici sotterranei destinati all'uso potabile.

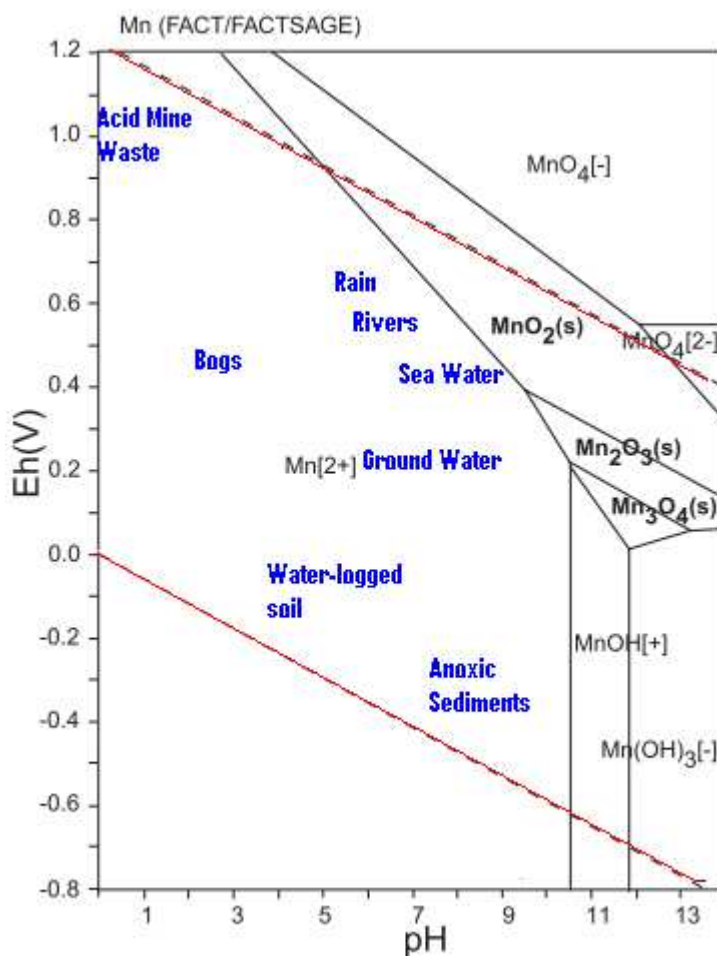


Figura 20 – Manganese, diagramma Eh-pH del sistema Mn – H -O (FACT, Bale et alii 2002)

Il manganese non compare in natura in forma elementare ma si trova distribuito in numerosi minerali come la pirolusite Mn₂O. Il manganese contenuto nelle acque sotterranee deriva frequentemente dalla solubilizzazione del carbonato di manganese, presente con una certa abbondanza nei paleo suoli. Si riscontra presenza di manganese in concentrazioni elevate in acquiferi di livelli calcarei di rocce con spalmature di mineralizzazioni a pirite e a ossidi di manganese che determinano nelle acque concentrazioni di quest'ultimo metallo fino a 300 µg/L.

In acque termali della Toscana il manganese si presenta in concentrazioni molto diverse: si va dai 40 µg/L delle acque di S. Casciano dei Bagni (SI) fino a circa 250 µg/L delle acque di Petriolo (SI).

Il manganese delle acque sotterranee è presente come catione Mn²⁺ (figura 13) specie chimica piuttosto solubile e quindi molto mobile, favorita anche dalla più lenta ossidazione, rispetto al ferro, a Mn⁺³ o Mn⁺⁴. Le concentrazioni sono basse in acque ossigenate ma aumentano con rapidità, stante la sua diffusione, nelle condizioni anaerobiche tipiche delle falde confinate. Generalmente, quando è presente in concentrazioni superiori a 50 µg/L e viene a contatto con l'aria, avvengono l'ossidazione e la precipitazione come idrato Mn(OH)₄, che provoca un intorbidamento dell'acqua e depositi nelle tubazioni.

Il protocollo per la definizione dei valori di fondo BRIDGE propone come per il ferro il manganese sostanza indicatrice per la definizione dello stato redox di un'acqua attraverso la stessa soglia della CMA di 0,05 mg/L.

I superi di manganese per i 4407 campioni della rete MAT del periodo 2004-2011 rappresentano, come indicato in tabella 1, il 19% dei valori, il 17% delle stazioni ed il 71% dei corpi idrici controllati.

La distribuzione del manganese tra i diversi gruppi litologici evidenzia distribuzioni molto disomogenee, soprattutto nei tipi carbonatici.

Gruppo Lito	Num Dati	%ND	%>VS	LQ min	LQ max	Min	Max	Num Punti	Mediana	Media	Media Log	CV
fluvio-lacustri e marino-costieri	3512	45,53	17,45	0,0001	3	0,0001	1186	380	0,00277	4,88E-01	1,19E-02	20,01
carbonati	786	54,2	2,54	0,0001	3	0,00013	7,873	100	< LR	8,95E-02	3,15E-03	0,67
vulcaniti	362	18,78	8,29	0,0001	0,005	0,0001	0,62	18	0,0013	1,07E-02	1,74E-03	0,038

Tabella 19 – Manganese, statistiche sui tipi litologici

Nella figura 21 se ne riporta un confronto grafico.

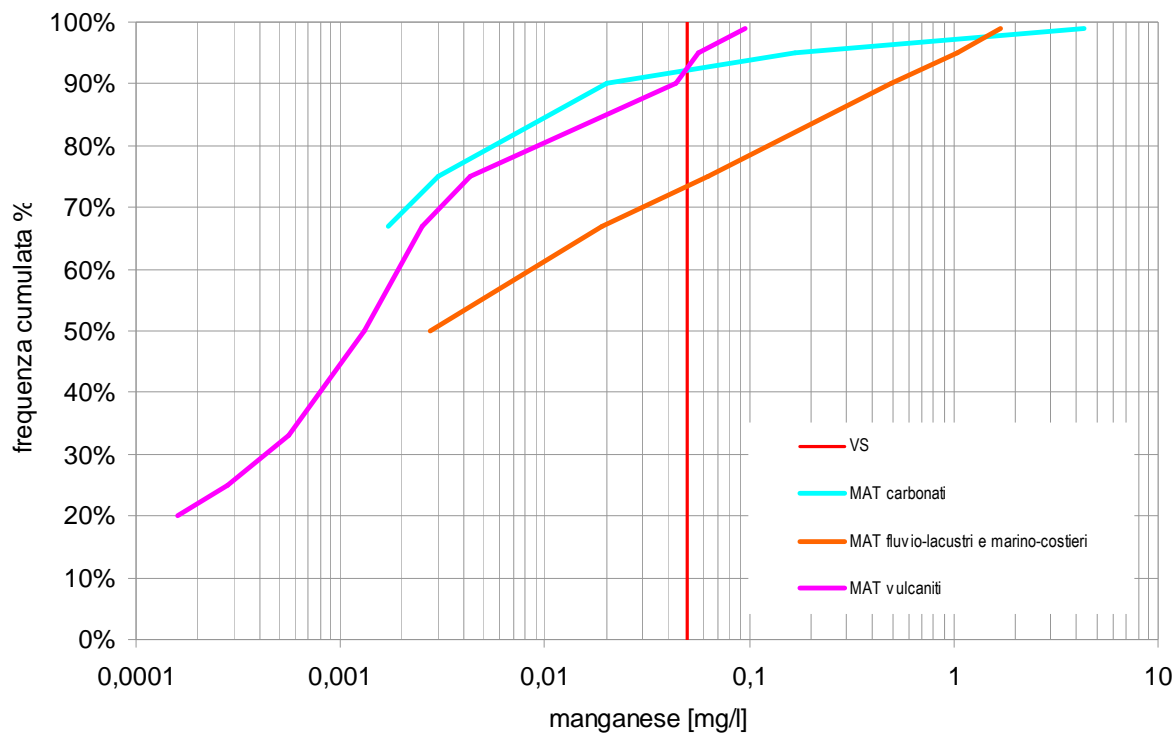


Figura 21 – Manganese, curve di frequenza cumulata percentuale per tipi litologici

La distribuzione geografica riportata in [figura 22](#) mostra una notevole diffusione in tutta la regione. Fatte salve le eccezioni di tre corpi idrici (Magra, Alto e Medio Serchio, Cecina) tutti i fluvio-lacustri presentano superiori della CMA, così come i numerosi carbonatici (Lima, Cetona, Argentario Orbetello, Gavorrano, Elba, Non metamorfico Apuano, le Cornate, Poggio Comune) e le vulcaniti dell'Amiata.

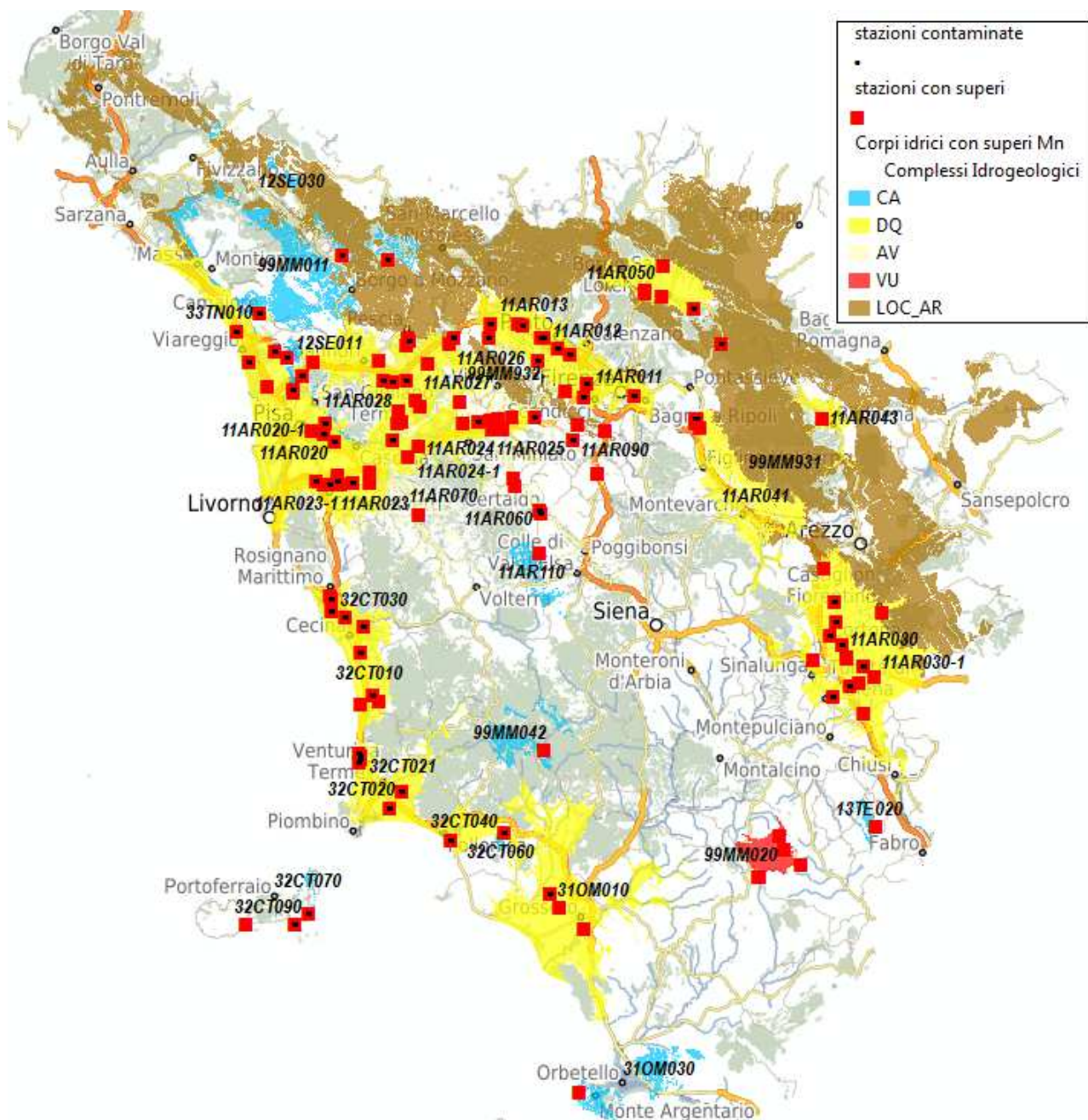
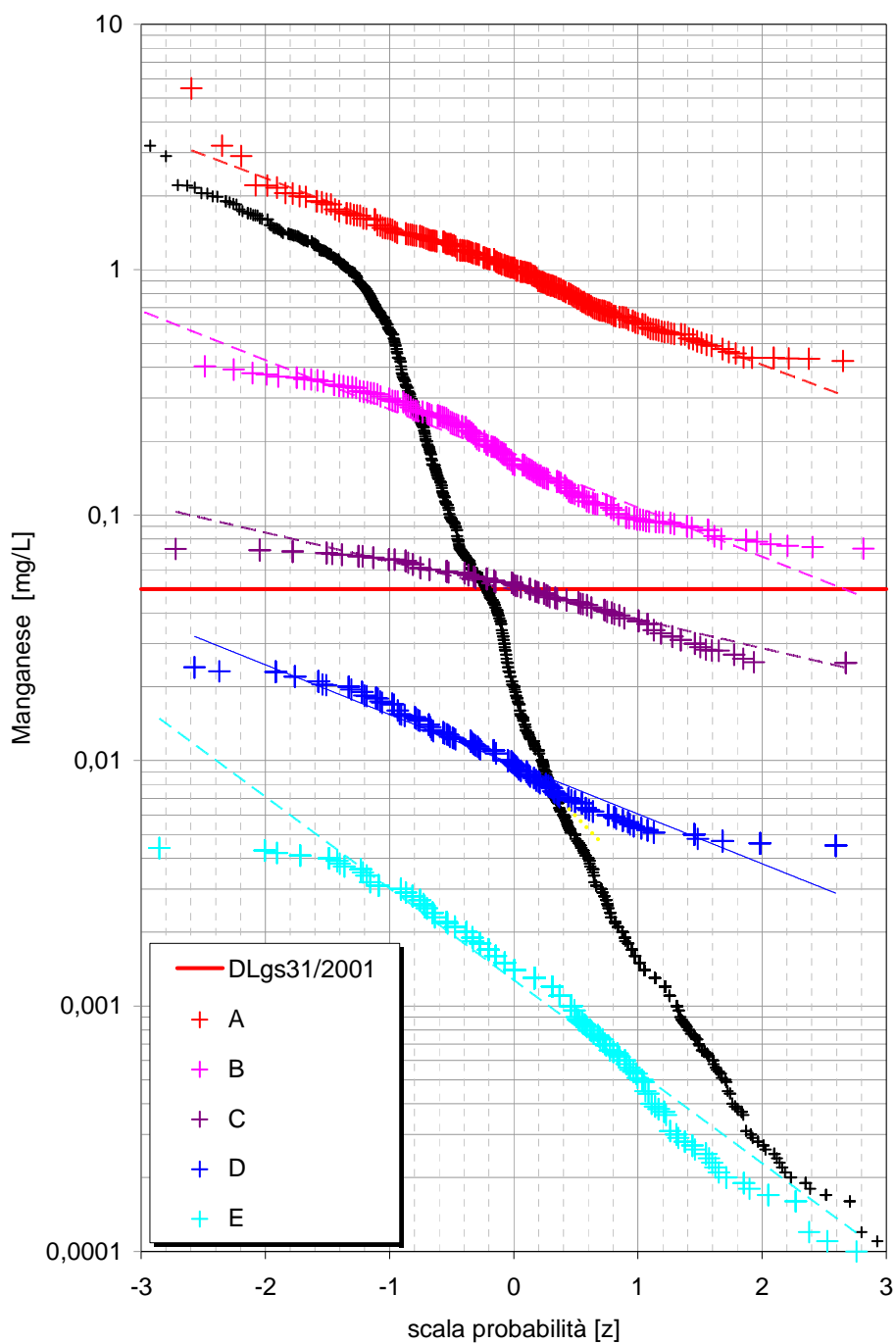


Figura 22 – Manganese, distribuzione geografica dei superi della CMA

Le elaborazioni condotte secondo il metodo della separazione di frequenze in diagrammi di probabilità normale Sinclair (1974), sul set di stazioni non contaminate, individuano per il manganese un numero di cinque soglie (A – E) ed altrettanti gruppi, tre dei quali che eccedono la CMA (A-C).



Popolazioni	N	%	Media	Dev St	95° percentile
A	212	18%	1,082	0,546	1,980
B	178	15%	0,190	0,090	0,339
C	175	15%	0,051	0,013	0,072
D	264	22%	0,011	0,005	0,019
E	346	29%	0,002	0,001	0,004

Figura 23 - Manganese, diagramma di probabilità e valori soglia

La distribuzione spaziale delle popolazioni assegnate alle stazioni sulla base del valore mediano è rappresentata nella successiva figura 24.

La popolazione A è diffusa nel Valdarno Inferiore e Medio, Elsa, Versilia, Val di Nievole con occorrenze più isolate nei costieri di Grosseto, Cornia, Elba e Cecina, Valdarno Superiore e Chiana. Il livello B si concentra anche questo negli stessi acquiferi alluvionali, dove è diffuso il livello A, mentre tra le occorrenze isolate si segnalano il carbonatico delle Cornate e le arenarie.

Il livello C interessa infine l'Amiata e il Casentino.

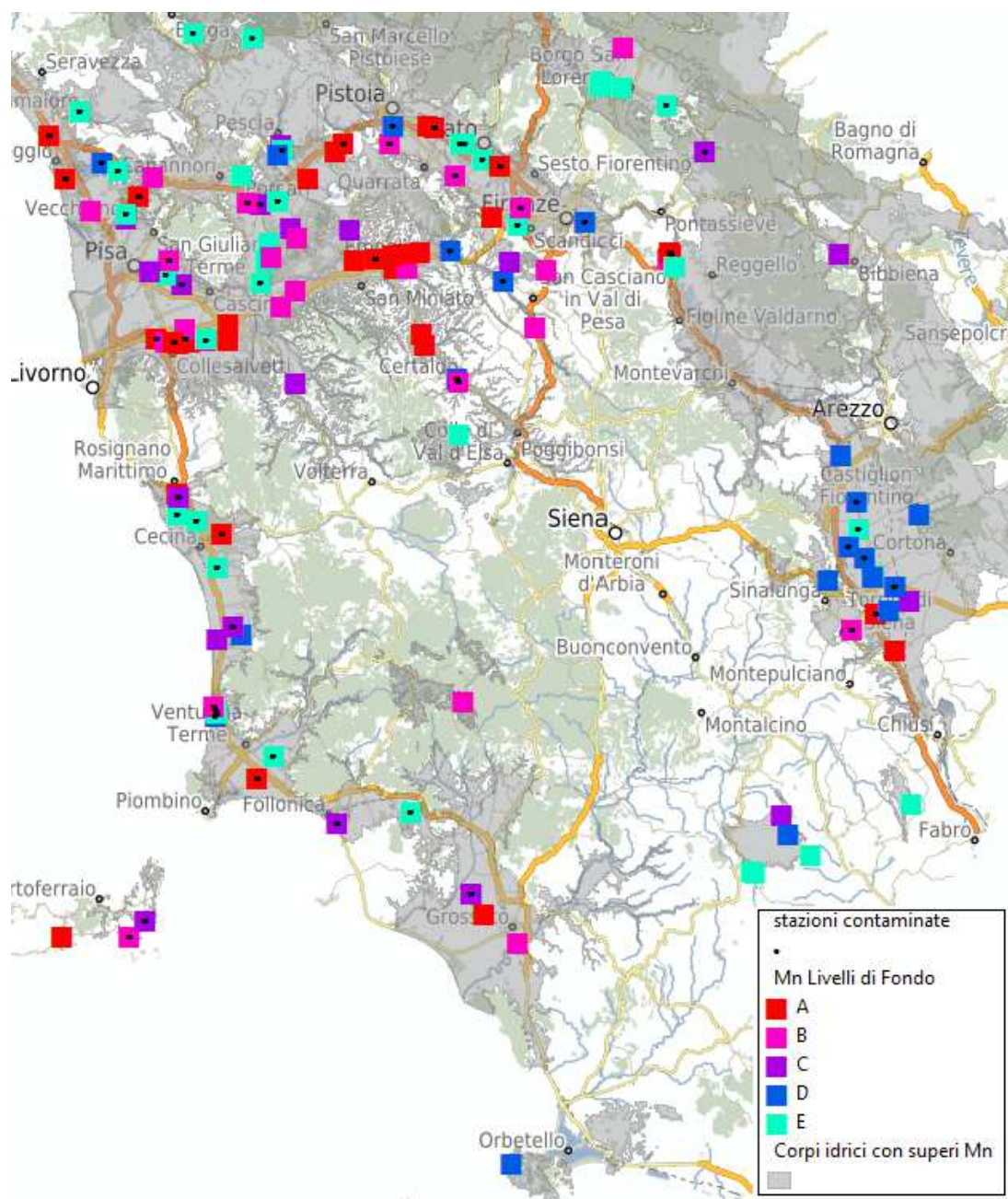


Figura 24 – Manganese , distribuzione geografica dei livelli di fondo

Il livello di fondo dei corpi idrici attribuito dalla mediana indica il livello più elevato A per due corpi idrici del Valdarno Inferiore (Empoli e Lavaiano Mortaiolo) mentre un livello B è riportato per altri quattro corpi idrici del Valdarno Inferiore (Santa Croce, Santa Croce profonda, Pisa, Lavaiano Mortaiolo profonda) oltre alle Pianure Costiere Elbane.

Il livello C è infine assegnato ai corpi idrici di Era e Bientina contermini del Valdarno, al costiero di Grosseto ed alle arenarie del Monte Albano.

Livello	Tipo	Corpo Idrico	
A	fluvio-lacustri e marino-costieri	11AR023	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO
		11AR025	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA EMPOLI
B	fluvio-lacustri e marino-costieri	11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA
		11AR024-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE - FALDA PROFONDA
		11AR024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE
		32CT090	PIANURE COSTIERE ELBANE
		11AR023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO - FALDA PROFONDA
C	fluvio-lacustri e marino-costieri	11AR070	ERA
		11AR028	PIANURA DI LUCCA - ZONA DI BIENTINA
		31OM010	PIANURA DI GROSSETO
		99MM932	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA MONTE ALBANO

Tabella 20 – Manganese, corpi idrici con livelli di fondo superiori alla CMA

Dal raffronto dei livelli di fondo di stazioni e corpi idrici risultano ben 37 stazioni su 28 corpi idrici con livelli di fondo stazione maggiori del corpo idrico (tabella 21).

Corpo Idrico			Stazione			Mediana	Superi VS STAZIONE
B	11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	A	MAT-P303	POZZO MORELLI	0,383	Cl
	11AR023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO - FALDA PROFONDA	A	MAT-P201	POZZO VALTRIANO	0,772	NH3 Fe Mn
	11AR023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO - FALDA PROFONDA	A	MAT-P118	POZZO MORTAIOLO 30 BIS	0,367	Fe Mn
	11AR024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE	A	MAT-P315	POZZO DEPURATORE CASTELFRANCO	1,394	Ni As B Cl NH3 SO4
			A	MAT-P618	POZZO RIPOLI	1,427	NH3 Fe Mn
	32CT090	PIANURE COSTIERE ELBANE	A	MAT-P642	POZZO BONALACCIA T6	0,605	Mn
C	11AR028	PIANURA DI LUCCA - ZONA DI BIENTINA	A	MAT-P175	POZZO OXAL SRL	1,69	
			A	MAT-P309	POZZO STADIO BIENTINA	0,876	As NH3
	11AR070	ERA	A	MAT-P318	POZZO DISTRIBUTORE LE COLOMBAIE	0,4958	Hg
	31OM010	PIANURA DI GROSSETO	A	MAT-P541	POZZO 6209 VIA CASTIGLIONESE	0,36	Ni As SO4
			A	MAT-P583	POZZO MADONNINO	0,745	Pb SO4
			A	MAT-P548	POZZO MARRUCHETO	1,12	Cl F SO4 Mn Na
			B	MAT-P529	POZZO SAN GIOVANNI	0,104	SO4
99MM932	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA MONTE ALBANO	B	MAT-P650	POZZO SCOPETI 4	0,254	NH3 Fe Mn	
D	11AR013	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PISTOIA	A	MAT-P267	POZZO FOSSO VIA CALAMANDREI	0,818	As Fe Mn
	11AR026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO	A	MAT-P280	POZZO CAMPO SPORTIVO - BORGHINO	0,56	Al Fe Mn Na
			A	MAT-P274	POZZO CANTARELLE OVEST	1,39	Al Fe Mn
			C	MAT-P272	POZZO CAMPOLASSO NORD	0,033	Mn
			A	MAT-P366	POZZO LA MACCHIA 5	1,189	NH3 SO4 Fe Mn
	11AR060	ELSA	A	MAT-P047	POZZO N°8 CENTRALE	1,385	NH3 SO4 Fe Mn
A			MAT-P048	POZZO 5 VIA 1 MAGGIO	1,198	NH3 SO4 Fe Mn	

Corpo Idrico			Stazione			Mediana	Superi VS STAZIONE
99MM042	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCCHEGGIANO, MONTEMURLO	A	MAT-S133	GALLERIA NICCIOLETA	0,507	As SO4	
		B	MAT-S132	GALLERIA BOCCHEGGIANO	0,208	Cd Hg SO4	
E	11AR011	PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE	A	MAT-P355	POZZO VIALE ASTRONAUTI	1,1	NH3
	11AR020-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA - FALDA PROFONDA	B	MAT-P302	POZZO AGRICOLA LE RENE	0,191	NH3
			C	MAT-P212	POZZO BARGAGNA 2	0,053	Mn
	11AR027	CERBAIE E FALDA PROFONDA DEL BIENTINA	C	MAT-P216	POZZO CASONI BIS	0,0534	Fe Mn
	11AR090	PESA	B	MAT-P602	POZZO BARGINO 2	0,209	Fe Mn
			B	MAT-P066	POZZO BARGINO 1	0,16	Fe Mn
	12SE011	PIANURA DI LUCCA - ZONA FREATICA E DEL SERCHIO	B	MAT-P163	POZZO 12 S. MARIA A COLLE	0,119	Mn
	32CT010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	B	MAT-P207	POZZO 24A	0,141	B Cl SO4
	32CT030	COSTIERO TRA FINE E CECINA	A	MAT-P608	POZZO PIETRICCI 2	0,435	NH3 SO4 Fe Mn
	32CT040	PIANURA DI FOLLONICA	C	MAT-P660	POZZO SALCIAINA S1	0,023	Hg Pb Cl SO4
	32CT060	CARBONATICO DI GAVORRANO	A	MAT-P527	POZZO INFERNO	0,415	As Sb B NH3 SO4
	33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	A	MAT-P559	POZZO SALOV	0,474	Hg Cl NH3
			B	MAT-P648	POZZO 106	0,263	Mn
	99MM020	AMIATA	C	MAT-P350	POZZO PIAN DEI RENAI	0,054	Cd Pb As Fe Mn

Tabella 21 – Manganese, stazioni con livelli locali di fondo superiori al VS

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

Nella generalità delle situazioni, per **ventuno** stazioni come riportato in tabella 22, i dati disponibili non rivelano correlazioni significative tra i tenori di manganese e la contaminazione. Le stazioni possono essere considerate dunque, al pari delle precedenti, situazioni di fondo locale superiore al corpo idrico.

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Livello 04/07	Livello 08/11	Note
B	11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	A	MAT-P308	POZZO DEPURATORE CASCINA			X	A		Assenza di correlazione con NO3, NH4
B	11AR024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE	A	MAT-P049	POZZO 1 TER BASSA	X		X	A	A	Assenza di correlazione con NO3, NH4, TCE
C	31OM010	PIANURA DI GROSSETO	A	MAT-P589	POZZO IL POGGIALE			X	A	A	Assenza di correlazione con NO3, NH4
D	11AR013	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PISTOIA	A	MAT-P615	POZZO ITC AGLIANA VIA GOLDONI	X			A	A	Assenza di correlazione con PCE
D	11AR013	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PISTOIA	A	MAT-P523	POZZO COSTAGLIA CENTRALE VIA LARGA	X			A	A	Un solo supero TCE 2010/10/25
D	11AR013	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PISTOIA	B	MAT-P281	POZZO 1 REDOLONE	X			B	B	Assenza di correlazione con sommaOA
D	11AR026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO	A	MAT-P282	POZZO 11 PANZANA	X			A	A	Un solo supero di CF2010/10/06
D	11AR026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO	B	MAT-P361	POZZO 4 PITTINI	X		X	B	B	4 soli superi in CF, correlazione significativa p Spearman 0,03 ma negativa
D	11AR026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO	B	MAT-P525	POZZO PIAZZA	X			B	B	Assenza di correlazione con 1,2dicloroetano
D	11AR030	VAL DI CHIANA	A	MAT-P364	POZZO NUOVO ROTONE			X	A	A	Assenza di correlazione con NH4
D	11AR041	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA VALDARNO SUPERIORE	A	MAT-P481	POZZO SAN CLEMENTE			X	A	A	Un solo supero in NH4 e NO2 2005/10/24
D	11AR060	ELSA	C	MAT-P539	POZZO LE LAME	X			C	C	Assenza di correlazione con PCE

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Livello 04/07	Livello 08/11	Note
E	11AR011	PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE	A	MAT-P046	POZZO CAPALLE	X			A		Un solo supero SumOA 2003/11/10
E	12SE011	PIANURA DI LUCCA - ZONA FREATICA E DEL SERCHIO	A	MAT-P224	POZZO 11 DI FILETTOLE	X			A		Un solo supero terbutilazina 2003/10/23
E	32CT010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	A	MAT-P604	POZZO MONTESCUDAIO 2	X				A	Un solo supero CF 2010/06/18
E	32CT020	PIANURA DEL CORNIA	A	MAT-P124	POZZO IL SALCIO C		X	X	A		Assenza di correlazione con cloruri e nitrati
E	32CT021	TERRAZZO DI SAN VINCENZO	B	MAT-P607	POZZO IMPIANTI SPORTIVI	X		X		B	Correlazione non parametrica negativa con NO3 (Spearman $r_s = 0.01 < 0,05$)
E	32CT030	COSTIERO TRA FINE E CECINA	C	MAT-P632	POZZO CAPRIOLI 2 BIS	X				C	Un solo supero di CF nel 2011 assenza di coorelazione
E	32CT040	PIANURA DI FOLLONICA	C	MAT-P078	POZZO SALCIAINA S3		X		C	C	Assenza di correlazione con cloruri
E	33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	A	MAT-P625	POZZO TENUTA BORBONE	X		X		A	Un solo supero di fekexamid nel 2013 assenza di correlazione con cloruri
E	33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	A	MAT-P560	POZZO MERCATO ORTOFRUTTICOLO	X			A	A	Superi isolati di tricloroetano 2005, PCE 2008 HC 2013

Tabella 22 - Manganese, stazioni potenzialmente contaminate con livelli locali di fondo naturale superiori eccedenti la CMA

Negli altri casi gli elevati tenori in manganese sono invece da ricondurre, almeno in tre casi, MAT-P058, MAT-P228 e MAT-P657 ad uno stato di contaminazione da composti organo clorurati e da ione ammonio probabile responsabile dell'alterazione delle condizioni redox. Per altri tre casi, infine, un numero insufficiente di dati non consente al momento una più sicura attribuzione di stato naturale per i tenori di manganese riscontrati.

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Livello 04/07	Livello 08/11	Note
E	11AR011	PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE	B	MAT-P058	POZZO LE PIAGGE	X			B	B	Correlazione con TCE Person p = 0,010
E	11AR012	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PRATO	B	MAT-P228	POZZO CAPEZZANA FATTORIA BOX 1	X		X	B	B	Correlazione parametrica con NH4 Pearson p = 0,001
E	99MM931	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA DORSALE APPENNINICA	C	MAT-P657	POZZO CONTEA 3	X				C	4 soli dati correlazione parametrica con sOA p = 0,013 < 0,05
C	31OM010	PIANURA DI GROSSETO	A	MAT-P453	POZZO 10109 CASAL ROBERTO		X		A		Tre soli dati
E	32CT010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	C	MAT-P101	POZZO 415	X		X	C		Assenza di correlazione con nitrati quattro soli dati di trazina correlazione con atrazina (4 soli dati) Pearson p = 0,01
E	33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	B	MAT-P561	POZZO CLINICA SAN CAMILLO	X			B	B	Superi isolati di PCE 2006 e tricloroetano 2005

Tabella 23 - Manganese, stazioni potenzialmente contaminate con livelli locali di fondo naturale superiori eccedenti la CMA

Nella figura 25 sono indicati, in conclusione, i contenuti di manganese presumibilmente di origine naturale, superiori alla CMA e riferibili ai livelli A, B, C con VFN 95° percentile pari rispettivamente a 1,980, 0,339 e 0,072 mg/L, per la generalità dei corpi idrici del Valdarno Inferiore Zona Pisa, Mortaiolo superficiale e profonda, Bientina, Era, Santa Croce superficiale e profonda, Empoli arenarie del Monte Albano ed, unica occorrenza della Toscana Meridionale la Pianura di Grosseto.

In un numero cospicuo di **cinquantotto** stazioni, con livelli variabili da A a C, si verificano infine condizioni di fondo locale, presumibilmente naturale, superiore al corpo idrico.

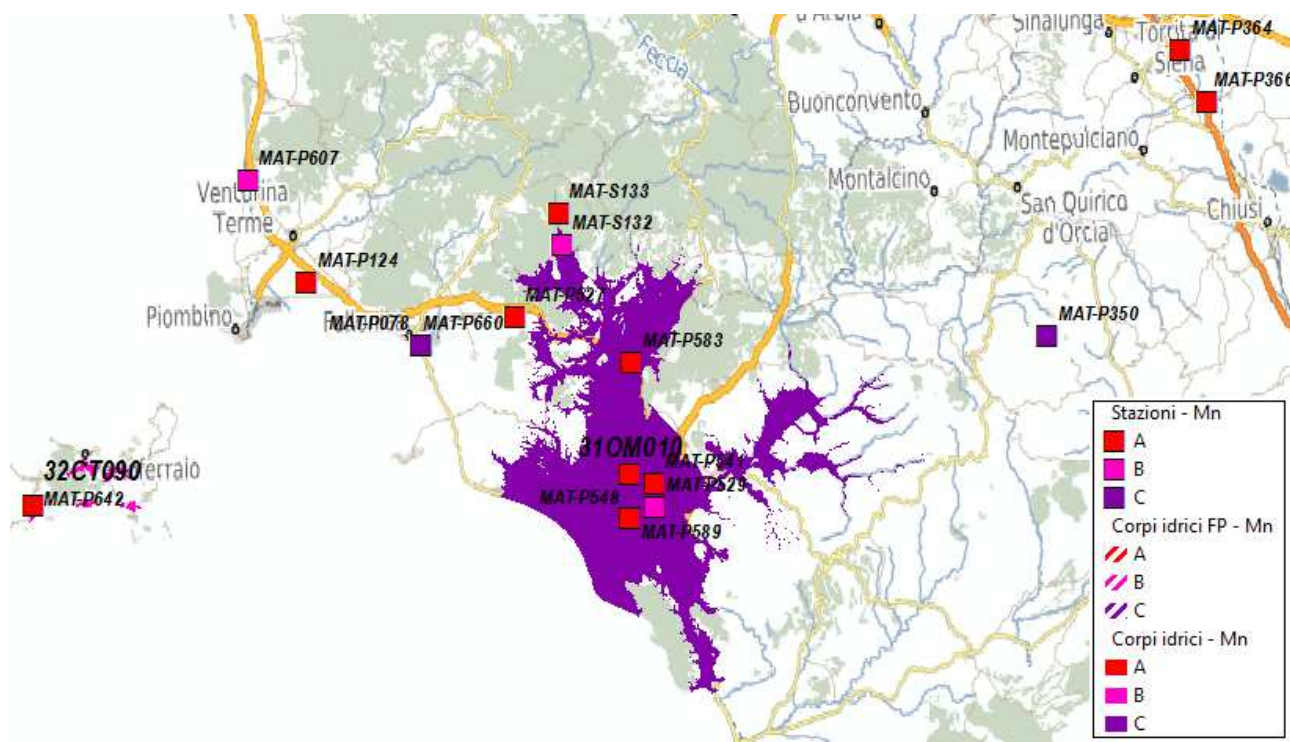
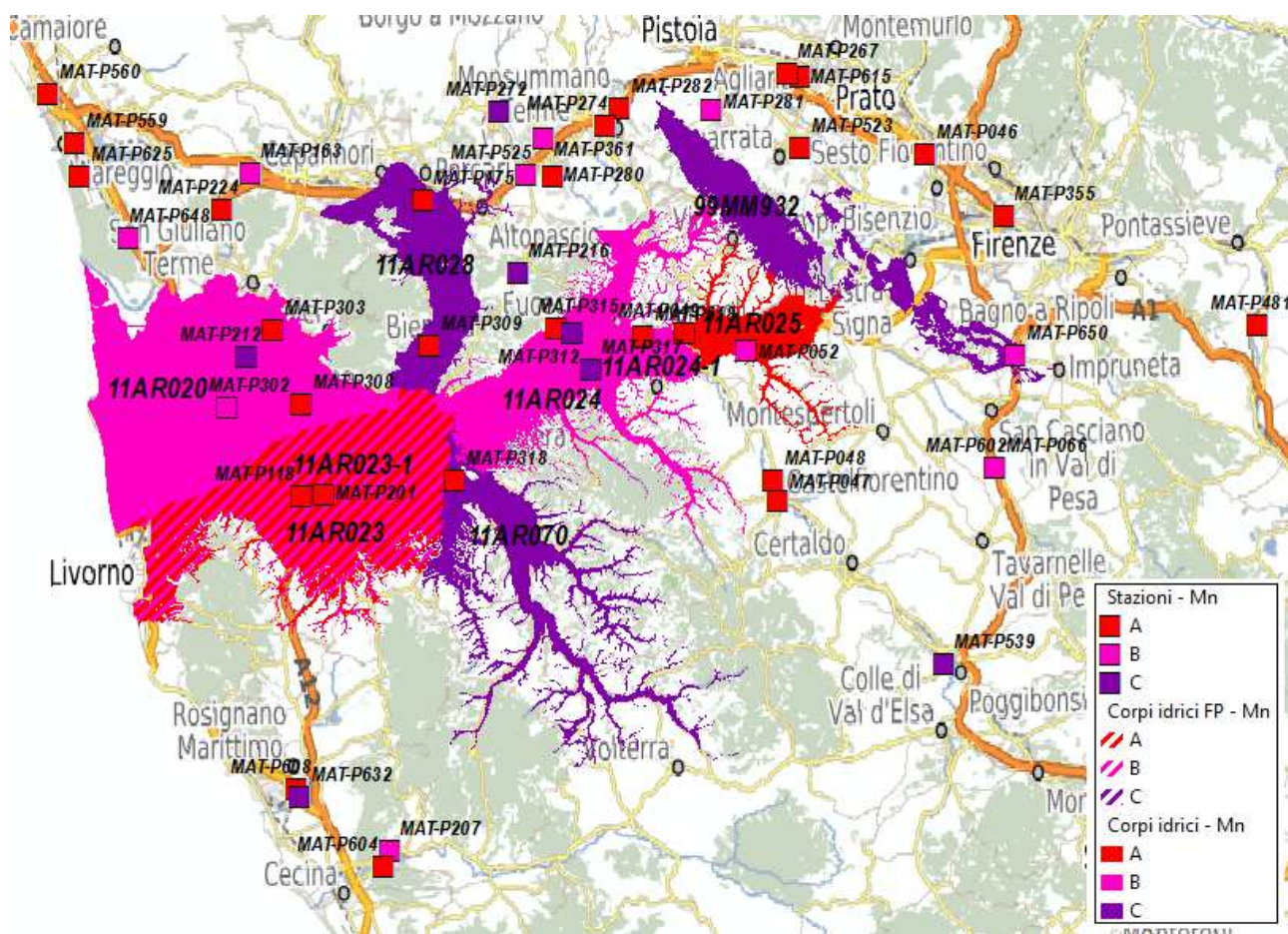


Figura 25 – Manganese, VFN generali e locali superiori al CMA di 50 µg/L

4.1.5 Ferro

Il ferro è il metallo di maggiore diffusione, presente in quasi tutte le rocce non compare in natura in forma elementare ma forma solfuri come la pirite e ossidi, come ematite e magnetite, molto sfruttati. Il ferro in elevate concentrazioni oltre 0,2 mg/L è una sostanza indesiderabile per il consumo umano che è inclusa nei parametri indicatori del DLgs 31/2001 e dunque rilevante ai fini dello stato chimico per corpi idrici sotterranei destinati all'uso potabile..

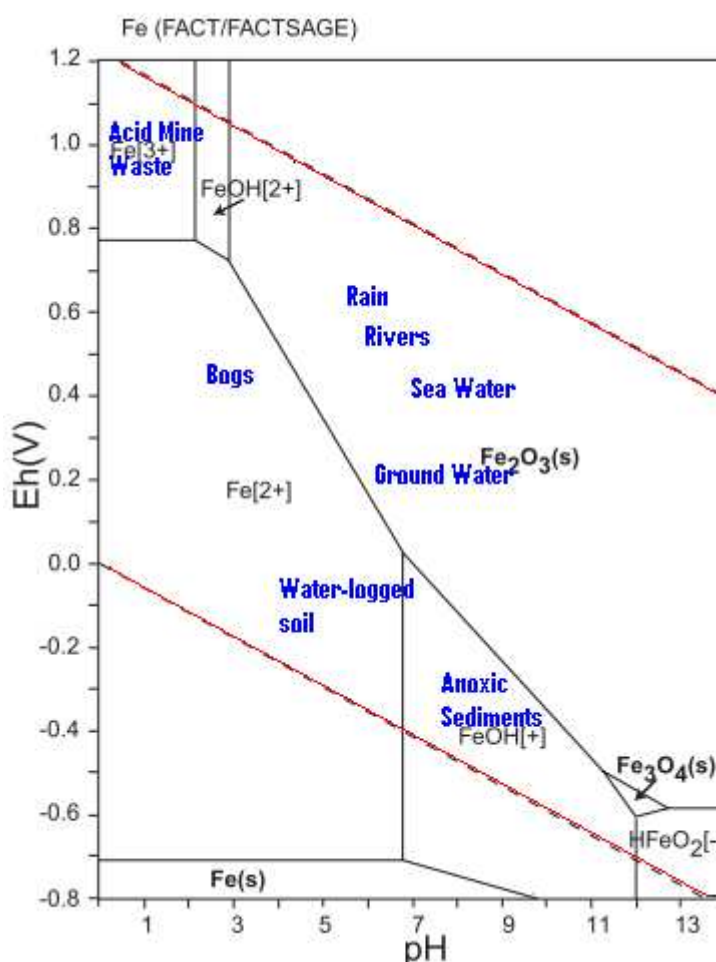


Figura 26 – Ferro, diagramma Eh-pH del sistema Fe – H -O (FACT, Bale et alii 2002)

Il contenuto naturale di ferro dell'acqua sotterranea come catione Fe²⁺ (figura 26) è basso in acque ossigenate ma aumenta con rapidità, stante la sua diffusione e disponibilità, nelle condizioni anaerobiche tipiche delle falde confinate.

Il protocollo per la definizione dei valori di fondo BRIDGE propone, infatti, lo stesso ferro come sostanza indicatrice per la definizione dello stato redox di un'acqua attraverso la stessa soglia di 0,2 mg/L.

I superi di ferro per i 4407 campioni della rete MAT del periodo 2004-2011 rappresentano, come indicato in tabella 1, il 14% dei valori, il 43% delle stazioni ed il 77% dei corpi idrici controllati.

La distribuzione del ferro tra i diversi gruppi litologici evidenzia distribuzioni estremamente disomogenee, soprattutto nei tipi carbonatici e detritici.

Gruppo Lito	Num Dati	%ND	%>VS	LQ min	LQ max	Min	Max	Num Punti	Mediana	Media	Media Log	CV
Depositi Fluvio-Lacustri e Marino-Costieri	3470	41,73	15,36	0,0005	10	0,001	109	271	0,0227	3,1E-01	2,8E-02	7,05
Rocce carbonatiche	812	51,23	4,19	0,0005	0,05	0,0026	12,8	70	0,011	7,5E-02	1,4E-02	7,56
Vulcaniti	395	19,49	16,96	0,0005	0,05	0,00099	6,13	15	0,019	2,9E-01	2,8E-02	2,47

Tabella 24 – Ferro, statistiche sui tipi litologici

Nella figura 14 se ne riporta un confronto grafico.

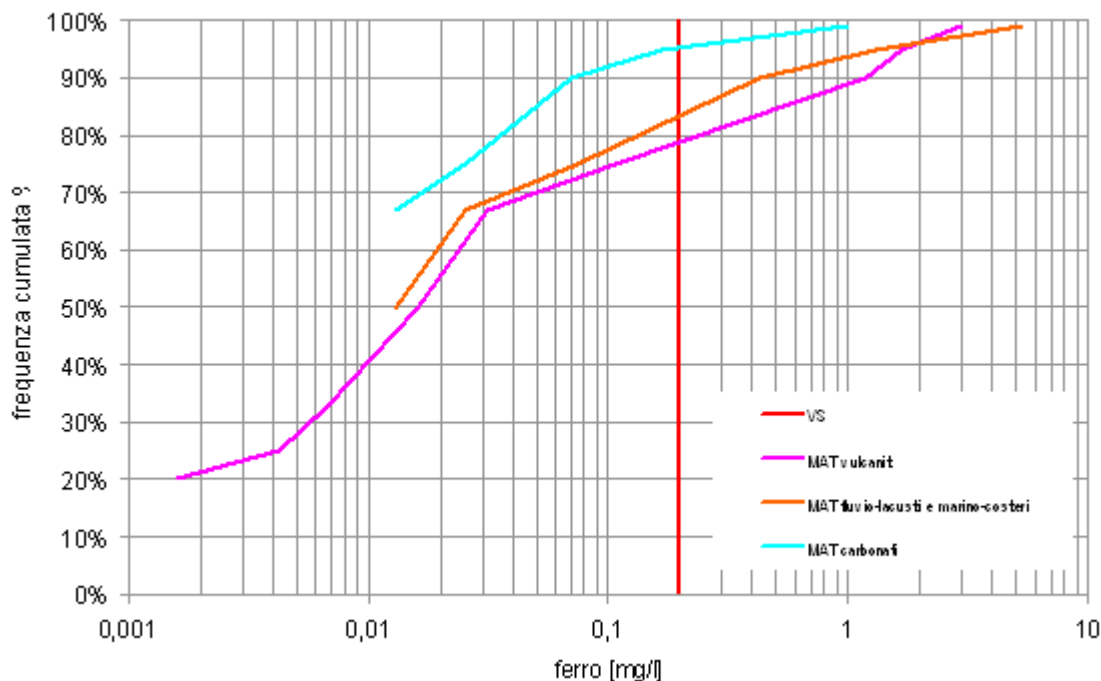


Figura 27 – Ferro, curve di frequenza cumulata percentuale per tipi litologici

La distribuzione geografica riportata in figura 28 ci mostra una notevole diffusione in tutta la regione. Fatti salvi cinque corpi idrici (Piana Aretina, Magra, Lima, Terrazzo San Vincenzo e Albegna) tutti i fluvio-lacustri presentano superi del VS, così come le due vulcaniti Amiata e Pitigliano ed un gruppo di carbonati come il Non Metamorfico Apuano, Montagnola Senese, Colline Metallifere, Cornate e Rosignano, Cetona, Argentario e Orbetello, Capalbio, Grosseto, Elba e Gavorrano.

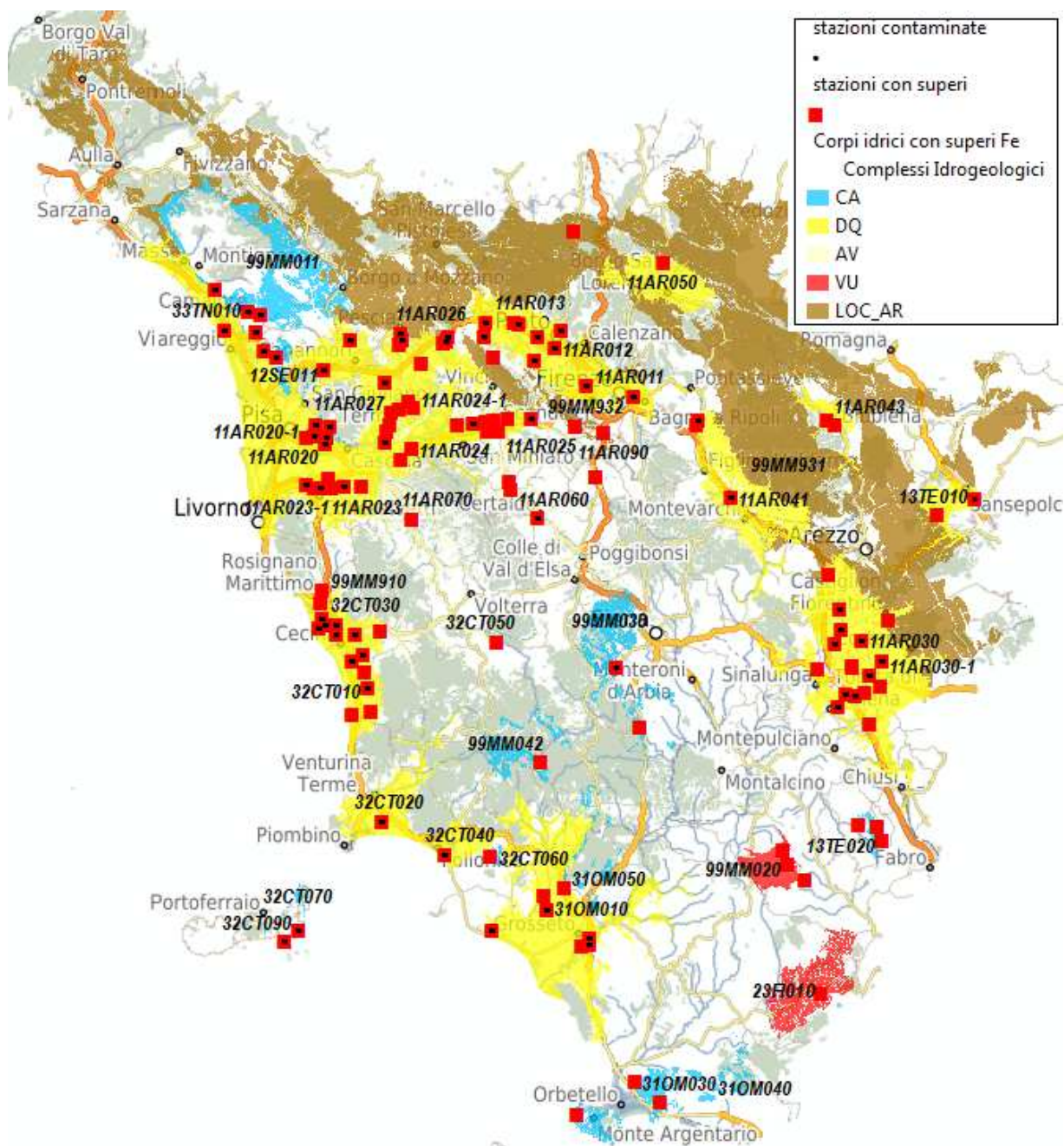
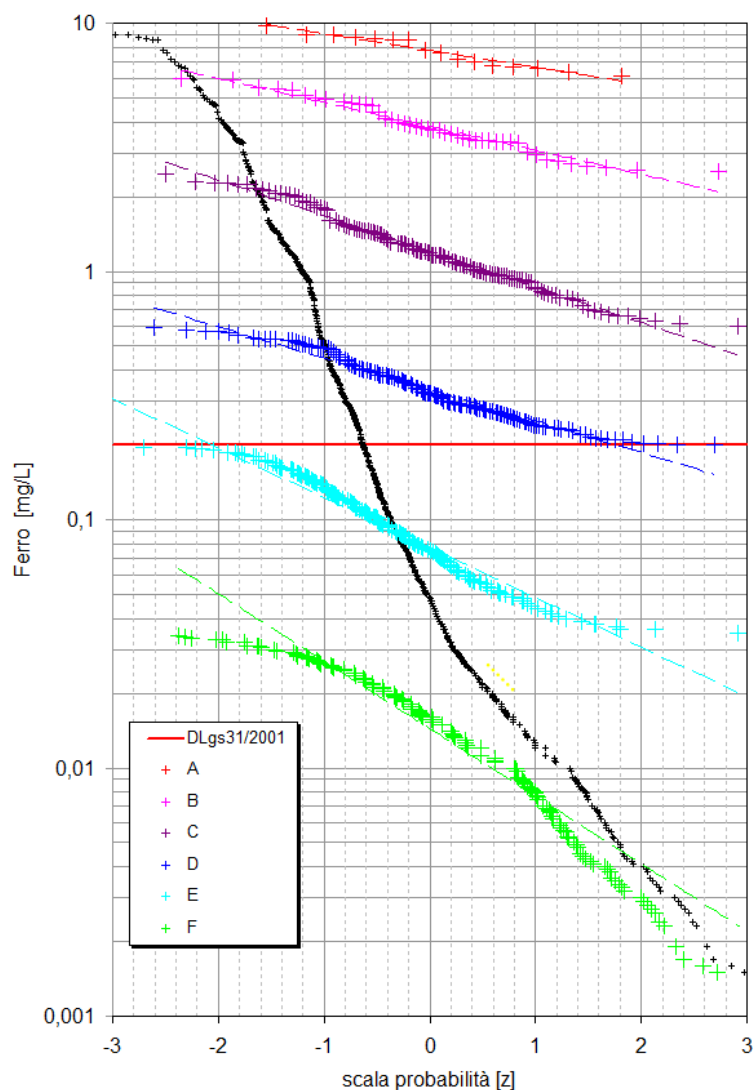


Figura 28 – Ferro, distribuzione geografica dei superi del VS

Le elaborazioni condotte secondo la metodologia riportata in Buccianti et alii (2011), sul set di stazioni non contaminate, individua per il ferro un numero di 6 soglie (A – F) ed altrettanti gruppi, quattro dei quali che eccedono la CMA (A-D).



Popolazioni	N	%	Media	Dev St	95° percentile
A	16	1%	7,771	1,142	9,650
B	46	3%	3,922	0,929	5,450
C	138	10%	1,265	0,433	1,977
D	164	12%	0,347	0,104	0,519
E	410	30%	0,086	0,043	0,157
F	606	44%	0,017	0,008	0,030

Figura 29 - Ferro, diagramma di probabilità e valori soglia

La distribuzione spaziale delle popolazioni assegnate alle stazioni sulla base del valore mediano è rappresentata nella successiva [figura 30](#).

La popolazione A non è rappresentata mentre il livello B oltre a due occorrenze nella Chiana ed in Versilia si concentra soprattutto nel Valdarno Inferiore. Il livello C si concentra anche questo soprattutto negli acquiferi alluvionali del Valdarno Inferiore e di Era, Pesa ed Elsa compare nella piana di Grosseto con occorrenze isolate nei corpi idrici di Amiata, Pistoia, Elba, Era, Costiero tra Fine e Cecina. Il livello D, infine, ancora ben rappresentato negli acquiferi del Valdarno Inferiore e di Elsa, Pesa ed Era e Piana di Lucca come nei costieri di Grosseto a tra Cecina e San Vincenzo compare anche nei carbonatici di Rosignano e Nord di Grosseto.

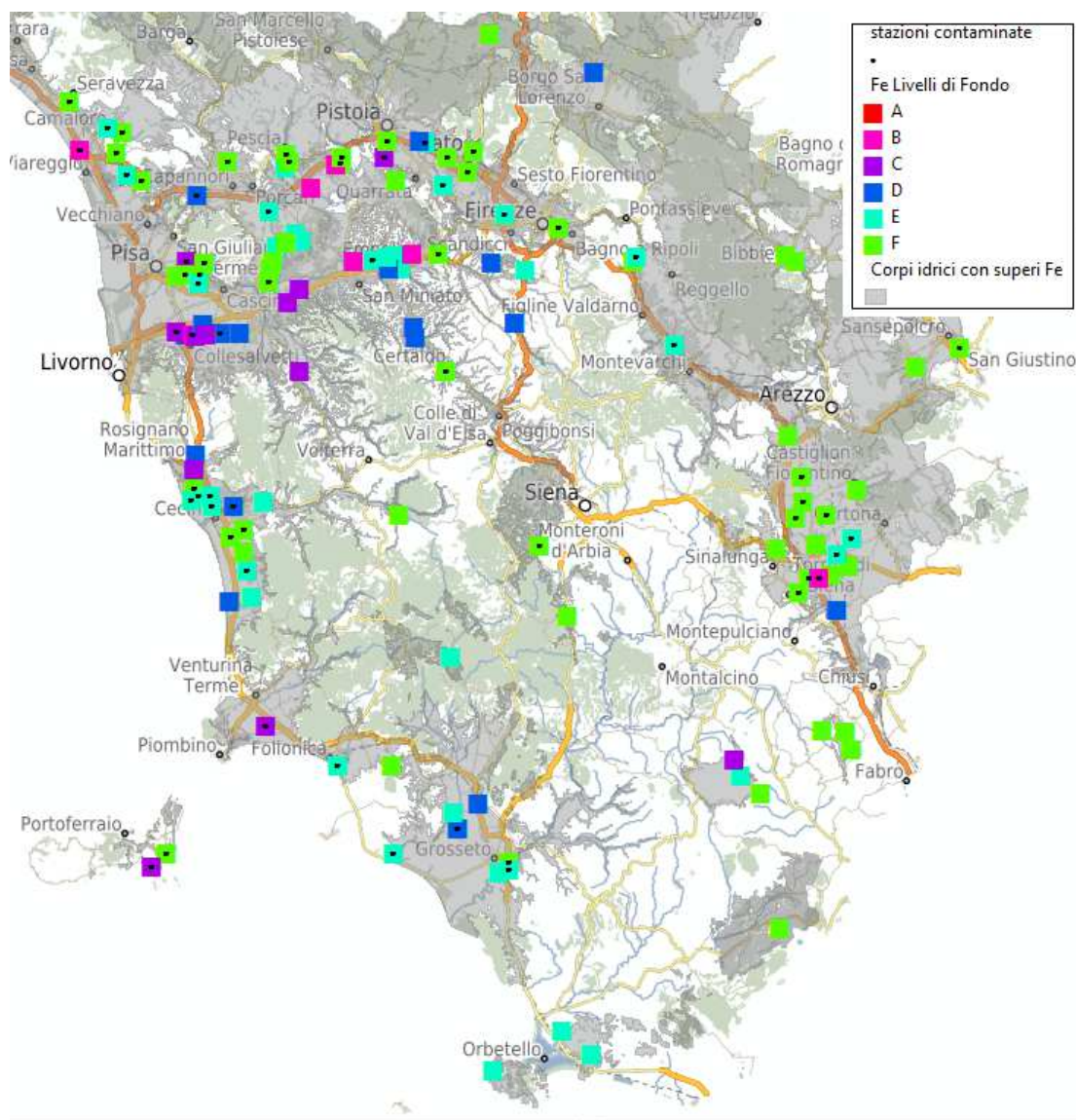


Figura 30 – Ferro , distribuzione geografica dei livelli di fondo

Il livello di fondo dei corpi idrici attribuito dalla mediana indica per i **tre** corpi idrici del Valdarno Inferiore (Santa Croce falde superficiale e profonda e Pisa falda profonda) un livello C notevolmente superiore alla CMA. Un livello più contenuto D è invece riconosciuto per ulteriori **tre** corpi idrici (carbonatico di Rosignano, Mortaiolo falda profonda ed Era),.

Livello	Tipo	Corpo Idrico	
C	fluvio-lacustri e marino-costieri	11AR024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE
		11AR024-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE - FALDA PROFONDA
		11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA
D	carbonati	99MM910	CARBONATICO DEL CALCARE DI ROSIGNANO
	fluvio-lacustri e marino-costieri	11AR023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAILOLO - FALDA PROFONDA
		11AR070	ERA

Tabella 25 – Ferro, corpi idrici con livelli di fondo superiori alla CMA

Dal raffronto dei livelli di fondo di stazioni e corpi idrici risultano **ventuno** stazioni su **sedici** corpi idrici con livelli di fondo stazione maggiori del corpo idrico (tabella 26).

Corpo Idrico			Stazione		Mediana	Superi VS STAZIONE	
C	11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	A	MAT-P307	POZZO DEL TORTO	7,022	As Cl NH3
				MAT-P669	POZZO RONDON	7,535	As Cl NH3
	11AR024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE	B	MAT-P618	POZZO RIPOLI	2,65	NH3 Fe Mn
				MAT-P315	POZZO DEPURATORE CASTELFRANCO	2,568	Ni As B Cl NH3 SO4
D	11AR023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAILOLO - FALDA PROFONDA	C	MAT-P118	POZZO MORTAILOLO 30 BIS	0,99	Fe Mn
	11AR070	ERA		MAT-P319	POZZO PIAN DI SELVA	0,586	
E	11AR023	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAILOLO	D	MAT-P202	POZZO CENTRALE PONSACCO 6	0,328	Fe Mn
	11AR030	VAL DI CHIANA		MAT-P366	POZZO LA MACCHIA 5	0,288	NH3 SO4 Fe Mn
	31OM010	PIANURA DI GROSSETO	B	MAT-P541	POZZO 6209 VIA CASTIGLIONESE	2,381	Ni As SO4

			D	MAT-P548	POZZO MARRUCHETO	0,187	Cl F SO4 Mn Na
	32CT010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	D	MAT-P090	POZZO 231 CAMPEGGIO DEL FORTE	0,21	Cr CrVI
	32CT030	COSTIERO TRA FINE E CECINA	C	MAT-P608	POZZO PIETRICCI 2	1,257	NH3 SO4 Fe Mn
F	11AR013	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PISTOIA	D	MAT-P267	POZZO FOSSO VIA CALAMANDREI	0,495	As Fe Mn
	11AR020-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA - FALDA PROFONDA	B	MAT-P302	POZZO AGRICOLA LE RENE	2,679	NH3
	11AR026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO		MAT-P274	POZZO CANTARELLE OVEST	3,735	Al Fe Mn
	11AR026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO		MAT-P280	POZZO CAMPO SPORTIVO - BORGHINO	3,85	Al Fe Mn Na
	11AR090	PESA	D	MAT-P066	POZZO BARGINO 1	0,29	Fe Mn
	11AR090	PESA		MAT-P602	POZZO BARGINO 2	0,378	Fe Mn
	32CT060	CARBONATICO DI GAVORRANO		MAT-P527	POZZO INFERNO	0,181	As Sb B NH3 SO4
	99MM020	AMIATA	C	MAT-P350	POZZO PIAN DEI RENAI	1,21	Cd Pb As Fe Mn
	99MM932	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA MONTE ALBANO	D	MAT-P629	POZZO SAN MICHELE	0,277	Fe Mn

Tabella 26 – Ferro, stazioni con livelli locali di fondo superiori al VS

Per ulteriori quattordici stazioni discordanti con livello superiore al corpo idrico e alla presenza di potenziali stati di alterazione sono state verificate nel dettaglio la significatività di possibili correlazioni tra tenori di boro e contaminazione e variazioni temporali.

In **sette** casi, come riportato in tabella 27, i dati disponibili non rivelano correlazioni significative tra i tenori di ferro e la contaminazione. Le sette stazioni possono essere considerate dunque, al pari delle precedenti, situazioni di fondo locale superiore al corpo idrico.

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Livello 04/07	Livello 08/11	Note
E	11AR023	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO	B	MAT-P119	POZZO MORTAIOLO 27	X			B	B	Valore isolato PCE 0,4 µg/L < VS (Fe 3,13 mg/L)
E	11AR023	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO	C	MAT-P122	POZZO MORTAIOLO 0	X			C	C	Valore isolato PCB 0,009 µg/L < VS (Fe 1,56 mg/L)
E	11AR030	VAL DI CHIANA	B	MAT-P364	POZZO NUOVO ROTONE			X	B	B	Assenza di correlazione con NO ₃ / NH ₄ p uncorr >> 0,05
E	31OM010	PIANURA DI GROSSETO	C	MAT-P587	POZZO VIA ARGENTO	X			C	C	TCE solo nel 2013 0,58 µg/L < VS
E	31OM010	PIANURA DI GROSSETO	D	MAT-P470	POZZO BARBARUTA 3	X			D	D	PCB > VS unico valore nel 2011/03/01
E	32CT010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	D	MAT-P604	POZZO MONTESCUDAIO 2	X				D	Valore isolato TCE 0,96 mg/L il 3010/06/08
F	32CT020	PIANURA DEL CORNIA	C	MAT-P124	POZZO IL SALCIO C		X	X	C		Assenza di correlazione con NO ₃ , NH ₄ , Cl p uncorr >>0,05

Tabella 27 - Ferro, stazioni potenzialmente contaminate e/o con stress quantitativi con livelli locali di fondo naturale superiori eccedenti il VS

Negli altri casi gli elevati tenori in ferro sono invece da ricondurre, almeno in due casi, MAT-P525 e MAT-P310, ad uno stato di contaminazione da composti organo clorurati.

In cinque casi un numero insufficiente di dati non consente una sicura attribuzione di stato naturale per i tenori di ferro riscontrati.

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Livello 04/07	Livello 08/11	Note
F	11AR026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO	D	MAT-P525	POZZO PIAZZA	X			D	D	Correlazione su 6 dati pur minima tra Fe ed 1,2 Dicloroetano p = 0,18 (peason)

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Livello 04/07	Livello 08/11	Note
F	11AR028	PIANURA DI LUCCA - ZONA DI BIENTINA	A	MAT-P310	POZZO TOSCOBETON	X				A	Correlazione n = 10 p = 0,04 (pearson) tra Fe ed 1,2 DCE
F	11AR013	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PISTOIA	B	MAT-P523	POZZO COSTAGLIA CENTRALE VIA LARGA	X			B	B	Il 2013/11/05 unica coincidenza tra elevato valore di ferro 8,7 mg/L e presenza discreta di HC 129 mg/L < VS
F	12SE011	PIANURA DI LUCCA - ZONA FREATICA E DEL SERCHIO	D	MAT-P378	POZZO RONCO	X			D		Presenza di PCE e TCE > VS n = 5 p = 0,29 (pearson)
E	31OM010	PIANURA DI GROSSETO	B	MAT-P453	POZZO 10109 CASAL ROBERTO		X		B		solo tre campioni
F	32CT090	PIANURE COSTIERE ELBANE	C	MAT-P611	POZZO MOLA 2		X			C	Solo 6 valori correlazione con cloruri p = 0,04 (Pearson) con esclusione di 1 outlier
F	33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	C	MAT-P561	POZZO CLINICA SAN CAMILLO	X			C	C	Tre soli valori di CF, PCE

Tabella 28 - Ferro, stazioni potenzialmente contaminate e/o con stress quantitativi con livelli locali di fondo naturale superiori eccedenti il VS

Nella figura 31 sono indicati, in conclusione, contenuti di boro presumibilmente di origine naturale, superiori al VS e riferibili ai livelli C e D con VFN 95° percentile pari rispettivamente a 2,0 e 0,5 mg/L, per la generalità dei corpi idrici di del Valdarno Inferiore Zona Pisa, Mortaiolo falda profonda,, Santa Croce superficiale e profonda oltre al carbonatico di Rosignano.

In **ventotto** stazioni, con livelli variabili da A a D, occorrono altre condizioni di fondo, presumibilmente naturale, superiore al VS.

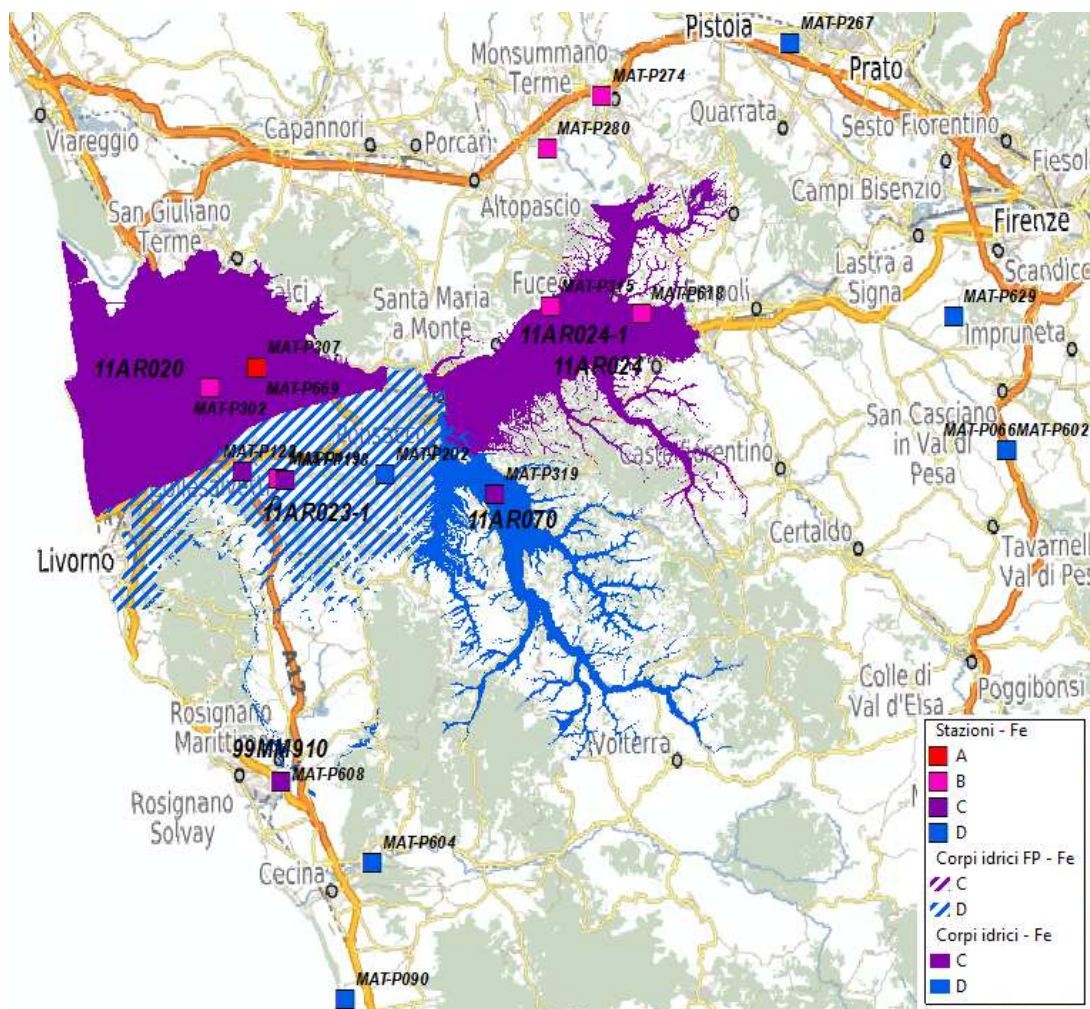


Figura 31 – Ferro, VFN generali e locali superiori al VS di 200 µg/L

4.2 SOSTANZE CON SUPERI LOCALI: F, Al, Na

4.2.1 Fluoruri

Il fluoruro deriva da minerali come fluorite, apatite e da alcune miche quale la lepidolite. La presenza di fluoruro è frequentemente correlabile ad aree vulcaniche e si riscontra anche in acque fredde che circolano in rocce di origine magmatica sebbene i fenomeni di dissoluzione dei relativi minerali siano esaltati dalle acque calde e con pH alcalino. I fluoruri sono presenti in alcune zone della Toscana meridionale in acque provenienti da rocce magmatiche o in presenza di mineralizzazione di origine idrotermale a fluorite.

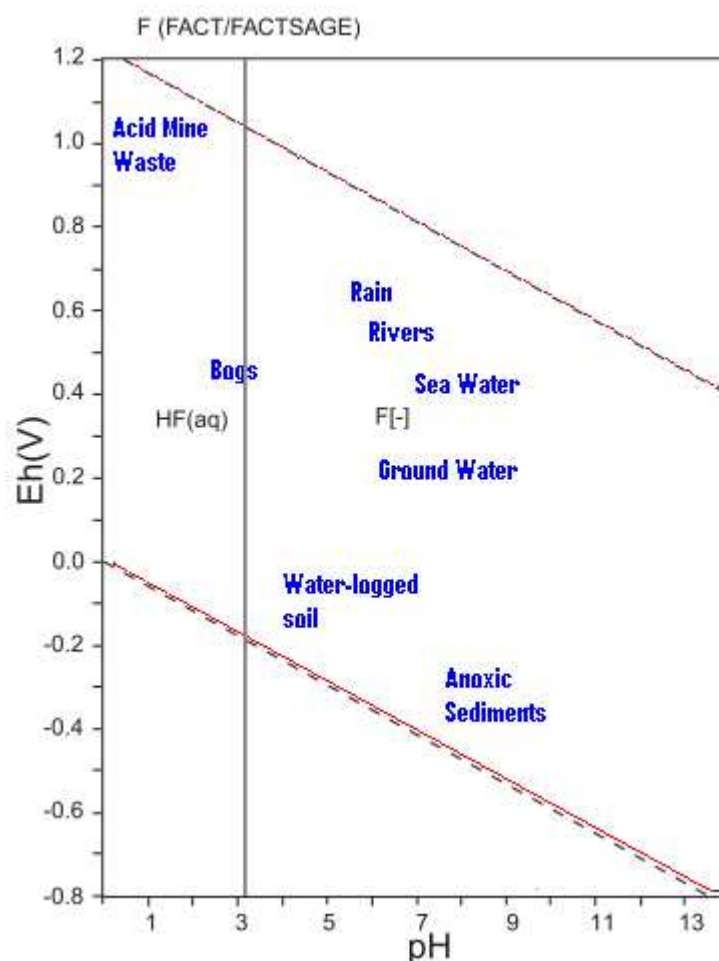


Figura 32 - Diagramma Eh-pH Sistema F – H -O (FACT, Bale et alii 2002)

Nelle acque, come indicato in [figura 32](#), il fluoro è sempre stabile come ione fluoruro.

Il fluoruro in elevate concentrazioni oltre 1,5 mg/L è una sostanza indesiderabile per il consumo umano che è inclusa nei parametri indicatori del DLgs 31/2001 e dunque rilevante ai fini dello stato chimico per corpi idrici sotterranei destinati all'uso potabile.

I superi di fluoruro riscontrati nei campioni della rete MAT nel periodo 2004-2011 indicati in tabella 1 rappresentano l'1% dei valori, il 3 % delle stazioni il 10% dei corpi idrici controllati. Le tredici stazioni con superi sono mediamente contaminate da nutrienti e microinquinanti organici.

Tipo Litologico	Num Dati	%ND	%>VS	LQ min	LQ max	Min	Max	Num Punti	Mediana	Media	Media Log	CV
Depositi Fluvio-Lacustri e Marino-Costieri	2269	53,15	0,4	20	1600	0,13	2700	311	< LQ	2,06E+02	1,44E+02	1,02
Rocce carbonatiche	583	60,89	0	0,2	1000	44	1500	90	< LQ	2,35E+02	1,39E+02	1,27
Vulcaniti	327	80,12	5,81	200	200	200	2700	18	< LQ	2,85E+02	1,48E+02	1,86

Tabella 29 – Fluoruri, statistiche sui tipi litologici

La distribuzione del fluoruro tra i diversi gruppi litologici ci mostra, secondo la tabella 29 e figura 33, distribuzioni più disperse procedendo dai depositi fluvio-lacustri e marino costieri verso i carbonatici e le vulcaniti, con CV complessivamente contenuti (da 1 a 2). La maggiore percentuale di superi nelle vulcaniti.

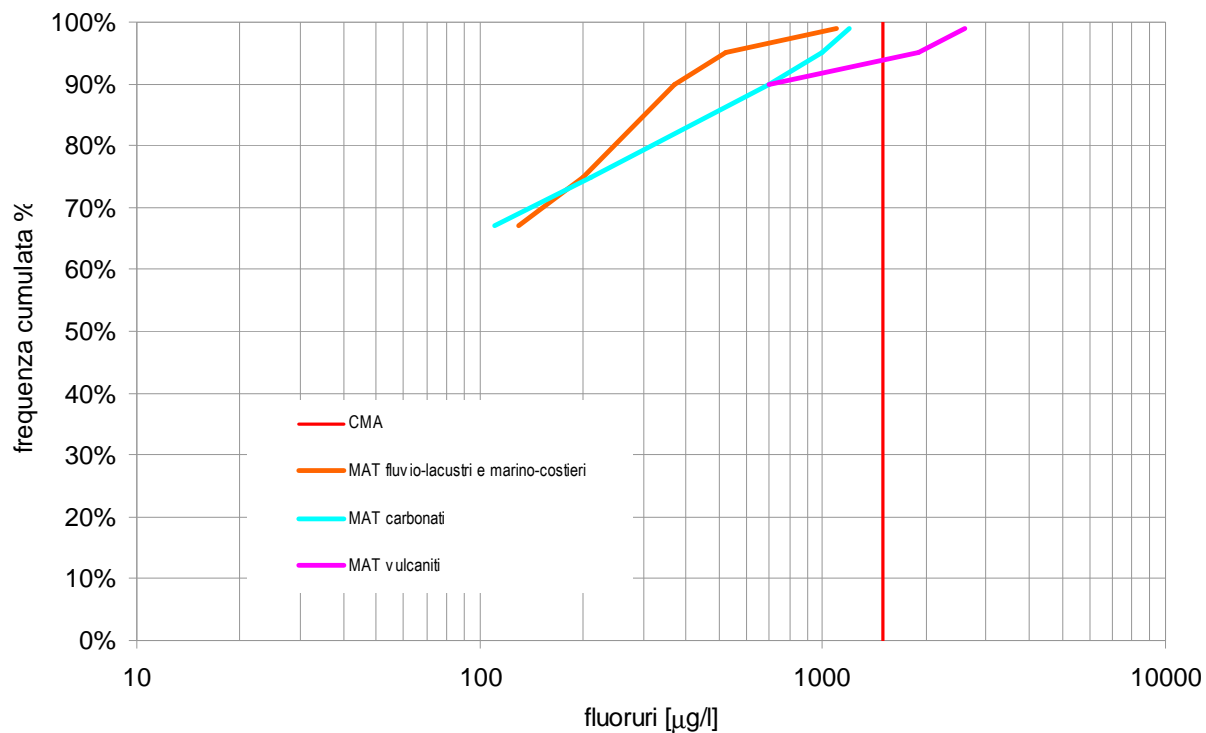


Figura 33 – Fluoruro, frequenze cumulate per tipi litologici

La distribuzione geografica dei superi riportata in [figura 34](#) si presenta limitata ai costieri di Cecina sud e Grosseto, interni della Pianura di Lucca e Val di Chiana oltre alle vulcaniti di Pitigliano.

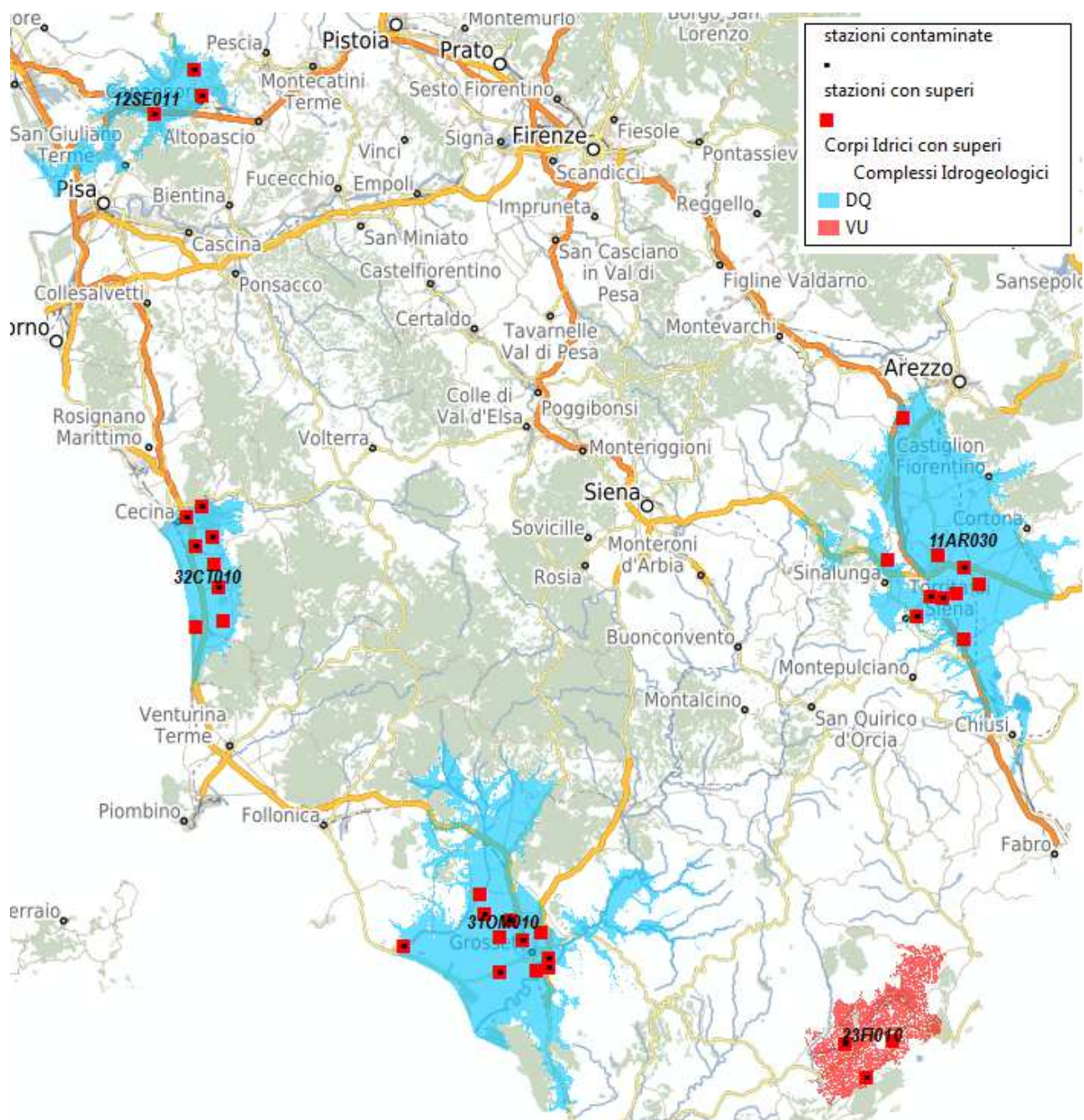
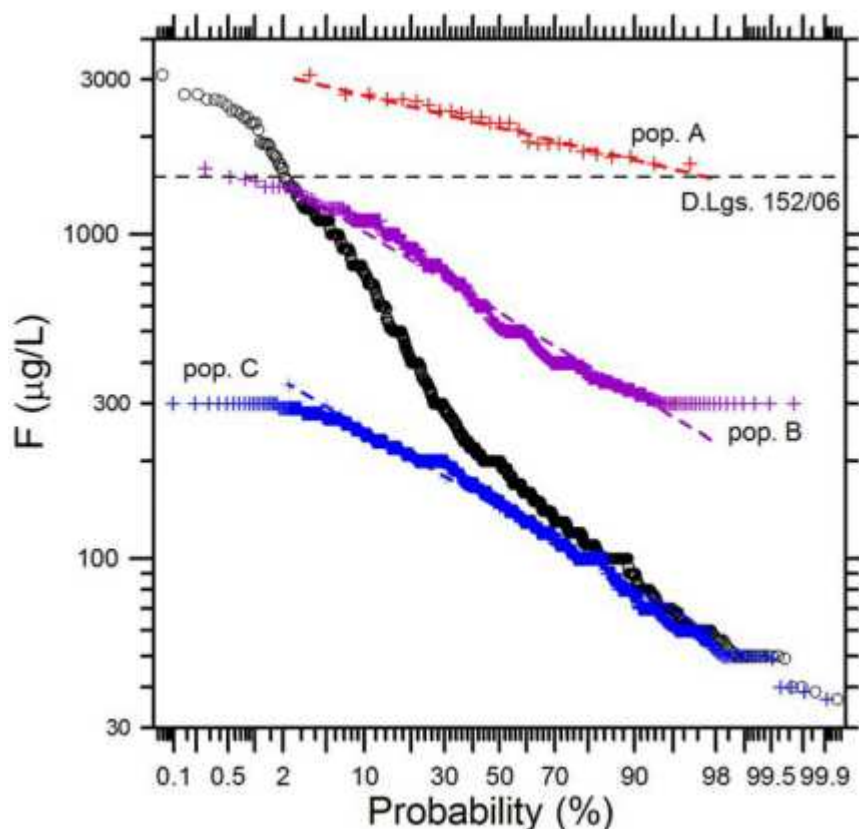


Figura 34 – Fluoruro, distribuzione geografica dei superi del VS

Le elaborazioni del GeoBasi riportate in [figura 35](#) hanno individuato sul complesso dei dati della rete MAT tre distinte popolazioni di fluoruri con corrispondenti livelli di fondo (A,B,C).

La sola A presenta un potenziale VFN del 95° percentile superiore alla CMA di 1500 µg/L.



Popolazioni	N	%	Media µg/L	Dev. Std. µg/L	95° percentile µg/L
A	28	1.92	2167	391	2862
B	384	26.4	631	298	1193
C	1045	71.7	157	72.2	293

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

La distribuzione geografica dei tre gruppi è quindi rappresentata nella mappa di [figura 36](#), il livello A si presenta isolato nelle vulcaniti di Pitigliano e nella Pianura di Grosseto mentre livelli B sono presenti a Grosseto e nella Chiana. Il livello C è presente generalmente nella zone freatica e del Serchio della Pianura di Lucca nel costiero a sud del Fiume Cecina.

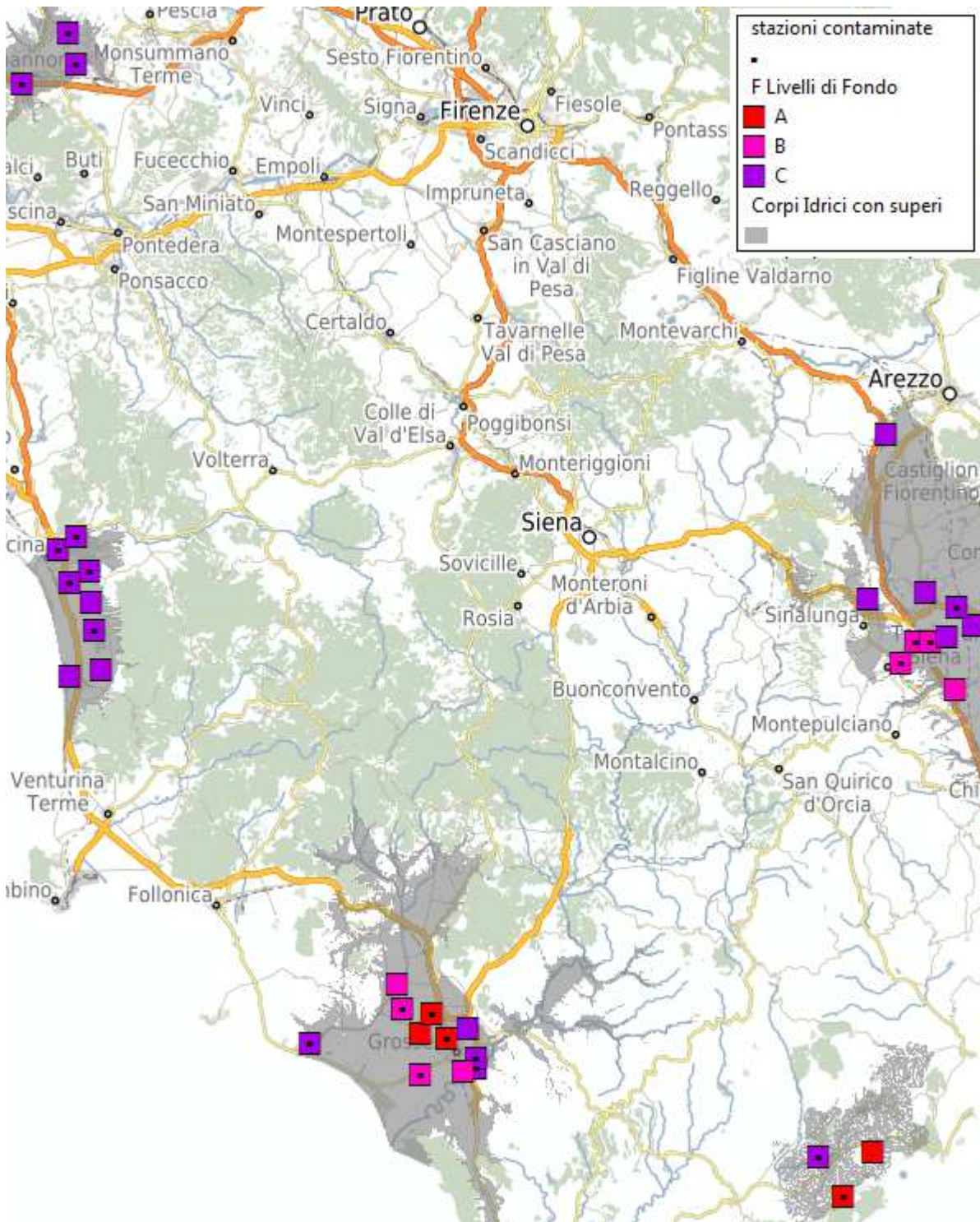


Figura 36 – Fluoruro, distribuzione geografica dei livelli di fondo

Il livello di fondo generale dei corpi idrici, corrisponde in tutti i casi, ai livelli B e C dunque compreso entro la CMA di 1500 ug/L. Dal raffronto dei livelli di fondo delle stazioni con i livelli di

fondo dei corpi idrici corrispondenti risultano in tabella 30 due stazioni nei due corpi idrici di Pitigliano e Grosseto hanno un fondo stazione superiore al corpo idrico ed eccedente la CMA.

Corpo Idrico			Stazione			Mediana	Superi
B	23FI010	VULCANITI DI PITIGLIANO	A	MAT-P088	POZZO SELVACCE	2100	As F Al Fe
B	31OM010	PIANURA DI GROSSETO	A	MAT-P548	POZZO MARRUCHETO	1740	Cl F SO4 Mn Na

Tabella 30 – Fluoruri, stazioni con livelli locali di fondo superiori alla CMA

Considerando anche le stazioni segnalate per livelli di fondo che variano tra i due periodi e/o presenza di potenziali stati di contaminazione, emergono due ulteriori situazioni di discordanza ed eccesso sul livello di fondo del corpo idrico. Per due delle tre stazioni riportate in tabella 31 dove è stata riscontrata una correlazione con la contaminazione, ma inversa, le concentrazioni di fluoruro sono da ritenersi compatibili con un possibile stato di fondo naturale. Per un'ultima stazione la MAT-P471, a oggi inattiva, sebbene del tutto paragonabile alla vicina MAT-P471, non si dispone di un numero di dati sufficienti.

Corpo idrico			Stazione			InqOrg	InqNaCl	InqNut	Gruppo 04/07	Gruppo 08/11	Trend	Note
B	23FI010	VULCANITI DI PITIGLIANO	A	MAT-S144	SORGENTE LA NOVA			X	A	A		correlazione non parametrica inversa con NO3 non parametrica p Spearman = 0,04 < 0,05
B	31OM010	PIANURA DI GROSSETO	A	MAT-P587	POZZO VIA ARGENTO	X			A	A		correlazione parametrica inversa con NO3 p Pearson = 0,014 < < 0,05
B	31OM010	PIANURA DI GROSSETO	A	MAT-P471	POZZO RUGGINOS A			X	A			Due soli dati 2003 - 2004

Tabella 31 - Fluoruri, stazioni potenzialmente contaminate e/o con stress quantitativi con livelli locali di fondo naturale superiori eccedenti la CMA

In conclusione, come indicato in [figura 37](#), contenuti di fondo in fluoruri di presumibile origine naturale superiori alla CMA sono stati accertati per sole quattro stazioni nei corpi idrici di Grosseto e Pitigliano con livello di fondo A e VFN da 95° percentile di 2862 µg/L.



Figura 37 – Fluoruri, VFN locali in eccesso sulla CMA

4.2.2 Alluminio

L'alluminio, il terzo elemento chimico per abbondanza dopo l'ossigeno e il silicio, è un metallo tenero, leggero ma resistente, con un aspetto grigio argento a causa del leggero strato di ossidazione che si forma rapidamente quando è esposto all'aria e che previene la corrosione.

L'alluminio è un elemento caratterizzato da una bassa solubilità nelle acque naturali, la quale aumenta a pH inferiori a 5.5 e l'elemento diventa tossico per organismi acquatici e terrestri.

Le principali sorgenti di contaminazione sono da attività industriale (smelter, cementifici, preparazione e trasformazione di alimenti) e da attività agricola (fanghi di depurazione, insetticidi).

La speciazione dell'alluminio in soluzione acquosa è regolata dal pH e dalla natura e concentrazione di leganti organici (per es., acidi fulvici) e inorganici (ione fluoruro) in grado di complessare questo elemento. Per il suo carattere anfotero, l'alluminio reagisce sia con acidi sia con basi forti, e ha una forte affinità per i gruppi elettronegativi (OH-) e alcuni anioni (F-).

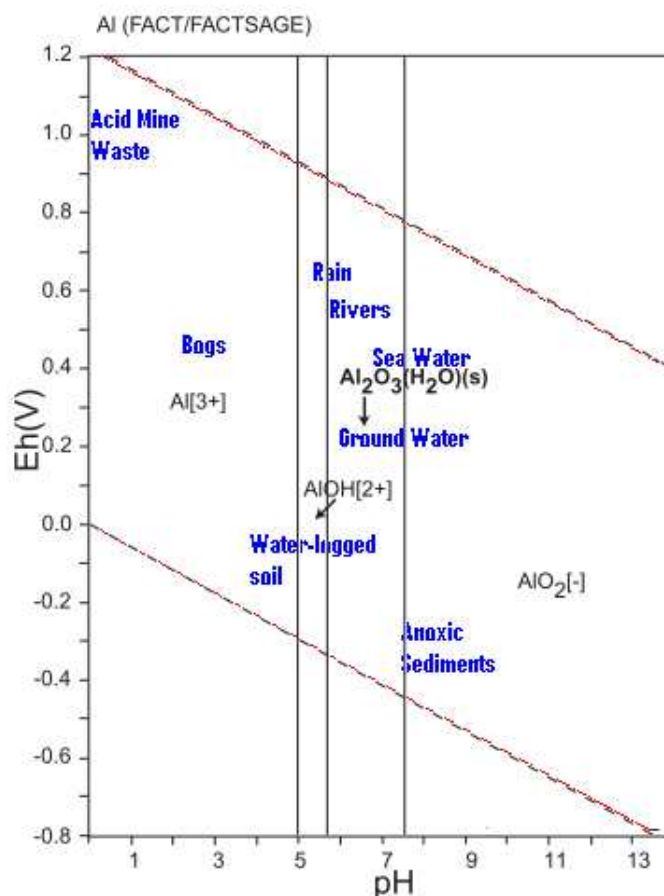


Figura 38 - Diagramma Eh-pH Sistema Al – H -O (FACT, Bale et alii 2002)

Nelle acque naturali con basse concentrazioni di questi leganti, la specie dell'alluminio più abbondante in soluzioni acquose con $\text{pH} < 4.5$, è lo ione Al^{3+} , mentre per pH maggiore di 4.5 le specie dominanti sono i complessi cationici $\text{Al}(\text{OH})_{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_2$.

L'alluminio può essere mobilizzato anche sotto forma di complessi anionici in acque naturali alcaline ($\text{pH} > 8$). Nelle acque fluviali la gran parte dell'alluminio è associata al materiale colloidale e al particolato in sospensione costituito sia da composti organici (per es., acidi humici) sia da minerali (per es., ossidrossidi e argillosi). La concentrazione dell'alluminio nell'acqua marina (1 $\mu\text{g/l}$) dipende in parte dall'azione legante dei residui silicei derivati dalle diatomee.

Le concentrazioni medie dell'elemento in acque fluviali sono di 300 $\mu\text{g/l}$ (Reimann e de Caritat, 1998), nelle acque sotterranee degli Stati Uniti Ayotte et al. (2011) riportano una concentrazione media di 6 $\mu\text{g/L}$. L'alluminio in elevate concentrazioni oltre 0,2 mg/L è una sostanza indesiderabile per il consumo umano che è inclusa nei parametri indicatori del DLgs 31/2001 e dunque rilevante ai fini dello stato chimico per corpi idrici sotterranei destinati all'uso potabile.

I superi di alluminio riscontrati nei campioni della rete MAT nel periodo 2004-2011 indicati in tabella 1 rappresentano l'1% dei valori, il 6 % delle stazioni il 24% dei corpi idrici controllati. Le 19 stazioni con superi sono contaminate da nutrienti per il 15% e da microinquinanti organici per il 39%.

Tipo Litologico	Num Dati	%ND	%>VS	LQ min	LQ max	Min	Max	Num Punti	Mediana	Media	Media Log	CV
Depositi Fluvio-Lacustri e Marino-Costieri	1299	62,59	1,08	0,1	100	1	3548	299	< LQ	3,74E+01	1,09E+01	4,54
Rocce carbonatiche	392	47,45	0,51	0,01	69	1,8	568	84	4,05	2,14E+01	1,03E+01	1,82
Vulcaniti	311	18,01	0,32	0,1	20	0,54	281	18	10	2,22E+01	9,60E+00	1,55

Tabella 32 – Alluminio, statistiche per Tipi Litologici

La distribuzione tra i diversi gruppi litologici di [tabella 32](#) e [figura 39](#) mostra maggiore presenza e dispersione nei depositi alluvionali e costieri rispetto ai carbonati e soprattutto alle vulcaniti.

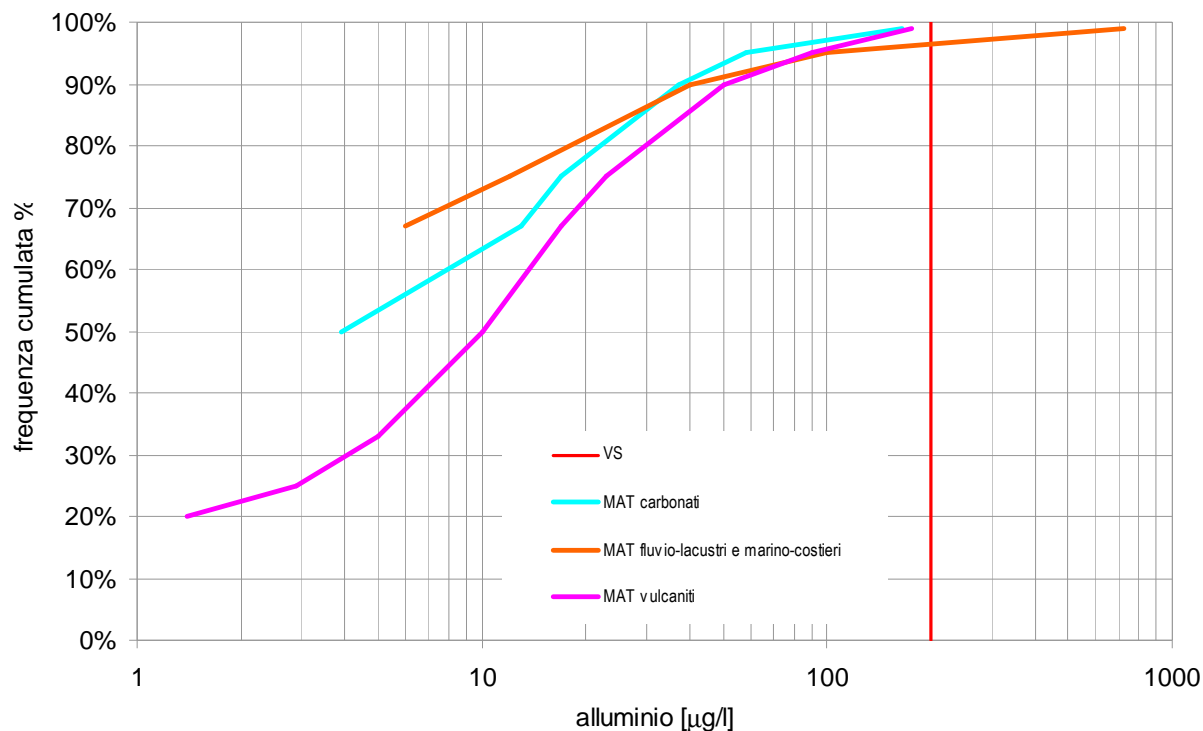


Figura 39 – Alluminio, diagrammi di frequenza cumulata percentuale per tipi litologici

La distribuzione geografica dei superi riportata in [figura 40](#) interessa numerosi corpi idrici i costieri di Versilia, a nord del Fiume Cecina e Pianura di Grosseto, gli interni del Valdarno superiore, Firenze e Pistoia, Valdinievole, Empoli, Lavaiano falda profonda, carbonatici della Montagnola Senese ed Argentario Orbetello e vulcaniti di Pitigliano.

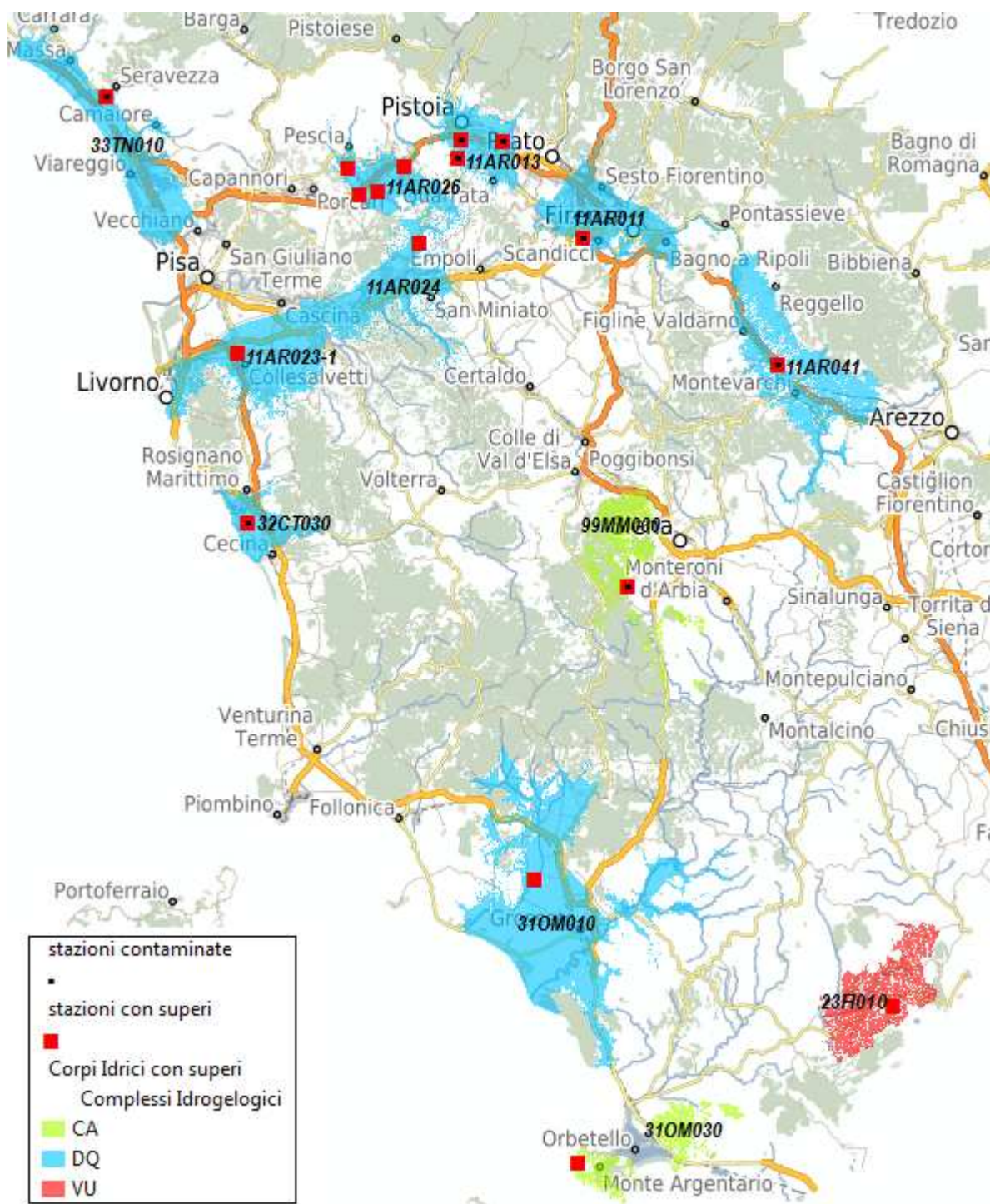
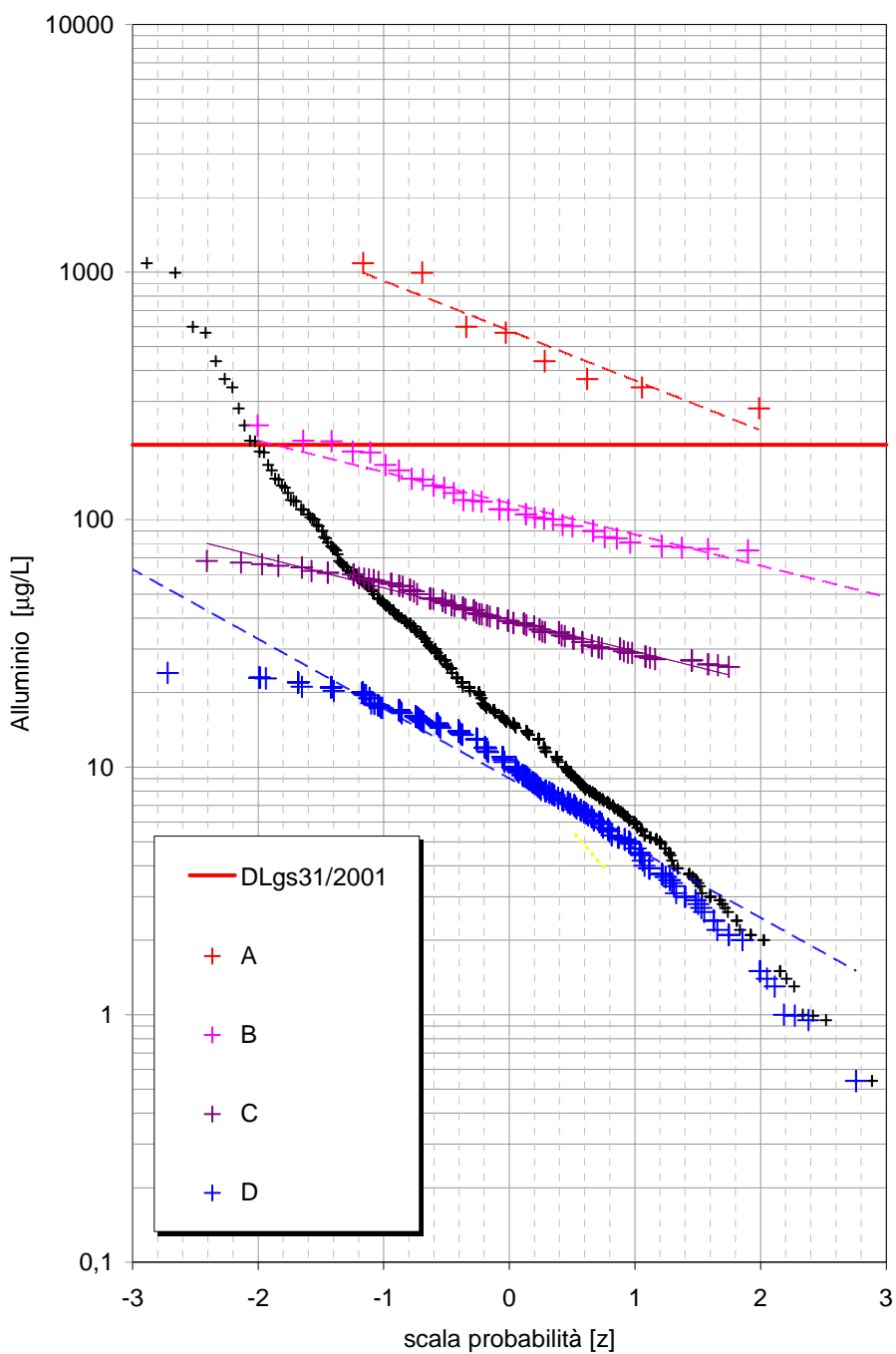


Figura 40 – Alluminio, distribuzione geografica dei superi del VS

Le elaborazioni riportate in [figura 41](#) relative a 511 valori positivi, hanno individuato quattro distinte popolazioni di alluminio con corrispondenti livelli di fondo (A,B,C,D). La sola A presenta un potenziale VFN del 95° percentile in eccesso sulla CMA di 200 µg/L.



Popolazioni	N	%	Media	Dev St	95° percentile
A	8	2%	585	302	1081
B	36	7%	120	43	191
C	116	23%	41	12	60
D	351	69%	11	6	21

Figura 41 – Alluminio, diagramma di probabilità e valori soglia

La distribuzione geografica delle popolazioni è rappresentata in figura 42, i due livelli A si localizzano nei corpi idrici di Lavaiano Mortaiolo e costiero a nord del Fiume Cecina. L'unico livello B nella Valdinievole. Si osserva che la totalità dei livelli D dei corpi idrici interni del Valdarno superiore, Firenze, Pistoia e Montagnola Senese sono associati a segnali di alterazione.

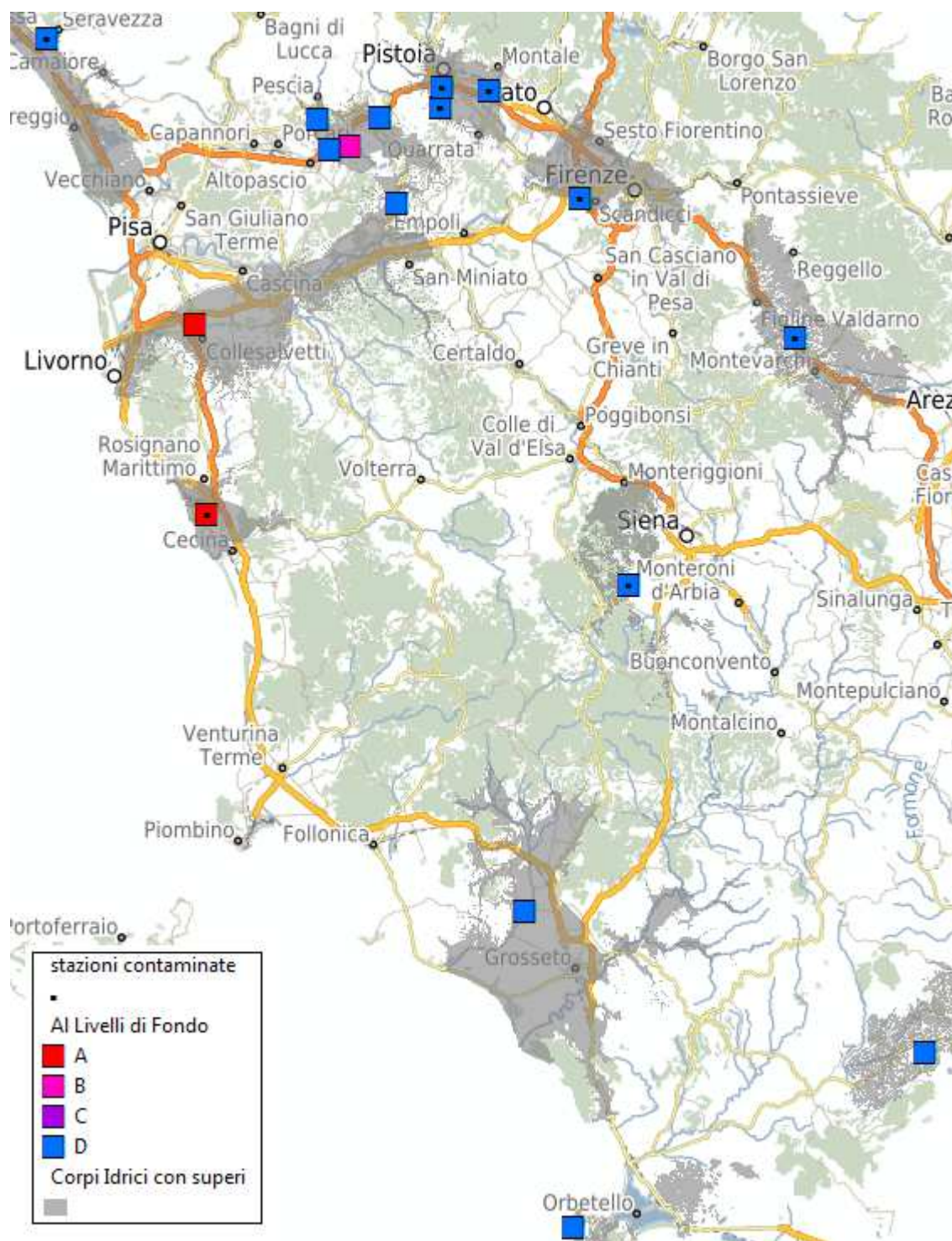


Figura 42 – Alluminio, distribuzione geografica dei livelli di fondo

Dal raffronto dei contenuti di fondo delle stazioni con i corpi idrici, tutti riconducibili al livello più basso D, una sola stazione riportata in tabella 33, ha un livello locale superiore di livello A.

Corpo Idrico			Stazione			Mediana	Superi
D	11AR023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO - FALDA PROFONDA	A	MAT-P120	POZZO MORTAIOLO 13 BIS	994	NH3 Al Fe Mn

Tabella 33 – Alluminio, stazioni con livelli di fondo naturale locali eccedenti il VS

Considerando anche le stazioni segnalate per variazioni tra i due periodi e/o presenza di potenziali contaminazioni, emerge un'altra stazione con livelli A superiori al corpo idrico di tabella 34. Un'unica determinazione di alluminio nell'ottobre 2005, benché con una concentrazione considerevole di oltre 200 ug/L non consente però alcuna conclusione.

Corpo idrico			Stazione			InqOra	InqNaCl	InqNut	Gruppo 04/07	Gruppo 08/11	Trend	Note
D	32CT030	COSTIERO TRA FINE E CECINA	A	MAT-P132	POZZO VALLECORSA	X		X	A			Dati insufficienti

Tabella 34 - Alluminio, stazioni potenzialmente contaminate e/o con stress quantitativi con livelli locali di fondo naturale superiori eccedenti il VS



Figura 43 – Alluminio VFN locali in eccesso sulla CMA

4.2.3 Sodio

Trattandosi di uno dei costituenti base di molti tipi di rocce, è sempre presente nelle acque sotterranee e superficiali principalmente a causa della lisciviazione di depositi superficiali e sotterranei di sali, dell'alterazione dei minerali silicei, delle intrusioni di acqua marina negli acquiferi di acqua dolce. Apporti molto contenuti ma comunque evidenti in certe acque sotterranee sono dovuti alla pioggia che contiene spesso aerosol marino. Elevate concentrazioni di sodio, sono spesso accompagnate da cloruri che possono derivare sia da acque marine, connate, e dalla presenza di depositi salini in serie evaporitiche.

Il sodio in elevate concentrazioni oltre 200 mg/L è una sostanza indesiderabile per il consumo umano che è inclusa nei parametri indicatori del DLgs 31/2001 e dunque rilevante ai fini dello stato chimico per corpi idrici sotterranei destinati all'uso potabile.

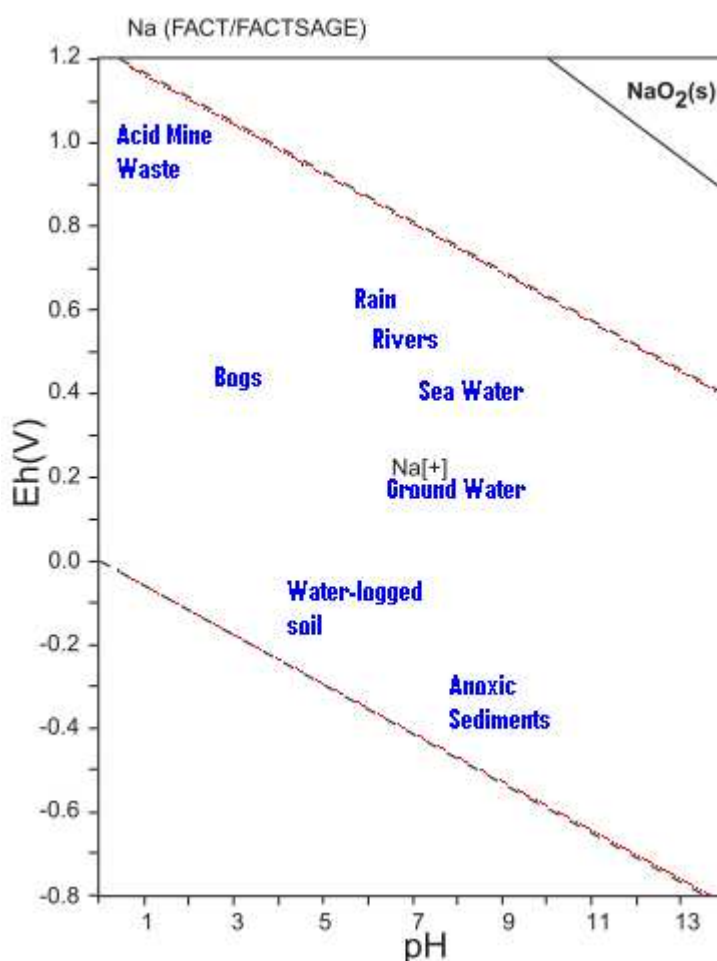


Figura 44 - Diagramma Eh-pH Sistema Na - H - O (FACT, Bale et alii 2002)

I superi di sodio nei 4189 controlli della rete MAT del periodo 2004-2011 rappresentano il 2,65 % dei valori e riguardano 25 stazioni . Un' elevata percentuale dal 20 al 30% delle stazioni con superi in sodio è contaminata.

La distribuzione tra i diversi gruppi litologici riportata in tabella 35 e figura 45 mostra i maggiori contenuti nei depositi fluvio lacustri e marino costieri seguiti dai carbonati e dalle vulcaniti, quest'ultime sempre ampiamente al di sotto della CMA.

Tipo Litologico	Num Dati	%ND	%>VS	LQ min	LQ max	Min	Max	Num Punti	Mediana	Media	Media Log	CV
Depositi Fluvio-Lacustri e Marino-Costieri	3368	0,06	2,26	0,5	87,4	3	2580	394	49,95	75,80	47,67	1,57
Rocce carbonatiche	753	0,13	0,93	0,3	0,3	1,4	341,3	97	9,3	22,80	11,74	1,69
Vulcaniti	329	0	0			2	25	18	7	9,43	8,22	0,62

Tabella 35 – Sodio, statistiche per tipi litologici

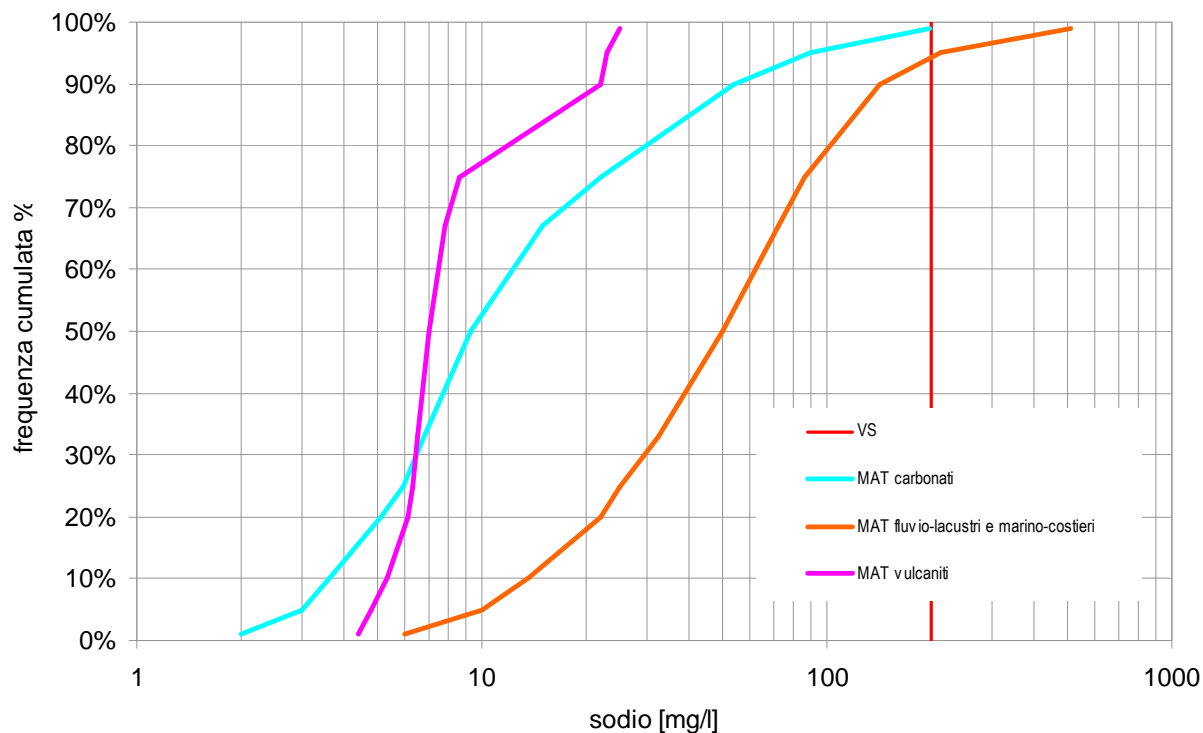


Figura 45 – Sodio, diagrammi di frequenza cumulata percentuale per tipi litologici

La distribuzione geografica dei superi in sodio riportata in [figura 46](#) presenta numerose occorrenze nei corpi idrici costieri della Versilia e Riviera Apuana della Pianura di Pisa e Mortaiolo, Cornia, Follonica, Grosseto Pianure Elbane e carbonatico dell'Argentario Orbetello. Tra i corpi idrici interni si notano occorrenze isolate nella Valdinievole e Cerbaie e Pesa, mentre una notevole concentrazione è presente in ambedue i corpi idrici della Chiana sia profondo che superficiale.

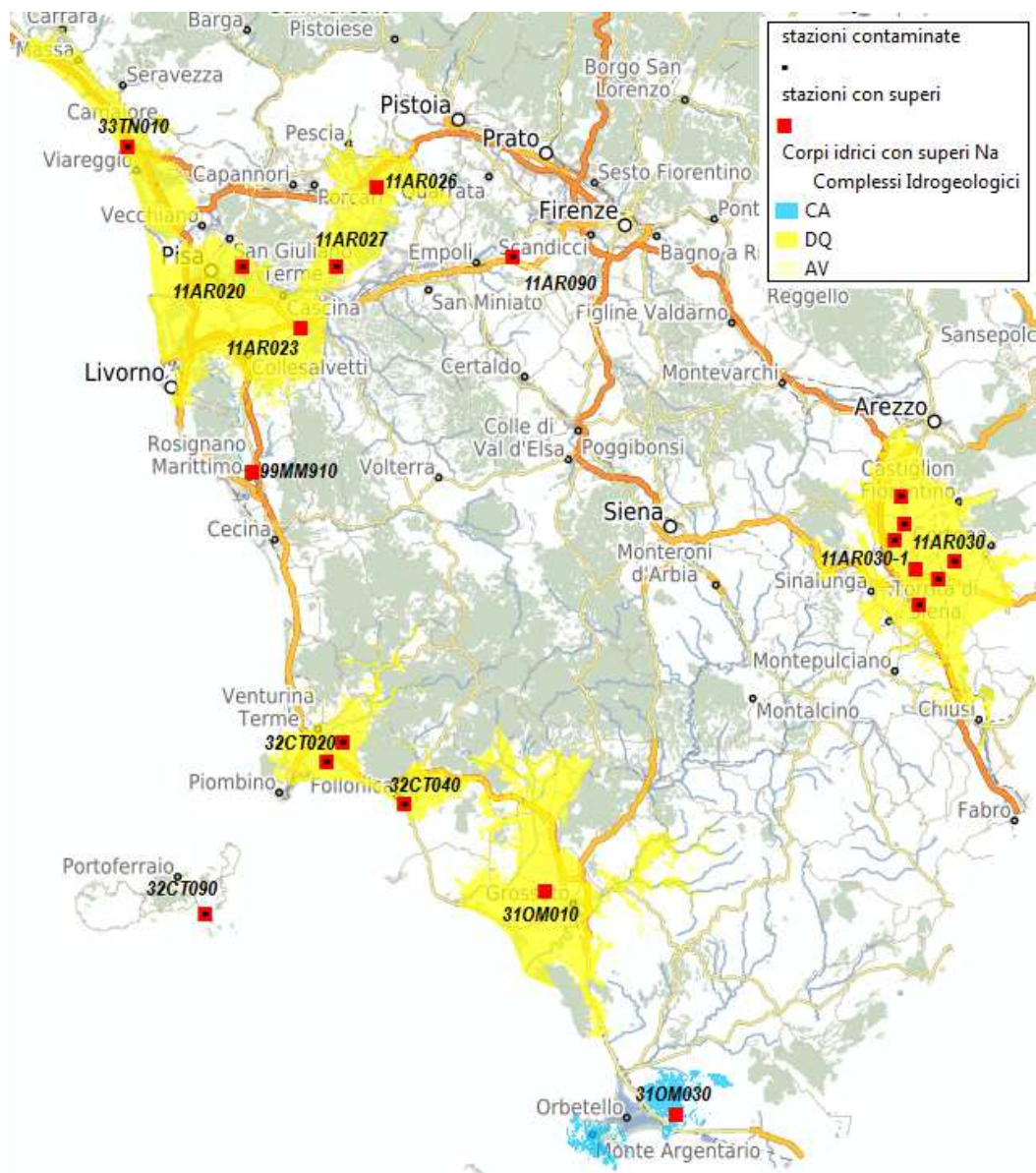
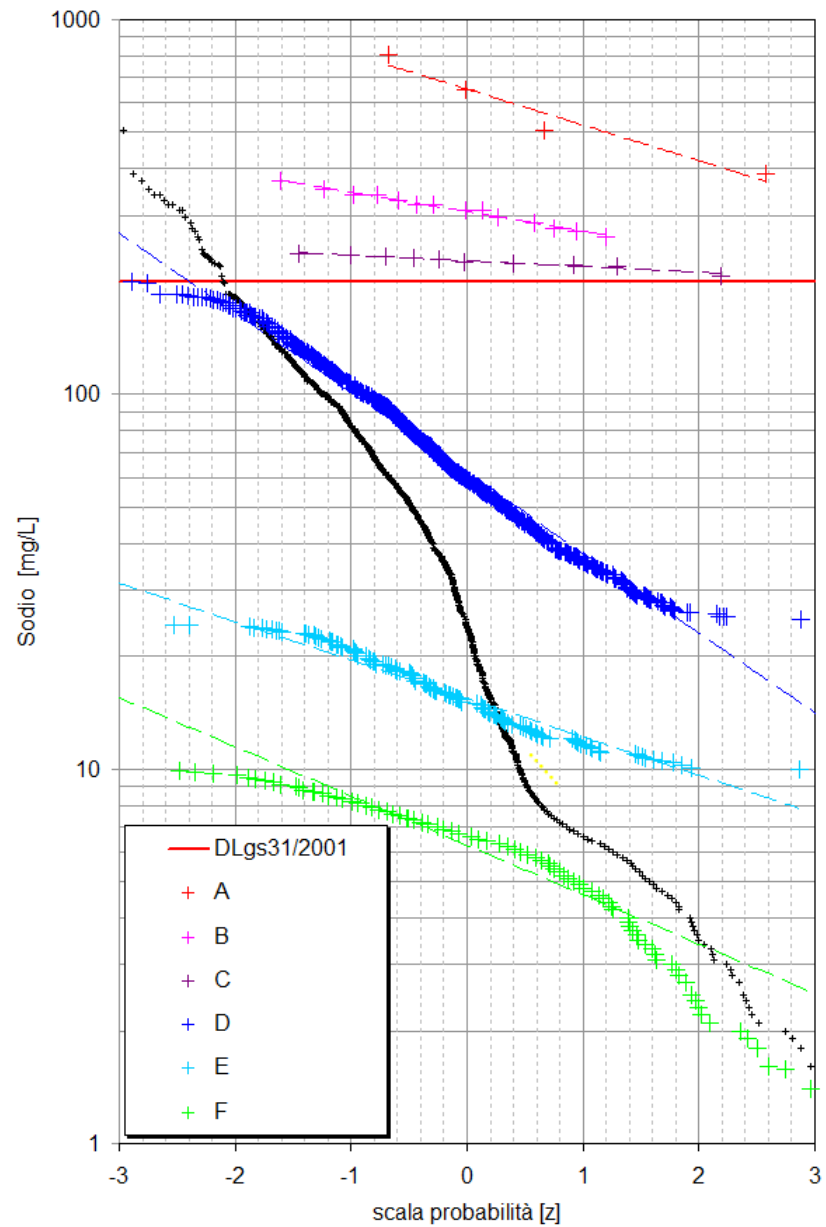


Figura 46 - Sodio, distribuzione geografica dei superi del VS

Le elaborazioni riportate in [figura 47](#) relative a 1967 valori positivi, hanno individuato sei distinte popolazioni di alluminio con corrispondenti livelli di fondo (A,B,C,D,E,F). Le sole A, B, C presentano un potenziale VFN del 95° percentile in eccesso sulla CMA di 200 µg/L.



Popolazioni	N	%	Media	Dev St	95° percentile
A	4	0%	587	181	885
B	18	1%	305	35	362
C	12	1%	226	8	240
D	960	49%	70	37	131
E	364	19%	16	4	22
F	609	31%	7	1	9

Figura 47 – Sodio, diagramma di probabilità e valori soglia

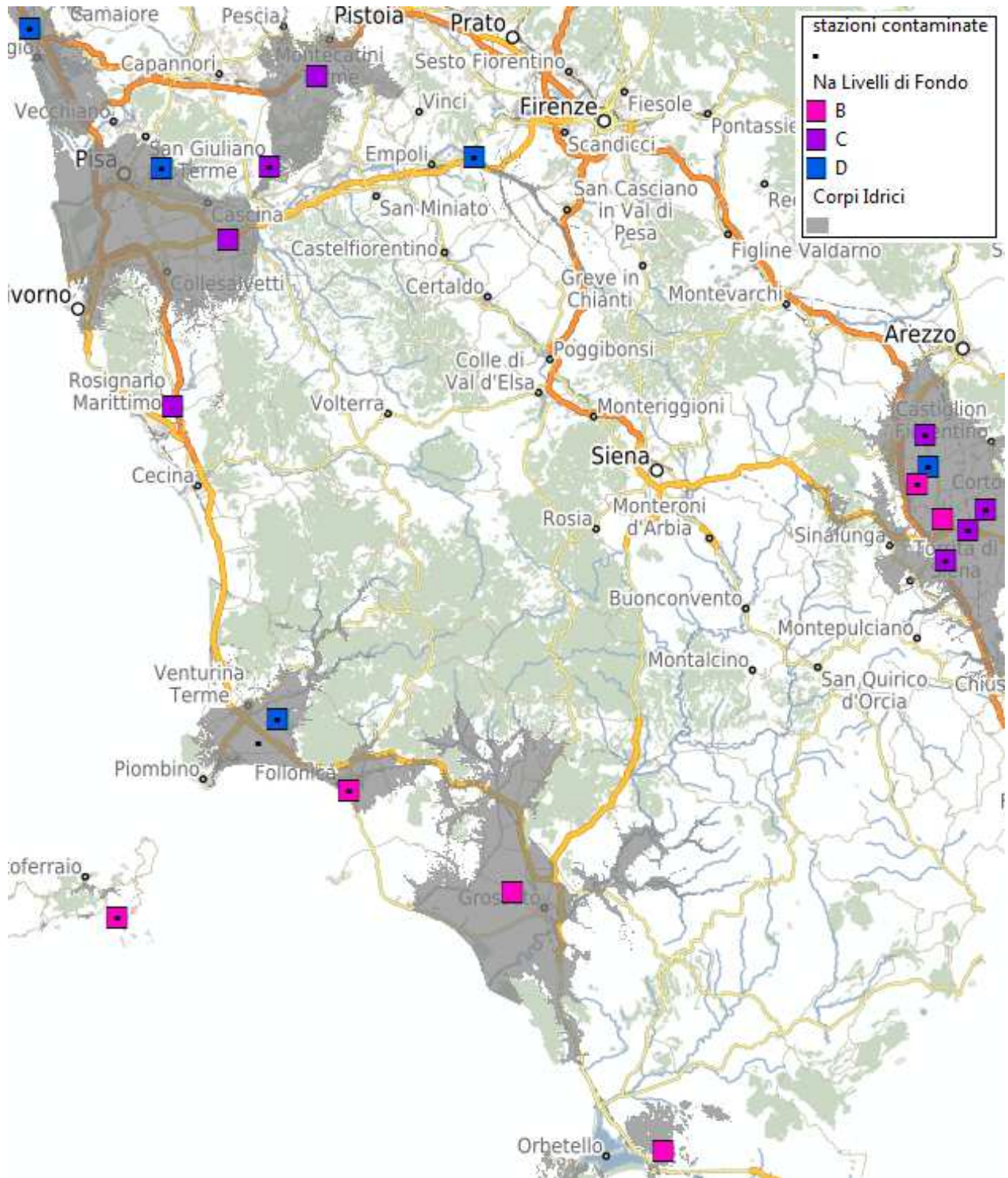


Figura 48 – Sodio, distribuzione geografica dei livelli di fondo

I corpi idrici superiori in sodio e livello di fondo generale eccedente la CMA sono rappresentati da:

Livello	Tipo	Corpo Idrico	
C	carbonati	99MM910	CARBONATICO DEL CALCARE DI ROSIGNANO
	fluvio-lacustri e marino-costieri	11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA
		32CT090	PIANURE COSTIERE ELBANE

Tabella 36 – Sodio, corpi idrici con livelli di fondo superiori alla CMA

Mentre situazioni di fondo locale sono rappresentate dalle seguenti **quattro** stazioni:

Corpo Idrico			Stazione			Mediana	Superi
D	11AR023	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAILOLO	C	MAT-P203	POZZO LAVAIANO 5	164,6	NH3 Mn Na
	11AR026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO	C	MAT-P280	POZZO CAMPO SPORTIVO - BORGHINO	225	Al Fe Mn Na
	31OM010	PIANURA DI GROSSETO	B	MAT-P548	POZZO MARRUCHETO	310	Cl F SO4 Mn Na
	31OM030	CARBONATICO DELL'ARGENTARIO E ORBETELLO	B	MAT-P087	POZZO GIARDINO 1 (PITORSINO 3)	286	Ni B Cl SO4 Fe Na

Tabella 37 – Sodio, stazioni con fondo locale.



Figura 49 – Sodio, VFN generali e locali superiori alla CMA di 250 mg/L

5 CONCLUSIONI

Il presente lavoro completa il precedente studio ARPAT (2013) sulla determinazione dei valori di fondo naturale per i corpi idrici e le stazioni di monitoraggio ambientale delle acque sotterranee secondo una metodologia che integra il Protocollo ISPRA (2009), alla luce degli spunti indicati dal Geobasi (Buccianti et alii, 2011).

Sono stati estratti oltre 32000 record analitici per le nove sostanze (Cl, F, NH₄, SO₄, Al, Fe, Mn, Cu, Na) indagate e calcolati alcuni indicatori statistici sia sulle percentuali di superi sia su situazioni di potenziale alterazione dello stato naturale per nutrienti, intrusione salina e microinquinanti organici oltre gli standard di qualità ambientale.

Le sostanze con percentuali di supero molto importanti fino al 48% e 77% sono rappresentate da solfati, cloruri e ammonio per i composti inorganici, ferro e manganese per i metalli. Situazioni più contenute sono state, invece, quelle di fluoruri, alluminio e sodio, mentre il rame non si riscontra alcun supero.

Per tre delle otto sostanze (SO₄, Cl, F) era disponibile la separazione in popolazioni dal progetto GeoBasi, mentre per le restanti (Al, Fe, Mn, Cu, Na, NH₄⁺) si è proceduto con la stessa metodica realizzando il “partitioning” su diagrammi di probabilità.

In sintesi il percorso di associazione della stazione o corpo idrico a una delle popolazioni ottenute dai diagrammi è stata realizzata sulla base della statistica robusta della mediana, separando l’insieme delle stazioni “naturali” da quelle “potenzialmente contaminate”, sulla base dei tre indicatori prima visti.

Per quest’ultime, dove sono state incluse anche le stazioni naturali che avevano espresso un’importante variazione dei contenuti della sostanza, cioè una variazione di popolazione, tra i quadrienni 2004-2007 e 2008-2011, è sempre stata investigata nel dettaglio i segnali di alterazione, ove possibile, attraverso una misura della stessa significatività statistica.

I risultati sono riassunti nella tabella seguente:

CORPO IDRICO		Valori di riferimento ex tabella 3, del punto A. 2 , parte B, dell' allegato 1 alla parte III del D.Lgs 152/2006	PROPOSTA VALORI DI RIFERIMENTO PER LA DETERMINAZIONE DELLO STATO CHIMICO				
			Sostanza	MA	RIFERITI AL CORPO IDRICO	RIFERITI ALLA SINGOLA STAZIONE DEL CORPO IDRICO	
Codice	Denominazione	µg/l			VFN_CI	VFN_ST	Stazione di monitoraggio
			µg/l	µg/l	µg/l	Codice	Denominazione
11AR01	PIANA DI FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA FIRENZE	MANGANESE - mg/L	0,05		1,98	MAT-P046	POZZO CAPALLE
						MAT-P355	POZZO VIALE ASTRONAUTI
		SELENIO - µg/L	10		52,2	MAT-P045	POZZO VIA DEL PARADISO
11AR012	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PRATO	IONE AMMONIO - µg/L NH4	500		566	MAT-P228	POZZO CAPEZZANA FATTORIA BOX 1
11AR013	PIANA FIRENZE, PRATO, PISTOIA - ZONA PISTOIA	FERRO - mg/L	0,2		0,52	MAT-P267	POZZO FOSSO VIA CALAMANDREI
		IONE AMMONIO - µg/L NH4	500		566	MAT-P281	POZZO 1 REDOLONE
						MAT-P523	POZZO COSTAGLIA CENTRALE VIA LARGA
		MANGANESE - mg/L	0,05		1,98	MAT-P267	POZZO FOSSO VIA CALAMANDREI
						MAT-P523	POZZO COSTAGLIA CENTRALE VIA LARGA
					MAT-P615	POZZO ITC AGLIANA VIA GOLDONI	
				0,339	MAT-P281	POZZO 1 REDOLONE	
11AR020	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA PISA	CLORURI - mg/L	250	466	22696	MAT-P303	POZZO MORELLI
		FERRO - mg/L	0,2	1,977	9,013	MAT-P307	POZZO DEL TORTO
		FERRO - mg/L	0,2	1,977	9,013	MAT-P669	POZZO RONDON
		IONE AMMONIO - µg/L NH4	500	566	4853	MAT-P304	POZZO CALZATURIFICIO AUGUSTA
					1087	MAT-P669	POZZO RONDON
						MAT-P670	POZZO MEZZANA
		MANGANESE - mg/L	0,05	0,339	1,98	MAT-P303	POZZO MORELLI
				MAT-P308	POZZO DEPURATORE CASCINA		
11AR020-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA -	FERRO - mg/L	0,2		5,45	MAT-P302	POZZO AGRICOLA LE RENE
		MANGANESE - mg/L	0,05		0,339	MAT-P302	POZZO AGRICOLA LE RENE
					0,072	MAT-P212	POZZO BARGAGNA 2

CORPO IDRICO		Valori di riferimento ex tabella 3, del punto A. 2 , parte B, dell' allegato 1 alla parte III del D.Lgs 152/2006	PROPOSTA VALORI DI RIFERIMENTO PER LA DETERMINAZIONE DELLO STATO CHIMICO				
			Sostanza	MA	RIFERITI AL CORPO IDRICO	RIFERITI ALLA SINGOLA STAZIONE DEL CORPO IDRICO	
Codice	Denominazione	µg/l			VFN_CI	VFN_ST	Stazione di monitoraggio
			µg/l	µg/l	µg/l	Codice	Denominazione
	ZONA PISA - FALDA PROFONDA						
11AR023	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO	FERRO - mg/L	0,2		5,45	MAT-P119	POZZO MORTAIOLO 27
					1,977	MAT-P122	POZZO MORTAIOLO 0
					0,52	MAT-P202	POZZO CENTRALE PONSACCO 6
		IONE AMMONIO - µg/L NH4	500		566	MAT-P122	POZZO MORTAIOLO 0
		MANGANESE - mg/L	0,05	1,98			
		SODIO - mg/L	200		240	MAT-P203	POZZO LAVAIANO 5
11AR023-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA LAVAIANO - MORTAIOLO - FALDA PROFONDA	ALLUMINIO - µg/L	200		1081	MAT-P120	POZZO MORTAIOLO 13 BIS
		FERRO - mg/L	0,2	0,52	1,977	MAT-P118	POZZO MORTAIOLO 30 BIS
		MANGANESE - mg/L	0,05	0,339	1,98	MAT-P118	POZZO MORTAIOLO 30 BIS
					1,98	MAT-P201	POZZO VALTRIANO
11AR024	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE	CLORURI - mg/L	250	466			
		FERRO - mg/L	0,2	1,977	5,45	MAT-P315	POZZO DEPURATORE CASTELFRANCO
					5,45	MAT-P618	POZZO RIPOLI
		IONE AMMONIO - µg/L NH4	500	566	4853	MAT-P313	POZZO BARTOLI
					2144	MAT-P049	POZZO 1 TER BASSA
						MAT-P618	POZZO RIPOLI
		MANGANESE - mg/L	0,05	0,339	1,98	MAT-P049	POZZO 1 TER BASSA
						MAT-P315	POZZO DEPURATORE CASTELFRANCO
						MAT-P618	POZZO RIPOLI
		SOLFATI - mg/L	250		600	MAT-P315	POZZO DEPURATORE CASTELFRANCO
MAT-P317	POZZO ORGANAZOTO						
MAT-P618	POZZO RIPOLI						

CORPO IDRICO		Valori di riferimento ex tabella 3, del punto A. 2 , parte B, dell' allegato 1 alla parte III del D.Lgs 152/2006	PROPOSTA VALORI DI RIFERIMENTO PER LA DETERMINAZIONE DELLO STATO CHIMICO					
			Sostanza	MA	RIFERITI AL CORPO IDRICO	RIFERITI ALLA SINGOLA STAZIONE DEL CORPO IDRICO		
VFN_CI	VFN_ST	Stazione di monitoraggio						
		µg/l			µg/l	µg/l	Codice	Denominazione
Codice	Denominazione							
11AR024-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE - FALDA PROFONDA	CLORURI - mg/L	250	466				
11AR024-1	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA S. CROCE - FALDA PROFONDA	FERRO - mg/L	0,2	1,977				
		MANGANESE - mg/L	0,05	0,339				
		SOLFATI - mg/L	250		600	MAT-P311	POZZO CONCERIA SCIARADA	
11AR025	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA EMPOLI	IONE AMMONIO - µg/L NH4	500	2144				
		MANGANESE - mg/L	0,05	1,98				
11AR026	VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO VALDARNO INFERIORE E PIANA COSTIERA PISANA - ZONA VAL DI NIEVOLE, FUCECCHIO	FERRO - mg/L	0,2		5,45	MAT-P274	POZZO CANTARELLE OVEST	
						MAT-P280	POZZO CAMPO SPORTIVO - BORGHINO	
		IONE AMMONIO - µg/L NH4	500		566	MAT-P274	POZZO CANTARELLE OVEST	
		MANGANESE - mg/L	0,05			1,98	MAT-P274	POZZO CANTARELLE OVEST
							MAT-P280	POZZO CAMPO SPORTIVO - BORGHINO
							MAT-P282	POZZO 2 PANZANA
						0,339	MAT-P361	POZZO 4 PITTINI
							MAT-P525	POZZO PIAZZA
				0,072	MAT-P272	POZZO CAMPOLASSO NORD		
		SODIO - mg/L	200		240	MAT-P280	POZZO CAMPO SPORTIVO - BORGHINO	
11AR027	CERBAIE E FALDA	CLORURI - mg/L	250	466				

CORPO IDRICO		Valori di riferimento ex tabella 3, del punto A. 2 , parte B, dell' allegato 1 alla parte III del D.Lgs 152/2006	MA	PROPOSTA VALORI DI RIFERIMENTO PER LA DETERMINAZIONE DELLO STATO CHIMICO			
				RIFERITI AL CORPO IDRICO	RIFERITI ALLA SINGOLA STAZIONE DEL CORPO IDRICO		
Codice	Denominazione	Sostanza	µg/l	VFN_CI µg/l	VFN_ST µg/l	Stazione di monitoraggio	
						Codice	Denominazione
	PROFONDA DEL BIENTINA	MANGANESE - mg/L	0,05		0,072	MAT-P216	POZZO CASONI BIS
11AR028	PIANURA DI LUCCA - ZONA DI BIENTINA	MANGANESE - mg/L	0,05	0,072	1,98	MAT-P175	POZZO OXAL SRL
						MAT-P309	POZZO STADIO BIENTINA
11AR030	VAL DI CHIANA	COLORURI - mg/L	250	466			
		FERRO - mg/L	0,2		5,45	MAT-P364	POZZO NUOVO ROTONE
					0,52	MAT-P366	POZZO LA MACCHIA 5
		IONE AMMONIO - µg/L NH4	500		1087	MAT-P364	POZZO NUOVO ROTONE
					566	MAT-P014	POZZO CIGNANO NUOVO
		MANGANESE - mg/L	0,05		1,98	MAT-P364	POZZO NUOVO ROTONE
MAT-P366	POZZO LA MACCHIA 5						
SOLFATI - mg/L	250		600	MAT-P365	POZZO PIANO		
11AR030-1	VAL DI CHIANA - FALDA PROFONDA	COLORURI - mg/L	250	466			
		IONE AMMONIO - µg/L NH4	500		2144	MAT-P017	POZZO FRATTICCIOLA
1087	MAT-P028				POZZO BORGHETTO 2		
11AR041	VALDARNO SUPERIORE, AREZZO E CASENTINO - ZONA VALDARNO SUPERIORE	MANGANESE - mg/L	0,05		1,98	MAT-P481	POZZO SAN CLEMENTE
11AR060	ELSA	IONE AMMONIO - µg/L NH4	500		12370	MAT-P047	POZZO N°8 CENTRALE
					2144	MAT-P048	POZZO 5 VIA 1 MAGGIO
		MANGANESE - mg/L	0,05		1,98	MAT-P047	POZZO N°8 CENTRALE
					0,072	MAT-P048	POZZO 5 VIA 1 MAGGIO
SOLFATI - mg/L	250	600					
11AR070	ERA	FERRO - mg/L	0,2	0,52	1,977	MAT-P319	POZZO PIAN DI SELVA
		MANGANESE - mg/L	0,05	0,072	1,98	MAT-P318	POZZO DISTRIBUTORE LE COLOMBAIE
		SOLFATI - mg/L	250	600			
11AR090	PESA	FERRO - mg/L	0,2		0,52	MAT-P066	POZZO BARGINO 1

CORPO IDRICO		Valori di riferimento ex tabella 3, del punto A. 2 , parte B, dell' allegato 1 alla parte III del D.Lgs 152/2006	MA	PROPOSTA VALORI DI RIFERIMENTO PER LA DETERMINAZIONE DELLO STATO CHIMICO			
				RIFERITI AL CORPO IDRICO	RIFERITI ALLA SINGOLA STAZIONE DEL CORPO IDRICO		
Codice	Denominazione	Sostanza	µg/l	VFN_CI µg/l	VFN_ST µg/l	Stazione di monitoraggio	
						Codice	Denominazione
		MANGANESE - mg/L	0,05		0,339 0,339	MAT-P602 MAT-P066 MAT-P602	POZZO BARGINO 2 POZZO BARGINO 1 POZZO BARGINO 2
11AR110	CARBONATICO DI POGGIO COMUNE	SOLFATI - mg/L	250	1775			
12SE011	PIANURA DI LUCCA - ZONA FREATICA E DEL SERCHIO PIANURA DI LUCCA - ZONA FREATICA E DEL SERCHIO	CLORURI - mg/L	250	466			
		MANGANESE - mg/L	0,05		1,98	MAT-P224	POZZO 11 DI FILETTOLE
					0,339	MAT-P163	POZZO 12 S. MARIA A COLLE
13TE020	CARBONATICO DEL CETONA	SOLFATI - mg/L	250	600			
23FI010	VULCANITI DI PITIGLIANO	FLUORURI - µg/L	1500		2862	MAT-P088	POZZO SELVACCE
						MAT-S144	SORGENTE LA NOVA
31OM010	PIANURA DI GROSSETO	CLORURI - mg/L	250	466			
		FERRO - mg/L	0,2		5,45	MAT-P541	POZZO 6209 VIA CASTIGLIONESE
					1,977	MAT-P587	POZZO VIA ARGENTO
					0,52	MAT-P470	POZZO BARBARUTA 3
		FLUORURI - µg/L	1500		2862	MAT-P548	POZZO MARRUCHETO
						MAT-P587	POZZO VIA ARGENTO
		MANGANESE - mg/L	0,05	0,072	1,98	MAT-P541	POZZO 6209 VIA CASTIGLIONESE
						MAT-P548	POZZO MARRUCHETO
						MAT-P583	POZZO MADONNINO
						MAT-P589	POZZO IL POGGIALE
				0,05	0,072	0,339	MAT-P529
SELENIO - µg/L	10		52,2	MAT-P083	POZZO ISOLOTTO 3		
SODIO - mg/L	200		362	MAT-P548	POZZO MARRUCHETO		
SOLFATI - mg/L	250	600	1775	MAT-P548	POZZO MARRUCHETO		
				MAT-P587	POZZO VIA ARGENTO		

CORPO IDRICO		Valori di riferimento ex tabella 3, del punto A. 2 , parte B, dell' allegato 1 alla parte III del D.Lgs 152/2006	PROPOSTA VALORI DI RIFERIMENTO PER LA DETERMINAZIONE DELLO STATO CHIMICO				
			Sostanza	MA	RIFERITI AL CORPO IDRICO	RIFERITI ALLA SINGOLA STAZIONE DEL CORPO IDRICO	
Codice	Denominazione	µg/l			VFN_CI	VFN_ST	Stazione di monitoraggio
			µg/l	µg/l			µg/l
31OM020	PIANURA DELL'ALBEGNA	SOLFATI - mg/L	250	600	1775	MAT-P643	POZZO AGRITURISMO IL SOLE E LA LUNA
31OM030	CARBONATICO DELL'ARGENTARIO E ORBETELLO	CLORURI - mg/L	250	466	22696	MAT-P087	POZZO GIARDINO 1 (PITORSINO 3)
		SODIO - mg/L	200		362	MAT-P087	POZZO GIARDINO 1 (PITORSINO 3)
31OM040	CARBONATICO AREA DI CAPALBIO	CLORURI - mg/L	250	466			
31OM050	CARBONATICO AREA NORD DI GROSSETO	SOLFATI - mg/L	250		1775	MAT-S085	SORGENTE CALDANELLE
					600	MAT-S107	SORGENTE TISIGNANA
31OM060	CARBONATICO DEI MONTI DELL'UCCELLINA	CLORURI - mg/L	250	466			
		SOLFATI - mg/L	250		600	MAT-P593	POZZO ALBERESE UCCELLINA
32CT010	COSTIERO TRA FIUME CECINA E S. VINCENZO	CLORURI - mg/L	250	466			
		FERRO - mg/L	0,2		0,52	MAT-P090	POZZO 231 CAMPEGGIO DEL FORTE
						MAT-P604	POZZO MONTESCUDAIO 2
		IONE AMMONIO - µg/L NH4	500		566	MAT-P604	POZZO MONTESCUDAIO 2
		MANGANESE - mg/L	0,05		1,98	MAT-P604	POZZO MONTESCUDAIO 2
					0,339	MAT-P207	POZZO 24A
SOLFATI - mg/L	250		600	MAT-P092	POZZO CASERMA EDERLE		
				MAT-P093	POZZO CAPANNILE		
32CT020	PIANURA DEL CORNIA	CLORURI - mg/L	250	466	22696	MAT-P097	POZZO FRANCIANA 1 (153)
		FERRO - mg/L	0,2		1,977	MAT-P124	POZZO IL SALCIO C
		MANGANESE - mg/L	0,05		1,98	MAT-P124	POZZO IL SALCIO C
		SOLFATI - mg/L	250		600	MAT-P097	POZZO FRANCIANA 1 (153)
						MAT-P124	POZZO IL SALCIO C
						MAT-P335	POZZO 327 FIORENTINA
MAT-P473	POZZO COLTIE 4						

CORPO IDRICO		Valori di riferimento ex tabella 3, del punto A. 2 , parte B, dell' allegato 1 alla parte III del D.Lgs 152/2006	PROPOSTA VALORI DI RIFERIMENTO PER LA DETERMINAZIONE DELLO STATO CHIMICO				
			Sostanza	MA	RIFERITI AL CORPO IDRICO	RIFERITI ALLA SINGOLA STAZIONE DEL CORPO IDRICO	
Codice	Denominazione	µg/l			VFN_CI	VFN_ST	Stazione di monitoraggio
			µg/l	µg/l	Codice	Denominazione	
32CT021	TERRAZZO DI SAN VINCENZO	MANGANESE - mg/L	0,05		0,339	MAT-P607	POZZO IMPIANTI SPORTIVI
32CT030	COSTIERO TRA FINE E CECINA	CLORURI - mg/L	250	466			
		FERRO - mg/L	0,2		1,977	MAT-P608	POZZO PIETRICCI 2
		IONE AMMONIO - µg/L NH4	500		2144	MAT-P608	POZZO PIETRICCI 2
		MANGANESE - mg/L	0,05		1,98	MAT-P608	POZZO PIETRICCI 2
					0,072	MAT-P632	POZZO CAPRIOLI 2 BIS
	SOLFATI - mg/L	250		600	MAT-P323	POZZO 85	
					MAT-P325	POZZO 70	
					MAT-P608	POZZO PIETRICCI 2	
					MAT-P632	POZZO CAPRIOLI 2 BIS	
32CT040	PIANURA DI FOLLONICA	CLORURI - mg/L	250	466	22696	MAT-P078	POZZO SALCIAINA S3
		MANGANESE - mg/L	0,05		0,072	MAT-P078	POZZO SALCIAINA S3
						MAT-P660	POZZO SALCIAINA S1
		SELENIO - µg/L	10		52,2	MAT-P078	POZZO SALCIAINA S3
						MAT-P078	POZZO SALCIAINA S3
		SOLFATI - mg/L	250		600	MAT-P089	POZZO CARPIANO 3
					MAT-P660	POZZO SALCIAINA S1	
32CT050	CECINA	CLORURI - mg/L	250	466			
		IONE AMMONIO - µg/L NH4	500		566	MAT-P674	POZZO B
		SOLFATI - mg/L	250	600			
32CT060	CARBONATICO DI GAVORRANO	FERRO - mg/L	0,2		0,52	MAT-P527	POZZO INFERNO
		MANGANESE - mg/L	0,05		1,98	MAT-P527	POZZO INFERNO
32CT070	CARBONATICO DELL'ELBA ORIENTALE	CLORURI - mg/L	250	466			
		SOLFATI - mg/L	250		600	MAT-P127	POZZO SASSI TURCHINI 2
32CT090	PIANURE COSTIERE ELBANE	CLORURI - mg/L	250	466	22696	MAT-P611	POZZO MOLA 2
		MANGANESE - mg/L	0,05	0,339	1,98	MAT-P642	POZZO BONALACCIA T6
		SODIO - mg/L	200	240			
		SOLFATI - mg/L	250		600	MAT-P611	POZZO MOLA 2

CORPO IDRICO		Valori di riferimento ex tabella 3, del punto A. 2 , parte B, dell' allegato 1 alla parte III del D.Lgs 152/2006	PROPOSTA VALORI DI RIFERIMENTO PER LA DETERMINAZIONE DELLO STATO CHIMICO					
			Sostanza	MA	RIFERITI AL CORPO IDRICO	RIFERITI ALLA SINGOLA STAZIONE DEL CORPO IDRICO		
VFN_CI	VFN_ST	Stazione di monitoraggio						
		µg/l			µg/l	µg/l	Codice	Denominazione
Codice	Denominazione							
33TN010	VERSILIA E RIVIERA APUANA	CLORURI - mg/L	250	466	22696	MAT-P559	POZZO SALOV	
						MAT-P561	POZZO CLINICA SAN CAMILLO	
		IONE AMMONIO - µg/L NH4	500			2144	MAT-P560	POZZO MERCATO ORTOFRUTTICOLO
						1087	MAT-P623	POZZO RIMESSAGGIO MARCHINI
						566	MAT-P561	POZZO CLINICA SAN CAMILLO
		MANGANESE - mg/L	0,05			1,98	MAT-P559	POZZO SALOV
							MAT-P560	POZZO MERCATO ORTOFRUTTICOLO
						0,339	MAT-P625	POZZO TENUTA BORBONE
							MAT-P648	POZZO 106
		99MM011	CARBONATICO NON METAMORFICO DELLE ALPI APUANE	CLORURI - mg/L	250	466		
SOLFATI - mg/L	250				600	MAT-S029	SORGENTE VILLA SPINOLA	
						MAT-S104	SORGENTE MONTRAMITO	
MAT-S105	SORGENTE LINARA 1 SOTTOSTRADA							
99MM014	CARBONATICO DI S. MARIA DEL GIUDICE E DEI MONTI PISANI	SOLFATI - mg/L	250	600				
99MM020 99MM020	AMIATA AMIATA	FERRO - mg/L	0,2		1,977	MAT-P350	POZZO PIAN DEI RENAI	
		MANGANESE - mg/L	0,05		0,072	MAT-P350	POZZO PIAN DEI RENAI	
99MM030	MONTAGNOLA SENESE E PIANA DI ROSIA	SOLFATI - mg/L	250		600	MAT-P452	POZZO PODERE SAMMONTI	
99MM041	CARBONATICO DELLE COLLINE METALLIFERE - ZONA VALPIANA, POGGIO ROCCHINO	SOLFATI - mg/L	250	600	1775	MAT-S140	SORGENTE ARONNA	
99MM042	CARBONATICO DELLE COLLINE	MANGANESE - mg/L	0,05		1,98	MAT-S133	GALLERIA NICCIOLETA	
					0,339	MAT-S132	GALLERIA BOCCHEGGIANO	

CORPO IDRICO		Valori di riferimento ex tabella 3, del punto A. 2 , parte B, dell' allegato 1 alla parte III del D.Lgs 152/2006	PROPOSTA VALORI DI RIFERIMENTO PER LA DETERMINAZIONE DELLO STATO CHIMICO				
			MA	RIFERITI AL CORPO IDRICO	RIFERITI ALLA SINGOLA STAZIONE DEL CORPO IDRICO		
Codice	Denominazione	Sostanza		VFN_CI	VFN_ST	Stazione di monitoraggio	
			µg/l			µg/l	µg/l
	METALLIFERE - ZONA LE CORNATE, BOCCHEGGIANO, MONTEMURLO	SOLFATI - mg/LL	250	600	1775	MAT-P284	POZZO LE VENE
						MAT-S132	GALLERIA BOCCHEGGIANO
						MAT-S133	GALLERIA NICCIOLETA
						MAT-S134	GALLERIA FENICE CAPANNE
99MM910	CARBONATICO DEL CALCARE DI ROSIGNANO	CLORURI - mg/L	250	466			
		FERRO - mg/L	0,2	0,52			
		SODIO - mg/L	200	240			
		SOLFATI - mg/L	250	1775			
99MM932	ARENARIE DI AVANFOSSA DELLA TOSCANA NORD-ORIENTALE - ZONA MONTE ALBANO	FERRO - mg/L	0,2		0,52	MAT-P629	POZZO SAN MICHELE
		MANGANESE - mg/L	0,05	0,072	0,339	MAT-P650	POZZO SCOPETI 4

Tabella 1 – Determinazioni di Valore di Fondo Naturale per SO4, Cl, NH4, Mn, Fe, F, Al, Na

Bibliografia

ARPAT (2013) - *Elaborazione dati disponibili relativi al progetto GEOBASI su determinazione dei valori di fondo di sostanze pericolose nelle acque sotterranee con particolare riferimento a metalli pesanti e boro ed agli acquiferi destinati all'estrazione di acqua potabile.*

<http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/elaborazione-dati-disponibili-relativi-al-progetto-geobasi?searchterm=valori%2520di%2520fondo>

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.

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

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

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

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