



**ARPAT**

Agenzia regionale  
per la protezione ambientale  
della Toscana

# Studio per la determinazione dei valori di fondo naturale nei sedimenti e nelle acque marine costiere

**Rapporto finale**

**Dicembre 2015**

7





**ARPAT**

Agenzia regionale  
per la protezione ambientale  
della Toscana

# **Studio per la determinazione dei valori di fondo naturale nei sedimenti e nelle acque marine costiere**

## **Rapporto finale**

**INSIEME PER UN FUTURO SOSTENIBILE**

“Studio per la determinazione dei valori di fondo naturale nei sedimenti e nelle acque marine costiere”. Direttive 2014-23 “Definizione dei valori di fondo naturale nei sedimenti e nelle acque marino costiere”- **Rapporto finale**

A cura di:

*Alessandro Franchi*

Coordinatore Commissione Acque

e

*Claudio Bondi*

Responsabile Settore Indirizzo Tecnico delle Attività

Autori:

Stefano Menichetti, Alberto Doni, Camillo Berti

Revisione:

Antonio Melley



## INDICE

1	Introduzione .....	6
2	Materiali e metodi .....	7
2.1	Attività.....	7
2.1.1	Fase A.1 – Raccolta dati su sedimenti marini e acque .....	7
2.1.2	Fase A.2 – Elaborazioni preliminari.....	7
2.1.3	Fase B.1 – Prelievi e analisi su arenili .....	7
2.1.4	Fase A.3 – Caratterizzazione dei bacini di riferimento .....	8
2.1.5	Fase A.4 – Definizione dei valori di fondo naturale .....	8
2.2	Metodologia.....	9
3	Raccolta dati ed elaborazioni preliminari .....	12
3.1	Banca dati MAR.....	12
3.1.1	Acqua.....	13
3.1.2	Sedimenti .....	15
3.2	Banca Dati ARENILI .....	21
3.2.1	Analisi effettuate da ARPAT.....	21
3.2.2	Confronto statistico e Validazione .....	22
4	Caratterizzazione della costa e bacini di riferimento .....	27
4.1	Potenziali fonti naturali di metalli.....	27
4.1.1	Solfuri polimetallici.....	28
4.1.2	Mercurio e Antimonio .....	29
4.1.3	Arsenico.....	29
4.1.4	Ofioliti .....	30
4.1.5	Vulcaniti .....	31
4.1.6	Zone geotermiche .....	31
4.1.7	Travertini.....	31
4.2	Principali anomalie positive naturali e non .....	32
4.2.1	Studio sui sedimenti attuali della piattaforma costiera toscana.....	32
-	Nichel .....	32
-	Piombo.....	32
-	Arsenico.....	32
-	Cromo .....	32
-	Altre anomalie riferite a metalli non oggetto dello studio.....	33
4.2.2	Sedimenti dell'area di foce del fiume Cecina.....	34
4.2.3	Determinazioni dei Valori di Fondo nei Siti di Interesse Nazionale.....	35
-	Massa.....	35
-	Orbetello .....	35
4.3	Unità costiere omogenee .....	37
4.3.1	Morfologia costiera e bacini emersi .....	37
4.3.2	Unità costiere .....	38
-	Province petrografiche (PP) .....	39

-	Unità fisiografiche .....	39
-	Celle litorali .....	39
5	Definizione dei valori di fondo naturale.....	45
5.1	<i>Cadmio</i> .....	48
5.1.1	<i>Il Cadmio nelle acque costiere della Toscana</i> .....	48
5.1.2	<i>Il Cadmio nei sedimenti marini della toscana</i> .....	54
5.2	<i>Mercurio</i> .....	64
5.2.1	<i>Il Mercurio nelle acque costiere della Toscana</i> .....	65
5.2.2	<i>Il Mercurio nei sedimenti marini della toscana</i> .....	71
5.3	<i>Nichel</i> .....	76
5.4	<i>Piombo</i> .....	85
5.5	<i>Arsenico</i> .....	94
5.6	<i>Cromo</i> .....	102
5.6.1	<i>Il cromo nelle acque costiere della Toscana</i> .....	102
5.6.2	<i>Il cromo nei sedimenti marini della Toscana</i> .....	108
6	Conclusioni.....	117
7	Riferimenti bibliografici .....	119
7.1	<i>Opere citate</i> .....	119
7.2	<i>Opere consultate</i> .....	120

Parole chiave:

**acque marine, sedimenti marini, valori di fondo, stato chimico**

## 1 INTRODUZIONE

Con il presente rapporto si presentano i risultati delle attività previste dall'allegato A al DDRT 2512/2014 per la “Definizione dei Valori di Fondo naturale nei sedimenti e nelle acque marino costiere”.

L'indagine è volta alla conoscenza del contenuto derivante da fonti naturali di metalli nei sedimenti e nella colonna d'acqua dei corpi idrici marino costieri della Toscana, per determinare, ove possibile, un valore di fondo sia ai fini della definizione dello Stato Chimico (Tabb. 1A/1B D.Lgs 152/2006) e dello Stato Ecologico (Tabb. 2A/2B).

A tale fine, oltre ai dati raccolti dall'Agenzia durante le attività di monitoraggio ambientale delle acque marine (D.Lgs 152/1999, prima e D.Lgs 152/2006, poi), sono stati presi in considerazione quelli, di ARPAT e di altri soggetti, relativi alla caratterizzazione degli arenili, eseguita in occasione di diversi interventi di difesa della costa.

Inoltre, in considerazione delle problematiche emerse dai risultati dello “Studio di compatibilità ambientale dello sfruttamento dei depositi sabbiosi sommersi lungo la piattaforma continentale toscana”, affidato dalla Regione Toscana (DDRT 5350/2009) al Consorzio Interuniversitario di Biologia Marina (CIBM), come capogruppo di una RTI<sup>1</sup>, riguardo la presenza di contaminanti (metalli e inquinanti organici) in alcuni arenili del litorale toscano, sono state previste delle indagini a scopo confermativo sui siti con maggiori criticità.

La composizione dei sedimenti presenti sui fondali marini della piattaforma continentale tirrenica e su tutta la fascia costiera è attribuita agli apporti di materiale da parte dei bacini fluviali sottesi al tratto di costa interessato, tenendo in considerazione il trasporto orizzontale e verticale lungo costa e l'ambiente chimico-fisico di sedimentazione: l'elaborazione dei dati raccolti dovrà verificare tale ipotesi giungendo ad identificare valori di fondo naturale delle sostanze chimiche e discriminando eventuali apporti antropici.

---

<sup>1</sup> RTI= raggruppamento temporaneo di imprese

## **2 MATERIALI E METODI**

### **2.1 Attività**

In riferimento al progetto trasmesso alla Regione Toscana con nota del 11/3/14, la suddivisione delle attività è stata la seguente.

#### **2.1.1 Fase A.1 – Raccolta dati su sedimenti marini e acque**

La fonte dati è rappresentata primariamente dalla banca dati MAR<sup>2</sup> che raccoglie gli esiti del monitoraggio ambientale (ex D.Lgs 152/06) delle acque marino costiere sulle diverse matrici di acqua, sedimenti e biota (mitili, plancton, posidonia e coralligeno).

Ulteriori fonti di dati disponibili a livello Toscano sono rappresentate da:

- ARPAT (monitoraggi e controlli diversi es. Solvay, ecc.)
- Ex-ICRAM (ISPRA) per ripascimenti, caratterizzazioni SIN, ecc.
- CIBM per ripascimenti, cave marine, ecc.
- CNR/Università

I dati raccolti sono stati armonizzati e riuniti in un'unica banca dati, in previsione di un loro trasferimento nel Database Geochimico Regionale GEOBASI<sup>3</sup>, uno strumento in grado di raccogliere tutta l'informazione di natura chimica (composizionale e isotopica) di differenti matrici geologiche, solide, liquide o gassose campionate nel territorio toscano con l'obiettivo è di contribuire a uno sviluppo strutturato delle conoscenze dei processi geochimici alla base della variabilità naturale e antropica dei materiali geologici.

#### **2.1.2 Fase A.2 – Elaborazioni preliminari**

Alcune elaborazioni preliminari condotte sulla banca dati MAR sono state finalizzate a circoscrivere le singole problematiche di superamento degli SQA<sup>4</sup> nei riguardi delle diverse matrici del monitoraggio ambientale (acqua, sedimento, biota).

Sulle sostanze oggetto di superamento si è proceduto a uno studio della distribuzione complessiva e ad una sua classificazione, secondo diversi metodi ed algoritmi principalmente basati sulla separazione delle frequenze (Sinclair, Fisher-Jenks, Hclust).

Le stesse elaborazioni sono state condotte, distintamente, anche sulle altre fonti dati al fine di un confronto, tenuto conto sia della diversità di matrice (arenile) sia di differenze analitiche dovute ai diversi laboratori e metodiche.

#### **2.1.3 Fase B.1 – Prelievi e analisi su arenili**

Ai fini di una valutazione dell'influenza delle differenze analitiche, sono state effettuate analisi in 23 spiagge già oggetto dello "Studio" sui depositi sabbiosi sommersi, rispettando un protocollo metodologico (prelievi ed analisi) per quanto possibile identico a quanto già fatto da CIBM.

Il confronto dei risultati è stato dunque eseguito su base statistica utilizzando la procedura di validazione predisposta da ARPAT per il controllo dei dati analitici provenienti dai procedimenti di bonifica.

---

<sup>2</sup> <http://www.arpat.toscana.it/datiemappe/banche-dati/banca-dati-mar-acque-marino-costiere-della-toscana>

<sup>3</sup> <http://www.lamma.rete.toscana.it/territorio/geobasi>

<sup>4</sup> SQA = Standard di Qualità Ambientale (D.Lgs 152/06)

#### **2.1.4 Fase A.3 – Caratterizzazione dei bacini di riferimento**

Per la caratterizzazione e individuazione dei bacini ed ambiti di riferimento più opportuni all'interno dei quali riunire e/o confrontare i dati di popolazioni omogenee da cui estrarre il 95° percentile (valore di fondo) si è fatto ricorso alla estesa letteratura sulle province geochemiche e petrografiche dei sedimenti marini e degli arenili.

Le indicazioni sono state riunite in apposite mappe ed integrate anche con le classificazioni prima elaborate per le singole sostanze.

#### **2.1.5 Fase A.4 – Definizione dei valori di fondo naturale**

Una volta completate le fasi precedenti, si è proceduto per ipotesi e tentativi nella ricerca di ambiti quanto più possibili generali, privilegiando la consistenza numerica della popolazione di riferimento, nella ricerca degli ambiti di riferimento più opportuni all'interno dei quali applicare, una volta verificata e riconosciuta la distribuzione statistica la statistica del 95° percentile e dunque del relativo Valore di Fondo Naturale.

## 2.2 Metodologia

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

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

Non è sempre possibile discriminare tra valori riferibili a tali definizioni. Ciò può accadere ad esempio nelle aree interessate nel passato da attività mineraria, che possono avere influenzato, in questo caso, anche le aree di deposizione a mare. In questi casi è difficile distinguere quanto il tenore del metallo riscontrato nelle acque o nel suolo sia mobilizzato da adunamenti naturali e/o quanto da depositi e sorgenti secondarie connesse all’attività estrattiva.

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

In seguito ISPRA (2009) per l’applicazione sulla matrice delle acque sotterranee ha definito un Protocollo specifico *“Valori di Fondo di Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee dei Siti Inquinati di Interesse Nazionale”* che, recependo le indicazioni della norma UNI prevede l’applicazione della statistica del 95° percentile su di un insieme di dati omogeneo e rappresentativo sotto il profilo geologico e geochimico. Un’importante differenza con la norma UNI sui suoli riguarda però la popolazione rappresentativa dei cosiddetti “bianchi”, che si limitano in questo caso a campioni e punti d’indagine **esenti da contaminazione**.

Il valore di fondo ricercato dal protocollo ISPRA (2009) è dunque quello “naturale” di cui all’art. 2 punto 5) della 2006/118/CE e cioè quella *“concentrazione di una sostanza o il valore di un indicatore in un corpo idrico sotterraneo corrispondente all’assenza di alterazioni antropogeniche o alla presenza di alterazioni estremamente limitate rispetto a condizioni inalterate”*. La stessa definizione che è funzionale anche agli obiettivi del presente studio.

La popolazione rappresentativa del fondo naturale dovrà, dunque, essere costituita da dati raccolti in aree indenni da contaminazione o, comunque, essere derivata da popolazioni più ampie dove i dati contaminati possono essere separati attraverso l’analisi e **separazione delle frequenze**.

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

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

Un contributo metodologico diverso che giunge dal Progetto Geobasi (Buccianti *et al.*, 2011) applica più in generale il metodo della separazione delle frequenze introdotto da Sinclair (1976) su diagrammi di probabilità dei soli valori positivi, non sotto soglia. Non si esegue

alcuna selezione dei dati né trattamenti statistici di media e assegnazione di valori sotto soglia, eccetto l'esclusione di evidenti outlier.

Sul grafico di probabilità è possibile separare distinti andamenti rettilinei, normali o lognormali, corrispondenti a più popolazioni ciascuna caratterizzata in termini di numero di valori, media, deviazione standard e 95° percentile.

L'ipotesi alla base del riconoscimento di più popolazioni, in questo caso, è quella che **a ogni popolazione sia associato un possibile processo**, o un determinato fenomeno che ha **generato in modo caratteristico** quei **valori** appartenenti a tale famiglia.

L'obiettivo di questo tipo di analisi non è l'individuazione immediata di valori di fondo, quanto quello di iniziare a capire quanti e quali processi geochimici, naturali ed anche antropici dal momento che non si effettua alcuna iniziale preselezione dei dati, potrebbero essere responsabili dei range di variazione osservati.

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

Le soglie di esclusione per campioni contaminati, tenuto conto del generale buono o sufficiente stato trofico delle acque marino costiere toscana, è stato limitato alla presenza di sostanze inquinanti pericolose, di cui alle Tab. 1A ed 1B, in concentrazioni  $> SQA-MA^5$ .

Sull'insieme dei campioni “**naturali**” così selezionati è stata condotta l'analisi delle frequenze, limitata ai soli valori positivi, ottenendo un numero variabile da 3 a 6 di popolazioni omogenee.

Per l'analisi delle frequenze è stato utilizzato il software R ed in particolare l'algoritmo hclust<sup>6</sup> del cluster gerarchico affiancato da una verifica della normalità delle popolazioni separate trami test di Shapiro Wilk e/o Lilliefors<sup>7</sup>. In pratica dalla popolazione iniziale con distribuzione generalmente complessa e plurimodale, sono separate quante necessarie popolazioni normali o al più lognormali.

L'attribuzione della singola stazione a una delle popolazioni, considerata una possibile variabilità stagionale delle concentrazioni, è stata derivata sia dal valore **mediano** che dal **valore massimo** di concentrazione del periodo.

Per i campioni classificati come “contaminati” va osservato che il superamento delle soglie, potrebbe essere comunque ininfluenza nei riguardi dei contenuti delle sostanze oggetto di definizione del valore di fondo naturale. A tal fine, sono stati condotti test di confronto statistico, di tipo non parametrico per ranghi considerata la non normalità delle distribuzioni generali, e ad una coda, verificando l'ipotesi alternativa di  $C_{contaminati} > C_{noncontaminati}$ .

Su di una stessa mappa sono state quindi rappresentate, con distinta simbologia, le classi relative sia al valore mediano che massimo.

Le classi di livelli di fondo risultanti, sia concordi che discordi, tra valore mediano e massimo, sono state commentate ed inquadrare nel modello concettuale generale valutando le relazioni spaziali con speciali condizioni geochimiche date dal contesto geologico e/o giacimentologico

<sup>5</sup> SQA-MA = Standard di Qualità Ambientale espresso come Media Annuale (D.Lgs 152/06)

<sup>6</sup> <https://cran.r-project.org/web/packages/classInt/index.html>

<sup>7</sup> <https://cran.r-project.org/web/packages/nortest/index.html>

della zona. Per le stazioni con classi discordi si è proceduto, nel seguito, in un'analisi di dettaglio consistita in tre distinte valutazioni del fondo in quanto a:

- consistenza, attraverso diagramma NQ è valutata la distribuzione statistica dei valori della stazione, se lineare (omogenea normale) o segmentata (disomogenea composta) mantenendo un criterio minimo di almeno tre punti (valori) per la definizione del segmento della classe;
- stazionarietà, attraverso un diagramma temporale si è valutato il trend di tutti i valori osservati (contaminati o non) verificando, nel caso tramite il robusto test di correlazione non parametrico di Spearman l'ipotesi di assenza di trend;
- naturalità, con diagramma a dispersione, anche qui dell'intero set di valori osservati, tra il metallo in esame ed il metallo più prossimo scelto dall'analisi per componenti principali ed indicato nel modello concettuale di potenziale comune origine naturale.

Laddove i dati hanno mostrato un'effettiva congruenza si è assunto per la stazione il relativo VFN del gruppo corrispondente.

Necessità di ulteriori approfondimenti sono state espresse per situazioni che non mostrano un legame certo con il contesto geochimico generale e per le quali si sono avanzate ipotesi relative a stati di contaminazione.

Per altre situazioni, con dati non ritenuti sufficienti per una valutazione statistica come fondo, si rimanda alla prosecuzione del monitoraggio.

### 3 RACCOLTA DATI ED ELABORAZIONI PRELIMINARI

#### 3.1 Banca dati MAR

I dati sulle sostanze pericolose estratti dalla banca dati MAR riguardano 2577 determinazioni analitiche sulla colonna d'acqua complessive considerando la somma delle analisi di tutti i parametri (Hg, Cd, Ni, Pb, Cr, As), 1105 complessive sui sedimenti (Hg, Cd, Pb, Ni, Cr, As, CrVI) e 139 sul biota (Hg).

Nelle acque i superamenti degli SQA sono molto diffusi per il mercurio (65%), tanto che hanno spesso determinato l'attribuzione di uno Stato chimico "non buono", mentre gli altri metalli mostrano percentuali molto più ridotte (cadmio 9% e cromo 5%) o solo casi isolati (nichel ed arsenico).

Nei sedimenti, invece, tutti i metalli indagati hanno percentuali significative di campioni con concentrazioni superiori agli SQA: nichel e cromo presentano una situazione con superi generalizzati (90% ed 86%), a seguire arsenico (79%) ed in minor misura ma sempre consistente mercurio (49%), cadmio (44%) e piombo (15%).

Nel biota il solo metallo sottoposto a monitoraggio è il mercurio, che presenta una situazione di superamento generalizzato (76%) del suo SQA.

Tabella 1 – Banca dati MAR utilizzata per le elaborazioni

SOSTANZA		SQA_CMA	SQA_MA			Periodo	Valori			% Superi		
Classificazione	Nome	ACQ	ACQ	SED	BIO		ACQ	SED	BIO	ACQ	SED	BIO
Prioritaria Pericolosa	CADMIO		0,2	0,3		2003-14	426	179		9%	44%	
Prioritaria Pericolosa	MERCURIO	0,06	0,01	0,3	20	2003-14	444	179	139	65%	49%	76%
Prioritaria	NICKEL		20	30		2003-14	427	179		1%	90%	
Prioritaria	PIOMBO		7,2	30		2003-14	427	179		0%	15%	
Non Prioritaria	ARSENICO		5	12		2003-14	426	179		1%	79%	
Non Prioritaria	CROMO		4	50		2003-14	427	179		5%	86%	
Non Prioritaria	CROMO VI			2		2010-14		31			0%	

Mettendo al confronto le percentuali calcolate sui campioni con indizi di contaminazione<sup>8</sup> le stesse si ripresentano nella sostanza invariate. Le differenze in termini percentuali tra i due gruppi non sono statisticamente significative.

Tabella 2 – confronto dei casi di superamento degli SQA nelle diverse matrici

Sostanza	% Superi			% Superi in Contaminati		
	ACQ	SED	BIO	ACQ	SED	BIO
CADMIO	9%	44%		2%	53%	
MERCURIO	65%	49%	76%	80%	47%	
NICKEL	1%	90%		0%	97%	
PIOMBO	0%	15%		0%	17%	
ARSENICO	1%	79%		4%	80%	
CROMO	5%	86%		2%	97%	
CROMO VI		0%			0%	

<sup>8</sup> Campioni con superamento degli SQA per almeno 1 delle sostanze di origine antropica delle tabelle 2A/2B

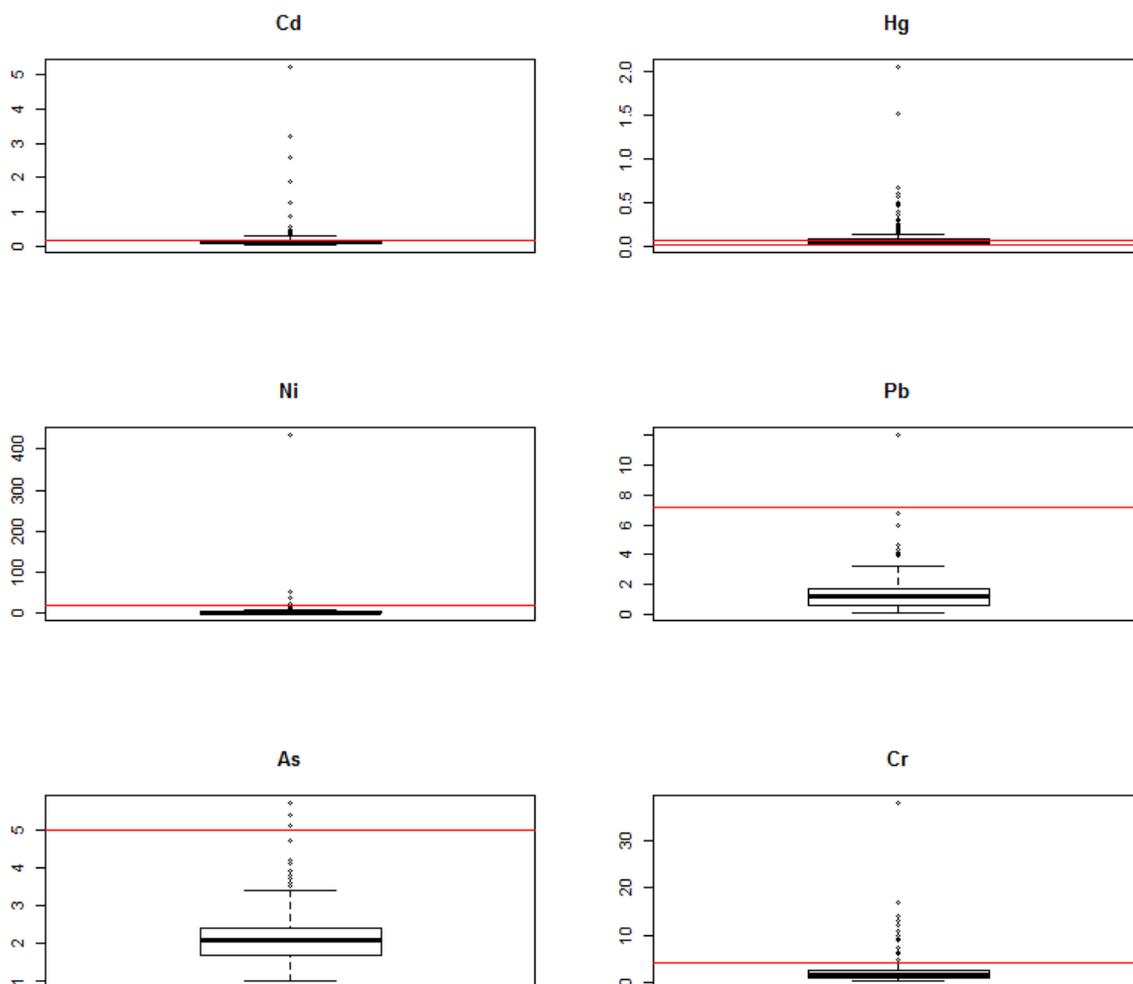
### 3.1.1 Acqua

Le distribuzioni dei dati per la matrice acqua presentano una quota consistente di valori sotto il limite di quantificazione (ND = Non determinabile) per tutti i metalli analizzati.

Tabella 3 – parametri statistici delle singole sostanze nella banca dati MAR per la matrice ACQUA

SOSTANZA	Num	%ND	minND	maxND	min	max	mean	CV	median	95 <sup>pc</sup>
CADMIO	426	36%	0,05	0,1	0,05	5,2	0,14	2,45	0,13	0,28
MERCURIO	444	33%	0,01	0,1	0,01	2,05	0,06	2,39	0,034	0,19
NICKEL	427	46%	1	3,1	1	434	3,54	6,02	2,9	7,94
PIOMBO	427	72%	0,1	2	0,1	12	0,78	1,17	1,2	2
ARSENICO	426	20%	1	1	1	5,7	1,80	0,51	2,1	3,48
CROMO	427	62%	0,5	1	0,27	840	3,26	12,46	1,5	3,9

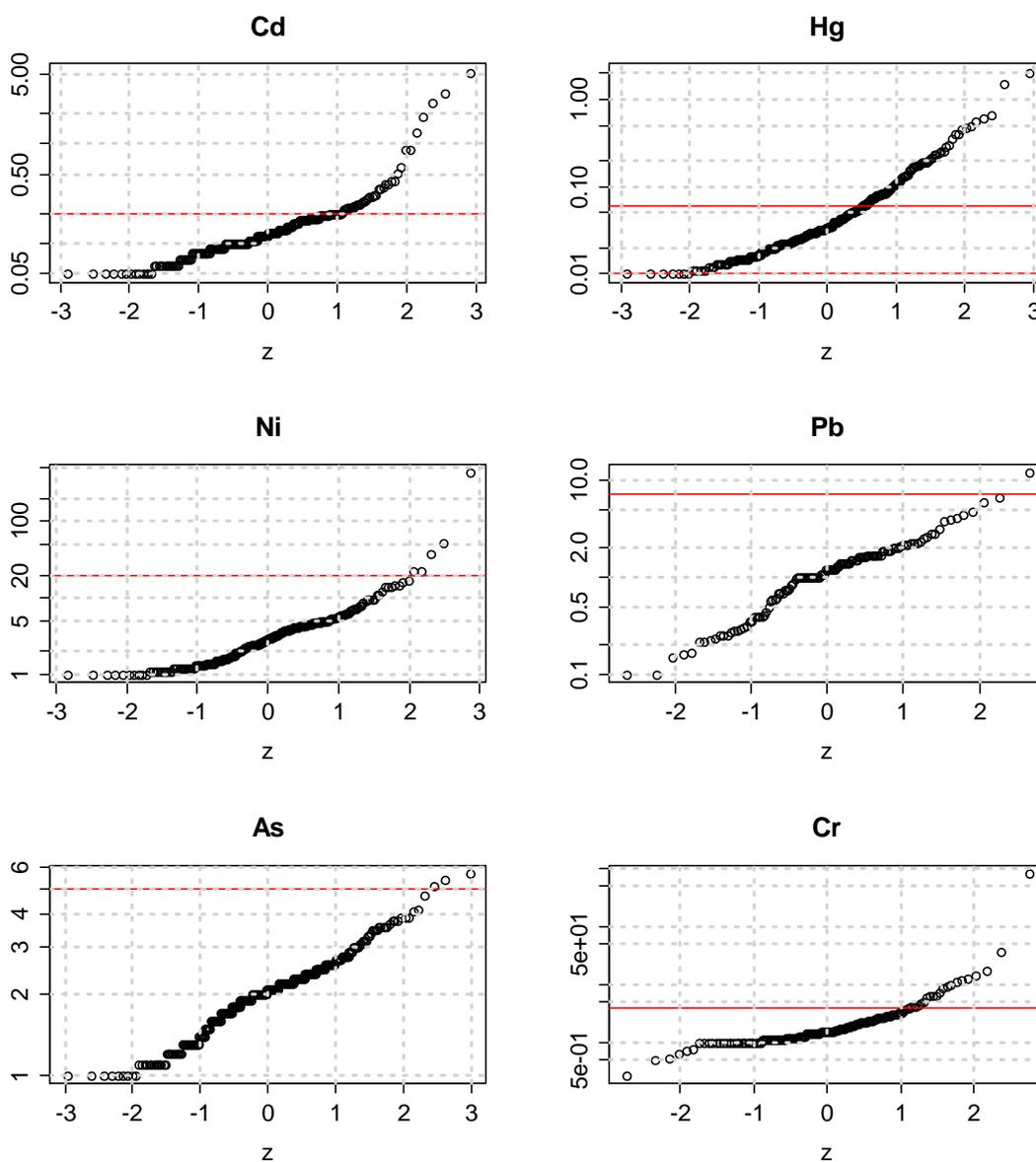
Figura 1 - distribuzioni dei dati delle diverse sostanze per la matrice ACQUA (presenza



Nichel e Cromo presentano due sospetti falsi outlier, potenziali errori: si tratta di uno stesso campione del 10 agosto 2012 prelevato nella stazione di Ansedonia.

In tutti i casi le distribuzioni presentano comunque un numero discreto di outlier, motivo di disomogeneità e probabile presenza di più popolazioni, come esemplificato anche dagli elevati coefficienti di variazione (CV).

Figura 2 - diagrammi di frequenza cumulata in scala di probabilità normale delle diverse per la matrice ACQUA (curve riferite ai soli valori positivi)



I diagrammi di frequenza cumulata in scala logaritmica e di probabilità normale<sup>9</sup> confermano una generale plurimodalità delle popolazioni: le curve di piombo ed arsenico risultano fortemente segmentate, mentre il mercurio ha l'andamento più uniforme..

Normalità e/o lognormalità delle distribuzioni sono state verificate anche tramite il test di Shapiro Wilk sia per le distribuzioni dei dati nel loro complesso che come gruppi separati, contaminati o meno. In tutti i casi l'esito del test è stato negativo.

Il test statistico di confronto non parametrico di Wilcoxon riporta, invece, differenze significative con un eccesso, come atteso, nel campione contaminato rispetto al non contaminato per Pb ed As.

Tabella 4 – Test non parametrico di Wilcoxon: contaminati > non contaminati

Test non parametrico di Wilcoxon contaminati > non contaminati		
CADMIO	NO	
MERCURIO	NO	
NICKEL	NO	
PIOMBO	SI	p < 0,05 (0,0004)
ARSENICO	SI	p < 0,05 (0,0009)
CROMO	NO	

### 3.1.2 Sedimenti

Nel caso dei sedimenti dai dati estratti dalla banca dati MAR, invece, solo mercurio e cadmio presentano quantità minoritarie di valori non determinabili (ND) ed i valori di CV sono generalmente inferiori a quelli della matrice acqua.

Tabella 5 – parametri statistici delle singole sostanze nella banca dati MAR per la matrice SEDIMENTI

SOSTANZA	Num	%ND	minND	maxND	min	max	mean	CV	median	95 <sup>o</sup> pc
CADMIO	179	8%	0,05	0,5	0,072	3,9	0,45	1,44	0,3	1,11
MERCURIO	179	21%	0,05	0,2	0,03	3	0,52	1,11	0,4	1,81
NICKEL	179	0%			6,97	183,3	61,35	0,43	57,09	113,1
PIOMBO	179	0%			8,5	76,4	23,01	0,50	20,22	39,7
ARSENICO	179	0%			1,48	178	25,24	1,05	19	72,9
CROMO	179	0%			10	188,7	80,97	0,39	80	135,1

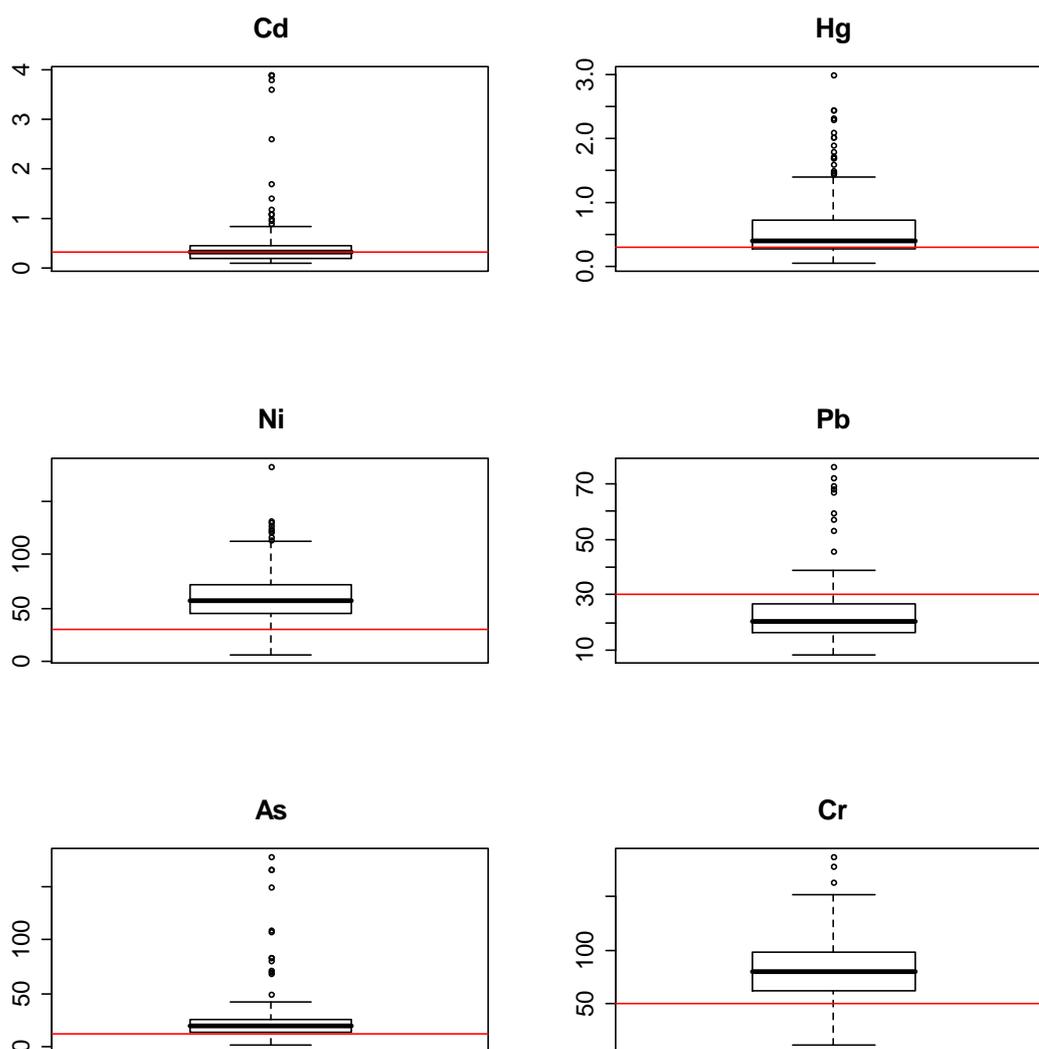
I valori più bassi del CV di cromo e nichel si riflettono in una presenza contenuta di outlier, che sono invece numerosi per cadmio, arsenico e mercurio ed anche per il piombo a dispetto di un CV molto contenuto.

Da rilevare che le distribuzioni di nichel, cromo, mercurio ed arsenico si collocano quasi interamente al di sopra dello SQA.

<sup>9</sup> Un grafico della frequenza cumulata in scala di probabilità normale riporta il valore del percentile di una data concentrazione come variabile standardizzata  $z = \frac{x - \bar{x}}{\sigma}$ . I valori -3/-2/-1/0/1/2/3 corrispondono ai percentili 0,1/2,3/15,9/50/84,1/99,9%. Una distribuzione normale (lognormale) ha andamento rettilineo.

Le curve di frequenza cumulata (figura3) confermano, anche per i sedimenti, una discreta segmentazione delle distribuzioni, nichel e cromo si separano per concentrazioni prossime agli SQA .

Figura 3 - distribuzioni dei dati delle diverse sostanze per la matrice *SEDIMENTI*



Sulla base degli esiti dei test statistici, mercurio e cromo mostrano un' apprezzabile omogeneità soprattutto per il gruppo non contaminato. Differenze significative, anche se al limite, con eccesso di concentrazione nel campione contaminato rispetto al non contaminato sono risultate per mercurio e piombo.

Figura 4 - diagrammi di frequenza cumulata in scala di probabilità normale delle diverse per la matrice *SEDIMENTI*

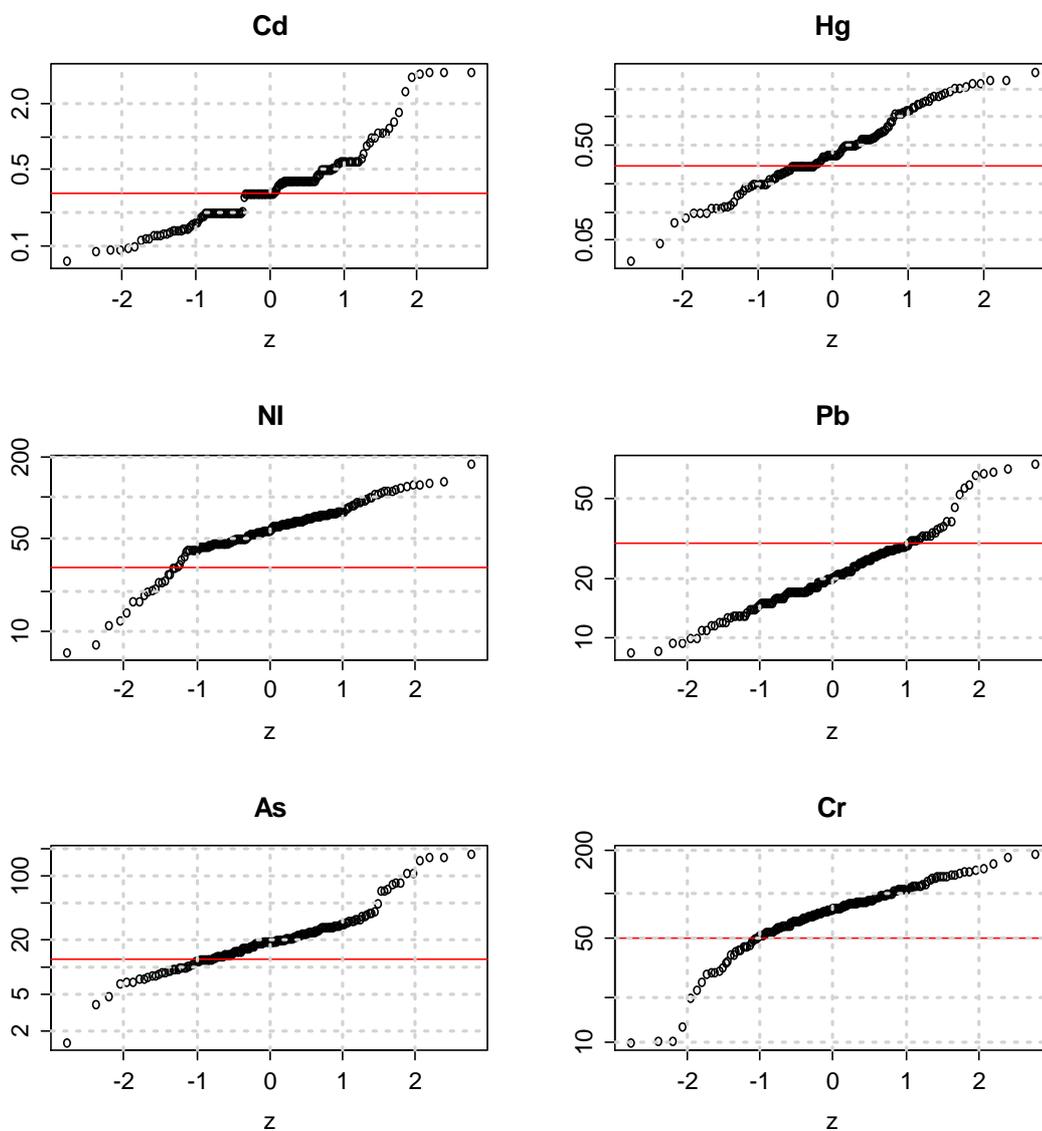


Tabella 6 – Test statistici di confronto tra campioni contaminati e non contaminati per la matrice *SEDIMENTI*

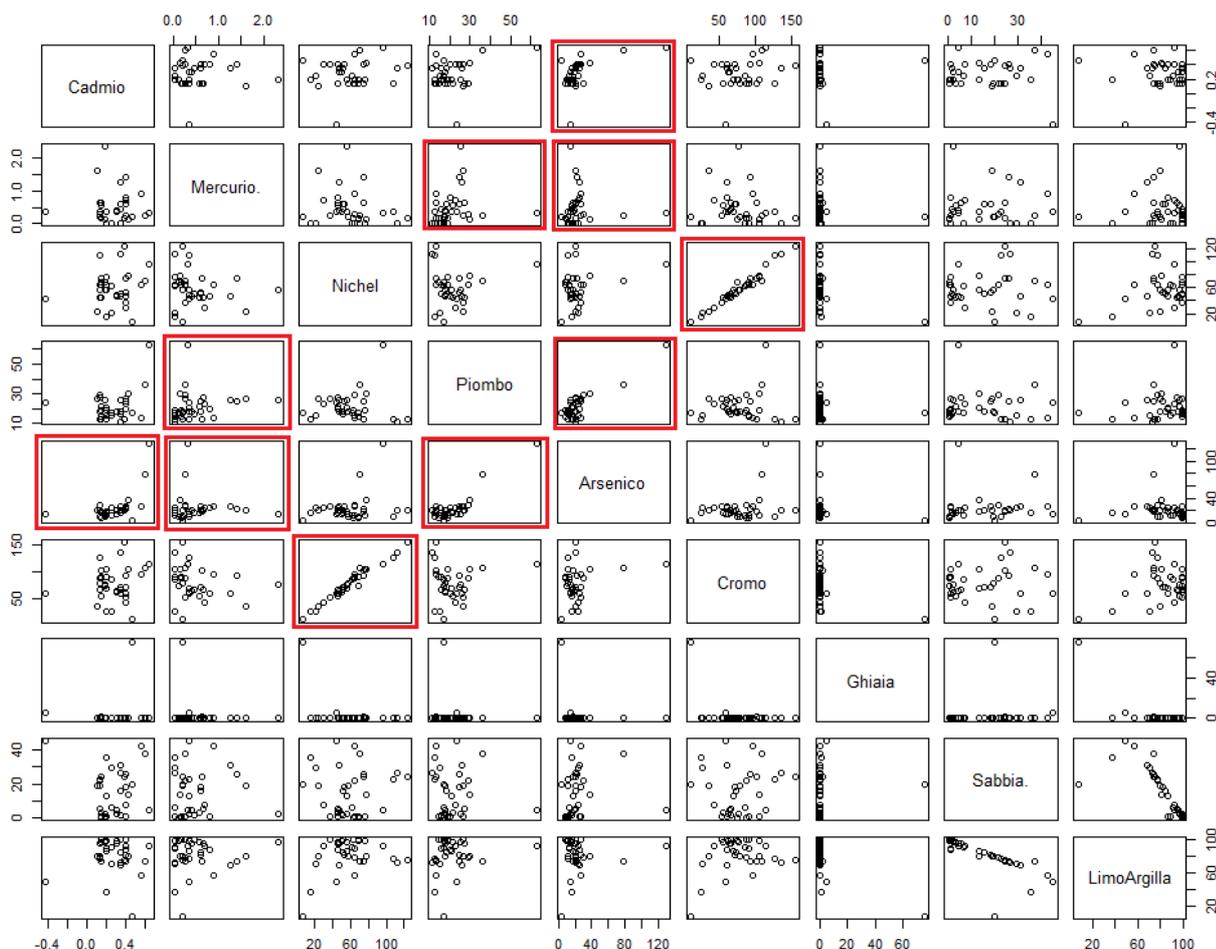
Sostanza	Test normalità Shapiro Wilk ( $p > 0,05$ )						Test confronto contaminati > non contaminati ( $p < 0,05$ )
	Tutti		non contaminati		contaminati		
	norm	lognorm	norm	lognorm	norm	lognorm	
CADMIO	N	N	N	N	N	N	N
MERCURIO	N	0.1172	N	0.4368	N	N	0.04858
NICKEL	N	N	N	N	N	0.1688	N
PIOMBO	N	N	N	N	N	0.2817	0.04242
ARSENICO	N	N	N	N	N	N	N
CROMO	N	N	0.1198	N	0.1943	0.5494	N

Sui dati dei sedimenti della banca dati MAR è stata dunque elaborata una matrice di correlazione, non parametrica, osservata in precedenza la non normalità delle distribuzioni, e per questa calcolati i valori del coefficiente di correlazione tra ranghi  $r$  di Spearman e relativa probabilità statistica  $p$ .

Tabella 7 – *coefficiente di correlazione tra ranghi  $r$  di Spearman e relativa probabilità statistica  $p$  per la matrice SEDIMENTI*

correlazione	Significatività statistica $p$ Spearman (correlazione non parametrica)
Cd-As	< 0,01
Hg-Pb	< 0,05
Hg-As	< 0,05
Ni-Cr	<< 0,01
Pb-As	< 0,01

Figura 5 - *Correlazioni (scatter plot) tra le diverse sostanze per la matrice SEDIMENTI: sono evidenziate quelle significative ( $p$  Spearman)*

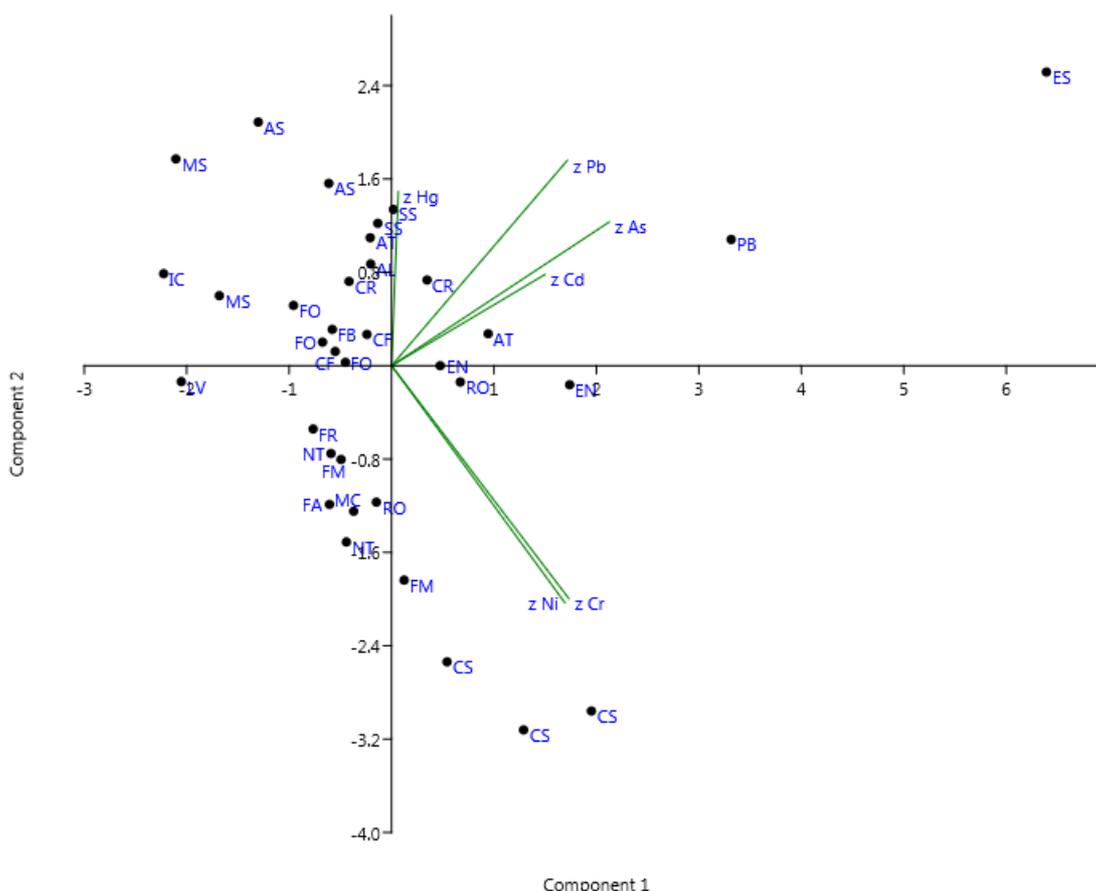


Molto intensa, come attesa, la correlazione tra nichel e cromo (Figura 5), che trovano la loro origine comune nei minerali mafici più resistenti (cromiti e pirosseni) motivo di una loro frequente concentrazione nella frazione più sabbiosa e di una generale scarsa biodisponibilità. Egualmente attese, anche se molto più disperse, le correlazioni tra Hg, Pb, As e Cd, tutti metalli derivanti dalla stessa fonte naturale dei solfuri misti e polimetallici. Nel sedimento è più frequente la loro associazione con la frazione fine e si ritrovano nelle polveri di pirite in ossidi e idrossidi di neoformazione od anche adsorbiti su sostanza amorfa di neoformazione e sostanza organica.

L'assenza di correlazione con la granulometria, osservata in tutti i casi, ed una relativa omogeneità dei fusi granulometrici dei sedimenti del monitoraggio ambientale, comporta la non necessità di una normalizzazione dei dati di concentrazione.

Un'ulteriore elaborazione e rappresentazione sintetica delle interdipendenze tra i diversi metalli è offerta dall'analisi in componenti principali (Figura 6).

Figura 6 - Analisi delle componenti principali tra le diverse sostanze e stazioni di prelievo per la matrice *SEDIMENTI*



[sm2]

Le due componenti che comprendono oltre il 70% della varianza complessiva descrivono una separazione molto efficace dei campioni dei sedimenti in due campi principali:

- 1) sedimenti con alte concentrazioni di Ni e Cr, di derivazione mafica ofiolitica, caratterizzano la zona settentrionale e centrale con un termine estremo dato dalla stazione di Castagneto (Corpo Idrico Cecina);

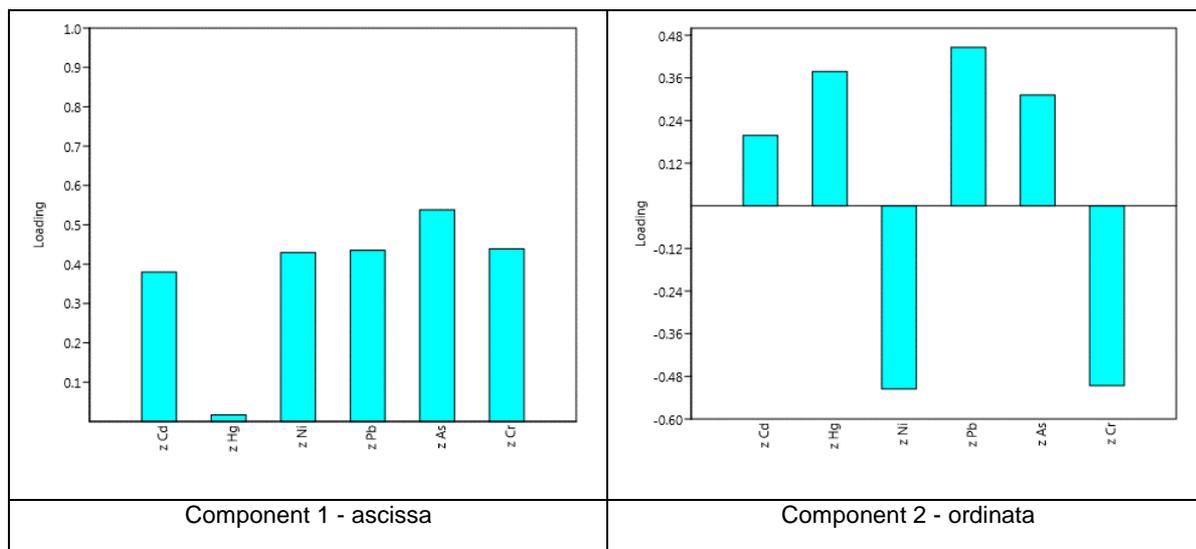
- 2) sedimenti con alte concentrazioni di Pb, As, Cd e Hg, di derivazione solfurica, caratterizzano la zona meridionale ed hanno come termine estremo la costa dell'Argentario (Porto Santo Stefano).

Corpo idrico marino costiero	Stazione di monitoraggio	
	Nome	Sigla
COSTA DELLA VERSILIA	MARINA DI CARRARA	MC
	FORTE DEI MARMI	FR
COSTA DEL SERCHIO	NETTUNO	NT
COSTA PISANA	FIUME MORTO	FM
COSTA PISANA	FOCE ARNO	FA
COSTA LIVORNESE	LIVORNO	LV
	ANTIGNANO	AT
COSTA DI ROSIGNANO	ROSIGNANO	RO
COSTA DEL CECINA	MARINA DI CASTAGNETO	CS
COSTA DI PIOMBINO	PROMONTORIO PIOMBINO	PB
COSTA DI FOLLONICA	CARBONIFERA	CR
COSTA DI PUNT'ALA	FOCE BRUNA	FB
COSTA DELL'OMBRONE	FOCE OMBRONE	FO
COSTA DELL'UCCELLINA	CALA DI FORNO	CF
COSTA DELL'ALBEGNA	FOCE ALBEGNA	AL
COSTA DELL'ARGENTARIO	PORTO SANTO STEFANO	SS
COSTA DI BURANO	ANSEDONIA	AS
ARCIPELAGO - ISOLA D'ELBA	ELBA NORD	EN
	ELBA SUD	ES
ARCIPELAGO - ISOLE MINORI	ISOLA DI CAPRAIA	IC
	MONTECRISTO	MS

Si separano con evidenza dai due campi:

1. i sedimenti delle rocce ignee acide di Montecristo e Capraia poco concentrati in metalli;
2. i sedimenti di Piombino ed Elba sud molto ricchi in As .

Figura 7 – Influenza delle variabili nelle due componenti principali.



### 3.2 Banca Dati ARENILI

Con l'obiettivo di avere una fonte dati di maggior dettaglio spaziale rispetto ai dati del monitoraggio ambientale sono stati acquisiti, come detto (par. 2.1.1) da CIBM ed ISPRA numerosi dati relativi alle caratterizzazioni di sedimenti marini.

Il nucleo più consistente della banca dati è rappresentato dai risultati dello “Studio” eseguito da CIBM (DDRT 5350/2009) nel 2010, che ha riguardato la caratterizzazione di 2 possibili siti di prelievo di sabbie relitte (a 16 km dalla foce del Serchio ed a 2 km dal Golfo di Baratti) e di 75 arenili del litorale toscano, dove tali sabbie potevano essere utilizzate per interventi di lotta all'erosione costiera.

I dati messi a disposizione da CIBM ed ISPRA, che riguardano numerosi interventi e studi di carattere più generale, sono stati inseriti nella banca dati estraendo le seguenti informazioni:

3. fonte, località, sito (prelievo/deposizione), sigla campione e coordinate;
4. concentrazioni in ppm dei metalli;
5. granulometria: Gh = frazione > 2 mm (ghiaia); Sa = frazione compresa tra 0,063 mm e 2mm (sabbia); LA = frazione < 0,063 mm (limo + argilla).

#### 3.2.1 Analisi effettuate da ARPAT

Per realizzare un confronto e validare i dati dello “Studio” CIBM, è stato eseguito (nel 2014) un campionamento di sedimento in 23 arenili distribuiti su tutto il tratto costiero e scelti tra quelli utilizzati nel lavoro CIBM.

In ogni punto sono stati prelevati i primi 10-15 cm di sedimento (preferibilmente nella zona di battigia) per mezzo di una spatola di acciaio inossidabile, raccogliendo una quantità sufficiente all'effettuazione di tutte le analisi ed alla conservazione di una aliquota per eventuali analisi di controllo.

Il campione è stato suddiviso in 3 aliquote:

- per analisi granulometrica: 1 kg in contenitore di vetro o plastica (polipropilene), trasportato e conservato a temperature tra i +4°C e i +6°C;
- per analisi di metalli e di pesticidi 500g in contenitori decontaminati di vetro trasportato tra +4°C e +6°C. Se la consegna non avviene in un breve periodo si consiglia di campionare in HDPE e conservare tra -18°C e -25°C.
- per eventuali analisi di controllo, 1 kg conservata in contenitori di polietilene ad alta densità (HDPE) a temperature tra -18°C e -25°C;

Sui 23 campioni totali sono state effettuate le seguenti analisi:

- 23 analisi di granulometria, As, Ni, Cr tot., Cd, Pb e Hg
- 12 analisi di pesticidi organoclorurati persistenti (DDT e relativi prodotti di degradazione, aldrin, dieldrin, esaclorobenzene, esaclorocicloesano)
- 6 analisi di Cr VI.

I setacci da 2 mm vengono tarati con sfere di calibrazione in vetro certificate come previsto dalla norma ISO 2591-1 1988. Quale procedura di pre-trattamento del campione si utilizza acqua ossigenata. L'analisi è stata condotta su tutto il materiale inferiore a 2 cm prelevato nel singolo campionamento e il risultato riferito alla “sostanza secca”.

Per la determinazione dei metalli si applica una digestione con acqua regia (HNO<sub>3</sub>: HCl= 3:1).

Le metodiche analitiche adottate nella determinazione delle sostanze pericolose e prioritarie pericolose in matrici marine sono riferite al DM 260/2010.

Tabella 8 – elenco dei siti su cui sono state effettuate le analisi di verifica dei dati CIBM

Prov	Località	Codice	Lat (WGS84)	Long (WGS84)	ANALISI
MS	T. Parmignola - Porto M. di Carrara	1MS-A	44°02.541'	10°01.409'	granulometria, metalli,
MS	Porto M. di Carrara - T. Versilia	2MS-C	43°59.26 0'	10°07.647'	granulometria, metalli, pesticidi
PI	Fiume Serchio - Bocca d'Arno	4PI-A	43°46.342'	10 °16.187'	granulometria, metalli, pesticidi
PI	Fiume Serchio - Bocca d'Arno	4PI-C	43°42.739'	10 °16.696'	granulometria, metalli, pesticidi
PI	Marina di Pisa - Tirrenia	6PI-A	43°38.045'	10°17 .209'	granulometria, metalli, pesticidi
PI	Calambrone	7PI-B	43°35.868'	10°17.469'	granulometria, metalli, pesticidi
LI	Vada (Pietrabianca – Pontile)	8LI-A	43°21.756'	1 0°26.551'	granulometria, metalli, pesticidi
LI	Mazzanta (Pontile - Fosso Mozzo)	9LI-A	43°20.280 '	10°27.371'	granulometria, metalli, pesticidi
LI	Fosso Mozzo - Fiume Cecina	10LI-A	43°18.961'	10° 27.999'	granulometria, metalli,
LI	M. di Cecina (F. Cecina - T. Cecinella)	11LI-B	43°17.469'	10°30.079'	granulometria, metalli ,
LI	S. Vincenzo (Rimigliano)	12LI-A	43°05.491'	10°32 .264'	granulometria, metalli,
LI	Golfo di Baratti	13LI-B	42°59.672'	10°30.784'	granulometria, metalli, pesticidi
LI	Piombino (T.del sale - Sterpaia)	14LI-A	42°57.23 7'	10°35.257'	granulometria, metalli,
GR	Follonica (Pratoranieri - Pontile N. Solmine)	15GR-C	42°54.427'	10°46.537'	granulometria, metalli,
GR	Fosso Alma - Punta Ala	16GR-A	42°50.531'	10°46.525'	granulometria, metalli, pesticidi
GR	Castiglione P. (Rocchette - Fosso Tonfone)	17GR-A	42°46.595'	10°47.665'	granulometria, metalli, pesticidi
GR	Castiglione P. (Fosso Tonfone - Porto)	18GR-B	42°46.013'	10°51.436'	granulometria, metalli,
GR	Marina di Grosseto	19GR-C	42°42.921'	10°58.841'	granulometria, metalli, pesticidi
GR	Marina di Alberese (Foce Ombrone)	20GR-C	42°38.306'	11°03.834'	granulometria, metalli, pesticidi
GR	Foce Albegna	21GR-A	42°31.077'	11°11.414'	granulometria, metalli,
Elba	Lacona	22LI3-B	42°45.586'	10°18.396'	granulometria, metalli,
Elba	Spiaggia Reale	22LI4-C	42°46.251'	10°24.936'	granulometria, metalli,
Elba	Magazzini	22LI5-A	42°47.953'	10°21.427'	granulometria, metalli,

### 3.2.2 Confronto statistico e Validazione

In generale, i valori riferiti ai dati CIBM sono maggiori di quelli di ARPAT, anche se sulle varie sostanze i superamenti interessano spesso gli stessi campioni.

L'arsenico è la sostanza che presenta il maggior numero di superamenti, seguita da nichel e cromo. Per arsenico e cromo totale sia i dati ARPAT che quelli CIBM presentano superamenti sia dello SQA-MA, che delle CSC<sup>10</sup> riferite alla colonna A e B. Anche il nichel presenta superamenti dello SQA-MA, che della CSC riferita alla colonna A sia per i dati ARPAT che CIBM, mentre la CSC di colonna B è superata solo dal dato CIBM.

<sup>10</sup> CSC = Concentrazione Soglia di Contaminazione (D.Lgs 152/06)

Cadmio, Piombo e Cromo VI non superano mai lo SQA-MA nei dati ARPAT e in un singolo caso nei dati CIBM. Analogamente il mercurio non mostra mai superamenti.

Il confronto dei dati ARPAT con quelli CIBM ha evidenziato alcune sensibili differenze, pur considerando che si tratta non di due aliquote di uno stesso campione, ma di prelievi nello stesso luogo ripetuti a distanza di tempo:

- i dati CIBM sui pesticidi sono spesso superiori alle CSC mentre i dati ARPAT sono costantemente entro la norma;
- scostamenti eccessivi sia percentuali che assoluti per Cr e Ni;
- differenze molto contenute per Cd, Hg e Pb, e più importanti per As benché non statisticamente significative;

Per quanto riguarda nichel e cromo, va considerato che entrambi questi metalli derivano da minerali particolarmente resistenti (come cromiti e pirosseni) e che differenti tempi e modi di attacco della fase solida possono condurre, come noto, a valori distanti.

Per i “Pesticidi organo clorurati” le forti differenze sembrano determinate dal metodo di quantificazione utilizzato da CIBM che è, nonostante lo stadio di purificazione applicato, privo di una fase di conferma dell’identità dell’analita bersaglio e può essere soggetto ad interferenze ad opera della matrice.

La metodica applicata da ARPAT è altamente specifica e comporta un basso rischio di false positività, impiegando una rivelazione degli analiti basata su una rivelazione MS-MS (gascromatografia ad alta risoluzione con triplo quadrupolo) identificando gli stessi con una transizione di quantificazione (esempio: DDT 235 m/z a 165 m/z) e una seconda transizione di qualificazione (esempio: DDT 235 m/z a 199 m/z).

Inoltre l’utilizzo di materiali di riferimento isotopicamente marcati (13C6 Aldrin, 13C6 Lindane, DDD-D8 ring e 13C6 HCB) consente una valutazione continua dei recuperi (attestati nel range di accettabilità riportati nella DECISIONE 657/2002) e della risposta strumentale.

Dal punto di vista dell’analisi del dato si fa presente che, storicamente, ARPAT ha ottenuto concentrazioni di DDT simili a quelli ottenuti da CIBM solo su fanghi di dragaggio portuali e fluviali provenienti dalla provincia di Massa Carrara (anno 2010) e mai su arenili.<sup>[MSOffice3]</sup>

Inoltre i dati riportati da CIBM mostrano una quasi totale prevalenza del DDT a scapito delle forme degradate (DDE, DDD), come se fosse un inquinamento recente che, per una sostanza bandita da decenni, risulta poco probabile.

I dati ARPAT mostrando invece una sostanziale equipartizione tra DDE e DDT ed in alcuni casi l’esclusiva presenza di DDE, risultano in linea con un inquinamento “storico” nel quale la sostanza attiva (DDT) ha subito il naturale processo di degradazione a metabolita (DDE).

Quindi, considerando che la contaminazione da pesticidi organo-clorurati non è stata rilevata dai dati ARPAT, le situazioni di anomalie da metalli negli arenili toscani segnalate dallo studio CIBM trovano conferma, seppur con qualche differenza nelle concentrazioni, nella maggior parte dei casi:

- l’arsenico risulta presente, in concentrazioni superiori agli SQA e, in molti casi, anche alla CSC di colonna A, in 9 spiagge comprese tra Mazzanta (Rosignano M.) e la foce del fiume Albegna (Orbetello) e nelle 3 dell’Isola d’Elba, corrispondenti, rispettivamente, al 75% ed al 100% di quelle risultate dai dati CIBM, confermando, tra l’altro, anche un livello molto elevato (superiore a colonna B) per la stessa “spiaggia reale” di Porto Azzurro;
- considerazioni analoghe valgono anche per Cr e Ni, che evidenziano in tutti i casi concentrazioni elevate nelle spiagge di Marina di Carrara e Marina di Massa, tra la

Mazzanta e Marina di Cecina (per questa spiaggia, nei dati CIBM si arriva a concentrazioni superiori a colonna B per entrambi i metalli, mentre in quelli ARPAT si supera “solo” la colonna A, ma con i valori assoluti più elevati) e nelle 2 di Porto Azzurro e Portoferraio; in altri arenili, soprattutto nel litorale compreso tra San Vincenzo e Marina di Alberese (Grosseto) si hanno valori superiori a SQA, soprattutto per Ni, in 3 casi su 5 coincidenti per entrambi i set di dati;

- il cadmio, che non aveva presentato criticità nei prelievi CIBM, con la sola eccezione di 1 dato anomalo (>SQA) nella “spiaggia reale” di Porto Azzurro, nei dati ARPAT appaiono altri 5 superamenti di SQA negli arenili di Cecina, Castiglione della Pescaia (2), alla foce dell’Albegna ed a Portoferraio;
- per mercurio e piombo non risultano concentrazioni significative in nessuno degli arenili controllati da CIBM e da ARPAT, con la sola eccezione (CIBM) di 1 superamento di SQA per Pb nella “spiaggia reale” di Porto Azzurro.

In generale, quindi, le situazioni più critiche per il contenuto di metalli nelle sabbie interessano la parte meridionale (da Rosignano in poi) del litorale toscano e dell’Isola d’Elba e la “Spiaggia reale” di Porto Azzurro si conferma come quella a più elevata criticità (As >colonna B, Cd >SQA, Cr e Ni > colonna A).

Queste situazioni hanno probabilmente una preponderanza di fattori di arricchimento naturale, come si vedrà in seguito, per cui potrebbero essere ridimensionate a fronte di Valori di fondo diversi dai limiti tabellari (SQA e CSC), ma, visto l’utilizzo da parte della popolazione e dei turisti, devono essere valutate con molta attenzione e cautela.

Valori di fondo nelle acque e nei sedimenti marini della Toscana –  
Raccolta dati ed elaborazioni preliminari

Tabella 9 - dati CIBM (2010) sui 23 siti selezionati

Pro v.	Siti di deposizione (spiagge)		Frazione Granulometrica			Umidità (%)	Metalli (mg/kg s.s.) - DATI CIBM						Pesticidi organoclorurati (mg/kg s.s.) - DATI CIBM								
	Comune	Litorale /Spiaggia /Area	<0,063 mm	2-0,063 mm	>2 mm		As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Cr VI	Aldrin	Dieldrin	α-esacloro cicloesano	β-esacloro cicloesano	γ-esacloro cicloesano	DDE	DDD	DDT
MS	CARRARA	T. Parmignola - Porto M. di Carrara	0.70	99.30	0.00	4.82	5.1	0.02	149	0.01	121.09	4.1		0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	MASSA	Porto M. di Carrara - T. Versilia	2.30	97.70	0.00	11.14	6.9	0.03	136	0.01	113.9	4.9		0.0001	0.0031	0.0020	0.0056	0.0025	0.0001	0.0001	0.0021
PI	SAN GIULIANO T.	Fiume Serchio - Bocca d'Arno	1.10	98.90	0.00	5.68	5.2	0.02	28	0.00	23.8	5.3		0.0001	0.0029	0.0048	0.0018	0.0025	0.0069	0.0051	0.0166
	PISA	Fiume Serchio - Bocca d'Arno	0.30	99.70	0.00	4.74	6.5	0.02	60	0.01	25.8	5.3		0.0001	0.0120	0.0037	0.0053	0.0001	0.0019	0.0037	0.0072
		Marina di Pisa - Tirrenia	0.30	99.70	0.00	4.72	8.7	0.03	27	0.00	21.9	6.1		0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
		Calambrone	8.80	91.20	0.00	11.66	10.5	0.02	38	0.01	27.8	6.4		0.0001	0.0065	0.0001	0.0001	0.0033	0.0007	0.0001	0.0415
LI	ROSIGNANO MARITTIMO	Vada (Pietrabanca – Pontile)	0.00	100.00	0.00	18.66	4.6	0.09	34	0.12	19.3	2.9		0.0001	0.0296	0.0044	0.0074	0.0026	0.0001	0.0001	0.0056
		Mazzanta (Pontile - Fosso Mozzo)	7.60	91.10	1.30	19.16	16.4	0.08	277	0.07	178.7	6.3		0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	CECINA	Fosso Mozzo - Fiume Cecina	0.50	83.50	16.00	19.67	22.2	0.04	706	0.09	365.9	7.2		0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
		M. di Cecina (F. Cecina - T. Cecinella)	1.20	86.80	12.00	9.53	17.7	0.07	1307	0.02	511.9	9.1		0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
SAN VINCENZO	S. Vincenzo (Rimigliano)	1.80	96.90	1.30	11.63	41.1	0.03	129	0.01	47.8	7.1		0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	
PIOMBINO	Golfo di Baratti	1.40	97.90	0.80	4.92	30.4	0.00	40	0.03	27.1	18.6		0.0001	0.0040	0.0048	0.0213	0.0085	0.0001	0.0007	0.0055	
	Piombino (T.del sale - Sterpaia)	2.30	92.40	5.30	14.76	31.0	0.02	15	0.01	11.0	5.2		0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	
GR	FOLLONICA	Follonica (Pratoranieri - Pontile N. Solmine)	2.30	97.70	0.00	17.27	31.8	0.03	18	0.05	12.3	15.9		0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	CASTIGLIONE DELLA PESCAIA	Fosso Alma - Punta Ala	2.30	97.70	0.00	8.75	25.0	0.02	26	0.01	27.5	3.6		0.0001	0.0086	0.0001	0.0001	0.0045	0.0001	0.0016	0.0032
		Castiglione P. (Rocchette - Fosso Tonfone)	0.90	99.10	0.00	14.36	26.4	0.06	56	0.01	31.7	6.9		0.0001	0.0215	0.0001	0.0012	0.0470	0.0001	0.0001	0.0020
		Castiglione P. (Fosso Tonfone - Porto)	1.00	99.00	0.00	19.48	22.0	0.04	30	0.01	30.5	6.3		0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	GROSSETO	Marina di Grosseto	0.50	99.50	0.00	8.28	8.7	0.03	30	0.01	30.3	6.5		0.0001	0.0004	0.0074	0.0036	0.0049	0.0028	0.0001	0.0071
		Marina di Alberese (Foce Ombrone)	2.10	97.90	0.00	7.42	14.0	0.04	33	0.01	33.2	8.4		0.0001	0.0016	0.0017	0.0079	0.0009	0.0001	0.0033	0.0001
ORBETELLO	Foce Albegna	3.30	96.70	0.00	14.42	20.8	0.07	18	0.03	24.0	6.7		0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	
Elba	CAPOLIVERI	Lacona	1.50	77.90	20.60	5.03	73.3	0.02	28	0.00	27.9	7.8		0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	PORTO AZZURRO	Spiaggia Reale	0.80	37.30	61.90	4.66	219.0	0.41	431	0.01	338.9	47.3		0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	PORTOFERRAIO	Magazzini	1.10	42.40	56.50	11.42	26.8	0.03	124	0.01	75.5	16.1		0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
DM 56/09 - SQA-MA							12.0	0.3	50	0.3	30	30		0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0018	0.0008	0.001
DLgs 152/06 - col A							20.0	2	150	1	120	100		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
DLgs 152/06 - Col B							50.0	15	800	5	500	1000		0.1	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.1	0.1

Valori di fondo nelle acque e nei sedimenti marini della Toscana –  
Raccolta dati ed elaborazioni preliminari

Tabella 10 - dati ARPAT (2014) su 23 siti selezionati tra gli arenili indagati nello studio CIBM

P. prov.	Siti di deposizione (spiagge)		Frazione Granulometrica			Umidità (%)	Metalli (mg/kg s.s.) - DATI ARPAT						Pesticidi organoclorurati (mg/kg s.s.) - DATI ARPAT								
	Comune	Litorale /Spiaggia /Area	<0,063 mm	2-0,063 mm	>2 mm		As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Cr VI	Aldrin	Dieldrin	α-esacloro cicloesano	β-esacloro cicloesano	γ-esacloro cicloesano	DDE	DDD	DDT
MS	CARRARA	T. Parmignola - Porto M. di Carrara	0.70	99.30	0.00	4.82	7.0	0.30	313	<0.1	85.0	7.0	0.05								
	MASSA	Porto M. di Carrara - T. Versilia	2.30	97.70	0.00	11.14	7.0	0.20	77	<0.1	70.0	6.6		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0002	0.0001	0.0002
PI	SAN GIULIANO T.	Fiume Serchio - Bocca d'Arno	1.10	98.90	0.00	5.68	5.3	0.10	68	<0.1	21.0	5.8		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0002	0.0001	0.0002
	PISA	Fiume Serchio - Bocca d'Arno	0.30	99.70	0.00	4.74	3.9	0.10	18	<0.1	18.0	4.3		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0002
		Marina di Pisa - Tirrenia	0.30	99.70	0.00	4.72	6.0	0.10	25	<0.1	21.0	6.1		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0002	<0.0001	0.0002
	Calambrone		8.80	91.20	0.00	11.66	7.6	0.10	27	<0.1	25.0	6.8		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0002	<0.0001	0.0002
LI	ROSIGNANO MARITTIMO	Vada (Pietrabianca – Pontile)	0.00	100.00	0.00	18.66	4.2	0.30	43	<0.1	6.9	6.8		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0001	<0.0001	0.0002
		Mazzanta (Pontile - Fosso Mozzo)	7.60	91.10	1.30	19.16	17.0	0.30	338	<0.1	135.0	5.9	0.05	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0001	<0.0001	0.0002
	CECINA	Fosso Mozzo - Fiume Cecina	0.50	83.50	16.00	19.67	9.9	0.30	560	<0.1	230.0	8.1	0.10								
	SAN VINCENZO	M. di Cecina (F. Cecina - T. Cecinella)	1.20	86.80	12.00	9.53	20.0	0.40	650	<0.1	319.0	9.8	0.10								
		S. Vincenzo (Rimigliano)	1.80	96.90	1.30	11.63	37.0	0.20	91	<0.1	59.0	5.8	0.05								
	PIOMBINO	Golfo di Baratti	1.40	97.90	0.80	4.92	33.0	0.20	34	<0.1	32.0	14.0		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0001	0.0002
		Piombino (T.del sale - Stepaia)	2.30	92.40	5.30	14.76	11.0	0.10	11	<0.1	7.4	2.8									
GR	FOLLONICA	Follonica (Pratoranieri - Pontile N. Solmine)	2.30	97.70	0.00	17.27	18.0	0.10	12	<0.1	10.0	10.0									
	CASTIGLIONE DELLA PESCAIA	Fosso Alma - Punta Ala	2.30	97.70	0.00	8.75	28.0	0.30	23	<0.1	23.0	3.6		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0002	<0.0001	0.0002
		Castiglione P. (Rocchette - Fosso Tonfone)	0.90	99.10	0.00	14.36	26.0	0.50	36	<0.1	31.0	7.4		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0001	<0.0001	0.0002
		Castiglione P. (Fosso Tonfone - Porto)	1.00	99.00	0.00	19.48	21.0	0.40	28	<0.1	29.0	6.4									
	GROSSETO	Marina di Grosseto	0.50	99.50	0.00	8.28	8.7	0.20	30	<0.1	27.0	5.9		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0001	<0.0001	0.0002
Marina di Alberese (Foce Ombrone)		2.10	97.90	0.00	7.42	11.0	0.20	30	<0.1	31.0	6.6		<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0001	<0.0001	0.0002	
ORBETELLO	Foce Albegna	3.30	96.70	0.00	14.42	21.0	0.50	20	<0.1	24.0	6.0										
Elba	CAPOLIVERI	Lacona	1.50	77.90	20.60	5.03	16.0	0.10	13	<0.1	9.6	5.6									
	PORTO AZZURRO	Spiaggia Reale	0.80	37.30	61.90	4.66	98.0	1.10	151	<0.1	176.0	11.0	0.05								
	PORTOFERRAIO	Magazzini	1.10	42.40	56.50	11.42	26.0	0.40	77	<0.1	57.0	18.0									
DM 56/09 - SQA-MA							12.0	0.3	50	0.3	30	30		0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0018	0.0008	0.001
DLgs 152/06 - col A							20.0	2	150	1	120	100		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
DLgs 152/06 - Col B							50.0	15	800	5	500	1000		0.1	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.1	0.1

## 4 CARATTERIZZAZIONE DELLA COSTA E BACINI DI RIFERIMENTO

Quest'approfondimento è stato condotto indagando e ricostruendo le fonti naturali di metalli all'interno del territorio regionale connesse alla minerogenesi dei metalli e a particolari condizioni geologico/geochimiche rappresentate dalle manifestazioni geotermiche ed idrotermali. Alla ricostruzione delle potenziali fonti ha fatto seguito quella della provenienza petrografica delle sabbie litorali al cui riguardo esistono fonti e riferimenti bibliografici sufficienti. Infine è stata considerata la suddivisione della costa in unità omogenee su base morfologica e sedimentologica.

### 4.1 Potenziali fonti naturali di metalli

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

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

I giacimenti metalliferi (Tanelli, 1983), in particolare, sono stati creati da tre principali cicli metallogenici:

#### - Ciclo del medio Triassico

Molte mineralizzazioni si trovano nel nucleo metamorfico apuano e nell'unità Massa-Punta Bianca con corpi minerari stratiforme o strata-bound. Sono dati da pirite, solfuri polimetallici, ossidi-Fe, fluorite, barite contenute in uno specifico orizzonte metallifero sottostante la formazione carbonatica dei Grezzoni. L'orizzonte è composto di quarziti, filliti a sericite-albite o tormaliniche, scisti porfirici e lenti dolomitiche del tardo Ladinico-Carniano che rappresentano un episodio trasgressivo sopra il basamento. Numerosi depositi sono associati alle filliti tormaliniche, esempi sono: Bottino di Seravezza, M. Ornato, S.Barbara, M.Tambura, Argentiera, Gallena, Valdicastello-Pollone. Le paragenesi sono: galena argentifera, sfalerite, calcopirite, Cu, Ag, Bi abbondanti, solfosali, e talvolta pirite e fluorite. Altri depositi si trovano al tetto dell'orizzonte metallifero sotto la Formazione dei Grezzoni e contengono pirite, barite, magnetite, ematite, minore siderite, rari solfosali e tracce di V e W. Alcuni esempi sono: Buca della Vena, Monte Arsiccio, Canale della Radice, Fornovolasco.

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

#### - Ciclo del Giurassico (Ofioliti)

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

- Ciclo del tardo Miocene-Pleistocene (tardo Alpino)

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

#### 4.1.1 Solfuri polimetallici

Ampi depositi di pirite associati a solfuri polimetallici in giacimenti a skarn prossimi a domi granitici sono presenti a Campiglia Marittima, Valle del Temperino, Valle S. Silvestro con mineralizzazioni a vene e noduli di pirite con pirrotina, magnetite. Nella miniera di Niccioleta vi sono differenti corpi di pirite con minore magnetite e solfuri di Zn, Pb, Cu, Sb ospitati nelle lenti anidritiche del Calcare Cavernoso. Simili sono le situazioni di Gavorrano – Rigoleccio – Ravi – Montecatini - Valmaggione, Boccheggiano, Campiano e Isola del Giglio, Monte Argentario.

Le mineralizzazioni a solfuri polimetallici di Boccheggiano e quelle a pirite e solfuri argentiferi di Fenice Capanne – Accesa - Serrabottini sono ospitate in vene chilometriche di direzione appenninica che attraversano le Filladi di Boccheggiano e il Calcare Cavernoso.

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

- giacimenti a pirite ( $\text{FeS}_2$ ) presenti nelle Colline Metallifere (Campiano, Niccioleta), a essi sono associati minerali secondari quali solfuri come sfalerite ( $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), calcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ) pirrotina ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) e ossidi di ferro come la magnetite;
- adunamenti polimetallici presenti sia sulle colline metallifere che nell'area di Campiglia. Si tratta di solfuri a Cu-Pb-Zn, le paragenesi predominanti sono sfalerite-galena-calcopirite-pirite. Le mineralizzazioni della zona di Gavorrano riguardano gli elementi Pb, Sn, Fe, Zn, Ag, in quella di Civitella Paganico Sb ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Antimonite), Pb e Cu.

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

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

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

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

#### 4.1.2 Mercurio e Antimonio

I giacimenti minerali di Hg ed Sb della Toscana meridionale, sono ben noti e nel passato hanno portato l'Italia al secondo posto come produttore mondiale di mercurio ed al primo come antimonio (Klemm e Neumann, 1984). Si tratta di manifestazioni recenti associate al termalismo e alle manifestazioni gassose (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>).

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

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

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

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

#### 4.1.3 Arsenico

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

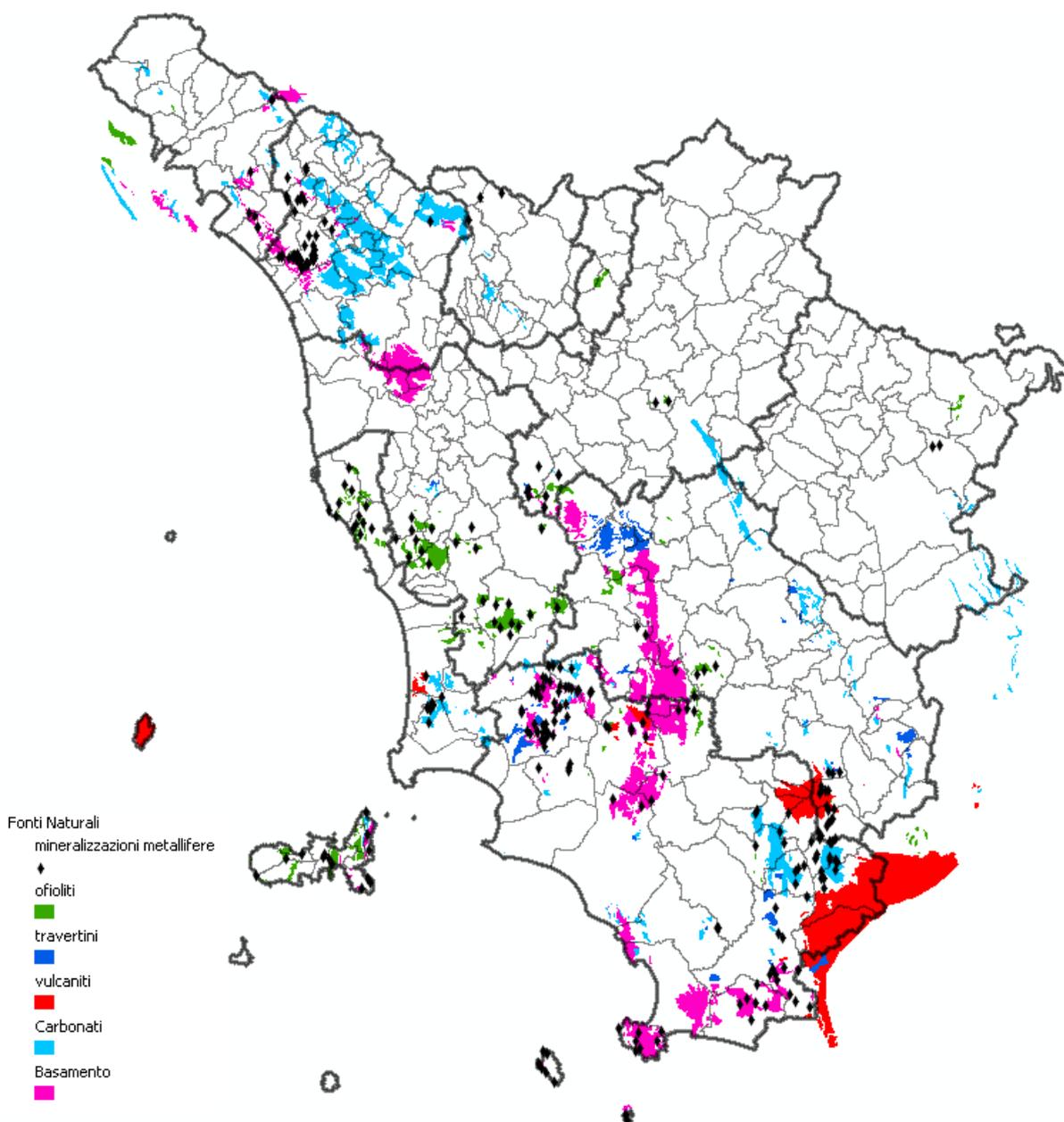
Nella Piana di Scarlino, in particolare, è noto un diffuso inquinamento da arsenico la cui origine è data da una combinazione di fattori naturali e antropici che ha determinato, in alcune località, accumuli di arsenico nei suoli fino a concentrazioni di 1000 mg/kg. Le cause che hanno originato questo inquinamento sono state attribuite sia alle alluvioni del Fiume Pecora, ricco di sali di arsenico insolubili depositati ed inglobati nei sedimenti argillosi, sia alle attività industriali per la lavorazione della pirite ed alle attività paleoindustriali. La concentrazione di As nei suoli della zona mediana della Piana di Scarlino è compresa tra i 20 mg/kg e i 50 mg/kg. L'arsenico essendo un elemento calcofilo presenta associazione con i solfuri, il minerale principale è l'arsenopirite (FeAsS), secondariamente l'orpimento (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) ed il realgar (AsS). Si può trovare in moltissimi minerali complessi e presente come impurità nelle varie forme di solfuri di ferro come pirite, marcasite e pirottina.

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

#### 4.1.4 Ofioliti

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

Figura 8 - mappa regionale delle fonti naturali di metalli



#### **4.1.5 Vulcaniti**

I numerosi corpi magmatici intrusivi ed effusivi, che fanno parte della Provincia Magmatica Toscana hanno rivestito un ruolo determinante per la genesi delle mineralizzazioni e la formazione dei fluidi geotermici. Il Monte Amiata ha un attività databile fra i 300 e i 180 mila anni fa mentre a Larderello i fluidi geotermici si originano da una struttura magmatica, ancora in raffreddamento, intrusa a bassa profondità nella crosta dall'età di 3,8 Ma. Manifestazioni di magmatismo effusivo, oltre a Capraia e Amiata, si trovano a Radicofani, la Tolfa, Torre Alfina, Roccastrada e San Vincenzo.

#### **4.1.6 Zone geotermiche**

Le manifestazioni geotermiche presenti nelle province di Pisa, Siena e Grosseto sono indotte dalla circolazione convettiva idrotermale generata dal raffreddamento di domi granitoidi intrusi in profondità. I circuiti convettivi coinvolgono le acque meteoriche che si infiltrano più in profondità riscaldandole e determinando la loro risalita insieme a vapore e gas in un fluido geotermico contenente acido borico e vari elementi. Il "reservoir" è rappresentato dalle evaporiti triassiche ricoperte da litotipi impermeabili. Zone tipo sono Larderello e M. Amiata. Le mineralizzazioni e i giacimenti metallici toscani sono in gran parte associati a manifestazioni idrotermali e per questo sono da attendersi marcate anomalie di elementi in traccia che sono mobilizzati dai meccanismi idrotermali rintracciabili nelle acque, nei sedimenti e nei suoli. Come scritto le anomalie dell'As sono associate a tutte le mineralizzazioni idrotermali. Insieme allo zolfo, Hg e As sono metalli presenti nei fluidi geotermici. Nelle zone di Bagnore e Piancastagnaio come fondo geochimico per il suolo sono indicati Sb=0.6 (max=20) e Hg=0.02-0.15 (max=11); per i sedimenti fluviali il fondo regionale per la Toscana sud Hg=0.21 con un range 0.2-0.3 e As=7 fino a 13 nei sedimenti argillosi.

#### **4.1.7 Travertini**

Il travertino è una roccia sedimentaria di tipo chimico costituita principalmente da carbonato di calcio che si forma da acque termali sovra sature in CaCO<sub>3</sub>. La risalita rapida dalle profondità che avviene lungo discontinuità tettoniche favorisce il degassamento della CO<sub>2</sub>, che si riequilibria con la pressione atmosferica, determinando la precipitazione del carbonato di calcio e formazione del travertino. Tali depositi sono inclusi tra le fonti naturali in quanto indicatori di fenomeni idrotermali.

## 4.2 Principali anomalie positive naturali e non

### 4.2.1 Studio sui sedimenti attuali della piattaforma costiera toscana

Le principali anomalie naturali positive di metalli segnalate in bibliografia (Leoni *et al.*, 1993) evidenziano casi di anomalie naturali e altri interpretati come di origine antropogenica. Lo studio che ha preso in considerazione i sedimenti del tratto di piattaforma continentale toscana che si estende dalla foce del fiume Magra al promontorio dell'Argentario ha suddiviso l'area marina in tre bacini principali (A, B, C), separati dai rilievi sottomarini delle secche della Meloria e della piattaforma elbana, che corrispondono, a unità abbastanza distinte sia dal punto di vista morfologico che geografico.

Nel citato studio, tra i metalli di interesse per questo studio (As, Ni, Cr tot., Cd, Pb e Hg) si evidenziano le seguenti anomalie interpretate come di origine non naturale.

- Nichel

Anomalia a nichel associata a valori elevati di cobalto, rame e zinco sono presenti nella zona del Cinquale e Frigido in Versilia, interpretato in parte come probabile apporto da drift dal F. Magra per disfacimento di rocce ofiolitiche. L'associazione al nichel, oltre che del cromo, anche di altri elementi quali piombo e rame, presenti in sedimenti fini, fa pensare anche a una probabile origine antropogenica dovuta agli apporti dei due corsi d'acqua che drenano le zone industriali di Massa e Carrara. Anomalie positive di nichel sono presenti nel litorale a sud di Livorno sino a Piombino e sono associate al locale affioramento di ofioliti.

- Piombo

Contenuti anomali di piombo sono presenti alle foci dei corsi d'acqua Frigido, Cinquale, Serchio e Arno; la densità degli insediamenti produttivi presenti nei bacini di questi corsi d'acqua e l'arricchimento dei metalli nelle parti più superficiali delle carote analizzate fanno interpretare l'origine come antropogenica.

Anomalia a piombo e arsenico è indicata a largo di Livorno associata a zinco, rame, cobalto e vanadio; analoghe anomalie riferite a piombo e arsenico con associati rame e zinco sono presenti a Piombino e, in forma più ridotta, a Massa-Carrara.

Anomalia a piombo e arsenico nell'area antistante Populonia associata a valori anomali di rame, zinco, e vanadio connessa al polo siderurgico di Piombino.

- Arsenico

L'anomalia positiva ad arsenico è ampiamente diffusa nella piattaforma costiera toscana, dalla Versilia all'Argentario per una fascia ampia tanto da includere parte dell'arcipelago; fanno eccezione le zone a rapida sedimentazione più grossolana prossime alle foci dei principali corsi d'acqua. L'origine è interpretata come da sorgenti multiple o diffuse, la distribuzione verticale del metallo evidenziata dalle carote ne indica l'origine antropogenica; i massimi sono evidenti nelle aree di Livorno e a nord di Piombino.

- Cromo

La principale anomalia, interpretata come in prevalenza di origine antropica, interessa tutta la fascia costiera da Gorgona a Nord fino alla Liguria; sono escluse le zone antistanti le foci di Serchio e Arno.

Una anomalia associata al trasporto di sedimenti ofiolitici del F. Cecina, e quindi naturale, è a sud della foce del corso d'acqua.

- Altre anomalie riferite a metalli non oggetto dello studio

Il bario mostra anomalie interpretate come naturali e limitate nella zona di Baratti-Populonia e alle foci del F.Cecina e del F. Cornia.

Altre anomalie di origine antropogenica sono:

- cobalto nella piattaforma di Montecristo
- vanadio nella zona antistante il polo industriale di Livorno (dalle Secche della Meloria a Gorgona), di Baratti-Populonia e di Montecristo;
- rame tra Livorno e Piombino (nella zona del bacino del F. Cecina l'origine è anche naturale per affioramenti ofiolitici);
- zinco nelle zone limitrofe ai poli industriali di Livorno e Piombino.

Tabella 11 - *principali anomalie naturali positive di metalli (da Leoni et al., 1993)*

Metallo	area	background	FA
Nichel	A	163	1.1
	B	165	1.7-4.1
	C	108	-
Piombo	A*	46	2.0-5.9
	B*	59	2.4-3.0
	C*	57	1.6-2.1
Zinco	A*	161	1.2-2.1
	B*	178	1.8-2.0
	C*	182	1.4
Arsenico	A*	29	3.6-18.6
	B*	18	1.2-1.8
	C*	20	2.2-4.0
Cromo	A*	289	1.1-1.6
	B	246	3.1
	C	207	-

Legenda:

- A= bacino nord dal confine regionale fino a Livorno all'altezza delle Secche della Meloria;
- B= bacino centro, dalle Secche della Meloria a Piombino;
- C= bacino sud, da Piombino al confine regionale meridionale.
- Background= valori del contenuto medio in ppm (background naturale); i dati normalizzati e riferiti al 100% di frazione fillosilicatica sono indicati con asterisco (\*)
- FA= *fattore di arricchimento*, cioè rapporto tra valore medio della sostanza nel sedimento inquinato e in quello non inquinato valutabile in relazione alla presenza di sedimenti pelitici, utilizzato per stimare l'arricchimento imputabile al contributo antropico

#### 4.2.2 Sedimenti dell'area di foce del fiume Cecina

Nel 2006 (ARPAT-ICRAM, 2006) è stato condotto uno studio sui sedimenti dell'area della foce del Cecina ai fini della movimentazione e ripristino di tratti di litorale concentrato. Lo studio si è concentrato sull'anomalia geochimica di cromo e nichel che aveva reso problematica la gestione dei sedimenti. Le indagini sono consistite in analisi fisiche (granulometriche e colorimetriche), chimiche (condotte sia con mineralizzazione totale sia con attacco in HNO<sub>3</sub>), mineralogiche-petrografiche al microscopio ottico, ecotossicologiche e di bioaccumulo.

Lo studio petrografico ha reso evidente la presenza di diffuse paragenesi mineralogiche, in particolare la presenza dello spinello cromifero, attribuibili alle rocce ultrafemiche dei massicci ofiolitici affioranti nel bacino del Cecina. Gli autori hanno osservato, inoltre, come il confronto delle sensibili differenze nei risultati analitici dei due metalli, ottenute dalle due diverse modalità di attacco, oltre a confermare la presenza di questi metalli nel minerale spinello, particolarmente resistente, presume dinamiche di rilascio dei due metalli nell'ambiente estremamente lente.

I valori di riferimento espressi come media + 2σ forniti per le due diverse metodiche di attacco e frazioni granulometriche estreme (pelite < 25% e pelite > 75%) sono stati i seguenti:

Tabella 12 – valori di riferimento per i sedimenti dell'area di foce del Fiume Cecina (da ARPAT-ICRAM, 2006)

Frazione granulometria	pelite < 25%		pelite > 75%	
	HNO <sub>3</sub>	totale	HNO <sub>3</sub>	totale
Nichel mg/Kg	129,19	762,22	368,95	532,21
Cromo mg/Kg	395,41	1140,26	333,17	794,03

#### 4.2.3 Determinazioni dei Valori di Fondo nei Siti di Interesse Nazionale

- Massa

Nel 2009 ARPAT ha condotto per conto del Ministero dell’Ambiente uno studio per la determinazione dei valori di fondo sui terreni e sulle sabbie litorali antistanti il Sito di Interesse Nazionale (SIN) di Massa Carrara.

Lo studio ha evidenziato la presenza di un valore di fondo naturale per il cromo piuttosto elevato, particolarmente sul litorale dove tale valore supera ampiamente la CSC di cui al D.Lgs. 152/2006 per i terreni ad uso residenziale. Valori di poco più elevati rispetto alle concentrazioni soglia si ottengono anche per il rame e lo zinco. Anche i valori del nichel, sebbene inferiori alla CSC, sono piuttosto elevati in confronto al range di valori medi sul territorio nazionale. Tutti gli altri metalli esaminati hanno mostrato valori nella norma. Per gli altri elementi (Cd, Hg, Pb e As) i valori del fondo naturale risultano sempre inferiori alle CSC con un generale prevalenza nei terreni rispetto alle sabbie, a conferma della maggiore affinità per la frazione fine.

Il valore elevato del Cromo è stato associato alle caratteristiche geologiche ed alla genesi del suolo su cui insiste il SIN, che risente degli apporti litologici delle alluvioni del Fiume Magra, caratterizzate da elevate percentuali di rocce ofiolitiche ricche di cromo.

L’ipotesi dell’origine naturale del cromo nei terreni e negli arenili del SIN di Massa Carrara è avvalorata dalla correlazione tra la presenza di Cromo e Nichel, che in natura si presentano in associazione mineralogica; inoltre l’analogia nella distribuzione dei valori all’interno e all’esterno del SIN, sembra escludere l’ipotesi di una contaminazione diffusa.

Anche la sostanziale omogeneità dei valori di concentrazione dei metalli nello strato superficiale e in quello più profondo depone a favore di una distribuzione naturale indipendente da significativi e puntuali apporti di origine antropica.

Tabella 13 – *determinazioni dei valori di fondo naturale nei terreni e sabbie litorali nel Sito di Interesse Nazionale di Massa Carrara*

Matrice	mg/kg					
	Cd	Hg	Ni	Pb	As	Cr
Terreni	0,83	0,36	85,5	75	7,1	<b>262</b>
Sabbie litorali	0,17	0,014	104	8,2	3,4	<b>407</b>

- Orbetello

Nel gennaio 2011 ISPRA ha prodotto la determinazione dei valori di fondo naturale nel Sito di bonifica di Interesse Nazionale di “Orbetello Area ex – Sitoco”.

Lo studio si è basato sull’analisi e datazione della sequenza sedimentaria ottenuta da quattro carote prelevate nelle due aree lagunari di levante e ponente. Le indagini radiometriche hanno così permesso di stimare tassi di sedimentazione variabili tra 0,28 e 0,43 cm/anno e un episodio distinto di arricchimento antropico delle concentrazioni dei metalli pesanti, segnatamente il mercurio, correlabile con l’inizio dell’attività mineraria condotta sul Monte Argentario risalente al 1873.

I valori di fondo naturale sono stati calcolati come  $media+2\sigma$  sugli orizzonti più profondi

Tabella 14 – *determinazioni dei valori di fondo naturale nei sedimenti lagunari nel Sito di Interesse Nazionale di Orbetello Area ex Sitoco*

mg/kg							
As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
<b>16</b>	0.2	<b>92</b>	35	<b>0.8</b>	<b>50</b>	17	96

### 4.3 Unità costiere omogenee

La definizione delle unità di costa omogenee su cui basare l'interpretazione dei dati analitici è avvenuta considerando gli aspetti fisiografici, sedimentologico-composizionali dal punto di vista petrografico. Tale discretizzazione della costa in unità principali e subunità dovrà permettere, nella fase conclusiva del lavoro, di procedere all'assegnazione motivata dei VFN individuati per ciascun'unità omogenea.

#### 4.3.1 Morfologia costiera e bacini emersi

La definizione della mappa morfologica delle coste regionali è il primo inquadramento generale. E' noto che i fattori esterni che influenzano la sedimentazione di piattaforma costiera sono connessi alla geologia e morfologia dei bacini di monte e dalla morfologia costiera.

Per la Toscana (AA.VV., 2006) su 442 km di litorali, 243 km sono coste alte e aree portuali, 199 km sono coste basse, 77 km sono i tratti in erosione e, in particolare, le spiagge in erosione sono il 38,7% del totale.

[MSOffice4]Le coste alte e rocciose (morfotipo a falesia) sono molto diffuse nella zona a Sud di Livorno (da Calafuria a Quercianella), nei promontori di Piombino, di Punta Ala e dell'Argentario, nel tratto tra Cala di Forno (Parco dell'Uccellina) e Talamone e nelle isole dell'Arcipelago Toscano (Capraia, Elba, Giglio, Gorgona e Montecristo).

Le coste basse sono a litorale dritto e brevi tratti a litorale stretto o di delta (foci dell'Arno e dell'Ombrone). Nel retrospiaggia in zone non antropizzate sussistono cordoni di duna talvolta soggetti a fenomeni erosivi.

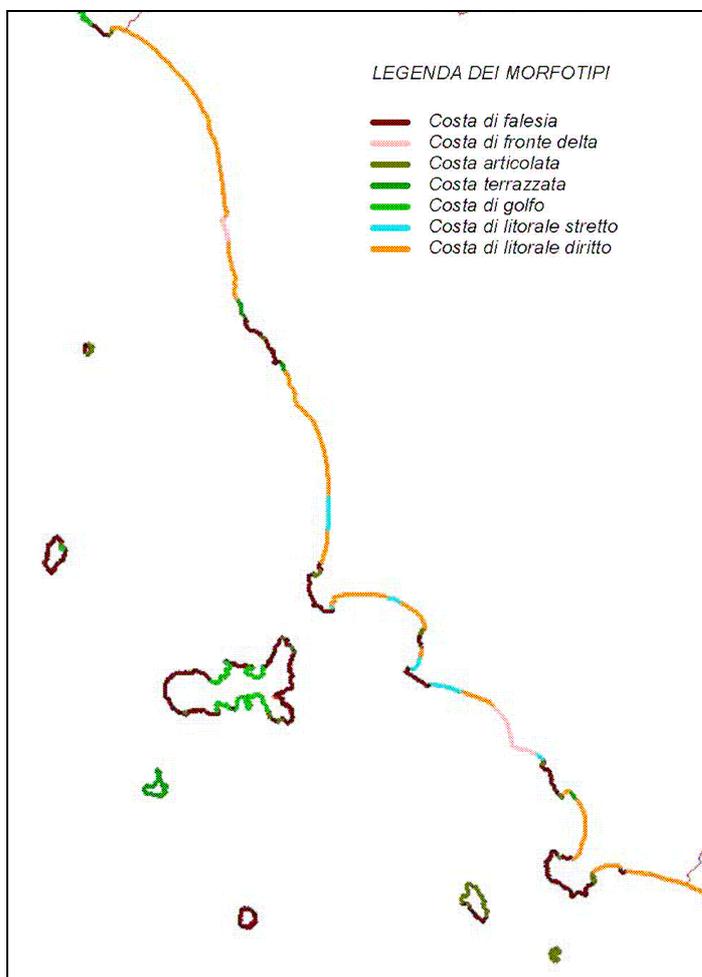
La pendenza del fondale marino per le coste basse nel tratto dalla battigia fino alla isobata 5m è circa dell'1%, mentre in presenza di coste alte la pendenza aumenta sino al 4% (Ferretti *et al.*, 2003). Cordoni e barre sottomarine sono presenti, in particolare, nella Toscana meridionale E in corrispondenza dell'Ombrone e del Serchio vi sono barre di foce fluviale.

Nella costa toscana il trasporto solido netto lungo riva è diretto principalmente verso Sud, esistono dei tratti in cui è verso Nord come alla foce dell'Arno fino a Forte dei Marmi, tra Vada e la foce del Cecina e tra Follonica e la foce dell'Ombrone. L'apporto solido è considerato grossolano per i fiumi Ombrone ed Arno e fine per gli altri corsi d'acqua.

I tratti critici in erosione sono:

- a Nord di Marina di Massa;
- a Nord dell'Arno;
- a Sud del Cecina;
- nelle coste basse tra S. Vincenzo e Punta Ala;
- in coincidenza con le foci di Ombrone e Bruna;
- a Nord della foce del torrente Chiarone.

Figura 9 – morfologia costiera della Toscana (da Ferretti et al., 2003)



#### 4.3.2 Unità costiere

Lo spazio costiero è delimitato in *zone* o *unità*. Nel caso delle *zone* s'intendono spazi costieri posti trasversocosta e delimitati su base fisiografica, biologica e/o socio-economica; la sommatoria delle zone costituisce una *fascia costiera*. Le *unità* sono spazi lungoriva riferiti a specifiche zone costiere.

Facendo riferimento al trasporto lungoriva possono essere prese in considerazione le seguenti tipologie di *unità di costa*: Province petrografiche (PP), Unità fisiografiche (UF), Celle litorali (CL). Queste tre unità di trasporto litorale sono concettualmente ben distinte, ma possono essere rilevati alcuni elementi di relazione tra di esse. Dalla bibliografia disponibile in materia si possono, infatti, ricostruire le seguenti relazioni:

- le unità fisiografiche in genere contengono più province petrografiche;
- la convergenza del trasporto litorale rappresenta un limite comune sia delle unità fisiografiche che delle province petrografiche;
- la divergenza del trasporto litorale rappresenta un limite tra unità fisiografiche, ma non tra province petrografiche.

- Province petrografiche (PP)

Sono definite sulla base di campionamenti sui litorali a scala nazionale con analisi granulometrica e petrografica in sezione sottile e forniscono informazioni sul trasporto sottocosta basandosi sui caratteri petrografici dei sedimenti. **Queste unità costiere sono rappresentate da tratti di spiaggia in cui i caratteri composizionali delle sabbie rimangono pressoché uniformi e costanti.** Tali tratti di spiaggia costituiscono delle unità naturali per distribuzione geografica e per origine dei sedimenti. L'uniformità composizionale delle sabbie è funzione di diversi fattori tra cui morfologia e litologia del bacino idrografico, il grado di erosione, il trasporto e l'ambiente deposizionale. L'identificazione delle province petrografiche implica il riconoscimento mineralogico/composizionale (firma composizionale) dei sedimenti naturali, aspetto importante per la qualificazione di base della matrice ambientale e di estrema importanza per i casi di ripascimento artificiale permettendo l'identificazione dei sedimenti nativi (sedimenti prodotti naturalmente e distribuiti localmente lungo costa dall'azione di trasferimento esercitata dal drift costiero).

Nota la composizione petrografica delle sabbie del litorale è possibile un confronto con i sedimenti fluviali per determinare i contributi che esercitano nella formazione delle spiagge.

In Toscana sono state identificate (Gandolfi e Paganelli, 1977 e 1984) 12 province petrografiche, così ordinate da Nord a Sud: massese, pisano-viareggina, di Calambrone, alto maremmana, campigliese, di Follonica, di Pian D'Alma, di Castiglione, di Grosseto, d'Albegna, di Feniglia, di Tarquinia (Tabella , Figura 12 e Figura 13).

- Unità fisiografiche

sono aree identificabili lungo la linea di costa sottese a uno o più corsi d'acqua che hanno un comportamento omogeneo in termini di bilancio sedimentario e in cui i materiali che formano la costa presentano movimenti confinati all'interno dell'unità stessa. La definizione si basa sul concetto di trasporto sottocosta in relazione a vettori di energia imposti dalla direzione degli agenti meteo-marini e dalla orientazione della linea di costa. Si può definire come un tratto continuo di costa in cui il trasporto sedimentario ha lo stesso verso. In periodi di forte mareggiata o eventi meteorologici estremi i confini delle unità possono variare.

Nella costa continentale della Toscana sono state individuate (Regione Toscana, 2004) 10 unità fisiografiche oltre ad 1 per le coste dell'Isola d'Elba (tabella15, figura 12 e 13): da Bocca di Magra allo Scolmatore del Fiume Arno (circa 65 km); da Rosignano Solvay a Torre Nuova (circa 43 km); golfo di Baratti (ca. 2 km); da Ponte d'Oro al Puntone di Scarlino (ca. 21 km); dal Fosso Alma a Punta Ala (ca. 5,5 km); da Punta delle Rocchette a Calarossa (ca. 31 km); golfo di Talamone (ca. 2 km); dal Fiume Osa a Santa Liberata (ca. 14 km); Tombolo della Feniglia (ca. 7 km); da Ansedonia a Bagni fino al Fiume Chiarone (ca. 13 km).

- Celle litorali

sono connesse al bilancio sedimentario costiero e definiscono un tratto costiero che forma un sistema chiuso in termini di dispersione trattiva dei sedimenti lungo costa senza scambi di sedimento con celle adiacenti. Si tratta di un segmento costiero delimitato da barriere fisiche naturali o antropiche insormontabili dalla deriva litorale e in questo si distinguono dall'unità fisiografica naturale (Pranzini, 1994).

Figura 10 – *Cella litorale del Golfo di Follonica*

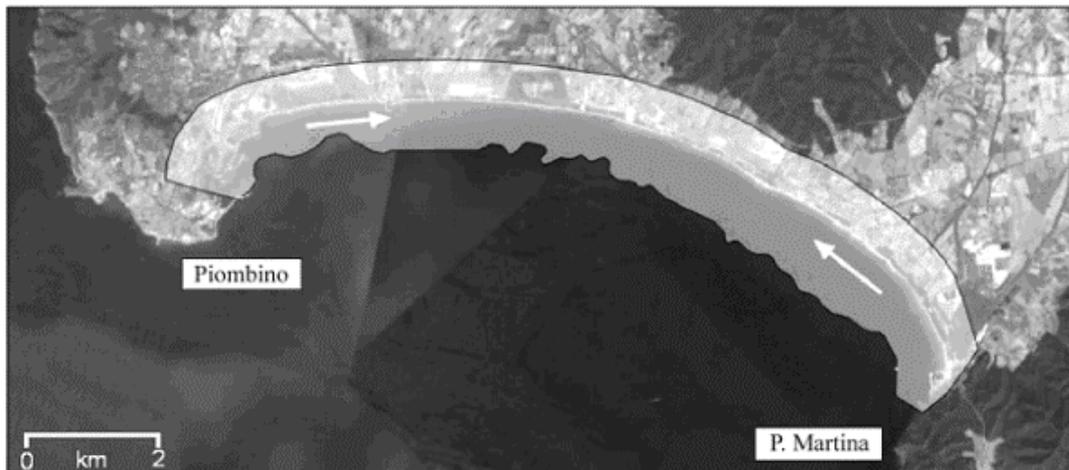
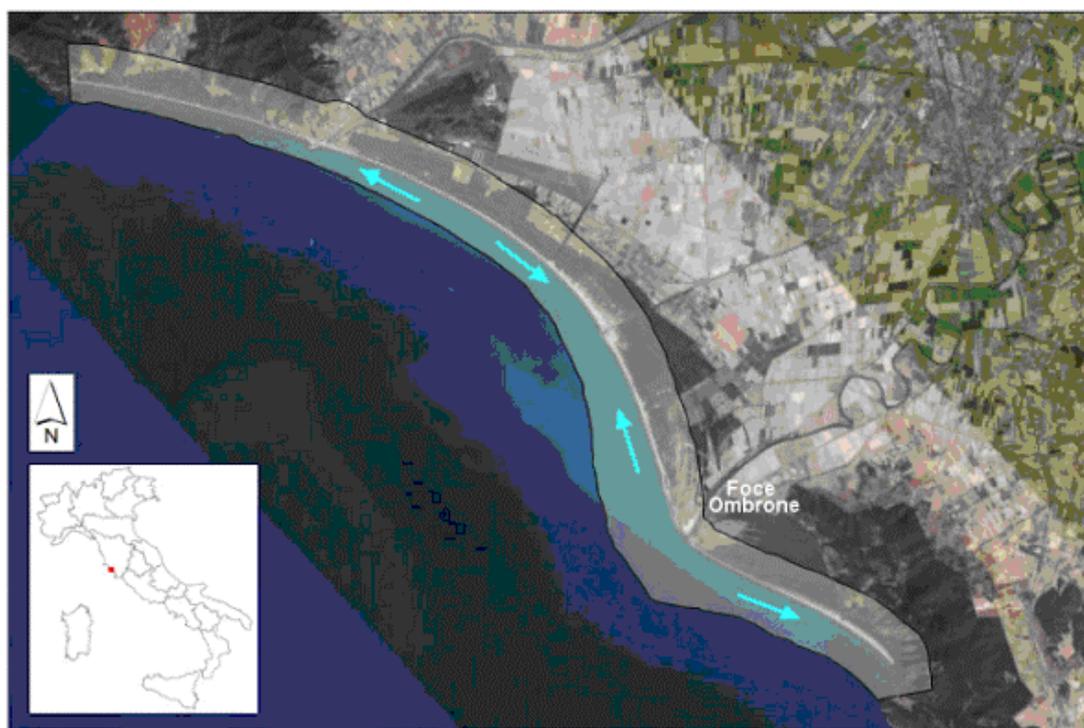


Figura 11 – *Cella litorale del Fiume Ombrone (Barsanti, Enea-Università di Parma)*



Sintetizzando in una stessa tabella le possibili suddivisioni costiere fin qui discusse e riferendole ai corpi idrici marino costieri (CIMC), stabiliti dalla DGRT 608/2015, si può notare come non vi sia piena coincidenza tra UF e CIMC: in genere le UF accorpano più CIMC (ad es. nella UF 1 sono compresi 4 corpi idrici dalla Costa della Versilia alla Costa livornese); in altri casi, UF distinte interessano brevi tratti di costa specifici inclusi in CIMC di maggior estensione (es. Baratti, Punta Ala, Talamone)

Tabella 15 – possibili suddivisioni costiere (Corpi idrici marino costieri, Unità Fisiografiche e Province petrografiche)

Corpi idrici marino costieri		Unità fisiografica			Province petrografiche sedimentarie (PPS)			Morfologia
nome	limiti	N°	limiti	Alimentazione	nome	descrizione	Drift	
1 Costa della Versilia	Da torrente Parmignola a Fosso dell'Abate	1	Da bocca di Magra a Livorno	F. Magra	Provincia Massese	sabbie di discreta maturità scarsa componente carbonatica associazione di minerali pesanti, frammenti abbondanti di ofioliti, arenarie e siltiti	verso sud	Pianura alluvionale costa bassa sabbiosa
2 Costa del Serchio	Da fosso dell'Abate a fiume. Morto			F. Serchio	Provincia Pisano-viareggina	sabbie di elevata maturità con associazione di minerali pesanti, abbondanti frammenti di rocce plutoniche e metamorfiche	verso nord	
3 Costa Pisana	da fiume Morto a Scolmatore Arno			F. Arno		verso sud fino alla Meloria		
4 Costa Livornese	Da Scolmatore Arno a Porto Cala Medici						Provincia di Calambrone	sabbie di maturità bassa, associazione di minerali pesanti e abbondanti frammenti di vulcaniti acide
5 Costa di Rosignano	da Porto Cala Medici al torrente. Tripesce						Verso nord e verso sud dall'altezza di Rosignano /Vada	Costa alta rocciosa
6 Costa di Cecina	Da torrente. Tripesce a Fossa Calda	2	Da Rosignano a Torre Nuova	Influenza a Nord di contributi antropici (Solvay); a Sud apporti del fiume Cecina e di corsi d'acqua locali	Provincia alto maremmana	scarsa maturità elevata componente carbonatica, associazione di minerali pesanti ed abbondanti frammenti di ofioliti	Verso sud (Localmente divergente dalla foce del Cecina)	Pianura alluvionale costa bassa sabbiosa
7 Costa di Piombino	da Fossa Calda a Porto Piombino	3	Golfo Baratti		Provincia Campigliese	sabbie di discreta maturità scarsa componente carbonatica associazione di minerali pesanti e abbondanti frammenti di vulcaniti acide e ofioliti	Verso nord (convergente all'altezza di S. Vincenzo)	Pocket beach
8 Costa di Follonica	Da Porto Piombino a fiume Pecora	4	Da Ponte d'Oro al Puntone		Provincia di Follonica	sabbie molto mature a scarsa componente carbonatica minerali pesanti e vulcaniti acide	Verso nord	Pocket beach

Valori di fondo nelle acque e nei sedimenti marini della Toscana –  
*Caratterizzazione della costa e bacini di riferimento*

Corpi idrici marino costieri		Unità fisiografica			Province petrografiche sedimentarie (PPS)			Morfologia
nome	limiti	N°	limiti	Alimentazione	nome	descrizione	Drift	
9 Costa di Punta Ala	Da fiume Pecora a fiume Bruna	5	Dal fiume Alma a Punt'Ala		Provincia di Pian D'Alma	abbie poco mature componente carbonatica abbondante associazione di minerali pesanti con frammenti di arenarie e siltiti	Verso nord	Pocket beach
		6	Da Punta delle Rocchette a Cala Rossa		Provincia di Castiglione	sabbie ad elevata componente carbonatica, minerali pesanti e frammenti di arenarie e siltiti	Verso sud dalle Rocchette e verso nord dall'Uccellina (convergenza verso Ombrone)	
10 Costa dell'Ombrone	Da fiume Bruna a Collelungo				Fiume Ombrone	Provincia di Grosseto	sabbie ad elevata componente carbonatica, minerali pesanti e frammenti di ofioliti	
11 Costa dell'Uccellina	Da Collelungo a T.Osa	7	Golfo di Talamone				Verso nord	
12 Costa dell'Albegna	da torrente Osa a Spiaggia S.Liberata	8	Dal F.Osa a S.Liberata		Provincia d'Albegna	bassi contenuti in carbonati e maggiori in feldspati	Verso nord	
13 Costa dell'Argentario	da Spiaggia S.Liberata a Cala Galera						Zona di divergenza	
14 Costa di Burano	Da Cala Galera a torrente Chiarone	9	Tombolo Feniglia		Provincia di Feniglia	bassi contenuti in carbonati e maggiori di K- feldspato, marcate differenze qualitative e quantitative tra i minerali pesanti	Verso sud	Pocket beach
		10	Da Ansedonia a Bagni S. Agostino		Provincia di Tarquinia	composizione in accordo con quella dei sedimenti del F. Fiara		
15 Arcipelago - Elba	Elba	11	Isola d'Elba					Varie Pocket beach
16 Arcipelago - Isole minori	Capraia- Gorgona- Pianosa- Montecristo- Giglio- Giannutri							Varie Pocket beach

Figura 12 – rappresentazione cartografica delle possibili suddivisioni costiere, della morfologia costiera, dei bacini e dei punti di monitoraggio (rete MAR) dal torrente Parmignola al fiume Bruna

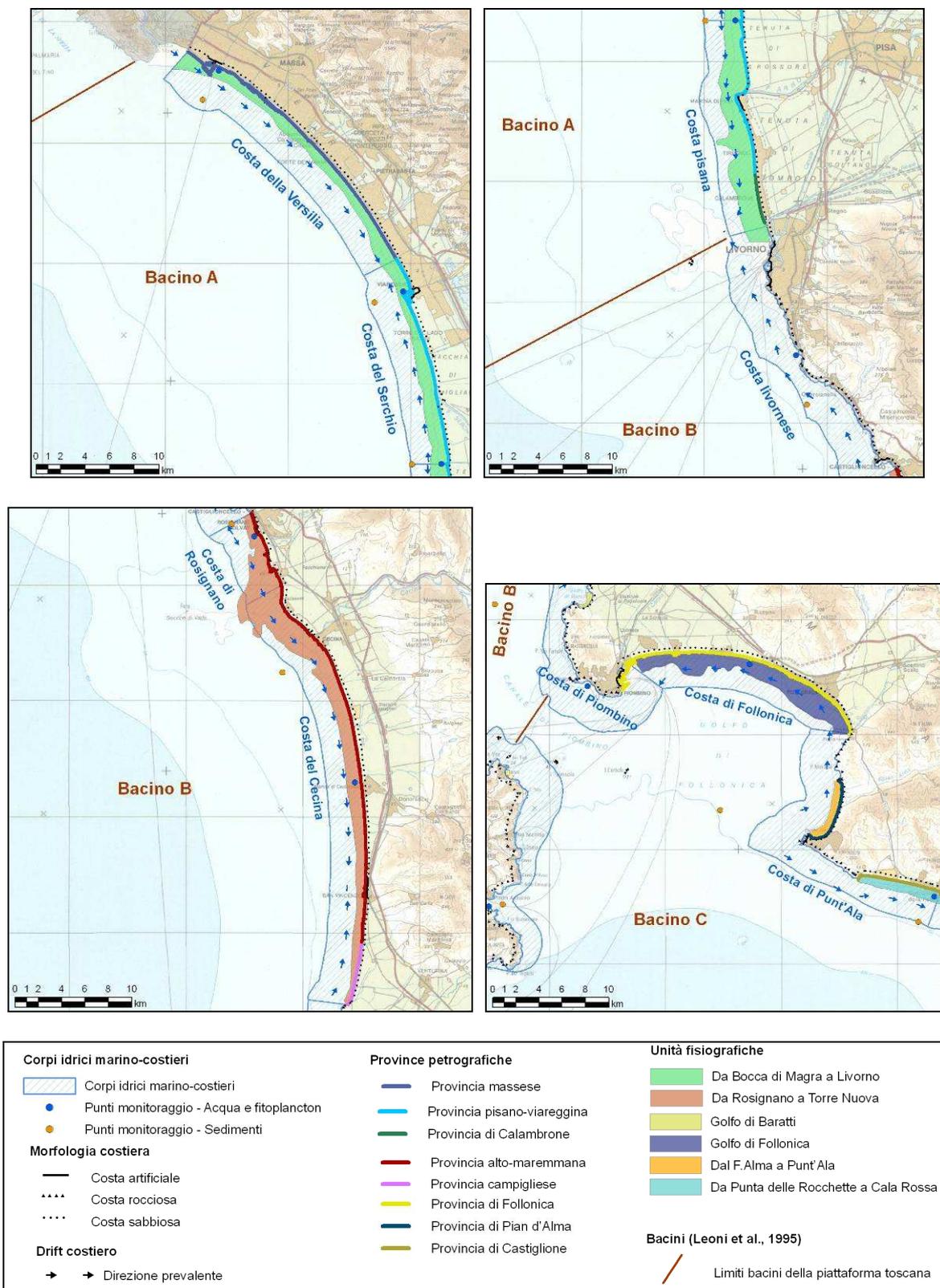
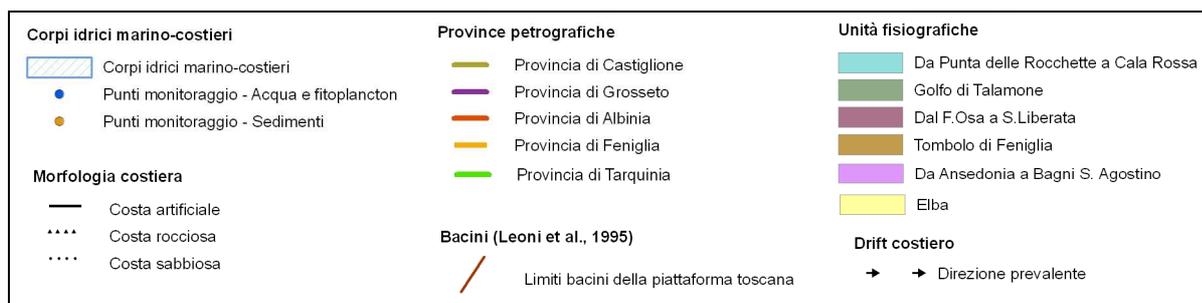
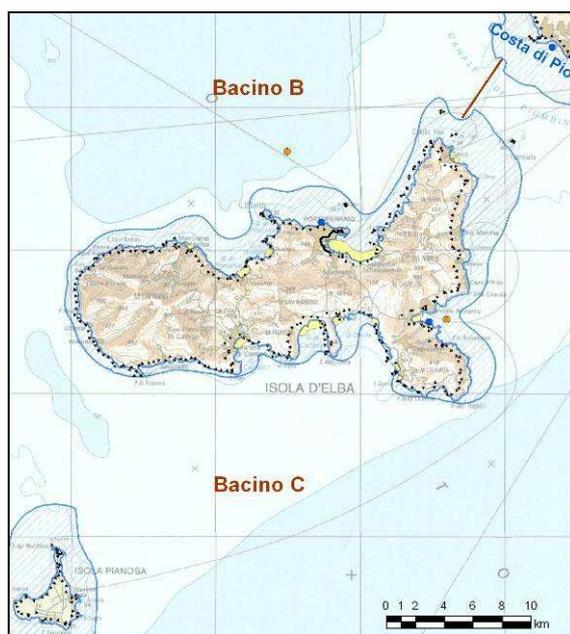
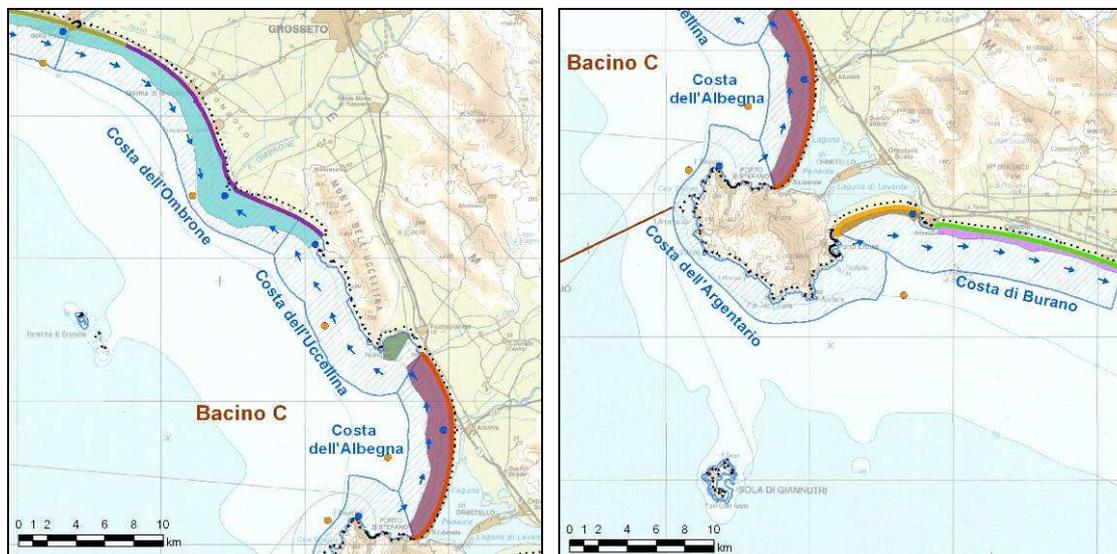


Figura 13 – rappresentazione cartografica delle possibili suddivisioni costiere, della morfologia costiera, dei bacini e dei punti di monitoraggio (rete MAR) dal fiume Bruna al torrente Chiarone e dell'Isola d'Elba



## 5 DEFINIZIONE DEI VALORI DI FONDO NATURALE

La determinazione dei valori di fondo naturale è stata limitata ai soli campioni del monitoraggio ambientale, in ogni caso gli unici disponibili per la matrice acqua. Per i sedimenti, pur avendo i campioni di fonte CIBM ed ISPRA relativi a siti di prelievo e deposito, la scelta è stata comunque quella di una loro elaborazione separata ed utilizzo a supporto.

Oltre a possibili differenze sulle metodiche impiegate che, come visto in precedenza, possono affliggere sensibilmente il confronto e l'unione dei dati, va osservato che soprattutto nel caso dei siti di deposizione e, in parte anche per i campioni rappresentanti da sabbie relitte, si tratta comunque di corpi e facies sedimentarie distinte rispetto agli ambiti investigati dalle stazioni di prelievo del monitoraggio ambientale.

Unitamente alle altre informazioni desunte dal quadro conoscitivo i risultati delle elaborazioni sui campioni di fonte CIBM ed ISPRA riuniti nella Banca Dati Arenili costituiscono, tuttavia, un importante elemento di verifica del modello concettuale a sostegno delle determinazioni puntuali dei VFN desunte dalla statistica. Esse consentono, soprattutto, di ipotizzare e verificare la reale estensione spaziale dei VFN assegnati.

La metodologia statistica è la stessa applicata in precedenza da ARPAT per la definizione dei valori di fondo naturali per i corpi idrici sotterranei e superficiali interni e prevede un'elaborazione della curva generale di frequenza cumulata in scala di probabilità normale finalizzata al riconoscimento delle *n* popolazioni che la compongono.

Si è preferito questo tipo di analisi che prende in considerazione tutti i dati perché diversamente ci saremmo trovati a determinare valori di fondo naturale con pochi valori per corpo idrico. La possibilità di incrementare il numero dei dati disponibili attraverso il raggruppamento in insiemi omogenei dei corpi idrici è d'altra parte limitato dalla particolare situazione geologica della Toscana che unisce una forte eterogeneità litologica a numerose e consistenti emergenze giacimentologiche e idrotermali. Di frequente, anche nell'ambito di uno stesso corpo idrico, come già osservato nei lavori precedenti, si riscontrano forti eterogeneità locali.

Si ipotizza, invece, che le popolazioni estratte dalla curva di frequenza possano corrispondere distintamente a particolari processi, non necessariamente limitati ad un preciso ambito, e che in risposta a determinati contesti litologici e geochimica espressione del fondo naturale, possono invece ripetersi similmente in ambiti anche molto distanti.

Con la metodologia della separazione in curva di frequenza elaborata in modo unitario su scala regionale, si ottengono popolazioni e relativi valori di fondo omogenei per l'intera regione. Va osservato, però, che le stesse classi una volta riconosciute sulle singole stazioni in ragione dei loro valori mediani e/o massimi determinano anche situazioni di contrasto:

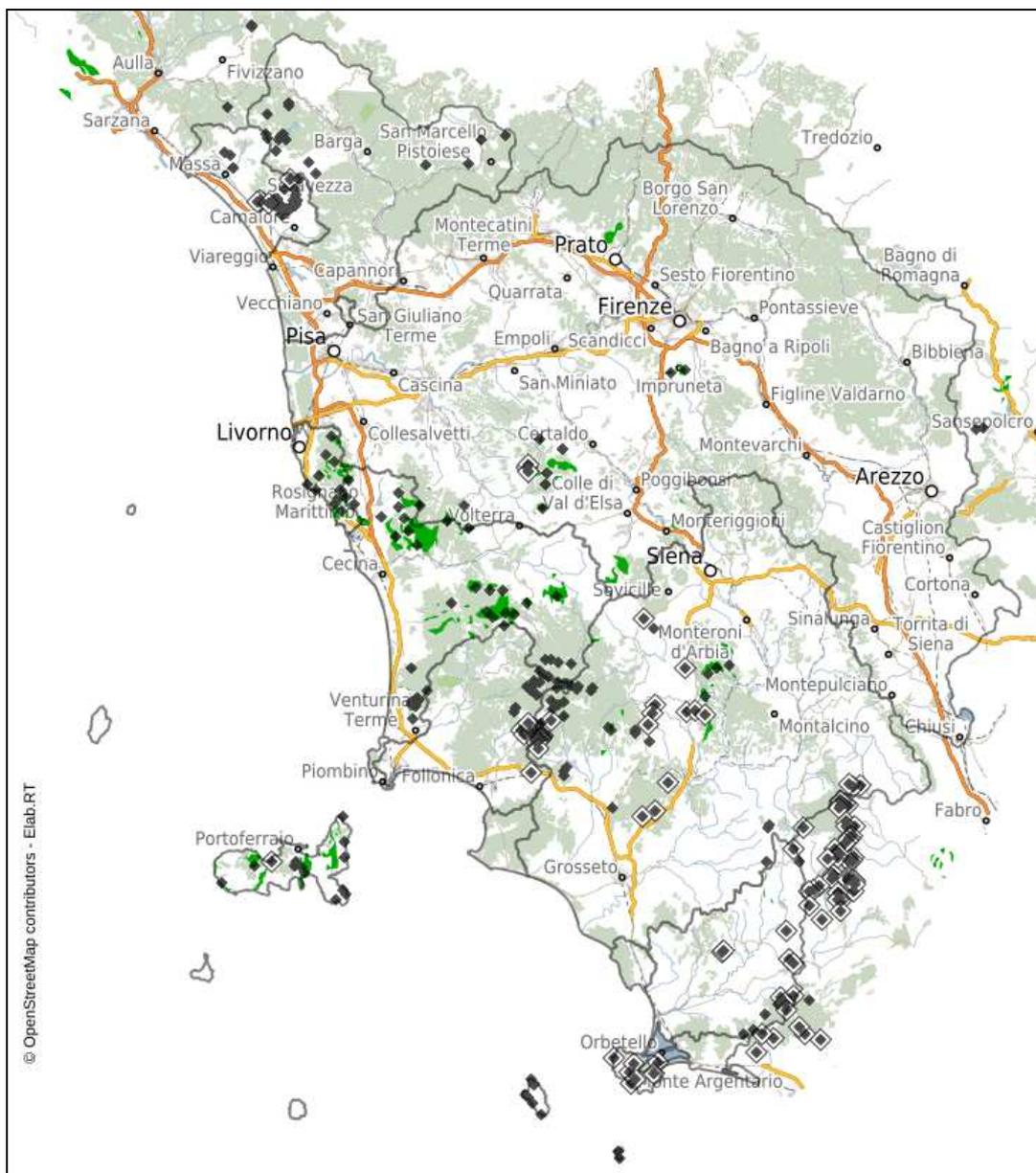
- temporali, quando i dati nella serie di monitoraggio esprimono una differenza sensibile tra mediana e massimo e conseguente livello;
- spaziali quando più stazioni riferite ad uno stesso corpo idrico mostrano valori riferibili a classi diverse.

Ambedue le situazioni sono dunque discusse e approfondite nell'ambito del modello concettuale generale e/o comunque segnalate per studi di approfondimento.

L'elaborazione delle curve di frequenza cumulata con successiva separazione è stata condotta con il supporto del software R, in particolare all'algoritmo hclust<sup>11</sup> per il riconoscimento con il metodo di Ward dei cluster, cioè dei gruppi di dati con valori simili.

L'individuazione dei cluster si accompagna ad una verifica della loro normalità, tramite test statistico e/o apprezzamento della linearità su diagramma normal quantile. La procedura termina una volta raggiunto il numero minimo di classi che separa la distribuzione originaria in un insieme di popolazioni normali.

Figura 14 - Mappa degli elementi di base del modello concettuale: in verde gli affioramenti ofiolitici (Cr e Ni), i rombi neri (◆) sono i giacimenti metalliferi a solfuri (Pb, As e Cd), con segnalati (◇) gli eventuali arricchimenti in Hg



<sup>11</sup> <https://stat.ethz.ch/R-manual/R-devel/library/stats/html/hclust.html>

I dati utilizzati sono quelli della banca dati MAR con esclusione dei campioni con sicura contaminazione. Le concentrazioni sono riferite al secco e non normalizzate osservata in precedenza, per il campione in esame, l'assenza di una significativa correlazione tra metalli e frazioni granulometriche.

Le attribuzioni del livello di fondo alla singola stazione sono presentati e commentati su di una mappa che riporta all'interno dei bacini di riferimento dei corpi idrici marino costieri i tre elementi di base del modello concettuale sulla distribuzione dei metalli pesanti nei sedimenti marino costieri fin qui discussi:

1. la presenza affioramenti ofiolitici per Ni e Cr;
2. la presenza dei giacimenti metalliferi a solfuri per Pb, As e Cd ;
3. la presenza negli stessi giacimenti di arricchimenti in Hg.

A conclusione della definizione ed assegnazione del valore di fondo alla singola stazione sono elaborate ulteriori mappe di dettaglio per le situazioni di maggior rilievo.

Le mappe di dettaglio si completano utilmente con gli ambiti di caratterizzazione delle unità fisiografiche prima visti e riportano la distribuzione spaziale e quantitativa dello stesso metallo data dai numerosi siti di deposizione antistanti. Sebbene in molti casi sia possibile verificare la presenza delle stesse soglie individuate sui dati della banca dati MAR anche sui dati degli arenili, la rappresentazione delle concentrazioni sugli arenili si è mantenuta su di un livello più generale e descrittivo adottando una scala standard, in scala di grigi, costruita sui 6 livelli secondo l'algoritmo di Jenks per i "natural breaks".

Le mappe di dettaglio verificano e puntualizzano le definizioni dei valori di fondo naturale per singola stazione di monitoraggio consentendo di ipotizzarne ragionevolmente la sua reale estensione spaziale.

Per ciascuna delle stazioni con valori eccedenti gli SQA sono verificate, infine, nel dettaglio e facendo ricorso a tutti i valori inclusi quelli dei campioni contaminati, distribuzione, trend ed eventuale correlazione con altro metallo di comune origine naturale.

Tutti gli elementi concorrono, infine, alla attribuzione della classe di valore di fondo naturale per la singola stazione.

Si afferma, in tutti i casi, che le determinazioni del VFN funzionali alla classificazione dello stato chimico dei corpi idrici marino costieri, non possono che intendersi puntuali e riferite all'area di campionamento della stazione, ancorché ritenuta rappresentativa del corpo idrico.

## 5.1 Cadmio

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

Tabella 16 – concentrazioni medie di Cadmio nelle diverse matrici (dati di bibliografia)

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

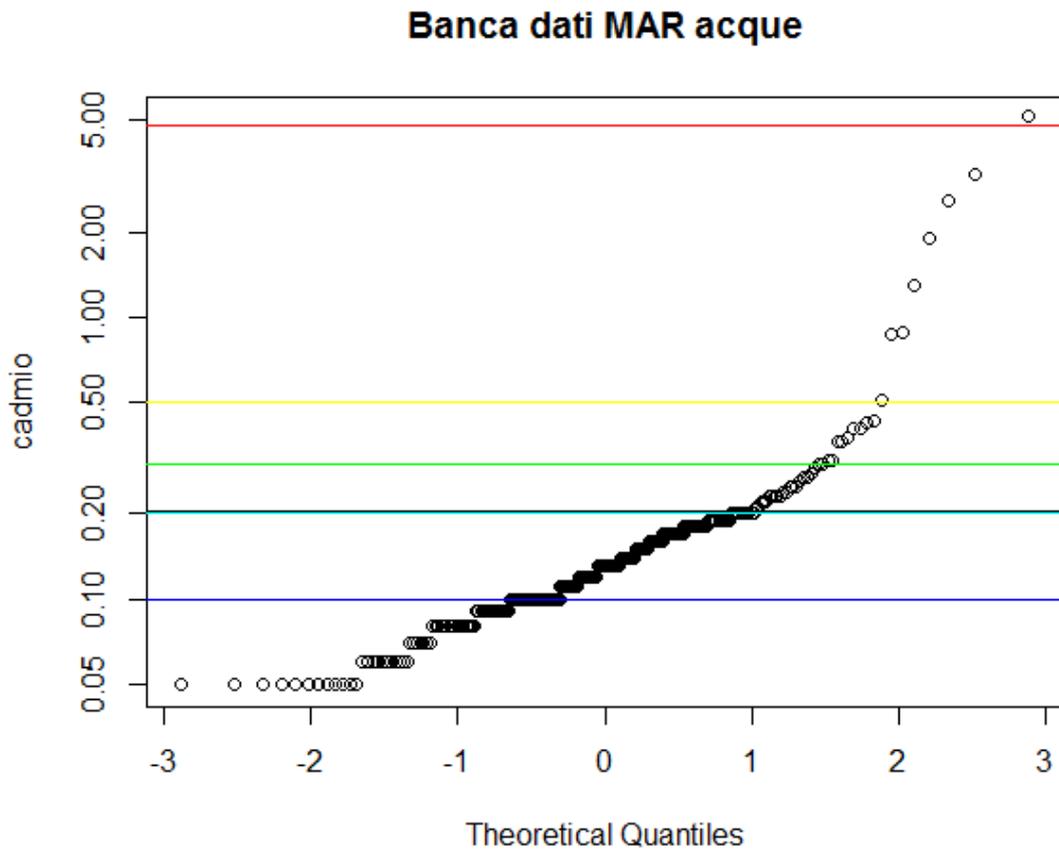
Il contenuto medio nei suoli è 0,18 mg/kg alcuni valori isolati > 1,0 mg/kg sono stati riscontrati anche nel nord della Toscana. Nelle acque superficiali il valore mediano è pari a 0,008 µg/L.

Il Cadmio è una sostanza pericolosa e prioritaria ed il suo standard di qualità ambientale come media annua (SQA-MA) per le acque marine è 0,2 µg/l e come concentrazione massima ammissibile (SQA-CMA) è 1,5µg/l, mentre per i sedimenti marini l'SQA-MA è 0,3 mg/kg.

### 5.1.1 Il Cadmio nelle acque costiere della Toscana

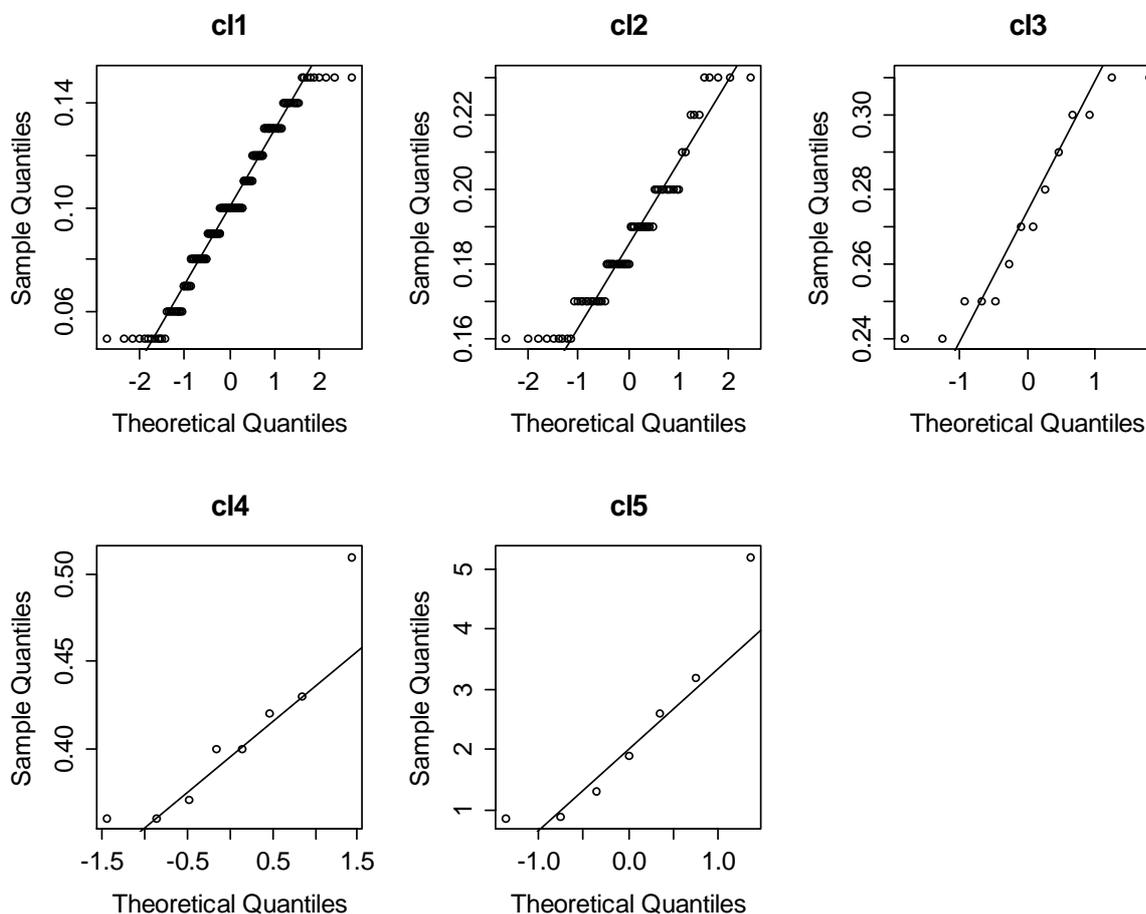
L'elaborazione dei dati sul monitoraggio ambientale della colonna d'acqua (banca dati MAR) ha portato alla individuazione di 5 distinte popolazioni (A- E) delle quali tre (A-C) eccedono lo SQA-MA di 0,2 µg/L

Figura 15 - *Diagramma normal quantile e valori di fondo A-E con relative statistiche per il Cd nelle acque costiere della Toscana*



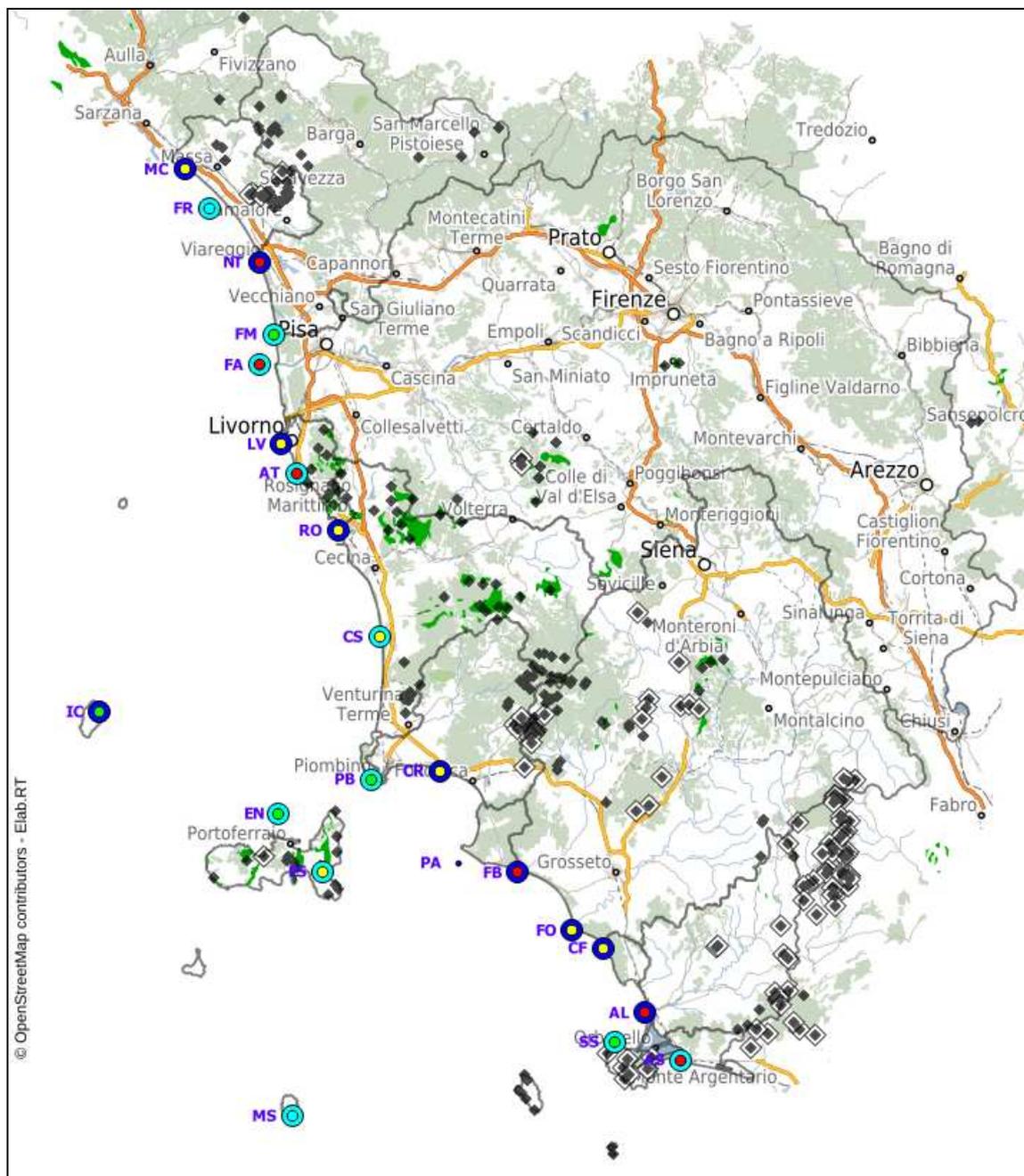
Popolazione	Num	%	mean	sd	distr	VF
A (c15)	7	3%	2,279	1,556	norm	<b>4.8</b>
B (c14)	8	3%	0,406	0,050	norm	<b>0,5</b>
C (c13)	14	6%	0,273	0,026	norm	<b>0,3</b>
D (c12)	68	27%	0,187	0,020	np	0.2
E (c1)	156	62%	0,100	0,028	np	0.1

Figura 16 - diagrammi NQ per le classi isolate di Cd nelle acque costiere della Toscana



I valori mediani sono generalmente compresi entro lo SQA, mentre i valori max raggiungono i livelli superiori con gli incrementi più forti (A-D) nelle stazioni di Foce Bruna (FB) e Foce Albegna (AL) nella zona meridionale e Nettuno (NT) in quella settentrionale.

Figura 17 – appartenenza alle diverse classi di valori di fondo per il Cd delle stazioni di monitoraggio delle acque costiere della Toscana sulla base della concentrazione massima rilevata (cerchio interno) e della mediana (cerchio esterno)



Le stazioni con caratteristiche omogenee, tutte riferibili alla classe D < SQA, sono rappresentate da Forte dei Marmi, Fiume Morto, Piombino, Elba Nord, Santo Stefano e Montecristo. Per le altre stazioni è stata anche qui condotta un'analisi di dettaglio per le tre aree in stretta analogia a quanto fatto per i sedimenti.

Figura 18 – Cadmio nelle acque, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (As) su stazioni dell'area NORD; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.

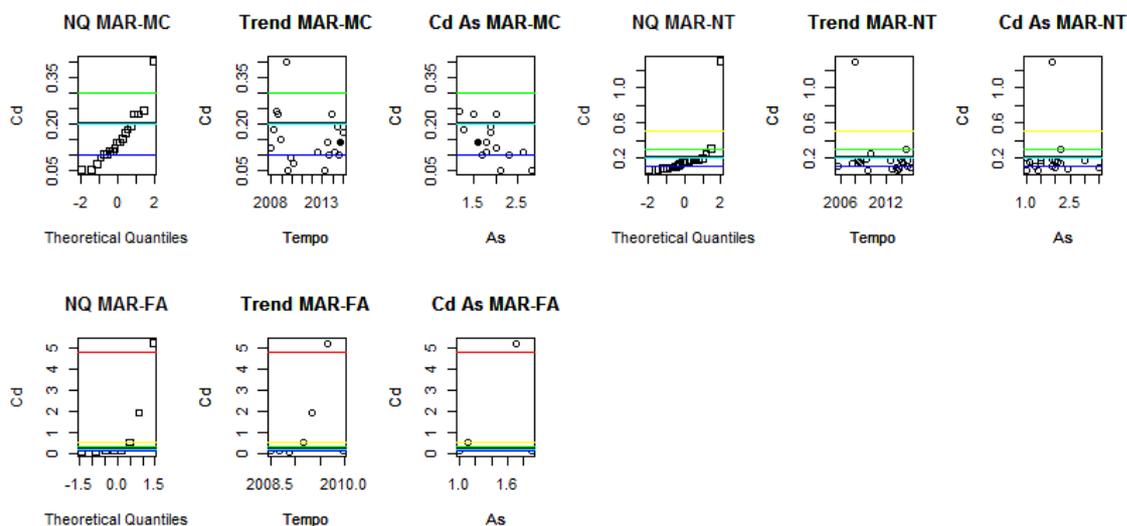
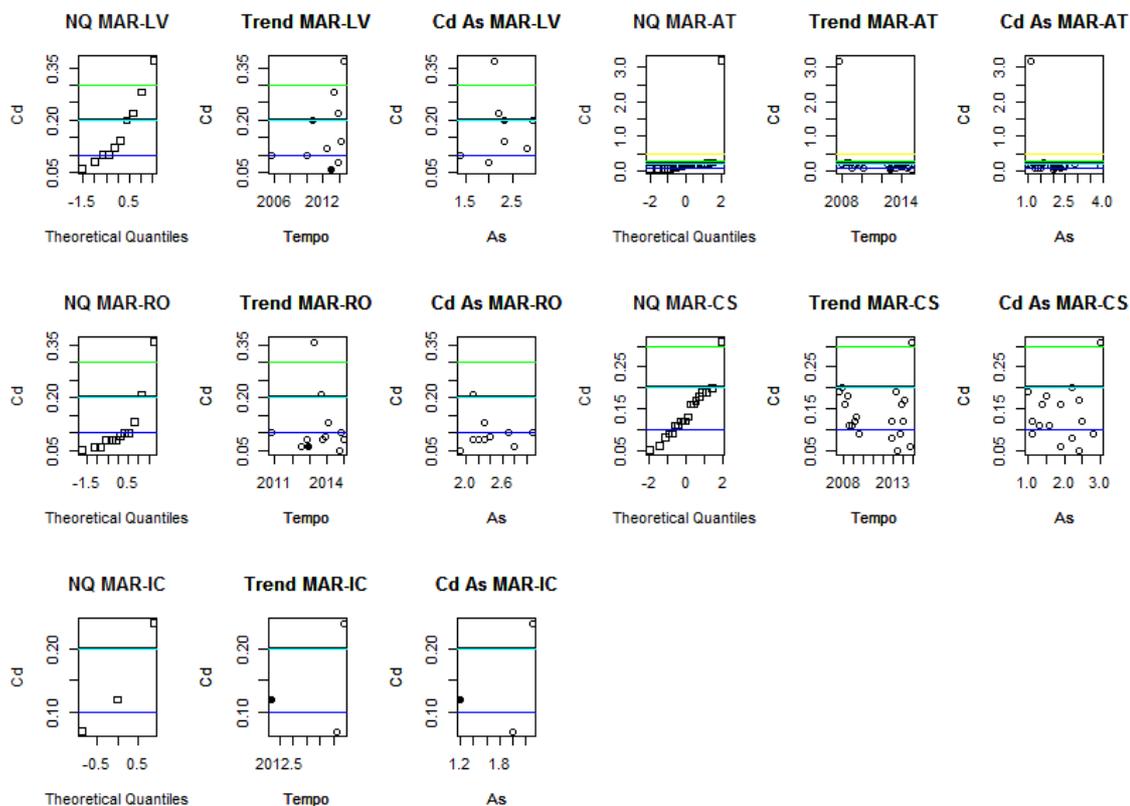


Figura 19 – Cadmio nelle acque, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (As) su stazioni dell'area CENTRO; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.

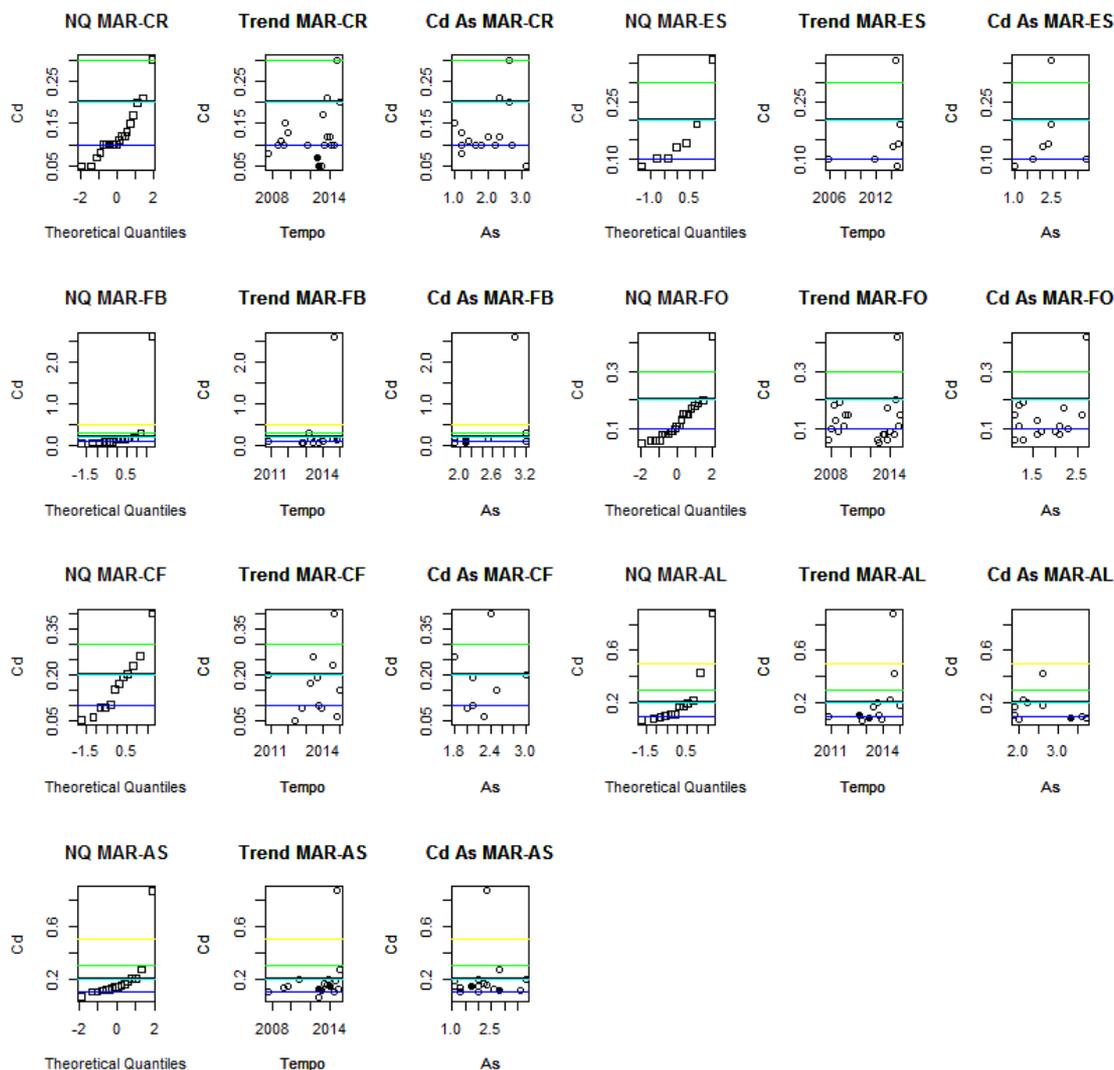


Per le stazioni settentrionali, i valori massimi appaiono isolati e non correlati all'arsenico, con l'eccezione di Foce Arno. Considerata, in tutti i casi, la forte influenza antropica, soprattutto per quest'ultima stazione, si riconosce la sola **classe C** > SQA per **Marina di Carrara** e **Nettuno**.

Nelle stazioni dell'area centrale i valori massimi sono isolati per Antignano e Castagneto. Molto simili appaiono le distribuzioni di Livorno e Rosignano, dove si raggiunge il livello B, seppur in assenza di una correlazione con l'arsenico. I pochi valori di Capraia suggeriscono forse una similarità con quest'ultime due stazioni.

Con l'esclusione dei valori isolati i diagrammi sembrano indicare dunque classi in eccesso sullo SQA per **Livorno** e **Rosignano (B)** per **Antignano** e **Capraia (C)**.

Figura 20 – Cadmio nelle acque, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (As) su stazioni dell'area SUD; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



Nelle stazioni dell'area meridionale valori isolati e separati dalla distribuzione si riconoscono per Elba Sud e Foce Ombrone in entrambi i casi si riconosce al massimo una classe D < SQA. Nel dettaglio una situazione simile si osserva per Foce Bruna che escluso l'outlier mantiene la distribuzione principale all'interno della classe D < SQA.

Le stazioni di **Alberese** e **Ansedonia** hanno andamenti simili, escludendo i valori isolati e separati si attestano comunque, con discreta evidenza, nella **classe C > SQA**.

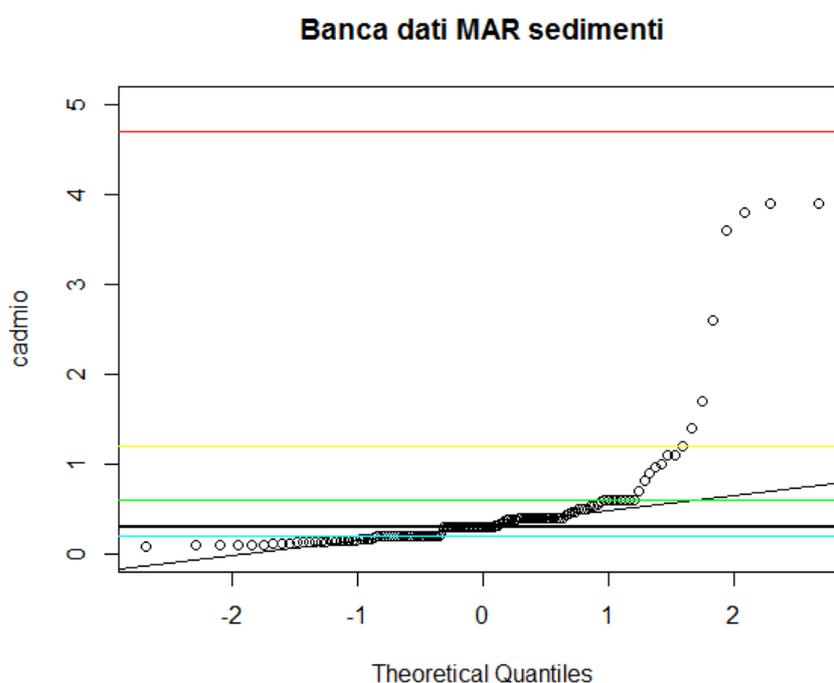
Le stazioni **Carbonifera** e **Cala Forno** presentano distribuzioni più continue che includono anche i valori elevati, escludendo il dato elevato di Cala Forno che ha una scarsa correlazione con l'arsenico, si può riconoscere in tutti e due i casi la **classe C > SQA**.

### 5.1.2 Il Cadmio nei sedimenti marini della toscana

L'elaborazione per il cadmio dei dati di sedimenti dalla banca dati MAR ha portato all'individuazione di quattro distinte popolazioni (A- D), delle quali tre (A-C) eccedono lo SQA-MA di 0,3 µg/kg.

I dati di cadmio che si riferiscono a siti di prelievo e deposizione esprimono concentrazioni molto inferiori ai valori della banca dati MAR ed è difficile trovare una qualche conferma. Il motivo può dipendere nel caso dei siti di deposizione dalla frazione granulometrica, il metallo, infatti, a differenza di nichel e cromo concentrati nei minerali più resistenti, non si associa alla frazione grossolana. Nel caso dei siti di prelievo, invece, che rappresentano in sostanza la stessa matrice dei sedimenti delle stazioni MAR, il motivo della mancata corrispondenza è dovuto alla limitata estensione e rappresentatività geografica di questi fondali che interessano i soli corpi idrici di Versilia e Piombino.

Figura 21 - *Diagramma normal quantile e valori di fondo A-D con relative statistiche per il Cd nei sedimenti marini della Toscana*



Popolazione	Num	%	mean	sd	distr	VF
A (cl4)	8	6%	2,763	1,184	norm	<b>4,7</b>
B (cl3)	6	4%	0,982	0,111	norm	<b>1,2</b>
C (cl2)	71	52%	0,405	0,106	np	<b>0,6</b>
D (cl1)	51	38%	0,162	0,040	np	<b>0,2</b>

Figura 22 - *diagrammi NQ per le classi isolate di Cd nei sedimenti marini della Toscana*

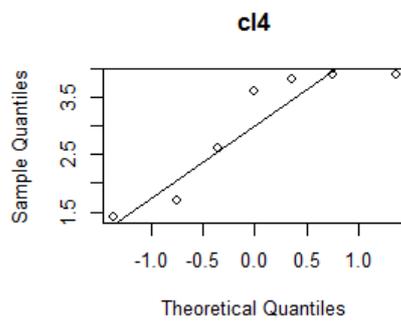
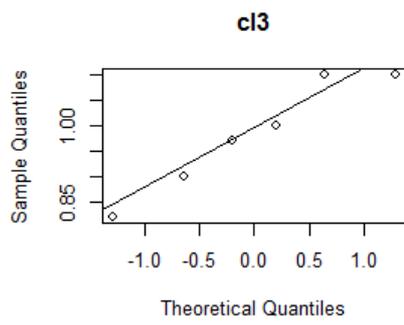
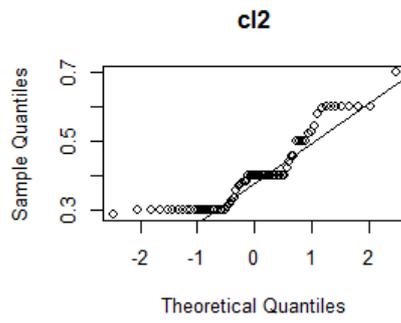
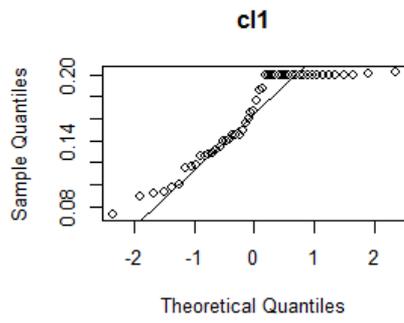
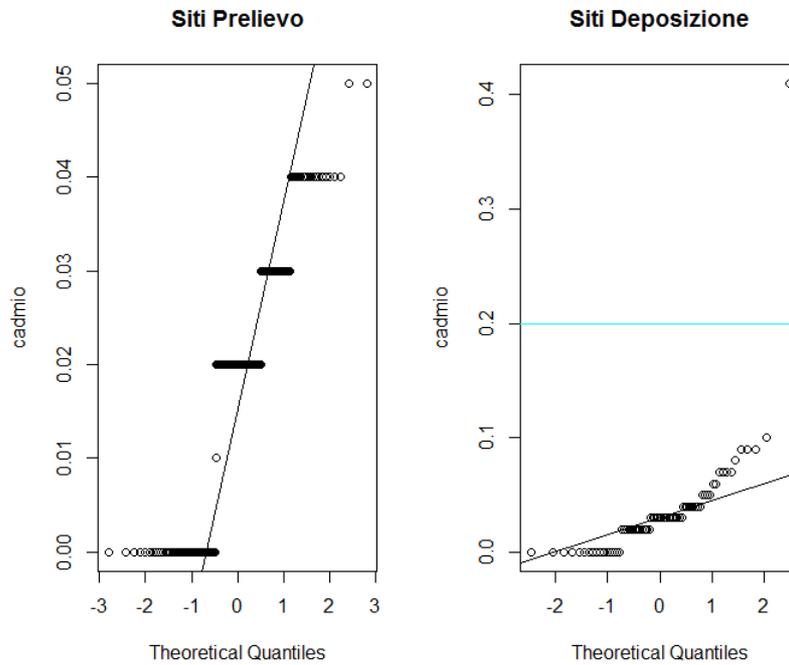
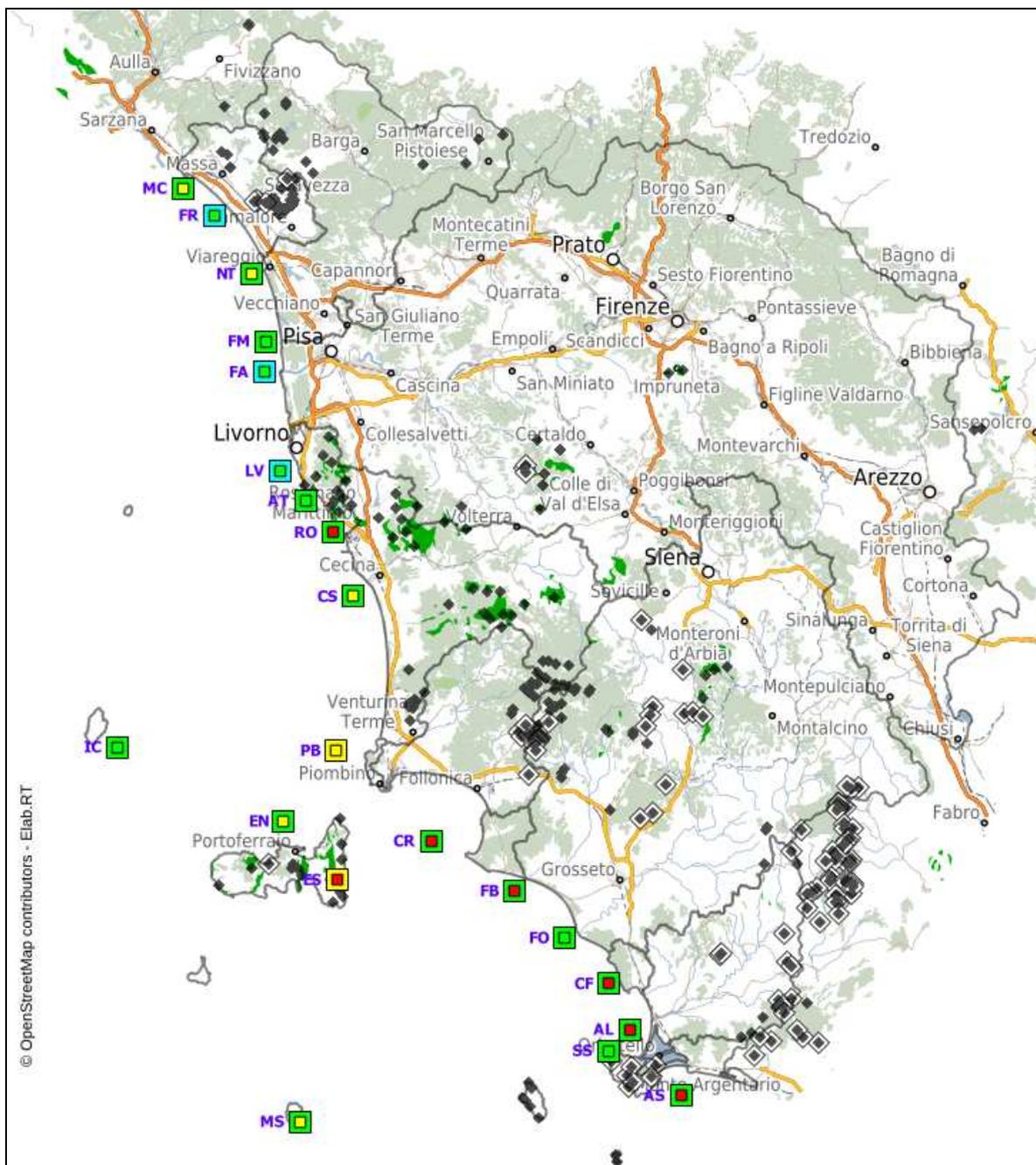


Figura 23 - diagrammi NQ di confronto per il Cd nei sedimenti marini della Toscana con i siti di prelievo e deposizione (dati CIBM)



Come rappresentato nella figura seguente, i valori medi in quasi metà delle stazioni superano lo SQA. I valori massimi sono particolarmente elevati soprattutto nella costa toscana meridionale (stazioni di Carbonifera, Foce Bruna, Cala di Forno e Foce Albegna) ed a Sud dell'Elba. Commento Rosignano

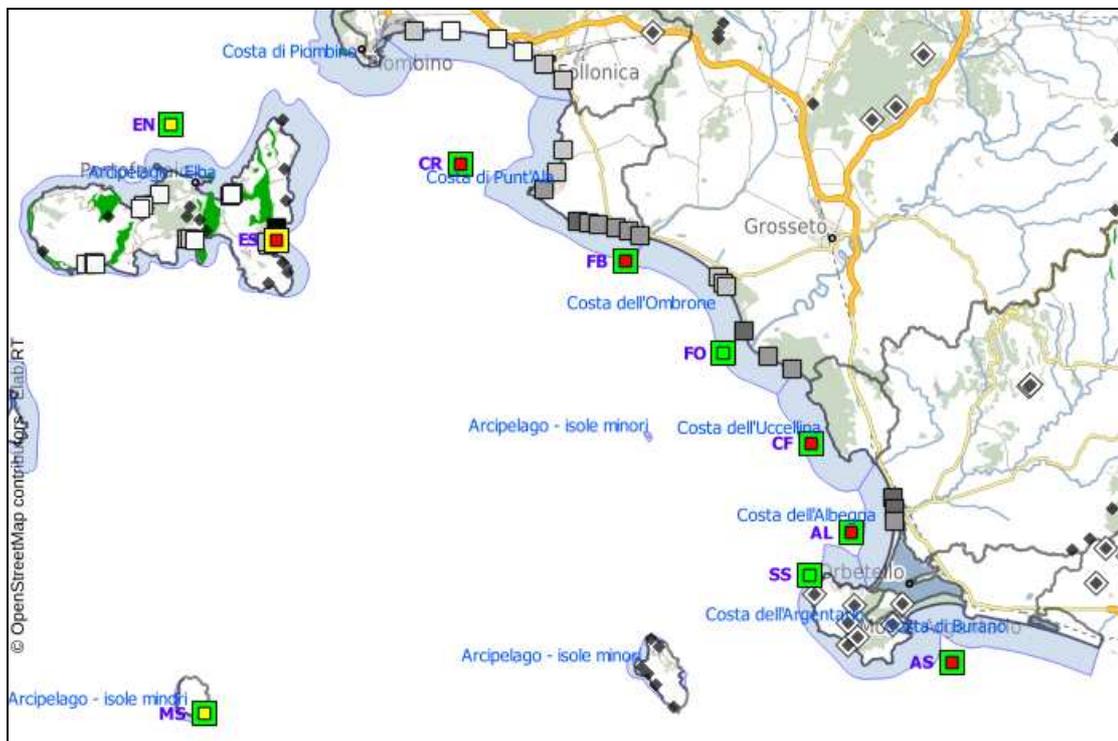
Figura 24 - appartenenza alle diverse classi di valori di fondo per il Cd delle stazioni di monitoraggio dei sedimenti marini della Toscana sulla base della concentrazione massima rilevata (quadrato interno) e della mediana (quadrato esterno)



La concentrazione delle classi superiori, B e A, nel settore meridionale, appare possibilmente giustificata dal ricco contesto minerario a solfuri dei bacini retrostanti. Come evidenziato

nella figura di dettaglio riportata di seguito, si osserva anche una corrispondenza, seppur relativa, con i tenori di cadmio riscontrati nei siti di deposizione.

Figura 25 - appartenenza alle diverse classi di valori di fondo per il Cd delle stazioni di monitoraggio dei sedimenti marini e dei siti di deposizione (dati CIBM) della Toscana meridionale



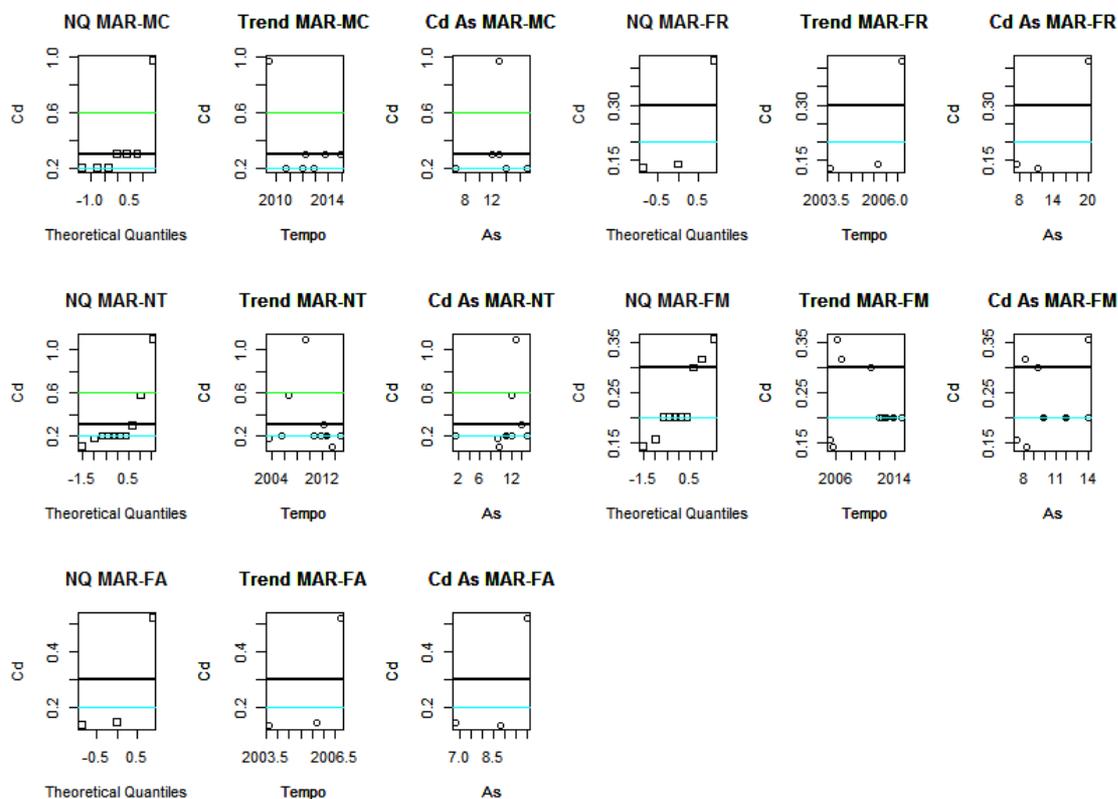
Tre sole stazioni presentano valori omogenei riferiti alla **classe C** per **Capraia** e **Foce Ombrone** e **classe B** per **Piombino**. Per tutte le altre stazioni è stata dunque condotta un'analisi di dettaglio con riferimento ai diagrammi riportati nelle figure seguenti relativi a distribuzione, trend e correlazioni con altro metallo di comune origine naturale, rappresentato, in accordo con il modello concettuale e diagramma delle componenti principali di figura 6 dall'arsenico.

I diagrammi sono stati riuniti secondo la suddivisione principale dei bacini costieri indicata da Leoni *et al* (1993), A = Nord, B = Centro, C = Sud.

Nei grafici sono inclusi e distinti, per completezza, anche i valori dei campioni risultati "contaminati" da microinquinanti organici, in precedenza esclusi, in via cautelativa, dalla determinazione delle classi di valore di fondo.

Per le stazioni settentrionali si osserva che per Marina di Carrara, Forte dei Marmi e Foce Arno i valori massimi sono molto isolati e identificabili come outlier. Nel solo caso della stazione di Forte dei Marmi, per la quale si dispone, tuttavia di pochi valori di confronto tra i due metalli si riscontra correlazione con arsenico. In tutti i casi per le tre stazioni si conferma una classe  $D < SQA$ .

Figura 26 – Cadmio nei sedimenti, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (As) su stazioni dell'area NORD; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



Le stazioni di Nettuno e Fiume Morto presentano invece una presenza più consistente di valori in eccesso riferibili alle classi B e C rispettivamente. Non si rilevano particolari trend e in tutti e due i casi per Nettuno ed in almeno uno per Forte dei Marmi gli arricchimenti corrispondono anche nell'arsenico.

Per queste ultime due stazioni è possibile attribuire VFN > SQA di **classe B per Nettuno e C per Fiume Morto**.

I valori massimi per le stazioni di **Rosignano, Castagneto ed Elba Nord** appaiono, anche qui, isolati, non riconducibili a particolari trend e senza correlazione con il metallo di comune origine naturale.

Si confermano in tutti e tre i casi VFN > SQA di **classe C**.

Anche per la stazione di **Livorno** è possibile indicare un VFN di **classe C** osservata una distribuzione omogenea, l'assenza di trend e parziale correlazione con arsenico.

Nelle stazioni dell'area meridionale sono i valori massimi di classe A per **Carbonifera, Foce Bruna, Cala Forno, Alberese e Ansedonia** ad apparire isolati e generalmente non correlati all'arsenico. Per queste stazioni si confermano dunque i VFN mediани di **classe C**.

Per le stazioni di **Elba Sud e Montecristo**, invece, si rilevano caratteristiche tali (distribuzione omogenea, assenza di trend, correlazione anche limitata con arsenico) che suggeriscono come plausibili le attribuzioni, rispettive, di classe **B** (con un unico supero) e **C**.

Figura 27 – Cadmio nei sedimenti, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (As) su stazioni dell'area CENTRO; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.

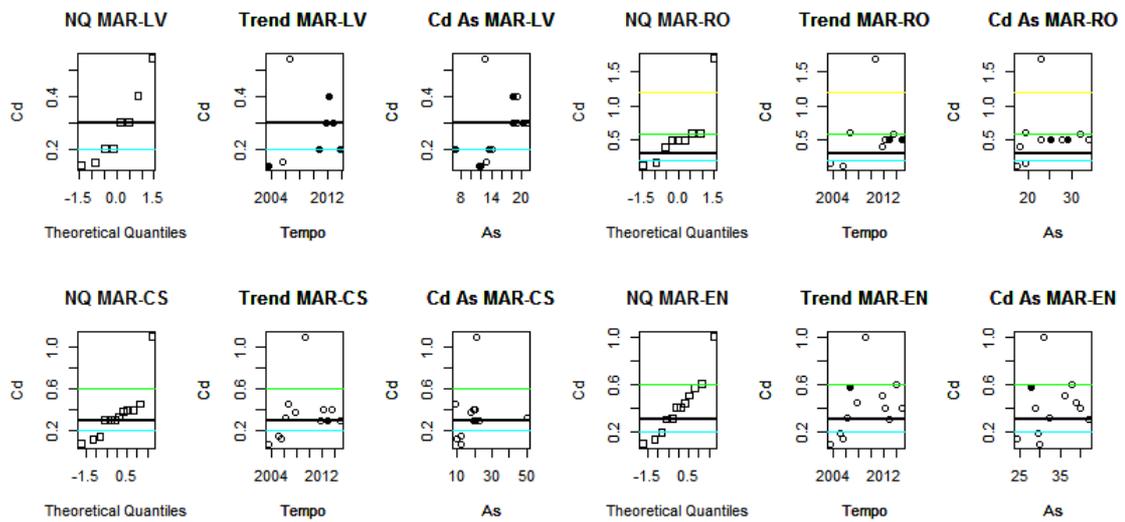
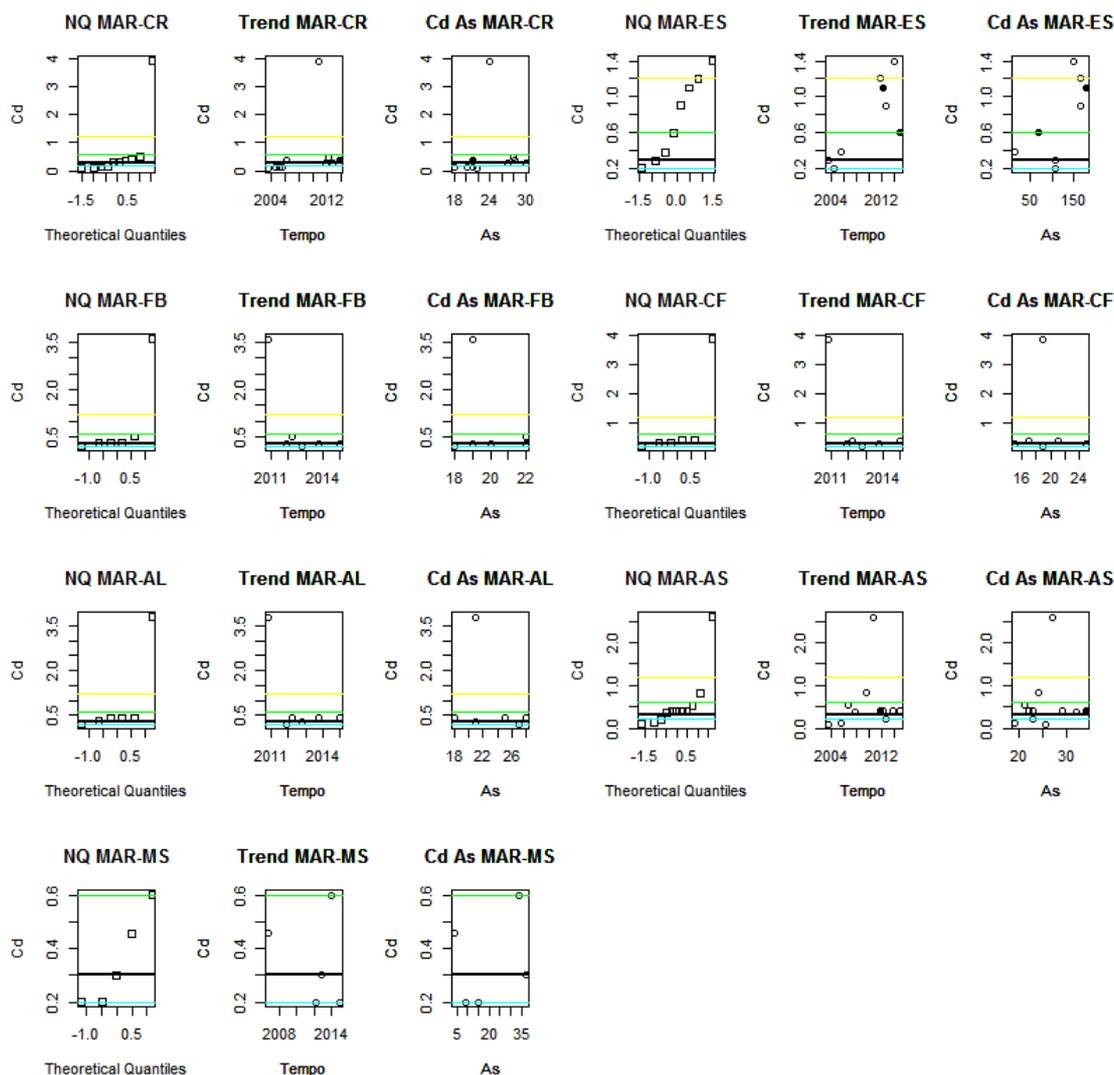


Figura 28 – Cadmio nei sedimenti, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (As) su stazioni dell'area SUD; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



Nella tabella seguente sono riassunti i livelli di fondo di cadmio in eccesso sullo SQA per acque e sedimenti. Le anomalie appaiono moderatamente correlabili e compatibili, nel complesso, con un'origine naturale più evidente nei corpi idrici meridionali, i cui bacini hanno la maggiore concentrazione di giacimenti metalliferi.

Le situazioni di maggior rilievo dei corpi idrici meridionali Elba, Punta Ala, Ombrone, Uccellina e Burano trovano conferma, ove disponibili, nella distribuzione delle concentrazioni sugli antistanti arenili (siti di deposizione).

Situazione che si ritrova anche nel settore della Versilia, al pari di quelli meridionali, ricco di giacimenti.

Tabella 17 – *riassunto delle classi di valori di fondo naturale per cadmio in acque e sedimenti*

	Stazione		VFN acque	VFN sedimenti
Area Nord	MC	Marina di Carrara	C	
	NT	Nettuno	C	B
	FM	Forte die Marmi		C
Area Centro	LV	Livorno	B	C
	AT	Antignano	C	
	RO	Rosignano	B	C
	CS	Castagneto		C
	IC	Isola di Capraia	C	
Area Sud	CR	Carbonifera	C	C
	ES	Elba Sud		B
	FB	Foce Bruna		C
	CF	Cala Forno	C	C
	AL	Alberese	C	C
	AS	Ansedonia	C	C
	MS	Montecristo		C

## 5.2 Mercurio

Il mercurio è una sostanza prioritaria e pericolosa rilevante inclusa nell'Elenco I della Direttiva 76/464/CE in quanto a tossicità, persistenza e bioaccumulazione. Il suo standard di qualità ambientale come media annua (SQA-MA) per le acque marine è 0,01 µg/l e come concentrazione massima ammissibile (SQA-CMA) è 0,06 µg/l, mentre per i sedimenti marini l'SQA-MA è 0,3 mg/kg

E' un elemento calcofilo e, quindi, con forte affinità di legame con lo zolfo.

E' piuttosto scarso in natura, il suo minerale più importante è il cinabro (HgS), ma si ritrova anche in piccole quantità allo stato elementare liquido, come goccioline sulla superficie di alcuni giacimenti di cinabro, come amalgama in giacimenti di oro e argento e in tracce in solfuri e silicati, come pirosseni e anfiboli .

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

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

Tabella 18 – concentrazioni medie di Mercurio nelle diverse matrici (dati di bibliografia)

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

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

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

Un valore di fondo di 0,8 mg/kg, calcolato come  $VF = \text{media} + 2\sigma$  è stato ottenuto da ISPRA (2011) per i sedimenti lagunari di Orbetello nell'ambito della procedura di bonifica del Sito di Bonifica di Interesse Nazionale di "Orbetello Area ex – Sitoco"

### 5.2.1 Il Mercurio nelle acque costiere della Toscana

L'elaborazione dei dati della banca dati MAR ha portato all'individuazione di 6 distinte popolazioni (A- F), **tutte eccedono lo SQA-MA** (0,01 µg/L) e **ben cinque (A-E)** eccedono sia lo SQA-MA che lo SQA-CMA (0,06 µg/L).

La presenza del mercurio nelle acque toscane è, come noto motivo di uno stato chimico non buono molto diffuso.

Figura 29 - Diagramma normal quantile e valori di fondo A-F con relative statistiche per Hg nelle acque costiere della Toscana

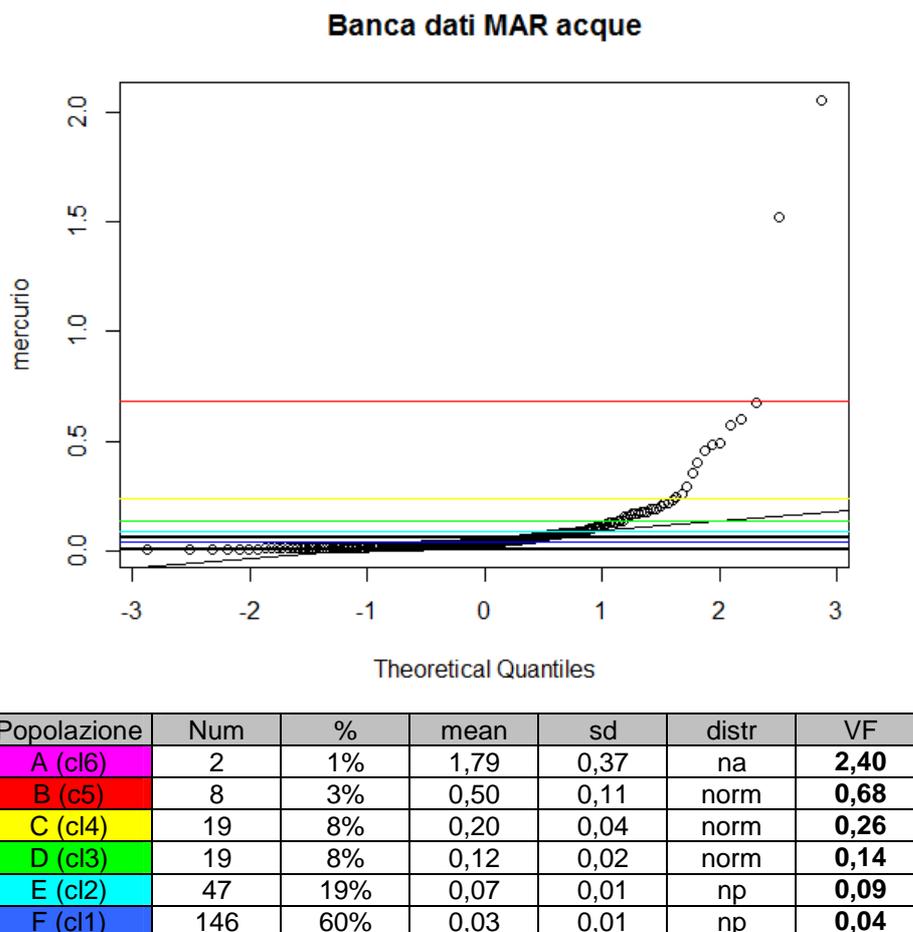
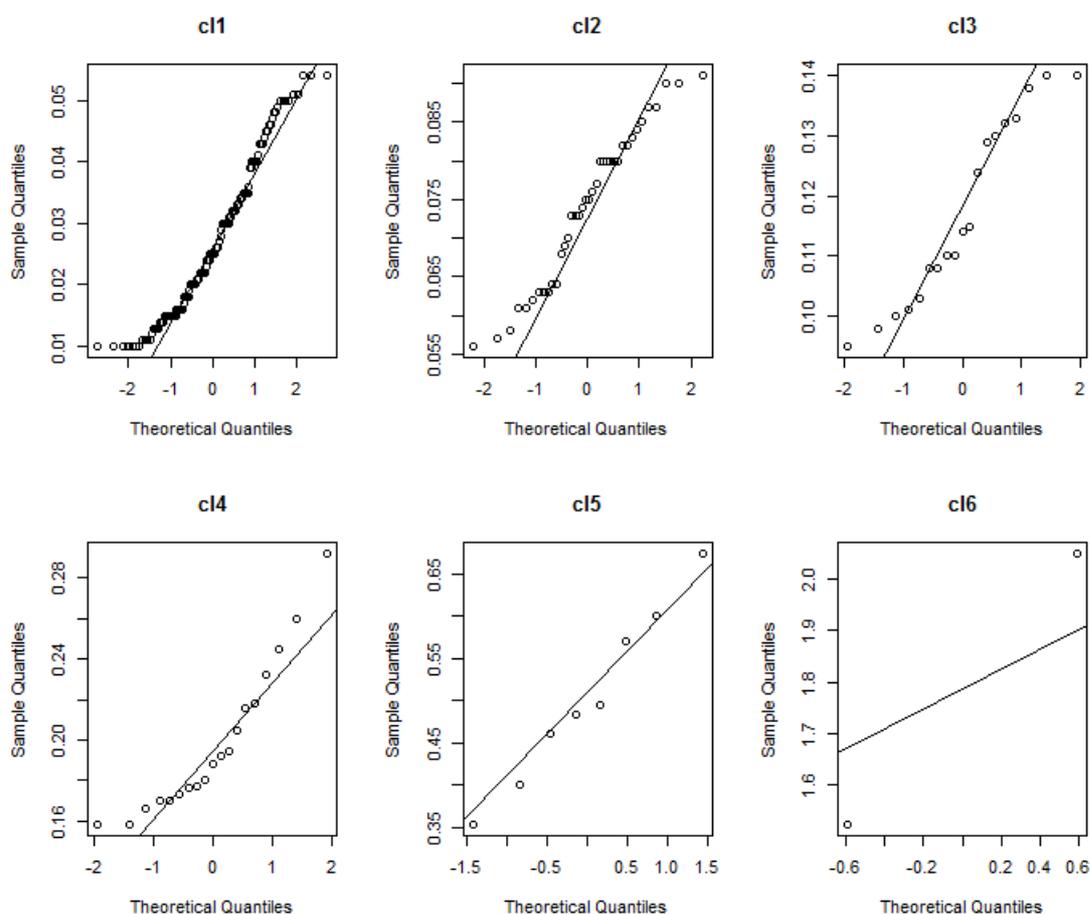


Figura 30 - diagrammi NQ per le classi isolate di Hg nelle acque costiere della Toscana



Nella figura seguente è riportata la distribuzione geografica delle classi assegnate alle stazioni in conformità a massimo e mediana.

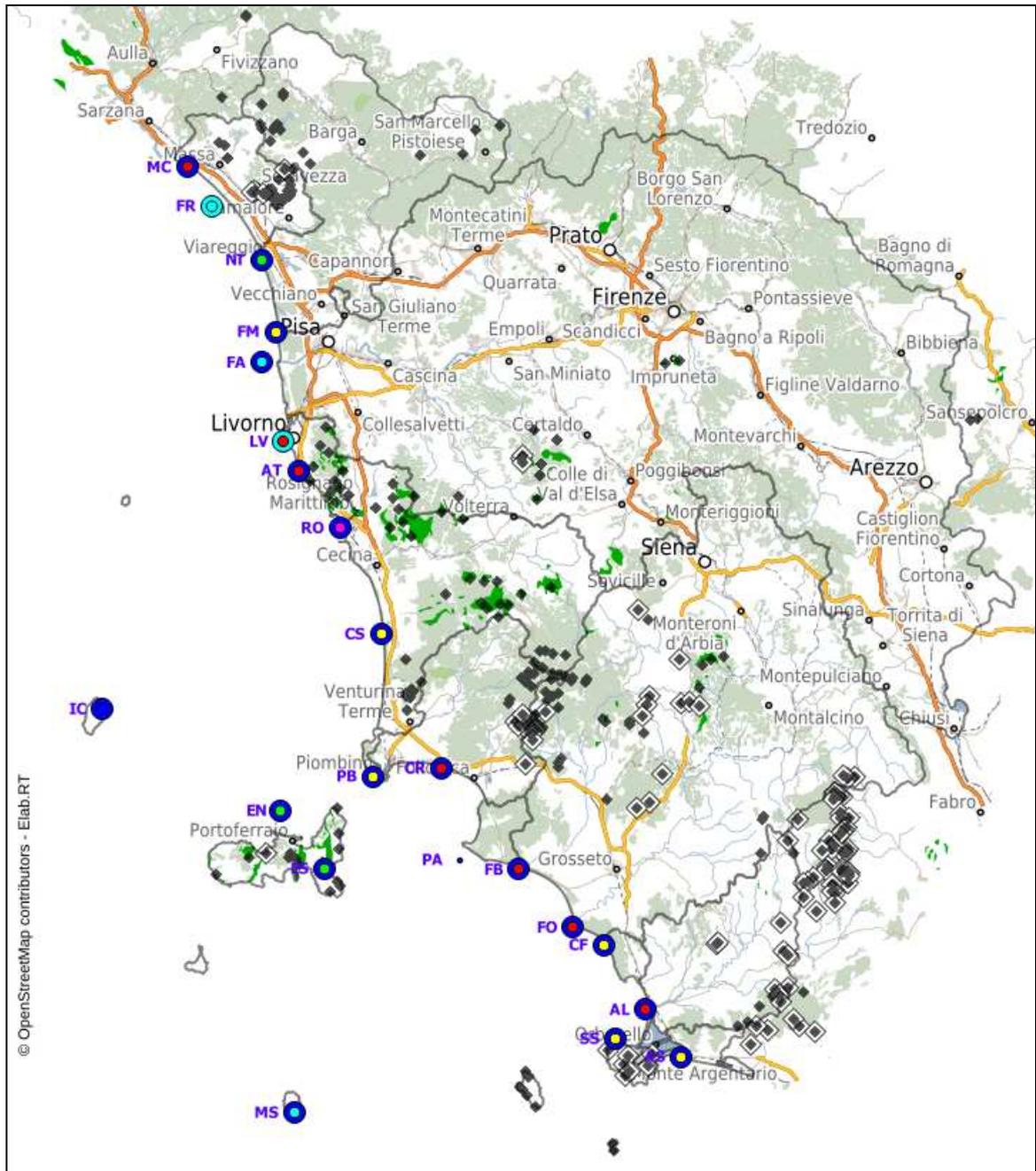
Si rileva una diffusa discordanza, le uniche stazioni con classi concordi sono rappresentate da **Isla di Capraia** con **classe F** > SQA –MA e **Forte dei Marmi** con **classe E** > SQA-CMA.

In tutti gli altri casi, i valori mediani superano anche qui ovunque lo SQA-MA sebbene in massima parte riferiti alla classe più bassa F o in minor misura E (Livorno e Forte dei marmi).

I valori massimi si distribuiscono invece tra le diverse classi con un elemento di rilievo rappresentato dalla stazione di Rosignano, che interessata come noto<sup>12</sup> da un inquinamento storico da mercurio dovuto allo scarico Solvay, raggiunge, unico sito, la classe più alta A.

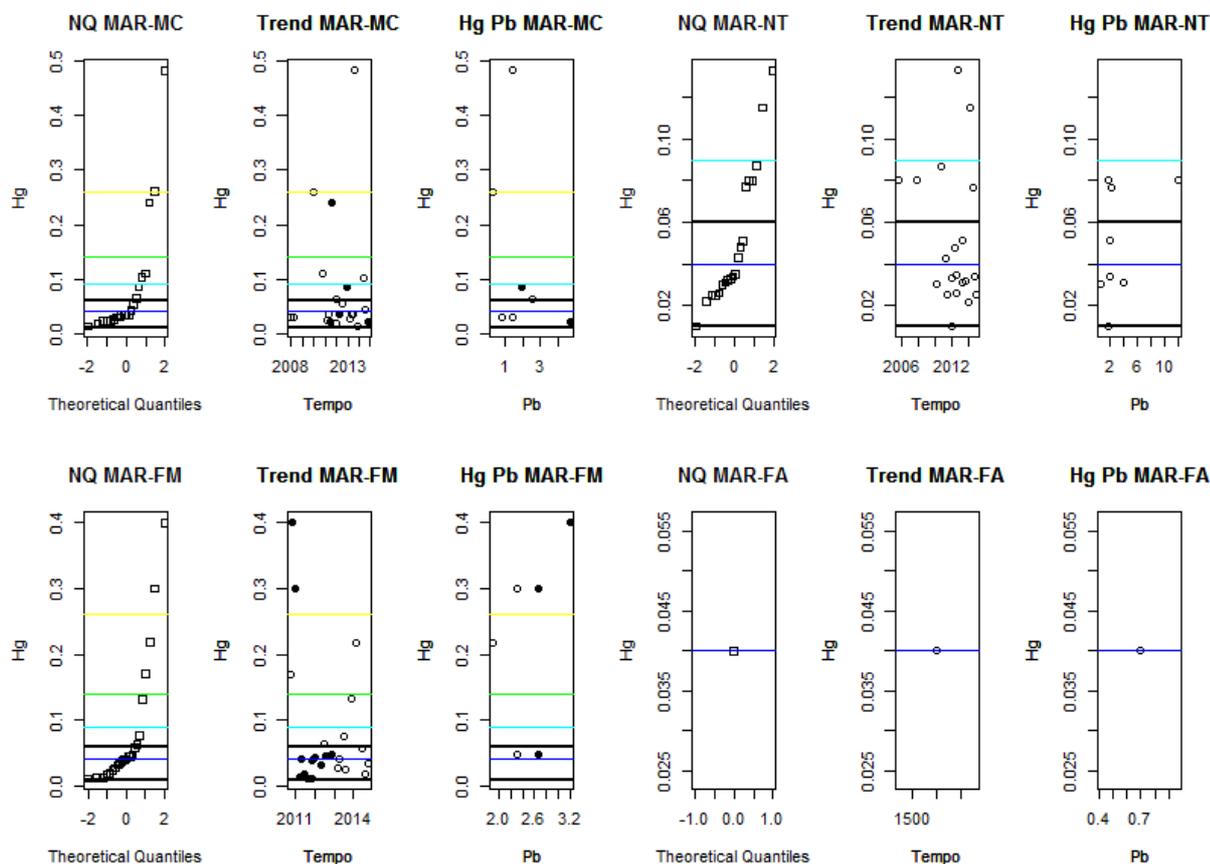
<sup>12</sup> <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/CON-Mare-Solvay.zip>

Figura 31 - appartenenza alle diverse classi di valori di fondo per il Hg delle stazioni di monitoraggio delle acque costiere della Toscana sulla base della concentrazione massima rilevata (cerchio interno) e della mediana (cerchio esterno)



Le stazioni con classi discordi sono state dunque analizzate di dettaglio, per distribuzione dei valori, trend temporali e correlazione con il metallo di comune origine naturale, più prossimo, secondo la precedente figura 6 dell'analisi PCA.

Figura 32 – Mercurio nelle acque, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (Pb) su stazioni dell'area NORD; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



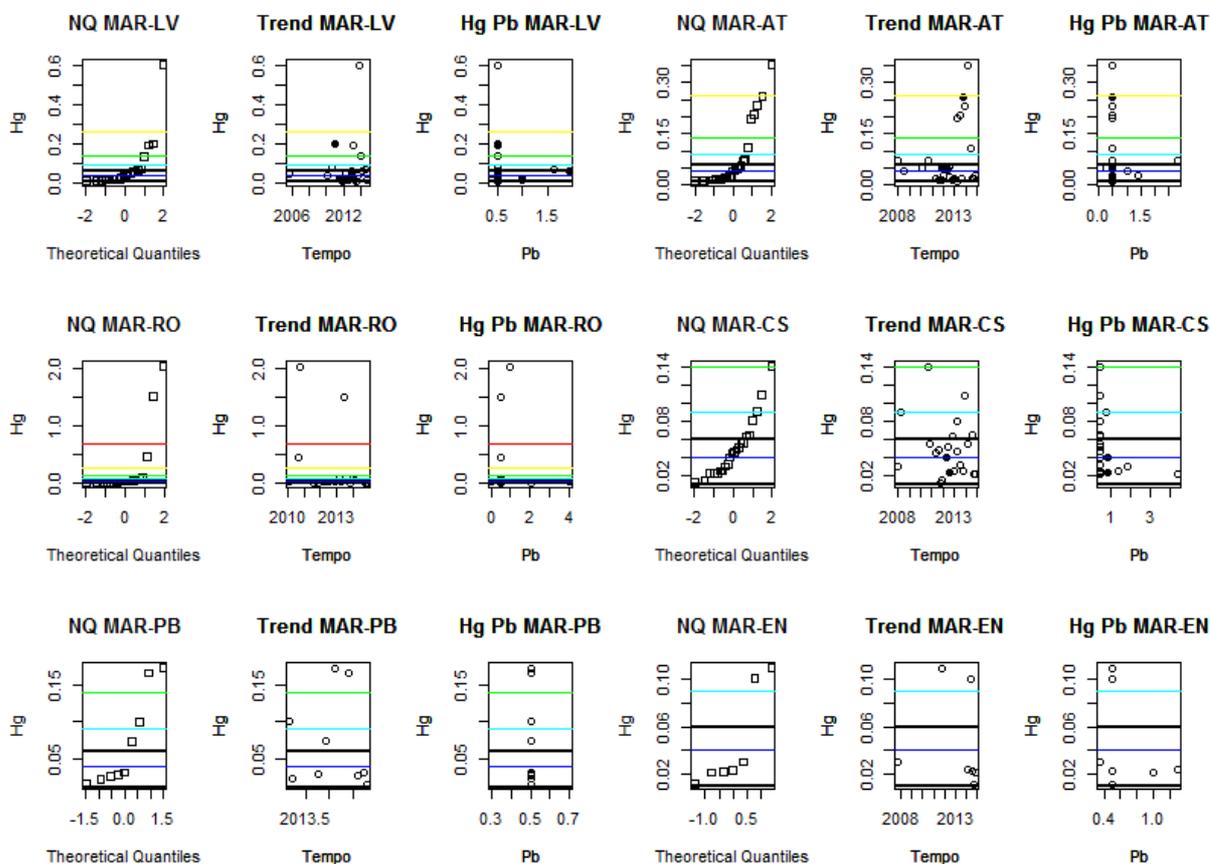
Per le stazioni settentrionali, i valori massimi corrispondono spesso, con l'eccezione di Fiume Morto, a valori isolati non sempre correlati al piombo, metallo d'altra parte affetto da input antropogenici. Considerata la forte influenza antropica presente in quest'area, escludendo i valori outlier, si riconosce per le stazioni **Marina di Carrara**, **Nettuno** e **Fiume Morto** una **classe E**, la stessa classe della vicina stazione omogenea di Forte dei Marmi. L'unico valore positivo della stazione Fiume Arno si colloca anche questo tra classe E e F.

Nelle stazioni dell'area centrale i valori massimi appaiono isolati per Livorno, Rosignano, Piombino ed Elba Nord. Molto simili le distribuzioni di Livorno, Antignano e Rosignano dove un nucleo distinto di valori sembrerebbe raggiungere perlomeno la classe C.

La stazione di **Castagneto** nonostante la discordanza tra valori medi e massimi presenta una notevole omogeneità, assenza di trend seppur con scarsa correlazione con il piombo, e raggiunge la **classe D** > SQA.

Le stazioni di **Piombino** ed **Elba Nord** presentano andamenti simili, con valori isolati che si separano da una distribuzione più caratteristica della **classe F**.

Figura 33 – Mercurio nelle acque, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (Pb) su stazioni dell'area CENTRO; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



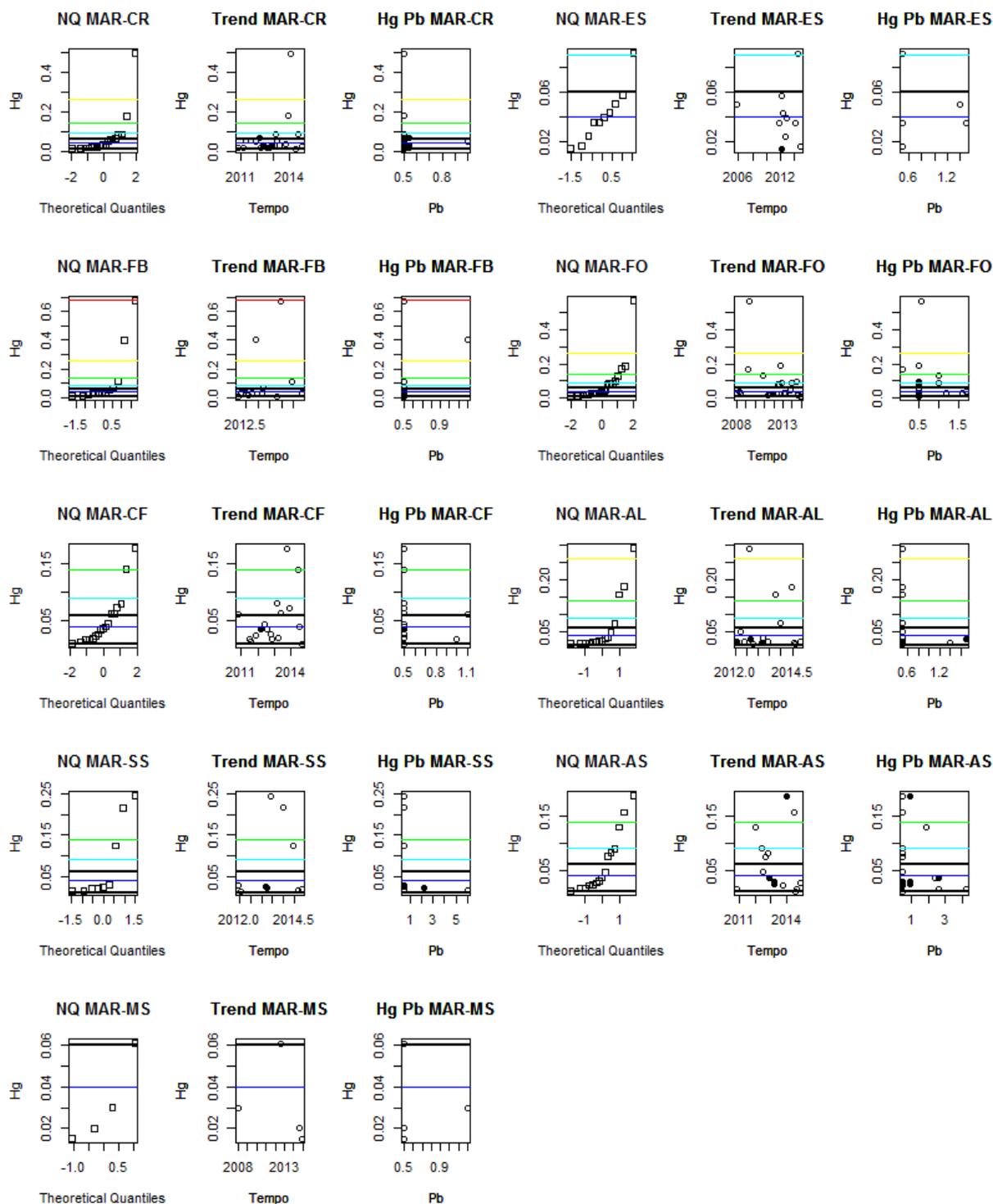
Considerata la presenza di un'importante fonte di contaminazione antropica da mercurio originata in passato dallo scarico a mare della Società Solvay, in parte ancora attiva per rilascio dai sedimenti, appare prudente assegnare un valore omogeneo di **classe D** per le stazioni **Livorno, Antignano e Rosignano**.

Nelle stazioni dell'area meridionale valori isolati e separati dalla distribuzione si riconoscono con evidenza per Carbonifera, Elba Sud, Foce Bruna e Foce Ombrone.

Gli andamenti sono nel complesso stazionari, limitata o scarsa anche qui la correlazione con il piombo, generalmente riscontrata nei sedimenti.

Le stazioni di **Cala Forno, Alberese, Santo Stefano ed Ansedonia** mostrano nel complesso andamenti simili con una prima popolazione di classe F cui segue una seconda, più o meno consistente, che raggiunge generalmente **la classe C**. I pochi valori positivi della stazione di **Montecristo**, sembrano riferirsi alla classe F < SQA con un solo evento di classe E. Con l'esclusione degli outlier, la stazione **Foce Ombrone** può essere ricondotta alla **classe C**, **Foce Bruna e Carbonifera** alla **classe D**, mentre **Elba Sud** alla **classe E**.

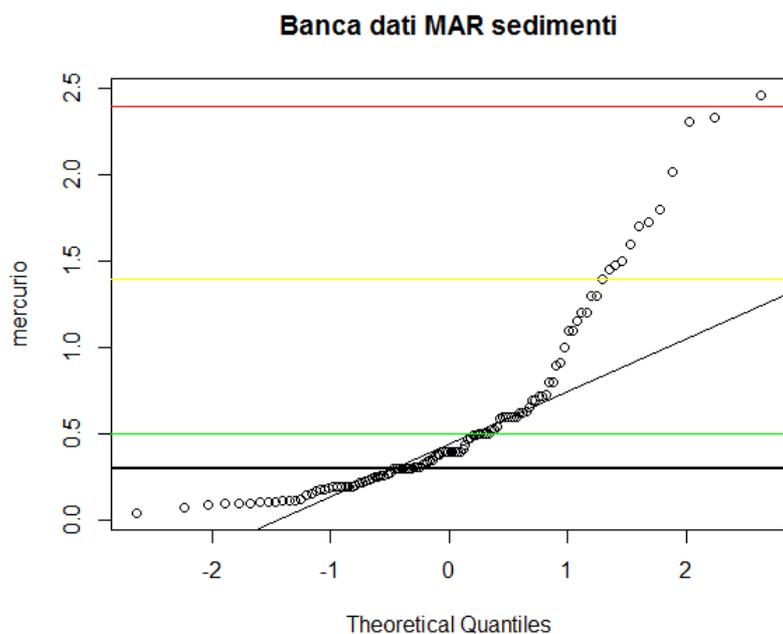
Figura 34 – Mercurio nelle acque, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (Pb) su stazioni dell'area SUD; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



### 5.2.2 Il Mercurio nei sedimenti marini della toscana

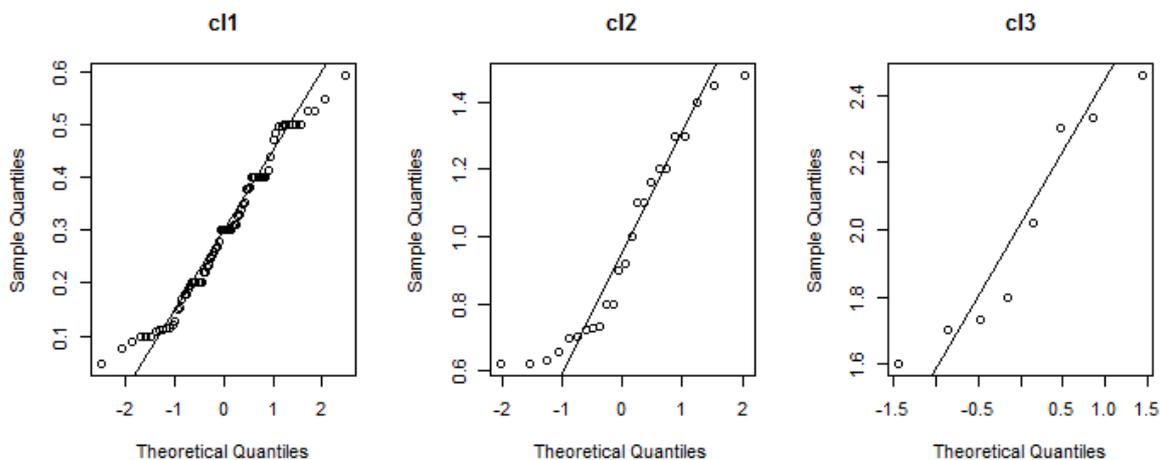
L'elaborazione dei dati della banca dati MAR individua 3 distinte popolazioni (A-C) che superano tutte lo SQA-MA di 0,3 µg/kg. La presenza del mercurio nei sedimenti delle acque marino costiere toscane è anche qui motivo di uno stato chimico non buono molto diffuso.

Figura 35 - Diagramma normal quantile e valori di fondo A-C con relative statistiche per Hg nei sedimenti marini della Toscana.



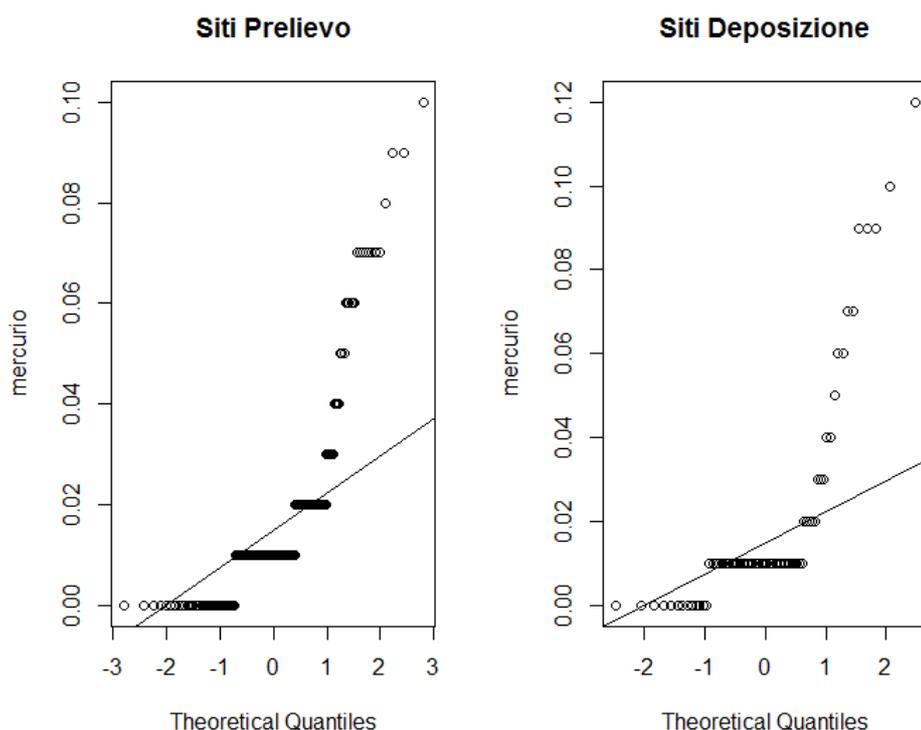
Popolazione	Num	%	mean	sd	Distr	VF
A (cl3)	8	7%	1,99	0,33		<b>2,5</b>
B (cl2)	24	20%	0,97	0,29		<b>1,4</b>
C (cl1)	79	67%	0,30	0,14		<b>0,5</b>

Figura 36 - diagrammi NQ per le classi isolate di Hg nei sedimenti marini della Toscana



Le soglie individuate dalla Banca Dati MAR per il mercurio nei sedimenti non corrispondono nei dati dei siti di deposizione e prelievo (CIBM) il che, considerata la granulometria generalmente più grossolana, data da arenili e sabbie relitte, conferma la scarsa presenza del metallo nella frazione sabbiosa. Tra le stazioni di monitoraggio marino costiero si osserva una generale concordanza tra valori mediani e massimi indice di una notevole omogeneità dei dati misurati.

Figura 37 - diagrammi NQ di confronto per il Hg nei sedimenti marini della Toscana con i siti di prelievo e deposizione (dati CIBM)



Nella figura seguente è riportata la distribuzione geografica delle classi attribuite sulla base del valore massimo e mediano della stazione.

Anche in ragione del numero minore di classi si rileva una notevole concordanza dei valori, con le uniche eccezioni rappresentate da Fiume Morto, Livorno, Alberese e Santo Stefano.

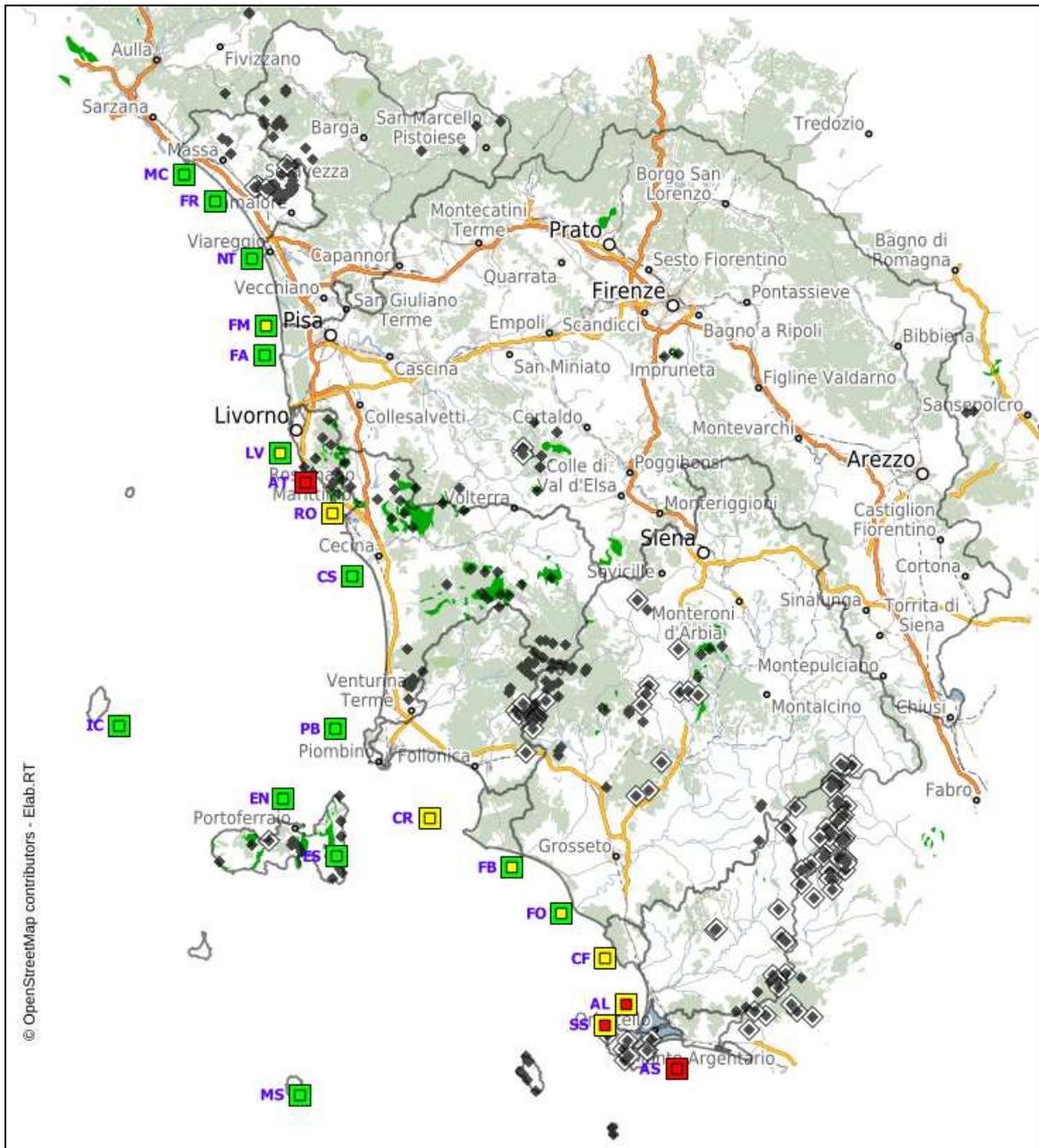
L'elemento di rilievo è rappresentato dalla classe A, raggiunta sia nella stazione di Antignano, influenzata dal trasporto solido proveniente dallo scarico Solvay di Rosignano, sia nella stazione di Ansedonia, che risente, probabilmente, di apporti dalla Laguna di Orbetello, a sua volta oggetto di contributi antropici di attività estrattive pregresse.

Gli effetti di questi due fenomeni di arricchimento antropico sembrano evidenti anche nelle stazioni limitrofe di Rosignano, da un lato, e di Foce Albegna e Porto S.Stefano, dall'altro.

Più in generale situazioni notevoli > SQA di classe B, presumibilmente di origine naturale, considerato il contesto ricco di mineralizzazioni specifiche, sono localizzate nella parte meridionale della Toscana, con la **classe B** che caratterizza in modo omogeneo le stazioni di **Carbonifera** e **Cala Forno**.

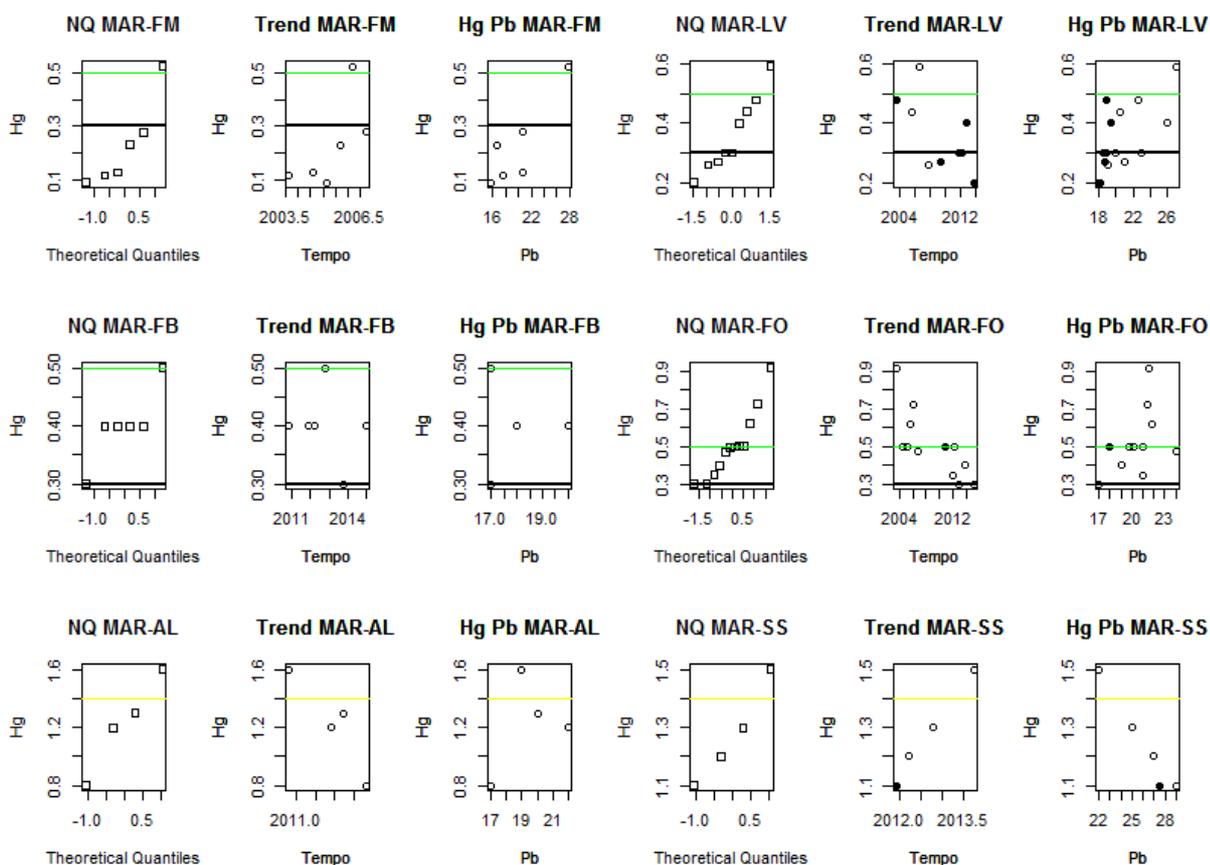
La classe C, seppure prossima, comunque in eccesso sullo SQA-MA, riguarda le stazioni di **Marina di Carrara, Forte dei Marmi, Nettuno, Foce Arno, Castagneto, Isola di Capraia, Piombino e Montecristo.**

Figura 38 - appartenenza alle diverse classi di valori di fondo per il Hg delle stazioni di monitoraggio dei sedimenti marini della Toscana sulla base della concentrazione massima rilevata (quadrato interno) e della mediana (quadrato esterno)



Le stazioni con classi difformi sono state ulteriormente analizzate nei diagrammi successivi in termini di caratteristiche distributive, trend e correlazione con il piombo, potenziale metallo di comune origine naturale.

Figura 39 – Mercurio nei sedimenti, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (Pb); i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



Il valore massimo di classe B appare isolato, benché in continuità della distribuzione e correlato a piombo sia per la stazione di **Fiume Morto**, che per la **stazione di Livorno**. In tutti i casi, per le due stazioni appare ragionevole mantenere la classe C.

La **classe B** può essere confermata per la stazione di **Foce Ombrone** e, considerata l'adiacenza e similarità di contesto, anche per la stazione di **Foce Bruna** a nord.

Per quanto riguarda le stazioni di **Alberese**, **Santo Stefano** e la stessa **Ansedonia**, visto il contesto, è possibile ammettere una **classe B** di fondo naturale. Un valore di fondo in eccesso sullo SQA di 0,8 mg/kg è riportato da ISPRA (2011) per i sedimenti della laguna di Orbetello.

In conclusione la distribuzione dei contenuti di mercurio nelle acque e sedimenti dei corpi idrici marino costieri toscani, è compatibile con un'origine naturale che, come noto, è localizzata soprattutto nel settore meridionale, ambito della Provincia Hg-Sb di Klemm et

Neumann (1994)<sup>13</sup>. La stessa attività mineraria, tuttavia, attraverso la produzione e rimaneggiamento dei conseguenti rifiuti minerari, sembra responsabile anche di un ulteriore anomalo arricchimento in questo metallo.

Lo studio della separazione in frequenza sembra inoltre aver isolato con discreta precisione due popolazioni di mercurio A e B che con tenori straordinariamente elevati sembrano associarsi sia con la situazione storicamente nota dallo scarico Solvay, motivo dell'odierna alterazione oltre che della stazione di Rosignano anche delle vicine Antignano e Livorno, sia con la situazione, prima notata, delle stazioni dell'area del Monte Argentario quali Ansedonia, Porto Santo Stefano e Foce Albegna.

Tabella 19 – *riassunto delle classi di valori di fondo naturale per mercurio in acque e sedimenti*

	Stazione		VFN acque	VFN sedimenti
Area Nord	MC	Marina di Carrara	E	C
	FR	Forte dei Marmi	E	C
	NT	Nettuno	E	C
	FM	Fiume Morto	E	C
Area Centro	LV	Livorno	D	C
	AT	Antignano	D	C
	RO	Rosignano	D	C
	CS	Castagneto	D	C
	IC	Isola di Capraia	F	C
	PB	Piombino	F	C
		Elba Nord	F	C
Area Sud	CR	Carbonifera	D	B
	ES	Elba Sud	E	C
	FB	Foce Bruna	D	B
	FO	Foce Ombrone	C	B
	CF	Cala Forno	C	B
	AL	Alberese	C	B
	SS	Santo Stefano	C	B
	AS	Ansedonia	C	B
	MS	Montecristo	F	C

<sup>13</sup> Klemm D.D., Neumann N., (1984) Ore-Controlling factors in the Hg-Sb Province of Southern Tuscany, Italy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984.

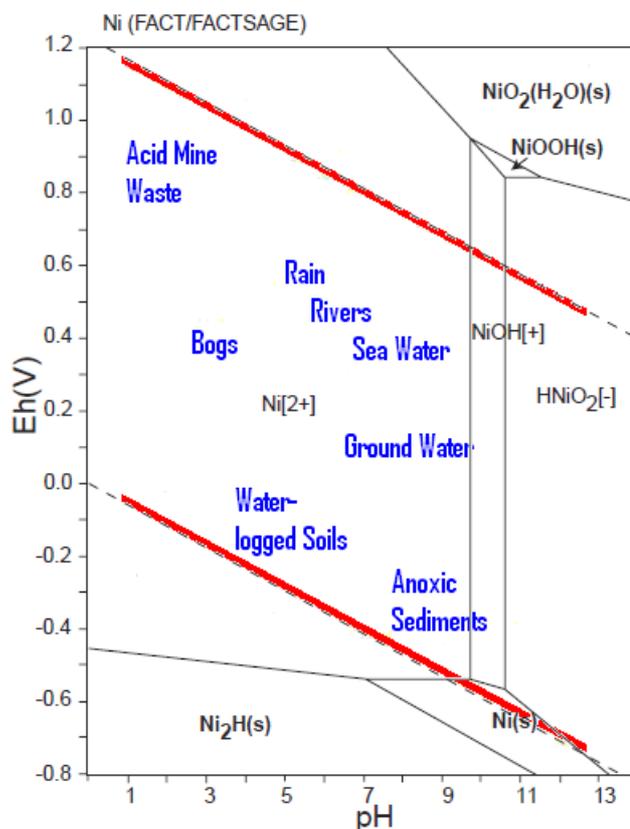
### 5.3 Nichel

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

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

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

Figura 40 - Diagramma Eh-pH Sistema Ni – H - O (FACT, Bale et al., 2002)



Da studi sulla determinazione dei valori di fondo del metallo per le acque superficiali toscane attribuiti sulla base di classi litologiche risulta un valore di 12,17 µg/L per i depositi

quaternari, 7.2 µg/L per i carbonati, 5.05 µg/L per i travertini, 9.18 µg/L per le ofioliti e 1.76 µg/L per le rocce ignee acide.

Tabella 20 – concentrazioni medie di Nichel nelle diverse matrici (dati di bibliografia)

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

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

Come osservato nel paragrafo 3.1 le concentrazioni di nichel nella colonna d'acqua dei corpi idrici marino costieri della Toscana risultano molto contenute con valore medio di 3,5 e 95° percentile di 8 µg/L, ben al disotto dello SQA-MA di 20 µg/L. Non si è proceduto pertanto nella elaborazione dei corrispondenti valori di fondo.

Diversa situazione per i sedimenti per i quali l'elaborazione dei dati della banca dati MAR individua quattro distinte popolazioni (A-D) con tre che superano lo SQA-MA di 30 µg/kg.

Figura 41 - *Diagramma normal quantile e valori di fondo A-D con relative statistiche per Ni nei sedimenti marini della Toscana*

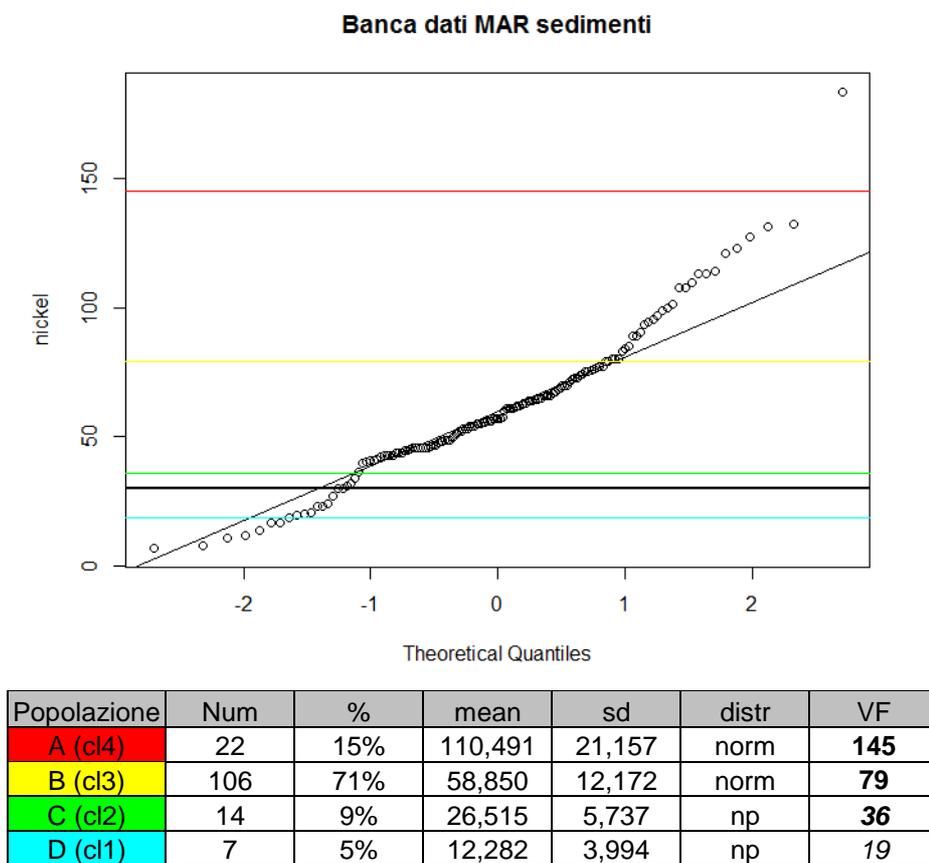
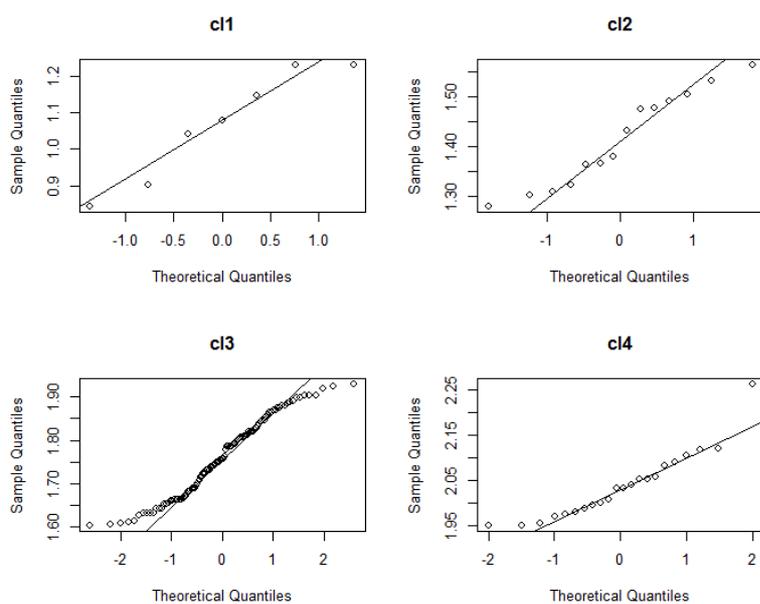
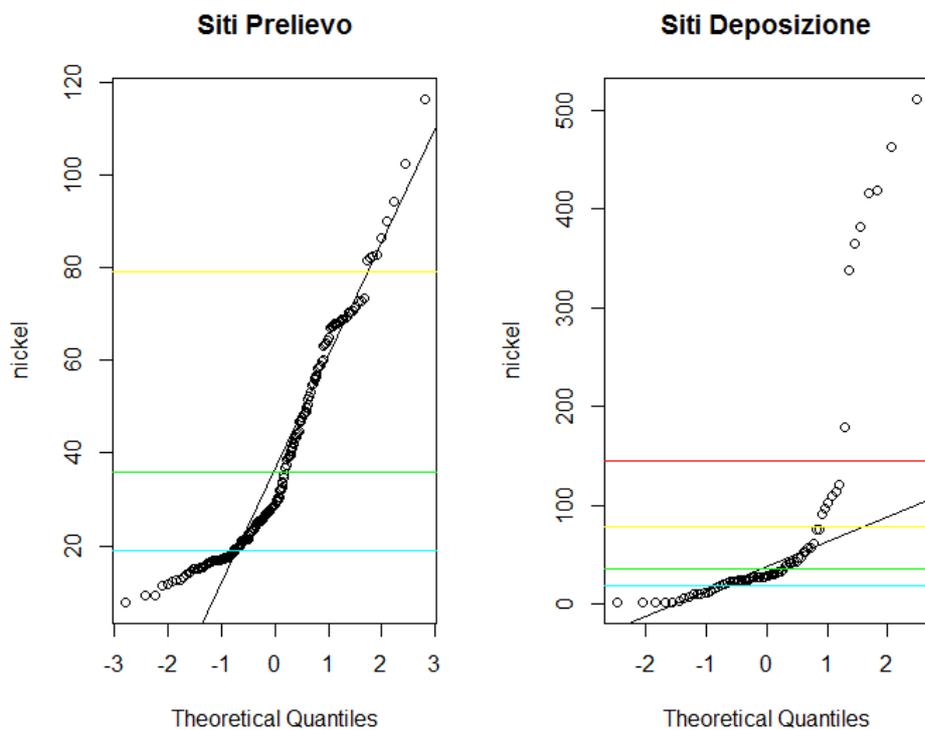


Figura 42 - *diagrammi NQ per le classi isolate di Ni nei sedimenti marini della Toscana*



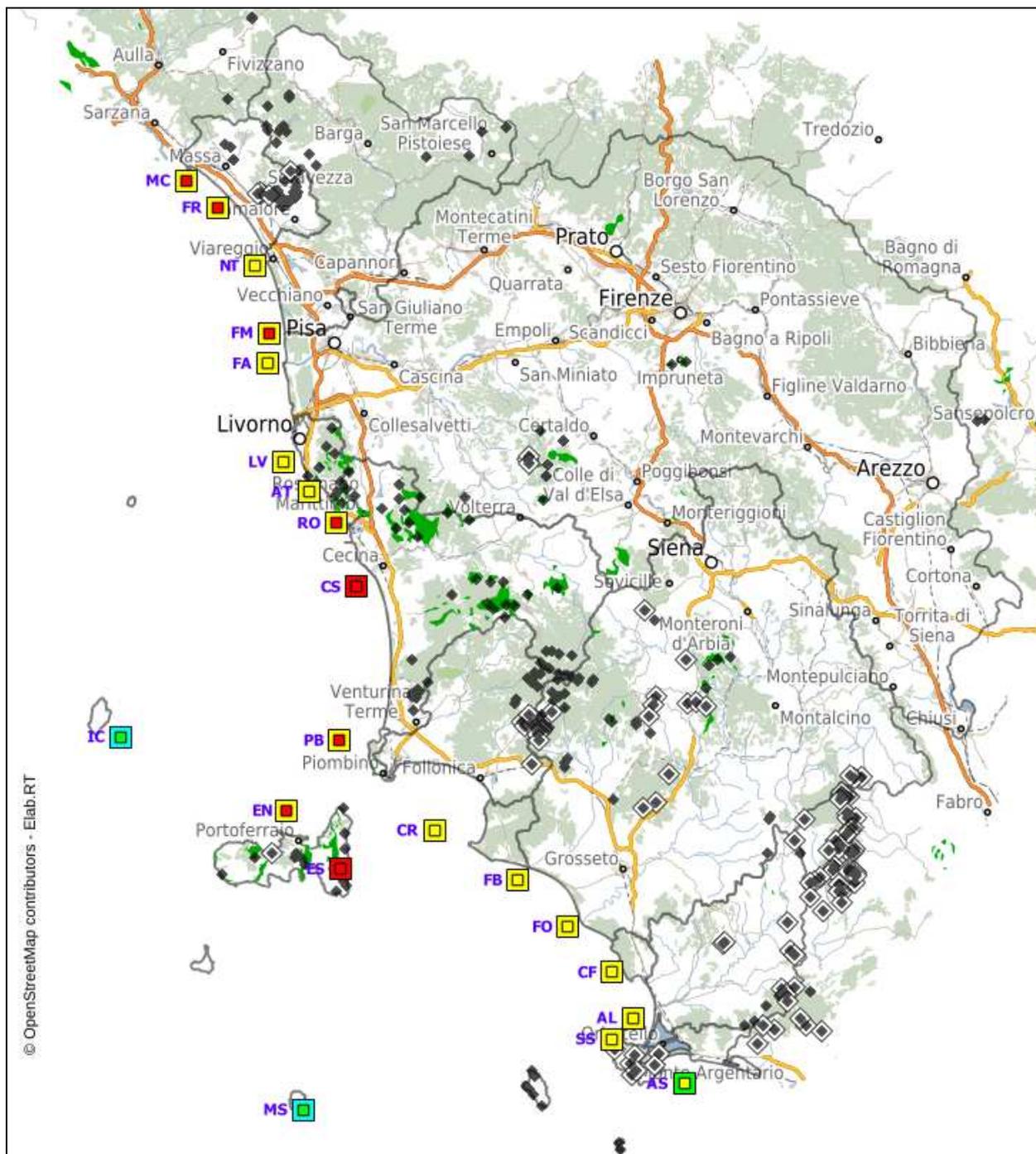
Le soglie individuate dalla Banca Dati MAR per il nichel nei sedimenti hanno una buona corrispondenza con le segmentazioni dei dati provenienti dalla banca dati Arenili, sia per i siti di prelievo (sabbie relitte) che per quelli di deposizione (arenili). Quest'ultimi che raggiungono le concentrazioni maggiori, ben oltre la soglia della popolazione A, confermano la presenza del metallo nella frazione granulometrica più grossolana degli arenili.

Figura 43 - diagrammi NQ di confronto per Ni nei sedimenti marini della Toscana con i siti di prelievo e deposizione (dati CIBM)



Nella figura 39 è riportata la distribuzione geografica delle diverse classi di valori di fondo del nichel nelle stazioni di monitoraggio ambientale dei sedimenti marini, si osserva una generale concordanza tra valori medi e massimi indice di una notevole omogeneità dei dati misurati.

Figura 44 - appartenenza alle diverse classi di valori di fondo per il Ni delle stazioni di monitoraggio dei sedimenti marini della Toscana sulla base della concentrazione massima rilevata (quadrato interno) e della mediana (quadrato esterno)



Aree di forte concentrazione di Ni (classe A) si possono trovare sia nella zona più settentrionale (Marina di Carrara, Forte dei Marmi e Fiume Morto), sia in quella centrale da Rosignano a Piombino, con il massimo a Castagneto, sia nell'Isola d'Elba (soprattutto Elba sud), ma in pratica tutta la Toscana si colloca su valori ben superiori agli SQA-MA (popolazioni A e B), con l'eccezione delle Isole di Capraia e di Montecristo.

Le stazioni con attribuzione omogenea, concorde tra massimo e mediana, sono rappresentate per la **classe B** da **Nettuno**, **Foce Arno** nell'area nord, **Livorno** ed **Antignano** nell'area centrale, **Carbonifera**, **Foce Bruna**, **Foce Ombrone**, **Cala Forno**, **Alberese** e **Santo Stefano** nell'area sud.

Stazioni in **classe A** sono rappresentate, invece, da **Castagneto** ed **Elba Sud**. I valori elevati di nichel in queste due stazioni trovano conferma anche nei dati degli arenili antistanti.

Figura 45 - Valori di fondo per Ni nelle stazioni di monitoraggio dei sedimenti marini e dei siti di deposizione (dati CIBM) della Toscana settentrionale tra Versilia e Serchio[MSOffice5]

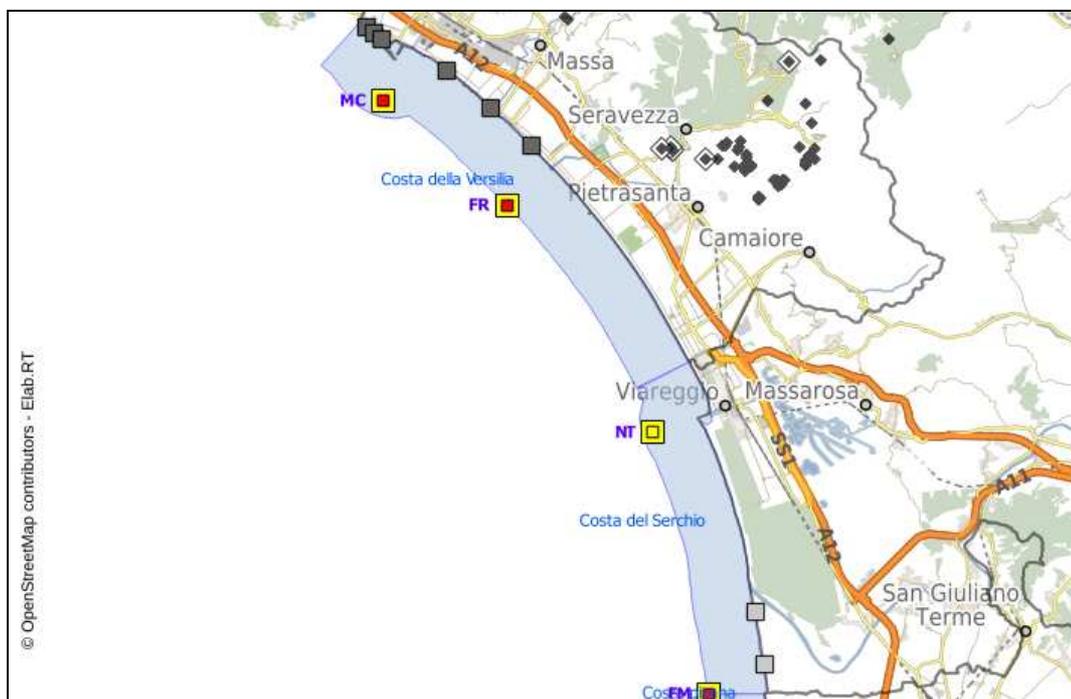
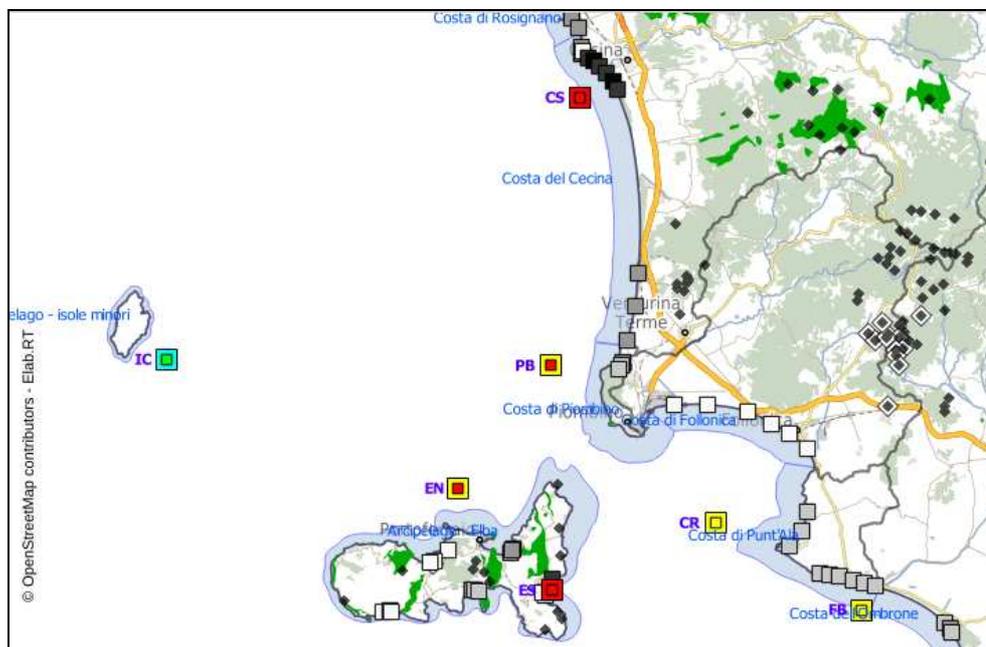
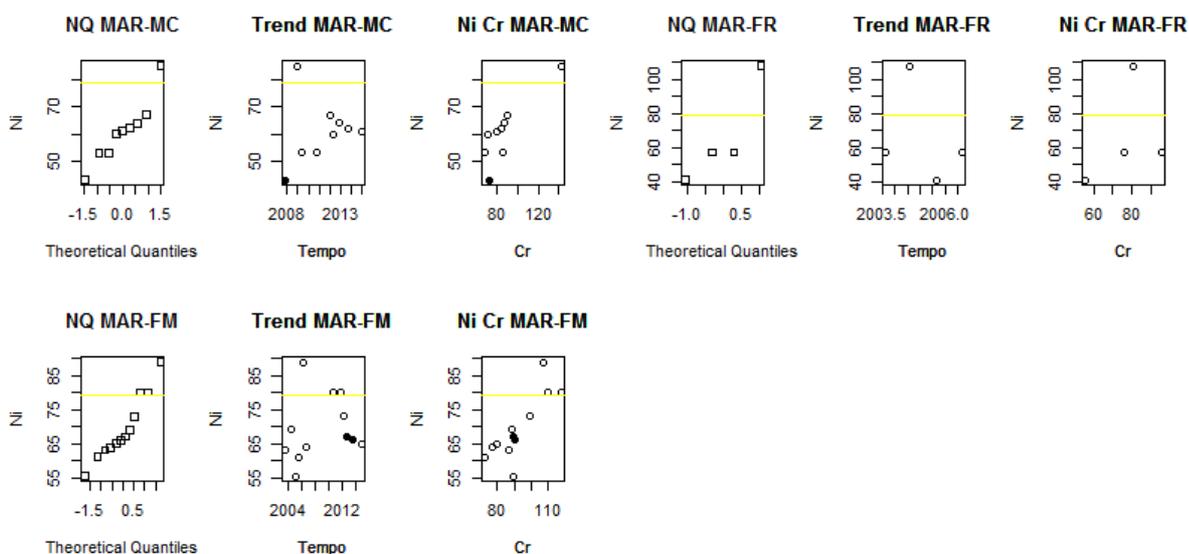


Figura 46 - Valori di fondo per Ni nelle stazioni di monitoraggio dei sedimenti marini e dei siti di deposizione (dati CIBM) della Toscana meridionale tra Cecina, Piombino ed Elba



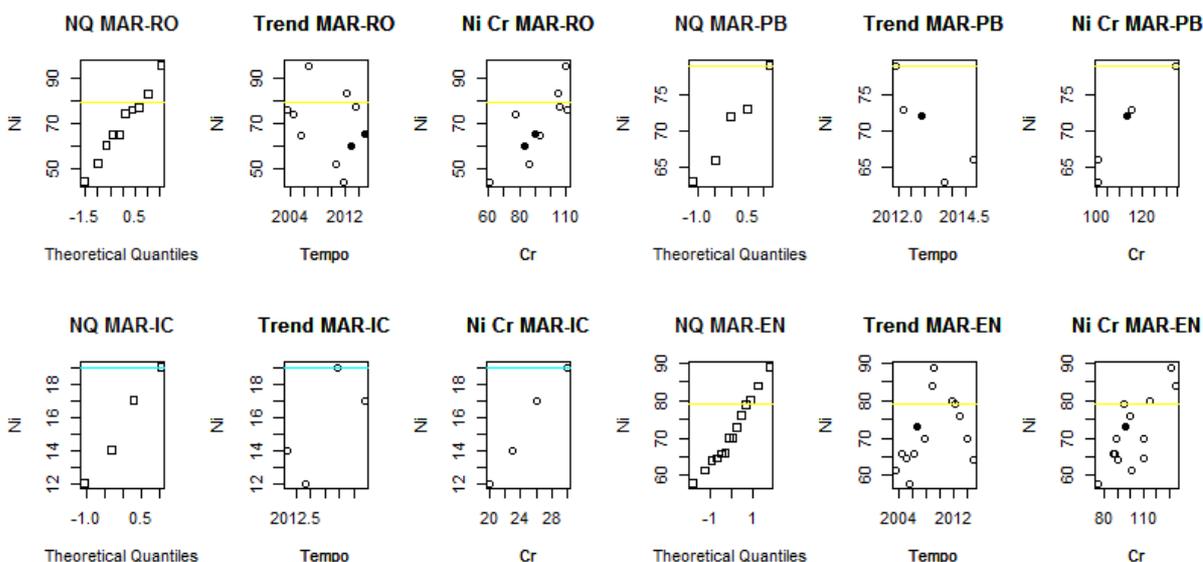
Per le stazioni con discordanza tra valore mediano e massimo, rappresentate da Marina di Carrara, Forte dei Marmi, Fiume Morto, Rosignano, Piombino, Isola di Capraia, Elba Nord, Montecristo e Ansedonia, si è proceduto nell'analisi dei successivi plots di dettaglio per distribuzione, trend, correlazione con cromo di comune origine naturale.

Figura 47 – Nichel nei sedimenti, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (Cr) su stazioni dell'area NORD; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati



I valori massimi per le stazioni di **Marina di Carrara**, **Forte dei Marmi** e **Fiume Morto** appaiono isolati, pertanto si conferma per le tre stazioni una **classe B**.

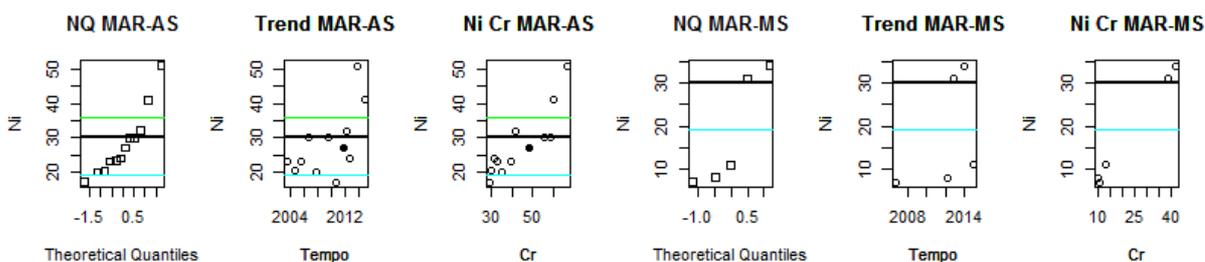
Figura 48 – Nichel nei sedimenti, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (Cr) su stazioni dell'area CENTRO; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



Nell'area centro i valori massimi delle stazioni **Rosignano** ed **Elba Nord** non appaiono isolati, una distribuzione relativamente continua supera la soglia di classe B, per queste si può dunque attribuire la **classe A**.

Il massimo della stazione di **Piombino**, appare invece al limite della classe e pertanto si mantiene la **classe B**. La stessa situazione di supero ai limiti della classe D < SQA si riscontra per Isola di Capraia.

Figura 49 – Nichel nei sedimenti, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (Cr) su stazioni dell'area SUD; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



Per le stazioni meridionali si rilevano superi della classe mediana ben isolati per Montecristo dove si conferma la classe  $D < SQA$ , mentre nella situazione di **Ansedonia**, dove si osserva una distinta bimodalità i valori estremi, benché relativamente isolati, seguono la distribuzione generale, si attribuisce quindi una **classe B** comune, tra l'altro alla vicina stazione di Santo Stefano. Un valore di fondo naturale in nichel di  $50 \text{ mg/kg} > SQA$  è stato inoltre ottenuto da ISPRA per i sedimenti lagunari di Orbetello.

In conclusione la distribuzione dei contenuti di nichel nei sedimenti dei corpi idrici marino costieri toscani, è compatibile con un'origine naturale originata dai litotipi ofiolitici, diffusi nell'Appennino settentrionale come nella toscana marittima. Concentrazioni particolarmente elevate, infatti, sono in accordo la distribuzione dei litotipi ofiolitici e sono state osservate lungo la costa di Cecina ed all'isola d'Elba. La presenza del metallo nell'alta Versilia è invece dovuta all'opera di trasporto lungo costa in direzione meridionale dei sedimenti del bacino del Fiume Magra.

Tabella 21 – *riassunto delle classi di valori di fondo naturale per nichel in acque e sedimenti*

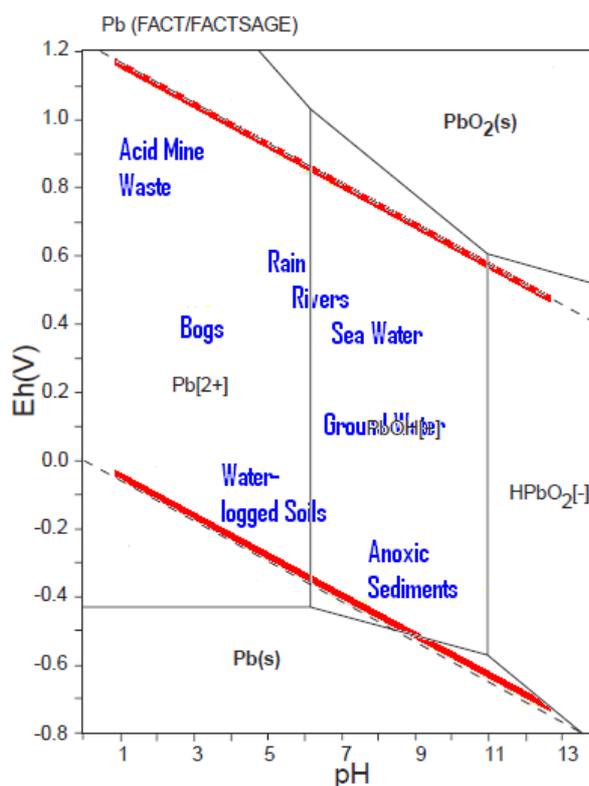
	Stazione		VFN sedimenti
Area Nord	MC	Marina di Carrara	B
	FR	Forte dei Marmi	B
	NT	Nettuno	B
	FM	Fiume Morto	B
	FA	Foce Arno	B
Area Centro	LV	Livorno	B
	AT	Antignano	B
	RO	Rosignano	A
	CS	Castagneto	A
	PB	Piombino	B
	EN	Elba Nord	A
Area Sud	CR	Carbonifera	B
	ES	Elba Sud	A
	FB	Foce Bruna	B
	FO	Foce Ombrone	B
	CF	Cala Forno	B
	AL	Alberese	B
	SS	Santo Stefano	B
	AS	Ansedonia	B

## 5.4 Piombo

Il Piombo è un metallo presente nell'ambiente sia per il diffuso impiego industriale sia per la relativa abbondanza in natura, anche allo stato elementare. Il minerale più comune è la Galena o solfuro di piombo ( $PbS$ ), seguito dalla Cerussite o carbonato di piombo ( $PbCO_3$ ) e dall'Anglesite o solfato di piombo ( $PbSO_4$ ). E' presente in tracce come vicariante di K e Ca in feldspati, plagioclasti, miche e apatite.

Sono segnalate nel nord Italia differenze tra i valori più elevati riscontrati nel topsoil e quelli del subsoil, motivati con la presenza di contaminazione antropica. Nei suoli della Toscana meridionale sono segnalati valori molto elevati (>138 mg/kg) ed arricchimenti in Pb connesso probabilmente all'ambiente di sedimentazione, riguardano anche le rocce carbonatiche della Toscana meridionale.

Figura 50 - Diagramma Eh-pH Sistema Pb – H -O (FACT, Bale et al., 2002)



Il piombo si concentra nelle rocce magmatiche acide e nei sedimenti argillosi, dove si trovano concentrazioni da dieci a quaranta ppm. Da studi sulla determinazione dei valori di fondo del metallo per le acque superficiali toscane attribuiti sulla base di classi litologiche risulta un VF 3.5 per i depositi pliocenici, 2.42 per i carbonati, 2.1 per le ofioliti e 3.0 per le rocce ignee . Durante i processi di alterazione il piombo non risente delle condizioni redox e come indicato in figura 48, ha un ampio campo di stabilità come catione a pH acidi. Il piombo tende a

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

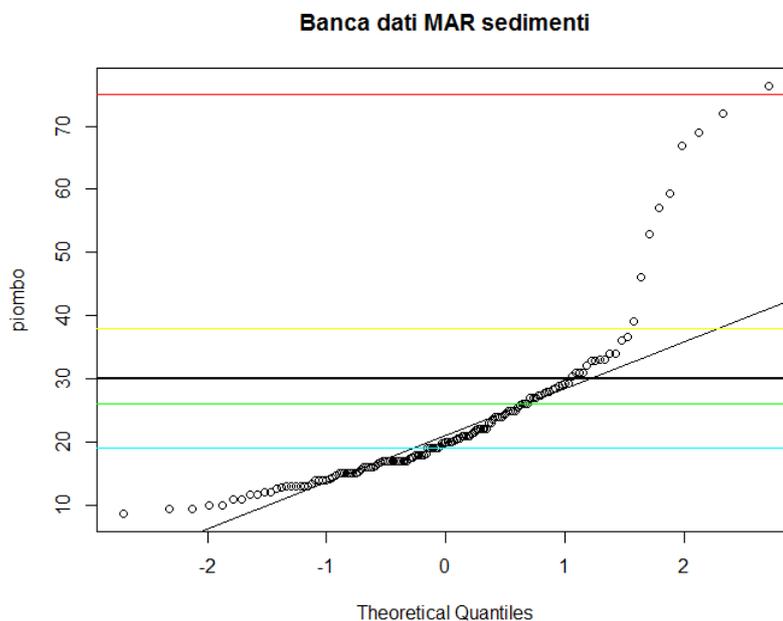
Tabella 22 – concentrazioni medie di Piombo nelle diverse matrici (dati di bibliografia)

PIOMBO		Udm	valore
Rocce	Crosta profonda	mg/kg	14.8
	Crosta superficiale		17
	Rocce sialiche		20
	Rocce ultramafiche		4-1
	Argille		22
	Arenarie		<10
	Calcarei		<10
Suoli	Variabilità naturale	mg/kg	2.55-204
	Media		32
	Media europea - topsoil		22.6
	Media europea - subsoil		17.2
	Toscana meridionale		>138
Sedimenti fluviali	Toscana (ForeGS) XRF	mg/kg	1-31
	Toscana ICP-AES /ar		1-53
Acque	Acque fluviali Toscana Sud	µg/L	0.10-0.53
	Acque fluviali Toscana Nord		0.25-0.63
	Acque fluviali media		3
	Acque fluviali variabilità		<0.1-10

Come osservato nel paragrafo 3.1 le concentrazioni di piombo nella colonna d'acqua dei corpi idrici marino costieri della Toscana risultano molto contenute con valore medio di 0,8 µg/L e 95° percentile di 2 µg/L, ben al di sotto dello SQA-MA di 7,2 µg/L. Non si è proceduto per questo motivo nell'elaborazione dei corrispondenti valori di fondo nella colonna d'acqua.

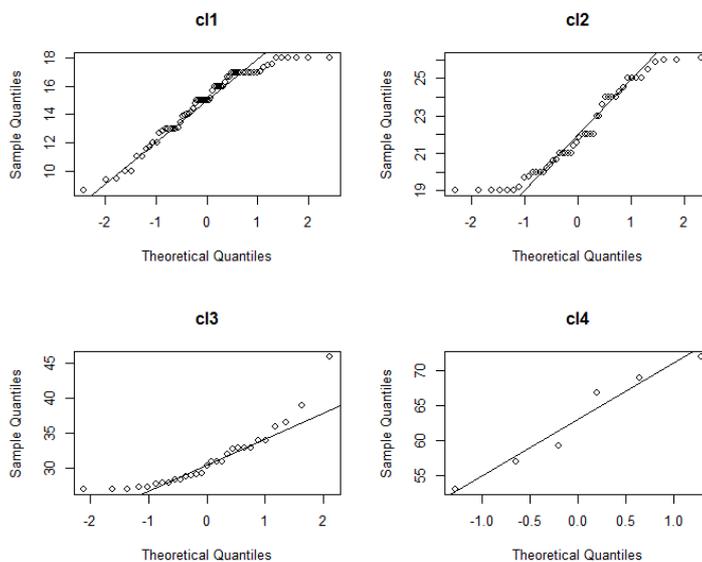
Diversa situazione per i sedimenti per i quali l'elaborazione dei dati della banca dati MAR individua quattro distinte popolazioni (A-D) con due (A-B) che superano lo SQA-MA di 30 µg/kg.

Figura 51 - *Diagramma normal quantile e valori di fondo A-D con relative statistiche per Pb nei sedimenti marini della Toscana*



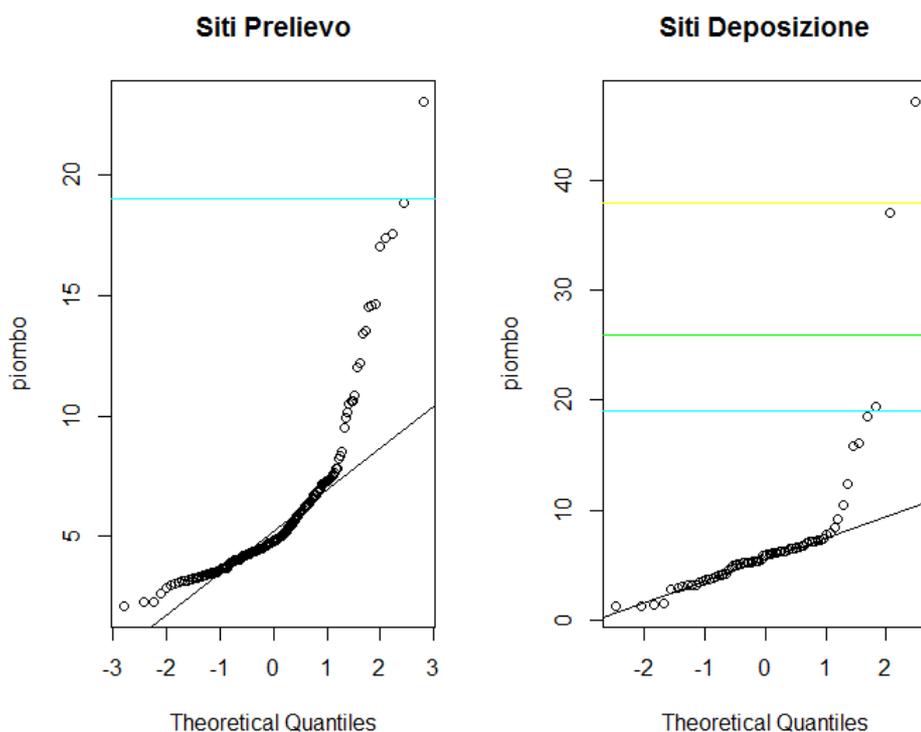
Popolazione	Num	%	mean	sd	distr	VF
<b>A (cl4)</b>	6	4%	62,85	7,52	norm	<b>75</b>
<b>B (cl3)</b>	29	19%	31,22	4,26	norm	<b>38</b>
<b>C (cl2)</b>	48	32%	22,05	2,29	norm	26
<b>D (cl1)</b>	65	44%	14,82	2,50	np	19

Figura 52 - *diagrammi NQ per le classi isolate di Pb nei sedimenti marini della Toscana*



Le soglie individuate dalla Banca Dati MAR per il piombo nei sedimenti hanno una limitata corrispondenza con la distribuzione proveniente dai siti di prelievo, e non appaiono confrontabili con i siti di deposizione che mostrano generalmente concentrazioni molto più basse. Come notato in precedenza, per rendere confrontabili i dati occorrerebbe comunque una normalizzazione sulla frazione granulometrica più fine dove si concentra il metallo.

Figura 53 - diagrammi NQ di confronto per Pb nei sedimenti marini della Toscana con i siti di prelievo e deposizione (dati CIBM)



Nella figura seguente è riportata la distribuzione geografica delle classi attribuite sulla base dei valori massimi e mediani. Tra le stazioni del monitoraggio marino, si osserva una diffusa eterogeneità tra valori mediani e massimi che rientrano, in maggioranza, nelle prime due classi, inferiori allo SQA.

I superiori delle classi B ed A si concentrano, nell'area meridionale. L'area di maggiore concentrazione è rappresentata dalla stazione Elba Sud ed a seguire quella di Piombino come valore massimo. Valori elevati assegnabili alla classe B sono presenti oltre che nelle due stazioni dell'Elba e a Piombino, anche nel golfo di Follonica e all'Argentario.

L'unica stazione con attribuzione omogenea di **classe A** è rappresentata da **Elba Sud**, mentre in classe B rientrano **Elba Nord**, **Carbonifera** e **Santo Stefano**.

Figura 54 - appartenenza alle diverse classi di valori di fondo per il Pb delle stazioni di monitoraggio dei sedimenti marini della Toscana sulla base della concentrazione massima rilevata (quadrato interno) e della mediana (quadrato esterno)

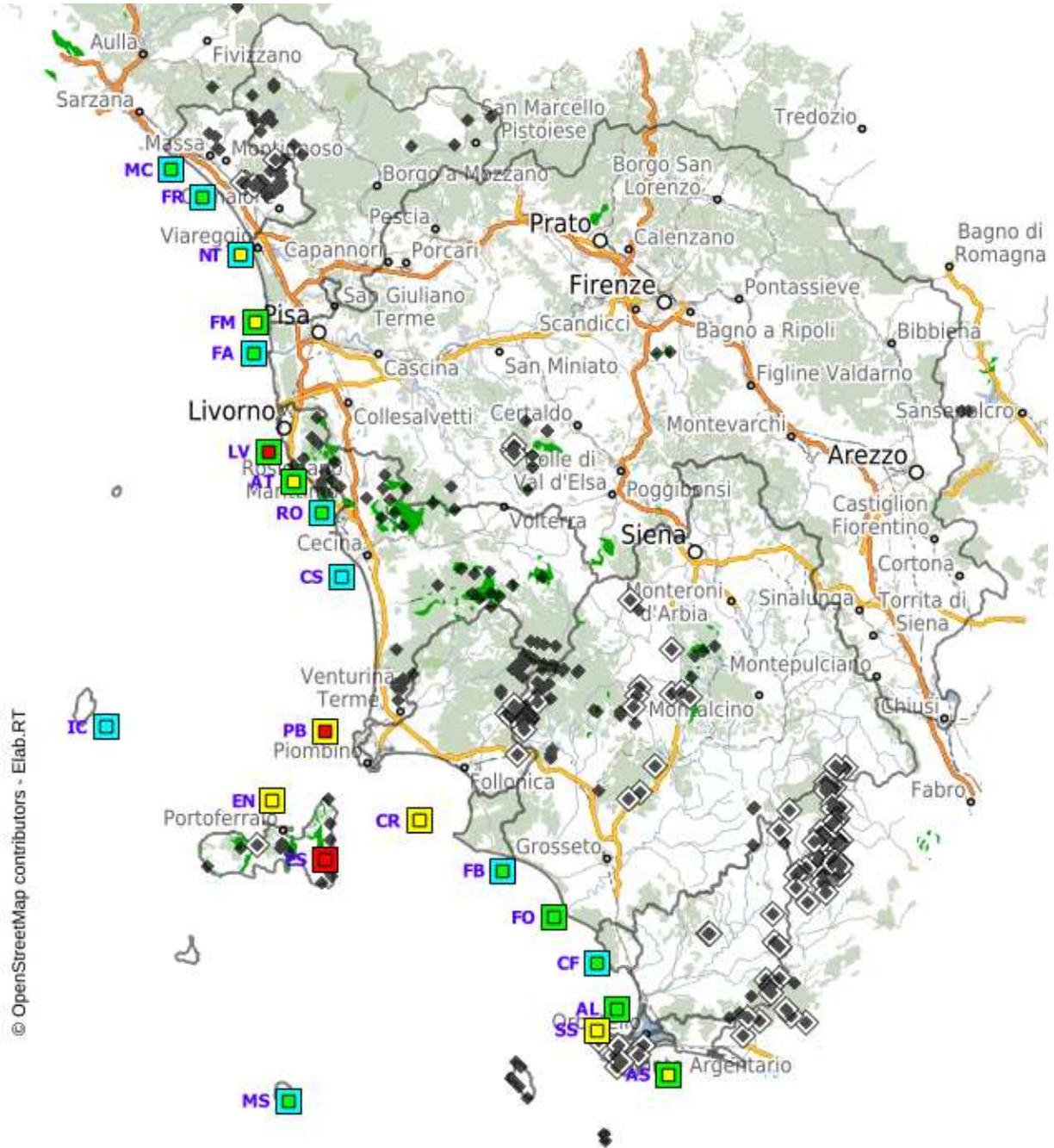
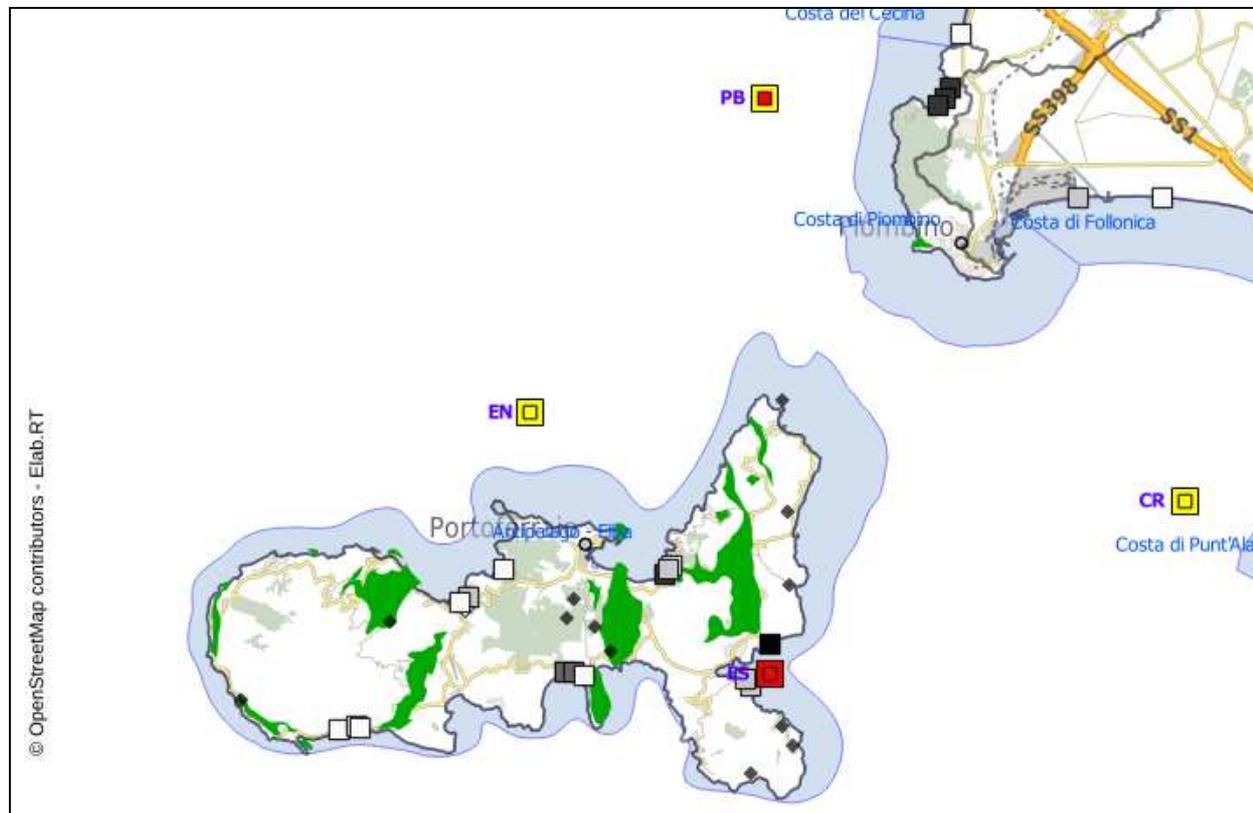
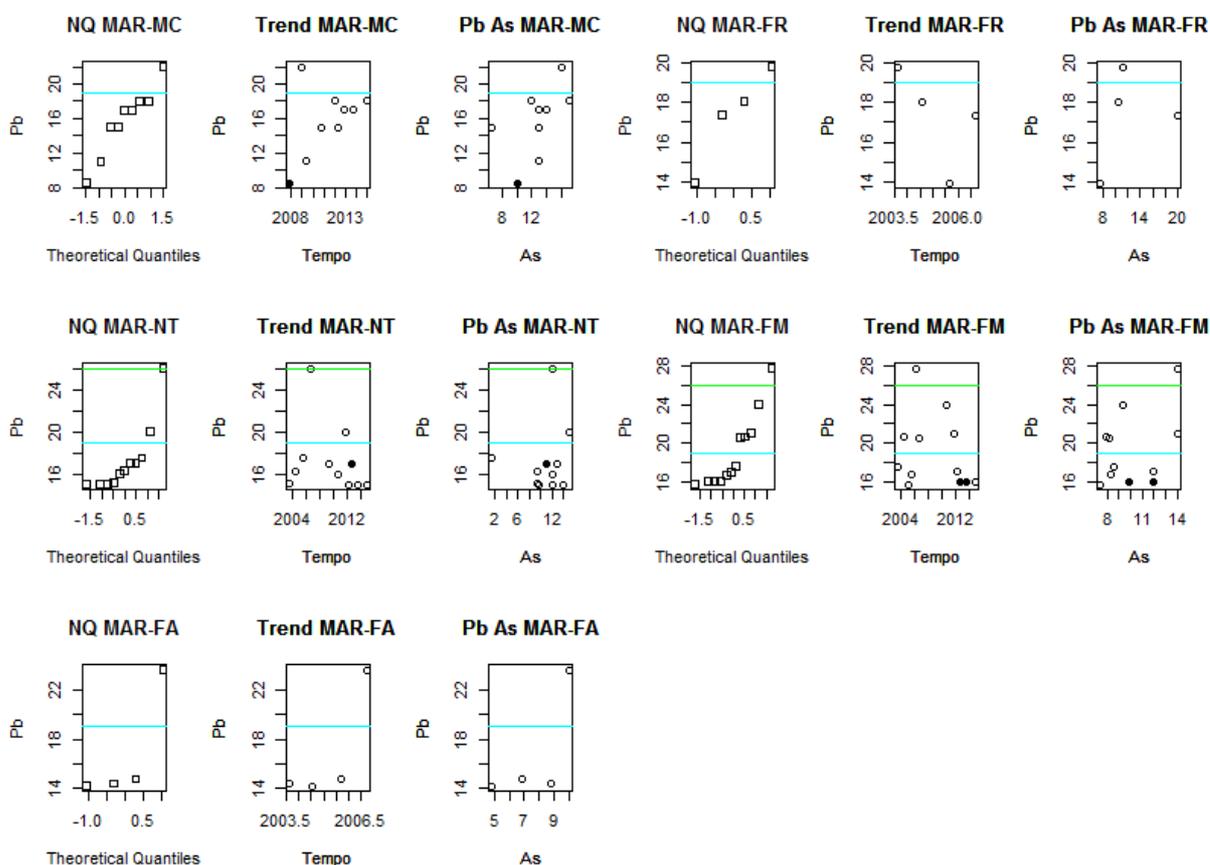


Figura 55 - Valori di fondo per Pb nelle stazioni di monitoraggio dei sedimenti marini e dei siti di deposizione (dati CIBM) della costa di Piombino ed Elba



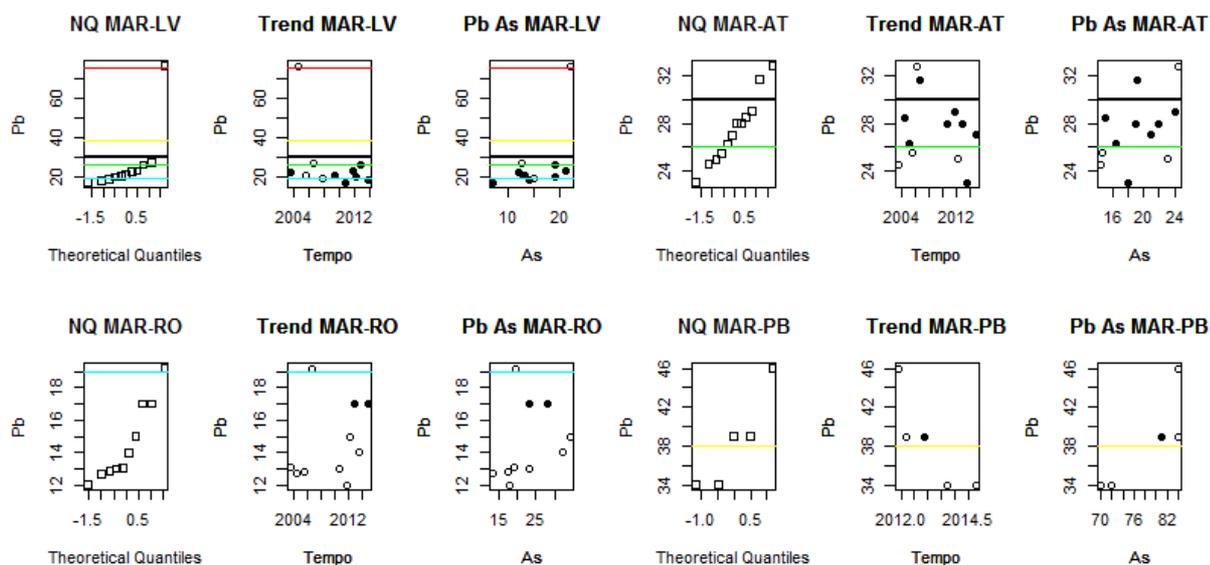
Le stazioni con classi discordi sono state quindi analizzate nei successivi diagrammi in quanto a distribuzione, trend e correlazione con arsenico, potenziale metallo di comune origine naturale.

Figura 56 – Piombo nei sedimenti, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (As) su stazioni dell'area NORD; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



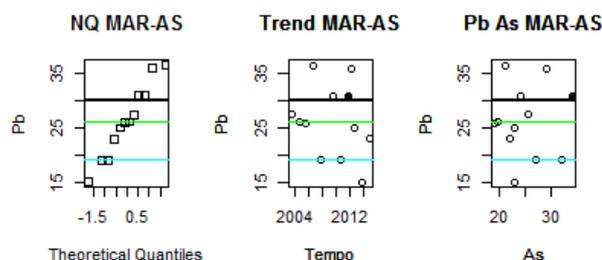
I valori massimi della stazione Nettuno appaiono isolati e al limite della classe  $C < SQA$ . Nella stazione di Fiume Morto si rileva una maggiore continuità di distribuzione, ma considerata la forte influenza antropica di quest'area e quanto già indicato da Leoni et al (1993) circa la maggiore concentrazione di quest'elemento nelle parti più superficiali delle carote analizzate, si confermano per tutte e due le stazioni classi  $C$  o  $D < SQA$ .

Figura 57 – Piombo nei sedimenti, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (As) su stazioni dell'area CENTRO; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



Tra le stazioni dell'area centrale si evidenzia un valore massimo sicuro evidente outlier nella stazione di **Livorno**, benché correlato con As. La distribuzione si attesta quindi in **classe B**. I pochi valori della stazione di **Piombino** esibiscono invece un trend in diminuzione ed anche per questa si conferma la **classe** mediana **B**, relativamente continua è infine la distribuzione della stazione di **Antignano** per il raggiungimento anche qui della **classe B**.

Figura 58 – Piombo nei sedimenti, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (As) sulla stazione di Ansedonia; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



L'unica stazione dell'area meridionale con valori > SQA discordi tra massimo e mediana è rappresentata da **Ansedonia**. La distribuzione risulta continua e si attribuisce una **classe B**, al pari della vicina Santo Stefano.

La distribuzione dei contenuti di piombo nei sedimenti dei corpi idrici marino costieri toscani, appare dunque compatibile, in parte, con un'origine naturale per tre distinte zone (monti livornesi, Elba e promontorio di Piombino, monte argentario) che ben corrispondono a numerosi giacimenti a solfuri presenti nei bacini dei corpi idrici costieri.

Le anomalie in piombo dell'area settentrionale, seppure in presenza di analoghe concentrazioni importanti di giacimenti, sono risultate più rare e meno caratterizzabili statisticamente ed in accordo a Leoni et al 1993 sono state attribuite ad influenza antropica.

Tabella 23 – *riassunto delle classi di valori di fondo naturale per piombo in sedimenti*

	Stazione		VFN sedimenti
Area Centro	LV	Livorno	B
	AT	Antignano	B
	PB	Piombino	B
	EN	Elba Nord	B
Area Sud	CR	Carbonifera	B
	ES	Elba Sud	A
	SS	Santo Stefano	B
	AS	Ansedonia	B

## 5.5 Arsenico

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

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

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

Figura 59 - Diagramma Eh-pH Sistema As – H -O (FACT, Bale et al., 2002)

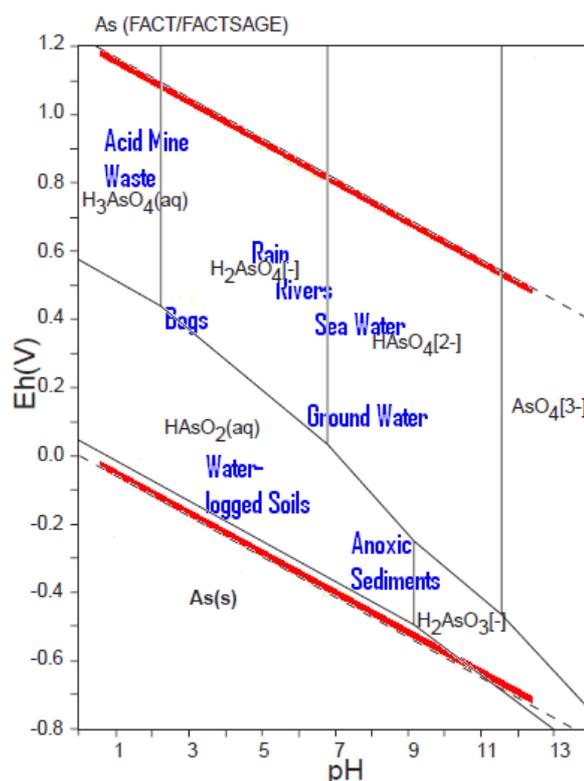


Tabella 24 – concentrazioni medie di Arsenico nelle diverse matrici (dati di bibliografia)

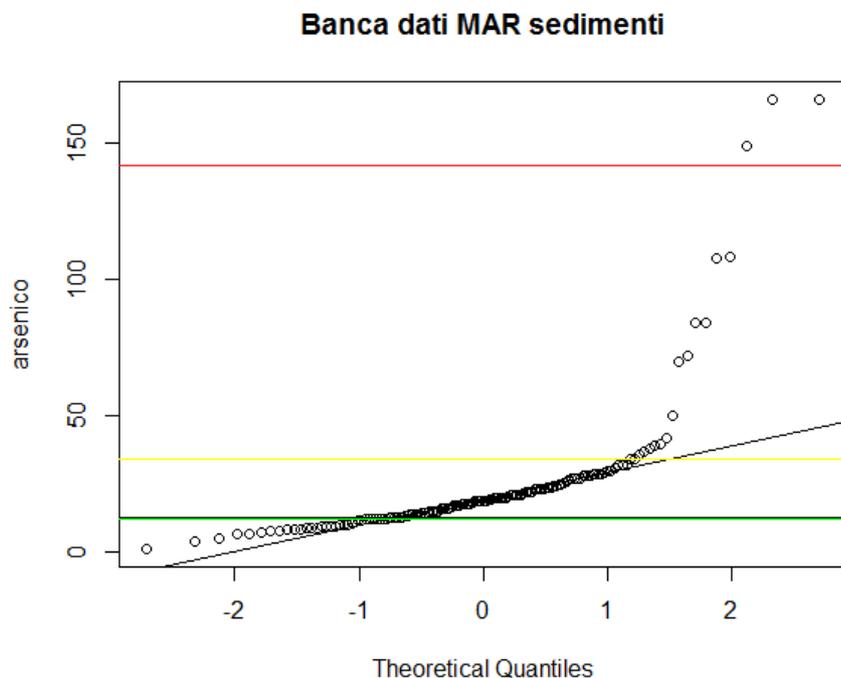
ARSENICO		Udm	valore
Rocce	Crosta profonda	mg/kg	1.7
	Crosta superficiale		2.0
	Rocce sialiche		3.0
	Rocce ultramafiche		1.0
	Argille		13
	Arenarie		0.5
	Calcari		1.5
	Rocce fosfatiche		20
Suoli	Variabilità naturale		0.1-95
	Media mondiale		5-6
	Media europea		7-6
	Toscana (ForeGS)		2-20
Sedimenti fluviali	Toscana (ForeGS) Nord		3-6
	Toscana (ForeGS) Sud		6-16
Acque	Toscana (ForeGS)		µg/L
	Acque fluviali mediana	0.47	
	Acque fluviali variabilità	0.01-13	

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

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

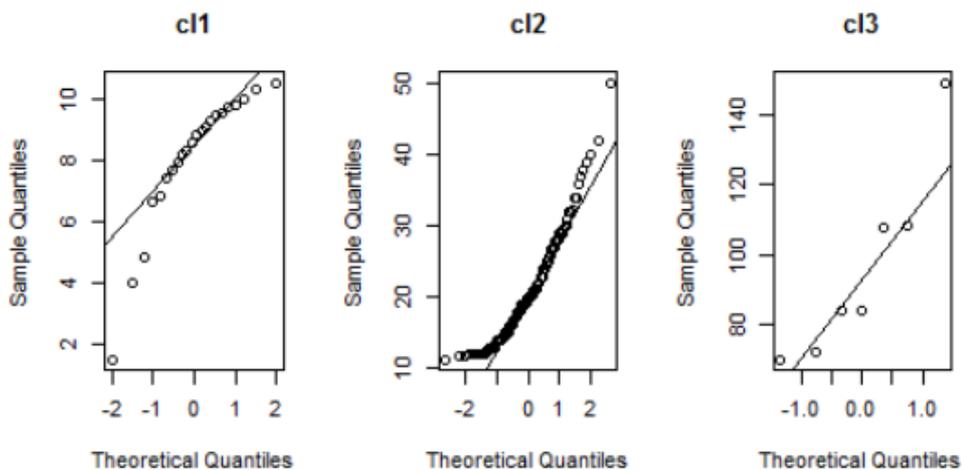
L'elaborazione dei dati della banca dati MAR individua tre distinte popolazioni (A-C), due delle quali superano lo SQA-MA di 12 mg/kg.

Figura 60 - *Diagramma normal quantile e valori di fondo A-D con relative statistiche per As nei sedimenti marini della Toscana*



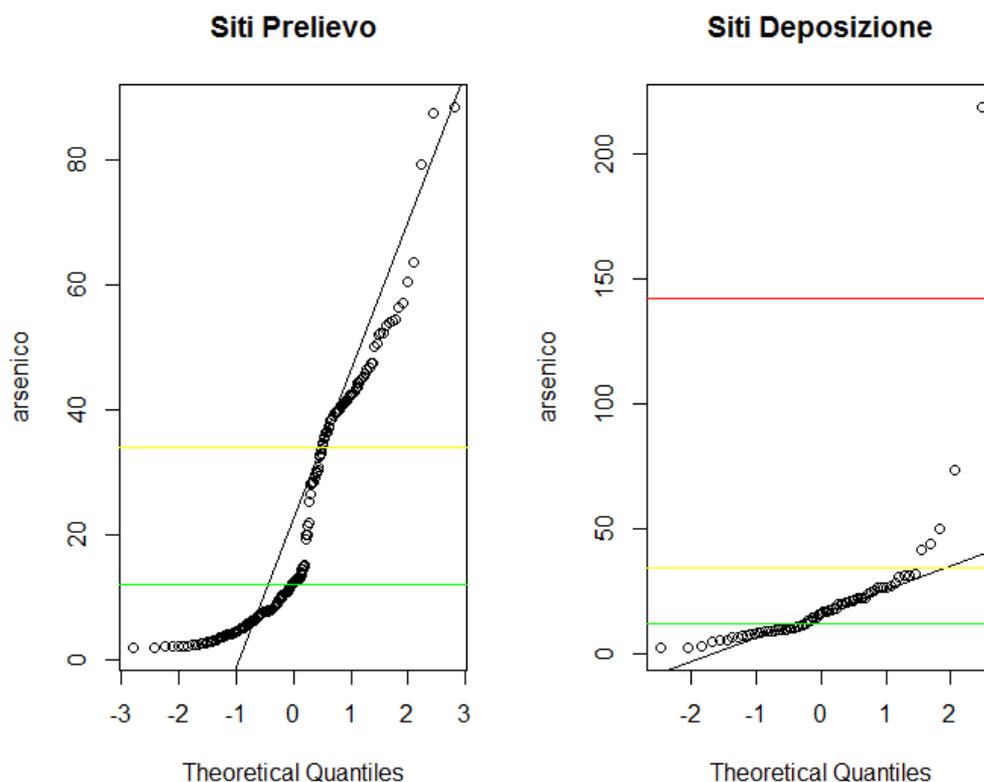
Popolazione	Num	%	mean	sd	distr	VF
A (cl3)	7	5%	96,45	27,81	norm	<b>142</b>
B (cl2)	118	79%	21,22	7,60	norm	<b>34</b>
C (cl1)	22	15%	8,05	2,22	norm	12

Figura 61 - *diagrammi NQ per le classi isolate di As nei sedimenti marini della Toscana*



Le soglie individuate dalla Banca Dati MAR per l'arsenico nei sedimenti hanno una buona corrispondenza con le segmentazioni dei dati provenienti sia dai siti di prelievo che da quelli di deposizione che mostrano intervalli di concentrazione prossimi.

Figura 62 - diagrammi NQ di confronto per Pb nei sedimenti marini della Toscana con i siti di prelievo e deposizione (dati CIBM)



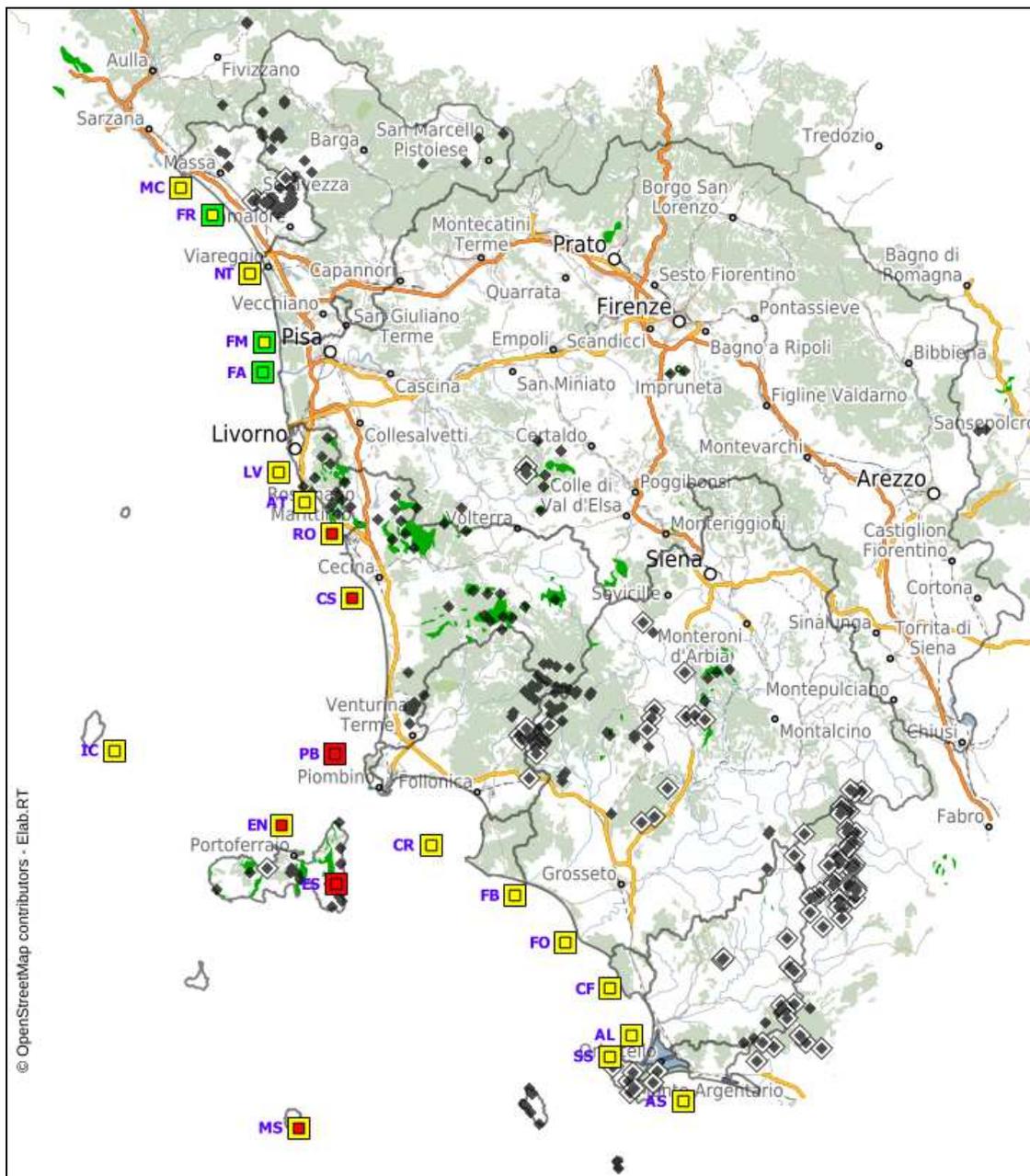
Nella mappa che riporta la distribuzione geografica delle classi di valore attribuite sulla base dei valori massimo e mediano si osserva una generale omogeneità tra valori mediani e massimi che rientrano, in maggioranza, nella classe B superiore ad SQA.

L'area di maggiore concentrazione è rappresentata dalle due stazioni elbane, con un valore outlier di Elba Sud di 166 mg/kg che eccede il VF, da Piombino, Rosignano, Castagneto e, fatto eccezionale, da Montecristo. L'unica stazione con mediana e max inferiore ad SQA è rappresentata dal Fiume Arno.

Valori omogenei tra mediana e massimo appartenenti alla classe B si trovano in tutta la costa a sud di Follonica sino al confine regionale; questi valori insieme a quelli delle stazioni dell'Elba sono associabili alla diffusa presenza di giacimenti a solfuri nei bacini dei corpi idrici marino costieri. E' noto in alcune zone, come ad esempio nell'area di Scarlino, che ad un'anomalia geochimica naturale si associano tenori di arsenico particolarmente elevati dovuti ad interventi antropici risalenti a vari periodi storici. La diffusione sul territorio di materiali di risulta da attività minerarie ha reso ubiquitaria la presenza di arsenico alla quale

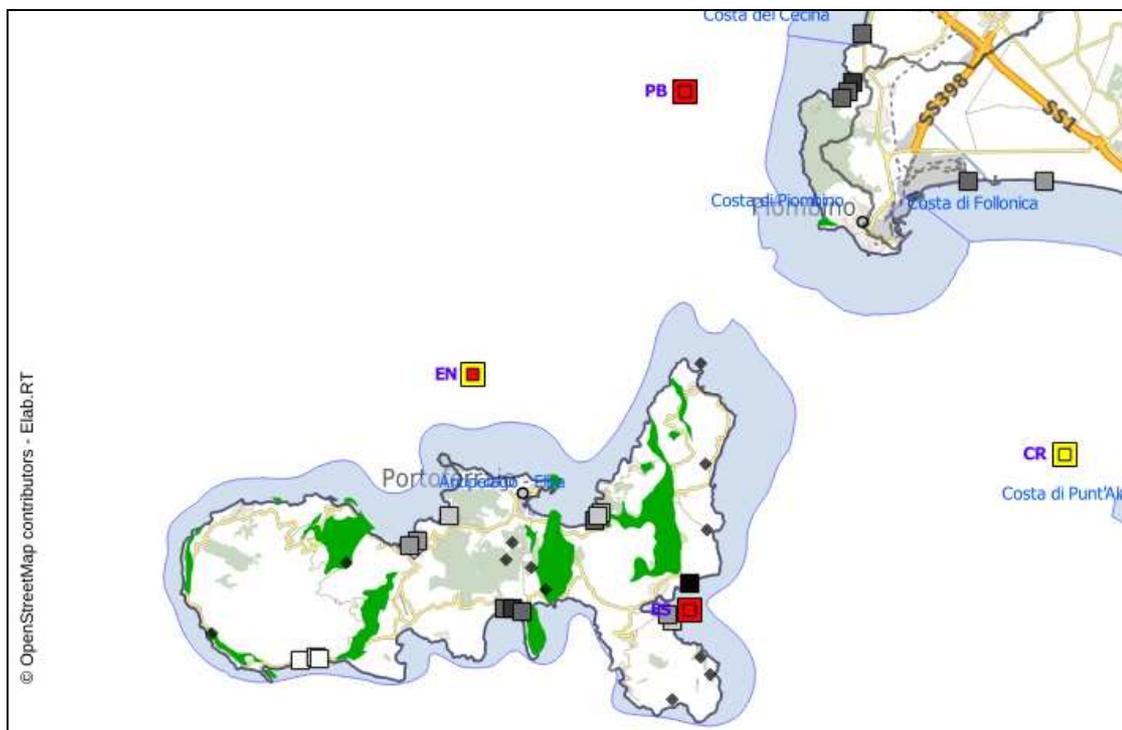
si sovrappongono contaminazioni da sorgenti locali. Tuttavia, tale anomalia, non sembra rilevarsi dai dati di monitoraggio ambientale delle stazioni marino costiere.

Figura 63 - appartenenza alle diverse classi di valori di fondo per As delle stazioni di monitoraggio dei sedimenti marini della Toscana sulla base della concentrazione massima rilevata (quadrato interno) e della mediana (quadrato esterno)



Nella figura seguente è indicato il dettaglio dei corpi idrici di Elba e Piombino con associati i dati degli arenili.

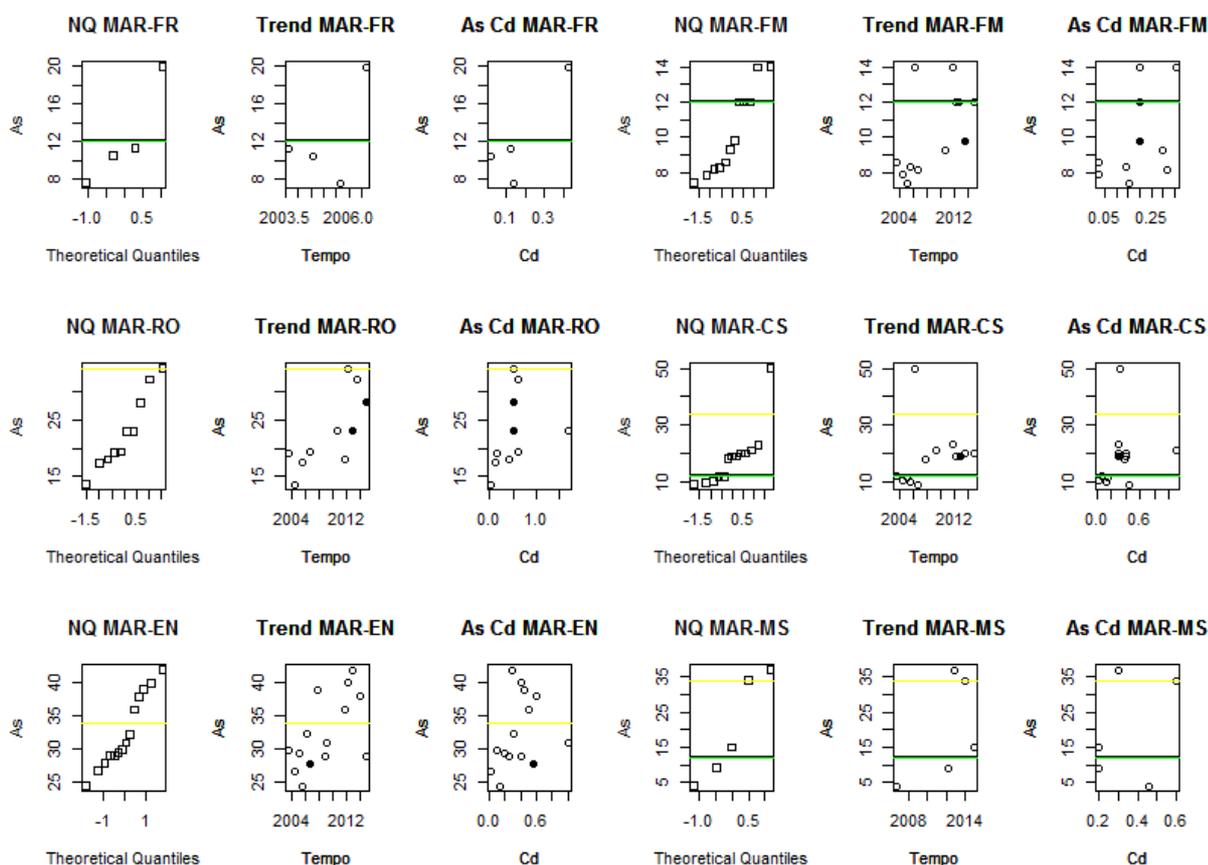
Figura 64 - Valori di fondo per As nelle stazioni di monitoraggio dei sedimenti marini e dei siti di deposizione (dati CIBM) della costa di Piombino ed Elba



E' stata attribuita quindi la **classe A** per le stazioni di **Piombino** ed **Elba Sud**, e la **classe B** per **Elba Nord**, **Carbonifera** e **Santo Stefano**.

Per le stazioni con classi discordi si è proceduto inoltre nell'analisi di dettaglio sulla distribuzione, trend e correlazione con il cadmio, metallo di possibile comune origine naturale.

Figura 65 – Arsenico nei sedimenti, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (Cd); i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



I valori massimi delle stazioni di Forte dei Marmi e Fiume Morto appaiono isolati, e benché correlato con cadmio sono da escludere dalla popolazione di fondo che si riconosce nella classe  $C < SQA$ .

Un valore massimo molto isolato di classe A è individuato anche per la stazione di **Castagneto**, per la quale si conferma dunque un fondo di **classe B**, mentre per la stazione di **Rosignano** il valore massimo, anche se in continuità di distribuzione, appare al limite della soglia di **classe B**.

Tabella 25 – *riassunto delle classi di valori di fondo naturale per arsenico in sedimenti*

	Stazione		VFN sedimenti
Area Centro	RO	Rosignano	B
	CS	Castagneto	B
	PB	Piombino	A
	EN	Elba Nord	B
Area Sud	CR	Carbonifera	B
	ES	Elba Sud	A
	SS	Santo Stefano	B

## 5.6 Cromo

Nella struttura di minerali quali olivine, pirosseni, anfiboli, granati e spinelli il cromo è presente esclusivamente come stato trivalente e vicariante del Fe, minerale più comune è la cromite  $FeCr_2O_4$ . I casi di anomalia geochimica sono associati alle rocce ofiolitiche, nel nord della Toscana sono presenti elevate concentrazioni nei suoli (>115 mg/kg nel topsoil), in Liguria nei sedimenti fluviali alla presenza di ofioliti si hanno valori >202 mg/kg, Nei suoli del Piemonte sono state osservate concentrazioni fino a 400 mg/kg.

Tabella 26 – concentrazioni medie di Cromo nelle diverse matrici (dati di bibliografia)

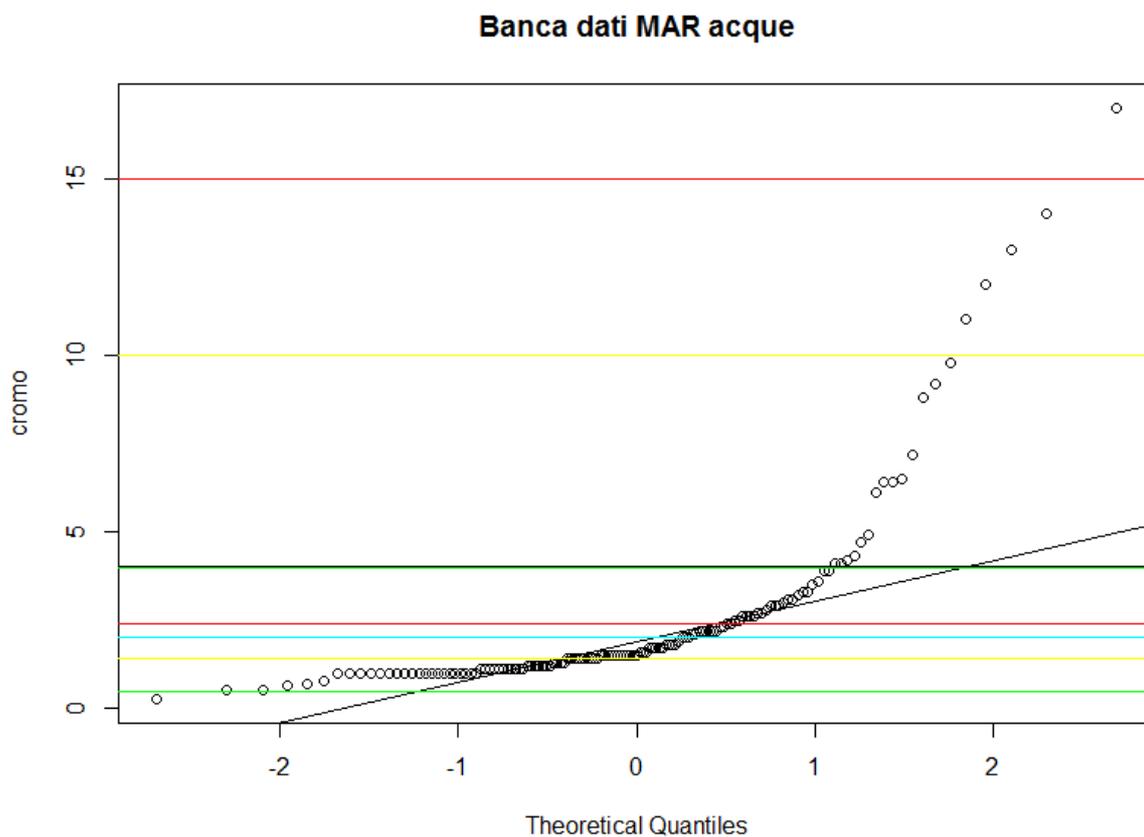
CROMO		Udm	valore
Rocce	Crosta profonda	mg/kg	126
	Crosta superficiale		35
	Rocce sialiche		10
	Rocce ultramafiche		2300
	Argille		100
	Arenarie		35
	Calcari		5
Suoli	Variabilità naturale		5-1500
	Media mondiale		80
	Media europea		60
	Toscana Nord (ofioliti)		>115
Sedimenti fluviali	Toscana (ForeGS) XRF Centro-Nord		90-202
	Toscana (ForeGS) XRF Sud		46-90
Acque	Acque fluviali Toscana (ForeGS)		µg/L
	Acque fluviali	0.01-43	
	Acque sotterranee (a contatto con ofioliti)	60-70	

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

### 5.6.1 Il cromo nelle acque costiere della Toscana

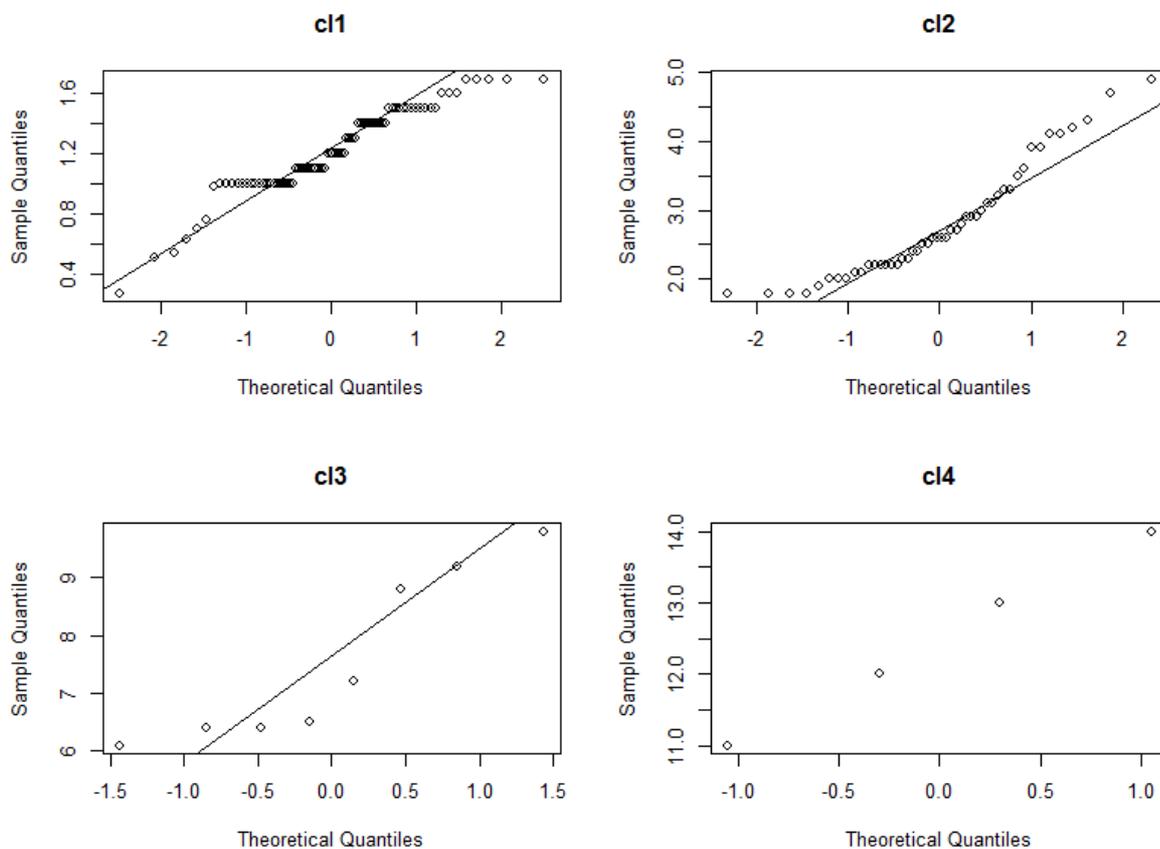
L'elaborazione dei dati della banca dati MAR individua quattro distinte popolazioni (A-D) con due che superano lo SQA-MA di 4 µg/L.

Figura 66 - *Diagramma normal quantile e valori di fondo A-D con relative statistiche per Cr nelle acque marino costiere della Toscana*



Popolazione	Num	%	mean	sd	distr	VF
<b>A (cl4)</b>	4	3%	12,50	1,29	na	<b>15</b>
<b>B (cl3)</b>	8	6%	7,55	1,48	norm	<b>10</b>
<b>C (cl2)</b>	48	35%	2,80	0,81	log	<b>4</b>
<b>D (cl1)</b>	78	56%	1,21	0,30	log	<b>2</b>

Figura 67 - diagrammi NQ per le classi isolate di Cr nelle acque marino costiere della Toscana

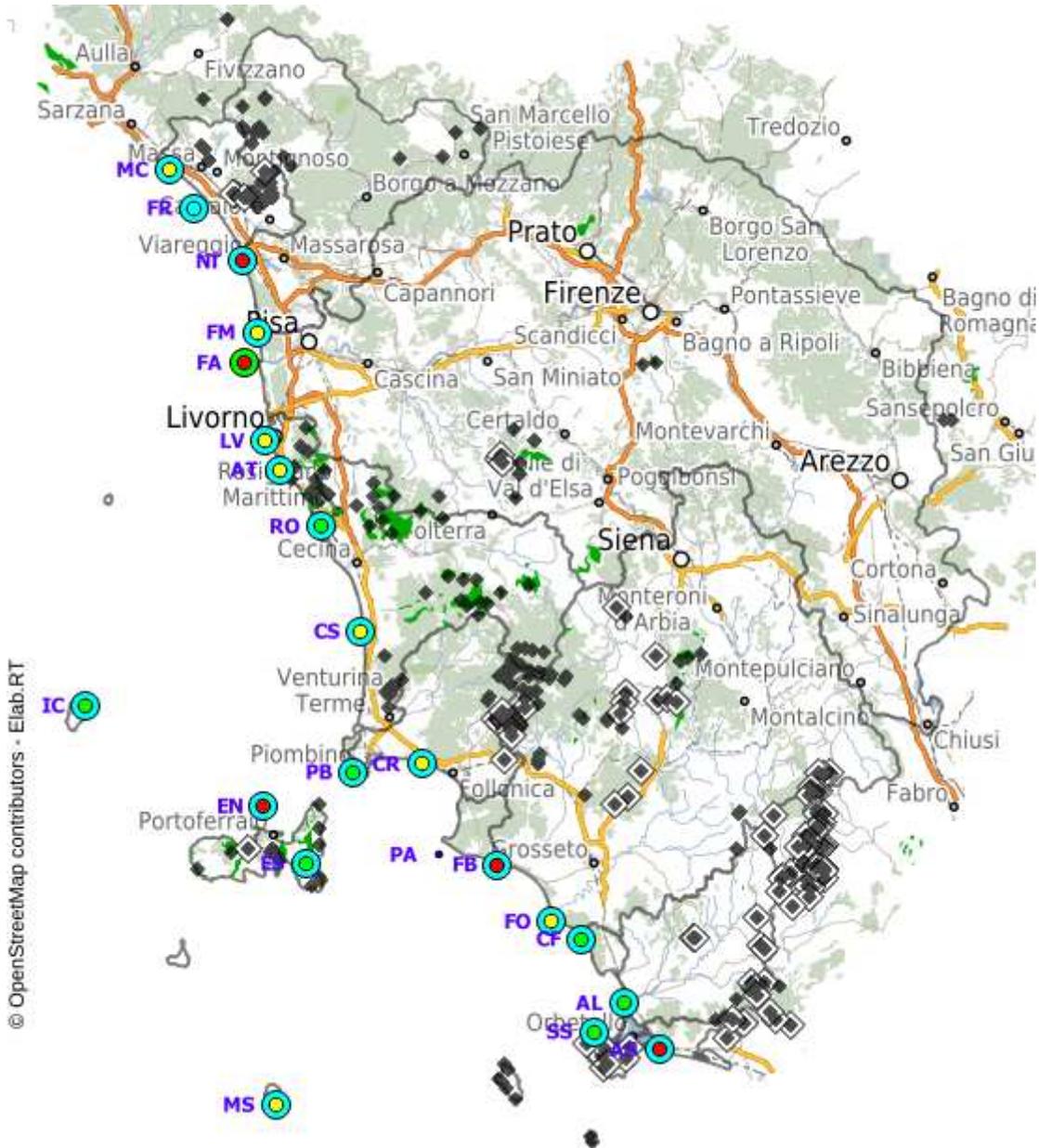


Nella figura seguente è rappresentata la distribuzione delle classi tra le stazioni di monitoraggio delle acque marino costiere. In generale si osserva che i valori medi delle stazioni rientrano tutti nello SQA-MA raggiungendo al massimo la classe C.

Per quanto riguarda, invece, i valori massimi osservati nel periodo si rileva una generale disomogeneità con parziale corrispondenza della classe B con bacini a forte presenza di ofioliti nei casi delle stazioni di Livorno, Antignano e Castagneto

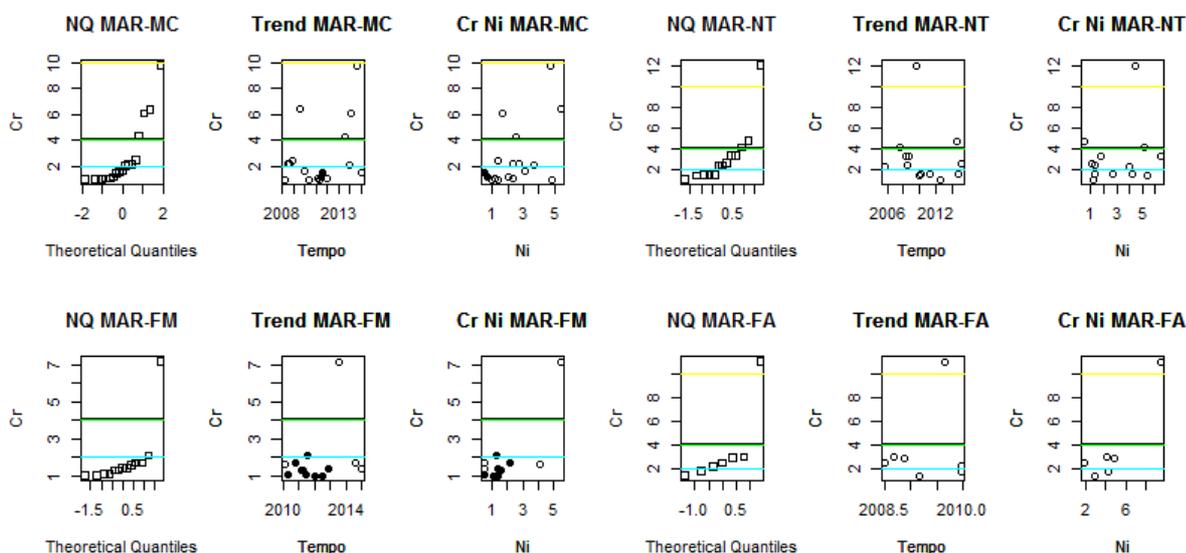
Il bacino ricco in ofioliti del Magra potrebbe invece influenzare la classe B della stazione di Marina di Carrara.

Figura 68 - appartenenza alle diverse classi di valori di fondo per Cr delle stazioni di monitoraggio delle acque marine costiere della Toscana sulla base della concentrazione massima rilevata (quadrato interno) e della mediana (quadrato esterno)



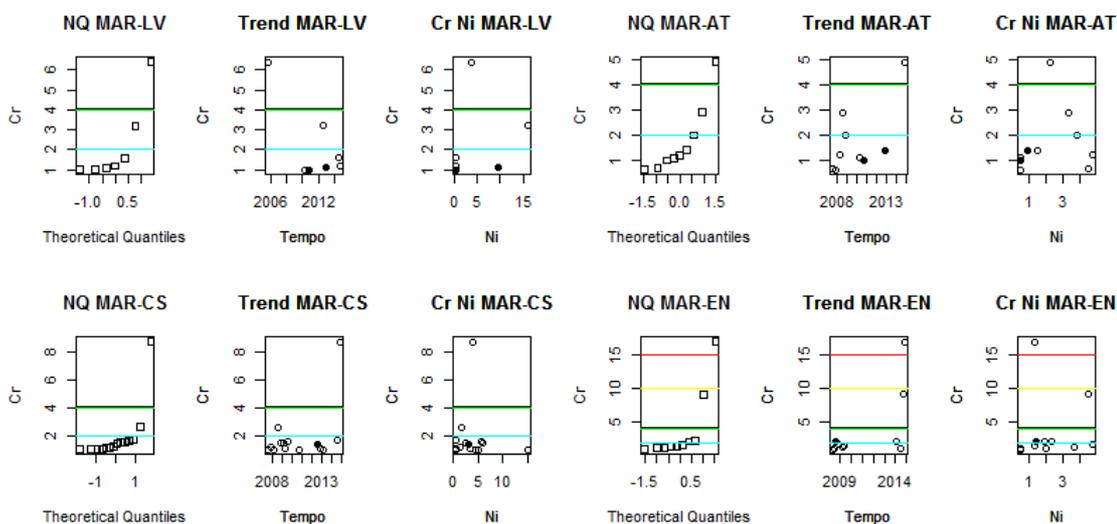
Per le stazioni con classi discordi si è proceduto in un'analisi dettagliata attraverso i seguenti diagrammi normal quantile, temporali e correlazione con nichel, potenziale metallo di comune origine naturale.

Figura 69 – Cromo nelle acque, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (Ni) su stazioni dell'area NORD; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



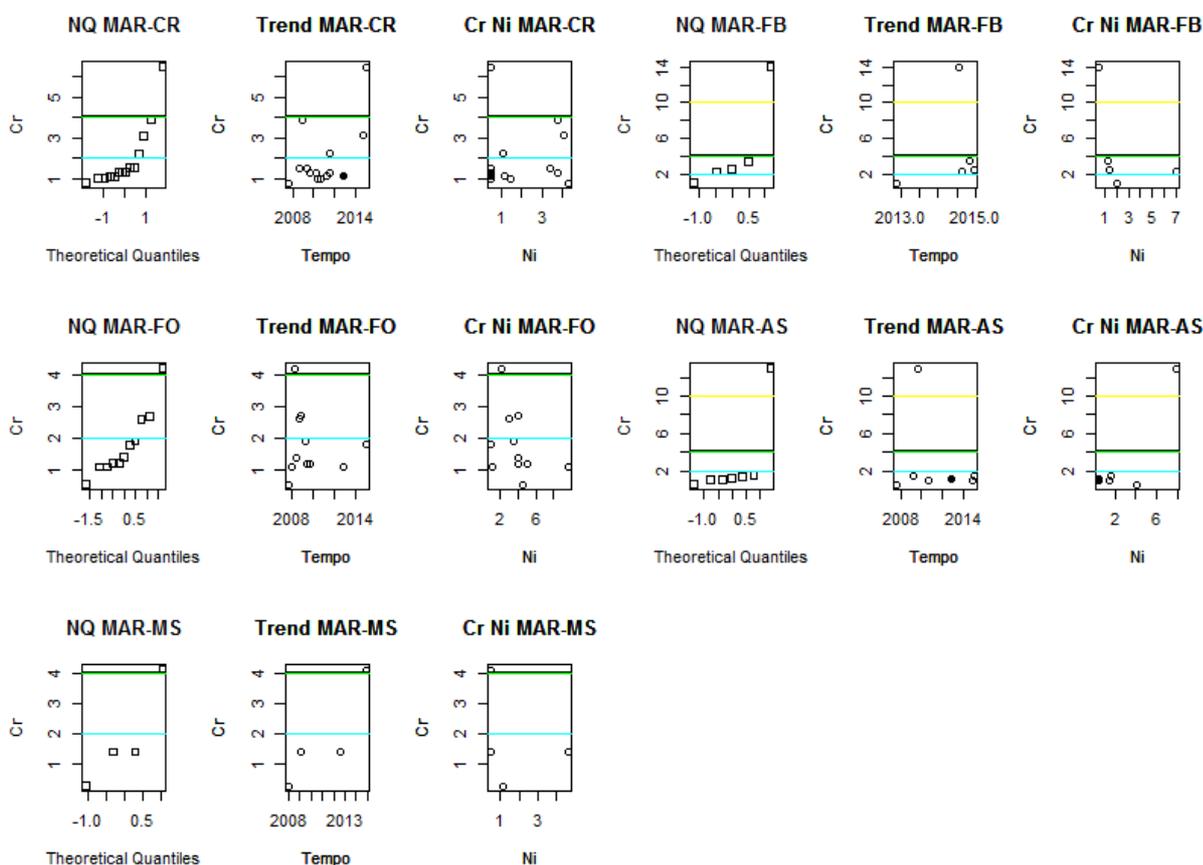
Tra le stazioni dell'area nord i valori massimi di classe B di Marina di Carrara risultano separati e correlati solo parzialmente a Nichel, la distribuzione dei dati della stazione che appare ben separata in due distinte porzioni raggiunge al massimo la classe C < SQA. Nessuno presenta anche lei un outlier, e rientra per i restanti valori in classe C < SQA come Fiume Arno e Fiume Morto. Si osserva che i due valori estranei al fondo di quest'ultime due stazioni appaiono in tutti i casi strettamente correlati con nichel.

Figura 70 – Cromo nelle acque, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (Ni) su stazioni dell'area CENTRO; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



Nelle stazioni dell'area centro Livorno mostra due evidenti outlier, il più alto non correlato a nichel, esclusi dal fondo questo rientra nella classe D < SQA. Una situazione del tutto simile si osserva anche per la vicina Antignano e valori outlier ben separati dalla distribuzione si riscontrano anche per Castagneto ed Elba Nord. IN tutti e tre i casi la classe effettiva appare anche qui la D < SQA.

Figura 71 – Cromo nelle acque, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (Ni) su stazioni dell'area SUD; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



La stazione di Carbonifera con l'esclusione di un valore outlier rientra nella classe C comunque < SQA. Situazioni analoghe si confermano anche per le stazioni di Foce Ombrone, Foce Bruna ed Ansedonia con episodi di classe B riferibili ad outlier isolati. Nei casi di Foce Bruna e Foce Ombrone si hanno sospetti di contaminazione osservata la scarsa correlazione con nichel. Nella stazione di Foce Ombrone, in particolare, si osserva un numero consistente di valori di classe C che tracciano un episodio d'incremento dal 2008 al 2010, culminato nel valore outlier di poco eccedente il VF di classe C.

## 5.6.2 Il cromo nei sedimenti marini della Toscana

L'elaborazione dei dati della banca dati MAR individua quattro distinte popolazioni (A-D) che superano tutte lo SQA-MA di 50 µg/kg.

Figura 72 - *Diagramma normal quantile e valori di fondo A-D con relative statistiche per Cr nei sedimenti marini della Toscana*

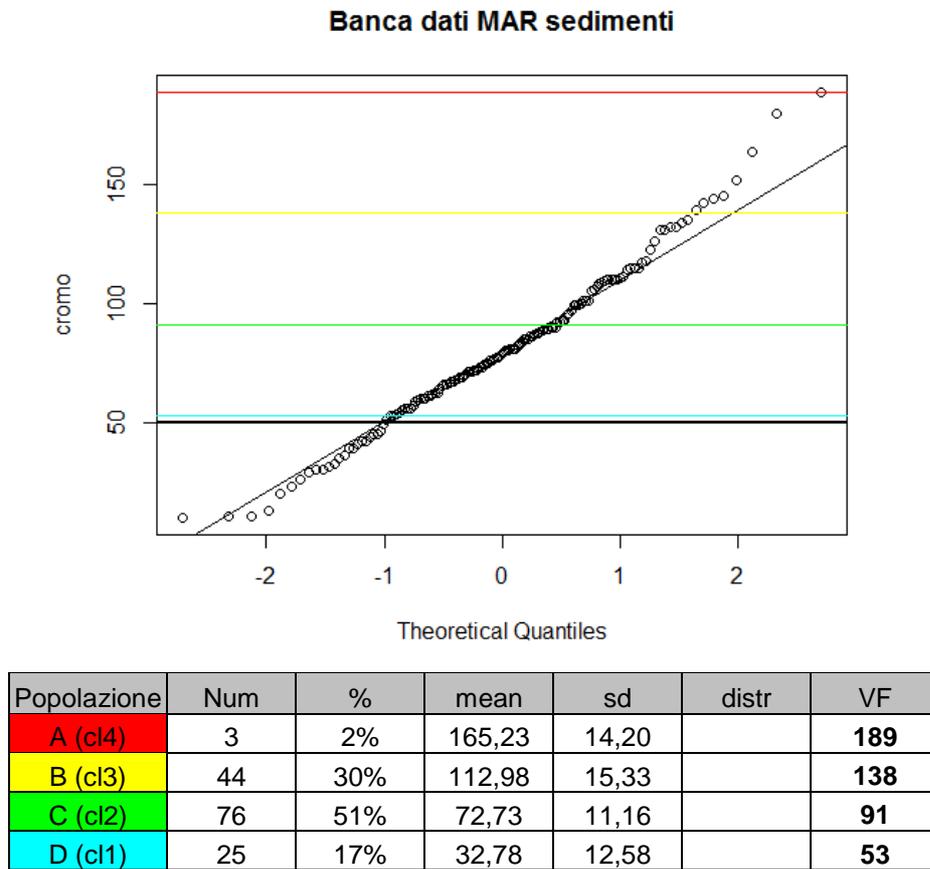
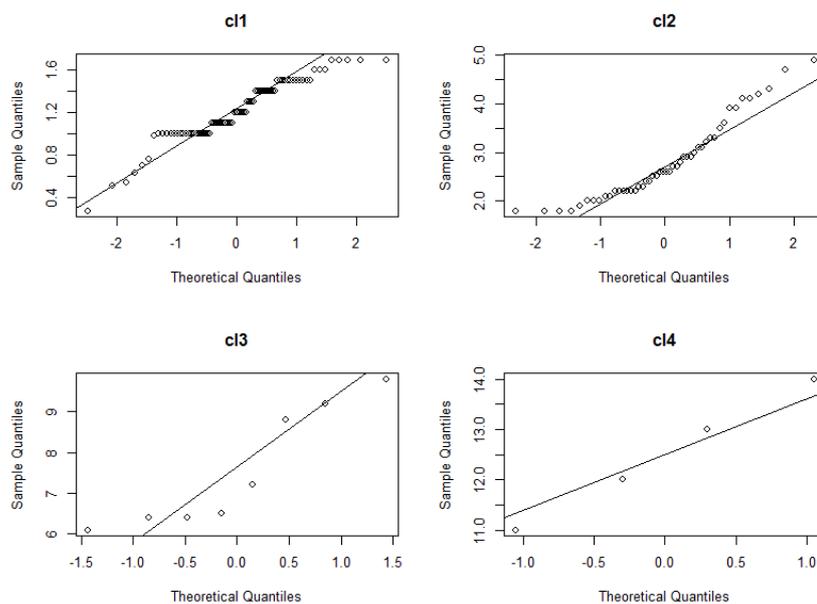
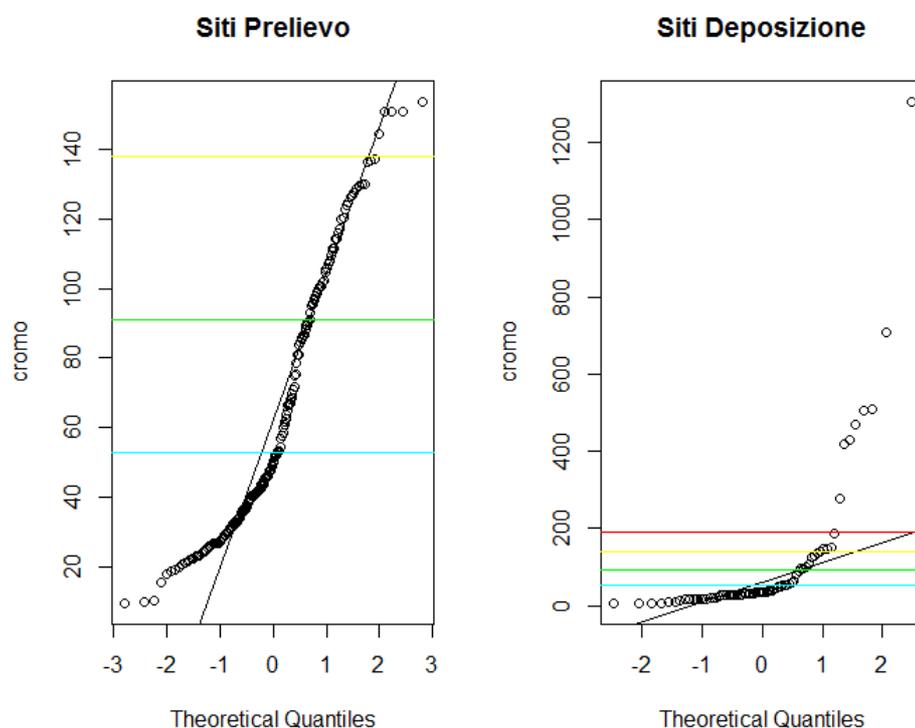


Figura 73 - *diagrammi NQ per le classi isolate di Cr nei sedimenti marini della Toscana*



Le soglie individuate dalla Banca Dati MAR per il cromo nei sedimenti hanno una discreta corrispondenza con le segmentazioni dei dati provenienti soprattutto per quanto riguarda i siti di prelievo, mentre per siti di deposizione si riscontrano concentrazioni molto più alte con una o più popolazioni che si separano oltre la soglia della classe A. Motivo delle differenze è la presenza del metallo in minerali particolarmente resistenti, cromiti e pirosseni, prevalenti nella granulometrica più grossolana degli arenili.

Figura 74 - diagrammi NQ di confronto per Cr nei sedimenti marini della Toscana con i siti di prelievo e deposizione (dati CIBM)



Tra le stazioni del monitoraggio marino si osserva una diffusa omogeneità dei valori mediani e massimi nella zona meridionale in maggioranza nella classe C mentre per le due isole Capraia e Montecristo nella classe D con VF molto prossimo a SQA. L'area centrale da Rosignano ad Elba sud con un massimo assoluto in corrispondenza della stazione Castagneto è quella che esprime i contenuti maggiori, così come più a nord la stazione di Marina di Carrara.

Figura 75 - Valori di fondo per Cr nelle stazioni di monitoraggio dei sedimenti marini della Toscana

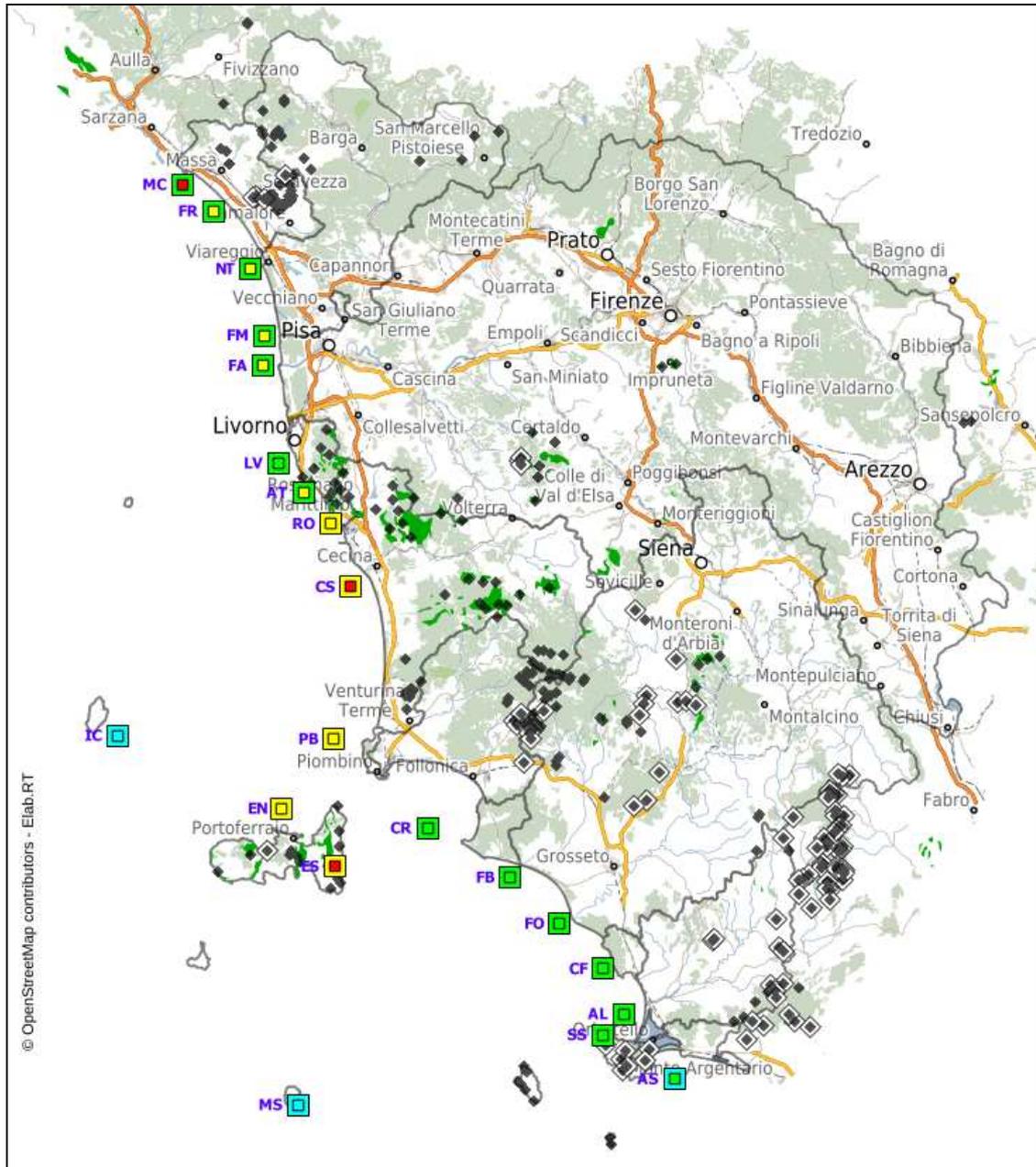


Figura 76 - Valori di fondo per Cr nelle stazioni di monitoraggio dei sedimenti marini e dei siti di deposizione (dati CIBM) della costa della Versilia

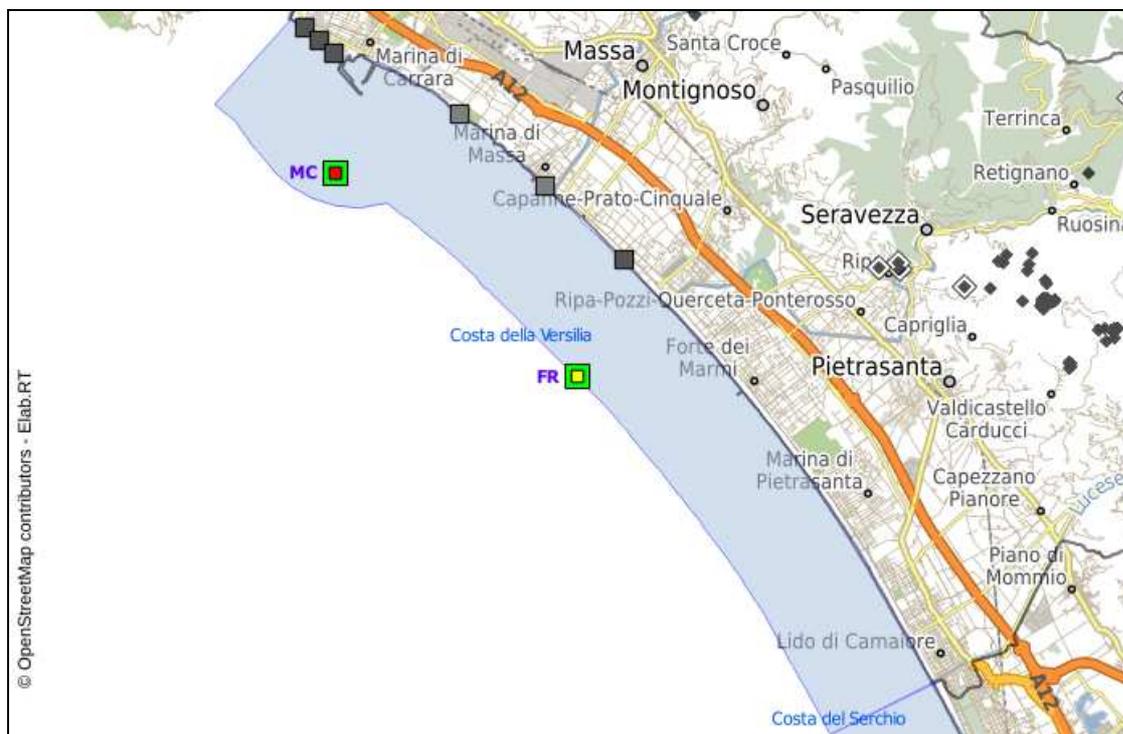
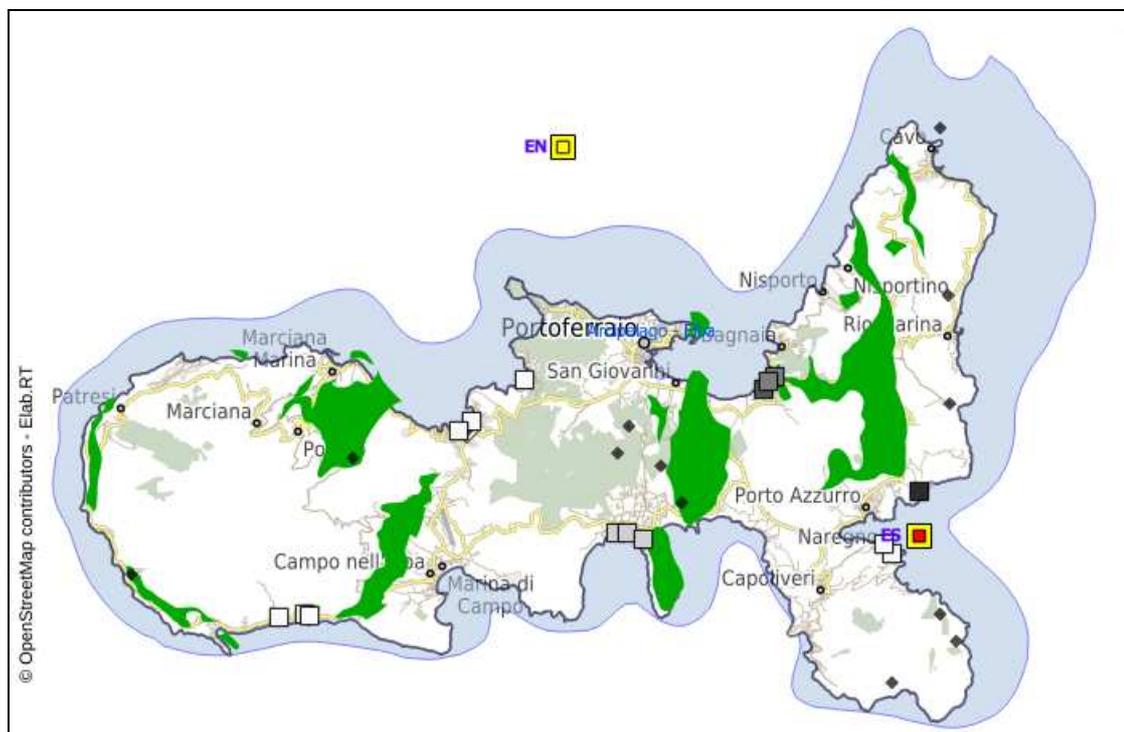


Figura 77 - Valori di fondo per Cr nelle stazioni di monitoraggio dei sedimenti marini e dei siti di deposizione (dati CIBM) della costa di Cecina



Figura 78 - Valori di fondo per Cr nelle stazioni di monitoraggio dei sedimenti marini e dei siti di deposizione (dati CIBM) della costa di dell'Elba



Le stazioni con attribuzione della classe data dalla concordanza tra valore massimo e mediano son rappresentate da:

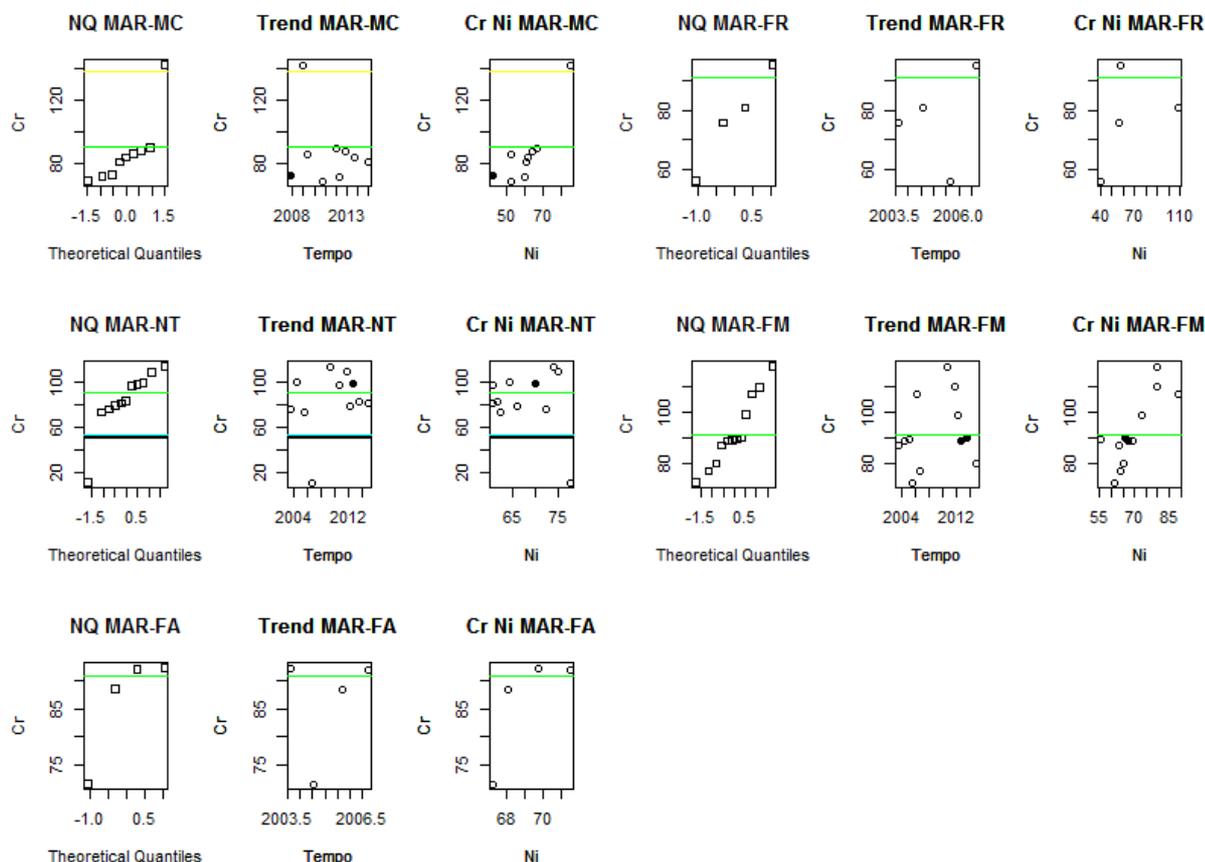
- Rosignano, Piombino, Elba Nord** per la **classe B**;
- Livorno, Carbonifera, Foce Bruna, Foce Ombrone, Cala Forno, Alberese, Santo Stefano** per la **classe C**;
- Isola di Capraia, Montecristo** per la **classe D**

Le altre otto stazioni con classi discordi, concentrate soprattutto nell'area settentrionale, sono state indagate nel dettaglio n quanto a distribuzione, trend e correlazione con nichel, metallo di possibile comune origine naturale.

La stazione di **Marina di Carrara**, con l'esclusione del valore outlier anche se correlato a nichel rientra nella **classe C** così come **Forte de Marmi** che mostra in tutti i casi pochi valori positivi. Nel SIN di Massa Carrara ARPAT (2009) ha comunque determinato, per le sabbie litorali, valori di fondo naturali molto elevati e pari a 407 mg/kg attribuiti al contributo del trasporto lungo costa dei sedimenti del bacino del Magra. Valori così elevati, come osservato in precedenza a proposito del confronto dei dati della banca dati MAR con i siti deposizione analizzati da CIBM derivano dalle diverse caratteristiche granulometriche..

Le distribuzioni di Nettuno e Fiume Morto, discusse nel seguito, si presentano consistenti con un'ottima correlazione con il nichel si attestano ambedue nella classe B. Una limitata separazione è mostrata in corrispondenza della soglia di classe C. La stazione di **Foce Arno**, con pochi valori positivi sembra rientrare comunque nella **classe C**.

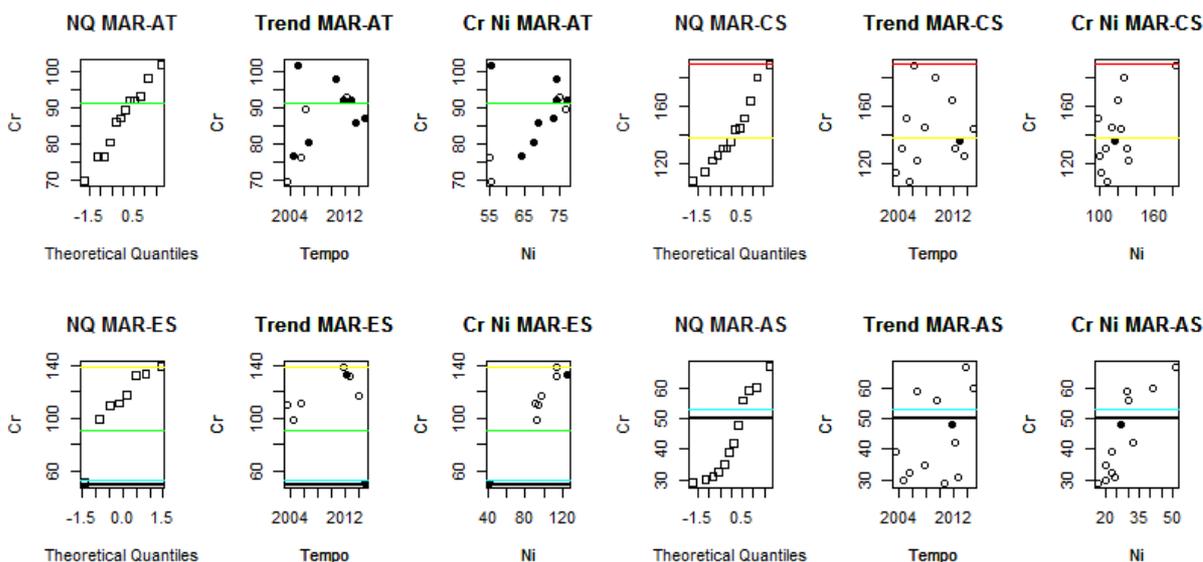
Figura 79 – Cromo nei sedimenti, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (Ni) su stazioni dell'area NORD; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



La stazione di **Castagneto** che presenta i valori più elevati con una distribuzione regolare e ben separata tra classe B e classe A rientra nella classe più alta con buona correlazione con nichel. La stazione di **Antignano** con un distribuzione molto regolare rientra, invece, nella classe B.

Più a sud, **Elba Sud** è da riferire alla **classe B** con un unico valore massimo ai limiti della classe. La stazione di **Ansedonia** mostra una distribuzione continua che raggiunge la classe C con VF 91 mg/kg. Un valore di fondo di Cr di 92 mg/kg è stato determinato da ISPRA (2011) per i vicini sedimenti della laguna di Orbetello.

Figura 80 – Cromo nei sedimenti, diagrammi di dettaglio per normal quantile, trend temporale e correlazione con metallo di comune origine naturale (Ni) su stazioni dell'area CENTRO e SUD; i simboli quadrati corrispondono alla serie indistinta dei dati della stazione i cerchi vuoti ai campioni non contaminanti i cerchi neri a campioni contaminati.



La distribuzione dei contenuti di cromo nei sedimenti dei corpi idrici marino costieri toscani, strettamente correlata a quella del nichel, appare dunque compatibile con un'origine naturale dovuta ai diffusi affioramenti ofiolitici che si concentrano specialmente nell'area centrale della toscana marittima. Più dubbie appaiono le attribuzioni delle classi B di **Nettuno** e **Fiume Morto** non riferibili a una presenza maggioritaria di affioramenti ofiolitici nei bacini retrostanti di Serchio ed Arno. Leoni et al. 1993 hanno indicato a tal proposito un'estesa anomalia in cromo dalla Gorgona fino alla Liguria individuata come di origine antropica. Un elemento a favore dell'ipotesi antropica deriva anche in questo caso da un evidente arricchimento del metallo nelle porzioni più superficiali di un carotaggio (figura 3a Leoni et al [1993]).

L'area presenta indubbiamente una notevole complessità, ad un contributo antropico certo, rappresentato dagli scarichi del settore conciario, si sommano, infatti, due probabili anomalie naturali, quella dei sedimenti del bacino del Magra ricco di affioramenti ofiolitici ma in misura meno certa anche quella dei sedimenti dello stesso bacino del Fiume Arno dove pure sono presenti affioramenti ofiolitici consistenti come nelle valli di Bisenzio ed Elsa.

E' noto, infatti, che la frazione dei minerali mafici più resistenti, cromiti e pirosseni, contenenti i due metalli tende ad arricchirsi con la maturità del sedimento. Una frazione consistente di minerali pesanti unita ad una elevata maturità è riportata tra le caratteristiche della Provincia petrografica sedimentaria Pisano Viareggina indicata da Gandolfi e Paganelli (1977, 1984).

Osservato che la direzione di drift sedimentario verso nord in questa provincia sarebbe oltremodo concorde con una diffusione dei contributi antropici, appare ragionevole, in attesa

di ulteriori approfondimenti ricondurre prudenzialmente il fondo naturale delle due stazioni di **Nettuno** e **Fiume Morto** alla **classe C**.

Tabella 27 – *riassunto delle classi di valori di fondo naturale per cromo in sedimenti*

	Stazione		VFN sedimenti
Area Centro	LV	Livorno	C
	AT	Antignano	B
	RO	Rosignano	B
	CS	Castagneto	A
	IC	Isola di Capraia	D
	PB	Piombino	B
		Elba Nord	B
Area Sud	CR	Carbonifera	C
	ES	Elba Sud	B
	FB	Foce Bruna	C
	FO	Foce Ombrone	C
	CF	Cala Forno	C
	AL	Alberese	C
	SS	Santo Stefano	C
	AS	Ansedonia	C
	MS	Montecristo	D

## 6 CONCLUSIONI

Il lavoro svolto, di raccolta ragionata e funzionale alle finalità dello studio di informazioni e dati, descritto in sintesi nel presente rapporto, costituisce la base per affrontare la parte di trattazione completa dei dati e l'interpretazione conclusiva.

La raccolta dei dati, oltre all'estrazione dalla Banca Dati del Monitoraggio Ambientale Marino Costiero (MAR), ha previsto l'acquisizione di numerose determinazioni su sedimenti marini legate alle attività di ripascimento. I dati raccolti sono stati suddivisi tra siti di prelievo le c.d. "cave marine" e siti di deposizione cioè gli arenili emersi.

Le elaborazioni preliminari condotte sulla banca dati MAR hanno investigato alcune statistiche generali relative alla numerosità dei dati e percentuali di superamento tenuto conto anche del criterio di preselezione dei campioni per la definizione del fondo naturale ricondotto al criterio del non superamento degli standard di qualità ambientale per le sostanze di sintesi e sicura origine antropica.

Si è analizzata l'interdipendenza dei sei metalli attraverso le tecniche di analisi multivariata riconoscendo le principali componenti di variazione.

Una parte dello studio ha riguardato la validazione dei dati di un recente lavoro di fonte CIBM relativo ad uno studio generalizzato sul territorio regionale per il ripascimento dei litorali e l'individuazione delle cave marine. La validazione è stata realizzata tramite la programmazione ed esecuzione di un campionamento dedicato dei sedimenti degli arenili, nei punti coincidenti con i prelievi CIBM, lungo vari tratti di costa toscani, nell'analisi e nel confronto statistico dei dati.

I risultati ottenuti, se per i microinquinanti organici ridimensionano la criticità evidenziata riguardo al temuto superamento delle CSC, per i metalli, come atteso, confermano valori di concentrazione, anche naturali, che eccedono in misura notevole le CSC.

Di conseguenza, considerata la particolare tipologia di matrice, quella degli arenili, che certamente massimizza i percorsi di esposizione, occorre condurre ulteriori approfondimenti di analisi mineralogica, speciazione chimica e finalizzati ad una verifica sul rischio sanitario effettivo prodotto da tali superamenti.

E' stata dunque ricostruita su basi bibliografiche la suddivisione dei tratti di costa in unità omogenee funzionali alla ricostruzione di un modello concettuale di riferimento per l'assegnazione dei valori di fondo per le sostanze selezionate.

In ultimo si è provveduto all'individuazione, per le sostanze oggetto d'indagine, delle distinte popolazioni cui attribuire un significato geochimico e per queste determinare i relativi valori di fondo del 95° percentile.

I risultati in termini di assegnazione del valore di fondo alla stazione singola, per quanto rappresentativa dell'intero corpo idrico sono stati in conclusione commentati, verificando caso

per caso la presenza di valori comunque alterati di concentrazioni del metallo dovuti ad input antropici e pertanto da escludere.

Le determinazioni del VFN riportate in tabella sono funzionali alla classificazione dello stato chimico dei corpi idrici marino costieri e non possono che intendersi puntuali e riferite all'area di campionamento della stazione, ancorché ritenuta rappresentativa del corpo idrico.

I valori così determinati, tuttavia, possono anche costituire un utile riferimento per valutazioni diverse, inerenti problematiche di gestione dei sedimenti. A tal proposito occorre tener presente che i criteri per le attività di ripascimento saranno contenuti nell'allegato tecnico al DM ex art.109 DLgs152/2006 in corso di discussione e probabile imminente emanazione.

Tabella 28 – riassunto dei valori di fondo naturale in acque e sedimenti

Stazione		Cd		Hg		Ni	Pb	As	Cr
		acq µg/L	sed mg/kg	acq µg/L	sed mg/kg	sed mg/kg	sed mg/kg	sed mg/kg	sed mg/kg
MC	Marina di Carrara	0,3		0,09	0,5	79			91
FR	Forte dei Marmi		0,6	0,09	0,5	79			91
NT	Nettuno	0,3	1,2	0,09	0,5	79			91
FM	Fiume Morto			0,09	0,5	79			91
FA	Foce Arno				0,5	79			91
LV	Livorno	0,5	0,6	0,14	0,5	79	38		91
AT	Antignano	0,3		0,14	0,5	79	38		138
RO	Rosignano	0,5	0,6	0,14	0,5	145		34	138
CS	Castagneto		0,6	0,14	0,5	145		34	189
IC	Isola di Capraia	0,3		0,04	0,5				53
PB	Piombino			0,04	0,5	79	38	142	138
EN	Elba Nord			0,04	0,5	145	38	34	138
CR	Carbonifera	0,3	0,6	0,14	1,4	79	38	34	91
ES	Elba Sud		1,2	0,09		145	75	142	138
FB	Foce Bruna		0,6	0,14	1,4	79			91
FO	Foce Ombrone			0,26	1,4	79			91
CF	Cala Forno	0,3	0,6	0,26	1,4	79			91
AL	Foce Albegna	0,3	0,6	0,26	1,4	79			91
SS	Santo Stefano			0,26	1,4	79	38	34	91
AS	Ansedonia	0,3	0,6	0,26	1,4	79	38		91
MS	Montecristo		0,6	0,04					53

## 7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

### 7.1 Opere citate

- AA.VV., *Lo stato dei litorali italiani*, Studi Costieri, 10, 2006
- APAT-ISS, *Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dei siti contaminati*, 2006.
- ARPAT, *Studio per la definizione dei Valori di Fondo Naturale per alcuni metalli nell'area del SIN di Massa Carrara*, Dipartimento di Massa, 2009.
- ARPAT-ICRAM, *Individuazione di valori chimici di riferimento per la movimentazione dei sedimenti dell'area di foce del fiume Cecina*, Luglio 2006
- Barsanti M., *Composizione e trasporto delle sabbie delle coste marine italiane*, Tesi Dottorato di Ricerca in Scienze della Terra, XIX Ciclo, Università di Parma, 2007.
- Barsanti M., Calda N., Valloni R., *Definizione operativa delle unità sedimentarie di trasporto litorale*, ENEA-CRAM-Univ. Parma.
- Bridge, *Final Proposal for a methodology to set up groundwater threshold value in Europe Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds*, 2006
- Buccianti A., Macera P., Marini L., Protano G. e Raco B., *Progetto: GeoBasi*, Regione Toscana – Piano Regionale di Azione Ambientale PRAA 2009, Obiettivo E, Tutela della Risorsa Idrica, 2011
- Cipriani L., Pranzini E., *Evoluzione recente delle coste toscane*, Regione Toscana, 1999.
- EUROSION, *Living with coastal erosion in Europe: sediment and space sustainability, part I and part II*, 2004, <http://www.euroSION.org>
- Ferretti O., Delbono I., Furia S., Barsanti M., *Elementi di gestione costiera. Parte Prima. Tipi morfo - sedimentologici dei litorali italiani*. Rapporto Tecnico ENEA RT/2003/42/CLIM, 2003
- Gandolfi G., Paganelli L., *Le province petrografiche del litorale toscano*, Boll. Soc. Geol. It., 96, 1977.
- Gandolfi G., Paganelli L., *Petrografia delle sabbie del litorale tirrenico tra i Monti dell'Uccellina e Monte di Procida*, Miner.Petrogr. Acta, Vol.XXVIII, 1984.
- ISPRA, *Protocollo per la definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee*, 2009. <http://www.apat.gov.it>
- ISPRA, *Sito di bonifica di Interesse Nazionale di "Orbetello Area ex – Sitoco". Determinazione dei valori di fondo dei sedimenti lagunari*, 2011
- Klemm D.D., Neumann N., *Ore-Controlling factors in the Hg-Sb Province of Southern Tuscany, Italy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984.
- Leoni L., Sartori F., Nicolai I., 1995, *Metalli pesanti nei sedimenti attuali della piattaforma costiera Toscana*, Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Memorie vol. CII.
- Regione Toscana, *Piano regionale di gestione integrata della costa ai fini del riassetto idrogeologico*, Edifir, Firenze, 2004
- Soil quality, *Guidance on the determination of background values*, ISO 19258
- Tanelli G., *Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi della Toscana*, Mem. Soc. Geol. It., 25, 91-109, 1983.

## 7.2 Opere consultate

- AA.VV., *Atlante geochimico-ambientale d'Italia*, Aracne editrice, 2009, Roma.
- AA.VV., *Foregs geochemical mapping field manual*, Geological Survey of Finland, guide 47.
- AA.VV., *I metalli nell'ambiente*, FrancoAngeli, 2002.
- Armiento G., *Caratteristiche geochimiche del territorio e implicazioni nelle sua gestione*, ENEA, Roma, 2012.
- ARPAT, *Monitoraggio 2002 – 2006 Corpi Idrici Sotterranei della Toscana*, 2008, <http://www.arpato.toscana.it>.
- ARPAT, *Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nei siti di Interesse Nazionale di Massa Carrara, Livorno e Piombino*, 2009, <http://www.arpato.toscana.it>.
- ARPAT, *Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nel Sito di Interesse Nazionale di Grosseto*, 2010, <http://www.arpato.toscana.it/>
- ARPAT, *Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nel Sito di Interesse Nazionale di Orbetello, Grosseto*, 2011, <http://www.arpato.toscana.it>.
- Bale C.W., Chartrand P., Degtrev S.A., Eriksson G., Hack K., Ben Mahfoud R., Melancon J., Pelton A.D. e Petersen S., *FactSage thermochemical software and databases*, Calphad, 26, 2002: 189-228.
- Bencini A., V. Duchi e M. Martini, *Geochemistry of thermal springs of Tuscany (Italy)*, Chem. Geol., 19, 1977: 229-252,.
- Biancardi G., Mantelli F., Signorini R., Calà P., Martines C., Lucarotti S., Scarselli A., *Fonti naturali di Cloroformio nelle Acque - Bollettino UNIDEA Unione Italiana Esperti Ambientali n° 3*, 2009
- Boni S., Menichetti S., *Natural Background Level in Tuscan Groundwater Bodies Monitored for Water Framework Directive 2000/60 – Congresso Società Geologica Italiana*, Pisa, 6-8 Settembre 2010
- Fierro G., *Stato della ricerca sui litorali italiani*, Università di Genova.
- Garzanti E., Canclini S., Moretti Foggia F., Petrella N., *Unraveling magmatic and orogenic provenance in modern sand: the back-arc side of the Apennine Thrust belt, Italy*, Journal of sedimentary research, vol. 72, n.1, 2002.
- ICRAM-APAT, *Manuale per la movimentazione dei sedimenti marini*.
- IFC-CNR, *Origine del Cromo Esavalente in Val di Cecina e Valutazione integrata degli effetti ambientali e sanitari indotti dalla sua presenza - Relazione Prima fase - Febbraio 2009*, Technical report, 2009
- Regione Toscana, *Studio di compatibilità ambientale dello sfruttamento dei depositi sabbiosi sommersi lungo la piattaforma continentale toscana, fase B1, Caratterizzazione ambientale dei sedimenti dei siti di deposizione*, Livorno 2010.
- Storai S., *Inquinanti inorganici nelle acque superficiali in Toscana: individuazione dei tenori di fondo naturali e analisi dei contributi antropici*, tesi Università di Siena, 2009/2010.
- Sinclair A. J., *Application of probability graphs in mineral exploration - The association of Exploration Geochemist. Special Volume N° 4*, 1976, 95 pp.