

**Studio dei traccianti della contaminazione  
delle acque di falda della Piana di Scarlino**

**Relazione Conclusiva**

**APRILE 2011**

**Alessandro Donati**

**Alessandra Biondi**

## **Premessa**

Nel presente elaborato sono riportati i risultati dello studio sulla contaminazione delle falde sotterranee della Piana di Scarlino, effettuato a seguito dell'incarico conferito ai sottoscritti dalla Provincia di Grosseto e dal Comune di Scarlino.

L'incarico ha tratto origine dalla necessità da parte degli enti di comprendere se, in analogia a ciò che è stato fatto per i suoli nel caso dell'arsenico, fosse possibile anche per gli acquiferi ipotizzare la presenza di un livello di concentrazione di alcune specie chimiche (fra cui l'arsenico) naturalmente superiore alla *concentrazione soglia di contaminazione* (CSC), attuale denominazione del limite legislativo stabilito dal D.L.152/06 e s.m.i.

L'individuazione di tale livello di concentrazione presupponeva un'accurata analisi della distribuzione di Arsenico, Manganese, Ferro e Solfati su una scala territoriale ampia, integrando i dati acquisiti durante le numerose indagini effettuate nel corso degli anni, ed una valutazione approfondita delle possibili cause che avevano determinato le elevate concentrazioni di tali specie, in modo da poter distinguere, se possibile, i contributi antropici da quelli naturali.

Lo studio non si poneva come obiettivo la determinazione dei valori di fondo naturale (VF) così come disposto dal *Protocollo* elaborato dall'ISPRA<sup>1</sup>, in quanto l'applicazione del protocollo presupponeva una rigorosa selezione dei dati utilizzati con la conseguente esclusione di numerosi campioni che invece, a nostro avviso, potevano fornire indicazioni molto importanti sulle caratteristiche degli acquiferi, e contribuire alla restituzione di un valore che risultasse contestualizzato rispetto all'area oggetto di studio.

Il lavoro dunque è stato rivolto a comprendere la natura, il grado e l'estensione della contaminazione delle falde acquifere dell'area del Casone da parte di arsenico, ferro, manganese e solfati, considerati "traccianti", e ad individuare, ove possibile, livelli di *concentrazione areale* derivanti dalle complesse caratteristiche naturali e storiche dell'area.

Questi valori sono stati definiti sistematizzando i dati sperimentali prodotti dalle indagini effettuate sulle falde nell'ambito delle varie caratterizzazioni chimiche e geologiche, eseguite per la progettazione delle bonifiche ambientali nonché tenendo conto delle ricerche sull'anomalia

---

<sup>1</sup> *Protocollo per la Definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee (2008)*: tale protocollo, che richiama il D.L. 152/06, è stato elaborato da ISPRA e APAT per la determinazione del fondo naturale di manganese, ferro solfati e cloruri nelle acque di falda nei Siti di Interesse Nazionale, ma trova una sua generale applicazione per la determinazione del valore di fondo di tutti i composti inorganici con particolare riferimento ai metalli e metalloidi.

geochimica da Arsenico dei suoli della Piana di Scarlino che sono state realizzate in un contesto territoriale più ampio.

I dati a disposizione sono stati presi in esame utilizzando vari approcci integrati tra loro per fornire diversi punti di osservazione sul fenomeno della contaminazione, evidenziare le possibili correlazioni statistiche tra gli analiti esaminati nelle diverse matrici geochimiche e per contestualizzarli rispetto all'articolato ambito dell'area, con l'obiettivo di fornire nuovi e/o più dettagliati elementi di riflessione per la loro comprensione.

Il presente elaborato è stato redatto tralasciando volutamente descrizioni generali del contesto territoriale, ampiamente trattate in lavori precedenti che sono stati riportati in bibliografia, dando spazio esclusivamente all'analisi dei dati e ai risultati ottenuti, in modo da fornire un documento il più possibile sintetico, tecnico e operativo.

## INQUADRAMENTO GENERALE PIANA DI SCARLINO

L'origine geologica e la storia industriale della piana di Scarlino sono ormai ben note. Numerosi sono stati gli studi e le pubblicazioni<sup>2</sup> che nel corso degli anni sono state realizzate per descrivere e comprendere il complesso quadro chimico-fisico e geochimico dell'area, quindi per evitare ridondanze d'informazione e per produrre un testo essenziale si rimanda ad essi per una descrizione dettagliata di questi argomenti e qui verranno riportate solo annotazioni funzionali al lavoro.

Gli studi prodotti nel periodo 2003-2008 da UNI-FI/ARPAT sulla Piana di Scarlino, hanno confermato la presenza di una marcata *anomalia*<sup>3</sup> di arsenico nei terreni e nelle acque. Per quanto riguarda i suoli, tali indagini hanno portato all'innalzamento dei valori soglia di concentrazione oltre i quali un sito è considerato contaminato (CSC),<sup>4</sup> applicando lo strumento legislativo del *valore di fondo* (VF)<sup>5</sup> e fissando in 100mg/Kg il valore di fondo naturale (*background geogenico*) e in 200 mg/Kg il valore di fondo (*baseline geogenico più antropogenico*). Tali limiti sono stati ottenuti per la porzione di territorio compresa fra il Fiume Pecora, il canale Allacciante e la strada Scarlino Scalo-Cura Nuova, estrapolando le variazioni areali già individuate da ARPAT (nota Arpat n-prot.105674).

Per quanto riguarda le acque, gli studi condotti da UNIFI/ARPAT (SCARLINO II ADDENDUM e SCARLINO III) indicano un *valore di fondo* (anche se di fatto non assunto come tale) per l'arsenico pari alla concentrazione di 45 µg/l. Tale limite è stato ricavato sulla base di quanto osservato nel pozzo profondo la Botte 1, nel quale sono stati individuati sette livelli acquiferi. Nel primo di questi livelli (1° falda, attestata alla profondità di: 8 m dal p.c.) è stata rilevata una considerevole presenza di arsenico, mentre in tutte quelle più profonde la concentrazione dell'elemento è risultata inferiore a 50 µg/l.

L'area del Casone, oltre ad avere avuto una genesi geologica particolare che ha determinato le caratteristiche chimico-fisiche dei suoli e delle acque, a partire dagli anni 60 è stata sede di una

---

<sup>2</sup> Tanelli et. Al : studio...etc 3 e riferimenti ivi citati.

<sup>3</sup> Il termine "anomalia" viene utilizzato normalmente in geochimica per indicare variazioni significative della composizione chimico-fisica del suolo dovute esclusivamente a cause naturali. In questo lavoro è stato utilizzato per indicare genericamente la situazione di contaminazione della Piana di Scarlino.

<sup>4</sup> Definizione di Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC) D.L. 152/06 e successive modifiche (D.L. 4/08)

<sup>5</sup> Dal D.L. 152/06: "...Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un'area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si assumono pari al valore di fondo esistente per tutti i parametri superati..."

importante attività industriale, prevalentemente legata al processo di lavorazione della pirite (RIF), ed a partire dagli anni 70, anche alla produzione di biossido di titanio (RIF).

Entrambe le attività hanno determinato un rilevante impatto sul territorio, soprattutto per la gestione dei sottoprodotti dei processi industriali, che è stata effettuata mediante la realizzazione di bacini appositamente destinati al loro stoccaggio o, in assenza di siti predisposti, direttamente accumulati sul suolo a piè di fabbrica. In aggiunta alla presenza di queste aree, è importante ricordare che alcuni sottoprodotti sono stati per lungo tempo utilizzati<sup>6</sup> per la realizzazione di rilevati, sottofondi stradali e piazzali industriali, determinando un effetto di dispersione meccanica di cui è necessario tenere conto.

Tutte le aree di stoccaggio a piè di fabbrica e le ex aree industriali ricadenti nell'area del casone, alla fine degli anni 90 sono state censite ed inserite nel Piano Regionale di gestione dei Rifiuti (DCRT 384/99), alcune sono state inserite negli elenchi dei *siti da bonificare con priorità a breve termine* (GR 072 Area Solmine, GR 066 Nuova Solmine), alcune tra i *Siti esclusi dall'elenco delle aree da bonificare* (GR 065 Tioxide), altri tra i *Siti bonificati con destinazione d'uso o in sicurezza* (GR 065 Tioxide, GR 066 (parte), Area Bacini, GR 072 (parte), Area Ex impianto pellettizzazione. Quest'ultimo è stato in seguito reinserito tra i siti da bonificare nell'ambito del procedimento di bonifica del sito GR 9000-1 (Figura 1).<sup>7</sup>

Quindi di tutte le aree censite, soltanto tre sono state inserite tra i siti da bonificare e per esattezza le aree di proprietà Solmine, denominate rispettivamente GR 72 Ex-frantumazione-San Martino, e GR 66 (b) Cumulo di ceneri, e l'area di proprietà Ambiente, poi passata alla Syndial ed oggi in parte proprietà di Scarlino Energia ed in parte sempre di proprietà Syndial. Tutte le altre sono state escluse dagli interventi di bonifica in quanto o considerate già bonificate o in sicurezza.

Ad oggi è stata realizzata la bonifica e messa in sicurezza dell'area GR 72 Ex-frantumazione-San Martino e dell'area GR 9000-1 prop. Scarlino Energia, mentre deve essere ancora conclusa la bonifica del sito GR 9000-1 (proprietà. Syndial).

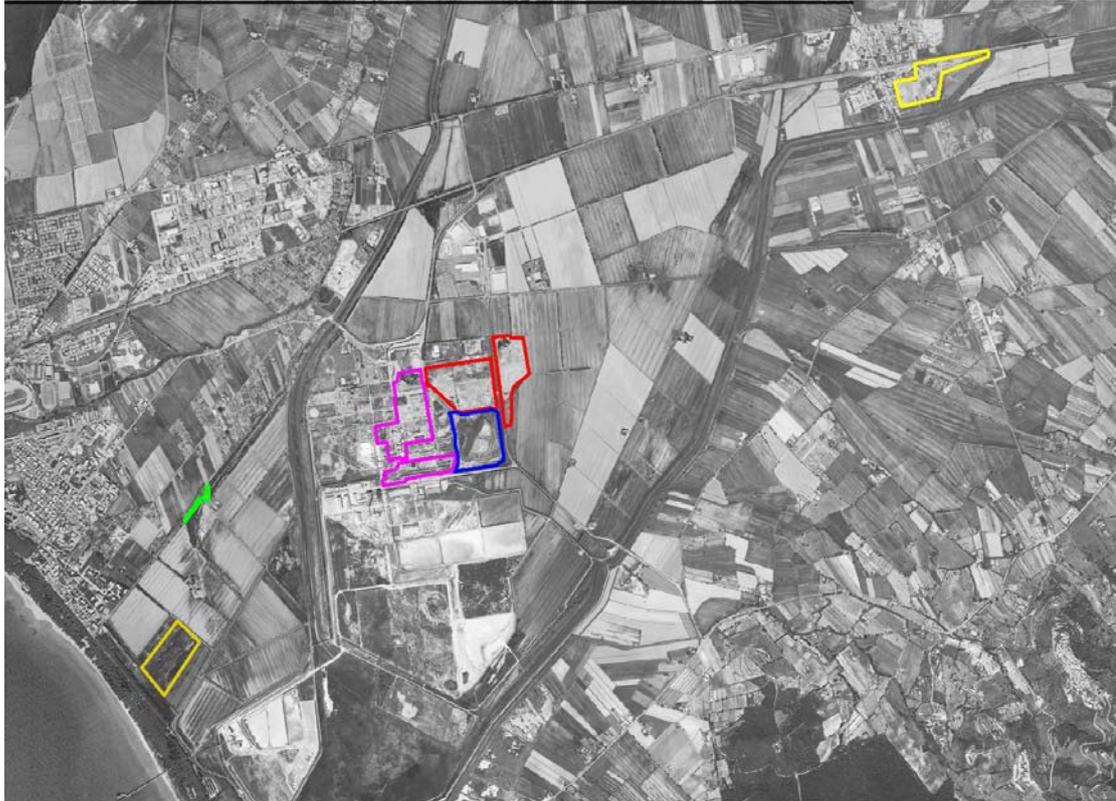
Per quanto riguarda il cumulo di ceneri GR 66 (b) il progetto di bonifica è stato approvato e prevede lo smaltimento mediante conferimento ai cementifici, secondo un cronoprogramma specifico. Inoltre il sito è stato sottoposto ad un intervento di messa in sicurezza mediante realizzazione di una cinturazione bentonitica ed è stato oggetto di test che hanno escluso fenomeni

---

<sup>6</sup> Fino ai primi anni '90 la legislazione vigente permetteva l'uso di questi materiali per gli scopi sopra citati.

<sup>7</sup> Inserito come sito da bonificare a seguito di autodenuncia da parte della proprietà.

di subsidenza del cumulo. Va ricordato anche che, esternamente al perimetro industriale, i siti di Salciana e Scarlino Scalo, sono stati oggetto di bonifica.



**Figura 1:** Immagine satellitare della Piana di Scarlino, in cui sono riportate le aree sottoposte a bonifica. **Rosso:** GR72, Ex-frantumazione-S. Martino; **Blu:** GR66, Cumulo ceneri di Pirite; **Fucsia:** GR900-1 Ex-pellettizzazione Scarlino Energia-Syndial; **Giallo:** Salcianina e GR57, Scarlino Scalo.

A parte gli interventi di bonifica ancora da completare che determinano la presenza di sorgenti attive di contaminazione dichiarate, permane il dubbio della presenza di ulteriori sorgenti attive di contaminazione rappresentate dagli stoccaggi di materiali a piè di fabbrica, realizzati in un regime normativo sicuramente meno cautelativo dell'attuale ed in contesti autorizzatori diversi. Inoltre, sempre in relazione al quadro normativo vigente negli '90 in cui erano ammesse le operazioni di recupero delle ceneri e sterili di pirite per la realizzazione di rilevati e sottofondi stradali, appare evidente che le sorgenti attive ancora presenti potrebbero essere molto più numerose e avere interferito e continuare ad interferire in maniera significativa sullo stato di qualità delle matrici ambientali (acqua e suoli).

IDROGEOLOGIA

Dal punto di vista idrogeologico è ormai accertato che nella piana di Scarlino e quindi nell'area del Casone, esistono vari livelli acquiferi, situati a profondità variabili in relazione al punto di indagine.

Lo studio condotto da Arpat con l'Università di Firenze (Scarlino II Addendum, 2006) ha individuato nell'area della botte sette livelli acquiferi distinti di cui una falda freatica alla profondità di circa 9 m dal p.c. e sei artesiane, attestate alle seguenti profondità 18 m p.c. 26 m p.c.; 38 m p.c.; 64 m. p.c., 89 m p.c.; e 124 m p.c.

Dati in accordo anche con quanto evidenziato nelle varie campagne d'indagini fra cui quelle effettuate nel 2006 da Syndial e nel 2007 da Scarlino Energia.

Nella piana sono dunque individuabili quattro differenti livelli acquiferi all'interno dei primi 50 metri di profondità da piano di campagna di cui:

- un primo livello acquifero, impostato nei depositi a granulometria prevalente sabbiosa, a profondità comprese fra 7 e 10 m da p.c.
- un secondo livello acquifero, caratterizzato da terreni a granulometria sabbiosa-ghiaiosa, con potenza compresa fra 14 e 18 m da p.c.;
- un terzo livello acquifero, impostato nei terreni sabbiosi e ghiaiosi presenti a profondità comprese fra 21 e 29 m da p.c.;
- un quarto impostato all'interno di depositi ghiaiosi sabbiosi, caratterizzati da una maggiore granulometria, con potenza oltre i 10 metri.

Gli acquiferi di maggiore interesse risultano essere il primo ed il secondo. Entrambi presentano una direzione di flusso NE-SW, una modesta conducibilità idraulica e sembrano essere idraulicamente disconnessi (Environ-2006).

Nella zona industriale del Casone è inoltre possibile individuare, all'interno dei terreni di riporto, granulometricamente descrivibili come sabbie e limi sabbiosi talora contenenti ceneri di pirite, delle acque di impregnazione. Tali acque, che sovrastano i corpi acquiferi caratteristici dell'intera Piana, sono spesso torbide e ricche di materiale in sospensione.

Acque d'impregnazione dei terreni, contigue alle acque convogliate dai canali di drenaggio e potenzialmente interagenti con le acque del primo acquifero sono inoltre presenti in particolare nella zona di S. Martino-Ex frantumazione-Panettone.

Le numerose analisi effettuate nell'ambito degli studi e delle indagini condotte sulla piana hanno evidenziato un superamento delle concentrazioni soglia di contaminazione per arsenico, ferro, solfati e manganese, sia per la prima che per la seconda falda.

A seguito di ciò sono state attivate, da parte dei soggetti responsabili delle bonifiche, delle misure di contenimento delle falde al fine di evitare il trasporto dei contaminanti al di fuori dei siti in bonifica. Pertanto ad oggi nell'area del Casone sono attive le seguenti barriere idrauliche:

- 1) barriera idraulica a valle del sito di San Martino, costituita da un allineamento di 12 pozzi, disposti con un interasse di 60m, per una lunghezza complessiva di 660 m, aventi profondità 10 m;
- 2) barriera idraulica ubicata a valle del sito di proprietà di Scarlino Energia costituita da 4 pozzi, con un interasse di 85m, per una lunghezza complessiva di 340 m, attestati sul primo acquifero (profondità 6- 8m)
- 3) barriera idraulica ubicata nell'area ex-vasche di emergenza area TAS, costituita da 6 pozzi.

Tali interventi, essendo realizzati nell'ambito dei procedimenti di bonifica a carico dei singoli soggetti obbligati per gestire le acque di falda nel tratto di territorio corrispondente all'area di proprietà, non sono stati progettati in maniera unitaria, né in termini temporali né spaziali.

E' pertanto possibile che i singoli sistemi di contenimento attestati sullo stesso livello acquifero, possano interferire tra di loro determinando azioni antagoniste e quindi riducendo l'efficacia del sistema stesso.

## OBIETTIVI DELLO STUDIO

Come accennato nell'introduzione, lo studio in oggetto si proponeva di individuare dei *valori guida* di concentrazione di una serie di specie chimiche (Fe, Mn, As, Solfati), considerate *traccianti* della contaminazione, nelle acque sotterranee della Piana di Scarlino, che caratterizzassero specifiche porzioni di territorio (*valori areali*) e di valutare se le tali caratteristiche fossero in qualche modo correlabili con le attività antropiche che, a partire dall'inizio degli anni sessanta, si sono svolte nella piana di Scarlino ed in particolare nell'area industriale del Casone.

Attraverso l'analisi dei dati disponibili, acquisiti nell'ambito delle varie campagne d'indagine e di monitoraggio, nonché di studi specifici sulle falde, sono stati individuati dei range di concentrazione degli traccianti differenziati territorialmente, che possono essere presi come riferimento per progettare operazioni di bonifica e/o mitigazione della contaminazione.

Nel caso di ferro, manganese e solfati, nel lavoro è stato preliminarmente valutato il loro effettivo comportamento come traccianti della contaminazione, come ormai acclarato nel caso dell'arsenico. Infatti, in alcuni studi effettuati per le bonifiche (Environ 2006), in fase di formulazione del modello concettuale relativo al comparto ambientale acque sotterranee, gli elevati tenori di queste specie non venivano considerati caratteristici della contaminazione ma piuttosto come riconducibili anomalie di tipo naturale.

Lo studio si è quindi articolato nei seguenti obiettivi:

- valutare la distribuzione nella piana di Scarlino degli analiti, traccianti della contaminazione in falda;
- individuare aree di territorio caratterizzate da distribuzioni di concentrazioni uniformi di contaminanti;
- individuare eventuali correlazioni tra le caratteristiche chimiche delle falde e la complessa situazione dell'area industriale del Casone.

Questi punti sono stati trattati superando la frammentarietà delle numerose conoscenze acquisite per giungere ad una razionalizzazione delle stesse al fine di valutare il problema della contaminazione delle falde sotterranee in una visione d'area anziché sito specifica.

Il lavoro svolto pertanto sistematizza e riassume le indagini effettuate sulle falde nell'ambito delle varie caratterizzazioni chimiche e geologiche, prodotte in attuazione dei procedimenti di

bonifica ambientale dei siti oggetto di bonifica, e quelle realizzate in un contesto di ricerca più ampio, che ha previsto indagini a largo raggio su varie matrici ambientali, finalizzate allo studio della anomalia geochimica da arsenico nella piana di Scarlino.

I risultati del presente studio dunque si basano esclusivamente sui dati pregressi, acquisiti nel corso degli anni da soggetti pubblici o privati, validati ed approvati da parte degli enti competenti nell'ambito dei relativi procedimenti a cui afferivano.

In seguito a tale impostazione, lo studio presenta dei limiti ben delineati che comunque non vanno ad influenzare i risultati prodotti. Tali limiti possono essere inquadrati come segue:

- sono stati utilizzati soltanto dati acquisiti in pregresse campagne di indagine, di ricerca o di monitoraggio;
- le serie di dati utilizzati non sono omogenee perché relativi a campagne di indagini effettuate da soggetti diversi in periodi temporali diversi;
- molti dei dati disponibili sono stati acquisiti in un'unica campagna di indagine e pertanto il dato utilizzato è puntuale sia spazialmente che temporalmente.

Per ovviare a queste limitazioni i dati sono stati elaborati preliminarmente attraverso un'analisi statistica per determinarne le caratteristiche e per valutare la loro congruità. Alla fine di quest'operazione, il set di dati completo ottenuto, a nostro parere, presenta delle caratteristiche sia quantitative che qualitative tali da poter essere trattato, anche se con le dovute cautele, come un insieme unico.

## **METODOLOGIA ADOTTATA**

La metodologia di lavoro adottata è stata la seguente:

- valutazione dei dati analitici disponibili, relativi alle campagne di indagini e di monitoraggio realizzate nel corso degli anni nell'ambito delle procedure di bonifica
- determinazione di insiemi di dati omogenei
- trattamento statistico dei dati

### VALUTAZIONE DEI DATI ANALITICI

Nella prima fase sono stati valutati i dati relativi alla matrice acqua ed alla matrice suolo, quando disponibile, delle seguenti campagne:

- Monitoraggio post bonifica del sito GR 72 San Martino Ex Frantumazione di proprietà (Nuova Solmine 2002-2010)
- Indagini integrative di caratterizzazione acque di falda (Nuova Solmine 2008)
- Caratterizzazione del sito GR 72 San Martino Ex Frantumazione (2001)
- Monitoraggio del sito GR 66 Casse Sterili ( Comune di Scarlino 1997-2007)
- Caratterizzazione integrativa dello stabilimento Syndial di Scarlino (Environ 2005)

I dati sono stati controllati al fine di rilevare eventuali errori dell'operatore in fase di trascrizione, questo è stato possibile dove si disponeva di un elevato numero di misure per ciascun punto di monitoraggio.

### DETERMINAZIONE DI INSIEMI DI DATI OMOGENEI

Una volta accertata la qualità dei dati e la eliminazione degli outliers, sono stati individuati gli insiemi di dati omogenei e si è proceduto all'analisi delle correlazioni.

La correlazione temporale è stata effettuata confrontando campagne effettuate da soggetti diversi nello stesso periodo mentre la correlazione spaziale è stata effettuata prendendo serie omogenee di misure relative allo stesso tipo di monitoraggio, sia correlando fra loro serie di dati relative a campagne effettuate da soggetti diversi. Inoltre per ogni serie di dati relativi ai punti di monitoraggio sono state ricercate correlazioni tra le caratteristiche della matrice suolo e la matrice acqua, con particolare riferimento al parametro arsenico.

### TRATTAZIONE STATISTICA DEI DATI

La trattazione statistica dei dati è descritta nel dettaglio nel capitolo relativo.

## VALUTAZIONE DEI DATI ANALITICI

### CONTROLLO DEI DATI E INDIVIDUAZIONE OUTLIER

La massa dei dati analitici riportate nei vari studi effettuati nel tempo è veramente notevole. D'altra parte la pleora di soggetti che hanno effettuato campionamenti e analisi hanno determinato anche una certa incertezza sulla qualità del dato e generato anche una notevole difficoltà nell'interpretazione.

Di conseguenza un primo approccio è stato quello di re-interpretare le informazioni a disposizione cercando di capire quali sono stati gli errori sistematici o casuali che si sono generati nell'acquisizione progressiva dei dati.

Questa operazione preliminare viene suggerita anche *Protocollo per la Definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee* (ISPRA-APAT) che è stato anche punto di riferimento costante per questo studio. Infatti, una delle prime operazioni suggerite è quella del riconoscimento e la trattazione di non-detect e degli *outlier*.

A titolo di esempio, nel presente manoscritto, viene riportato il set di risultati analitici delle campagne di monitoraggio post bonifica (dalla 2° alla 9°) del sito GR72 (**Tabella 1**). Tale analisi è stata eseguita su tutti i dati a disposizione.

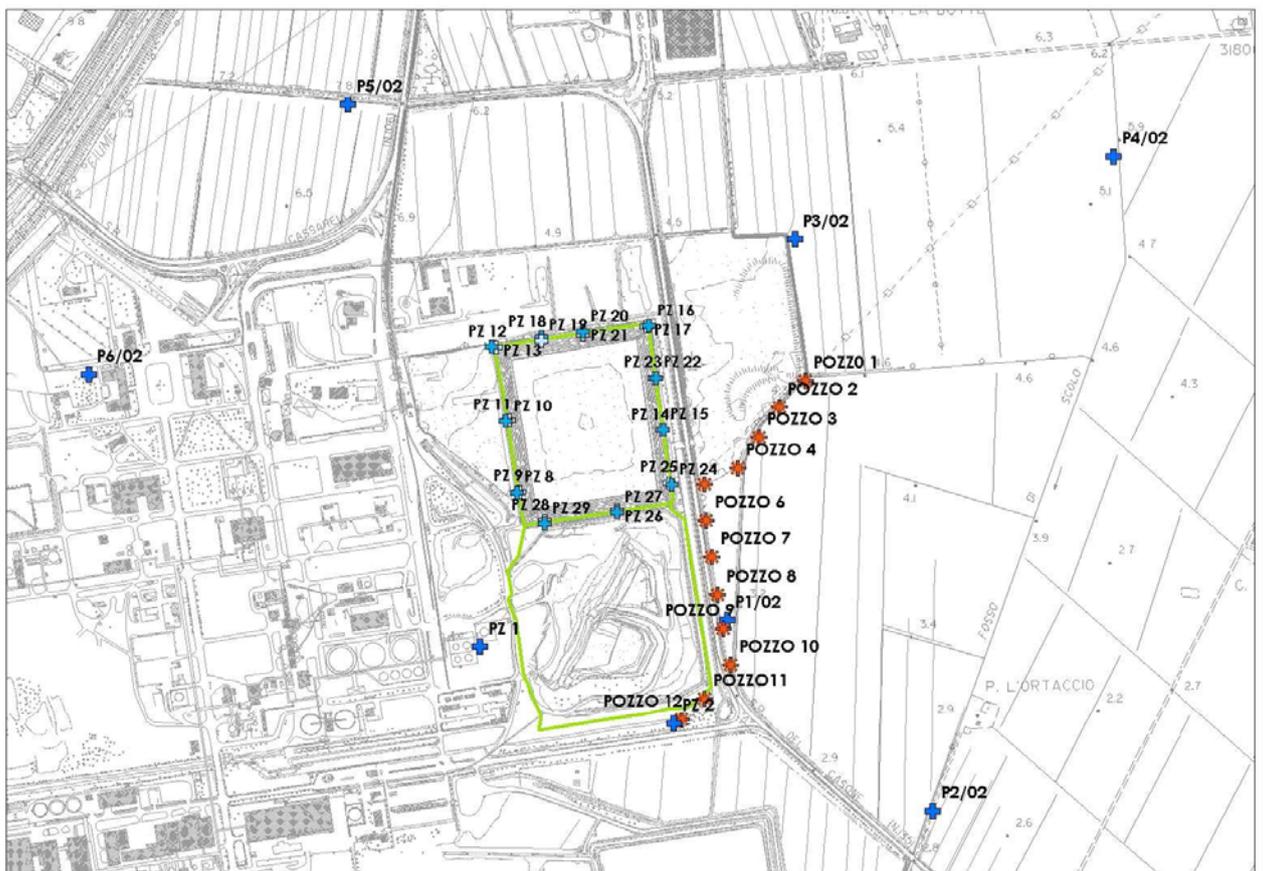
Osservando la tabella, è possibile notare che i campioni P2/02 e P3/03 della 2° campagna (in rosso) presentano un andamento particolare rispetto al trend generale. Infatti, il campione P2/02 non ha mai raggiunto tali livelli di contaminazione neppure nei controlli effettuati in passato. Al contrario il P03/02 non ha mai presentato livelli così bassi. (I rapporti di prova sono stati controllati e le cifre sono uguali a quelle riportate in tabella quindi non si tratta di un errore di trascrizione). E' lecito supporre quindi che i due campioni siano stati invertiti al momento del prelievo o dell'attuazione dell'analisi.

Lo stesso ragionamento vale per i campioni PZ1 Tal Quale (TQ) e il PZ2 (TQ) della 5° campagna. I rapporti di prova sono stati controllati e le cifre sono uguali a quelle riportate in tabella. Anche in questo caso si tratta probabilmente di uno scambio di campione.

Inoltre, i valori di [As] del PZ2 filtrato (FILT) e non filtrato (NF) sono poco attendibili poiché il campione filtrato presenta una concentrazione maggiore del non filtrato. Inoltre il campione FILT presenta [As] esattamente doppia a [As] del campione non filtrato. In questo caso è possibile ipotizzare un errore di diluizione o di calcolo per la presentazione del dato.

Quindi correggendo i dati come riportato nella **Tabella 2**, cioè invertendo P2/02 e P3/02 della 2° campagna TQ, invertendo PZ1 e PZ2 della 5° TQ e raddoppiando i valori di PZ2/2° campagna TQ e PZ2/8° campagna TQ otteniamo una tabella in cui tutti i valori appaiono omogenei senza variazioni significative lungo la sequenza temporale indagata. Il posizionamento dei piezometri di cui sopra è riportato nella **Figura 2**.

Riportando in grafico l'andamento delle concentrazioni di As nel tempo possiamo notare come sostanzialmente i piezometri di controllo che monitorizzano la falda per distanze a medio raggio rispetto al sito GR72 mantengono una notevole regolarità di concentrazioni di As. Questo indica che indipendentemente dalla stagionalità la sorgente di As nelle acque mantiene un livello costante di apporto del contaminante ed è quindi abbastanza indipendente dalle condizioni meteo (**Figure 3 A-G**).



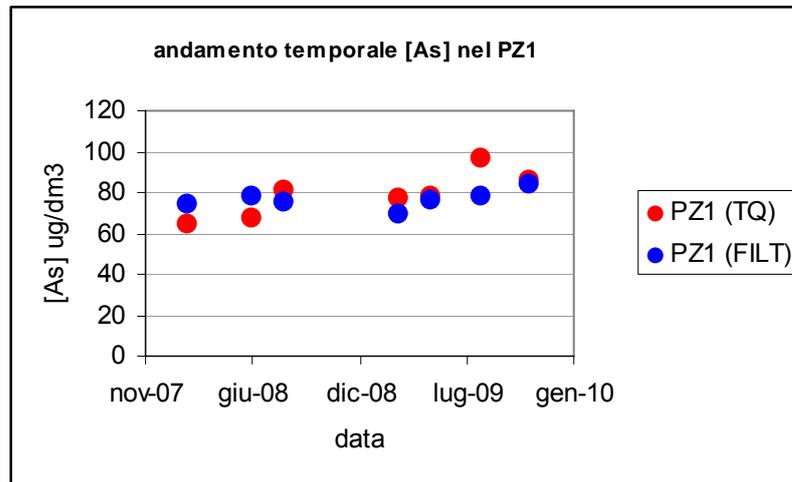
**Figura 2:** Posizionamento dei piezometri di monitoraggio, delle coppie piezometriche e dei pozzi della barriera idraulica relativi alla bonifica del sito GR72.

**Tabella 1:** Dati analitici originali delle campagne di monitoraggio delle acque di falda per la bonifica del sito GR72

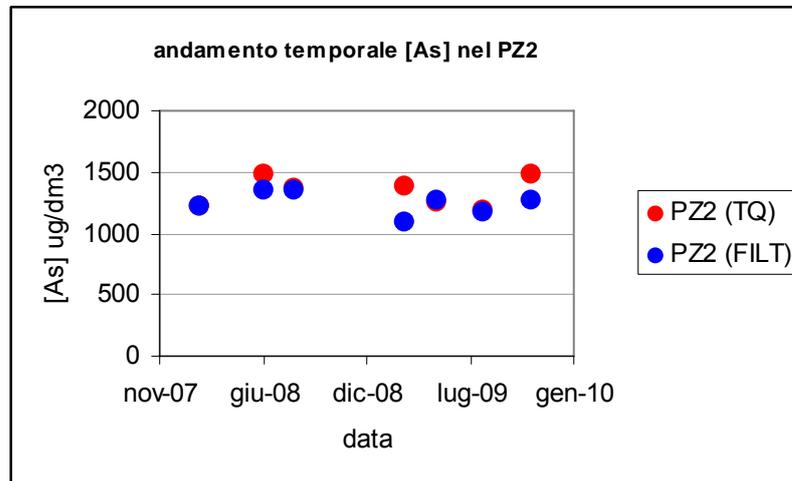
		PZ1	PZ2	P1/02	P2/02	P3/02	P4/02	P5/02	P6/02
2° TQ	feb-08	6	607		1000	11	3	11	1
3° TQ	giu-08	67	1486				2	1	2
4° TQ	ago-08	81	1369	1780	45	14530	19	2	15
5° TQ	mar-09	1374	77	1400	13	4280	8	6	3
6° TQ	mag-09	78	1256		14	1561	9	5	3
7° TQ	ago-09	97	1188		12	2637	14	6	3
8° TQ	nov-09	86	1486		16	3252	6	4	2
		PZ1	PZ2	P1/02	P2/02	P3/02	P4/02	P5/02	P6/02
2° FILT	feb-08	74	1214				2		1
3° FILT	giu-08	78	1350				2	0	2
4° FILT	ago-08	75	1348	773	22	2132	6	3	12
5° FILT	mar-09	69	1091	1192	5	223	3	2	2
6° FILT	mag-09	76	1267		10	926	5	9	3
7° FILT	ago-09	78	1168		17	1929	9	9	4
8° FILT	nov-09	84	632		19	2412	6	3	3

**Tabella 2:** Dati analitici corretti per le campagne di monitoraggio delle acque di falda per la bonifica del sito GR72.

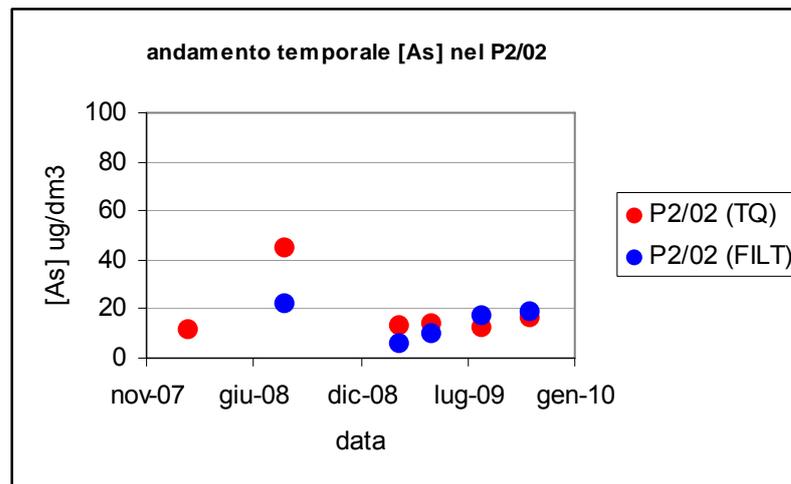
		PZ1	PZ2	P1/02	P2/02	P3/02	P4/02	P5/02	P6/02
2° TQ	feb-08	6	1214		11	1000	3	11	1
3° TQ	giu-08	67	1486				2	1	2
4° TQ	ago-08	81	1369	1780	45	14530	19	2	15
5° TQ	mar-09	77	1374	1400	13	4280	8	6	3
6° TQ	mag-09	78	1256		14	1561	9	5	3
7° TQ	ago-09	97	1188		12	2637	14	6	3
8° TQ	nov-09	86	1486		16	3252	6	4	2
		PZ1	PZ2	P1/02	P2/02	P3/02	P4/02	P5/02	P6/02
2° FILT	feb-08	74	1214				2		1
3° FILT	giu-08	78	1350				2	0	2
4° FILT	ago-08	75	1348	773	22	2132	6	3	12
5° FILT	mar-09	69	1091	1192	5	223	3	2	2
6° FILT	mag-09	76	1267		10	926	5	9	3
7° FILT	ago-09	78	1168		17	1929	9	9	4
8° FILT	nov-09	84	1264		19	2412	6	3	3



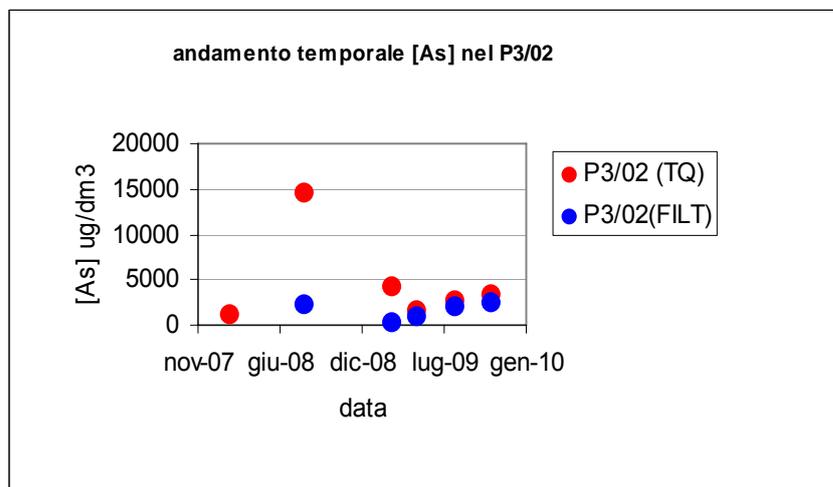
**Figura 3A:** Andamento della concentrazione di As nel piezometro PZ1 durante la campagna di monitoraggio post-operam della bonifica del sito GR72.



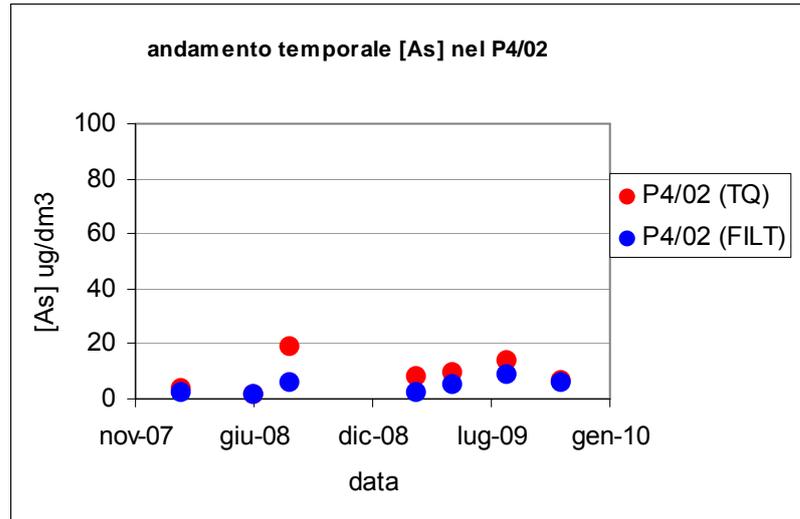
**Figura 3B:** Andamento della concentrazione di As nel piezometro PZ2 durante la campagna di monitoraggio post-operam della bonifica del sito GR72.



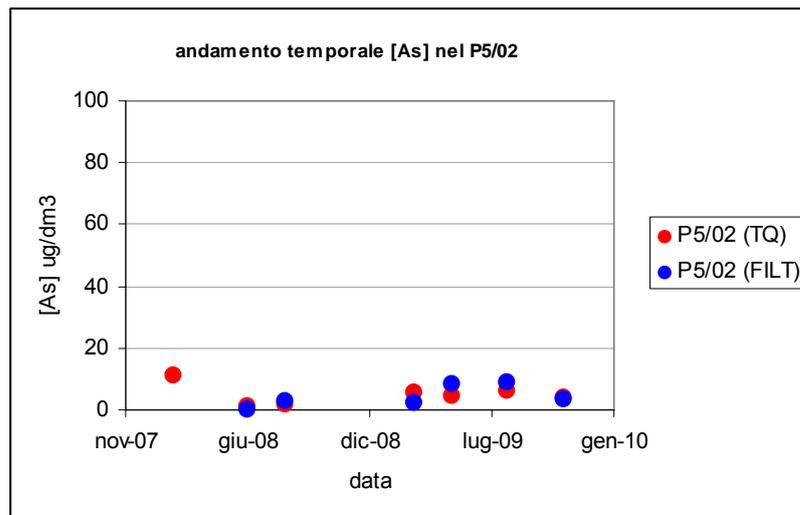
**Figura 3C:** Andamento della concentrazione di As nel piezometro P2/02 durante la campagna di monitoraggio post-operam della bonifica del sito GR72.



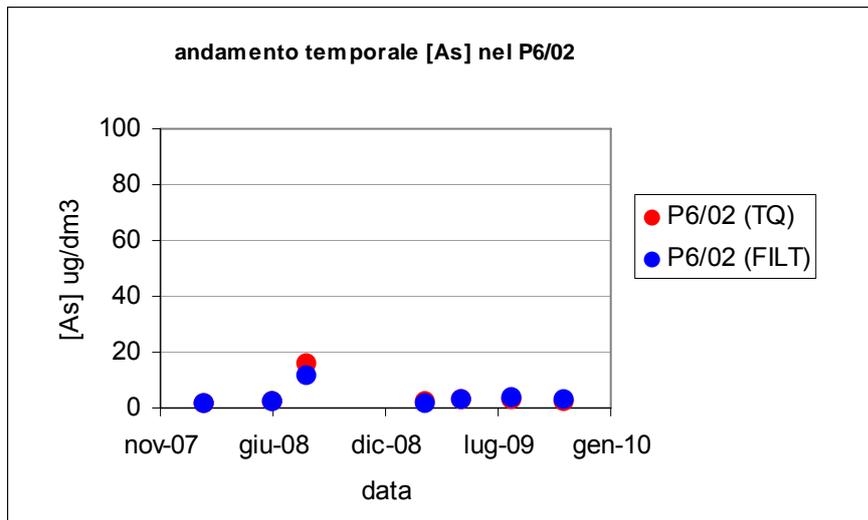
**Figura 3D:** Andamento della concentrazione di As nel piezometro P3/02 durante la campagna di monitoraggio post-operam della bonifica del sito GR72.



**Figura 3E:** Andamento della concentrazione di As nel piezometro P4/02 durante la campagna di monitoraggio post-operam della bonifica del sito GR72.



**Figura 3F:** Andamento della concentrazione di As nel piezometro P5/02 durante la campagna di monitoraggio post-operam della bonifica del sito GR72.



**Figura 3G:** Andamento della concentrazione di As nel piezometro P6/02 durante la campagna di monitoraggio post-operam della bonifica del sito GR72.

L'osservazione dei dati porta alla conclusione che almeno per quanto riguarda i pozzi di monitoraggio considerati, la concentrazione di As nelle acque rimane sostanzialmente costante e indipendente dalle variazioni climatiche che possono essersi verificate durante l'arco temporale prescelto.

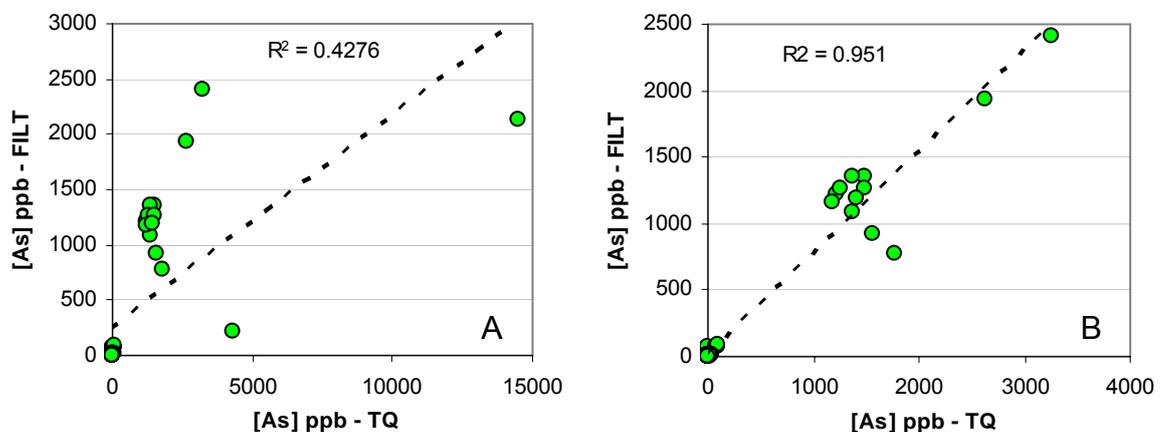
Questo fatto è molto importante in quanto permette di capire che nonostante la variabilità spaziale dei dati e che quindi da un piezometri vicini spazialmente possano presentare valori di [As] molto diversi tra loro, nel singolo piezometro si osserva una persistenza nel tempo delle concentrazioni. Ciò indica che non si hanno mutazioni del meccanismo di rilascio e/o nelle caratteristiche dell'eventuale sorgente.

## CORRELAZIONE TRA CAMPIONI FILTRATI E NON FILTRATI

Preliminarmente all'analisi abbiamo ritenuto importante considerare la discrepanza tra dati ottenuti attraverso campioni filtrati e non-filtrati. Il problema dell'utilizzazione di queste due metodiche di trattamento del campione assume una forte rilevanza in quanto molti dei dati pregressi sono stati ottenuti su campioni non filtrati.

Per fare questa semplice indagine abbiamo utilizzato i dati ottenuti dal monitoraggio della bonifica del sito GR72 effettuati da Solmine, in quanto solo recentemente questa differenziazione della metodica è diventata lo standard per la acquisizione di campioni (nota ARPAT).

I dati dei campioni filtrati sono stati riportati in un diagramma in funzione dei corrispondenti campioni non filtrati (**Figura 4**).



**Figura 4:** Diagrammi di correlazione tra valori di concentrazione di As nei campioni filtrati (ordinate) e non-filtrati (tal quali – ascisse). A) tutti i campioni; B) eliminati due punti fortemente irregolari (P3/02 di 4° e 5° campagna)

Dal diagramma in **Figura 4A** si nota che utilizzando il set completo di monitoraggi, la correlazione tra filtrato e non filtrato è relativamente bassa. Da questo si dedurrebbe che i valori dei campioni tal quali non potrebbero essere utilizzati per un'analisi complessiva dei dati. Invece, eliminando due punti fortemente irregolari (P3/02 filtrato e tal quale di 4° e 5° campagna) è possibile osservare che i dati assumono un elevato grado di correlazione ( $R^2=0.95$ ) e che moltissimi campioni presentano nei due set concentrazioni di As simili. Questo significa che a meno di situazioni particolari, in cui il campione è particolarmente torbido, cioè ricco di materiali sospesi, i quali possono rilasciare elementi in soluzione dopo aggiunta di acido nitrico, in generale non si dovrebbe apprezzare una differenza significativa tra le due modalità di trattamento del campione. Da questa evidenza e dall'osservazione di altre situazioni simili si deduce che è possibile utilizzare i dati pregressi che

non sono stati sottoposti a filtrazione con una ragionevole sicurezza, pur tenendo conto del fatto che i campioni TQ, in determinati casi, possono assumere una concentrazione degli elementi superiore a quella effettiva.

## DISTRIBUZIONE STATISTICA [As] NEI SUOLI

Per qualsiasi calcolo statistico e in particolare per le analisi chimico-fisiche e geochimiche effettuate in campo ambientale, bisogna considerare che il set di dati che abbiamo a disposizione, per quanto grande sia, è comunque un campione molto limitato rispetto della distribuzione reale (continua) dei valori effettivi di un certo analita in una determinata matrice ambientale.

Preliminarmente ad un'analisi statistica dei dati è quindi opportuno stabilire la loro distribuzione campionaria in modo da poter verificare la correttezza dei parametri statistici anche semplici (es. Media, deviazione standard etc.) che si vanno a determinare. Infatti, molte delle supposizioni e delle deduzioni che vengono effettuate in materia ambientale, basandosi su campioni statistici, presuppongono una distribuzione gaussiana o "normale" dei dati. Quindi è importante capire il tipo di distribuzione dei dati a disposizione per poter effettuare le considerazioni necessarie.

Esistono vari test che possiamo effettuare per determinare il grado di "normalità" di una distribuzione. Ovviamente il primo passo è quello di osservare l'istogramma di frequenza dei dati campionari. Nella **Figura 5** sono riportati quattro istogrammi relativi alla distribuzione di [As] nei suoli della Piana di Scarlino: A) set completo dei dati; B) dati fino a 400 mg/kg ss; C) dati fino a 200 mg/kg ss; D) dati fino a 100 mg/kg ss.

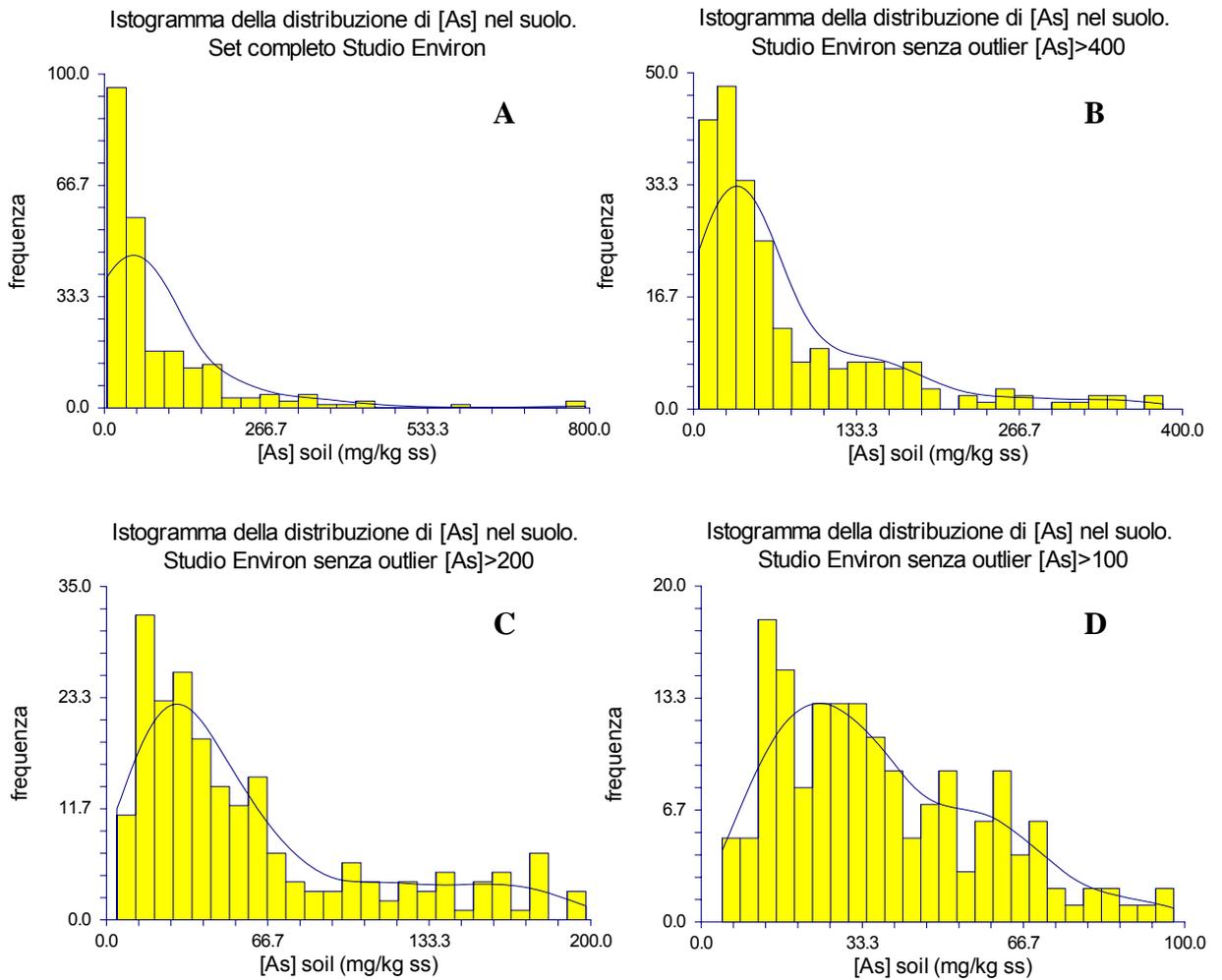
Il primo istogramma (**Figura 5A**) riguardante il set completo evidenzia che la distribuzione campionaria delle concentrazioni non è "gaussiana". Infatti, le frequenze dei valori bassi predominano nettamente rispetto alle altre assomigliando più ad una distribuzione esponenziale. In questo caso la statistica descrittiva basata su media, deviazione standard e tutti i parametri relativi alla curva gaussiana non è valida.

D'altra parte riducendo progressivamente il set di dati eliminando i valori troppo elevati si può notare come la distribuzione si avvicini sempre di più alla normale. Ciò indica, anche se non in maniera rigorosa, che i valori eccessivamente elevati sono collegati ad apporti antropici del contaminante.

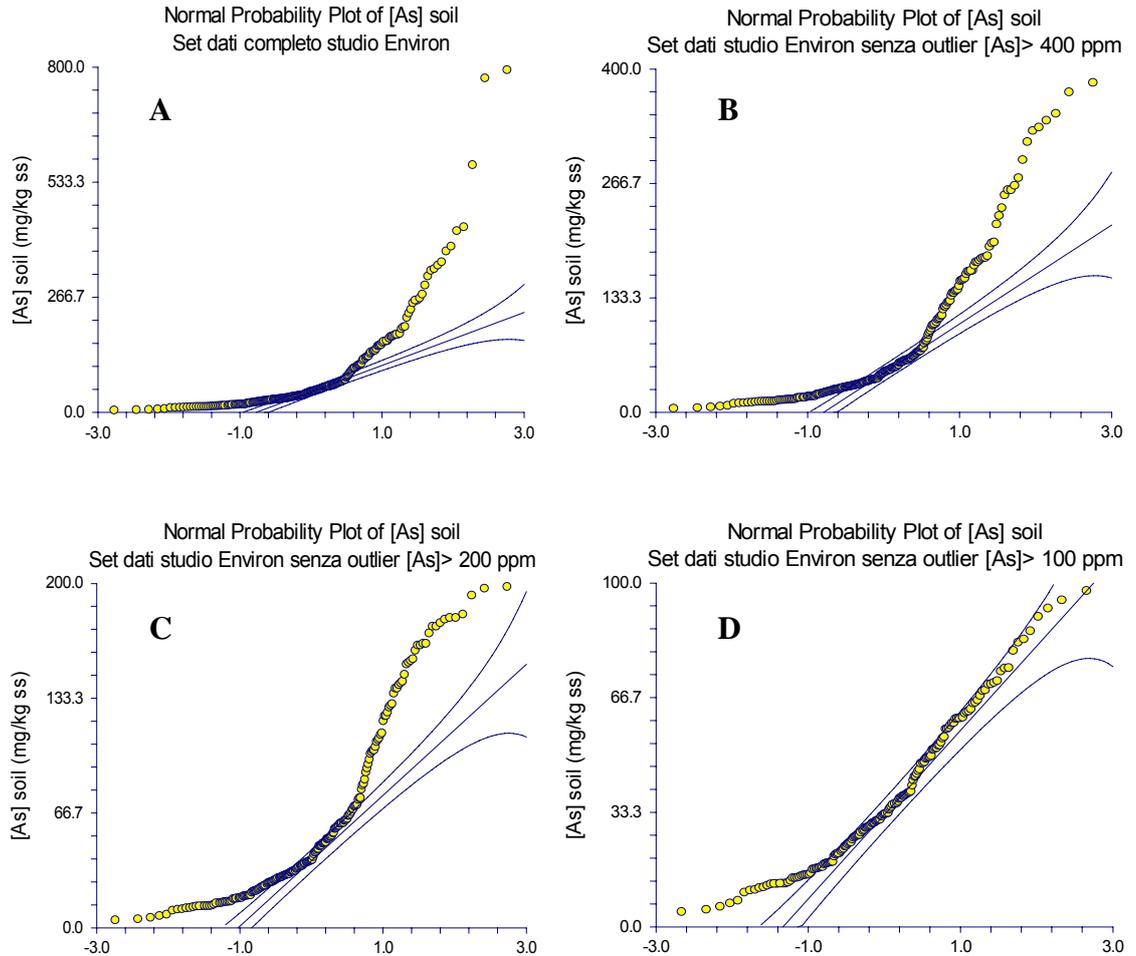
Questo comportamento è osservabile anche introducendo il test del "probability plot" che fornisce una misura oggettiva della "normalità" della distribuzione (**Figura 6**). Tanto più la distribuzione si avvicina a quella normale tanto più i dati saranno allineati lungo la linea retta costruita sulla base di una gaussiana teorica a partire da alcuni parametri ricavati dai dati stessi.

Anche in questa figura sono riportati grafici costruiti con set di dati ai quali sono stati progressivamente eliminati i valori più elevati (in maniera analoga agli istogrammi) ed è facilmente

osservabile come solo considerando i dati con  $[As] < 100$  mg/kg ss la distribuzione campionaria si approssima a quella Gaussiana.



**Figura 5:** Istogrammi delle concentrazioni di As nei campioni di suolo dello studio Environ. I quattro istogrammi sono stati effettuati eliminando progressivamente i dati relativi o a concentrazioni estreme (outlier superiori). Sopra i singoli istogrammi è riportato il tipo di eliminazione effettuata.



**Figura 6:** Probability Plot costruiti per le concentrazioni di As osservate nei campioni di suolo dello studio Environ. Analogamente alla Fig.1 i quattro “plot” sono stati effettuati eliminando progressivamente i dati relativi a concentrazioni estreme (outlier superiori).

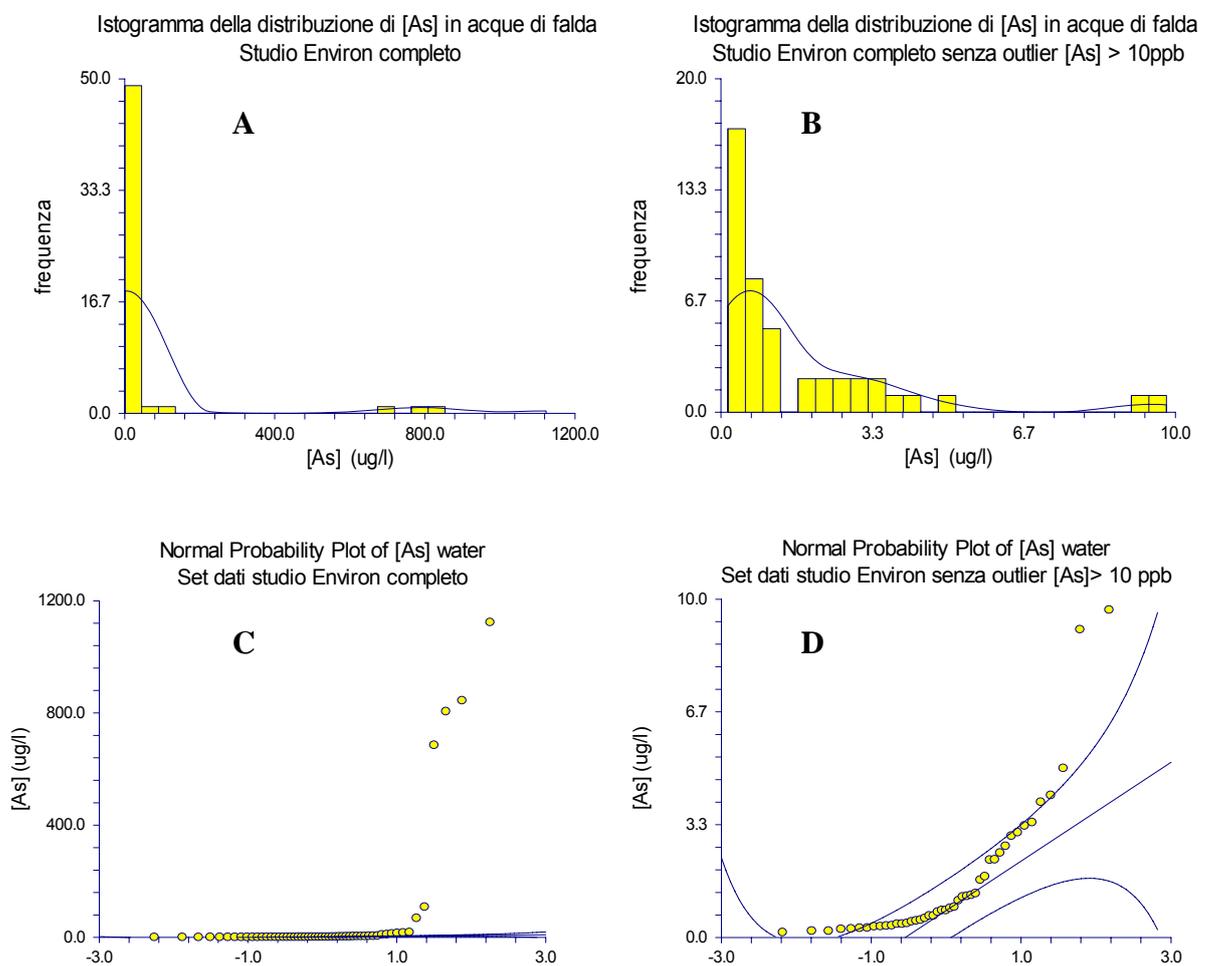
Questo tipo di calcolo statistico effettuato sul suolo, anche se non ha un valore assoluto in termini di certezza dell’origine dell’anomalia, indica un punto di vista particolare sull’insieme dei dati analitici forniti che può essere utile per comprendere il fenomeno complessivo della contaminazione della Piana di Scarlino. Inoltre l’osservazione dei dati deve essere costantemente supportata da un certo tipo di trattazione statistica allo scopo di rendere i parametri descrittivi effettivamente significativi per una certa popolazione campionaria.

## DISTRIBUZIONE STATISTICA di [As] NELLE ACQUE

Anche per le acque di falda è opportuno osservare preliminarmente il set di dati analitici che sono stati ottenuti nel tempo.

In questo caso, dall'insieme completo dei dati estraiamo solamente quelli prodotti da Environ che è il miglior set completo e omogeneo a disposizione. Questo set di dati è interpretabile come campione omogeneo dell'insieme di dati non omogeneo più ampio.

Nel caso delle acque la distribuzione risulta ancora più sbilanciata dei suoli verso valori molto bassi di [As]. Eliminando i punti con [As] > 10 µg/l la distribuzione non si "normalizza", ma come è possibile osservare dal *probability plot* si approssima abbastanza bene ad essa (**Figura 7**).



**Figura 7:** Istogrammi (A, B) e "probability plot" (C, D) relativi alla concentrazioni di As nella acque di falda (studio Environ). Le figure A e C sono relative al set completo di dati le figure B e D sono state ottenute eliminando i valori eccedenti i 10 ppb.

In ogni caso è evidente che la distribuzione statistica dei dati di [As] nelle acque di falda non può essere considerata "normale". Di conseguenza non è possibile ricorrere a descrittori statistici

---

classici come “media” e “deviazione standard” ma è necessario utilizzare altri parametri quali “mediana” “percentili” etc.

## CORRELAZIONI CONCENTRAZIONI $As_{SUOLO}$ - $As_{ACQUA}$ -POTENZIALE REDOX

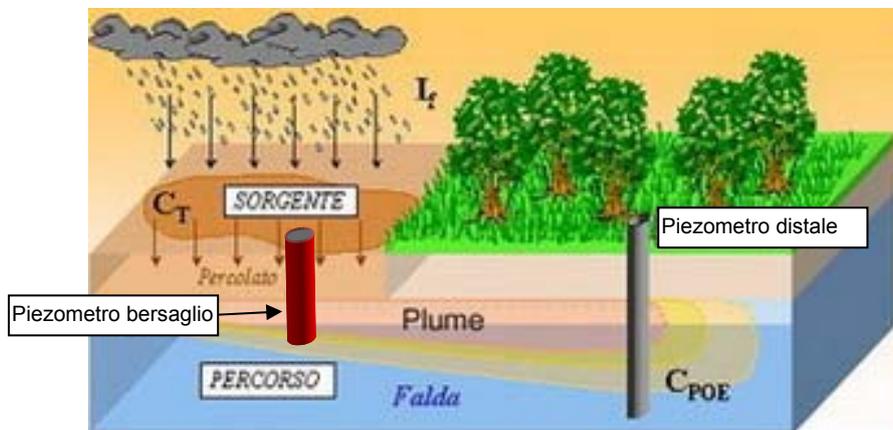
Per completare l'analisi riportata nel capitolo precedente, allo scopo di capire qual è il meccanismo di mobilizzazione dell'arsenico, in questa sezione è stata studiata la correlazione tra le concentrazioni di As nei suoli ( $[As]_{soil}$ ) e nella acque ( $[As]_{wat}$ ) e il potenziale redox ( $Eh_0$ ) misurato nella falda al momento del prelievo. In questo caso, rispetto alle condizioni di laboratorio, abbiamo una visione diretta di quello che può essere rilevato nel contesto naturale anche se il dato è meno controllabile rispetto ad una serie di variabili sito specifiche e quindi più incerto.

Ancora una volta il set di dati migliore, in quanto completo per omogeneità di campionamento e analisi, è quello fornito da Environ. Questo set comprende 21 valori di  $[As] + Eh_0$  della 1° falda (EMWxM), 21 valori della 2° falda (EMWxP) e 10 valori delle acque di impregnazione (EMWxS). La somma da 52 dati di coppie di valori corrispondenti  $[As]$ - $Eh_0$ . Questi possono essere poi correlati con la concentrazione di As nei suoli rinvenuti nei carotaggi corrispondenti.

La scelta del valore di concentrazione di As nei suoli da utilizzare per questa analisi è stata effettuata adottando un criterio basato su un generico modello concettuale del sistema acque meteoriche-suolo-acqua che potrebbe anche non rispondere completamente alle caratteristiche puntuali del sito o dell'area in esame. Il modello riportato in **Figura 8** è sembrato comunque essere il più aderente alle caratteristiche del sito: le precipitazioni determinano una saturazione di acqua nel suolo che in seguito percola attraversando il terreno arricchito negli elementi in esame. In conseguenza a ciò, l'acqua che passa dalla zona superficiale a quella vadosa e successivamente verso quella satura si arricchirà di elementi in tracce con una probabilità che sarà proporzionale alla concentrazione di elemento nel suolo. Tale effetto di proporzionalità tra concentrazione di un elemento nel suolo e sua concentrazione nell'acqua di falda viene considerato solo più probabile in quanto le condizioni puntuali particolari (condizioni redox, tessitura e composizione del suolo, presenza di materiale organico, presenza di microrganismi etc.) che sono importanti per il risultato finale, non possono essere considerate.

Seguendo questo tipo di modello, per ottenere la concentrazione di As nel suolo relativa ad un determinato punto, da inserire nel calcolo statistico è stata determinata la media di  $[As]_{soil}$  rilevata nelle stratigrafie superiori rispetto alla falda. Ad esempio se la 1° falda è stata osservata a 10m di profondità, la media adottata per la nostra analisi è stata calcolata prendendo i valori di suolo da 0m a 10m di profondità; se la 2° falda è stata osservata a 20m la media è stata calcolata per le  $[As]_{soil}$  da 0m a 20m etc.

In questo modo pur non essendo certo il meccanismo di diffusione del contaminante abbiamo stabilito il criterio più semplice per definire una rapporto di correlazione tra le tre variabili in esame. Questo modello può essere considerato non sufficiente per descrivere la complessa situazione del sito, ma introducendo ulteriori dettagli estremamente complessi da valutare non sarebbe possibile effettuare alcun tipo di analisi statistica o di previsione modellistica. Infatti, anche solo considerando il fatto che la sorgente della contaminazione possa essere lontana da uno o più punti di prelievo e che il contaminante arrivi ad un certo piezometro per diffusione e/o trasporto nella falda, introduce una variabilità spaziale elevata e un'incertezza sicuramente superiore rispetto al risultato finale che potrebbe essere ottenuto.



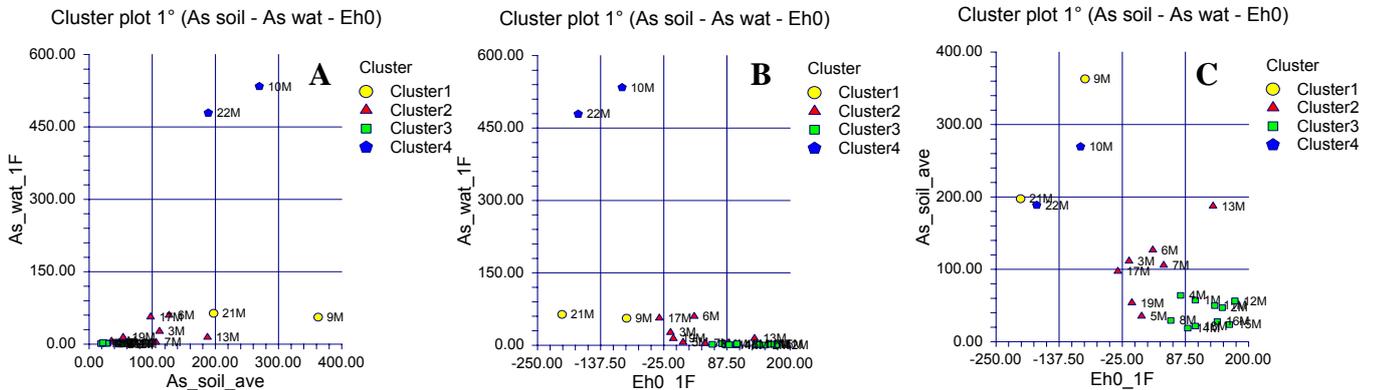
**Figura 8:** Modello scelto per l'analisi dei dati riportata nel testo. Il piezometro considerato bersaglio della contaminazione è quello localizzato nell'area della sorgente e non quello che intercetta l'eventuale diffusione a distanza (plume).

#### *Cluster plot*

Per definire la correlazione tra le variabili scelte è stata utilizzata la tecnica della "clustering analysis" attraverso il metodo "k-means". Questa tecnica divide le  $N$  osservazioni con  $P$  dimensioni (variabili) in  $k$  clusters in modo che all'interno di essi sia minimizzata la somma dei quadrati dei valori (minimi quadrati). I cluster sono rappresentati in vari diagrammi binari (in funzione del numero di variabili studiate) e ad ogni cluster viene assegnato un simbolo e un colore diverso per agevolarne la leggibilità.

I casi che sono stati riportati nella presente relazione sono relativi sia ai dati della 1° e della 2° falda presi separatamente, sia al loro insieme più le acque di impregnazione (relazione ENVIRON).

In **Figura 9** è riportata l'analisi statistica per la prima falda, in **Figura 10** quella per la 2° falda e in **Figura 11** quella per la somma dei valori ottenuti da 1°, 2° e acque di impregnazione.



**Figura 9:** Cluster plot delle variabili ( $[As]_{\text{wat}} - [As]_{\text{soil}} - Eh_0$ ) per la 1° falda. I dati del suolo sono relativi solamente alla colonna di suolo superiore alla quota alla quale è osservata la falda.

Osservando i tre diagrammi binari, attraverso la diversa colorazione dei cluster è facile individuare i quattro gruppi in cui sono suddivisi i dati.

1° *cluster3*(verde) in cui i valori di  $[As]$  sono bassi nel suolo e nelle acque accoppiati ad elevati valori di potenziale redox ( $Eh_0$ ). Queste sono le condizioni più sfavorevoli per la dissoluzione di As nella falda.

2° *cluster2*(fucsia) in cui i valori di  $[As]$  nell'acqua e nel suolo sono leggerete superiori ai precedenti e superiori ai precedenti mentre  $Eh_0$  inizia a decrescere. In questo caso le condizioni per la dissoluzione diventano più vantaggiose per ogni parametro considerato.

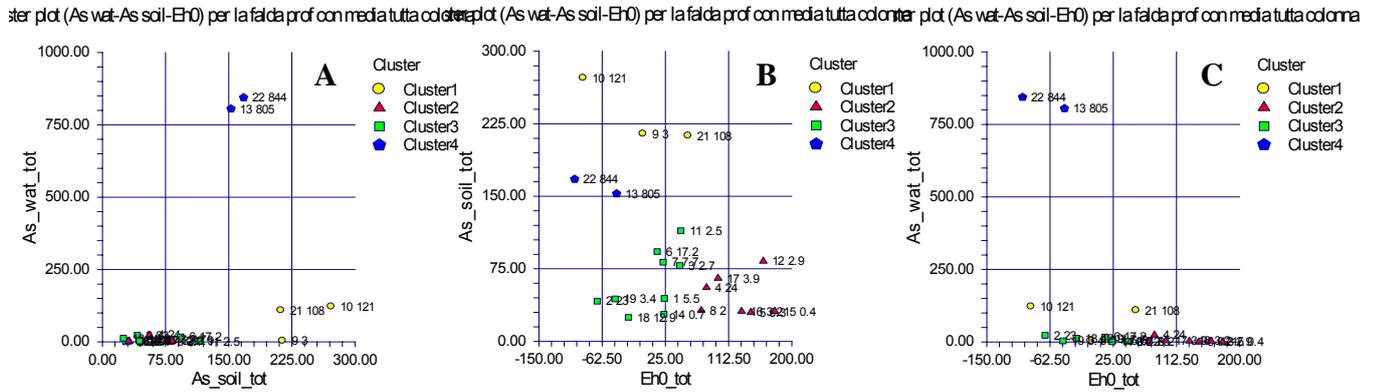
3° *cluster4*(azzurro) in cui le condizioni di massima dissoluzione vengono raggiunte elevate concentrazioni nel suolo e  $Eh_0$  molto basso: condizioni necessarie per il passaggio di As nell'acqua.

4° *cluster1*(giallo) in cui nonostante alto  $[As]_{\text{soil}}$  e basso  $Eh_0$ , non si riscontrano concentrazioni elevate nelle acque (condizioni non sufficienti).

Questo risultato conferma i risultati dei test di eluizione, per cui la condizione necessaria ma non sufficiente affinché vi sia dissoluzione è quella di avere elevato  $[As]_{\text{soil}}$  e/o contemporanea presenza di rifiuti (ceneri/sterili/fini di pirite). Inoltre in questo caso è possibile correlare queste condizioni anche a bassi valori di  $Eh_0$ .

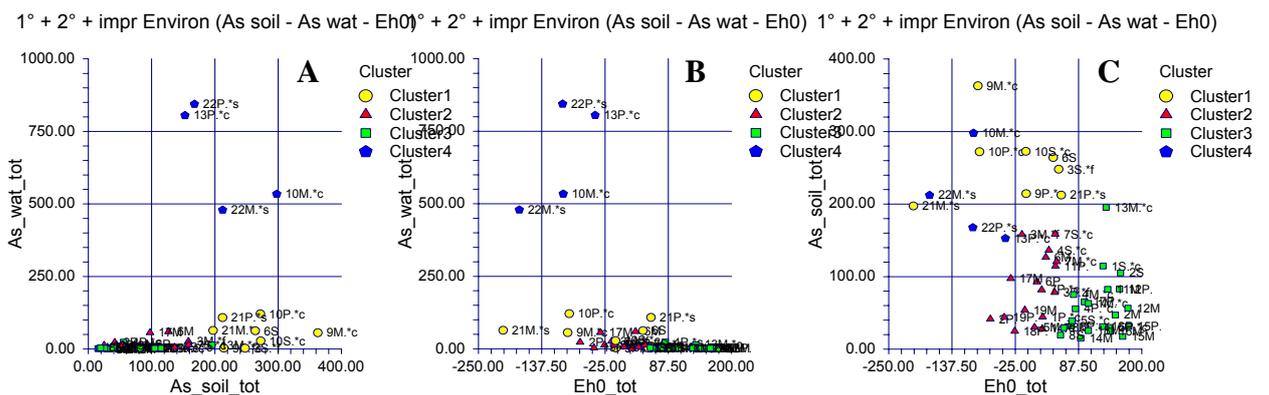
Inoltre, e questo è il dato forse più interessante, esiste una correlazione tra  $[As]_{\text{soil}}$  e  $Eh_0$ , completamente inaspettata (**Figura 13C**). Infatti, se confermata, questa dipendenza farebbe

sospettare che, non sono tanto le condizioni redox a determinare la dissoluzione di As nella falda a partire da un suolo arricchito, ma che sia il suolo che contiene elevate concentrazioni di As la precondizione per l'abbassamento del potenziale redox. Tale risultato, che è ovviamente da confermare, indica che la genesi della contaminazione potrebbe essere legata a delle condizioni bio-geo-chimiche che si verificano solo in presenza di elevati tenori del metalloide e non viceversa.



**Figura 10:** Cluster plot delle variabili  $([As]_{\text{wat}} - [As]_{\text{soil}} - Eh0)$  per la 2° falda. I dati del suolo sono relativi solamente alla colonna di suolo superiore alla quota alla quale è osservata la falda.

In **Figura 10** sono riportati invece i diagrammi  $[As]_{\text{wat}}-[As]_{\text{soil}}-Eh0$  per la seconda falda. Il significato dei simboli è uguale a quello dei diagrammi precedenti e anche l'interpretazione dei risultati è la stessa. Infatti, anche in questo caso si nota che la pre-condizione per osservare elevate concentrazioni di As in falda è la presenza di elevati tenori dell'elemento nel suolo, ma che tale condizione da sola non è sufficiente.



**Figura 11:** Cluster plot delle variabili  $([As]_{\text{wat}} - [As]_{\text{soil}} - Eh0)$  per 1° e 2° falda. I dati del suolo sono relativi solamente alla colonna di suolo superiore alla quota alla quale è osservata la falda. L'asterisco vicino alla sigla dei punti indica la presenza di rifiuto nella colonna le lettere f=fini di pirite; s=sterili; c= ceneri.

Tale ipotesi è stata verificata anche analizzando l'insieme dei dati dell'Acqua di impregnazione (EMWxS) dalla 1° e della 2° falda (EMWxM, EMWxP). In questo modo abbiamo a disposizione 52 dati che da un punto di vista statistico costituiscono un insieme significativo.

Questo campione statistico fornisce un quadro ancora più completo della tendenza mostrata nei primi due casi. Inoltre, nei diagrammi di **Figura 11**, alle sigle dei punti è stata aggiunta una lettera per evidenziare la presenza di rifiuto (**f**=fini di pirite; **s**=sterili; **c**= ceneri) per ottenere altre indicazioni utili alla comprensione del fenomeno.

Ricapitolando le osservazioni effettuate analizzando i cluster plot dell'insieme completo i dati sono stati suddivisi in 4 cluster così organizzati:

- **cluster 3** (verde): punti caratterizzati da  $[As]_{wat} (< 24\text{ppb})$ ,  $[As]_{soil}$  bassi ( $< 200\text{ ppm}$ ) e  $Eh_0$  elevato ( $> 50\text{ mV}$ ); questi punti in maggioranza sono stati prelevati da zone dove non è stato riscontrato rifiuto (15/22= 68.2% dei casi). In questi casi l'arsenico non viene mobilizzato.
- **cluster 2**(rosso): punti caratterizzati da basso  $[As]_{wat} (< 60\text{ppb})$ ; basso  $[As]_{soil} (< 160\text{ mg/kg})$  e  $Eh_0$  ( $-69 < Eh_0 < 50\text{ mV}$ ) che è relativamente basso. Inoltre osservando in maniera più fine i dati si osserva che tra i 6 punti con  $Eh_0 < 0$ , che comunque dovrebbe essere una condizione per la mobilizzazione di As, solo 1 presenta rifiuti in qualche punto della carota (superficie) e una concentrazione media nel suolo relativamente alta 158.1 ppm. Anche in questo caso l'Arsenico viene scarsamente mobilizzato.
- **cluster 1** (giallo): punti caratterizzati da alto  $[As]_{soil}$  ( $197.3 < [As]_{soil} < 362.9\text{ ppm}$ ), ma con  $[As]_{wat}$  relativamente basso ( $2.53 < [As]_{wat} < 121\text{ ppb}$ ). I valori di  $Eh_0$  sono molto variabili ( $-206 < Eh_0 < 57\text{ mV}$ ) ma eccettuato il punto 21M presentano una notevole correlazione negativa con  $[As]_{soil}$  **figura 15-C** . In questo cluster tutti i punti presentano rifiuto nella parte iniziale della carota eccetto che il campione 6S.
- **Cluster 4** (blu): Punti che presentano elevati valori sia di  $[As]_{wat}$  che di  $[As]_{soil}$  (rispettivamente  $479 < [As]_{wat} < 805\text{ ppb}$ ;  $152 < [As]_{soil} < 257\text{ ppm}$ ) con valori di  $Eh_0$  bassi ( $-42.5 > Eh_0 > -177.5\text{ mV}$ ).

Tutti i punti presentano rifiuto nella parte iniziale della carota.

In questo caso la mobilizzazione è elevata e la combinazione delle condizioni migliori per il fenomeno si verifica in tutti i casi.

Osservando globalmente il grafico di **Figura 11-C** si nota ancora un'evidente e probabilmente non casuale, correlazione inversa tra  $[As]_{soil}$  e  $Eh_0$  che indica una dipendenza tra le due variabili. Apparentemente un'elevata concentrazione di As nei suoli favorisce anche una riduzione del

potenziale chimico. Oppure, viceversa, il mantenimento di un potenziale chimico basso (per cause esterne) potrebbe aver favorito un arricchimento del suolo. Tenendo conto che negli ultimi due cluster il 91% di campioni presentava rifiuto in superficie, questo fatto potrebbe essere spiegato attraverso fenomeni di dissoluzione (nella parte superficiale) e di desorbimento-adsorbimento negli strati più profondi del suolo.

Combinando le analisi statistiche effettuate sia per le prove di eluizione che per quelle effettuate si comprende che la dissoluzione di As in falda è più probabilmente generata attraverso meccanismi che prevedono la presenza di materiale di rifiuto o da condizioni eccezionalmente elevate di As nei suoli. E che tali requisiti non sono indipendenti dal raggiungimento di condizioni riducenti nella falda bersaglio della contaminazione.

## CORRELAZIONE CONCENTRAZIONI As-Mn-Fe-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Ai fini della comprensione della contaminazione nell'area della Piana, è stato necessario valutare il comportamento degli altri traccianti considerati ferro, manganese e ione solfato, che pur essendo meno problematici dal punto di vista tossicologico, non sono meno importanti.

In questo caso la contaminazione è molto più diffusa rispetto all'arsenico, come visto nei capitoli relativi e apparentemente è difficile stabilire un nesso tra quello che viene riscontrato per il metalloide rispetto a quello che viene osservato per i due metalli e i solfati. A questo scopo è stata effettuata una raccolta dei dati disponibili che sono stati sistematizzati e analizzati statisticamente per individuare correlazioni e comportamenti.

In questo caso il set di dati è più ampio, perché i tre analiti sono stati ricercati con maggiore continuità nel tempo dai vari soggetti interessati, quindi per 1° e 2° falda a disposizione sono:

- dati Environ;
- serie temporale dati monitoraggio GR72 Solmine 2002-2010 (per ogni punto è stata presa la media);
- dati Ambiente 2005 (media su serie temporale);
- dati ARPAT 2005;
- dati ARPAT 2000;

L'analisi statistica per stabilire eventuali correlazione si è basata sul *k*-means, in analogia a quanto fatto precedentemente, e attraverso l'analisi multivariata utilizzando la matrice di correlazione.

I dati utilizzati sono stati suddivisi per 1° e 2° falda e successivamente sono stati riuniti in un unico insieme e presentati in diagrammi comuni.

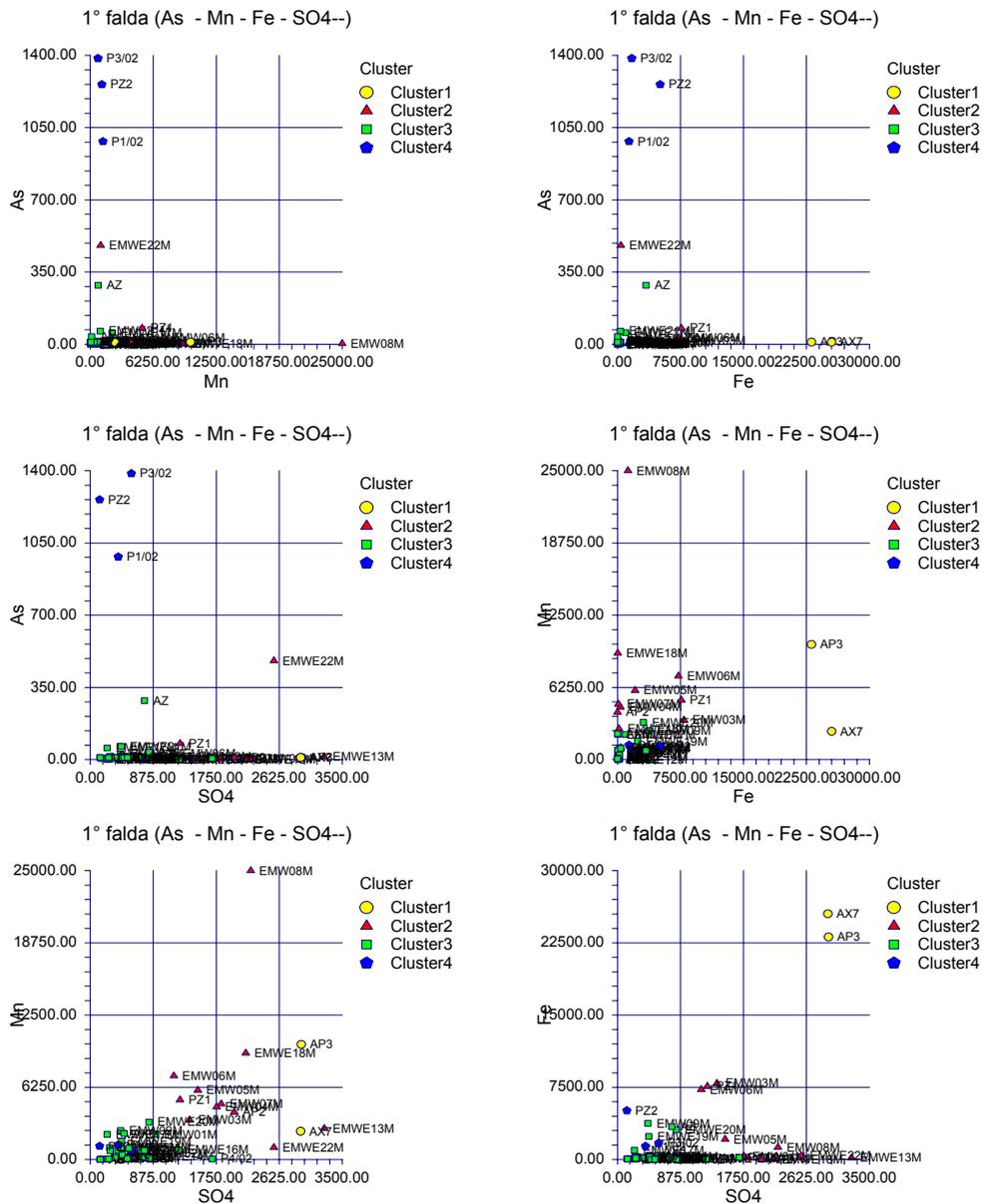
In **Figura 12** sono quindi riportati i *cluster plot* binari per le variabili [As], [Fe], [Mn], [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] per la prima falda. Nella stessa pagina è riportata anche la tabella di correlazione tra le stesse variabili.

Come si può facilmente notare la correlazione è bassa per tutti gli analiti eccetto che per la coppia Mn-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Tra Solfati e As il valore è addirittura negativo, cioè una alta concentrazione di As corrisponde ad una bassa concentrazione di solfati.

Si distinguono i punti P1/02, P3/02, PZ2 del monitoraggio della bonifica GR72 e, in misura minore, il punto EMW22M, per avere valori particolarmente elevati di [As] e valori molto bassi di [Mn] e [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>].

In **Figura 13** sono riportati i cluster plot binari degli stessi analiti per la 2° falda. Anche in questo caso il comportamento relativo delle specie considerate è analogo. Tra arsenico e gli altri analiti la

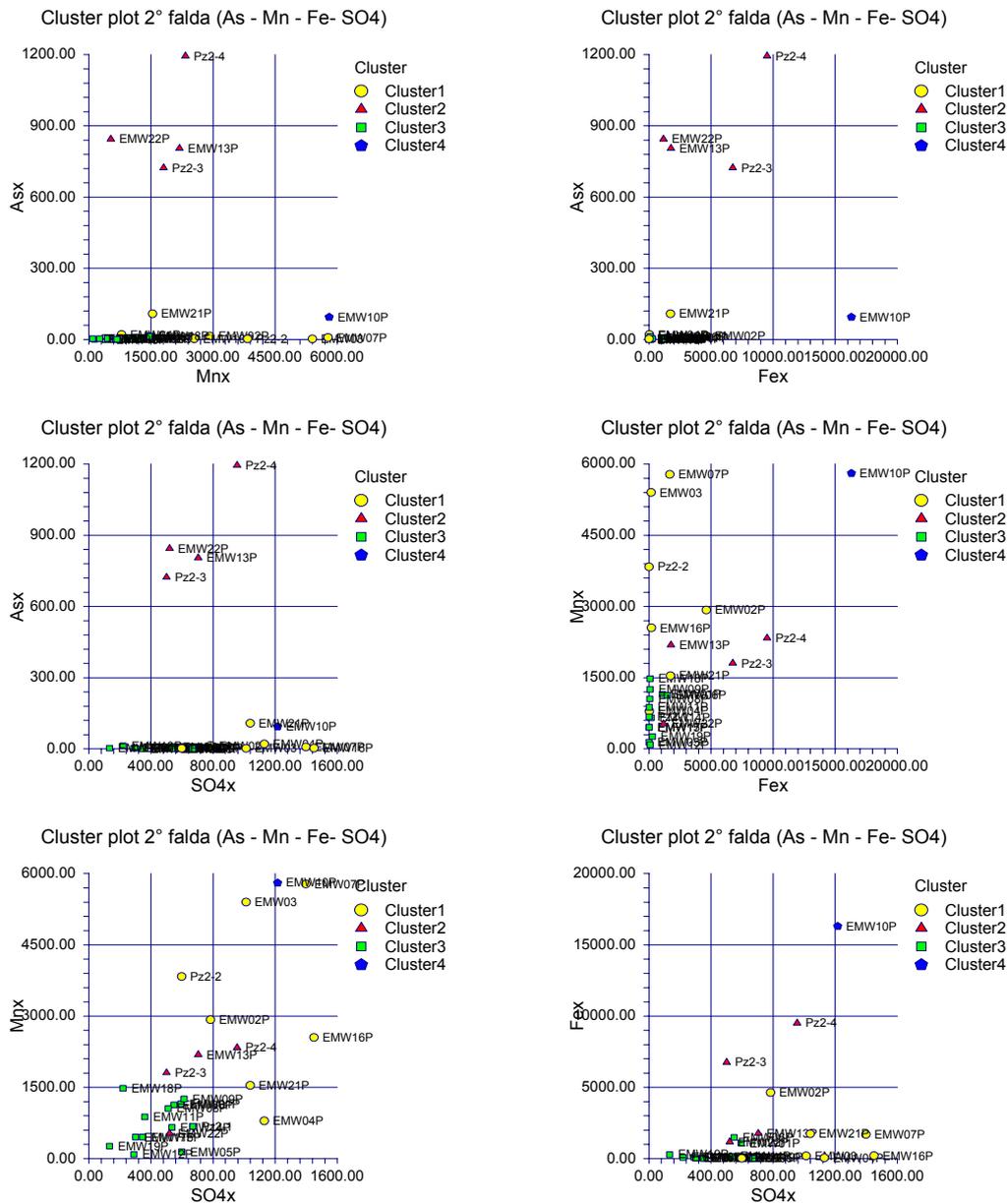
correlazione è bassa anche se la non-dipendenza della coppia [As]-[Fe] è incerta. Mentre è significativa la correlazione [Mn]-[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] osservabile sia nel diagramma che in tabella. Inoltre dal diagramma [As]-[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] è facilmente apprezzabile come i punti PZ2/2, Pz2/4 e EMW22 e EMW13 che sono i più critici per la falda profonda abbiano caratteristiche comuni nonostante si trovino ad una notevole distanza l'uno dall'altro.



**Figura 12:** 1° falda. Cluster plot binari per gli analiti [As], [Fe], [Mn], [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. I valori, ove possibile, sono stati presi per i campioni filtrati. Il punto EMW10M non è stato incluso in quanto il valore di [Fe] è stato considerato troppo elevato. I dati dei pozzi privati non sono stati considerati in quanto non apportavano significative variazioni al significato del diagramma.

**Tabella 3:** 1° falda. Matrice di correlazione [As], [Fe], [Mn], [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>].

	As	Mn	Fe	SO4
As	1.000000	-0.106107	0.029671	-0.133186
Mn	-0.106107	1.000000	0.258119	0.529029
Fe	0.029671	0.258119	1.000000	0.481049
SO4	<b>-0.133186</b>	<b>0.529029</b>	0.481049	1.000000



**Figura 13:** 2° Falda. Cluster plot binari per gli analiti [As], [Fe], [Mn], [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. I valori ove possibile sono stati presi per i campioni filtrati. I dati dei pozzi privati non sono stati considerati in quanto non apportavano significative variazioni al significato del diagramma.

**Tabella 4:** 2° falda. Matrice di correlazione [As], [Fe], [Mn], [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>].

	Asx	Mnx	Fex	SO4x
Asx	1.000000	0.015396	0.426813	0.059959
Mnx	0.015396	1.000000	0.502943	0.680037
Fex	0.426813	<b>0.502943</b>	1.000000	0.363295
SO4x	0.059959	<b>0.680037</b>	0.363295	1.000000

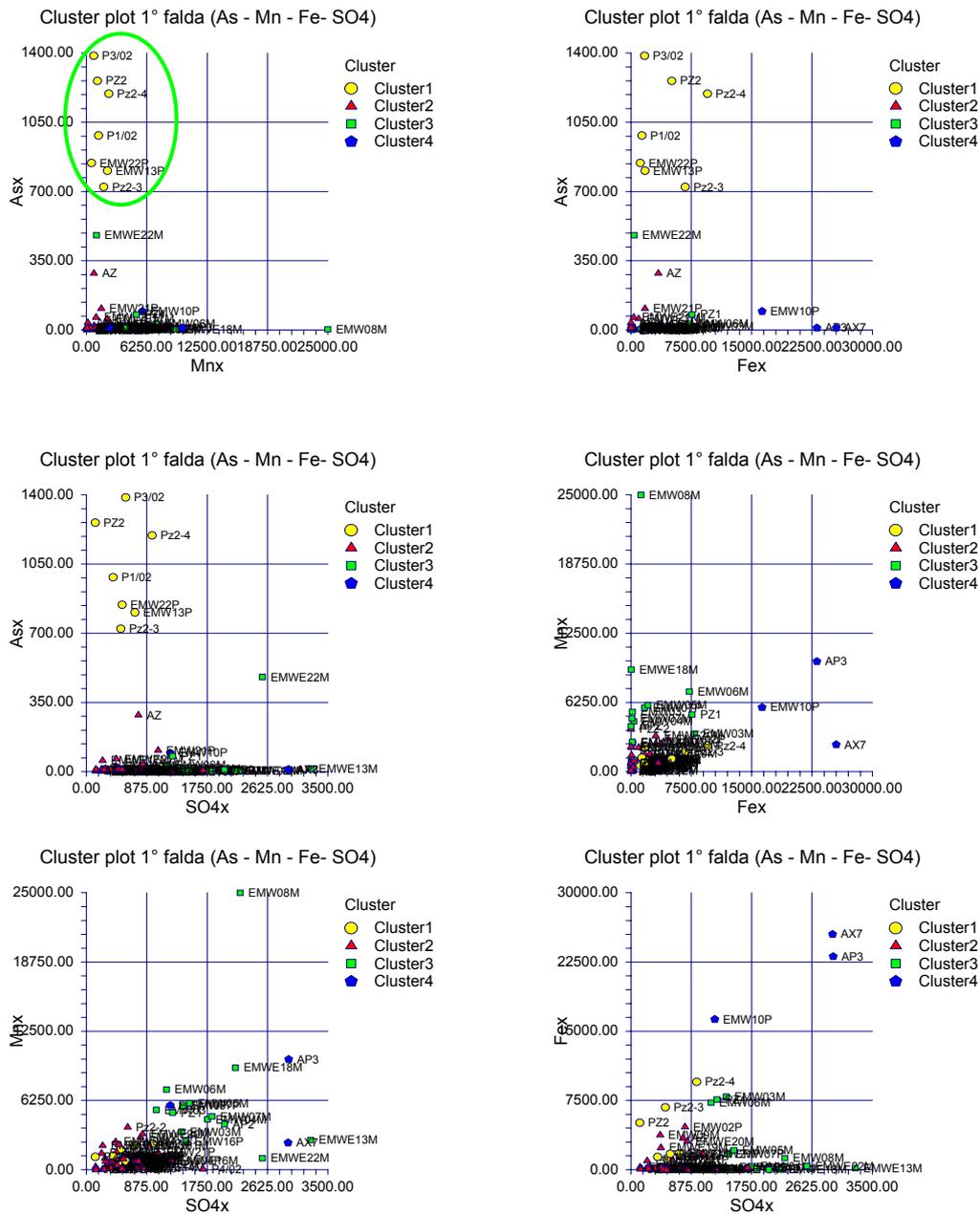


Figura 14: 1° + 2° Falda. Cluster plot binari per gli analiti [As], [Fe], [Mn], [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>].

Tabella 5: 1° + 2° falda. Matrice di correlazione [As], [Fe], [Mn], [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>].

	As	Mn	Fe	SO4
As	1.000000	-0.082256	0.143523	-0.099958
Mn	-0.082256	1.000000	0.287728	0.546502
Fe	0.143523	0.287728	1.000000	0.453044
SO4	-0.099958	<b>0.546502</b>	0.453044	1.000000

In Figura 14 è riportato il grafico cumulativo dei dati di 1° e 2° falda. Quest’analisi è stata effettuata per valutare eventuali correlazioni tra le caratteristiche chimiche tra le due falde. Infatti, è molto interessante il fatto che siano considerati nello stesso cluster (cluster 1 - giallo) i punti critici della 1°

e della 2° falda che indica un comportamento comune. Per i punti di 1° e 2° falda che sono topograficamente vicini è possibile anche ipotizzare anche una continuità idraulica o comunque una contaminazione incrociata (es: Pz2-4, P3/02). Essendo questo fatto di estrema importanza per la bonifica va comunque studiato con notevole attenzione nella campagna di analisi successiva.

## TEST ELUIZIONE - CORRELAZIONE $As_{SUOLO}-As_{ELUATO}$

I dati di concentrazione di As nelle acque di falda sono estremamente complessi da comprendere anche per la loro scarsa continuità e per le differenti modalità di campionamento, trattamento del campione e ricerca dell'analita o del parametro chimico fisico specifici.

Quindi è necessario fare ricorso a tutte le informazioni contenute nei tabulati e soprattutto fare ricorso a quelle informazioni che possono essere correlabili tra loro proprio per la loro omogeneità. Di conseguenza il punto di riferimento migliore è comunque Piano di Caratterizzazione Environ, che permette di accedere a tutta una serie di valori che sono omogenei tra loro e correlabili sia spazialmente che temporalmente.

Un set di dati che è possibile analizzare e che non è mai stato messo sufficientemente bene in evidenza è quello delle prove di eluizione sempre riportate nello studio Environ.

Per capire quali sono le cause del rilascio di As dal suolo alla falda questo set di esperimenti appare molto importante anche se limitato numericamente. Comunque un insieme di 50 esperimenti presenta una significatività statistica rilevante.

**Tabella 2:** Statistica descrittiva relativa ai risultati delle prove di eluizione riportati nella Relazione Environ.

		[As] nell'eluato ( $\mu\text{g/l}$ )			
	n° test eluizione	[As] < 10	10 < [As] < 50	50 < [As] < 100	100 < [As]
frequenza	50	34	9	1	6
%	100	68	18	2	12
		[As] nei suoli usati per i test di eluizione (mg/kg ss)			
	n° test eluizione	[As] < 100	100 < [As] < 200	200 < [As] < 300	300 < [As]
frequenza	50	20	16	4	10
%	100	40	32	8	20

Nella **Tabella 2** è riportata la frequenza di campioni che nella prova di eluizione rilasciano As in concentrazioni inferiori o superiori ad un certo limite. Inoltre, viene riportata la frequenza di campioni di suolo, sottoposti ad eluizione, che presentano un tenore di As inferiore o superiore ad un certo limite.

Come si può osservare da questa tabella, per le prove di eluizione sono stati scelti 50 campioni di suolo, di questi il 40 % presentava un tenore di As inferiore a 100 mg/kg mentre il 20% superiore a 300 mg/kg.

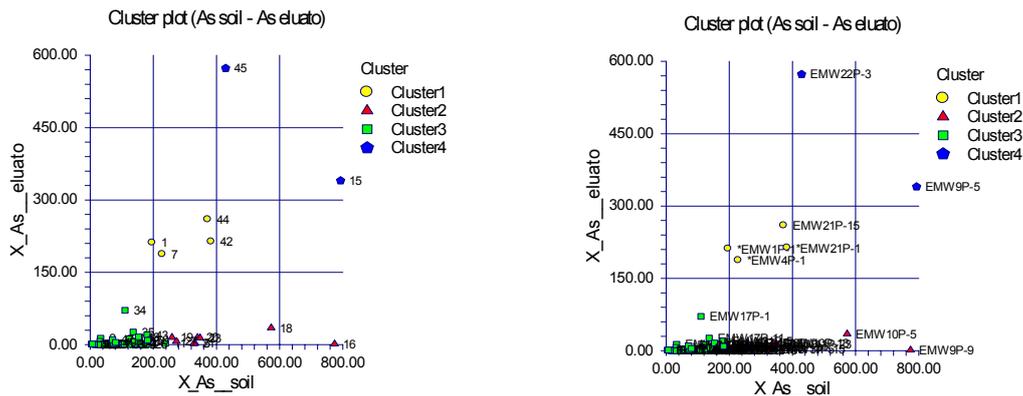
Sottoposti alla prova i suoli hanno restituito nel 68% dei casi una concentrazione di As nell'eluente inferiore a 10 µg/l e nel 12% superiore a 100 µg/l. Sommando le frequenze delle due classi più basse notiamo che l'86% di campioni, in condizioni di laboratorio, restituisce una concentrazione inferiore a 50 µg/l. Nonostante che come riferimento normativo si debba sempre tenere presente il valore di 10 µg/l, questi dati indicherebbero che di per se i terreni e i materiali che compongono il campione statistici e che dovrebbero essere rappresentativi della Piana di Scarlino non rilasciano facilmente As.

D'altra parte nel 12% dei casi (6 casi) le concentrazioni di As negli eluati sono superiori a 100 µg/l. Osservando più approfonditamente questi 6 casi nella relazione Environ è osservabile che 4 di essi corrispondono a suoli con tenore di As maggiore di 300mg/kg, mentre gli altri 2 casi a suoli con tenori di [As] intorno a 200mg/kg. In quest'ultimi però si ha a che fare con campioni costituiti da terreno + ceneri, contenenti quindi parti di rifiuto.

Proseguendo su quest'ultimo punto quattro dei sei campioni che rilasciano più As nell'eluato risultano essere composti da terreno+ceneri o sterili di pirite o misti ceneri+sterili. (ad esempio nel campione EMWE21P)

Quindi, sempre tenendo presente il fatto che in condizioni di laboratorio, quindi perfettamente ossidanti, e senza considerare l'apporto delle condizioni riducenti del sottosuolo e di eventuali azioni microbiche, una condizione necessaria ma non sufficiente per determinare elevate concentrazioni di As nell'eluato è l'elevato tenore di As nel suolo di partenza, con maggiori probabilità di rilascio se il suolo è costituito da residui di lavorazione o misto.

Nel caso di suoli ad elevato tenore di As ma non direttamente connessi con le lavorazioni apparentemente l'arsenico è meno disponibile. Infatti, in 6 casi su 10 con [As] > 300mg/kg nel suolo forniscono [As] < 10 µg/l nell'eluato.



**Figura 15:** Cluster plot relativo ai test di cessione Environ, riportante la concentrazione di As nell'eluato rispetto a quella trovata nei suoli corrispondenti. Essendo solo due le variabili coinvolte quelli riportati sono dei diagrammi di correlazione dotati dell'informazione aggiuntiva dei cluster riconosciuti. I due grafici sono identici. In quello a destra sono riportate le *label* dei punti per facilitarne la lettura.

Analogamente a quanto descritto nel testo è possibile estrarre le stesse considerazioni osservando la **figura 15**, infatti sono osservabili molto bene gli insiemi di dati che sono stati descritti precedentemente: in verde basso [As] nei suoli corrisponde a basso [As] nell'eluato; fucsia alto tenore dei suoli non necessariamente corrisposto ad alto tenore nell'eluato, giallo e verde alto concentrazione nell'eluato alto tenore nell'eluato o presenza di rifiuto.

Quindi da questa analisi è possibile concludere che il terreno senza presenza di rifiuto ha bassa probabilità di cedere arsenico a condizione che il tenore di As sia minore di 300 mg/kg. Mentre [As] > 300mg/kg nei suoli oppure presenza di rifiuto favoriscono il passaggio dell'analita in soluzione.

Tabella riassuntiva dei risultati dei test di cessione Environ

	descrizione	profondità	[As] suolo (mg/kg)	[As] eluato (µg/l)
EMW1P-1	terreno+ceneri	0-1	197	211
EMW1P-7		0-7	32.9	13.5
EMW2P-5		0-4	38.8	0.31
EMW3P-1	terreno+fini	0-1	164	0.57
EMW3P-5		2-3	332	2.96
EMW3P-9		8-9	26.6	1.47
EMW4P-1	terreno+ceneri	0-1	229	187
EMW4P-15		14-15	21	0.64
EMW6P-11		10-11	31	7.04
EMW7P-1	terreno+ceneri	0-1	142	0.95
EMW7P-5		4-5	238	2.61
EMW7P-7		6-7	15	0.78
EMW8P-7		7-8	32.1	0.179
EMW8P-17		16-17	57.5	1.31
EMW9P-5		4-5	793	340
EMW9P-9		8-9	774	1.48
EMW10P-1	ceneri	0-1	125	12.4
EMW10P-5		4-5	573	34.9
EMW10P-9		8-9	259	15.3
EMW10P-13		12-13	340	14.8
EMW11P-15		14-15	328	2.2
EMW11P-17		16-17	17.4	0.45
EMW11P-23		22-23	348	13.9
EMW12P-7		6-7	37.5	0.58
EMW12P-15		14-15	103	0.449
EMW12P-19		18-19	177	0.667
EMW13P-3		2-3	273	6.78
EMW13P-15		14-15	154	7.16
EMW13P-19		18-19	139	1.43
EMW14P-9		8-9	39.4	0.196
EMW14P-23		22-23	68.8	0.638
EMW15P-13		12-13	37.5	0.104
EMW16P-5		4-5	25.4	0.155
EMW17P-1		0-1	110	71.2
EMW17P-11		10-11	136	26.4
EMW17P-17		16-17	12.6	0.73
EMW17P-25		24-25	123	0.226
EMW18P-3		2-3	4.35	1.3
EMW19P-1		0-1	108	1.16
EMW19P-11		10-11	6.84	1.3
EMW19P-17		16-17	74.3	2.3
EMW21P-1	sterili + ceneri	0-1	384	213
EMW21P-5		4-5	180	20.2
EMW21P-15		14-15	373	259
EMW22P-3	sterili	2-3	429	573
EMW22P-7		6-7	139	6.61
EMW22P-11		10-11	70.6	10.3
EMW22P-13		12-13	153	16.1
EMW22P-15		14-15	80.3	4.72
EMW22P-19		18-19	182	9.11

## DISTRIBUZIONE DELLE CONCENTRAZIONI DEI TRACCIANTI NELLA 1° FALDA

Una volta che è stata stabilita la possibilità di utilizzare i dati con una ragionevole sicurezza possiamo passare alla loro descrizione e all'osservazione della distribuzione delle concentrazioni di arsenico, manganese, ferro e solfati presenti nelle acque di falda della Piana di Scarlino.

Per avere una visione sinottica delle distribuzioni, sono state elaborate delle mappe nelle quali le concentrazioni delle specie contaminanti sono rappresentate come un cerchio pieno (o disco) il cui raggio è proporzionale alla concentrazione stessa. Affinché questo tipo di rappresentazione potesse essere leggibile è stato necessario considerare delle dimensioni massime dei dischi limitate. In tutti i casi il *range* di variazione delle dimensioni dei dischi è il seguente 0.05 – 0.5 *inches* (pollici), per cui tra valore minimo e massimo sono separati da un ordine di grandezza. D'altra parte, i valori effettivi delle concentrazioni delle diverse specie invece, variano approssimativamente di 4 ordini di grandezza. E' stato necessario, quindi, effettuare quindi la "normalizzazione" del diametro dei cerchi utilizzando i seguenti range:

- prima falda:

$$\text{As} = 0.15 \div 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^3;$$

$$\text{Mn} = 1.0 \div 10000 \mu\text{g}/\text{dm}^3;$$

$$\text{Fe} = 2.5 \div 25000 \mu\text{g}/\text{dm}^3;$$

$$\text{SO}_4^{2-} = 0.325 \div 3250 \text{mg}/\text{dm}^3$$

- seconda falda:

$$\text{As} = 0.15 \div 1500 \mu\text{g}/\text{dm}^3;$$

$$\text{Mn} = 0.8 \div 8000 \mu\text{g}/\text{dm}^3;$$

$$\text{Fe} = 1.6 \div 16000 \mu\text{g}/\text{dm}^3;$$

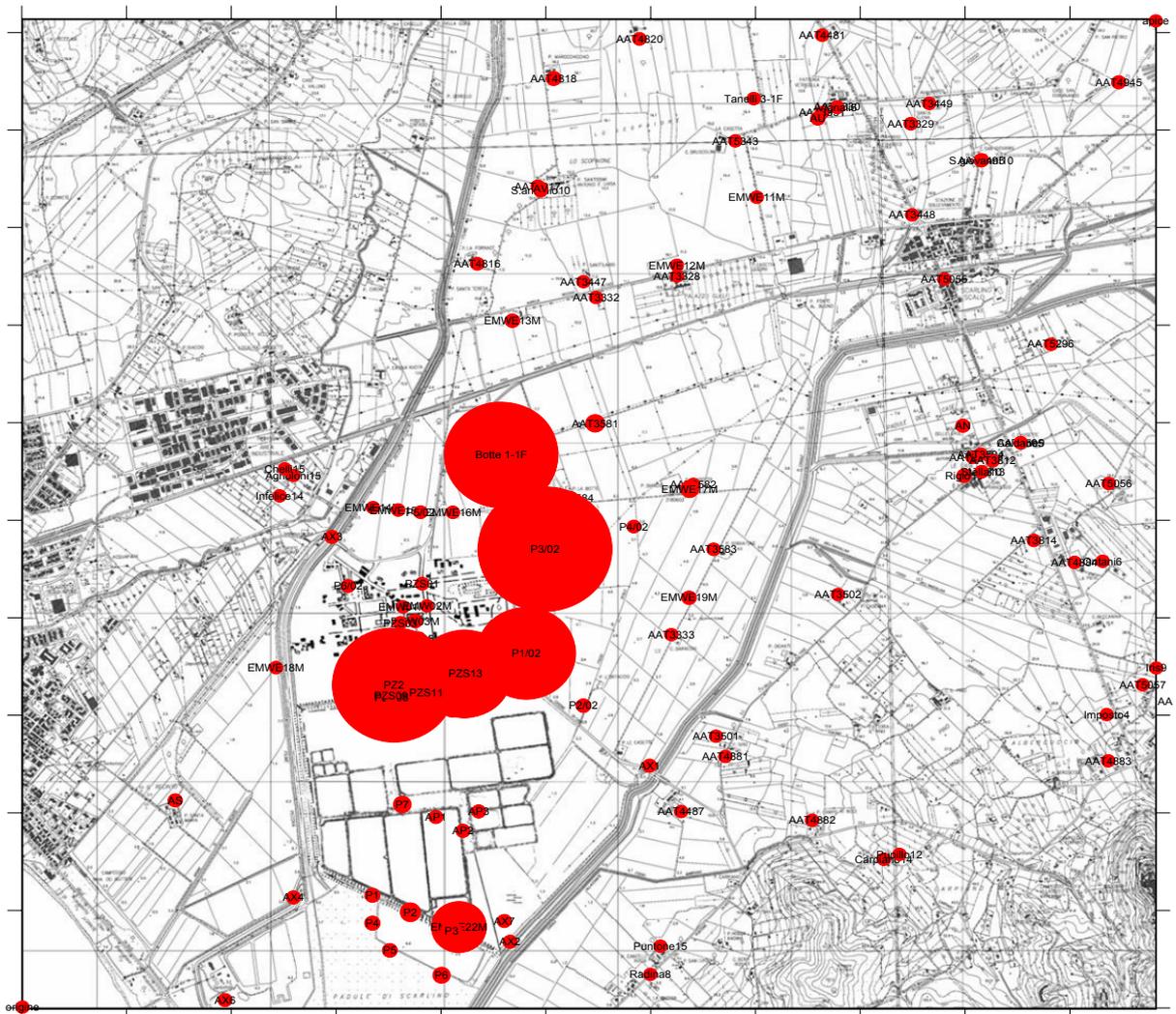
$$\text{SO}_4^{2-} = 0.145 \div 1450 \text{mg}/\text{dm}^3$$

In questo modo il rapporto tra dimensioni del disco e valore effettivo è lo stesso per tutti i parametri. In realtà volendo riportare la dimensione del disco proporzionale al reale valore di concentrazione bisognerebbe aumentare il raggio di mille volte rispetto a quanto appare sul grafico. Questo comporterebbe una ben più ampia differenza tra valori minimi e massimi ma senza possibilità di una lettura efficace.

### 1° Falda: distribuzione di [As]

Per quanto riguarda la distribuzione di [As] nella prima falda l'insieme dei dati osservati nelle diverse campagne analitiche effettuate nel corso degli anni conduce al risultato riportato in **Figura 16**. La densità di punti con elevata [As] è maggiore in un'area relativamente circoscritta da un punto di vista topografico.

- Dimensione disco per [As] tabellare  
CSC [As] = 10ppb



**Figura 16:** Distribuzione di [As] nella 1° falda della Piana di Scarlino. La figura completa che include anche punti localizzati esternamente alla mappa topografica qui rappresentata è riportata in allegato.

Al di fuori di questi punti critici si riscontra una zona di contaminazione limitata che può essere a sua volta delimitata spazialmente all'interno del perimetro costituito ad ovest dal Fiume Pecora, a sud dalla Cassa Sterili, a est dal Canale Allacciante e a nord dalla SS Aurelia (vecchia) (di seguito la zona ora descritta sarà denominata semplicemente "*Perimetro*"). Esternamente a tale *Perimetro* i valori di concentrazione di As nella falda non risultano minimamente alterati.

#### *Distribuzione territoriale di [As] per range di concentrazione*

A seguito delle osservazioni precedentemente fatte la distribuzione territoriale delle concentrazioni di As nella 1° falda è stata studiata in funzione di tre range di concentrazione i cui limiti sono stati ricavati dalla osservazione dei dati e dall'elaborazione statistica che sarà descritta nei capitoli successivi..

In particolare per [As] sono stati individuati i seguenti limiti:

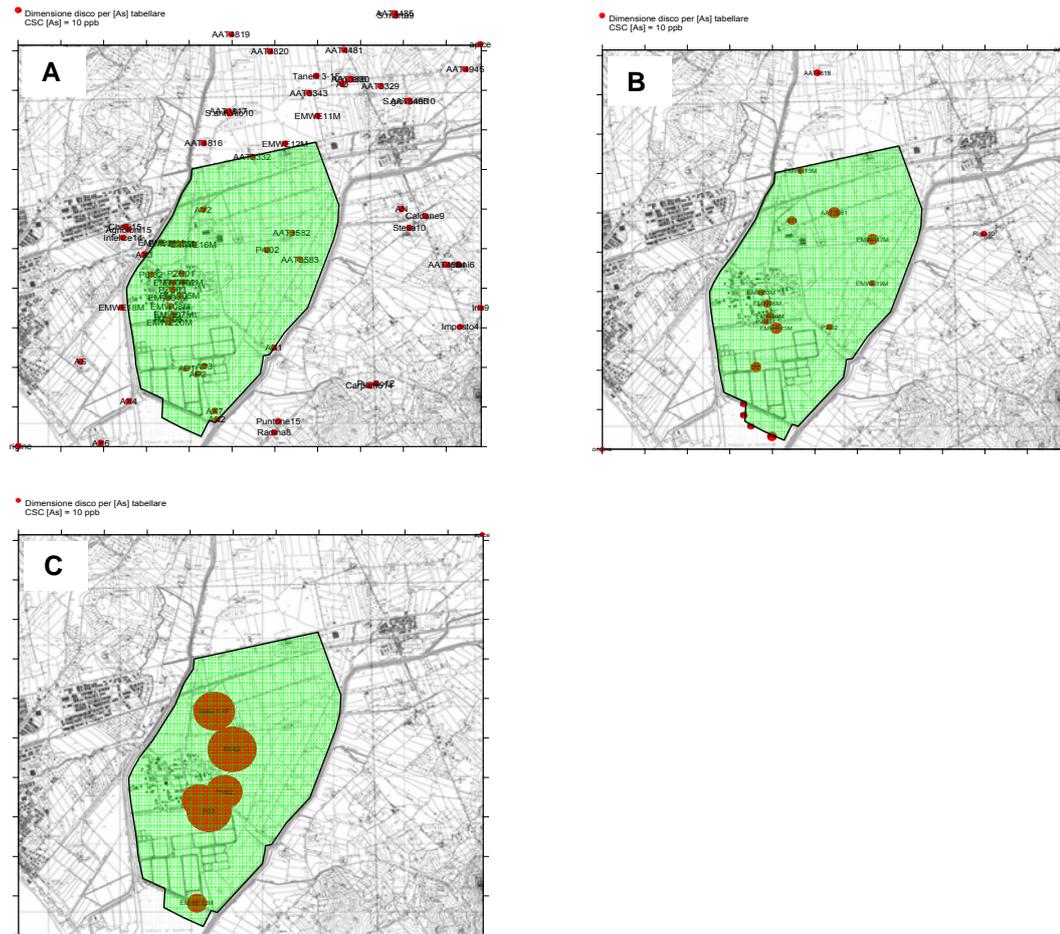
[As] < 10 ppb

10 ppb < [As] < 100 ppb

[As] > 100 ppb

Raggruppando i campioni in queste tre fasce e riportando i valori su una mappa topografica (**Figura 17 A, B, C**) possiamo osservare le seguenti caratteristiche:

- Campioni con [As] < 10 ppb: i campioni con concentrazione di As al di sotto della CSC sono distribuiti in maniera relativamente uniforme in tutta la piana e una parte significativa di essi (32%) può essere individuata all'interno del *Perimetro*. (**Figura 17A**)
- Campioni con 10 ppb < [As] < 100 ppb: i campioni che rientrano in questo range intermedio di concentrazioni sono prevalentemente localizzati all'interno del *Perimetro* (90%), e solamente 2 su 21 sono localizzati all'esterno. (**Figura 17B**)
- Campioni con [As] > 100 ppb: i campioni inclusi in questo ultimo range di concentrazioni sono localizzati esclusivamente (100%) all'interno del *Perimetro* e in particolar modo sono addensati intorno all'area industriale del Casone. (**Figura 17C**)



**Figura 17:** Distribuzione spaziale di [As] in base ai range di concentrazione. **A:** [As] < 10ppb; **B:** 10ppb < [As] < 100ppb; **C:** [As] > 100ppb. L'area evidenziata in verde è quella che delimita il *Perimetro*.

L'osservazione di questi dati indica chiaramente una correlazione tra la presenza di più elevate concentrazioni di As nella 1° Falda e una determinata porzione di territorio con maggiore densità di attività industriali. Inoltre dall'osservazione della caratteristica di distribuzione delle concentrazioni intermedie è possibile ipotizzare che nella porzione di territorio interna al *Perimetro* esista una zona dove l'alterazione della falda è di moderata entità.

### 1° Falda: distribuzione di [Mn]

Per quanto riguarda la distribuzione di [Mn] nella prima falda l'insieme dei dati osservati nelle diverse campagne analitiche effettuate nel corso degli anni conduce al risultato riportato in **Figura 18**. La densità di punti con elevata [Mn] è maggiore in un'area relativamente limitata da un punto di vista topografico. Infatti, i punti molto contaminati interessano essenzialmente un'area che circonda i bacini di decantazione dei gessi e gli ex-bacini sterili.

Anche in questo caso si riscontra una zona di contaminazione limitata all'interno del *Perimetro*. Esternamente al *Perimetro* i valori di concentrazione di Mn nella falda risultano alterati raramente.

- Dimensione disco per [Mn] tabellare  
CSC [Mn] = 50 ppb



*Distribuzione territoriale di [Mn] per range di concentrazione*

Anche nel caso del manganese è possibile analizzare la distribuzione territoriale di Mn suddivisa per range di concentrazioni. Tali range, come nel caso precedente, sono stati ottenuti attraverso la lettura ponderata dei dati e l'analisi statistica.

Per [Mn] sono stati individuati i seguenti limiti:

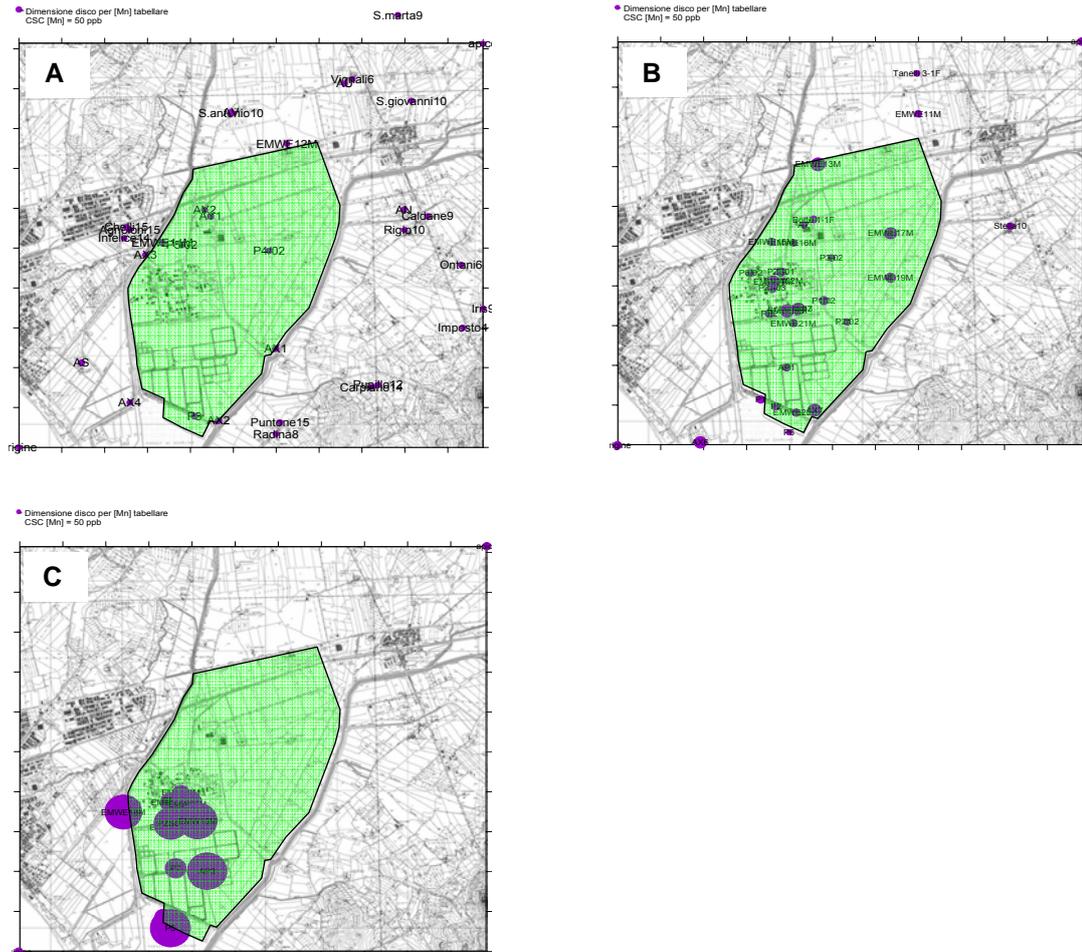
[Mn] < 250 ppb

250 ppb < [Mn] < 3000 ppb

[Mn] > 3000 ppb

Raggruppando i campioni in queste tre fasce e riportando i valori su una mappa topografica (**Figura 19 A, B, C**) possiamo osservare le seguenti caratteristiche:

- Campioni con [Mn] < 250 ppb: i campioni con concentrazione di Mn al di sotto di questo valore che comunque è superiore alla CSC (50 ppb), sono distribuiti in maniera meno uniforme in tutta la piana rispetto a As. Infatti, in questo caso, solo il 21% di essi ricade all'interno del *Perimetro*. (**Figura 19A**)
- Campioni con 250 ppb < [Mn] < 3000 ppb: i campioni che rientrano in questo range intermedio di concentrazioni sono prevalentemente localizzati all'interno del *Perimetro* (87%), e solamente 4 su 31 sono localizzati all'esterno. (**Figura 19B**)
- Campioni con [Mn] > 3000 ppb: i campioni inclusi in questo ultimo range di concentrazioni sono localizzati quasi esclusivamente (94%) all'interno del *Perimetro* anche se con una distribuzione significativamente diversa da As. Da segnalare il valore molto elevato del punto EMW18M, localizzato immediatamente oltre il fiume Pecora che è stato classificato come esterno al *Perimetro*. (**Figura 19C**)



**Figura 19:** Distribuzione territoriale di [Mn] in base ai range di concentrazione. **A:** [Mn] < 250ppb; **B:** 250ppb < [As] < 3000ppb; **C:** [As] > 3000ppb. L'area evidenziata in verde è quella che delimita il *Perimetro*.

Per quanto riguarda il manganese è facilmente osservabile che la distribuzione dei punti a maggiore concentrazione è localizzata in una area avente un baricentro significativamente diverso rispetto all'arsenico. Infatti, in questo caso i superamenti maggiori sono concentrati nell'area dei bacini di decantazione dei gessi e delle casse sterili.

Inoltre, similmente a quanto osservato per l'arsenico, la distribuzione delle concentrazioni intermedie riconduce essenzialmente alla porzione di territorio interna al *Perimetro*, dove evidentemente può esistere una zona in cui l'alterazione della falda è di moderata entità.

### 1° Falda: distribuzione di [Fe]

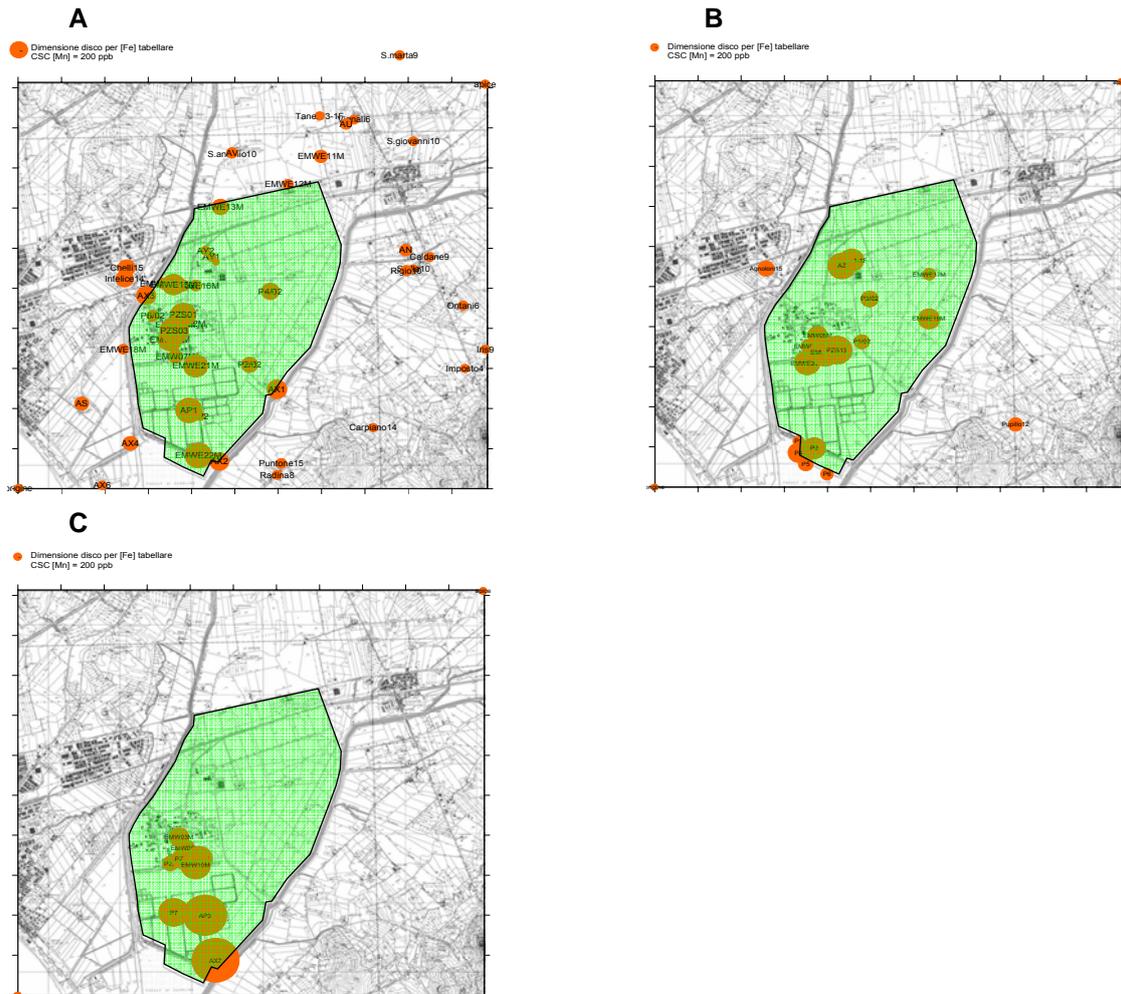
La distribuzione di [Fe] nella prima falda riportata in **Figura 20** indica un andamento simile al Mn. Infatti, i punti molto contaminati interessano essenzialmente un'area che circonda i bacini di decantazione dei gessi e gli ex-bacini sterili.

In questo caso si riscontra una zona di contaminazione limitata all'interno del *Perimetro*. Esternamente al *Perimetro* i valori di concentrazione di Fe nella falda risultano raramente (12%) superiori alla CSC.

- Dimensione disco per [Fe] tabellare  
CSC [Fe] = 200 ppb



**Figura 20.** Distribuzione di [Fe] nella 1° falda della Piana di Scarlino. Le dimensioni dei cerchi sono proporzionali alla concentrazione rilevata (vedi testo).



**Figura 20:** Distribuzione territoriale di [Fe] in base ai range di concentrazione. **A:**  $[Fe] < 500 \text{ ppb}$ ; **B:**  $500 \text{ ppb} < [Fe] < 4000 \text{ ppb}$ ; **C:**  $[Fe] > 4000 \text{ ppb}$ . L'area evidenziata in verde è quella che delimita il *Perimetro*.

#### *Distribuzione territoriale di [Fe] per range di concentrazione*

Nel caso del ferro la distribuzione territoriale suddivisa per range di concentrazioni fornisce le seguenti indicazioni.

In primo luogo sono stati individuati i seguenti limiti:

$[Fe] < 500 \text{ ppb}$

$500 \text{ ppb} < [Fe] < 4000 \text{ ppb}$

$[Fe] > 4000 \text{ ppb}$

Raggruppando i campioni in queste tre fasce e riportando i valori su una mappa topografica (**Figura 20 A, B, C**) possiamo osservare le seguenti caratteristiche:

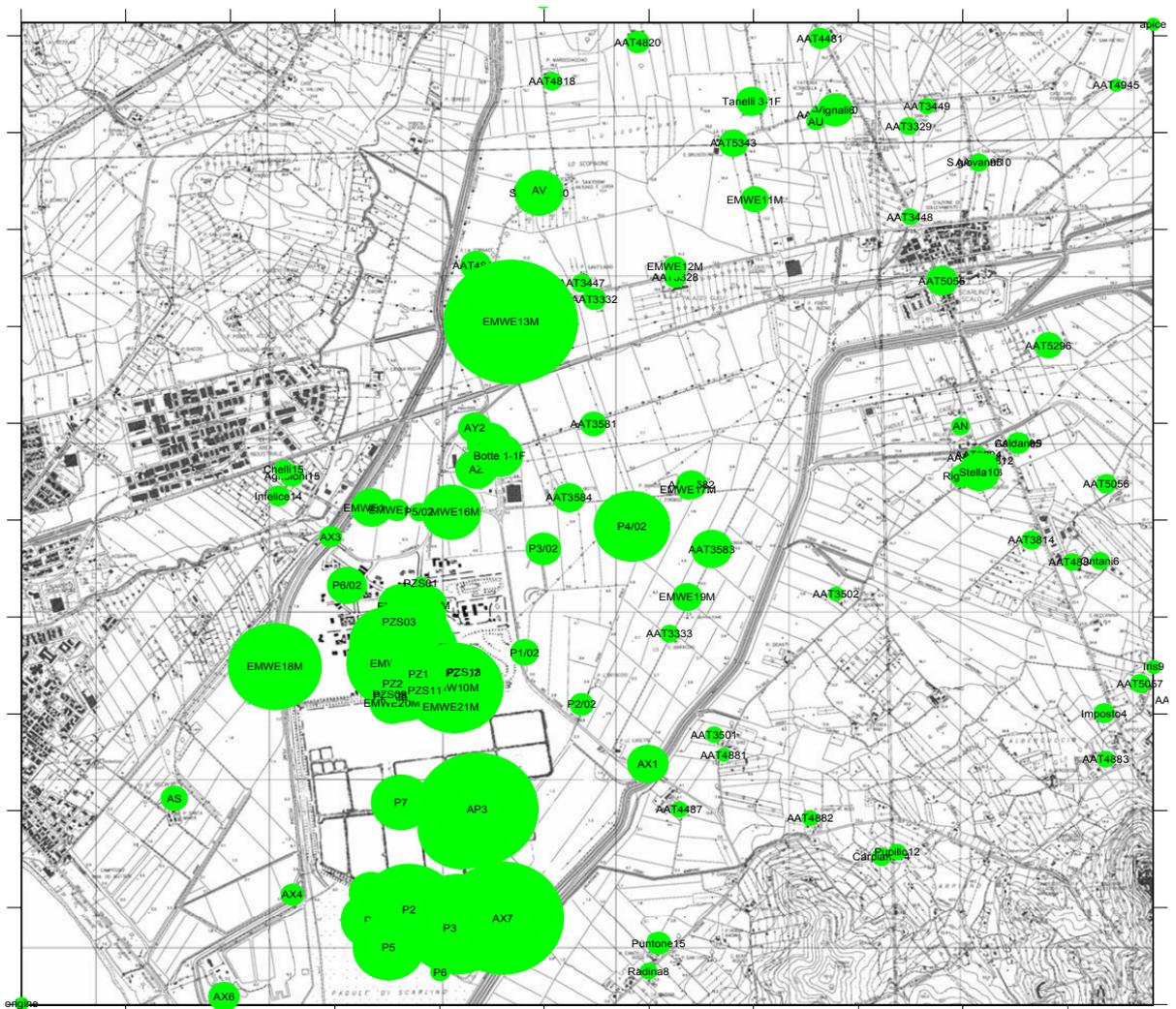
- Campioni con  $[\text{Fe}] < 500$  ppb: i campioni con concentrazione di Mn al di sotto della questo valore che comunque è superiore alla CSC (250 ppb), sono distribuiti in maniera relativamente uniforme in tutta la piana. Il 40.4% di essi ricade all'interno del *Perimetro*. **(Figura 20A)**
- Campioni con  $500 \text{ ppb} < [\text{Fe}] < 4000$  ppb: anche nel caso del Fe i campioni che rientrano in questo range intermedio di concentrazioni sono prevalentemente localizzati all'interno del *Perimetro* (90.5%), e solamente 2 su 21 sono localizzati all'esterno. **(Figura 20B)**
- Campioni con  $[\text{Fe}] > 4000$  ppb: i campioni inclusi in questo ultimo range di concentrazioni sono localizzati esclusivamente (100%) all'interno del *Perimetro* ed in particolare nell'area bacini. **(Figura 20C)**

### 1° Falda: distribuzione di $[SO_4^{2-}]$

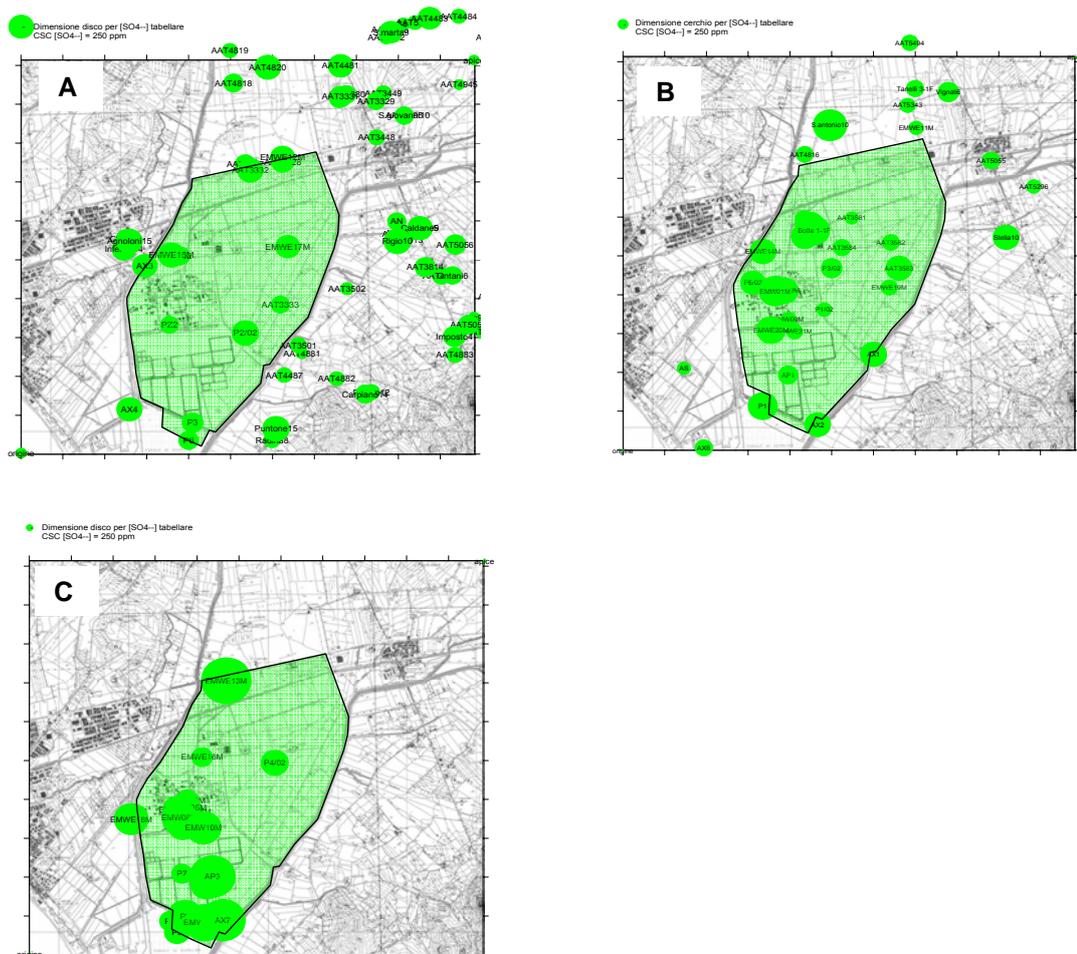
Anche nella distribuzione di solfati, è possibile registrare un comportamento simile a quello delle specie trattate precedentemente. L'area di maggiore criticità, con elevate  $[SO_4^{2-}]$ , rimane sempre compresa all'interno del *Perimetro* anche se, in questo caso, punti esterni ad esso indicano in ogni modo superamenti consistenti.

Comunque osservando le mappe separate per range di concentrazione è possibile notare che il comportamento è analogo a quello registrato per gli altri analiti considerati con particolare riferimento a ferro e manganese con i quali è relativamente ben correlato (cfr. Tabella 3, pag. 28).

- Dimensione disco per  $[SO_4^{2-}]$  tabellare  
CSC  $[SO_4^{2-}] = 250\text{ppb}$



**Figura 21:** Distribuzione di  $[SO_4^{2-}]$  nella 1° falda della Piana di Scarlino. Le dimensioni dei cerchi sono proporzionali alla concentrazione rilevata (vedi testo)



**Figura 22:** Distribuzione territoriale di  $[\text{SO}_4^{-2}]$  in base ai range di concentrazione. **A:**  $[\text{SO}_4^{-2}] < 300 \text{ mg/l}$ ; **B** =  $300 \text{ mg/l} < [\text{SO}_4^{-2}] < 900 \text{ mg/l}$ ; **C**=  $[\text{SO}_4^{-2}] > 900 \text{ mg/l}$ . L'area evidenziata in verde è quella che delimita il *Perimetro*.

La distribuzione territoriale di  $[\text{SO}_4^{-2}]$  per range di concentrazione è stata determinata utilizzando seguenti limiti:

$$[\text{SO}_4^{-2}] < 300 \text{ ppm}$$

$$300 \text{ ppm} < [\text{SO}_4^{-2}] < 900 \text{ ppb}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] > 900 \text{ ppb}$$

Raggruppando i campioni in queste tre fasce e riportando i valori su una mappa topografica (**Figura 22 A, B, C**) possiamo osservare le seguente caratteristiche:

- Campioni con  $[\text{SO}_4^{-2}] < 300 \text{ ppb}$ : i campioni con concentrazione di solfati al di sotto della questo valore che comunque è superiore alla CSC (250 ppb), sono distribuiti prevalentemente fuori della zona del perimetro in maniera uniforme, di questi il 13% (11/82) è localizzato all'interno del Perimetro. (**Figura 22A**)

- $[\text{SO}_4^{-2}]$  Campioni con  $300 \text{ ppb} < [\text{SO}_4^{-2}] < 900 \text{ ppb}$ : i campioni che rientrano in questo range intermedio di concentrazioni sono distribuiti in maniera relativamente omogenea in tutta la piana anche se con una certa prevalenza sono maggiormente localizzati all'interno del Perimetro (61.5%). **(Figura 22B)**
- Campioni con  $[\text{SO}_4^{-2}] > 900 \text{ ppb}$ : i campioni inclusi in questo ultimo range di concentrazioni sono localizzati quasi esclusivamente all'interno del Perimetro (90.5% - 19/21). Anche in questo caso la distribuzione è significativamente diversa da As mentre è certamente più correlata con quella del manganese e del ferro. Anche in questo caso è da segnalare il valore molto alto ritrovato nel campione EMW18 localizzato immediatamente oltre il fiume Pecora. **(Figura 22C)** e il campione denominato AAT5002 della campagna ARPAT-2005 localizzato nel comune di Gavorrano nei pressi della SS1 (vecchio tracciato) non riportato in mappa.

## **Seconda Falda**

Per quanto riguarda la seconda falda, il set di dati osservato è numericamente meno consistente e quindi lo studio della seconda falda è condizionato dal ridotto numero dei punti di monitoraggio disponibili per le elaborazioni.

Tutti i piezometri dei pozzi privati con profondità maggiore di 15 m sono stati inclusi nell'insieme "Seconda Falda" sebbene non si avesse certezza assoluta della loro caratteristiche costruttive, della fenestrazione e della presenza effettiva di un livello acquifero a tale profondità. Tuttavia è stata fatta questa assunzione sulla base di quanto proposto da Environ nelle indagini integrative del sito Syndial. La scelta da loro effettuata è sembrata appropriata anche se chiaramente arbitraria e basata unicamente su quanto è stato osservato nei piezometri di costruzione più recente che possono essere localizzati in aree anche molto distanti dall'area industriale che è il baricentro dello studio. A supporto di ciò è importante osservare che praticamente tutti i pozzi privati risultano essenzialmente non-contaminati dagli analiti osservati. Quindi il fatto che non si possa effettuare una separazione accurata di una prima e una seconda falda, non comporta un problema reale sulla trattazione statistica o sulle analisi che si possono effettuare con i dati. Se un piezometro non è contaminato, sia che peschi nella prima, sia che peschi nella seconda, sia che le due falde si miscelino rimane comunque incontaminato.

A seguito di queste precisazioni questo è possibile effettuare un'analisi del tutto simile a quella effettuata per la falda superiore. Quindi i dati georeferenziati sono stati suddivisi in range di concentrazione e ogni range è stato riportato sulla mappa della piana.

La mappa topografica riportata nelle figure è ridotta rispetto all'area effettivamente studiata in quanto si è cercato di focalizzare l'attenzione sulla zona in cui risulta più elevata la presenza degli analiti. Una cartografia più completa sarà prodotta come allegato. In ogni modo quella riportata nella presente relazione è adatta allo scopo di presentare nel migliore modo possibile i dati salienti.

Similmente alla prima falda, anche in questo caso le concentrazioni maggiori tutti gli analiti sono localizzate quasi esclusivamente all'interno del perimetro e in particolare nell'intorno dell'area industriale. A differenza della falda superiore, il baricentro dei punti con concentrazione di picco di tutti gli analiti è localizzato in prevalenza nell'area dello

stabilimento di produzione di acido solforico, ma ciò è probabilmente dovuto al fatto che i piezometri attestati nella seconda falda sono in numero ridotto e localizzati quasi esclusivamente in questa parte degli impianti. (Proprietà Syndial, Scarlino Energia e Solmine). Mentre non si hanno punti di monitoraggio certi sulla seconda falda nell'area dello stabilimento Tioxide e nell'area dei bacini.

## **2° Falda: distribuzione di [As]**

In **Figura 23** è riportata la distribuzione delle concentrazioni di As effettuata con la tecnica illustrata precedentemente e nelle **figure 24 (A, B, C)** sono riportate le distribuzioni per range di concentrazione. Per quanto riguarda le concentrazioni di picco ( $[As] > 100$  ppb) è possibile registrare un andamento significativamente diverso rispetto alla prima falda. Infatti, due punti l'EMW13P e L'EMW22P che si trovano rispettivamente a nord dell'area industriale, nei pressi del distributore ESSO sulla statale Aurelia e a sud sull'argine/strada di separazione delle casse sterili e dei bacini sterili e fanghi, appaiono atipici rispetto a quanto osservato precedentemente.

Di rilievo è il fatto che per ambedue i punti, i valori di [As] della seconda falda sono molto superiori a quelli della prima. Inoltre il punto EMW13P si ritrova ad una notevole distanza dagli impianti e soprattutto in una zona che è certamente a monte idrogeologico rispetto ad essi. Quindi appare poco probabile che la diffusione della contaminazione si sia estesa verso quell'area.

D'altra parte, in ambedue i casi, i log dei carotaggi registrano che del materiale di rifiuto (ceneri e/o sterili della lavorazione di pirite) è presente nei primi livelli di suolo. Nel caso del punto EMW22P lo spessore di questo materiale è di circa 3m, mentre per il EMW13P lo spessore è di circa 1 m.

Di conseguenza è possibile supporre che esista meccanismo di rilascio di As nella falda che è ancora attivo almeno nelle aree circostanti questi due piezometri. D'altra parte questa evidenza, insieme a ciò che è stato osservato studiando le correlazioni tra  $[As]_{\text{suolo}}-[As]_{\text{acque}}$ , e a ciò che viene messo in evidenza complessivamente dal presente studio, non permette di escludere la presenza di sorgenti attive che tuttora determinano solubilizzazione di As e degli altri analiti nelle falde.

Tra tali sorgenti potenziali alcune sono note e ben delineate. Altre, sicuramente di minor rilievo ma comunque presenti, hanno ricevuto fino ad oggi una minore attenzione ma devono essere riconsiderate almeno nell'individuazione di un modello concettuale che spieghi complessivamente la situazione delle acque sotterranee della Piana.

Per quanto riguarda le concentrazioni intermedie (range [As] = 10÷100 ppb) anche nel caso della seconda falda queste sono localizzate preferenzialmente all'interno del *Perimetro* e quindi può essere riproposta la situazione definita per la prima falda: la zona interna al *Perimetro* è una zona di moderata contaminazione della falda dovuta probabilmente ad attività antropiche per la quale non può essere escluso un contributo naturale di lieve entità.

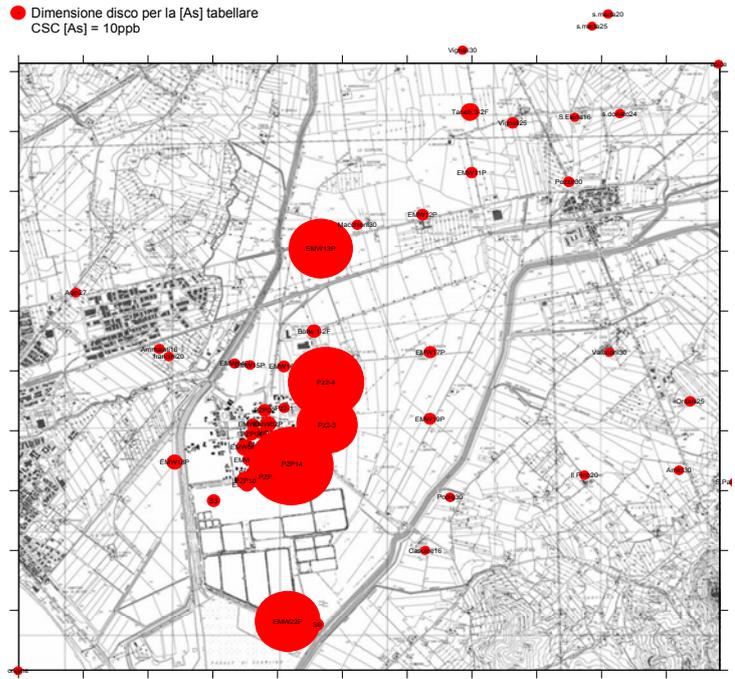
Infine, prendendo in considerazione la distribuzione di [As] < 10 ppb è possibile facilmente osservare che la 2° falda acquifera risulta incontaminata, oltre che nel territorio fuori dal perimetro, in moltissimi punti anche all'interno dell'area industriale. Questo fatto conferma che la falda, anche nella zona impianti, non sia di norma contaminata e che solo delle condizioni particolarmente favorevoli determinano un rilascio di As dal rifiuto o dai suoli.

### **2° Falda: distribuzione di [Mn], [Fe] e [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]**

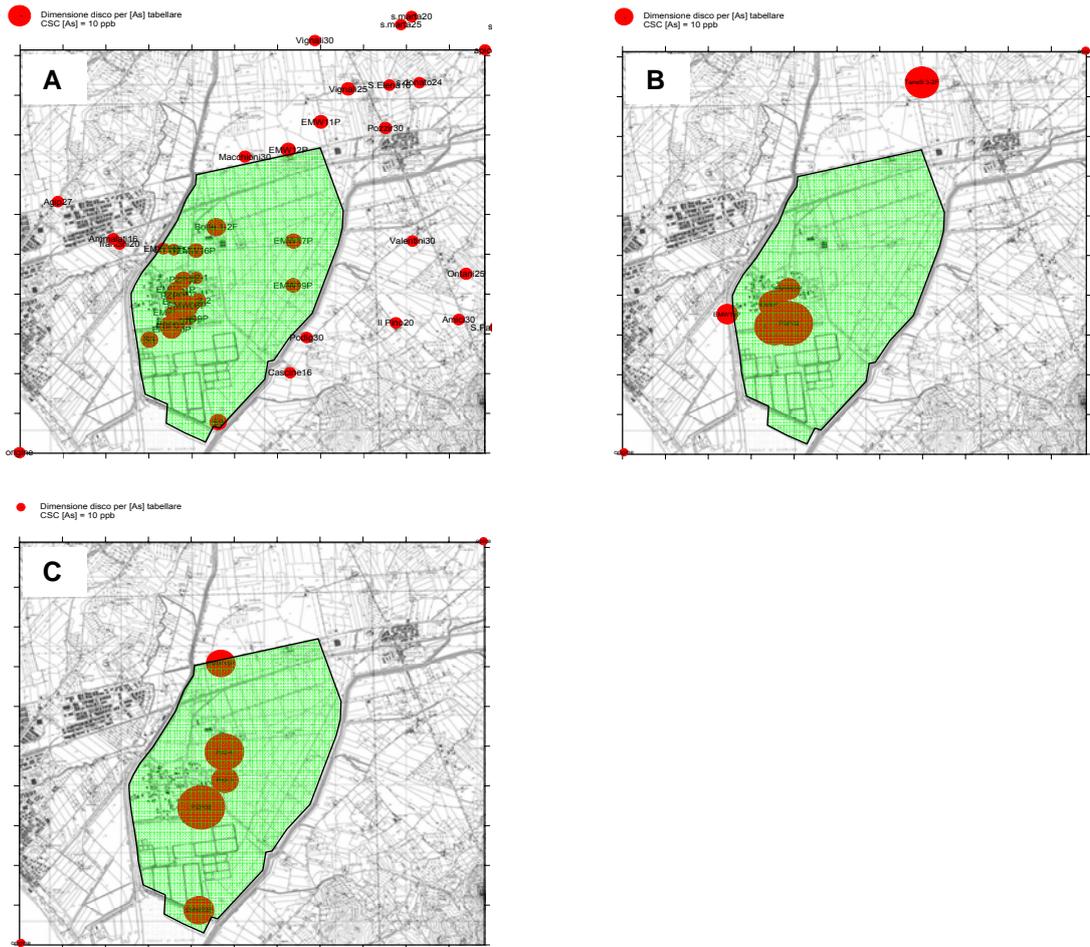
Anche nel caso degli altri analiti considerati valgono le stesse considerazioni fatte per As.

Infatti, dalle figure di seguito riportate relative alle distribuzioni di Mn (**Figura 25 e 26 A, B, C**), Fe (**Figura 27 e 28 A, B, C**), e solfati (**Figura 29 e 30 A, B, C**). Senza entrare nei dettagli per singoli analiti anche in questo caso è possibile verificare le condizioni discusse precedentemente per la prima falda.

Da quanto affermato è possibile concludere che anche nel caso della seconda falda, per As, Mn, Fe e solfati è valida l'ipotesi di suddivisione del territorio della Piana in tre zone. La zona degli impianti, che ovviamente presenta caratteristiche chimiche e geochemiche peculiari in particolare con la presenza delle discariche dei rifiuti industriali, la zona del *Perimetro* caratterizzata da una diffusione pregressa della contaminazione dei suoli probabilmente associata ad una lieve anomalia geochemica naturale, che genera una moderata contaminazione delle falde, ed un'area esterna al perimetro sostanzialmente incontaminata.

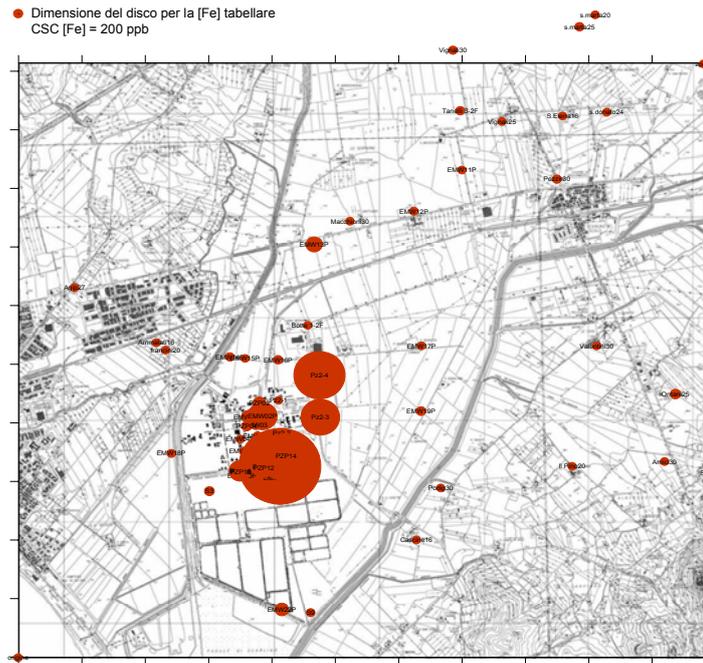


**Figura 23:** Distribuzione di [As] nella 2° falda della Piana di Scarlino. Le dimensioni dei cerchi sono proporzionali alla concentrazione rilevata (vedi testo)

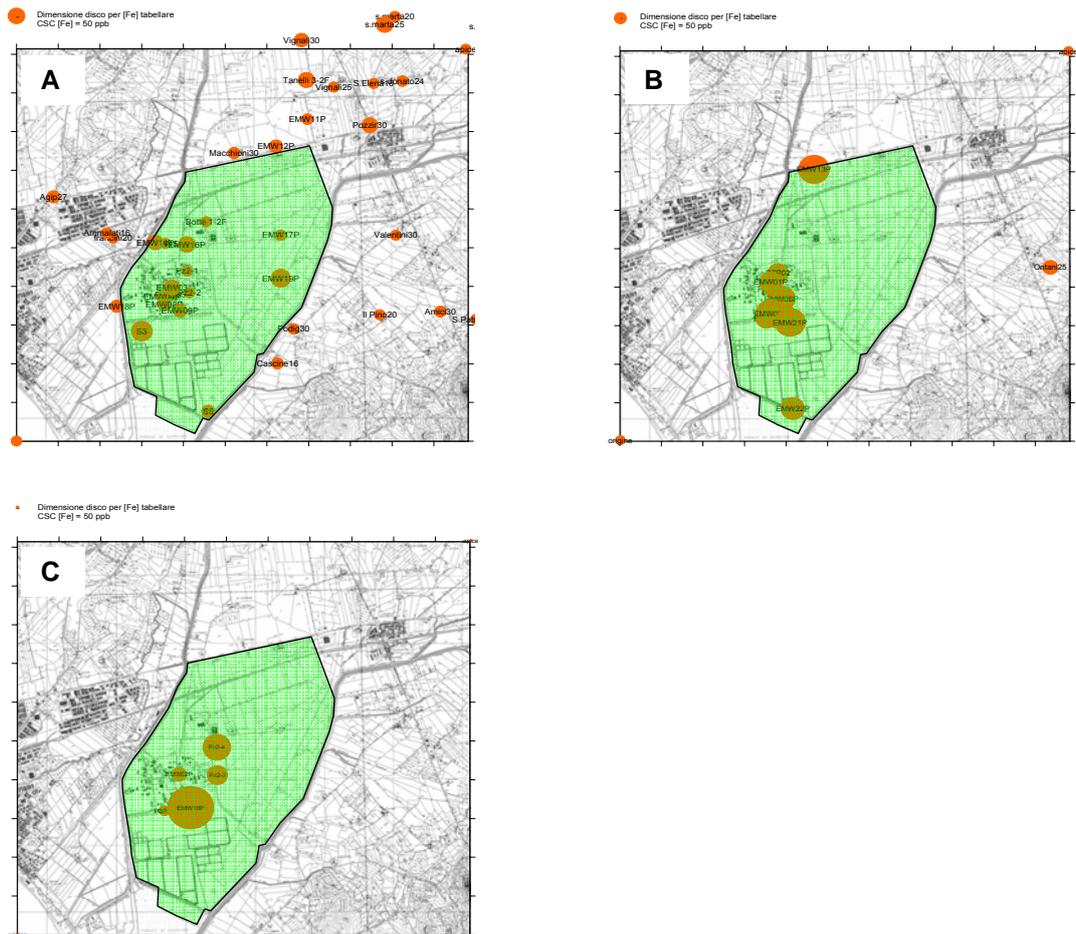


**Figura 24:** Distribuzione territoriale di [As] nella 2° falda in base ai range di concentrazione. **A:** [As] < 10 µg/l; **B:** 10 µg/l < [As] < 40 µg/l; **C:** [As] > 40 µg/l. L'area evidenziata in verde è quella che delimita il *Perimetro*.

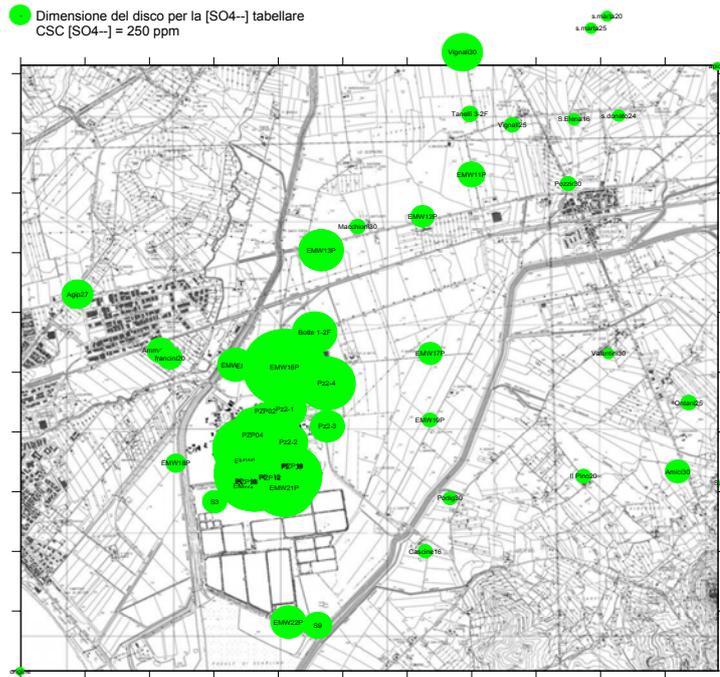




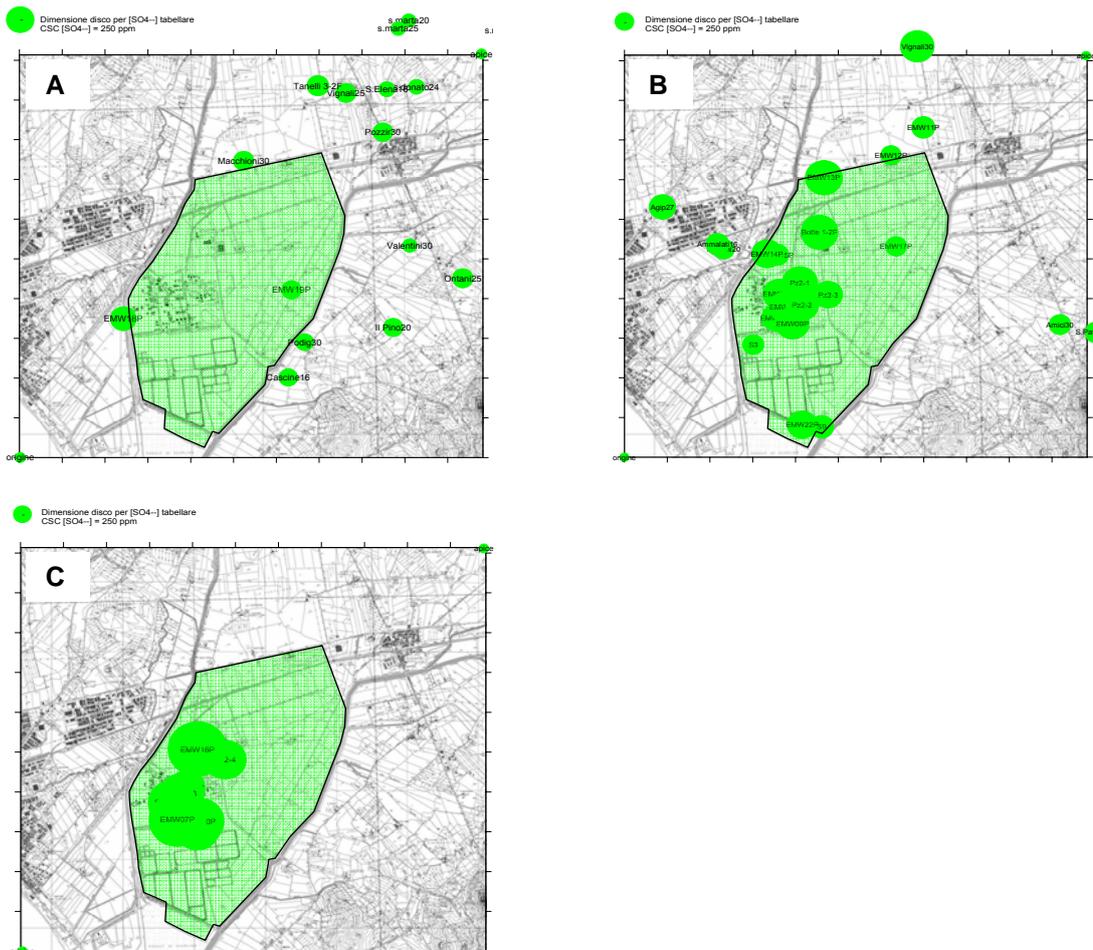
**Figura 27:** Distribuzione di [Fe] nella 2° falda della Piana di Scarlino. Le dimensioni dei cerchi sono proporzionali alla concentrazione rilevata (vedi testo)



**Figura 28:** Distribuzione territoriale di [Fe] in base ai range di concentrazione. **A:** [Fe] < 400 µg/l; **B:** 400 µg/l < [Fe] < 3000 µg/l; **C:** [Fe] > 3000 µg/l. L'area evidenziata in verde è quella che delimita il *Perimetro*.



**Figura 29:** Distribuzione di  $[SO_4^{2-}]$  nella 2° falda della Piana di Scarlino. Le dimensioni dei cerchi sono proporzionali alla concentrazione rilevata (vedi testo)



**Figura 30:** Distribuzione territoriale di  $[SO_4^{2-}]$  in base ai range di concentrazione. **A:**  $[SO_4^{2-}] < 250 \text{ mg/l}$ ; **B:**  $250 \text{ mg/l} < [SO_4^{2-}] < 750 \text{ mg/l}$ ; **C:**  $[SO_4^{2-}] > 750 \text{ mg/l}$ . L'area evidenziata in verde è quella che delimita il *Perimetro*.

## ELABORAZIONE STATISTICA

### 1° FALDA - CURVE CUMULATIVE DI FREQUENZA – PROTOCOLLO ISPRA

Come indicato nel protocollo APAT-ISPRA per la *definizione dei valori di fondo nelle acque sotterranee di siti contaminati* (di seguito denominato Protocollo APAT), la costruzione di curve cumulative di frequenza può essere utile per definire valori soglia tali da individuare due o più popolazioni con caratteristiche diverse (es: acque contaminate e non contaminate). Infatti, la presenza di eventuali discontinuità in questi grafici denotano caratteristiche chimiche sufficientemente diverse tali da discriminare campioni contaminati da campioni non contaminati e quindi da annoverare tra i valori di fondo.

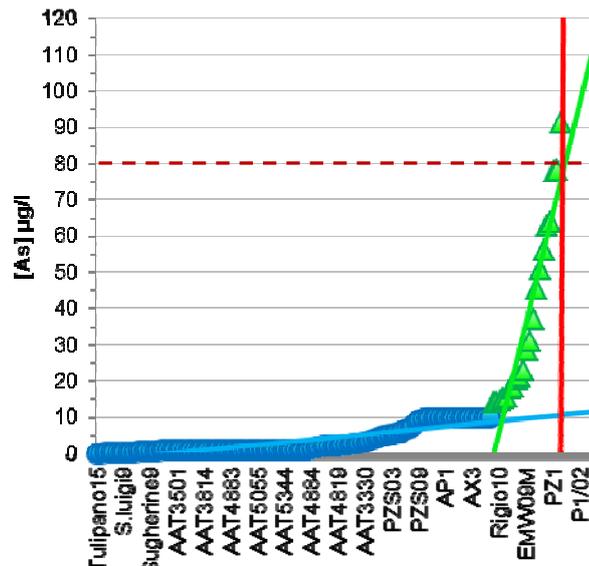
La costruzione della curva cumulativa di frequenza può essere effettuata suddividendo i dati osservati in classi (intervalli) di concentrazione crescenti, per poi calcolarne la frequenza per ogni classe e quella cumulativa attraverso semplici relazioni matematiche. In presenza di una distribuzione pressoché continua di valori come quella che abbiamo a disposizione per gli analiti considerati nelle acque di falda è sufficiente (e conduce a risultati identici) riportare in un diagramma i valori di [As] disposti in ordine crescente.

In **Figura 31** è riportata la curva cumulativa di frequenza per [As] nella prima falda. Qui sono compresi anche i pozzi privati esterni. L'inclusione dei pozzi privati esterni, che sono localizzati in un contesto più ampio rispetto alla zona usualmente considerata compresa tra fiume Pecora e Canale Allacciante (Perimetro Pecora-Allacciante), è una scelta che può essere criticabile in virtù del fatto che al di fuori di tale perimetro le condizioni geologiche sono significativamente differenti (Tanelli), ma si ritiene importante, anche in virtù di quanto osservato nell'analisi dei dati effettuata precedentemente considerare un'area più ampia possibile in modo da confrontare caratteristiche territoriali differenti.

La seconda scelta effettuata per questo calcolo è stata quella di considerare tutti i valori ottenuti indipendentemente dal fatto che fossero relativi ad aree con contaminazione antropica conclamata, oppure ad aree effettivamente etichettabili come "naturali".

A questo riguardo bisogna puntualizzare che il Protocollo ISPRA indica chiaramente che i valori di fondo debbono essere individuati a partire da campioni che "in linea teorica" siano prelevati da punti sopra gradiente della falda rispetto ad eventuali punti di contaminazione e che non siano





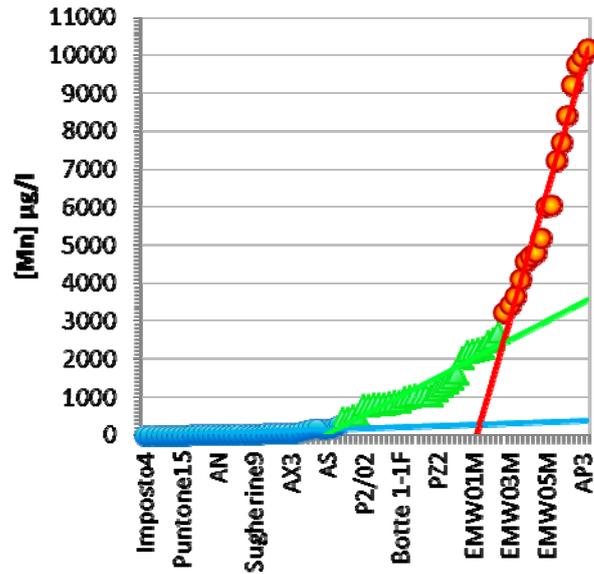
**Figura 32:** Porzione del Plot Cumulativo dei dati della 1° falda della Piana per [As] che evidenzia i risultati nel range 0-120 µg/l. La riga orizzontale tratteggiata indica il valore guida

Quindi suddividendo i dati in tre insiemi delimitati dai punti di discontinuità sopra citati e calcolando per ognuno di essi la corrispondente retta di regressione otteniamo due valori soglia (**Figura 36**): un valore corrispondente al PdD più basso, di circa 10 µg/l (limite tabellare) ed uno in corrispondenza del PdD più alto a determinato a 80 µg/l.

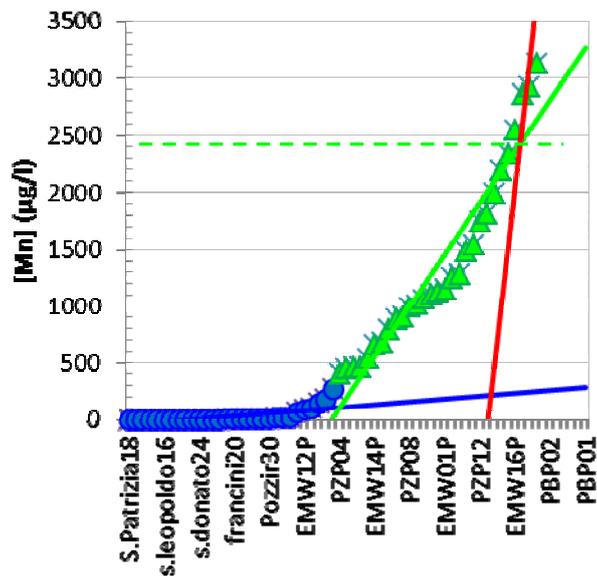
Questa caratteristica disposizione dei dati può dare un'indicazione su un ipotetico *valore guida* diverso dal *valore di fondo* di riferimento per le acque sotterranee interne al perimetro che tiene conto dell'attuale situazione di risanamento in atto.

Di seguito si riportano le curve cumulative della prima falda per gli altri analiti in esame dalle quali si rileva un comportamento analogo a quanto evidenziato per l'arsenico che conduce all'individuazione di valori guida validi all'interno del *Perimetro* per ognuno di essi.

1° Falda - Curva cumulativa per il Manganese

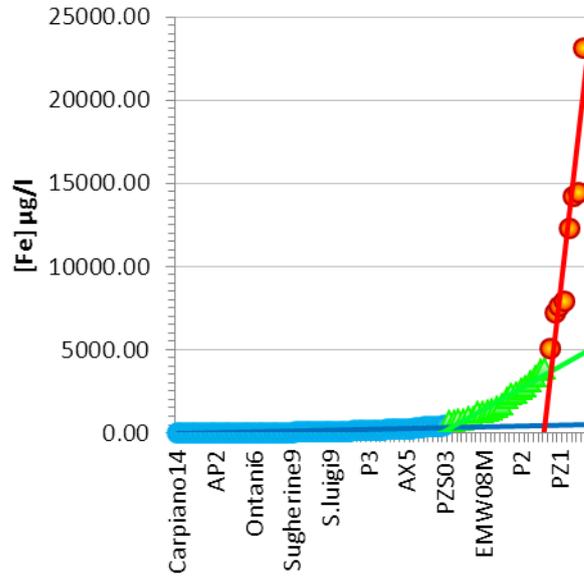


**Figura 33:** Plot Cumulativo dei dati della 1° falda della Piana per Mn. I punti sono stati riportati sulle ascisse in ordine crescente di concentrazione. Le rette di regressione sono state calcolate separatamente per i primi 38 punti ( $[Mn] < 250 \mu\text{g/l}$ , blu), per i 31 punti intermedi ( $250 \mu\text{g/l} < [Mn] < 3000 \mu\text{g/l}$ , triangolo verde) e per gli ultimi 17 punti ( $[Mn] > 3000 \mu\text{g/l}$ , rosso) utilizzando la routine di fitting del programma MS Excel.

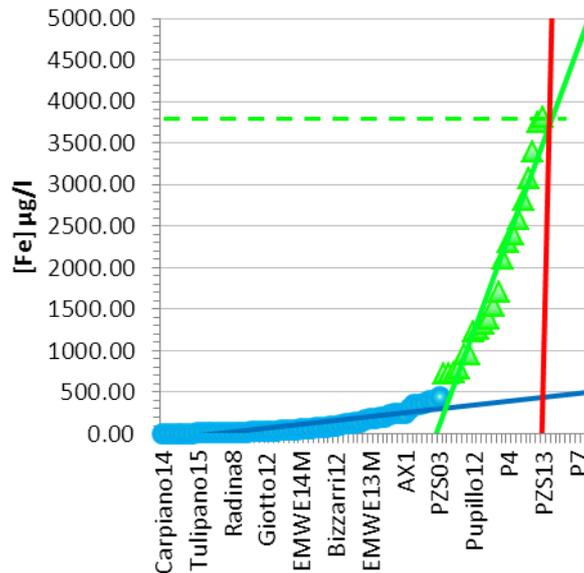


**Figura 34:** Porzione del Plot Cumulativo dei dati della 1° falda della Piana per  $[Mn]$  che evidenzia i risultati nel range 0-3500  $\mu\text{g/l}$ . La riga orizzontale tratteggiata indica il valore guida ottenuto (2400  $\mu\text{g/l}$ ).

1° Falda - Curva cumulativa per il Ferro

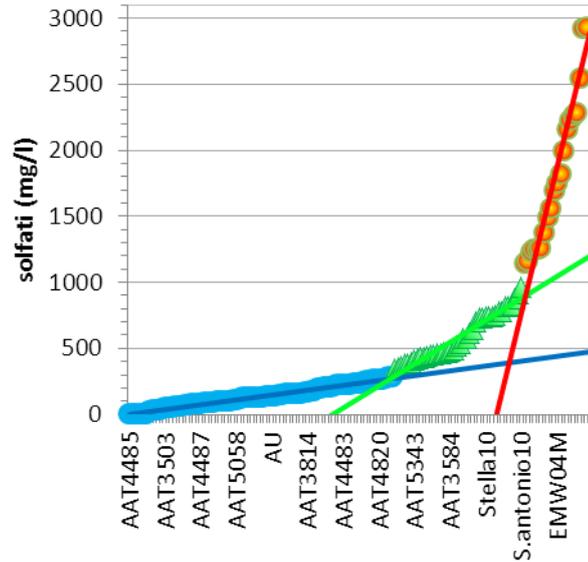


**Figura 35:** Plot Cumulativo dei dati della 1° falda della Piana per [Fe]. Le rette di regressione sono state calcolate separatamente per i primi 57 punti ( $[Fe] < 500 \mu\text{g/l}$ , blu), per gli 21 punti intermedi ( $500 \mu\text{g/l} < [Fe] < 4000 \mu\text{g/l}$ ) e per gli ultimi 9 punti ( $[Fe] > 4000 \mu\text{g/l}$ , rosso) utilizzando la routine di fitting del programma MS Excel.

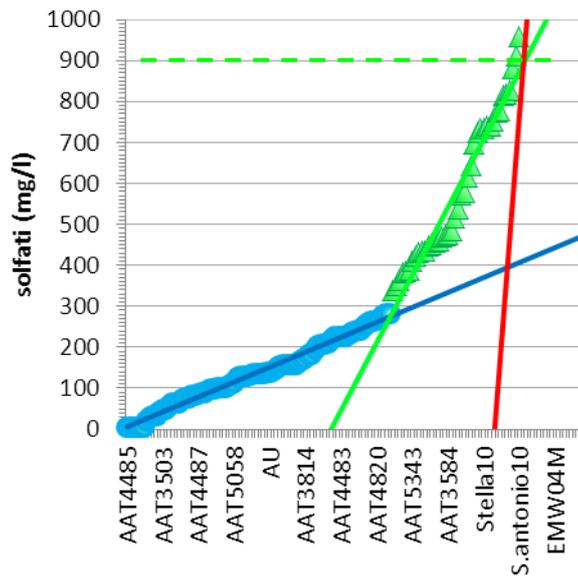


**Figura 36:** Porzione del Plot Cumulativo dei dati della 1° falda della Piana per [Fe] che evidenzia i risultati nel range 0-5000 µg/l. La riga orizzontale tratteggiata indica il valore guida ottenuto (3700 µg/l).

## 1° Falda - Curva cumulativa per i Solfati



**Figura 37:** Plot Cumulativo dei dati della 1° falda della Piana per  $[\text{SO}_4^{2-}]$ . Le rette di regressione sono state calcolate separatamente per i primi 82 punti ( $[\text{SO}_4^{2-}] < 300 \text{ mg/l}$ , blu), per i 39 punti intermedi ( $300 \text{ mg/l} < [\text{SO}_4^{2-}] < 1000 \text{ mg/l}$ , triangolo verde) e per gli ultimi 21 punti ( $[\text{SO}_4^{2-}] > 1000 \text{ mg/l}$ , rosso) utilizzando la routine di fitting del programma MS Excel.



**Figura 38:** Porzione del Plot Cumulativo dei dati della 1° falda della Piana per  $[\text{SO}_4^{2-}]$  che evidenzia i risultati nel range 0-1000 mg/l. La riga orizzontale tratteggiata indica il valore guida ottenuto (900 mg/l).

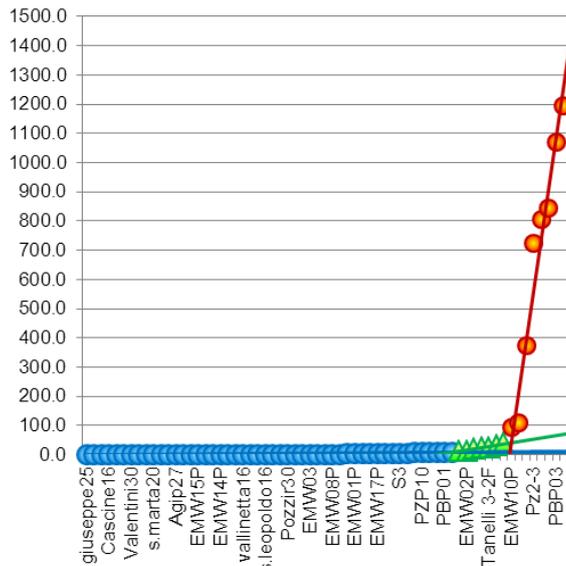
### CURVE CUMULATIVE DI FREQUENZA:- 2° FALDA

Nel caso della 2° falda abbiamo un comportamento dei dati analogo a quello della 1° falda, pertanto non verrà descritto nel dettaglio.

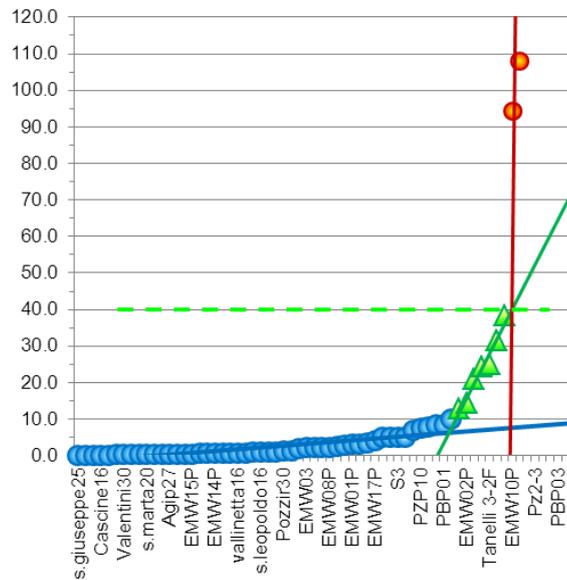
Per tutti gli analiti si possono osservare due punti di discontinuità: una superiore ed una inferiore.

Anche in questi casi il punto di discontinuità superiore potrebbe rappresentare il valore di concentrazione guida della falda nell'area interna al *Perimetro*.

**Curva cumulativa per [As] nella 2° falda**



**Figura 39:** Plot Cumulativo dei dati della 2° falda della Piana per [As]. Le rette di regressione sono state calcolate separatamente per i primi 49 punti ([As] < 10 µg/l, blu), per gli 8 punti intermedi (10 µg/l < [As] < 90 µg/l) e per gli ultimi 9 punti ([As] > 90 µg/l, rosso) utilizzando la routine di fitting del programma MS Excel.



**Figura 40:** Porzione del Plot Cumulativo dei dati della 2° falda della Piana per [As] che evidenzia i risultati nel range 0-120 µg/l. La linea orizzontale tratteggiata indica il valore guida ottenuto (40 µg/l).

Curva cumulativa per [Mn] nella 2° falda

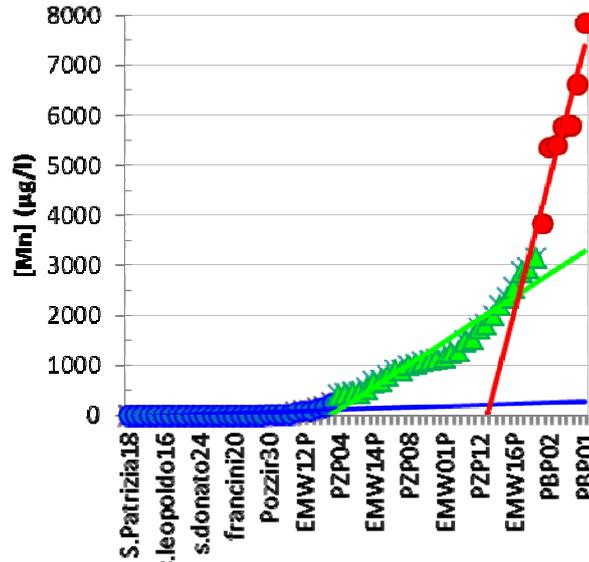


Figura 41: Plot Cumulativo dei dati della 2° falda della Piana per [Mn]. Le rette di regressione sono state calcolate separatamente per i primi 30 punti ([Mn] < 300 µg/l, blu), per gli 29 punti intermedi (300 µg/l < [Mn] < 3500 µg/l) e per gli ultimi 7 punti ([Mn] > 3500 µg/l, rosso) utilizzando la routine di fitting del programma MS Excel.

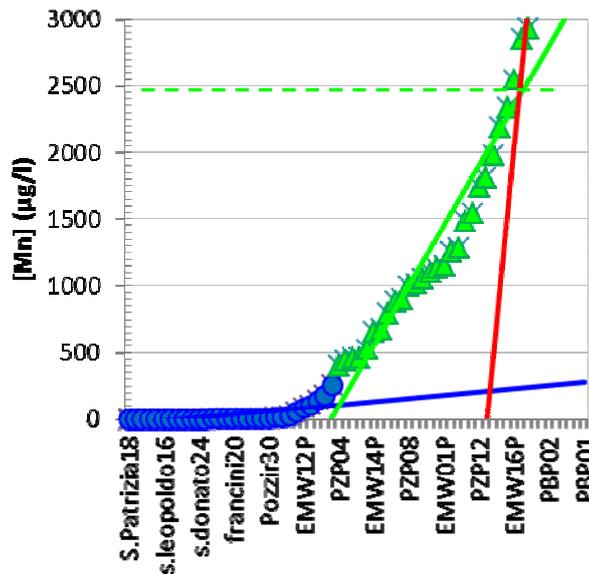
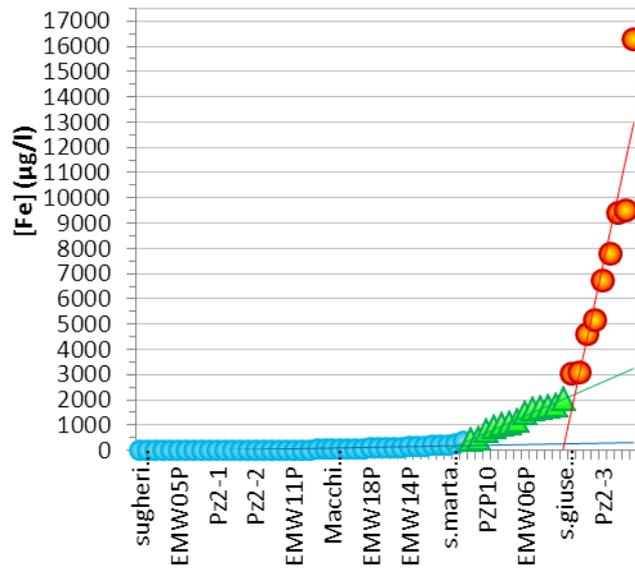
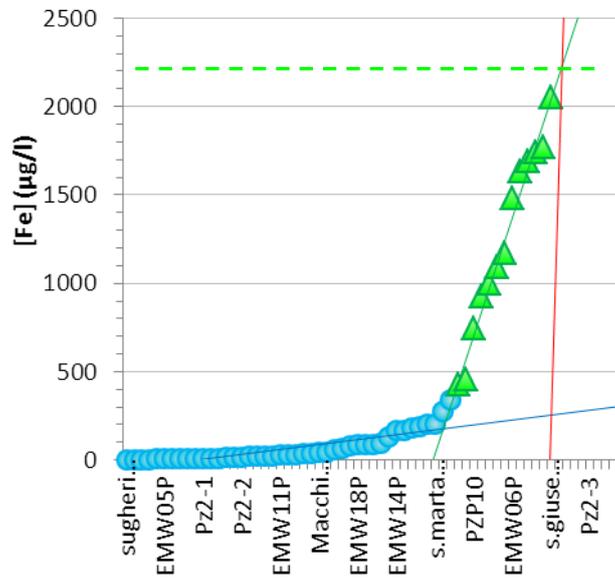


Figura 42: Porzione del Plot Cumulativo dei dati della 2° falda della Piana per [Mn] che evidenzia i risultati nel range 0-3000 µg/l. La linea orizzontale tratteggiata indica il valore guida ottenuto (2400 µg/l)

**Curva cumulativa per [Fe] nella 2° falda**

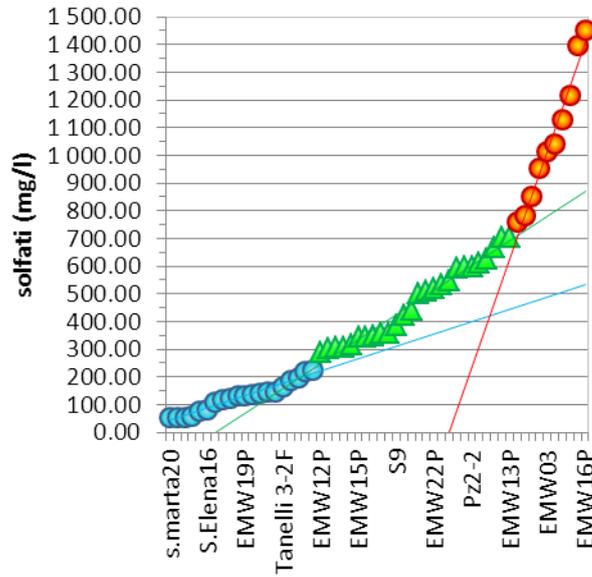


**Figura 43:** Plot Cumulativo dei dati della 2° falda della Piana per [Fe]. Le rette di regressione sono state calcolate separatamente per i primi 43 punti ([Fe] < 400 µg/l, blu), per i 13 punti intermedi (400 µg/l < [Fe] < 3000 µg/l, triangolo verde) e per gli ultimi 9 punti ([Fe] > 3000 µg/l, rosso) utilizzando la routine di fitting del programma MS Excel.

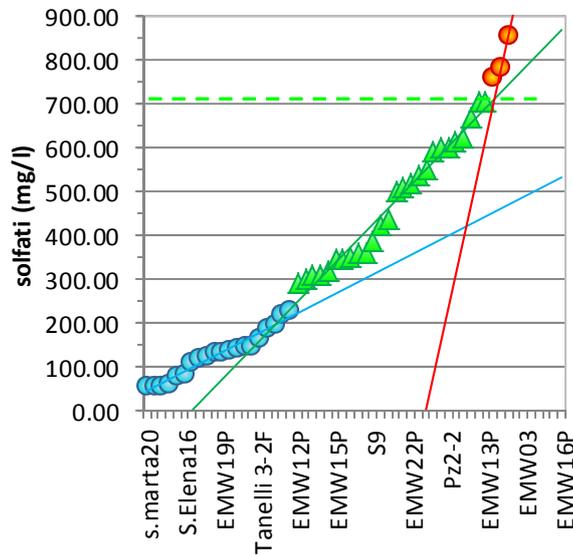


**Figura 44:** Porzione del Plot Cumulativo dei dati della 2° falda della Piana per [Fe] che evidenzia i risultati nel range 0-2500 µg/l. La linea orizzontale tratteggiata indica il valore guida ottenuto (2200 µg/l)

**Curva cumulativa per [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] nella 2° falda**



**Figura 45:** Plot Cumulativo dei dati della 2° falda della Piana per [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. Le rette di regressione sono state calcolate separatamente per i primi 20 punti ([SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] < 250 mg/l, blu), per i 26 punti intermedi (250 mg/l < [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] < 750 mg/l, triangolo verde) e per gli ultimi 10 punti ([SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] > 750 mg/l, rosso) utilizzando la routine di fitting del programma MS Excel.



**Figura 46:** Porzione del Plot Cumulativo dei dati della 1° falda della Piana per [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] che evidenzia i risultati nel range 0-900 mg/l. La linea orizzontale tratteggiata indica il valore guida ottenuto (710 mg/l).

## CONCLUSIONI

La distribuzione delle concentrazioni di As, Fe, Mn e  $\text{SO}_4^{-2}$  (considerati specie traccianti della contaminazione) nella prima e nella seconda falda acquifera nell'area vasta della Piana di Scarlino, risulta essere fortemente disomogenea sia in termini spaziali che in termini di range di concentrazioni.

Dall'analisi specifica della distribuzione delle concentrazioni delle specie traccianti è tuttavia possibile individuare tre aree all'interno delle quali i valori delle concentrazioni degli analiti risultano sufficientemente uniformi:

- una prima zona, corrispondente con l'area degli impianti industriali e dei bacini di decantazione in cui la concentrazione degli specie in esame risulta essere molto superiore ai valori di concentrazioni soglia di contaminazione(CSC) (valori medi riferiti alla prima falda [As] circa 800 $\mu\text{g/l}$ , [Mn] circa 6300  $\mu\text{g/l}$  [Fe] circa 13000  $\mu\text{g/l}$  [ $\text{SO}_4^-$ ] circa 1880 mg/l; valori medi riferiti alla seconda falda [As] circa 750 $\mu\text{g/l}$ , [Mn] circa 5800  $\mu\text{g/l}$  [Fe] circa 7300  $\mu\text{g/l}$  [ $\text{SO}_4^-$ ] circa 1060 mg/l)
- una esterna agli impianti, delimitata ad est dal Fiume Pecora ad ovest dal Canale Allacciante e a nord dalla statale Aurelia (definita nella relazione *Perimetro*) in cui le concentrazioni, seppur superiore ai valori di CSC, risultano sensibilmente inferiori a quelli riscontrati nell'area degli impianti (valori medi riferiti alla prima falda [As] circa 38 $\mu\text{g/l}$ , [Mn] circa 1280  $\mu\text{g/l}$  [Fe] circa 1880  $\mu\text{g/l}$  [ $\text{SO}_4^-$ ] circa 590 mg/l; valori medi riferiti alla seconda falda [As] circa 22  $\mu\text{g/l}$ , [Mn] circa 1370  $\mu\text{g/l}$  [Fe] circa 1250  $\mu\text{g/l}$  [ $\text{SO}_4^-$ ] circa 470 mg/l )
- una terza comprendente il resto della piana, in cui le concentrazioni degli analiti risultano, di norma, inferiori ai valori di CSC, fatto salvo alcuni casi particolari. (valori medi riferiti alla prima falda [As] circa 3 $\mu\text{g/l}$ , [Mn] circa 32  $\mu\text{g/l}$  [Fe] circa 68  $\mu\text{g/l}$  [ $\text{SO}_4^-$ ] circa 139 mg/l valori medi riferiti alla seconda falda [As] circa 2  $\mu\text{g/l}$ , [Mn] circa 6300  $\mu\text{g/l}$  [Fe] circa 13000  $\mu\text{g/l}$  [ $\text{SO}_4^-$ ] circa 130 mg/l).

Questa distribuzione delle concentrazioni mette in evidenza la correlazione tra le attività antropiche e le elevate concentrazioni degli analiti rilevate nelle falde e non comprova l'ipotesi, più volte affermata, secondo cui la presenza di ferro, manganese e solfati in falda è da ricondurre a cause naturali.

Infatti, non è sostenibile che, in un'area con stessa origine geologica, la deposizione dei materiali trasportati nella piana dalle alluvioni e le particolari condizioni geochimiche instauratesi (ad esempio presenza di materiale organico e basso potenziale redox, che favorirebbero la mobilitazione delle specie in esame), possano, da sole, aver determinato un quadro così nettamente diversificato.

Al contrario la distribuzione territoriale per range di concentrazione che si osserva può essere giustificata se si tiene conto del diverso uso del territorio fatto nel corso degli anni.

In particolare:

- le maggiori concentrazioni di arsenico riscontrate nelle acque sotterranee ricadono all'interno dell'area industriale e sono probabilmente legate alla presenza di suoli con un contenuto dell'analita molto elevato e/o alla presenza di rifiuti derivanti dai processi di lavorazione pregressi. Una conferma di ciò si ha dall'analisi delle correlazioni tra le concentrazioni nel suolo  $[As]_{soil}$  e quelle delle acque  $[As]_{wat}$ , che evidenzia che l'elevato tenore di arsenico nel suolo ( $[As] > 300ppm$ ) e/o la presenza di rifiuto sono una condizione necessaria, anche se non sufficiente, per determinare la solubilizzazione dell'elemento nelle acque.

Ciò implica anche che sia poco probabile che l'anomalia riscontrata nei suoli (che ha portato alla definizione di un valore di fondo pari a  $100 \pm 100$  mg/Kg, con contenuti medi di As nei suoli della piana pari  $140 \pm 121$  mg/Kg, che sale a  $191 \pm 123$  mg/Kg nei terreni di pertinenza industriale – (Tanelli, Scarlino 3) determini una anomalia corrispondente nelle acque sotterranee.

Analogo comportamento si riscontra per ferro e manganese, per i quali si osserva che i valori di concentrazioni nell'area degli impianti industriali risultano molto superiori a quelli osservati nel resto della piana, compreso l'area denominata perimetro, e sono comunque correlabili alla presenza di materiali di origine non naturale.

- Le concentrazioni intermedie sono circoscritte all'area del *perimetro* dove, come è noto, è stata svolta una azione di dispersione meccanica dei residui delle lavorazioni industriali per la copertura di strade, le realizzazione piazzali ed argini.

Dalle informazioni pregresse e dall'analisi dei dati in possesso è plausibile ritenere che in questo settore esistano tuttora sorgenti potenzialmente attive, che possono

contribuire al rilascio degli inquinanti in falda e per le quali ancora non sono state pianificate le modalità di intervento delle quali è necessario tener conto in un eventuale progetto di bonifica della falda.

Oltre a quanto detto precedentemente, è importante puntualizzare il fatto che nella piana di Scarlino il processo di risanamento complessivo dei suoli non è ancora concluso. Infatti, alcuni dei grandi interventi di bonifica e/o messa in sicurezza dei siti censiti sono ancora in corso.

Al fine di procedere con il risanamento della falda, tenendo conto delle caratteristiche geochimiche del sito, della peculiare distribuzione della contaminazione e del processo di risanamento dei suoli ancora in corso, sono stati individuati dei valori di concentrazione, definiti *valori guida* o *valori obiettivo*, validi esclusivamente per l'area denominata *Perimetro*, che indicano i limiti locali entro i quali dovranno essere ricondotte le concentrazioni di picco dei vari analiti traccianti della contaminazione in una prima fase transitoria della bonifica, in attesa del completamento dei processi di risanamento complessivo dei suoli della piana. I *valori guida* sono stati determinati in maniera differenziata per la prima e per la seconda falda.

Tali limiti, diversi dalle CSC o dai valori di fondo (VF), sono stati individuati attraverso l'analisi statistica dei dati, effettuata applicando il protocollo ISPRA, basato sul metodo delle curve cumulative di frequenza, secondo quanto espressamente descritto nella relazione.

Attraverso tale metodologia sono quindi stati individuati i seguenti valori guida per la prima falda e per la seconda falda:

**Tabella 7:** *Valori guida* per la concentrazione dei traccianti della contaminazione della acque di falda validi per l'area denominata *Perimetro*.

	[As] µg/dm <sup>3</sup>	[Mn] µg/dm <sup>3</sup>	[Fe] µg/dm <sup>3</sup>	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] Mg/dm <sup>3</sup>
1° Falda	80	2400	3700	900
2° Falda	40	2400	2200	710
<b>Limiti tabellari</b>	<b>10</b>	<b>50</b>	<b>200</b>	<b>250</b>

I valori individuati non devono intendersi come *obiettivi di bonifica* della falda bensì, come detto precedentemente, valori a cui ricondurre lo stato di qualità delle acque dell'area più compromessa nella fase transitoria in cui si definiscono e si realizzano gli interventi di risanamento complessivo dei suoli dell'area della piana (perimetro).

Gli obiettivi da raggiungere alla fine del processo di bonifica complessivo della falda sono e rimangono quelli previsti dalla normativa vigente, le concentrazioni soglia di contaminazione o eventuali valori di fondo, una volta individuati.

## BIBLIOGRAFIA

- Piano della Caratterizzazione sito GR72 San Martino e Ex Frantumazione - (SOLMINE 2002)
- Primi risultati del Monitoraggio dei Suoli agricoli del Comune di Scarlino 2000-2001 - (ARPAT 2002)
- Riutilizzi alternativi ceneri di pirite – Materia prima secondaria (Solmine 2000)
- Piano di caratterizzazione del sito GR 66 (Solmine 2000)
- Integrazioni al Piano di Caratterizzazione sito GR 66 (Solmine 2000)
- Scarlino I: Studio della dispersione dell'Arsenico nella Piana di Scarlino (Tanelli G. e altri 2003)
- Scarlino II: Approfondimento dello studio inerente la diffusione dell'Arsenico nel bacino del Fiume Pecora e zone limitrofe Scarlino (Tanelli G. e altri 2005)
- Scarlino II Addendum: I pozzi profondi de La Botte. (Tanelli G. e altri 2006)
- Scarlino III: Caratterizzazione geoambientale degli acquiferi e dei sedimenti neogenici della piana di Scarlino (Tanelli G. e altri 2008)
- Valori di Fondo Naturali della Piana di Scarlino (GR) - (Environ 2006)
- Monitoraggi sito GR72 e GR66 pre-bonifica, 2002-2007 (SOLMINE)
- Monitoraggi post operam sito GR72, 2007-2010 (SOLMINE)
- Concentrazione anomala di Arsenico e altri metalli pesanti presenti nel suolo della Piana di Scarlino: Analisi della documentazione tecnico-scientifica (Tiezzi 2002)
- Studio per la costruzione di una discarica controllata di residui industriali. (AQUATER 1985)
- Caratterizzazione ambientale e progetto preliminare per il sito GR72 nella piana di Scarlino plan.1997(SOLMINE1997).
- Caratterizzazione ambientale e progetto preliminare per il sito GR72 nella piana di Scarlino plan.199(SOLMINE1999).
- Piano di investigazione iniziale impianto area industriale Casone di Scalino ( Ambiente - ENI 2004)
- Linee di indirizzo per la bonifica dell'arsenico presente nell'acquifero di
- Cullen W.R., Reimer K.J (1989). Chem. Rev., 89, 713-764.
- Dowde P.R., Laverman A.M., Oremland R.S. (1996). Appl. Environ. Microbiol., 62, 1664-1669.
- Fowler B.A. (1977). Toxicology of environmental arsenic. In: Goyer, R.A., Malhman, M.A. Eds.),

Toxicology of Trace Elements. John Wiley & Sons, New York, pp. 79-122.

Greenwood N.N., Earnshaw A., 1984. Chemistry of the Elements. Pergamon Press, Oxford, pp. 660.

Adriano D.C. (1986). Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York, pp. 533.

Ahman D., Roberts A.L., Krumholz L.R., Morel, F.M.N. (1994). Nature, 371, 750.

O'Neill, P. (1995). Arsenic. In: Alloway, B.J. (Ed.), Heavy Metals in Soils. Chapman and Hall, Glasgow, pp. 105-121.

[L.Leoni, F. Sartori, Env. Geology 32(2), 83-92, (1997).

Taylor S. R. (1964). Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 1273-1285.

Turekian K.K. (1972). Chemistry of the Earth. Holt, Rinehart & Winston, New York, pp. 131.

Wood J.M. (1974). Science, 183, 1049-1052.

Yan-Chu H. (1994). Arsenic in the Environment. Part I: Cycling and Characterization. Nriagu J. (Ed.). John Wiley & Sons, New York, 17-49.