



**Area Vasta Sud – Dipartimento di Grosseto**

Via Fiume n. 35/37 – 58100 Grosseto

N. Prot [Vedi segnatura informatica](#) cl. GR.01.03.10/2.25 del 09/11/2016 a mezzo: **PEC**

Regione Toscana  
 Direzione Ambiente – Bonifiche, autorizzazione rifiuti  
 ed energetiche  
 PEC: [regionetoscana@postacert.toscana.it](mailto:regionetoscana@postacert.toscana.it)

p.c. Comune di Follonica – Sindaco  
 PEC: [follonica@postacert.toscana.it](mailto:follonica@postacert.toscana.it)

p.c. Bandite di Scarlino – presso Comune di Scarlino  
 PEC: [comunedisarlino.protocollo@legalmail.it](mailto:comunedisarlino.protocollo@legalmail.it)

p.c. Huntsman Italy P & A – Scarlino  
 PEC: [tioxide.scarlino@postecert.it](mailto:tioxide.scarlino@postecert.it)

**Oggetto: Monitoraggio delle acque sotterranee presso il sito della ex cava Speranzona a Montioni oggetto di recupero ambientale con gessi provenienti dallo stabilimento Huntsman P&A Italy di Scarlino. Relazione di sintesi della elaborazione dei risultati ottenuti nel periodo 2005-2015.**

## 1. INTRODUZIONE

Il monitoraggio delle acque sotterranee e superficiali dell'area di Montioni, comprendente l'opera di recupero ambientale con gessi rossi della ex cava di quarzite in loc. Speranzona, dal 2005 al 2015 è stato eseguito sulla base del D.Lgs. n. 100 del 27/01/1992. Il decreto conteneva disposizioni rivolte al monitoraggio dei siti di stoccaggio dei rifiuti solidi derivanti dall'industria del biossido di titanio; dove per rifiuti solidi si intendevano i residui insolubili del minerale non attaccati dall'acido solforico; non venivano invece presi in considerazione i gessi chimici derivanti dalla neutralizzazione degli effluenti acidi. Allo stato attuale il D.Lgs. 100/92 è abrogato dall'art. 298 bis del D.lgs 152/06<sup>1</sup>. Lo stesso articolo, che prende in esame le modalità di utilizzo dei gessi chimici nelle attività di recupero ambientale, non fornisce alcuna indicazione, e nemmeno prevede, alcuna attività di monitoraggio. Il documento BAT (Best Available Techniques) Reference Document (BREF), dal titolo “Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others (LVIC-S) industry – August 2007”, che prende in esame l'industria del biossido di titanio, pur prevedendo la possibilità di utilizzo del gesso rosso nelle attività di recupero ambientale, non fornisce alcuna indicazione sul monitoraggio ambientale dei siti interessati da attività di recupero con lo stesso gesso rosso. Su indicazioni della Regione Toscana ARPAT garantisce il controllo delle attività di monitoraggio messe in atto dalla Società titolare dell'opera di recupero ambientale.

<sup>1</sup> Così come modificato dal D.Lgs. n. 46 del 04/03/2014.

I punti di controllo del sistema di monitoraggio sono costituiti da 2 piezometri (T2, T3), una sorgente (M5), due punti di campionamento di acqua superficiale nel fosso dell'Acqua Nera. Ciascun punto è descritto nel rispettivo paragrafo dedicato e riportato nella cartografia in allegato 1.

L'idrogeologia dell'area è molto complessa, come risulta dalle relazioni geologiche disponibili (Bianchi S, 2014<sup>2</sup>; Bianchi S. 2014<sup>3</sup>; Bianchi S e F. Fanciulletti, 1993<sup>4</sup>; SEPIN, 2016<sup>5</sup>; Huntsman P&A Italy, 2016<sup>6</sup>; Huntsman P&A Italy, 2016b<sup>7</sup>). Da queste relazioni è possibile dedurre che l'acquifero di Montioni si presenta come un acquifero di tipo fratturato con circolazione profonda di tipo geotermico. Le caratteristiche chimiche delle acque monitorate non sono uniformi ma si presentano diverse a seconda della zona dove è ubicato il punto di controllo.

Di seguito è presentata un'elaborazione statistica pluriennale circa i risultati relativi a calcio e solfati, principali parametri traccianti del gesso, e ad altri due elementi ceduti dal gesso anche se in concentrazioni minori (ferro e manganese). Sono inoltre riportati i risultati del monitoraggio 2015 per altri parametri (arsenico, cadmio, cromo, mercurio, nichel, piombo, rame, zinco). I dati del monitoraggio delle acque sotterranee sono confrontati con le Concentrazioni Soglia di Contaminazione riportate in tabella 2 all'5, parte V, titolo IV del D.lgs 152/06 e s.m.i. e con i dati del monitoraggio ante-operam. Dei due principali parametri costituenti il gesso - solfati e calcio – soltanto il primo è contemplato nella suddetta tabella 2.

## 2. I RISULTATI DEL MONITORAGGIO DELLE ACQUE SOTTERRANEE

I risultati del monitoraggio eseguito da ARPAT fino al 2015, riguardanti i principali parametri indicatori del gesso delle acque sotterranee, sono riassumibili nella seguente tabella.

punto di controllo	parametro	numero dati	UdM	media	CSC	dati ante operam	trend
T2	solfati	28	mg/L	40 (a)	250	da 26 a 68	aumento
T2	calcio	28	mg/L	58 (a)	non previsto	da 39 a 64	non significativo
T2	manganese (b)	10	ug/L	869	50	da 377 a 1100	diminuzione
T2	ferro (b)	10	ug/L	662	200	da 9 a 2821	non significativo
T3	solfati	28	mg/L	15 (a)	250	da 14 a 36	non significativo
T3	calcio	26	mg/L	21	non previsto	da 22 a 56	diminuzione
T3	manganese (b)	10	ug/L	22	50	da 1080 a 1488	non significativo
T3	ferro (b)	10	ug/L	19	200	da 200 a 553	non significativo
M5	solfati	27	mg/L	277	250	da 220 a 343	non significativo
M5	calcio	23	mg/L	181	non previsto		non significativo
M5	manganese (b)	8	ug/L	319	50	da 3 a 300	non significativo
M5	ferro (b)	8	ug/L	12,5	200	da 50 a 350	non significativo
(a) valore mediano calcolato su distribuzione non normale							
(b) determinazione su campione filtrato							

- 2 Bianchi S. 2014. Relazione semestrale sui campionamenti e sulle misure eseguite per i controlli ambientali delle discariche di Montioni (prot ARPAT n. 45941/2014).
- 3 Bianchi S. 2014. Determinazione 1410 del 28/10/2002. Controlli ambientali discarica di Poggio Bufalaia e di Poggio Speranzona di Montioni nel comune di Follonica. (prot ARPAT n. 00184/2015).
- 4 Bianchi S., F. Fanciulletti. 1993. Considerazioni idrogeochimiche sul fosso dell'Acqua nera affluente di destra del fiume Pecora, in loc. Montioni nel comune di Follonica (Grosseto). Atti Mus. Civ. Stor. Nat. Grosseto n.15 – 31/12/1993.
- 5 SEPIN. 2016. Progetto di recupero ambientale e morfologico della ex cava di quarzite ubicata in loc. poggio Speranzona di Montioni. Progetto esecutivo 1 fase. Gennaio 2016.
- 6 Huntsman Tioxide. Egis System, Spin Off, Università di Siena (gennaio 2016). Analisi fenomeno franoso versante sud. Allegato 6 Modello idrogeologico e idrogeochimico .
- 7 Huntsman P&A Italy. 2016. relazione Integrazioni procedimento autorizzazione ex art 208 D.lgs. 152/06 e s.m.i. ottobre 2016 (prot ARPAT 70397/2016)

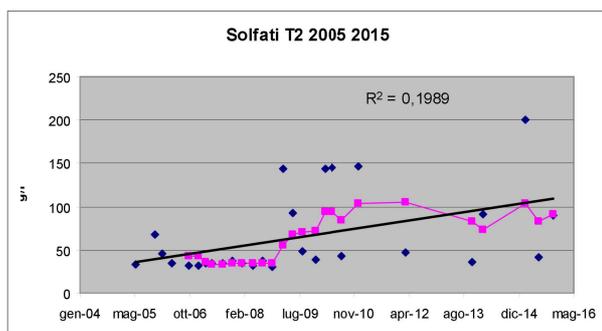
## 2.1. Piezometro T2

Il piezometro T2 è posto a valle dell'area sud soggetta a recupero, è ubicato a margine della strada di accesso, dista circa 300 m dal piezometro T3. E' stato realizzato nel settembre 2004 con distruzione del nucleo senza quindi la possibilità di ricostruire l'esatta stratigrafia dei terreni attraversati. La quota s.l.m. è 100m, le piezometrie variano da -2,5 a -3,5m. E' profondo 34 m con gli ultimi 10 m fenestrati; nel momento della realizzazione la porzione superiore è stata sigillata con argilla, il livello acquifero era 32 m e il livello di falda era 8 m.

### Solfati

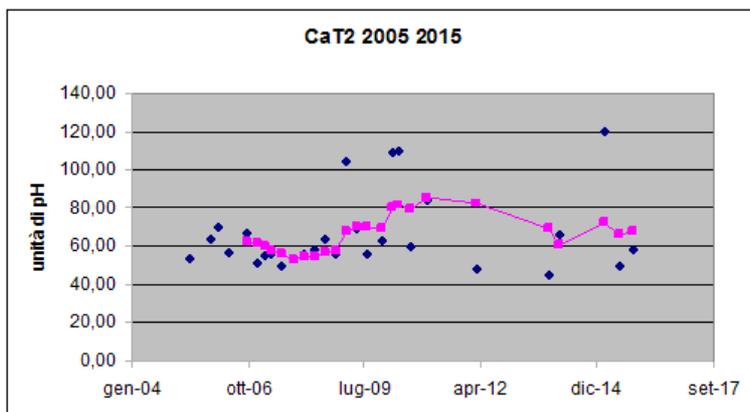
Il monitoraggio dal 2005 fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 28 dati. I dati non sono distribuiti normalmente e presentano una variabilità molto elevata (CV 73%), il valore mediano è 40 mg/L, la media mobile (in figura riportata di colore fucsia) indica un valore di 92 mg/L. Il trend è in crescita. La Concentrazione Soglia di Contaminazione è di 250 mg/L. I solfati, principale parametro indicatore della presenza di gesso, risultavano presenti – in fase ante operam – da 26 a 68 mg/L.

Dall'esame del grafico risulta evidente la grande variabilità dei dati dove si alternano valori bassi (che rientrano nell'intervallo delle concentrazioni determinate in fase ante operam) ad alcuni valori 2 o 3 volte più elevati.



### Calcio

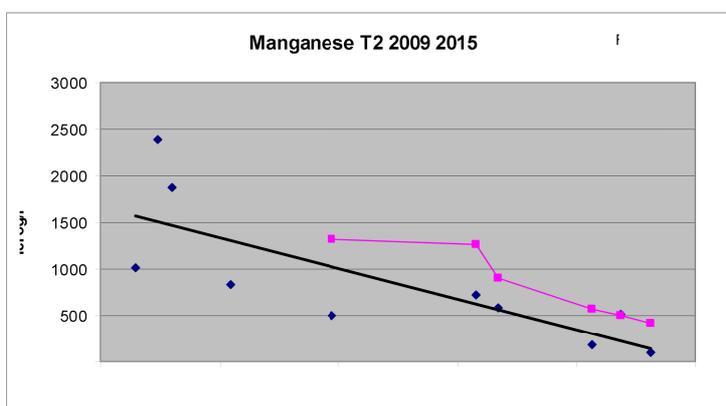
Il monitoraggio dal 2005 fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 28 dati. I dati non sono distribuiti normalmente e presentano una variabilità contenuta (CV 31%), il valore mediano è 58 mg/L, la media mobile (in figura riportata di colore fucsia) indica un valore di 67 mg/L. Il trend non è significativo. Per questo parametro non è previsto alcun valore di Concentrazione Soglia di Contaminazione. Il calcio, parametro indicatore della presenza di gesso, risultava presente – in fase ante operam – con concentrazioni da 39 a 64 mg/L.



## Manganese

Come gli altri metalli, la concentrazione di questo elemento è influenzata dalla presenza di particolato in sospensione presente nel campione, per questo motivo un presupposto necessario per rendere una serie storica confrontabile risiede nel disporre di valori determinati su campioni filtrati. I dati di manganese su campioni filtrati sono disponibili dal 2009. Il monitoraggio fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 10 dati. Questi sono distribuiti normalmente pur presentando una variabilità molto elevata (CV 84%), il valore medio è 869 µg/L, la media mobile (in figura riportata di colore fucsia) indica un valore di 418 µg/L. Il trend è in diminuzione. La Concentrazione Soglia di Contaminazione è di 50 µg/L. Nella fase ante operam le acque del piezometro presentavano un intervallo di concentrazioni da 377 a 1100 µg/L.

L'elemento, anche se non riportato nella tabella in all. 3 al DM 05/02/1998, è ceduto dal gesso con una concentrazione di 1718 µg/L (valore 95° percentile <sup>8</sup>).



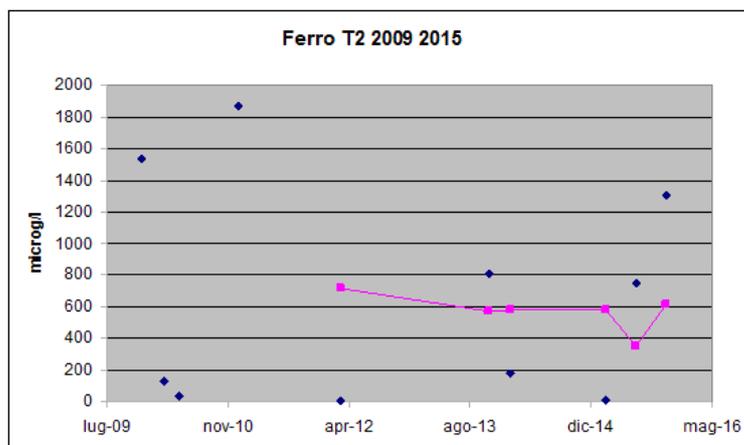
## Ferro

Come gli altri metalli, la concentrazione di questo elemento è influenzata dalla presenza di particolato in sospensione presente nel campione, per questo motivo un presupposto necessario per rendere una serie storica confrontabile risiede nel disporre di valori determinati su campioni filtrati. I dati di ferro su campioni filtrati sono disponibili dal 2011. Il monitoraggio fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 10 dati. Questi sono distribuiti normalmente pur presentando una variabilità molto elevata (CV 105%), il valore medio è 662 µg/L, la media mobile (in figura riportata di colore fucsia) indica un valore di 610 µg/L. Il trend non è significativo. La Concentrazione Soglia di Contaminazione è di 200 µg/L. Nella fase ante operam le acque del piezometro presentavano un intervallo di concentrazioni da 9 a 2821 µg/L.

L'elemento, anche se non riportato nella tabella in all. 3 al DM 05/02/1998, è ceduto dal gesso con una concentrazione di 398 µg/L (valore 95° percentile <sup>9</sup>).

<sup>8</sup> Huntsman Tioxide – Analisi di rischio – gennaio 2015. Allegato database gesso tal quale + eluati.

<sup>9</sup> Huntsman Tioxide – Analisi di rischio – gennaio 2015. Allegato database gesso tal quale + eluati.



### Altri parametri

I parametri arsenico, cadmio, cromo, mercurio, nichel, piombo, rame, zinco presentano concentrazioni inferiori alla rispettiva Concentrazione Soglia di Contaminazione.

### Considerazioni

Il piezometro T2 indica concentrazioni di Mn e Fe superiori alle CSC ma con trend rispettivamente in diminuzione per manganese e non significativo per il ferro; i rispettivi valori medi e mediani sono compresi entro l'intervallo di valori determinati in fase ante-operam. I solfati (principale indicatore del gesso) si presentano abbondantemente sotto la CSC, con trend in crescita. Il calcio, principale costituente del gesso insieme ai solfati, non presenta trend significativo.

Le caratteristiche chimiche delle acque del piezometro T2 sono molto variabili, molto più degli altri punti di controllo. Questa evidenza emerge dalla relazione Huntsman P&A Italy circa il modello idrogeologico e idrogeochimico.<sup>10</sup> Ad esempio il T2 presenta concentrazioni di anioni e cationi che, riportate nel diagramma di Piper, si presentano molto più disperse rispetto agli altri punti. Nella suddetta relazione, nel paragrafo dedicato allo schema geologico dell'area Montioni-Suvereto, il piezometro T2, insieme al piezometro T3 e alle Fonti di Montioni, sono definite acque clorurate, provenienti dal basamento granitico, che non attraversano la formazione del calcare cavernoso e che quindi non si caricano di solfati. Nella stessa relazione, nel paragrafo "considerazioni geochemiche e idrogeochimiche" è inoltre riportato quanto segue:

1. *le acque dei piezometri T2, T3 e Fonte di Montioni sono alimentate dall'apporto profondo di acque clorurate probabilmente provenienti dal granito. Le acque non attraversano il calcare cavernoso e quindi non si caricano di solfati. Nei piezometri sono presenti Fe e Mn, che nel tempo hanno fornito: goethite per il ferro, ma anche talco per il magnesio, nonché minerali di silicio, alluminio, ferro, magnesio.*
2. *L' elevata presenza di ferro e manganese è anche nella roccia in posto come dimostra l'analisi della carota presa a 38 m nell' S10.*
3. *La variazione di facies chimica delle acque del piezometro T2 è imputabile a due fenomeni:*
  - *Aumento del contributo di acque solfate tipo Baciocca, P4. Il contributo delle acque della Baciocca varia dal 14 al 16%.*
  - *Aumento del contributo di infiltrazione di acque meteoriche.*
  - *La componente clorurata delle acque deriva dall'apporto profondo e dalla circolazione in terreni della Scaglia toscana, dove si caricano ulteriormente di manganese e ferro.*

<sup>10</sup> Huntsman Tioxide. Egis System, Spin Off, Università di Siena (gennaio 2016). Analisi fenomeno franoso versante sud. Allegato 6 Modello idrogeologico e idrogeochimico .

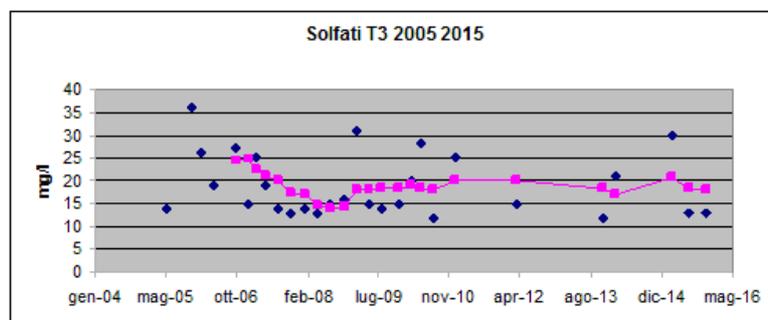
4. Per quanto riguarda il piezometro T3 i solfati non ne hanno mai caratterizzato la facies chimica. Invece i solfati presenti nel piezometro T2, anche se in aumento nel tempo, sono spiegabili con la miscelazione di acque di tipo solfato come la Baciocca.

## 2.2. Piezometro T3

Il piezometro T3 è posto a valle dell'area sud soggetta a recupero, dista circa 300 m dal piezometro T2. È stato realizzato nel settembre 2004 con distruzione del nucleo senza quindi la possibilità di ricostruire l'esatta stratigrafia dei terreni attraversati. È profondo 48 m con gli ultimi 10 m fenestrati; nel momento della realizzazione la porzione superiore è stata sigillata con argilla, il livello acquifero era 38 m e il livello di falda era 20 m. Il piezometro è ubicato a circa 110 m s.l.m., con livelli piezometrici variabili da -13 a -14.

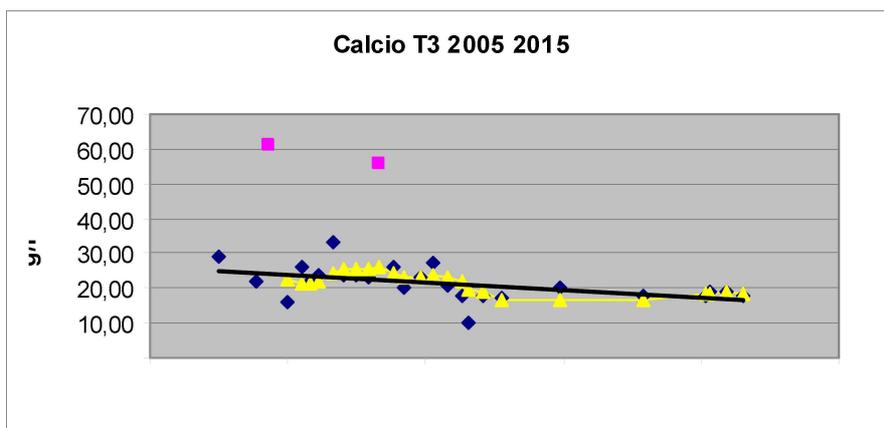
### Solfati

Il monitoraggio dal 2005 fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 28 dati. I dati non sono distribuiti normalmente e presentano una variabilità contenuta (CV 36%), il valore mediano è 15 mg/L, la media mobile indica un valore di 18 mg/L. Il trend non è significativo. La Concentrazione Soglia di Contaminazione è di 250 mg/L. I solfati, principale parametro indicatore della presenza di gesso, risultavano presenti – in fase ante operam – in un intervallo compreso tra 14 a 36 mg/L.



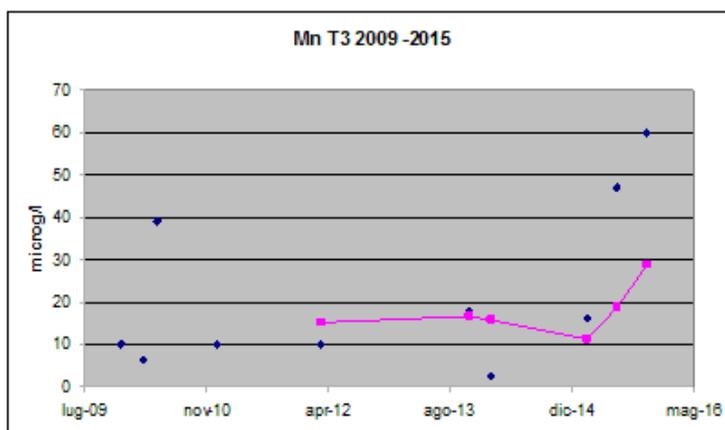
### Calcio

Il monitoraggio dal 2005 fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 28 dati. La distribuzione presenta 2 valori anomali (colore fucsia) (maggio 2006 - 61 mg/L e agosto 2008 - 56 mg/L) che sono stati esclusi dall'elaborazione statistica. La popolazione, esclusi i valori anomali, risulta costituita da 26 dati, distribuiti normalmente con bassa variabilità (CV 22%), il valore medio è 21 mg/L, la media mobile (in giallo) indica un valore di 18 mg/L. Il trend è in diminuzione. Per questo parametro non è previsto alcun valore di Concentrazione Soglia di Contaminazione. Il calcio, parametro indicatore della presenza di gesso, risultava presente – in fase ante operam – con concentrazioni da 22 a 56 mg/L.



### Manganese

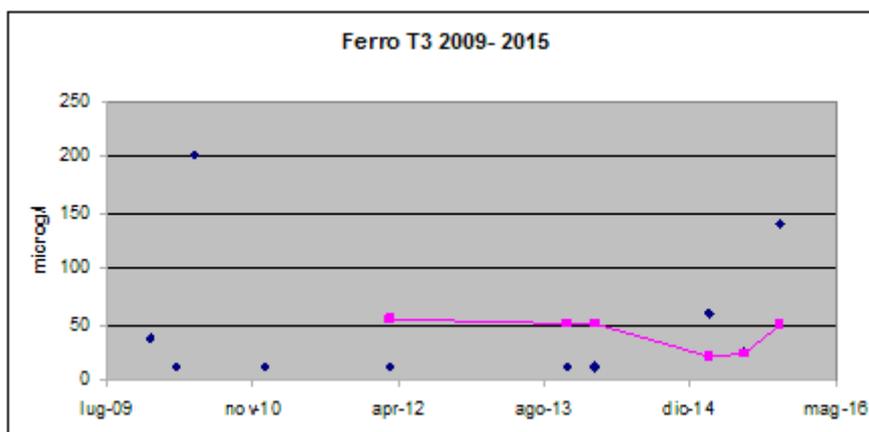
Come gli altri metalli, la concentrazione di questo elemento è influenzata dalla presenza di particolato in sospensione presente nel campione, per questo motivo un presupposto necessario per rendere una serie storica confrontabile risiede nel disporre di valori determinati su campioni filtrati. I dati di manganese su campioni filtrati sono disponibili dal 2009. Il monitoraggio fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 10 dati. Questi sono distribuiti normalmente pur presentando una variabilità molto elevata (CV 90%), il valore medio è 22 µg/L, la media mobile indica un valore di 29 µg/L. Il trend non è significativo. La Concentrazione Soglia di Contaminazione è di 50 µg/L. Nella fase ante operam le acque del piezometro presentavano un intervallo di concentrazioni da 1080 a 1488 µg/L.



### Ferro

Come gli altri metalli, la concentrazione di questo elemento è influenzata dalla presenza di particolato in sospensione presente nel campione, per questo motivo un presupposto necessario per rendere una serie storica confrontabile risiede nel disporre di valori determinati su campioni filtrati. I dati di ferro su campioni filtrati sono disponibili dal 2010. Il monitoraggio fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 10 dati. Questi non sono distribuiti normalmente e presentano una variabilità molto elevata (CV 125%), il valore mediano è 19 µg/L, la media mobile indica un valore di 50 µg/L.

µg/L. Il trend non è significativo. La Concentrazione Soglia di Contaminazione è di 200 µg/L. Nella fase ante operam le acque del piezometro presentavano un intervallo di concentrazioni da 200 a 553 µg/L.



### Altri parametri

I parametri arsenico, cadmio, cromo, mercurio, nichel, piombo, rame, zinco presentano concentrazioni inferiori alla rispettiva Concentrazione Soglia di Contaminazione.

### Considerazioni

Il piezometro indica concentrazioni di solfati, manganese e ferro inferiori alle CSC e con andamento stabile.

Nella relazione presentata da Huntsman P&A Italy circa il modello idrogeologico e idrogeochimico,<sup>11</sup> nel paragrafo dedicato allo schema geologico dell'area Montioni-Suvereto, il piezometro T3, insieme al piezometro T2 e alle Fonti di Montioni, sono definite acque clorurate, provenienti dal basamento granitico, che non attraversano la formazione del calcare cavernoso e che quindi non si caricano di solfati. Nella stessa relazione, nel paragrafo "considerazioni geochemiche e idrogeochemiche" è inoltre riportato quanto segue:

1. *le acque dei piezometri T2, T3 e Fonte di Montioni sono alimentate dall'apporto profondo di acque clorurate probabilmente provenienti dal granito. Le acque non attraversano il calcare cavernoso e quindi non si caricano di solfati. Nei piezometri sono presenti Fe e Mn, che nel tempo hanno fornito: goethite per il ferro, ma anche talco per il magnesio, nonché minerali di silicio, alluminio, ferro, magnesio.*
2. *L' elevata presenza di ferro e manganese è anche nella roccia in posto come dimostra l'analisi della carota presa a 38 m nell' S10.*
4. *Per quanto riguarda il piezometro T3 i solfati non ne hanno mai caratterizzato la facies chimica.*

### 2.3. Sorgente Cava - M5

La sorgente Cava è ubicata a Sud dell'area in ripristino, ha acque termali e quota di emergenza di circa 90 m. La facies è prevalentemente solfato calcica ed a volte bicarbonato calcica per apporto di acque meteoriche<sup>12</sup>. I dati ante operam sono numerosi e sono stati rilevati nel periodo 1990-2004<sup>13</sup>

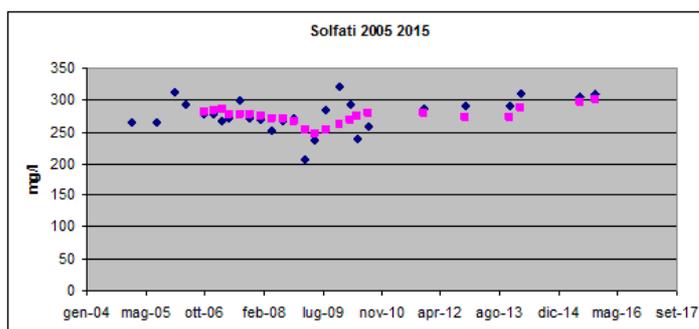
11 Huntsman Tioxide. Egis System, Spin Off, Università di Siena. Gennaio 2016. Analisi fenomeno franoso versante sud. Allegato 6 Modello idrogeologico e idrogeochimico .

12 Huntsman Tioxide. Novembre 2015. Analisi fenomeno franoso versante sud. Allegato 6. Modello idrogeologico e idrogeochimico.

13 Huntsman Tioxide. Gennaio 2016. Analisi di rischio.

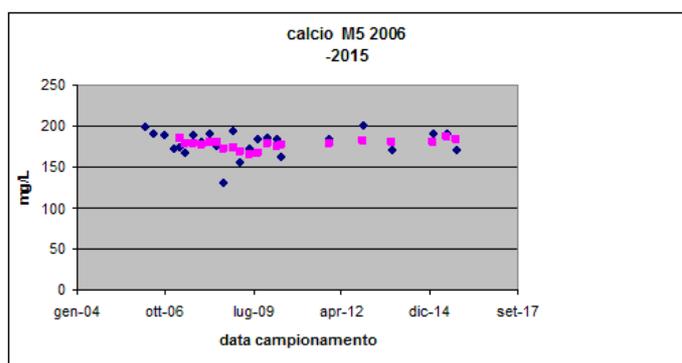
## Solfati

Il monitoraggio dal 2005 fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 27 dati. I dati sono distribuiti normalmente e presentano una variabilità bassa (CV 9%), il valore medio è 277 mg/L, la media mobile indica un valore di 301 mg/L. Il trend non è significativo. La Concentrazione Soglia di Contaminazione è di 250 mg/L. I solfati, principale parametro indicatore della presenza di gesso, risultavano presenti – in fase ante operam – in un intervallo compreso tra 220 e 343 mg/L, con una concentrazione media di 291 mg/L. La popolazione dei dati ante operam, confrontata con la popolazione dei dati ottenuti con il monitoraggio 2005-2015 mediante il test T, non presenta differenza significativa ( $P=0,1167$ ).



## Calcio

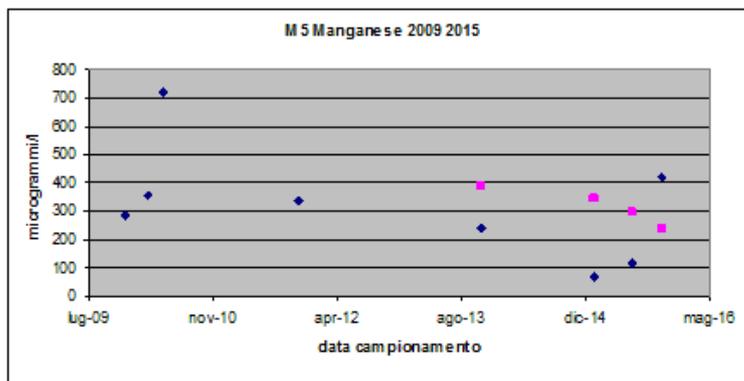
Il monitoraggio dal 2006 fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 24 dati. La distribuzione presenta 1 valore anomalo (agosto 2008 - 131 mg/L) che è stato escluso dall'elaborazione statistica. La popolazione risulta costituita da 23 dati, distribuiti normalmente con bassa variabilità (CV 6%), il valore medio è 181 mg/L, la media mobile indica un valore di 184 mg/L. Il trend non è significativo. Per questo parametro non è previsto alcun valore di Concentrazione Soglia di Contaminazione.



## Manganese

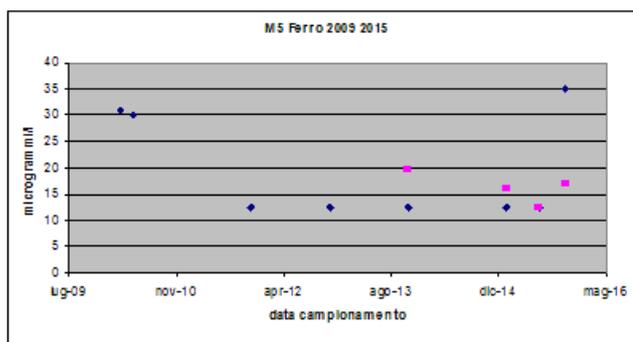
Come gli altri metalli, la concentrazione di questo elemento è influenzata dalla presenza di particolato in sospensione presente nel campione, per questo motivo un presupposto necessario per rendere una serie storica confrontabile risiede nel disporre di valori determinati su campioni filtrati. I dati di manganese su campioni filtrati sono disponibili dal 2009. Il monitoraggio fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 8 dati. Questi sono distribuiti normalmente pur presentando una variabilità

molto elevata (CV 63%), il valore medio è 319 µg/L, la media mobile (in fucsia nella figura) indica un valore di 237 µg/L. Il trend non risulta significativo. La Concentrazione Soglia di Contaminazione è 50 µg/L. Nella fase ante operam – il manganese risultava presente in un intervallo compreso tra 3 e 300 µg/L (escludendo un valore anomalo di 3280 µg/L) con una concentrazione media di 112 µg/L. A tal fine sono stati utilizzati i dati Huntsman P&A Italy. La popolazione dei dati ante operam, confrontata con la popolazione dei dati ottenuti con il monitoraggio mediante il test T, presenta differenza significativa (P=0,02959).



## Ferro

Come gli altri metalli, la concentrazione di questo elemento è influenzata dalla presenza di particolato in sospensione presente nel campione, per questo motivo un presupposto necessario per rendere una serie storica confrontabile risiede nel disporre di valori determinati su campioni filtrati. I dati di ferro su campioni filtrati sono disponibili dal 2010. Il monitoraggio fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 8 dati, escluso un valore anomalo. Cinque di questi risultano inferiori al limite di rilevabilità. Quindi l'elaborazione statistica non risulta attendibile. Il valore mediano è 12,5. Il trend non è significativo. La Concentrazione Soglia di Contaminazione è di 200 µg/L. Nella fase ante operam le acque del piezometro presentavano un intervallo di concentrazioni da 50 a 350 µg/L. La popolazione dei dati ante operam, confrontata con la popolazione dei dati ottenuti con il monitoraggio mediante il test T, presenta differenza significativa (P=0,03791).



## Altri parametri

I parametri arsenico, cadmio, cromo, mercurio, nichel, piombo, rame, zinco presentano concentrazioni inferiori alla rispettiva Concentrazione Soglia di Contaminazione.

## Considerazioni

I solfati (principale parametro indicatore del gesso) presentano concentrazioni superiori alla CSC così come le presentavano in fase ante operam, il loro trend non è significativo. Anche il calcio non presenta trend significativo. Il manganese presenta concentrazioni superiori alla CSC, come in fase ante operam. Per questo metallo le concentrazioni rilevate in fase di monitoraggio non presentano trend in aumento anche se risultano superiori alla fase ante operam. Da segnalare che il ferro, pur non presentando valori superiori alla CSC, presenta un comportamento opposto rispetto al manganese, ovvero in fase di monitoraggio presenta concentrazioni inferiori rispetto al periodo ante operam.

La sorgente Cava (punto M5) è alimentata da un acquifero profondo con caratteristiche diverse rispetto a quello monitorato dai punti T2 e T3. Dal modello idrogeologico e idrogeochimico,<sup>14</sup> nel paragrafo dedicato allo schema geologico dell'area Montioni-Suvereto, la sorgente Cava (M5), insieme alla sorgente della Baciocca e al piezometro P4, sono definite solfato calciche. Le acque sono solfate, come indicato nella suddetta relazione, poiché provengono dal serbatoio regionale ospitato nella Formazione del Calcare cavernoso. Le acque della Sorgente Cava ricevono un forte contributo dalla infiltrazione meteorica.

## 3. I RISULTATI DEL MONITORAGGIO DELLE ACQUE SUPERFICIALI. FOSSO DELLE ACQUE NERE – CONFRONTO TRA I RISULTATI DEL MONITORAGGIO DELLA STAZIONE DI MONTE M6 E DI VALLE M7

Il fosso dell'Acqua Nera scorre a est della zona in ripristino e su di esso sono stati individuati due punti di controllo delle acque superficiali, uno a monte (M6) e uno a valle (M7) dell'area di drenaggio delle acque superficiali che dilavano la zona soggetta a ripristino con i gessi.

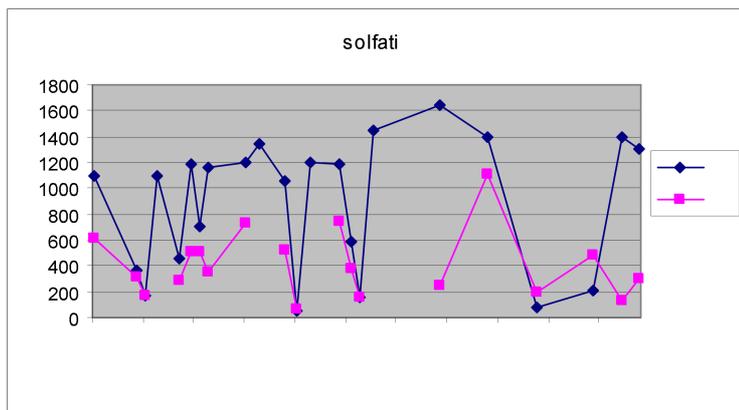
### Solfati

Stazione M6. Il monitoraggio dal 2005 fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 23 dati che non sono distribuiti normalmente e presentano un'alta variabilità (CV 58%), il valore mediano è 1102 mg/L, la media mobile indica un valore di 878 mg/L. Il trend non è significativo.

Stazione M7. Il monitoraggio dal 2005 fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 19 dati che non sono distribuiti normalmente e presentano un'alta variabilità (CV 63%), il valore mediano è 347 mg/L, la media mobile indica un valore di 442 mg/L. Il trend non è significativo.

Il confronto monte-valle indica che il parametro solfati presenta una concentrazione media a monte (linea blu) superiore rispetto a quella di valle (linea rossa). La differenza è statisticamente significativa (test t P = 0,00066). Un aspetto interessante è rappresentato nel grafico seguente dove è possibile confrontare i dati monte-valle appaiati per giorno di campionamento. Dal grafico è possibile evidenziare quanto sopra detto, oltre ad osservare una notevole variabilità del dato. Da notare inoltre che i solfati a valle risultano superiori rispetto al dato di monte soltanto nei due controlli a novembre 2013 e dicembre 2014, probabilmente in relazione alla fuoriuscita di acque dal sito in ripristino della ex-cava Speranzona.

14 Huntsman Tioxide. Egis System, Spin Off, Università di Siena. Gennaio 2016. Analisi fenomeno franoso versante sud. Allegato 6 Modello idrogeologico e idrogeochimico .

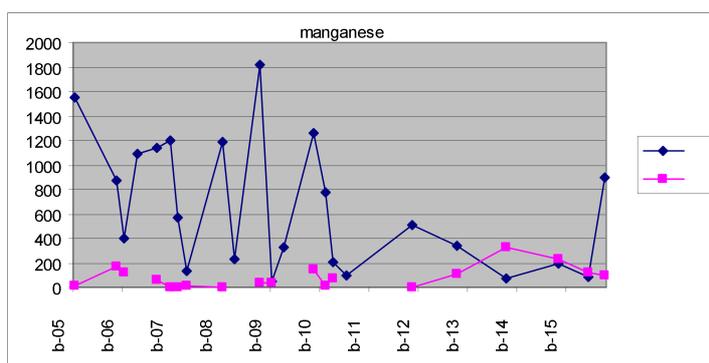


### Manganese

Stazione M6. Il monitoraggio dal 2005 fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 23 dati. Questi sono distribuiti normalmente pur presentando una variabilità molto elevata (CV 81%), il valore medio è 653 µg/L, la media mobile indica un valore di 321 µg/L. Il trend è in diminuzione.

Stazione M7. Il monitoraggio dal 2005 fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 19 dati che non sono distribuiti normalmente e presentano una variabilità molto alta (CV 107%), il valore mediano è 55 mg/L, la media mobile indica un valore di 177 mg/L. Il trend è in crescita.

Il confronto monte-valle indica che il parametro manganese presenta una concentrazione media a monte (linea blu) superiore rispetto a quella di valle (linea rossa). La differenza è statisticamente significativa (test t  $P = 3,87E-05$ ). Nel grafico seguente è rappresentato il confronto dei dati monte-valle appaiati per giorno di campionamento. Dal grafico è possibile evidenziare, oltre ad una notevole variabilità, che il manganese nella stazione di monte è risultato sempre superiore rispetto alla stazione di valle tranne che nei controlli di novembre 2013 e luglio 2015, probabilmente in relazione alla fuoriuscita di acque dal sito in ripristino della ex-cava Speranzona.

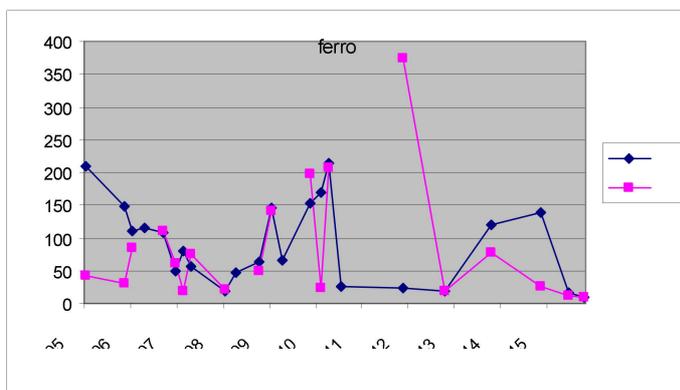


### Ferro

Stazione M6. Il monitoraggio dal 2005 fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 23 dati. La distribuzione è normale. Il valore medio è 134 µg/L. La variabilità dei dati è estremamente elevata (CV 145%). Il trend non è significativo.

Stazione M7. Il monitoraggio fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 19 dati. La distribuzione non è normale. Il valore mediano è 49 µg/L. La variabilità dei dati è estremamente elevata (CV 111%). Il trend non è significativo.

Il confronto monte-valle indica che il parametro ferro presenta una concentrazione media a monte (linea blu) superiore rispetto a quella di valle (linea rossa). La differenza non è statisticamente significativa (test t P = 0,720831). Nel grafico seguente è rappresentato il confronto dei dati monte-valle appaiati per giorno di campionamento.



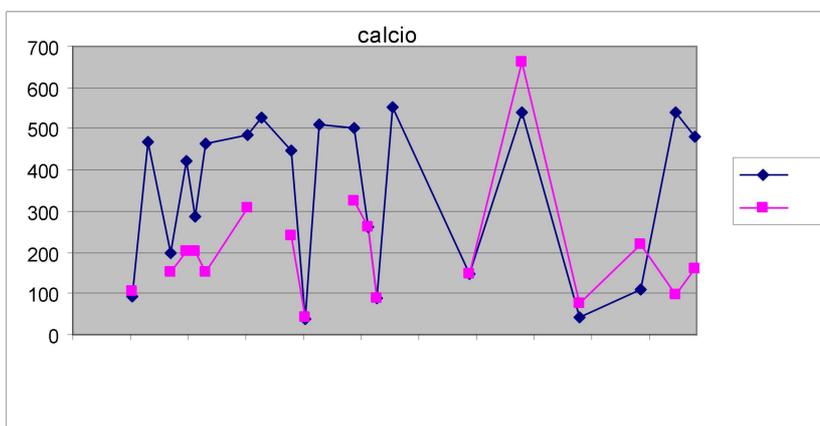
### Calcio

Il calcio è un elemento caratteristico del gesso, come i solfati. Per questo è stato effettuato anche un confronto delle concentrazioni rilevate di calcio nelle stazioni di monte e di valle.

Stazione M6. Il monitoraggio fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 23 dati. La distribuzione non è normale. Il valore mediano è 433 mg/L. La variabilità dei dati è elevata (CV 57%). Il trend non è significativo.

Stazione M7. Il monitoraggio fino a novembre 2015 consente di disporre di una popolazione costituita da 19 dati. La distribuzione non è normale. Il valore mediano è 177 mg/L. La variabilità dei dati è elevata (CV 72%). Il trend non è significativo.

Il confronto monte-valle indica che il parametro calcio presenta una concentrazione media a monte (linea blu) superiore rispetto a quella di valle (linea rossa). La differenza è statisticamente significativa (test t P = 0,016371). Nel grafico seguente è rappresentato il confronto dei dati monte-valle appaiati per giorno di campionamento. Dal grafico è possibile evidenziare, oltre ad una notevole variabilità, che il calcio nella stazione di monte è risultato sempre superiore rispetto alla stazione di valle tranne che nei controlli da novembre 2012 a dicembre 2014, probabilmente in relazione alla fuoriuscita di acque dal sito in ripristino della ex-cava Speranzona.



## Risultati monitoraggio delle sostanze pericolose ai sensi dell'allegato 1 alla parte III del D.Lgs. 152/06 e s.m.i.

I risultati ottenuti nell'ultimo anno di monitoraggio (2015) relativi alla determinazione delle sostanze pericolose ricercate nelle acque superficiali interne in base alla parte III del D.Lgs. 152/06 e s.m.i. sono riportati nella tabella seguente.

Tutte le sostanze pericolose determinate nella stazione di valle (potenzialmente soggetta all'influenza delle acque dilavanti i gessi) rispettano gli standard di qualità previsti per le acque superficiali. Nella stazione di monte unica sostanza presente in concentrazione superiore allo standard di qualità SQA-MA è il nichel.

<b>Risultati monitoraggio annuale metalli pericolosi nel fosso Acque nere - anno 2015</b>							
<b>Confronto con gli standard di qualità nella colonna d'acqua ai sensi del D.Lgs 152/06 allegato 1 della parte terza</b>							
	elemento	cadmio	mercurio	nichel	piombo	arsenico	cromo totale
	Unità di Misura	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
standard di riferimento	tab 1/A-SQA-MA (1) (2)	≤ 0,08 - 0,25 (3)		4	1,2		
standard di riferimento	tab 1/A-SQA-CMA (5)	0,45 - 1,5 (4)	0,07	34	14,0		
standard di riferimento	tab 1/B SQA-MA (6)					10	7
Acqua nera stazione a monte	valore rilevato	< 0,1	< 0,01	13	<1	2,3	<1
Acqua nera stazione a valle	valore rilevato	< 0,1	0,03	3,3	<1	<1	<1

(1) la Tab. 1/A esprime gli Standard di qualità nella colonna d'acqua per le sostanze dell'elenco di priorità

(2) SQA-MA Standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo (SQA-MA).

(3) valore limite in funzione della classe di durezza: 0,08 (Classe 1 e 2); 0,09 (Classe 3); 0,15 (Classe 4); 0,25 (Classe 5).

(4) valore limite in funzione della classe di durezza: 0,45 (Classe 1); 0,45 (Classe 2); 0,6 (Classe 3); 0,9 (Classe 4); 1,5 (Classe 5).

(5) SQA-CMA Standard di qualità ambientale espresso come concentrazione massima ammissibile (SQA-CMA).

(6) la tab 1/B esprime gli standard di qualità ambientale nella colonna d'acqua per alcune delle sostanze non appartenenti all'elenco di priorità

### Risultato del monitoraggio biologico del fosso delle Acque Nere

E' stato effettuato un campionamento di tipo biologico mediante macroinvertebrati con metodo IBE nel fosso in oggetto, a valle del punto di immissione delle acque che fuoriescono dall'ex cava, onde verificarne i potenziali effetti.

Avendo a disposizione i dati di un monitoraggio effettuato con la stessa metodologia nel 1991 (*"La qualità ambientale delle acque del fiume Pecora e del torrente Milia"*, Regione Toscana, USL n°25 – Val di Cornia, Servizio Multizonale di Prevenzione Ambientale, 1992), si è deciso di ripetere i campionamenti nello stesso punto di campionamento, in maniera tale da avere un confronto il più accurato possibile fra dati odierni e dati di 24 anni fa, quando non era ancora iniziato lo stoccaggio dei gessi rossi presso la cava sopra menzionata.

Il giorno 09/04/2015 sono stati effettuati sopralluogo e campionamento a monte del ponte della Strada Provinciale di Montioni, in periodo di morbida. Il fosso è apparso, al momento del sopralluogo, con acque limpide e senza alterazioni evidenti e riconducibili ai depositi del gesso utilizzato nella ex cava; esso è delimitato in destra idrografica da una zona boscosa e in sinistra da una stretta fascia riparia che lo separa dai coltivi e dalla strada provinciale. Successivamente, in data 15/06/2015, è stato effettuato il campionamento con il fosso in regime di magra. Anche in questa occasione non erano evidenti alterazioni riconducibili ai materiali fuoriusciti dall'attività di ripristino della ex cava.

Nella tabella seguente, sono riportati i risultati ottenuti con il monitoraggio biologico in periodo di morbida e di magra, confrontati con i risultati dell'analogo monitoraggio effettuato nel 1991.

Data campionamento	03/04/1991	21/06/1991	09/04/2015	15/06/2015
Valore IBE	11	10	10 / 11	10
Classe Qualità	I (prima)	I (prima)	I (prima)	I (prima)

I risultati ottenuti nei due campionamenti, seppur distanti molti anni, sono molto simili, sia in regime di morbida che di magra, ovvero relativi ad un “ambiente non alterato in modo sensibile”.

### Considerazioni

Il fosso delle Acque nere è il recapito finale del bacino idrografico che drena l'area oggetto di ripristino. Le principali sostanze caratteristiche dei gessi sono oggetto di monitoraggio in due stazioni ubicate nel fosso delle Acque Nere, una a monte e una a valle dell'immissione del suddetto bacino drenante. Per quanto riguarda solfati, calcio, ferro e manganese il monitoraggio decennale dimostra che la stazione a monte presenta concentrazioni medie superiori rispetto alla stazione di valle. Il confronto con i dati appaiati monte-valle per ogni controllo evidenzia, prima di tutto, una estrema variabilità dei valori ottenuti, sia a monte che a valle. A conferma dei valori medi anche i dati appaiati evidenziano che la maggior parte dei dati a monte risulta superiore rispetto a quelli determinati a valle. Per i parametri solfati, calcio e manganese, è possibile notare alcuni valori superiori a valle rispetto a monte nel periodo di fuoriuscita di acque non trattate dal fronte dei gessi in dissesto nel lato sud dell'opera di ripristino.

Nelle due stazioni di monte e di valle sono state anche ricercate le sostanze pericolose previste in allegato 1 alla parte III del D.Lgs. 152/06 e s.m.i. Nella stazione di valle gli standard di qualità sono rispettati per tutte le sostanze pericolose.

La qualità biologica del fosso Acqua Nera, a valle dell'immissione delle acque che provengono dall'area di ripristino con gessi, determinata nel 2015, indica un ambiente di qualità elevata e, soprattutto, che risulta essere invariata rispetto ad un'analoga determinazione eseguita nel 1991. Questo evidenzia che l'ambiente biologico del corpo idrico ricettore è rimasto invariato negli ultimi 24 anni.

### 4. CONCLUSIONI

Le concentrazioni dei principali parametri determinati nelle acque sotterranee monitorate sono state confrontate con le Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) e con i valori rilevati in fase ante-operam, sono stati inoltre valutati i trend. I risultati sono stati anche valutati rispetto alle caratteristiche idrogeologiche dell'area, così come descritte nei documenti richiamati in introduzione. Allo stato attuale il monitoraggio non presenta indicazioni tali da evidenziare un'influenza del gesso utilizzato nell'opera di recupero ambientale sulle acque sotterranee. Il piezometro T2 presenta un trend in aumento dei solfati da mantenere sotto controllo (la cui concentrazione media è comunque inferiore alla rispettiva CSC). Il monitoraggio delle acque superficiali non evidenzia alterazioni significative del corpo idrico ricettore.

Il Responsabile del Dipartimento

*Dott. Giancarlo Sbrilli (\*)*

(\*) Documento informatico sottoscritto con firma digitale ai sensi del D.Lgs 82/2005. L'originale informatico è stato predisposto e conservato presso ARPAT in conformità alle regole tecniche di cui all'art. 71 del D.Lgs 82/2005. Nella copia analogica la sottoscrizione con firma autografa è sostituita dall'indicazione a stampa del nominativo del soggetto responsabile secondo le disposizioni di cui all'art. 3 del D.Lgs 39/1993

Allegati	1	Cartografia punti di prelievo
----------	---	-------------------------------