



Recupero ambientale e morfologico della ex cava di quarzite
di Poggio Speranzona di Montioni (Comune di Follonica)
con gessi rossi della Venator Italy Srl di Scarlino.

Monitoraggio Ambientale
delle acque superficiali e profonde.
Anno 2017.

Dipartimento di Grosseto

Grosseto Maggio 2018

REPORT

ACQUA 

Indice

Premessa	pag. 2
Punti di Controllo	pag. 4
Risultati monitoraggio Acque superficiali 2017	pag. 6
Risultati monitoraggio Acque profonde 2017	pag. 10
Monitoraggio biologico del Fosso delle Acque Nere	pag. 20
Controllo qualità del gesso rosso destinato al recupero ambientale	pag. 21
Conclusioni	pag. 25

PREMESSA

Ripristino di Poggio Speranzona.

A seguito dello *”Accordo Volontario per il riutilizzo dei gessi rossi”*, siglato in data 24 febbraio 2004 e sottoscritto da Regione, Provincia di Grosseto, comuni di Follonica, Gavorrano, Massa Marittima, Montieri, Scarlino, Roccastrada, ARPAT, ASL 9, Tioxide Europe e le associazioni sindacali di categoria, la Provincia di Grosseto, con D.D n. 1064 del 19.05.2004, ha autorizzato la Soc. Follonica Cave e Miniere S.r.l. ad utilizzare, nelle operazioni di recupero morfologico e ambientale della ex cava di quarzite, ubicata in loc. Poggio Speranzona di Montioni, comune di Follonica, i gessi rossi provenienti dal ciclo di produzione del biossido di titanio dell’impianto della Società Tioxide Europe di Scarlino.

L’autorizzazione all’esecuzione del progetto, rilasciata il 07.07.2004 dal comune di Follonica con atto N° C/604/03, riportava la prescrizione di realizzare tre piezometri (T1, T2, T3) per il controllo delle acque profonde, allo scopo di monitorare la qualità delle acque di falda e prevenire l’eventuale interferenza delle acque derivate dal dilavamento dei gessi rossi.

Il comune di Follonica, con atto N° 261 del 23.03.05, ha poi volturato l’autorizzazione rilasciata a Soc. Follonica Cave e Miniere S.r.l., a favore del Comune di Scarlino- Gestione Complesso Agricolo Forestale Regionale “Bandite di Scarlino”.

Il nuovo gestore, nel 2005, ha stipulato una convenzione con la Soc. Tioxide Europe S.r.l. per la realizzazione del recupero ambientale e morfologico delle ex cave di Montioni, utilizzando i gessi rossi.

Allo scopo di monitorare gli effetti ambientali relativi al recupero morfologico della ex cava di quarzite di Poggio Speranzona di Montioni, ARPAT e la società Tioxide hanno stipulato, in data 6 giugno 2006, una convenzione che si è conclusa nel 2010, a seguito della nuova legge regionale che disciplina le attività dell’Agenzia.

Valutato che l'idrogeologia dell'area è molto complessa, infatti l'acquifero di Montioni si presenta come un acquifero di tipo fratturato con circolazione profonda di tipo geotermico, e che le caratteristiche chimiche delle acque monitorate non sono uniformi, ma si presentano diverse a seconda della zona dove è ubicato il punto di controllo,

tenuto conto il documento BREF (BAT Reference Document) “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 dette attività,

è stata effettuata, nel corso degli anni, un'elaborazione statistica pluriennale circa i risultati relativi al monitoraggio nelle acque sotterranee e superficiali di calcio e solfati, principali parametri traccianti del gesso, nonché di altri due elementi che possono essere ceduti dal gesso, anche se in concentrazioni minori: ferro e manganese.

I risultati delle attività di monitoraggio svolte da ARPAT in base al regime convenzionale e gli esiti dell'elaborazione statistica di cui sopra, sono stati sistematicamente trasmessi agli Enti competenti.

Con Delibera della Giunta Regionale Toscana n. 524 del 7 aprile 2015, è stato approvato un nuovo Accordo volontario per riutilizzo dei gessi provenienti dal ciclo di produzione del biossido di titanio dell'impianto della Società Tioxide Europe di Scarlino, stilato tra la Regione Toscana, i Comuni di Follonica, Scarlino e Gavorrano, la Soc. Tioxide e le organizzazioni sindacali di categoria.

L'autorizzazione relativa, ai sensi dell'art. 208 dell'art. 298 bis del D.Lgs. 152/2006, è stata rilasciata dalla Regione Toscana a SEPIN Srl con Determina Dirigenziale n. 2835 del 14/03/2017.

La suddetta autorizzazione, in merito alle caratteristiche che devono possedere i gessi rossi per essere utilizzati per il recupero ambientale della ex cava, prescrive:

- il rispetto della colonna A, tabella 1, allegato 5 alla parte IV del D.Lgs. 152/2006 sul materiale "tal quale" esclusi i parametri vanadio e cromo, purché al test di cessione risultino rispettati i limiti di concentrazione nell'eluato previsti dall'allegato 3 del DM Ambiente del 05/02/1998;
- il rispetto del test di cessione dell'allegato 3 del DM 05/02/14998 tranne che per il parametro cloruri, escluso ai sensi dell'art. 298 bis., comma 6 ter, del D.Lgs. 152/2006.

Anche nel nuovo Accordo Volontario è previsto che il gestore metta in atto un adeguato sistema di monitoraggio ambientale del sito in cui sono collocati i gessi rossi, da verificare da parte di ARPAT con due monitoraggi all'anno.

Conformemente quanto stabilito nell'accordo di programma, ARPAT nel 2017 ha effettuato due controlli presso il sito di Poggio Speranzona, in data 10 maggio e in data 05 dicembre. E' stato inoltre analizzato il gesso rosso campionato presso lo stabilimento di produzione ed effettuato il monitoraggio biologico del fosso dell'Acqua Nera.

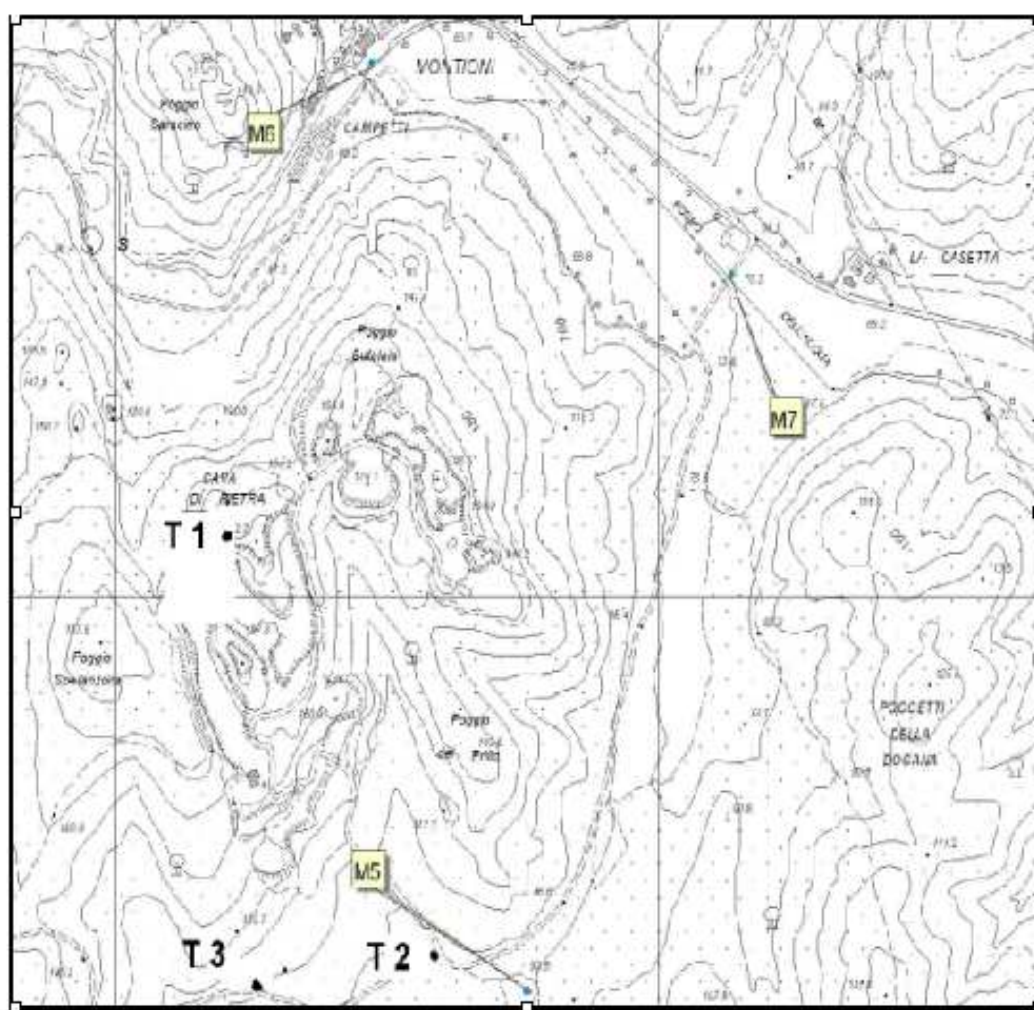
Nella presente relazione sono riportati i risultati del monitoraggio ARPAT delle acque sotterranee e superficiali condotto nel 2017, relativo a calcio e solfati (principali parametri traccianti del gesso), a ferro e manganese, e ad altri metalli quali arsenico, cadmio, cromo, mercurio, nichel, piombo,

rame, zinco, nonché degli altri controlli effettuati. Per le acque sotterranee, i risultati del monitoraggio sono stati confrontati con le CSC di cui alla tabella 2 , allegato 5 alla parte IV del D,Lgs. 152/06 e con le concentrazioni rilevate nel monitoraggio ante-operam (anno 2005).

E' altresì riportato l'aggiornamento al 2017 dell'elaborazione statistica pluriennale relativa ai parametri calcio, solfati, ferro e manganese nei punti di controllo monitorati.

PUNTI DI CONTROLLO

I punti di controllo delle acque sotterranee e superficiali, volti a valutare l'eventuale influenza derivante dal deposito dei gessi rossi, sono indicati nella planimetria seguente.



Acque superficiali.

Le acque superficiali sono monitorate lungo il fosso dell'Acqua Nera, che scorre a est della zona ex cava di quarzite di Poggio Speranzona. I punti M 6 e M 7, elencati in tabella seguente, sono posti

rispettivamente a monte e a valle dell'area di utilizzo e stoccaggio dei gessi rossi. La loro individuazione è stata ritenuta consona a valutare l'eventuale apporto inquinante da parte delle acque di dilavamento provenienti dalla zona di ripristino e stoccaggio.

Punti di campionamento acque superficiali località Montioni.

Tipologia acque	Sigla	Denominazione	Coordinate Gauss-Boaga	
Acqua Superficiali	M 6	Fosso <i>Acqua Nera</i> a monte discarica	1643462	4763788
Acqua Superficiali	M 7	Fosso <i>Acqua Nera</i> a valle discarica	1644821	4763091

Acque sotterranee.

Le acque sotterranee sono monitorate campionando una sorgente, posta a valle della cava di Poggio Speranzona (sorgente Cava M5), e tre piezometri denominati T1, T 2 e T3. La collocazione dei tre piezometri fu concordata nel 2005 con la Soc. Follonica Cave e Miniere, che gestiva le discariche di Poggio Bufalaia e di Poggio Speranzona, in base alla relazione "*Allestimento dei tre piezometri punto bianco delle acque rinvenute*" dello Studio tecnico "Geologia e arte mineraria" del Dr. Stefano Bianchi. Dei tre piezometri, soltanto due (T2 e T3) sono sempre stati produttivi, mentre il terzo (T1) è sempre stato trovato in secca.

Punti di campionamento acque profonde località Montioni.

Sigla	Denominazione	Profondità mt	Livello acquifero	Coordinate Gauss-Boaga	
M5	Sorgente a sud di Poggio Perillo (sorgente Cava)	91	presente al p.c	1643757	4762406
T 2	Piezometro 2	34	32,0 m	1643582	4762479
T 3	Piezometro 3	48	38,0 m	1643255	4762423

Per questi piezometri, al momento della loro perforazione, furono effettuate delle analisi per la determinazione dei valori iniziali ante operan (Giugno – Dicembre 2005), prima del ripristino ambientale con i gessi rossi. I dati sono riportati nella seguente tabella e mostrano valori di concentrazione superiori alla Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC) per i parametri Ferro e Manganese.

Parametri mg/l	Piezometro T2 RDP n. 2823 del 06/06/05 RDP n. 6402 del 20/12/05	Piezometro T3 RDP n. 2824 del 06/06/05 RDP n. 6403 del 20/12/05	CSC µg/l
Ferro	2.821-175	553-376	50
Manganese	835-377	1397-1488	200

RISULTATI MONITORAGGIO ACQUE SUPERFICIALI anno 2017

Acque superficiali punto M 6 (ex terme granducali o fonte Baciocca).

Il punto M 6 è posto a monte dell'impluvio che raccoglie le acque superficiali che drenano le aree interessate dallo stoccaggio e utilizzo dei gessi rossi. E' posto all'origine del fosso dell'Acqua Nera.

Acque superficiali punto M 7, fosso dell'Acqua Nera.

Il punto M7 è posto a valle dell'impluvio che raccoglie le acque superficiali che drenano le aree interessate dallo stoccaggio ed utilizzo dei gessi rossi. E' ubicato lungo l'asta del fosso dell'Acqua Nera, all'altezza del Km 10 della SP 19.

Nella tabella seguente si confrontano i risultati analitici relativi ai punti M6 e M7, ottenuti nell'anno 2017, per i parametri maggiormente significativi.

Data		M6 - maggio 2017	M6 - dicembre 2017	M7 - maggio 2017	M7 - dicembre 2017
<i>n. prot.</i>		<i>1606</i>	<i>4840</i>	<i>1608</i>	<i>4849</i>
pH	Unità pH	7,8	7,9	6,8	7,3
Solfati	mg/L	1400	1600	360	580
Calcio	mg/L	540	560	190	290
Ferro	µg/L	<20	<20	<20	1400
Manganese	µg/L	110	310	44	870
Vanadio	µg/L	<5	<5	<5	<5
Titanio	µg/L	<1	1,7	<1	<1

Valutazione statistica dati dei parametri indicatori delle acque superficiali periodo 2005-2017

Solfati

Stazione M6. Il monitoraggio dal 2005 fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 26 dati, che non sono distribuiti normalmente e che presentano un'alta variabilità (CV 54%); il valore mediano è 1174 mg/L, la media mobile indica un valore di 950 mg/L. Il trend non è significativo.

Stazione M7. Il monitoraggio dal 2005 fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 22 dati, che non sono distribuiti normalmente e che presentano un'alta variabilità (CV 58%); il valore mediano è 369 mg/L, la media mobile indica un valore di 419 mg/L. Il trend non è significativo.

Il confronto monte-valle indica che il parametro solfati presenta una concentrazione media a monte superiore rispetto a quella di valle. La differenza è statisticamente significativa (test t P = 0,00002).

Manganese

Stazione M6

Il monitoraggio dal 2005 fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 26 dati. Questi sono distribuiti non normalmente presentando una variabilità molto elevata (CV 88%); il valore mediano è 371 µg/L, la media mobile indica un valore di 596 µg/L.

Il trend risulta in diminuzione.

Stazione M7

Il monitoraggio dal 2005 fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 21, dati che non sono distribuiti normalmente e presentano un dato anomalo, riscontrato a dicembre 2017, non valutato per la statistica. I dati presentano una variabilità molto alta (CV161%); il valore mediano è 55 mg/L, la media mobile indica un valore di 119 mg/L.

Il trend è assente.

Il confronto monte-valle indica che il parametro manganese presenta una concentrazione media a monte superiore rispetto a quella di valle . La differenza è statisticamente significativa (test t P = 0,0003).

Ferro

Stazione M6.

Il monitoraggio dal 2005 fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 26 dati, che non sono distribuiti normalmente. Il valore mediano è 65 µg/L. La variabilità dei dati è elevata (CV 78%).

Il trend è significativo in diminuzione.

Stazione M7.

Il monitoraggio 2005 fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 21 dati. La distribuzione non è normale e presenta un dato anomalo riscontrato a dicembre 2017, non valutato per la statistica. Il valore mediano è 49 µg/L, la variabilità dei dati è estremamente elevata (CV 211%).

Il trend è non significativo.

Il confronto monte-valle indica che per il parametro ferro la differenza non è statisticamente significativa (test t P = 0,3286).

Calcio.

Il calcio, come i solfati, è un elemento caratteristico del gesso, per questo motivo è particolarmente importante il confronto delle concentrazioni rilevate nelle stazioni di monte e di valle.

Stazione M6.

Il monitoraggio 2005 fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 24 dati. La distribuzione non è normale. Il valore mediano è 466 mg/L. La variabilità dei dati è elevata (CV 57%).

Il trend non è significativo.

Stazione M7

Il monitoraggio 2005 fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 20 dati. La distribuzione non è normale. Il valore mediano è 196 mg/L. La variabilità dei dati è elevata (CV 64%).

Il trend non è significativo.

Il confronto monte-valle indica che il parametro calcio presenta una concentrazione media a monte superiore rispetto a quella di valle. La differenza è statisticamente significativa (test t P = 0,0003).

Sintesi andamenti statistici 2005-2017 punto M 6.

Sono stati elaborati statisticamente i dati raccolti nel periodo 2005-2017 per i parametri pH, Manganese, Ferro e Solfati, riscontrando l'andamento riportato di seguito.

Dati 2005-2017							
M6	Distribuzione normale	R quadro	R calcolato	Numero campioni	R tabella	Trend	scheda n°
pH	No	0.0638	0,2525	26	0.3882	Assente	1
Solfati	No	0.0885	0.2974	26	0.3882	Assente	2
Ferro	No	0.1612	0.4014	26	0.3882	Trend in diminuzione.	3
Manganese	No	0.2564	0.5063	26	0.3882	Trend in diminuzione.	4
Calcio	No	0,0429	0,2071	24	0,4044	Assente	5

L'elaborazione statistica è stata effettuata con la statistica parametrica, più precisamente mediante il calcolo del coefficiente di correlazione “r”, come riportato nelle schede allegate.

Sintesi andamenti statistici 2005-2017 punto M 7.

Sono stati elaborati statisticamente i dati raccolti negli anni 2005/2017 per i parametri pH, Manganese, Ferro e Solfati, riscontrando l'andamento riportato di seguito.

Dati 2005-2017							
M6	Distribuzione normale	R quadro	R calcolato	Numero campioni	R tabella	Trend	scheda n°
pH	Si	0.0833	0.2886	22	0.4227	Assente	6
Solfati	No	0.00009	0.003	22	0.4227	Assente	7
Ferro	No	0,0078	0.0883	20	0.4438	Assente	8
Manganese	No	0.1513	0.3889	20	0.4438	Assente	9
Calcio	No	0,0002	0,1104	20	0,4438	Assente	10

L'elaborazione statistica è stata effettuata con la statistica parametrica, più precisamente mediante il calcolo del coefficiente di correlazione “r”, come riportato nelle schede allegate.

Confronto statistico tra i dati 2005-2017 dei parametri indicatori dei punti M 6 e M 7.

Parametri indicatori	Media valore punto M6 (monte)	Media valore punto M7 (valle)	p (livello di significatività)	Significatività
Solfati mg/l	1174	369	0.0002	significativo
Ferro µg/l	65	49	0.3286	non significativo
Manganese µg/l	371	55	0,00003	significativo
Calcio mg/l	466	196	0,0003	significativo

Il confronto tra i valori misurati ai punti M 6 e M 7, nel periodo 2005/2017, è stato affrontato con il test parametrico T Student che considera come differenza, tra le medie, significativa quando p è inferiore a 0,05.

La tabella seguente mostra che per il ferro non vi è differenza statisticamente significativa tra M 6 e M7. La differenza risulta invece statisticamente significativa per i parametri Solfati, Calcio e Manganese, con valori medi più elevati a monte (punto M 6) rispetto a valle (punto M 7) del fosso dell'Acqua Nera.

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 (2017) 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.

Risultato monitoraggio annuale metalli pericolosi nel fosso delle acque nere -anno 2017

Confronto con gli standard di qualità nella colonna d'acqua ai sensi del Dd.lgs 152/06 allegato 1 della parte terza.

	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	tab1/a-sqa-ma (1)(2)	<= 0,08-0,25 (3)		4	1,2	2,3	
standard di riferimento	tab1/a-sqa-cma (5)	0,45-1,5(4)	0,07	34	14	14	7
standard di riferimento	tab1/b-sqa-ma (6)						
acqua nera stazione a monte (m6)	valore rilevato 10/5/17	<0,1	0,029	<1	<1	1,7	<1
acqua nera stazione a monte (m6)	valore rilevato 05/12/17	<0,1	0,018	1,1	<1	1,6	<1
acqua nera stazione a valle (m7)	valore rilevato 10/5/17	<0,1	<0,01	<1	<1	<1	<1
acqua nera stazione a valle (m7)	valore rilevato 05/12/17	<0,1	0,018	<1	<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

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.

RISULTATI MONITORAGGIO ACQUE PROFONDE anno 2017

Considerazioni preliminari per Ferro e Manganese nelle acque profonde.

I dati storici delle concentrazioni dei metalli ferro e manganese, derivanti da analisi effettuate sui campioni tal quali, sono caratterizzati da un'elevata variabilità. Questa variabilità è legata alla presenza di questi elementi anche nel particolato in sospensione. Negli anni 2010-2011, per valutare l'interferenza del particolato, le analisi sono state effettuate sia sul campione filtrato che tal quale. Nel punto T2, il ferro, nel campione tal quale, può raggiungere concentrazioni superiori anche di 3 ordini di grandezza rispetto alla componente disciolta, per il manganese la componente disciolta rappresenta una frazione rilevante rispetto al contenuto totale.

Nel punto T3, per il ferro, la componente disciolta rappresenta frazione rilevante dell'elemento, mentre per il manganese non si osservano sostanziali variazioni di concentrazione.

Per il punto M5 la componente disciolta, sia per il ferro sia per il manganese, rappresenta una frazione significativa, ma non rilevante, rispetto al contenuto totale.

Dal 2011, infine, è stato effettuato solo il controllo nella matrice filtrata, che non contiene la fase particolata, in conformità alle indicazioni del D.Lgs n° 30/09 allegato 3 parte A 2 nota tabella 3, relative alla determinazione dei metalli nelle acque sotterranee.

Dati 2017 acque profonde con confronto ai valori di CSC

	CSC	udm	M5	M5	T2	T2	T3	T3
Data			05/17	12/17	05/17	12/17	05/17	12/17
Solfati	250	mg/L	310	260	79	43	14	15
Calcio	-	mg/L	180	180	56	49	21	20
Arsenico	10	µg/L	4,3	3,9	1,4	1,3	2	2,3
Berillio	4	µg/L	<0,1	<0,1	0,3	0,2	<0,1	<0,1
Cadmio	5	µg/L	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cobalto	50	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Cromo totale	50	µg/L	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ferro	200	µg/L	<20	<20	410	160	<20	<20
Manganese	50	µg/L	140	50	620	580	10	19
Mercurio	1	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,1	nd	<0,1
Nichel	20	µg/L	<1	<1	3	4	1,1	1,3
Piombo	10	µg/L	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Rame	1000	µg/L	<5	<5	<5	<5	<5	<5

Sorgente Cava, a sud Poggio Perillo (punto M 5)

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

Controllo 2017

Nel controllo effettuato a maggio 2017 è stato osservato il superamento della Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC = 50 µg/L) per il parametro Manganese, con una concentrazione di 140 µg/l. I parametri Arsenico, Cadmio, Cromo, Mercurio, Nichel, Piombo, Rame, Zinco sono risultati inferiori alle rispettive CSC.

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 100 m, 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.

Controllo 2017

Nel controllo effettuato nel maggio 2017 è stato osservato il superamento della Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC = 200 µg/L) per il parametro Ferro, con un valore riscontrato di 410 µg/L). Il Manganese è risultato superiore alla CSC in entrambi i controlli, di maggio e di dicembre 2017 (rispettivamente, 620 µg/l e 580 µg/l)

I parametri Arsenico, Cadmio, Cromo, Mercurio, Nichel, Piombo, Rame, Zinco sono risultati inferiori alle rispettive CSC.

Piezometro T3

Il piezometro T3 è posto a valle dell'area sud soggetta a recupero, dista circa 300 m dal piezometro T2.

E' stato realizzato nel settembre 2004, con distruzione del nucleo, senza quindi la possibilità di ricostruire l'esatta stratigrafia dei terreni attraversati.

E' 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.

Controllo 2017

Nel controllo effettuato nel 2017 non è stato osservato il superamento delle CSC per nessun parametro.

Sintesi valutazione statistica andamenti 2005-2017 acque profonde

Le analisi effettuate sulle acque profonde del punto M5 Sorgente a sud Poggio Perillo, Piezometro T2 e Piezometro T3, contigui all'area di stoccaggio dei gessi rossi nel ripristino ambientale di Poggio Speranzona, sono state valutate statisticamente, con i dati raccolti dal 2005 al 2017.

Piezometro T2

Solfati

Il monitoraggio dal 2005 fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 32 dati. I dati non sono distribuiti normalmente e presentano una variabilità molto elevata (CV 74%); il valore mediano è 43 mg/L.

Il trend è in crescita.

I solfati, principale parametro indicatore, insieme al calcio, della presenza di gesso, risultavano presenti – in fase ante operam – in concentrazioni da 26 a 68 mg/L.

Calcio

Il monitoraggio dal 2005 fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 31 dati. I dati non sono distribuiti normalmente e presentano una variabilità contenuta (CV 30%), il valore mediano è 57 mg/L.

Il trend non è significativo.

Il calcio, principale parametro indicatore, insieme ai solfati, della presenza di gesso, risultava presente – in fase ante operam – in concentrazioni da 39 a 64 mg/L.

Manganese

Come per 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 2011.

Il monitoraggio fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 11 dati.

Questi sono distribuiti normalmente pur presentando una variabilità medio-bassa (CV 42%).

Il valore medio è 526 µg/L. Il valore mediano è di 580 µg/L.

Il trend non è significativo.

Nella fase ante operam le acque del piezometro presentavano concentrazioni di Manganese di 377 - 1100 µg/L.

Ferro

Come per 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 2009.

Il monitoraggio fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 14 dati.

Questi sono distribuiti normalmente pur presentando una variabilità molto elevata (CV 101%), il valore medio è 658 µg/L, il valore mediano è di 495 µg/L.

Il trend non è significativo.

Nella fase ante operam le acque del piezometro presentavano concentrazioni di ferro di 9- 2821 µg/L.

Piezometro T3.

Solfati

Il monitoraggio dal 2005 fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 32 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.

I solfati, parametro indicatore, insieme al calcio, della presenza di gesso, risultavano presenti - in fase ante operam – in concentrazioni di 14 - 36 mg/L.

Calcio

Il monitoraggio dal 2005 fino al 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 29 dati. La distribuzione presenta 2 valori anomali (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 29 dati, con bassa variabilità (CV 35%), il valore medio è 21 mg/L.

Il trend non è significativo.

Il calcio, principale parametro indicatore, insieme ai solfati, della presenza di gesso, risultava presente – in fase ante operam, in concentrazioni di 22 - 56 mg/L.

Manganese

Come per 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 dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 14 dati. Questi sono distribuiti non normalmente e presentano una variabilità molto elevata (CV 82%), il valore mediano è 13,5 µg/L.

Il trend non è significativo.

Nella fase ante operam le acque del piezometro presentavano concentrazioni di manganese di 1080 - 1488 µg/L.

Ferro

Valgono le considerazioni già espresse riguardo l'influenza esercitata dal particolato in sospensione e la necessità di effettuare le analisi sui campioni filtrati.

I dati di ferro su campioni filtrati sono disponibili dal 2009.

Il monitoraggio fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 14 dati. Questi non sono distribuiti normalmente e presentano una variabilità molto elevata (CV 129%), il valore mediano è 12,5 µg/L.

Il trend non è significativo.

Nella fase ante operam le acque del piezometro presentavano concentrazioni di ferro di 200 - 553 µg/L.

Sorgente Cava - punto M5.

Solfati

Il monitoraggio dal 2005 fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 31 dati. I dati sono distribuiti normalmente e presentano una variabilità bassa (CV 9%), il valore mediano è 276 mg/L.

Il trend non è significativo.

I solfati, principale parametro indicatore, insieme al calcio, della presenza di gesso, risultavano presenti – in fase ante operam in concentrazioni di 220 - 343 mg/L.

La popolazione dei dati ante operam, confrontata con la popolazione dei dati ottenuti con il monitoraggio 2005-2017, mediante il test T, non presenta differenza significativa (P=0,6205).

Calcio

Il monitoraggio fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 28 dati. La distribuzione presenta un valore anomalo (agosto 2008 - 131 mg/L) che è stato escluso dall'elaborazione statistica. La popolazione risulta costituita da 28 dati, con bassa variabilità (CV 8%), il valore medio è 181 mg/L.

Il trend non è significativo.

Manganese

Valgono le considerazioni già espresse riguardo l'influenza esercitata dal particolato in sospensione e la necessità di effettuare le analisi sui campioni filtrati.

I dati di manganese, su campioni filtrati, sono disponibili dal 2009.

Il monitoraggio, fino a dicembre 2017, consente di disporre di una popolazione costituita da 12 dati. Questi sono distribuiti normalmente pur presentando una variabilità molto elevata (CV 71%), il valore medio è 215 µg/L.

Il trend è in diminuzione.

Nella fase ante operam – il manganese risultava presente a concentrazioni di 3 - 300 µg/L (escludendo un valore anomalo di 3280 µg/L).

La popolazione dei dati ante operam, confrontata con la popolazione dei dati ottenuti con il successivo monitoraggio, mediante il test T, presenta differenza non significativa ($P=0,5197$).

Ferro

Valgono le considerazioni già espresse riguardo l'influenza esercitata dal particolato in sospensione e la necessità di effettuare le analisi sui campioni filtrati.

I dati di ferro su campioni filtrati sono disponibili dal 2010.

Il monitoraggio fino a dicembre 2017 consente di disporre di una popolazione costituita da 12 dati, escluso un valore anomalo. Cinque di questi risultano inferiori al limite di rivelabilità, quindi l'elaborazione statistica non risulta attendibile.

Il trend non è significativo.

Nella fase ante operam le acque presentavano concentrazioni di ferro di 50 - 350 $\mu\text{g/L}$.

La popolazione dei dati ante operam, confrontata con la popolazione dei dati ottenuti con il successivo monitoraggio, mediante il test T, presenta differenza significativa ($P=0,00024$).

Altri parametri.

I parametri Arsenico, Cadmio, Cromo, Mercurio, Nichel, Piombo, Rame, Zinco sono risultati inferiori alle rispettive CSC.

Sintesi andamenti statistici monitoraggi acque profonde .

I parametri valutati sono quelli ritenuti possibili indicatori per la presenza di gessi rossi e precisamente pH, Solfati, Calcio, Manganese, Ferro.

Nelle tabelle seguenti sono riportati sinteticamente i risultati ottenuti mediante statistica parametrica con determinazione del coefficiente "r" di correlazione.

Per i parametri ferro e manganese, come evidenziato in premessa, l'andamento è stato elaborato statisticamente con i dati del periodo 2009-2017, considerando le concentrazioni determinate sul campione filtrato.

Sorgente a sud Poggio Perillo (punto M 5).

Dati 2005-2017							
M5	Distribuzione normale	R quadro	R calcolato	Numero campioni	R tabella	Trend	scheda n°
pH.	No	0.00045	0.06782	32	0.3494	Assente	11
Solfati	Si	0,0932	03052	32	0.3494	Assente	12
Calcio	No	0,0014	0,0374	28	0,3739	Assente	13
Dati 2009-2017							
Manganese	No	0.04557	0,6750	12	0,5760	diminuzione	14
Ferro	No	0,2854	0,5342	12	0,5529	Assente	15

Piezometro T2.

Dati 2005-2017							
T2	Distribuzione normale	R quadro	R calcolato	Numero campioni	R tabella	Trend	scheda n°
pH.	No	0,0168	0,1261	32	0,3494	Assente	16
Solfati	No	0,1907	0,4366	32	0,3494	Aumento	17
Calcio	No	0,0016	0,04	32	0,355	assente	18
Dati 2009-2017							
Manganese	Si	0,0684	0,2615	11	0,6021	Assente	19
Ferro	Si	0,0023	0,4795	14	0,5324	Assente	20

Piezometro T3

Dati 2005-2017							
T3	Distribuzione normale	R quadro	R calcolato	Numero campioni	R tabella	Trend	scheda n°
pH.	No	0,026	0,1612	31	0,3550	Assente	21
Solfati	No	0,0232	0,1531	32	0,3494	Assente	22
Calcio	No	0,0991	0,3148	29	0,3673	Assente	23
Dati 2009-2017							
Manganese	No	0,0557	0,2360	14	0,5324	Assente	24
Ferro	No	0,0324	0,18	14	0,5324	Assente	25

Considerazioni

Sorgente a sud di Poggio Perillo (M5)

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, contenuto in un elaborato presentato dalla Soc. Huntsman Tioxide¹ 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.

I dati raccolti nell'anno 2017 mostrano il superamento delle CSC per i parametri Solfati e Manganese. I dati ottenuti confermano, per questi due parametri, quanto era già emerso dai risultati storici del monitoraggio, ovvero il superamento sistematico delle CSC sin dal 2005, prima dell'avvio del ripristino della cava Speranzona.

Per il manganese, le concentrazioni determinate nei monitoraggi presentano trend in diminuzione e risultano all'interno del range della fase ante operam.

Anche per il ferro, che non presenta valori superiori alla CSC, dal monitoraggio risultano concentrazioni inferiori rispetto al periodo ante operam.

Piezometro T2

Le caratteristiche chimiche delle acque del piezometro T2 sono molto variabili, molto più degli altri punti di controllo, come evidenziato nel già citato modello idrogeologico e idrogeochimico 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.

I dati raccolti nell'anno 2017 mostrano il superamento delle CSC per manganese e per il ferro (per questo secondo elemento, solamente nel controllo di maggio). I dati ottenuti confermano, per il manganese, quanto era già emerso dai risultati storici del monitoraggio, ovvero il superamento sistematico delle CSC sin dal 2005, cioè in fase ante operam, prima dell'avvio del ripristino della cava Speranzona.

I dati storici delle concentrazioni di ferro e manganese sono caratterizzati da un'elevata variabilità, legata alla presenza di questi elementi anche nel particolato in sospensione. Questa caratteristica ha

¹ *Egis System, Spin Off Università di Siena (gennaio 2016). Analisi fenomeno franoso versante sud. Allegato 6 Modello idrogeologico e idrogeochimico*

determinato la valutazione attendibile dell'andamento nel tempo (trend) con campioni filtrati prelevati dal 2009.

Per il parametro solfati, dalla trattazione statistica è risultato un trend in aumento, mentre per il calcio è risultata un'assenza di trend. Questi due andamenti non concordanti, riguardanti i due principali parametri indicatori del gesso, ed il fatto che le concentrazioni di solfati rimangono a livelli paragonabili a quelle iniziali, oltre che molto lontane dalle CSC, inducono a ritenere ad oggi poco probabile il legame con la presenza dei gessi rossi. Questi aspetti risultano comunque meritevoli di attenzione e di adeguata rivalutazione alla luce dei prossimi monitoraggi

Piezometro T3

I dati raccolti nell'anno 2017 non mostrano alcun superamento delle CSC per i parametri significativi determinati.

Le serie storiche di dati per questo punto di controllo mostrano frequenti, ma non sistematici, superamenti delle CSC per i parametri ferro, manganese e piombo. Per il ferro e manganese vale quanto già riportato per il piezometro T2. Per i solfati ed il calcio, principali traccianti del gesso, i livelli di concentrazione determinati e l'assenza di trend statisticamente significativi rappresentano indicazioni importanti che portano ad escludere, ad oggi, un'influenza dei gessi rossi sulle acque captate da questo piezometro. Il piombo non rappresenta un elemento tracciante del gesso rosso.

Acque superficiali fosso dell'Acqua nera. Punti M6 e M7

Dal confronto dei dati tra i punti M6 e M7 non risultano differenze significative per il parametro Ferro, mentre vi sono differenze significative per Solfati e Manganese, i cui valori medi sono più elevati a monte (punto M 6) rispetto a valle (punto M 7).

L'elaborazione statistica dei dati dal 2005 al 2017 per M6 mostra un trend in diminuzione per parametro ferro e manganese, mentre per solfati e calcio assenza di trend .

Per M7, si osserva un trend non significativo per i principali parametri indicatori come ferro, manganese, calcio e solfati.

MONITORAGGIO BIOLOGICO DEL FOSSO DELLE ACQUE NERE

Sono stati effettuati due campionamenti di tipo biologico mediante macroinvertebrati con metodo IBE, nel fosso dell'Acqua Nera, a valle dei punti di controllo M6 e M7, in corrispondenza del punto già utilizzato nel 1991 (rif. *“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), allo scopo di avere un confronto con lo storico.

E' da evidenziare che nel 2017, anno risultato estremamente siccitoso, non si è potuto procedere ai campionamenti per il perdurare dello stato di secca del Fosso dell'Acqua Nera. Detti campionamenti sono stati eseguiti all'inizio del 2018, il primo in data 22/01/2018, anche se con scarsa presenza di acqua in alveo, il secondo nel mese di marzo.

Questo persistere della secca nel fosso dell'Acqua Nera ha influenzato i valori di IBE riscontrati nel campionamento di gennaio 2018, riscontrando un valore calcolato di 8, seconda classe di qualità “ambiente con moderati sintomi di alterazione”. In tale data la comunità dei macroinvertebrati è risultata assai semplificata, se riferita ai precedenti monitoraggi.

Per confermare l'influenza della stagione siccitosa sulla qualità delle acque riscontrata nel controllo del gennaio 2018, è stato effettuato un secondo campionamento, in data 23/03/2018, in presenza di una maggiore quantità d'acqua in alveo.

Il valore di IBE che è stato determinato in questa occasione è stato di 10, prima classe di qualità “ambiente non alterato in modo sensibile”, risultando del tutto in linea con i monitoraggi precedenti al gennaio 2018.

Il riscontro di una grande varietà di Plecotteri (i macroinvertebrati più sensibili a situazioni di alterazione), accompagnata dalla totale assenza di Efemerotteri, indica che la comunità di macroinvertebrati ha subito nell'ultimo periodo qualche alterazione, presumibilmente, come detto, a carico della siccità prolungatasi per molti mesi nel 2017.

Nel controllo del 23/03/2018 le acque del fosso dell'Acqua Nera sono apparse limpide e senza alterazioni evidenti e riconducibili ai depositi del gesso utilizzato nella ex cava.

Come riportato nella seguente tabella, i più recenti risultati del monitoraggio biologico sono risultati del tutto simili a quelli ottenuti nel 1991, prima dell'avvio del recupero della ex cava con i gessi rossi, e nel 2015, quando la messa a dimora dei gessi era in corso da circa 10 anni.

Data campionamento	03/04/1991	21/06/1991	09/04/2015	15/06/2015	22/01/2018	23/03/2018
Valore IBE	11	10	10/11	10	8	10
Classe Qualità	I (prima)	I (prima)	I (prima)	I (prima)	II (seconda)	I (prima)

CONTROLLO QUALITA' DEL GESSO ROSSO DESTINATO AL RECUPERO AMBIENTALE

Nell'ambito di un controllo svolto in data 22/11/2017 presso lo stabilimento AIA della Venator Italy Srl di Scarlino, sono stati verificati anche i gessi rossi derivanti dal ciclo produttivo e destinati ad essere impiegati nel ripristino ambientale e morfologico della ex cava di Poggio Speranzona.

In particolare le verifiche hanno riguardato:

- le modalità di gestione del flusso di gesso rosso (CER 061199) inviato al recupero ambientale e morfologico della ex cava di quarzite
- il controllo qualitativo del gesso rosso, con prelevamento di un campione effettuato presso l'impianto produttivo e le successive analisi per la verifica delle caratteristiche prescritte nell'autorizzazione rilasciata dalla Regione (D.D. n. 2835 del 14/03/2017).

Si specifica che il controllo qualitativo del gesso rosso è effettuato di norma dal gestore con analisi mensili; in fase di ispezione sono stati acquisiti copia dei Rapporti di Prova delle analisi predittive, disponibili in impianto per il 2017 (periodo marzo-ottobre).

Dalla documentazione è risultato che:

- la frequenza di controllo mensile è stata rispettata;
- i dati analitici non hanno evidenziato anomalie sia per il test di cessione (rispetto DM 27/09/2010 tab. 5 e DM 05/02/1998 allegato 3), sia per le analisi sul tal quale, con rispetto delle CSC di cui alla col. A Tabella 1 Allegato 5 Al Titolo V parte IV del D.Lgs 152/06, secondo quanto indicato in autorizzazione.

Dalle analisi sul campione prelevato da ARPAT (si vedano le seguenti tabelle 1, 2 e 3), risulta il rispetto per il test di cessione dei limiti per il recupero dettati dall'allegato 3 del DM 05/02/1998 e s.m.i, oltre che il rispetto, tranne che per Cr e V, secondo quanto previsto in autorizzazione, delle CSC di cui alla col. A, tabella 1, Allegato 5 al titolo V Parte IV del D.Lgs 152/06 e s.m.i.

Il gesso campionato è risultato quindi conforme a quanto autorizzato per il suo utilizzo per il ripristino ambientale della ex cava di Poggio Speranzona.

Tabella 1 Analisi ARPAT (test di cessione) sul GESSO ROSSO (CER 061101) Anno 2017 – per Recupero Ambientale

Parametro	Gesso rosso CER 061101 (mg/l)	DM 05/02/1998 e s.m.a. Allegato 3
	RdP n°52/2018 (Lab. Siena)	Limiti su eluato (mg/l)
pH eluato	8,2	5,5 – 12,0
Sostanza secca	49 %	-
Cloruri su eluato (a)	533	100
Solfati su eluato	2100	-
Calcio su eluato	790	-
Arsenico su eluato	<0,001	0,05
Cadmio su eluato	<0,0001	0,005
Cromo su eluato	0,0014	0,05
Mercurio su eluato	<0,0001	0,001
Ferro su eluato	<0,02	-
Manganese su eluato	0,085	-
Nichel su eluato	<0,001	0,01
Piombo su eluato	<0,001	0,05
Rame su eluato	<0,005	0,05
Zinco su eluato	0,033	3
Titanio su eluato	<0,001	-
Vanadio su eluato	<0,005	0,25
DOC	1,6	-
COD	11	30
Boro su eluato	0,11	-
Bario su eluato	0,11	1
Berillio su eluato	<0,001	0,01
Cobalto su eluato	<0,005	0,25
Antimonio su eluato	<0,0005	-
Selenio su eluato	<0,001	0,01
Stagno su eluato	<0,001	-
Molibdeno su eluato	0,0018	-

(a): per il recupero ambientale della ex cava di quarzite di Poggio Speranzona di Montioni, limite derogato come da D.D. Regione Toscana N. 2835 del 14/03/2017

Tabella 2 Analisi ARPAT sul GESSO ROSSO (CER 061101) Anno 2017 – per Recupero Ambientale

Parametro	Gesso rosso CER 061101 (mg/kg ss)	CSC col. A tabella 1 Allegato 5 al titolo V Parte IV
	RdP n°53/2018 (SI)	mg/kg s.s.
Umidità	51 %	
Scheletro	< 1%	
As	< 2,0	10
Ca	230000	-
Cd	< 0,20	2
Cr (a)	240	150
Cu	11,9	120
Hg	< 0,01	1
Fe	19000	-
Mn	750	-
Ni	17,8	120
Pb	< 5,0	100
Ti	960	-
V (a)	480	90
Zn	12,9	150
B	< 5	-
Ba	12,9	-
Be	0,13	2
Co	5,5	20
Sb	< 1,0	10
Se	< 0,5	3
Sn	< 1,0	1
Mo	0,72	-

(a): limiti derogati come da D.D. Regione Toscana N. 2835 del 14/03/2017

Tabella 3 Analisi ARPAT su GESSO ROSSO (CER 061101) Anno 2017 – Tal quale

Parametro	Gesso rosso CER 061101 (mg/kg)
	RdP n°53/2018 (SI)
As	< 2,0
Ca	110000
Cd	< 0,20
Cr	120
Cu	5,8
Hg	< 0,01
Fe	9300
Mn	370
Ni	8,7
Pb	< 5,0
Ti	470
V	240
Zn	6,3
B	< 5
Ba	7,6
Be	< 5
Co	< 5
Sb	< 5
Se	< 5
Sn	< 5
Mo	< 0,5

CONCLUSIONI

Le attività di monitoraggio delle acque sotterranee e superficiali svolte da ARPAT nel periodo 2005 – 2017, sulla base dei risultati ottenuti nei punti di controllo prestabiliti, non hanno evidenziato variazioni significative rispetto ai criteri normativi adottati, in relazione alle attività di recupero dell'ex cava di quarzite in loc. Speranzona con i gessi rossi. E' doveroso ricordare che, nelle acque sotterranee, già in fase ante-operam, erano stati rilevati valori elevati di manganese e ferro. Nel corso degli anni sono stati osservati andamenti oscillanti dei parametri solfati, manganese e ferro che possono derivare da un complesso idrochimismo e scaturigini di acque termali presenti nell'area oggetto di studio.

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, cioè gli andamenti statistici nel tempo delle concentrazioni, dei parametri di interesse.

Per il piezometro T2 dalla elaborazione statistica dei dati di monitoraggio, è risultato un trend in aumento per il parametro solfati, mentre per il calcio è risultata un'assenza di trend. Questi due andamenti non concordanti, riguardanti i due principali parametri indicatori del gesso, ed il fatto che le concentrazioni di solfati rimangono a livelli paragonabili a quelli iniziali, oltre che molto lontane dalle CSC, inducono a ritenere ad oggi poco probabile il legame con la presenza dei gessi rossi. Questi aspetti risultano comunque meritevoli di attenzione e di adeguata rivalutazione alla luce dei prossimi monitoraggi.

Il monitoraggio più che decennale sulle acque del fosso dell'Acqua Nera, nelle due stazioni ubicate una a monte e una a valle dell'immissione del bacino drenante dell'area oggetto di ripristino, dimostra che la stazione di monte presenta concentrazioni medie dei parametri di interesse superiori rispetto alla stazione di valle.

Il confronto dei dati appaiati monte-valle per ogni monitoraggio effettuato evidenzia, prima di tutto, una estrema variabilità dei valori ottenuti, sia a monte che a valle. A conferma di quanto risultante dai valori medi, anche i singoli dati appaiati evidenziano che la maggior parte dei valori misurati a monte risultano superiori rispetto a quelli determinati a valle.

Nelle due stazioni di monte e di valle sono state anche ricercate le sostanze pericolose previste in allegato1 alla parte III del D.Lgs. 152/06 e s.m.i.; dal controllo è risultato il rispetto dei limiti normativi per tutte le sostanze determinate.

La qualità biologica del fosso Acqua Nera, a valle dell'immissione delle acque che provengono dall'area di ripristino con gessi, sulla base dell'ultimo monitoraggio effettuato a marzo 2018, indica un ambiente di qualità elevata e, soprattutto, che risulta essere invariata rispetto ad un'analogia

determinazione eseguita nel 1991 e nel 2015. Questo evidenzia che l'ambiente biologico del corpo idrico ricettore è rimasto praticamente invariato negli ultimi 24 anni.

La qualità dei gessi rossi utilizzati per il ripristino ambientale è stata verificata con un campione prelevato da ARPAT presso lo stabilimento di produzione; i risultati della analisi, sia relativamente al test di cessione di cui al DM 05/02/1998 e relativi limiti, che al tal quale, con riferimento alle CSC di tabella 1, colonna A, allegato 5 alla parte IV del D.Lgs. 152/06, sono risultati conformi a quanto indicato nell'atto autorizzativo della Regione Toscana (DD n. 2835 del 14/03/2017).

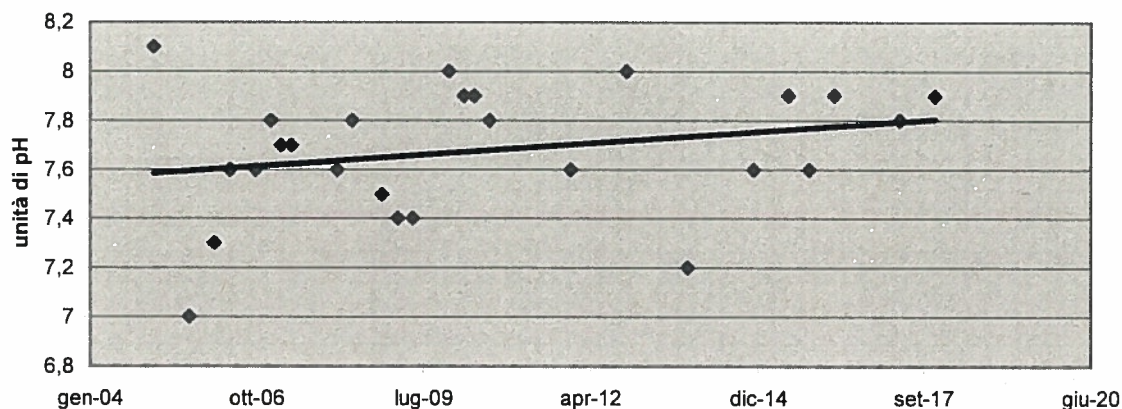
Scheda n°1

pH punto M6 dati 2005 2017

Numero dati	26
Media (xm)	7,676923077
Varianza	0,069846154
Scarto tipo (s)	0,264284229
CV%	3,442580141
Minimo	7
Massimo	8,1
Escursione (Range)	1,1
Mediana	7,7
Indice di asimmetria	-0,743676044
Indice di curtosi	0,377648888
Distribuzione normale	NO
col test Shapiro-Wilks 5%	
Presenza di dati anomali	SI
col test Dixon - 5%	
Media - Limite di fiducia (Inf.)	7,570176441
Media - Limite di fiducia (Sup.)	7,783669712
Varianza - Limite di fiducia (I)	0,042959515
Varianza - Limite di fiducia (S)	0,133093963
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	0,207266773
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	0,364820453

data prelievo	unità pH
feb-05	8,1
set-05	7,0
feb-06	7,3
mag-06	7,6
ott-06	7,6
gen-07	7,8
mar-07	7,7
mag-07	7,7
feb-08	7,6
mag-08	7,8
nov-08	7,5
feb-09	7,4
mag-09	7,4
dic-09	8,0
mar-10	7,9
mag-10	7,9
ago-10	7,8
dic-11	7,6
nov-12	8
nov-13	7,2
dic-14	7,6
lug-15	7,9
nov-15	7,6
apr-16	7,9
mag-17	7,8
dic-17	7,9

pH M6 2005 2017

 $R^2 = 0,0638$ 

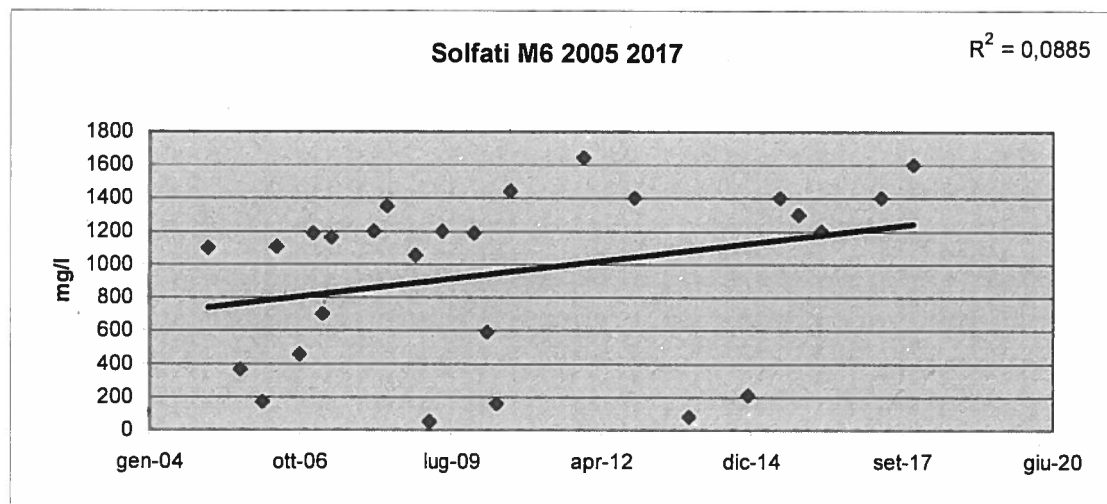
pH M6			
r ²	r calcolato	r tabulato	variazione
0,0638	0,252586619	0,3882	non significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto M 6 per il parametro pH negli anni 2005/2017 ha mostrato una assenza di trend

Scheda n°2
Solfati punto M6 dati 2005 2017

Numero dati	26
Media (xm)	950
Varianza	262516,96
Scarto tipo (s)	512,3640893
CV%	53,93306203
Minimo	52
Massimo	1645
Escursione (Range)	1593
Mediana	1174,5
Indice di asimmetria	-0,6259869
Indice di curtosi	-1,078474243
Distribuzione normale	NO
col test Shapiro-Wilks 5%	
Presenza di dati anomali	NO
col test Dixon - 5%	
Media - Limite di fiducia (Inf.)	743,0518107
Media - Limite di fiducia (Sup.)	1156,948189
Varianza - Limite di fiducia (I)	161463,4558
Varianza - Limite di fiducia (S)	500234,0225
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	401,8251557
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	707,2722407

data preliev	dati mg/l
feb-05	1093
set-05	364
feb-06	170
mag-06	1102
ott-06	455
gen-07	1188
mar-07	700
mag-07	1161
feb-08	1197
mag-08	1350
nov-08	1053
feb-09	52
mag-09	1200
dic-09	1188
mar-10	591
mag-10	158
ago-10	1443
dic-11	1645
nov-12	1400
nov-13	80
dic-14	210
lug-15	1400
nov-15	1300
apr-16	1200
mag-17	1400
dic-17	1600



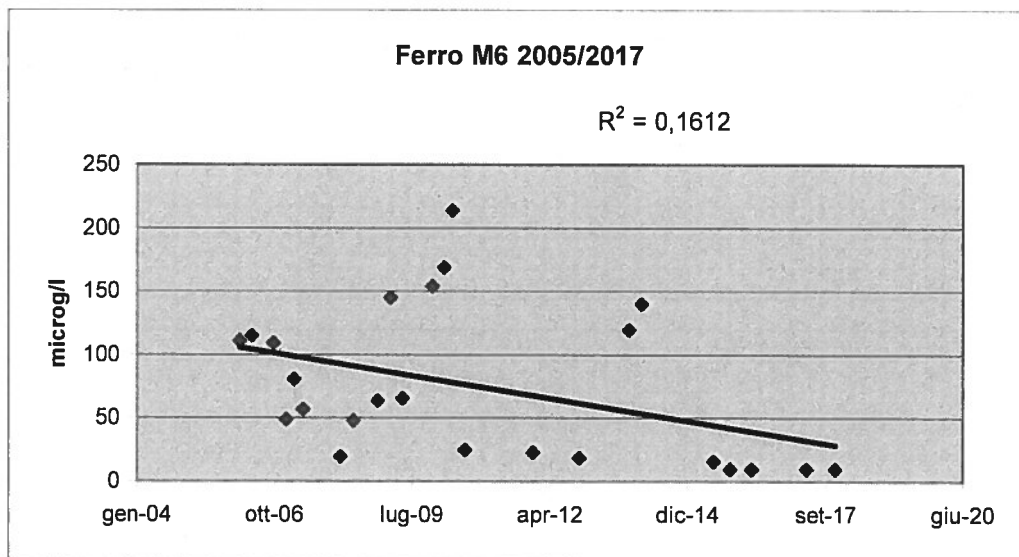
Solfati punto M6			
r2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,0885	0,297489496	0,3882	non significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto M 6 per il parametro Solfati negli anni 2005/2017 ha mostrato una assenza di trend

Scheda n°3
Ferro punto M6 dati 2005 2017

Numero dati	26
Media (xm)	82,42307692
Varianza	4217,373846
Scarto tipo (s)	64,94131078
CV%	78,7902044
Minimo	10
Massimo	214
Escursione (Range)	204
Mediana	65
Indice di asimmetria	0,538317515
Indice di curtosi	-0,869500633
Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	NO
Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	SI
Media - Limite di fiducia (Inf.)	56,19273222
Media - Limite di fiducia (Sup.)	108,6534216
Varianza - Limite di fiducia (I)	2593,934333
Varianza - Limite di fiducia (S)	8036,333665
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	50,93068165
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	89,64560037

data prelievo	dati microg/l
feb-05	210
set-05	148
feb-06	111
mag-06	115
ott-06	109
gen-07	49
mar-07	81
mag-07	57
feb-08	20
mag-08	48
nov-08	64
feb-09	145
mag-09	66
dic-09	154
mar-10	169
mag-10	214
ago-10	25
dic-11	23
nov-12	19
nov-13	120
feb-14	140
lug-15	16
nov-15	10
apr-16	10
mag-17	10
dic-17	10



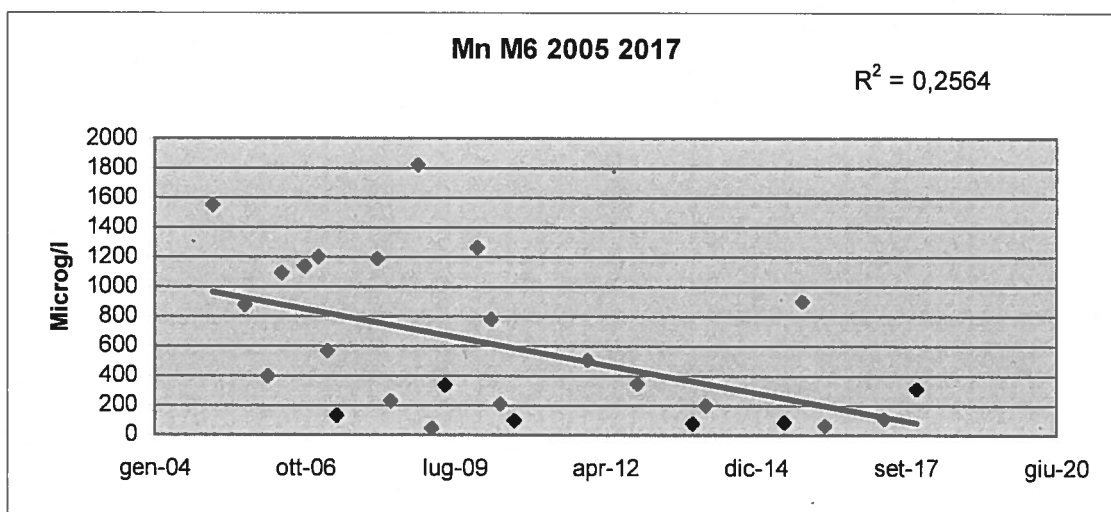
Fe M6			
r2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,1612	0,401497198	0,3882	significativo

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto M 6 per il parametro Ferro negli anni 2005/2017 ha mostrato un trend in diminuzione.

Scheda n°4
Manganese punto M6 dati 2005 2017

Numero dati	26
Media (xm)	596
Varianza	273710,64
Scarto tipo (s)	523,1736232
CV%	87,78080926
Minimo	45
Massimo	1821
Escursione (Range)	1776
Mediana	371
Indice di asimmetria	0,784296426
Indice di curtosi	-0,503390154
Distribuzione normale	NO
col test Shapiro-Wilks 5%	
Presenza di dati anomali	NO
col test Dixon - 5%	
Media - Limite di fiducia (Inf.)	384,6857485
Media - Limite di fiducia (Sup.)	807,3142515
Varianza - Limite di fiducia (I)	168348,231
Varianza - Limite di fiducia (S)	521563,9189
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	410,302609
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	722,1938236

data preliev	Dati Microg/l
feb-05	1551
set-05	875
feb-06	397
mag-06	1091
ott-06	1136
gen-07	1198
mar-07	568
mag-07	130
feb-08	1186
mag-08	231
nov-08	1821
feb-09	45
mag-09	332
dic-09	1264
mar-10	780
mag-10	208
ago-10	94
dic-11	504
nov-12	345
nov-13	75
feb-14	200
lug-15	83
nov-15	900
apr-16	62
mag-17	110
dic-17	310



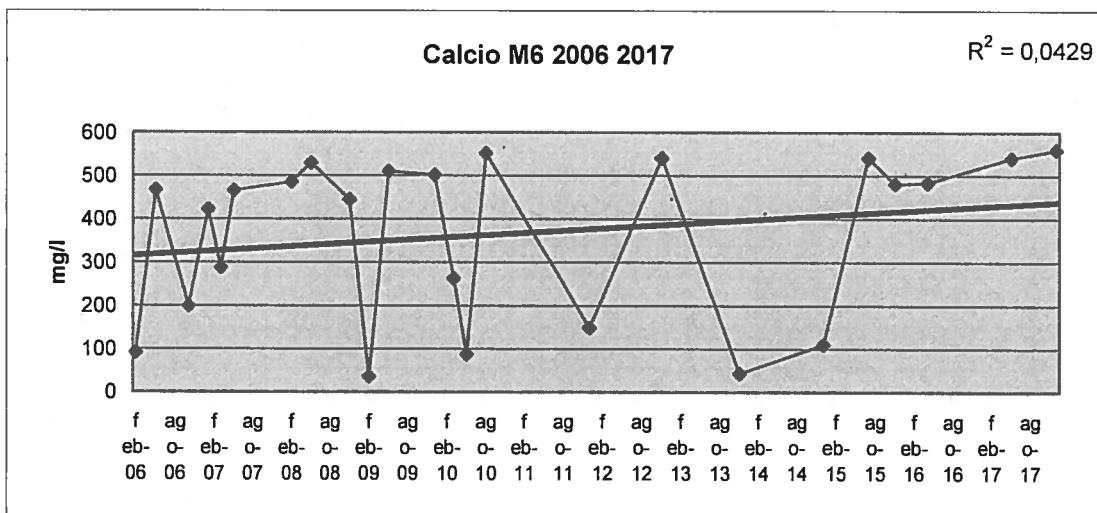
Mn M6			
r^2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,2564	0,506359556	0,3882	significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto M 6 per il parametro Manganese negli anni 2005/2017 ha mostrato un trend in diminuzione.

Scheda n°5
Calcio punto M6 dati 2006 2015

Numero dati	24
Media (xm)	366,0833333
Varianza	35726,86232
Scarto tipo (s)	189,0155081
CV%	51,63182558
Minimo	36
Massimo	560
Escursione (Range)	524
Mediana	466
Indice di asimmetria	-0,691431278
Indice di curtosi	-1,247455809
Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	NO
Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO
Media - Limite di fiducia (Inf.)	286,2691928
Media - Limite di fiducia (Sup.)	445,8974739
Varianza - Limite di fiducia (I)	21581,21288
Varianza - Limite di fiducia (S)	70301,18654
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	146,9054556
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	265,1437092

data prelie	dati mg/l
feb-06	92,00
mag-06	467,00
ott-06	199,00
gen-07	422,00
mar-07	288,00
mag-07	465,00
feb-08	485,00
mag-08	529,00
nov-08	445,00
feb-09	36,00
mag-09	510,00
dic-09	502,00
mar-10	262,00
mag-10	88,00
ago-10	551,00
dic-11	149,00
nov-12	540,00
nov-13	43,00
dic-14	110,00
lug-15	540,00
nov-15	480
apr-16	483
mag-17	540
dic-17	560



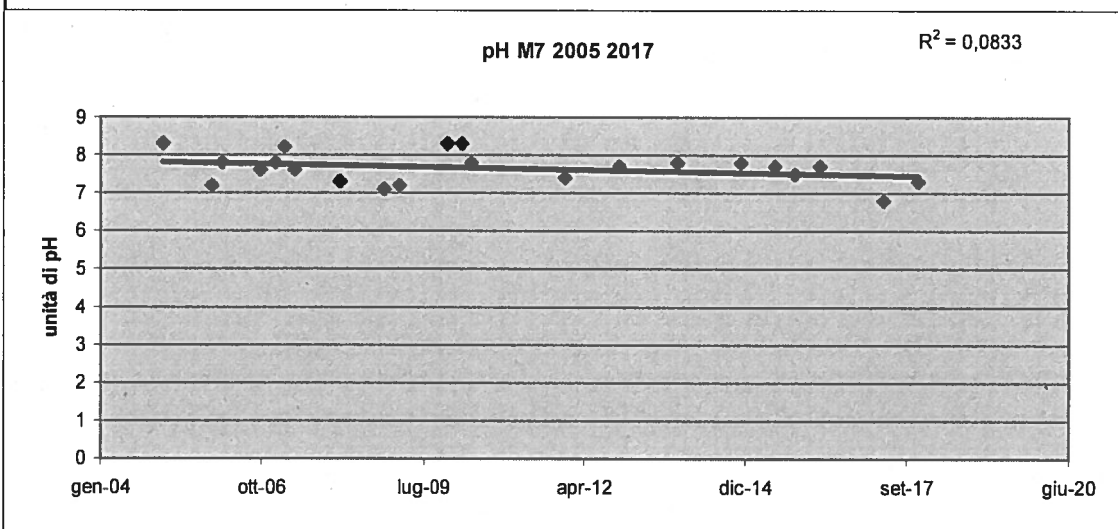
Solfati punto M6			
r2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,0429	0,207123152	0,4044	non significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto M 6 per il parametro Calcio negli anni 2006/2017 ha mostrato una assenza di trend

Scheda n°6
pH punto M7dati 2005 2017

Numero dati	22
Media (xm)	7,6454545
Varianza	0,1645022
Scarto tipo (s)	0,4055887
CV%	5,3049647
Minimo	6,8
Massimo	8,3
Escursione (Range)	1,5
Mediana	7,7
Indice di asimmetria	-0,010316
Indice di curtosi	-0,29751
Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	SI
Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO
Media - Limite di fiducia (Inf.)	7,4656266
Media - Limite di fiducia (Sup.)	7,8252825
Varianza - Limite di fiducia (I)	0,0973691
Varianza - Limite di fiducia (S)	0,3359503
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	0,3120403
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	0,5796122

Date prelievo	unità pH
feb-05	8,3
dic-05	7,2
feb-06	7,8
ott-06	7,6
gen-07	7,8
mar-07	8,2
mag-07	7,6
feb-08	7,3
nov-08	7,1
feb-09	7,2
dic-09	8,3
mar-10	8,3
mag-10	7,8
dic-11	7,4
nov-12	7,7
nov-13	7,8
dic-14	7,8
lug-15	7,7
nov-15	7,5
apr-16	7,7
mag-17	6,8
dic-17	7,3



pH M7			
r^2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,0833	0,2886174	0,4227	non significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto M 7 per il parametro pH negli anni 2005/2017 ha mostrato una assenza di trend

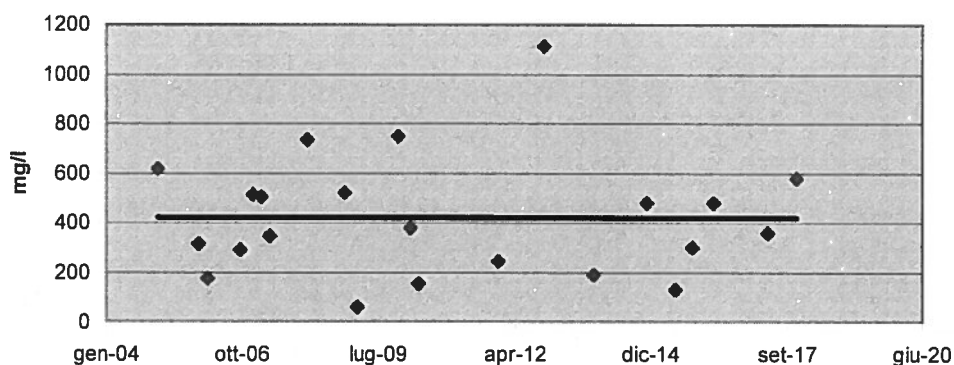
Scheda n°7

Solfati punto M7 dati 2005 2017

Numero dati	22
Media (xm)	419,818182
Varianza	60158,7273
Scarto tipo (s)	245,272761
CV%	58,423568
Minimo	60
Massimo	1110
Escursione (Range)	1050
Mediana	369,5
Indice di asimmetria	1,00455476
Indice di curtosi	1,56111215
Distribuzione normale	NO
col test Shapiro-Wilks 5%	
Presenza di dati anomali	NO
col test Dixon - 5%	
Media - Limite di fiducia (Inf.)	311,070313
Media - Limite di fiducia (Sup.)	528,566051
Varianza - Limite di fiducia (I)	35608,0614
Varianza - Limite di fiducia (S)	122857,605
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	188,700984
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	350,510491

Date prelievo	dati mg/l
feb-05	619
dic-05	315
feb-06	175
ott-06	290
gen-07	513
mar-07	505
mag-07	347
feb-08	735
nov-08	521
feb-09	60
dic-09	749
mar-10	379
mag-10	154
dic-11	244
nov-12	1110
nov-13	190
dic-14	480
lug-15	130
nov-15	300
apr-16	480
mag-17	360
dic-17	580

Solfati M7 2005 2017

 $R^2 = 9E-06$ 

Solfati punto M7

r^2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,000009	0,003	0,4227	non significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto M 7 per il parametro Solfati negli anni 2005/2017 ha mostrato una assenza di trend

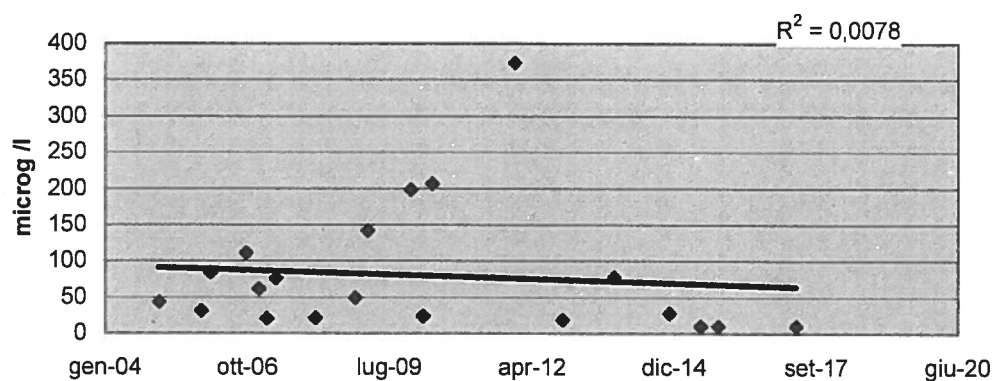
Scheda n°8

Ferro punto M7 dati 2005 2017

Numero dati	21
Media (xm)	142,333333
Varianza	90904,2333
Scarto tipo (s)	301,503289
CV%	211,829009
Minimo	10
Massimo	1400
Escursione (Range)	1390
Mediana	49
Indice di asimmetria	3,99581785
Indice di curtosi	16,9835751
Distribuzione normale	NO
col test Shapiro-Wilks 5%	
Presenza di dati anomali	SI
col test Dixon - 5%	
Media - Limite di fiducia (Inf.)	5,09074532
Media - Limite di fiducia (Sup.)	279,575921
Varianza - Limite di fiducia (I)	53207,695
Varianza - Limite di fiducia (S)	189566,03
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	230,667932
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	435,391813

Date prelievo	dati microg/l
feb-05	43
dic-05	31
feb-06	84
ott-06	111
gen-07	61
mar-07	20
mag-07	75
feb-08	21
nov-08	49
feb-09	142
dic-09	198
mar-10	23
mag-10	206
dic-11	373
nov-12	18
nov-13	77
dic-14	27
lug-15	10
nov-15	10
mag-17	10
dic-17	1400

Ferro M7 2005 2017



Fe M7			
r^2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,0078	0,088317609	0,4438	non significativa

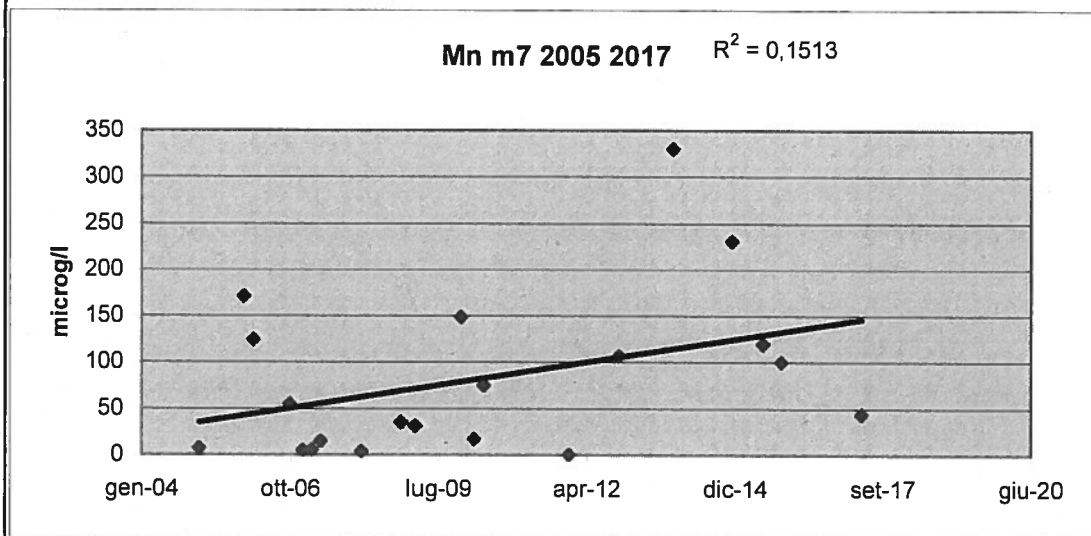
Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto M 7 per il parametro Ferro negli anni 2005/2017 ha mostrato assenza d trend

Scheda n°9

Manganese punto M7 dati 2005 2017

Numero dati	21
Media (xm)	118,8333333
Varianza	36911,70033
Scarto tipo (s)	192,1241795
CV%	161,6753263
Minimo	0,1
Massimo	870
Escursione (Range)	869,9
Mediana	55
Indice di asimmetria	3,297179636
Indice di curtosi	12,44279807
Distribuzione normale	NO
col test Shapiro-Wilks 5%	
Presenza di dati anomali	SI
col test Dixon - 5%	
Media - Limite di fiducia (Inf.)	31,37949597
Media - Limite di fiducia (Sup.)	206,2871707
Varianza - Limite di fiducia (I)	21605,00585
Varianza - Limite di fiducia (S)	76973,36254
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	146,9864138
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	277,440737

Date prelievo	Dati Microg/l
feb-05	6,9
dic-05	171
feb-06	124
ott-06	55
gen-07	5,4
mar-07	6
mag-07	15
feb-08	4,1
nov-08	35
feb-09	31
dic-09	149
mar-10	17
mag-10	75
dic-11	0,1
nov-12	107
nov-13	330
dic-14	230
lug-15	120
nov-15	100
mag-17	44
dic-17	870



Mn M7			
r^2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,1513	0,388973007	0,4438	non significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto M 7 per il parametro Manganese negli anni 2005/2017 ha mostrato una assenza di trend .

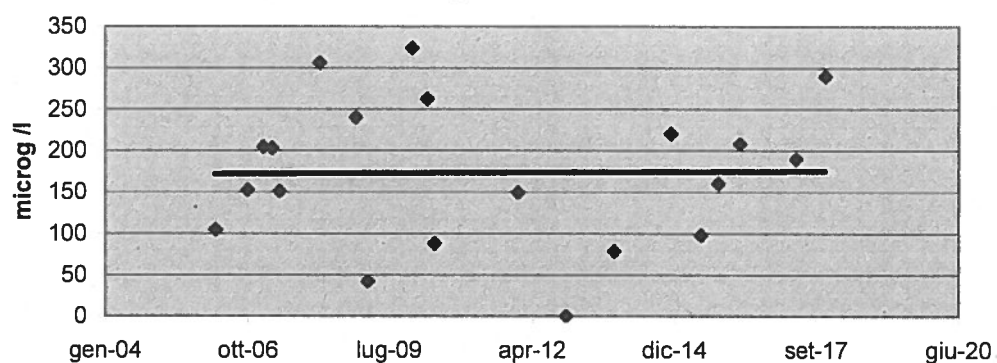
Scheda n° 10

Calcio punto M7 dati 2006 2017

Numero dati	20
Media (xm)	206,45
Varianza	17496,3658
Scarto tipo (s)	132,273829
CV%	64,0706364
Minimo	42
Massimo	660
Escursione (Range)	618
Mediana	196,5
Indice di asimmetria	2,16043814
Indice di curtosi	6,87870503
Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	NO
Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	SI
Media - Limite di fiducia (Inf.)	144,543923
Media - Limite di fiducia (Sup.)	268,356077
Varianza - Limite di fiducia (I)	10118,9438
Varianza - Limite di fiducia (S)	37324,4724
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	100,592961
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	193,195425

Date prelievo	dati microg/l
feb-06	104
ott-06	152
gen-07	204
mar-07	203
mag-07	151
feb-08	306
nov-08	240
feb-09	42
dic-09	324
mar-10	262
mag-10	88
dic-11	149
nov-12	660*
nov-13	78
dic-14	220
lug-15	98
nov-15	160
apr-16	208
mag-17	190
dic-17	290

Calcio M7 2006 2017

 $R^2 = 0,0002$ 

Fe M7			
r^2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,0122	0,11045361	0,4438	non significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto M 7 per il parametro Calcio negli anni 2006/2017 ha mostrato una assenza di trend

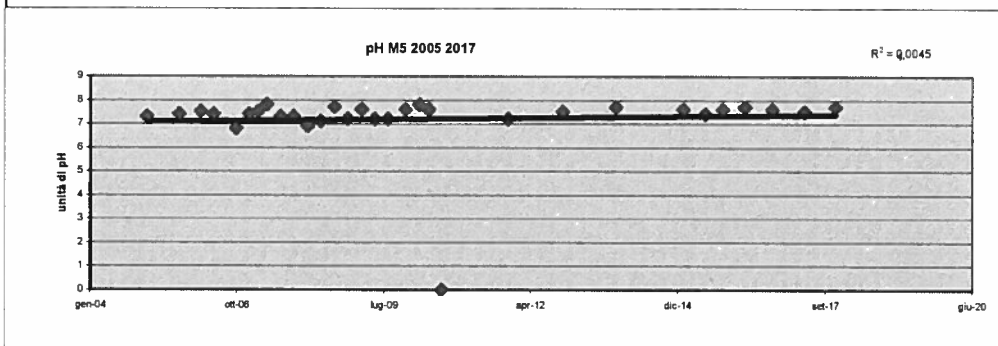
* valore anomalo non considerato.

Scheda n°11

pH punto M5 dati 2005 2017

Numero dati	31
Media (xm)	7,390322581
Varianza	0,126903226
Scarto tipo (s)	0,35623479
CV%	4,820287429
Minimo	6
Massimo	7,8
Escursione (Range)	1,8
Mediana	7,5
Indice di asimmetria	-2,166308126
Indice di curtosi	6,874369449
Distribuzione normale	NO
col test Shapiro-Wilks 5%	
Presenza di dati anomali	SI
col test Dixon - 5%	
Media - Limite di fiducia (Inf.)	7,259654739
Media - Limite di fiducia (Sup.)	7,520990422
Varianza - Limite di fiducia (I)	0,081037892
Varianza - Limite di fiducia (S)	0,226737666
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	0,284671552
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	0,476169787

Data prelievo	Unità pH
feb-05	7,3
set-05	7,4
feb-06	7,5
mag-06	7,4
ott-06	6,8
gen-07	7,4
mar-07	7,5
mag-07	7,8
ago-07	7,3
nov-07	7,3
feb-08	6,9
mag-08	7,1
ago-08	7,7
nov-08	7,2
feb-09	7,6
mag-09	7,2
ago-09	7,2
dic-09	7,6
mar-10	7,8
mag-10	7,6
ago-10	6 *
nov-11	7,2
nov-12	7,5
nov-13	7,7
feb-15	7,6
lug-15	7,4
nov-15	7,6
apr-16	7,7
ott-16	7,6
mag-17	7,5
dic-17	7,7



pH M5			
r^2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,0045	0,067082039	0,3882	non significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto M 5 per il parametro pH negli anni 2005/2017 ha mostrato assenza di trend.

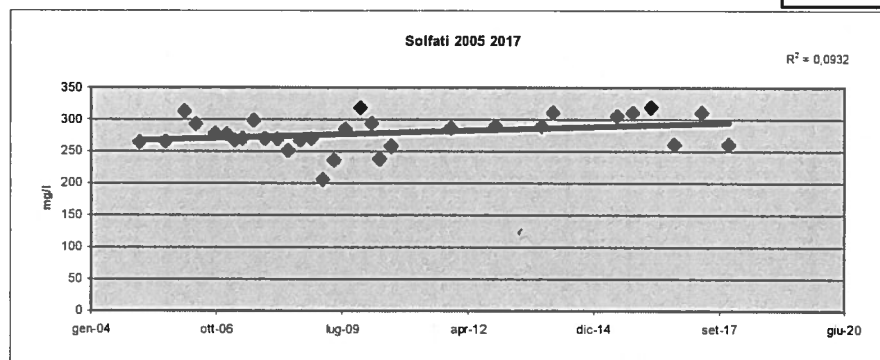
* valore non considerato perché anomalo.

Scheda n°12

Solfati punto M5 dati 2005 2015

Numero dati	31
Media (xm)	278,1612903
Varianza	694,0064516
Scarto tipo (s)	26,34400219
CV%	9,470765024
Minimo	206
Massimo	320
Escursione (Range)	114
Mediana	276
Indice di asimmetria	-0,491192652
Indice di curtosi	0,476890986
Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	SI
Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO
Media - Limite di fiducia (Inf.)	268,4982423
Media - Limite di fiducia (Sup.)	287,8243384
Varianza - Limite di fiducia (I)	443,1788058
Varianza - Limite di fiducia (S)	1239,979537
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	21,05181241
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	35,21334316

Data prelievo	dati mg/l
feb-05	264
set-05	265
feb-06	312
mag-06	292
ott-06	277
gen-07	276
mar-07	267
mag-07	270
ago-07	298
nov-07	270
feb-08	269
mag-08	251
ago-08	267
nov-08	270
feb-09	206
mag-09	236
ago-09	284
dic-09	319
mar-10	293
mag-10	238
ago-10	258
nov-11	286
nov-12	290
nov-13	290
feb-14	310
lug-15	305
nov-15	310
apr-16	320
ott-16	260
mag-17	310
dic-17	260



Solfati M5

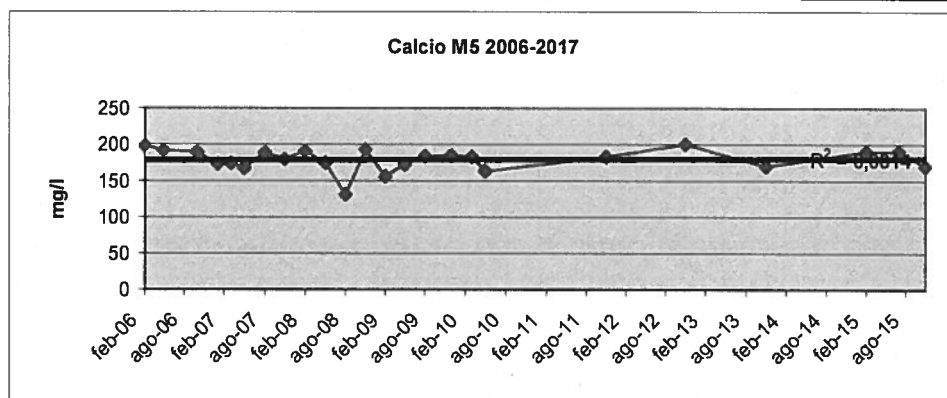
r^2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,0932	0,30528675	0,3809	non significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto M 5 per il parametro Solfati negli anni 2005/2017 ha mostrato assenza di trend.

Scheda n°13
Calcio punto M5 dati 2006 2015

Numero dati	28
Media (xm)	179,4643
Varianza	214,7024
Scarto tipo (s)	14,65273
CV%	8,164703
Minimo	131
Massimo	200
Escursione (Range)	69
Mediana	181,5
Indice di asimmetria	-1,32538
Indice di curtosi	3,155184
Distribuzione normale	NO
col test Shapiro-Wilks 5%	
Presenza di dati anomali	SI
col test Dixon - 5%	
Media - Limite di fiducia (Inf.)	173,7826
Media - Limite di fiducia (Sup.)	185,146
Varianza - Limite di fiducia (I)	134,206
Varianza - Limite di fiducia (S)	397,7778
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	11,58473
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	19,94437

Data prelievo	Dati microg/l
feb-06	198
mag-06	191
ott-06	189
gen-07	173
mar-07	174
mag-07	167
ago-07	189
nov-07	180
feb-08	190
mag-08	175
ago-08	131
nov-08	193
feb-09	156
mag-09	172
ago-09	184
dic-09	185
mar-10	183
mag-10	163
nov-11	183
nov-12	200
nov-13	170
feb-15	190
lug-15	190
nov-15	170
apr-16	199
ott-16	170
mag-17	180
dic-17	180



Calcio M5			
r^2	r calcolato	r tabulato	
0,0014	0,037417	0,3739	non significativo
Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto M5 per il parametro Calcio negli anni 2006/2017 ha mostrato una assenza di trend			

Scheda n° 14			
Manganese punto M5 dati 2009 2017			
Numero dati	12	Date prelievo	Dati Microg/l
Media (xm)	259,3333333	dic-09	288
Varianza	34628,9697	mar-10	355
Scarto tipo (s)	186,0886071	mag-10	723
CV%	71,75653231	nov-11	335
		nov-13	240
Minimo	50	feb-15	71
Massimo	723	lug-15	120
Escursione (Range)	673	nov-15	420
Mediana	215	apr-16	190
Indice di asimmetria	1,423123087	ott-16	180
Indice di curtosi	2,645135253	mag-17	140
Distribuzione normale	SI	dic-17	50
col test Shapiro-Wilks 5%		nov-12	4239 *
Presenza di dati anomali	NO		
col test Dixon - 5%			
Media - Limite di fiducia (Inf.)	141,0982134		
Media - Limite di fiducia (Sup.)	377,5684532		
Varianza - Limite di fiducia (I)	17377,6584		
Varianza - Limite di fiducia (S)	99828,19357		
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	131,8243468		
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	315,9559994		

M5 Manganese 2009 2017

The scatter plot displays the concentration of Manganese (in microgrammi/l) over time. The data points show a general downward trend from approximately 723 microgrammi/l in May 2010 to around 50 microgrammi/l in December 2017. A linear regression line is fitted to the data, indicating a negative correlation with an R-squared value of 0.4557.

Manganese M5			
r ²	r calcolato	r tabulato	variazione
0,4557	0,675055553	0,576	significativa

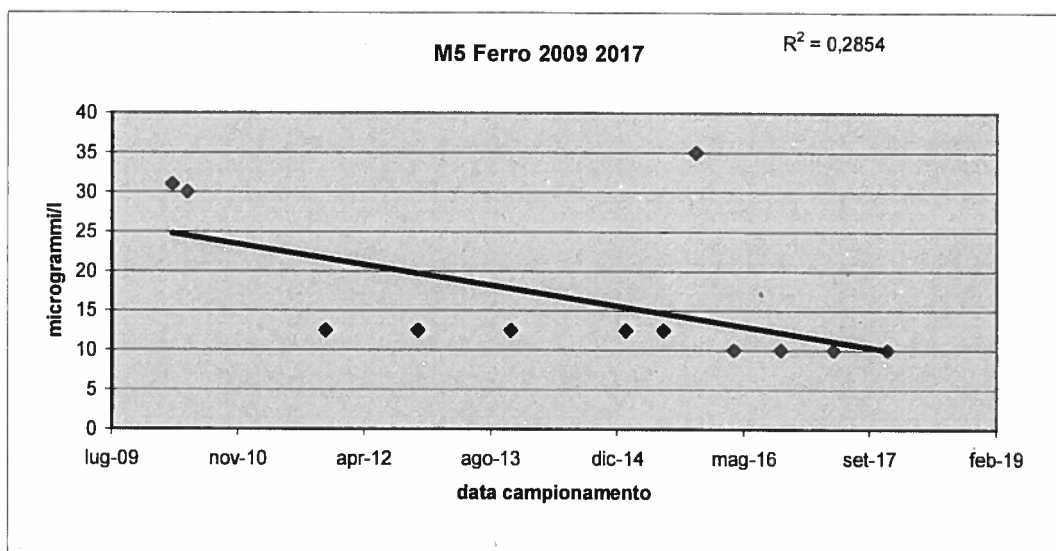
Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto M 5 per il parametro Manganese negli anni 2009/ 2017 ha mostrato che siamo in presenza di trend in diminuzione.
* valore anomalo non considerato.

Scheda n°15

Ferro punto M5 dati 2009 2017

Numero dati	12
Media (xm)	16,5416667
Varianza	89,4299242
Scarto tipo (s)	9,45673962
CV%	57,1692068
Minimo	10
Massimo	35
Escursione (Range)	25
Mediana	12,5
Indice di asimmetria	1,32851355
Indice di curtosi	-0,0682102
Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	NO
Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO
Media - Limite di fiducia (Inf.)	10,5331379
Media - Limite di fiducia (Sup.)	22,5501954
Varianza - Limite di fiducia (I)	44,8781089
Varianza - Limite di fiducia (S)	257,808068
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	6,69911255
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	16,0564027

Date prelievo	Dati Microg/l
dic-09	112*
mar-10	31
mag-10	30
nov-11	12,5
nov-12	12,5
nov-13	12,5
feb-15	12,5
lug-15	12,5
nov-15	35
apr-16	10
ott-16	10
mag-17	10
dic-17	10



Ferro M5

r^2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,2854	0,53422842	0,576	non significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto M 5 per il parametro Ferro negli anni 2009/ 2017 ha mostrato che siamo in assenza di trend.

* valore escluso in quanto dato anomalo

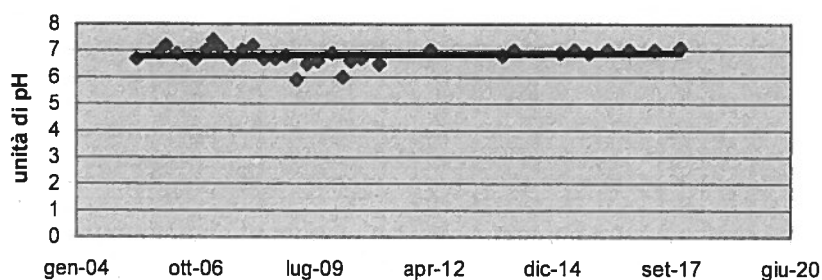
Scheda n°16

pH punto T2 dati 2005 2017

Numero dati	32
Media (xm)	6,825
Varianza	0,096129
Scarto tipo (s)	0,310047
CV%	4,542811
Minimo	5,9
Massimo	7,4
Escursione (Range)	1,5
Mediana	6,9
Indice di asimmetria	-1,23991
Indice di curtosi	2,58522
Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	NO
Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	NO
Media - Limite di fiducia (Inf.)	6,713216
Media - Limite di fiducia (Sup.)	6,936784
Varianza - Limite di fiducia (I)	0,061785
Varianza - Limite di fiducia (S)	0,16991
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	0,248565
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	0,412201

Data prelievo	unità pH
giu-05	6,7
dic-05	6,9
feb-06	7,2
mag-06	6,9
ott-06	6,7
gen-07	7,0
mar-07	7,4
mag-07	7,1
ago-07	6,7
nov-07	7,0
feb-08	7,2
mag-08	6,7
ago-08	6,7
nov-08	6,8
feb-09	5,9
mag-09	6,5
ago-09	6,6
dic-09	6,9
mar-10	6,0
mag-10	6,6
ago-10	6,7
gen-11	6,5
mar-12	7,0
nov-13	6,8
feb-14	7,0
mar-15	6,9
lug-15	7,0
nov-15	6,9
apr-16	7,0
ott-16	7,0
mag-17	7,0
dic-17	7,1

pH T2 2005 2015

 $R^2 = 0,0168$ 

pH T2			
r^2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,0168	0,129615	0,3494	non significativa

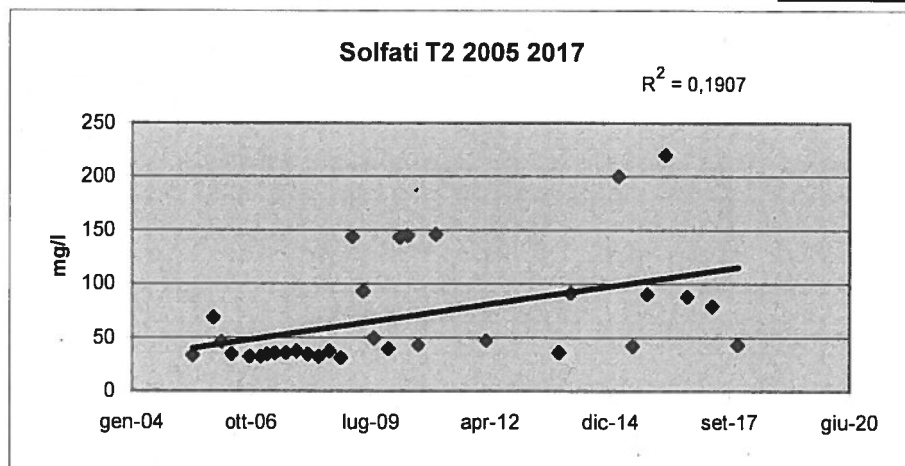
Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto T 2 per il parametro pH negli anni 2005/2017 ha mostrato assenza di trend

Scheda n°17

Solfati punto T2 dati 2005 -2017

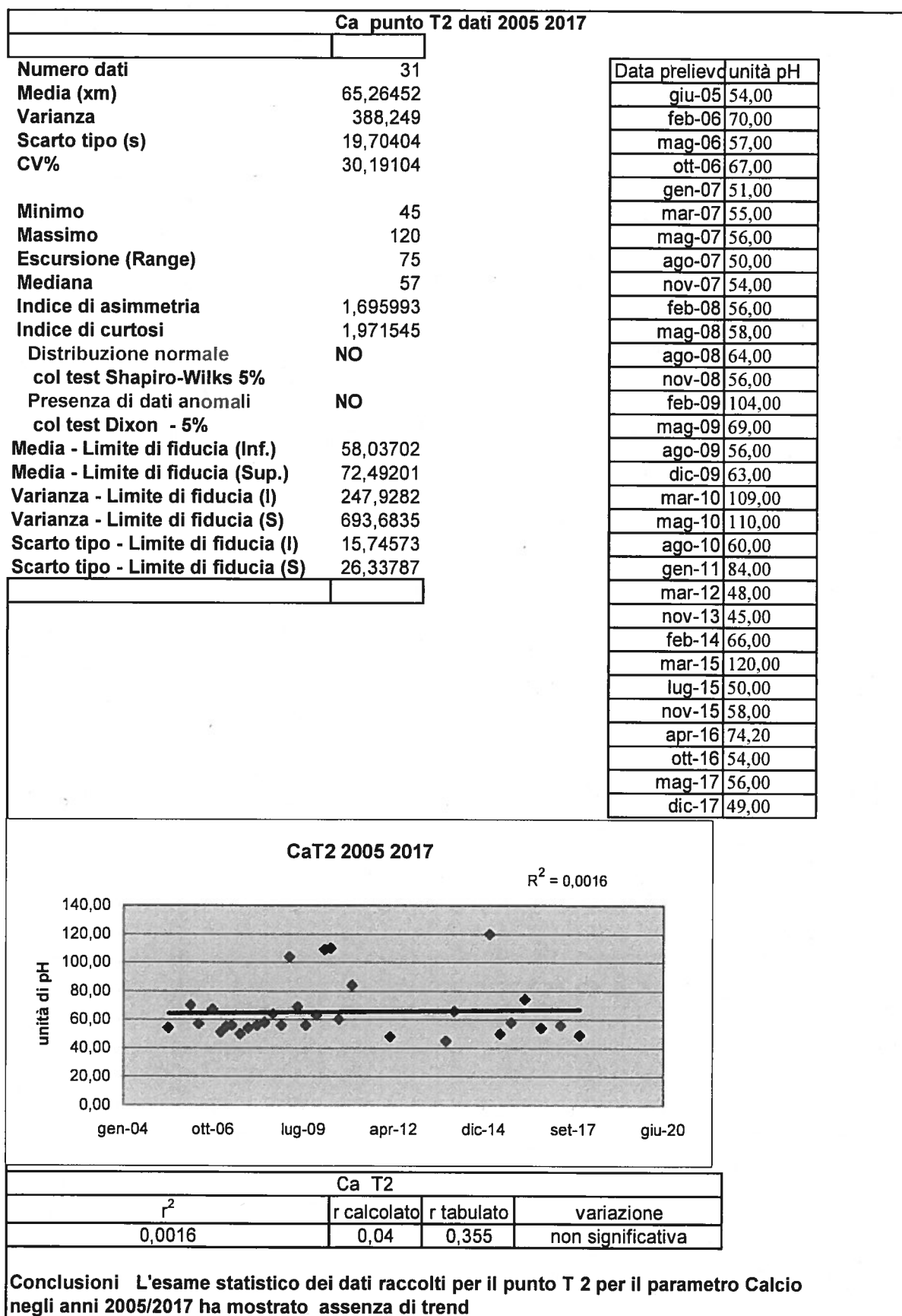
Numero dati	32
Media (xm)	70,5625
Varianza	2742,512
Scarto tipo (s)	52,369
CV%	74,21647
Minimo	31
Massimo	220
Escursione (Range)	189
Mediana	43
Indice di asimmetria	1,528918
Indice di curtosi	1,512338
Distribuzione normale	NO
col test Shapiro-Wilks 5%	
Presenza di dati anomali	NO
col test Dixon - 5%	
Media - Limite di fiducia (Inf.)	51,68145
Media - Limite di fiducia (Sup.)	89,44355
Varianza - Limite di fiducia (I)	1762,689
Varianza - Limite di fiducia (S)	4847,44
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	41,98439
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	69,62356

Data prelievo	Dati mg/l
giu-05	33
dic-05	68
feb-06	46
mag-06	34
ott-06	32
gen-07	32
mar-07	34
mag-07	35
ago-07	35
nov-07	37
feb-08	34
mag-08	32
ago-08	37
nov-08	31
feb-09	144
mag-09	93
ago-09	49
dic-09	39
mar-10	143
mag-10	145
ago-10	43
gen-11	146
mar-12	47
nov-13	36
feb-14	91
mar-15	200
lug-15	42
nov-15	90
apr-16	220
ott-16	88
mag-17	79
dic-17	43



Solfati punto T2			
r^2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,1907	0,43669211	0,3494	significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto T 2 per il parametro Solfati negli anni 2005/2017 ha mostrato trend in aumento.



Scheda n°19

Manganese punto T2 dati 2011-2017

Numero dati 11
 Media (xm) 525,8182
 Varianza 50115,56
 Scarto tipo (s) 223,8651
 CV% 42,57461

Minimo 92
 Massimo 832
 Escursione (Range) 740
 Mediana 580
 Indice di asimmetria -0,86115
 Indice di curtosi 0,323399

Distribuzione normale SI

col test Shapiro-Wilks 5%

Presenza di dati anomali NO

col test Dixon - 5%

Media - Limite di fiducia (Inf.) 375,4236

Media - Limite di fiducia (Sup.) 676,2128

Varianza - Limite di fiducia (I) 24466,67

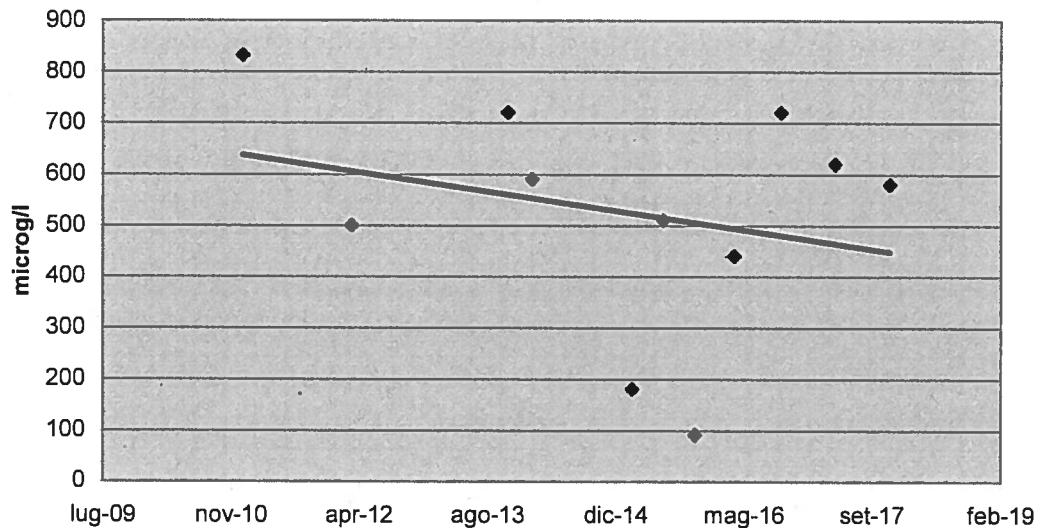
Varianza - Limite di fiducia (S) 154345,9

Scarto tipo - Limite di fiducia (I) 156,4182

Scarto tipo - Limite di fiducia (S) 392,8689

Data prelievo	Dati microg/l
gen-11	832
mar-12	500
nov-13	720
feb-14	590
mar-15	180
lug-15	510
nov-15	92
apr-16	440
ott-16	720
mag-17	620
dic-17	580

Manganese T2 2011-2017

R² = 0,0684

MnT2

r ²	r calcolato	r tabulato	
0,0684	0,261534	0,6021	non significativo

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto T 2 per il parametro Manganese negli anni 2011-2017 ha mostrato una assenza di trend .

Scheda n° 20

Ferro punto T2 dati 2009 2017(filtrato)

Numero dati 14
Media (xm) 658,6429
Varianza 443522,2
Scarto tipo (s) 665,9746
CV% 101,1132

Minimo 10
Massimo 1861
Escursione (Range) 1851
Mediana 495
Indice di asimmetria 0,662401
Indice di curtosi -1,0755

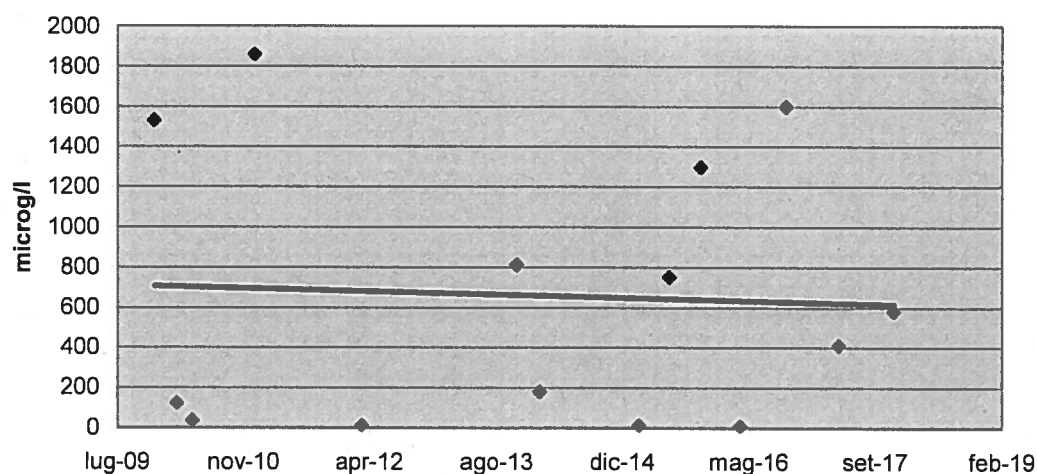
Distribuzione normale SI
col test Shapiro-Wilks 5%
Presenza di dati anomali NO
col test Dixon - 5%

Media - Limite di fiducia (Inf.) 274,1206
Media - Limite di fiducia (Sup.) 1043,165
Varianza - Limite di fiducia (I) 233097
Varianza - Limite di fiducia (S) 1151146
Scarto tipo - Limite di fiducia (I) 482,8012
Scarto tipo - Limite di fiducia (S) 1072,915

Data prelievo	Dati microg/l
dic-09	1534
mar-10	124
mag-10	37
gen-11	1861
mar-12	12,5
nov-13	810
feb-14	180
mar-15	12,5
lug-15	750
nov-15	1300
apr-16	10
ott-16	1600
mag-17	410
dic-17	580

Ferro T2 2009 2017

$R^2 = 0,0023$



FeT2

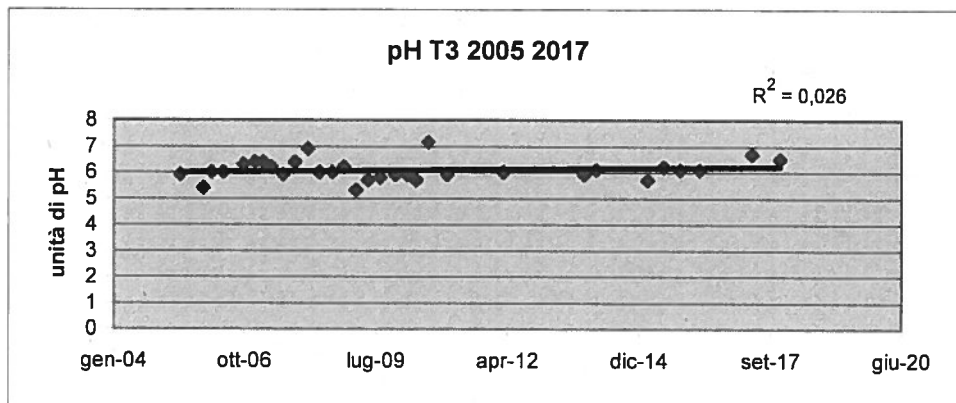
r^2	r calcolato	r tabulato	
0,0023	0,04795832	0,5324	non significativo
Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto T 2 per il parametro Ferro negli anni 2009/2017 ha mostrato una assenza di trend .			

Scheda n° 21

pH punto T3 Dati 2005 2017

Numero dati	31
Media (xm)	6,085484
Varianza	0,152866
Scarto tipo (s)	0,39098
CV%	6,424802
Minimo	5,3
Massimo	7,15
Escursione (Range)	1,85
Mediana	6
Indice di asimmetria	0,664402
Indice di curtosi	1,223445
Distribuzione normale	NO
col test Shapiro-Wilks 5%	
Presenza di dati anomali	NO
col test Dixon - 5%	
Media - Limite di fiducia (Inf.)	5,942071
Media - Limite di fiducia (Sup.)	6,228896
Varianza - Limite di fiducia (I)	0,097617
Varianza - Limite di fiducia (S)	0,273125
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	0,312437
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	0,522613

Data prelievo	Unità pH
giu-05	5,9
dic-05	5,4
feb-06	6,0
mag-06	6,0
ott-06	6,3
gen-07	6,4
mar-07	6,4
mag-07	6,2
ago-07	5,9
nov-07	6,4
feb-08	6,9
mag-08	6,0
ago-08	6,0
nov-08	6,2
feb-09	5,3
mag-09	5,7
ago-09	5,8
dic-09	5,9
mar-10	5,9
mag-10	5,7
ago-10	7,2
gen-11	5,9
mar-12	6,0
nov-13	5,9
feb-14	6,1
mar-15	5,7
lug-15	6,2
nov-15	6,1
apr-16	6,1
mag-17	6,7
dic-17	6,5



pH T3			
r^2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,026	0,16124515	0,355	non significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto T3 per il parametro pH negli anni 2005/2017 ha mostrato una assenza di trend

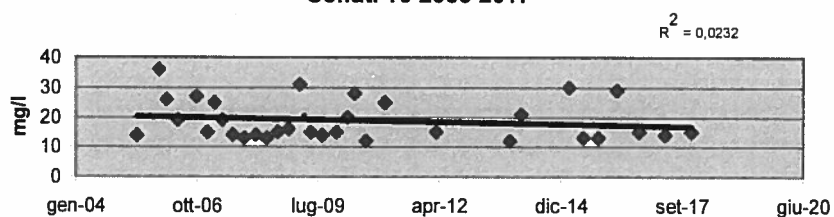
Scheda n°22

Solfati punto T3 dati 2005 2017

Numero dati	32
Media (xm)	18,84375
Varianza	45,55544
Scarto tipo (s)	6,749477
CV%	35,81812
Minimo	12
Massimo	36
Escursione (Range)	24
Mediana	15
Indice di asimmetria	1,00818
Indice di curtosi	-0,20125
Distribuzione normale	NO
col test Shapiro-Wilks 5%	
Presenza di dati anomali	NO
col test Dixon - 5%	
Media - Limite di fiducia (Inf.)	16,4103
Media - Limite di fiducia (Sup.)	21,2772
Varianza - Limite di fiducia (I)	29,27975
Varianza - Limite di fiducia (S)	80,52008
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	5,411077
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	8,973298

Data prelievo	Dati mg/l
giu-05	14
dic-05	36
feb-06	26
mag-06	19
ott-06	27
gen-07	15
mar-07	25
mag-07	19
ago-07	14
nov-07	13
feb-08	14
mag-08	13
ago-08	15
nov-08	16
feb-09	31
mag-09	15
ago-09	14
dic-09	15
mar-10	20
mag-10	28
ago-10	12
gen-11	25
mar-12	15
nov-13	12
feb-14	21
mar-15	30
lug-15	13
nov-15	13
apr-16	29
ott-16	15
mag-17	14
dic-17	15

Solfati T3 2005 2017



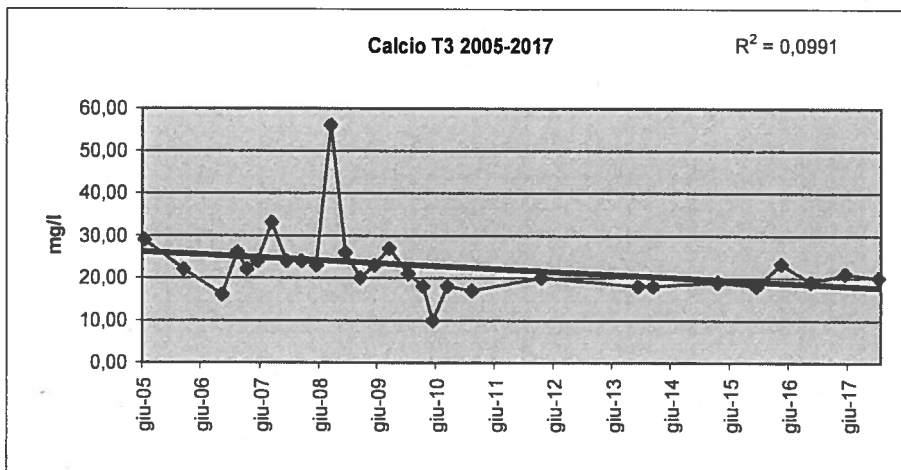
Solfati punto T3			
r ²	r calcolato	r tabulato	variazione
0,0232	0,15231546	0,3494	non significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto T3 per il parametro Solfati negli anni 2005/2017 ha mostrato una assenza di trend

Calcio punto T3 dati 2005 2017

Numero dati	29
Media (xm)	22,5931
Varianza	60,90138
Scarto tipo (s)	7,803934
CV%	34,54122
Minimo	10
Massimo	56
Escursione (Range)	46
Mediana	21
Indice di asimmetria	2,885399
Indice di curtosi	12,04745
Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	NO
Presenza di dati anomali col test Dixon - 5%	SI
Media - Limite di fiducia (Inf.)	19,62464
Media - Limite di fiducia (Sup.)	25,56156
Varianza - Limite di fiducia (I)	38,35376
Varianza - Limite di fiducia (S)	111,3963
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	6,193041
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	10,55445

Data prelievo	Dati microg/l
giu-05	29,00
feb-06	22,00
ott-06	16,00
gen-07	26,00
mar-07	22,00
mag-07	24,00
ago-07	33,00
nov-07	24,00
feb-08	24,00
mag-08	23,00
ago-08	56,00
nov-08	26,00
feb-09	20,00
mag-09	23,00
ago-09	27,00
dic-09	21,00
mar-10	18,00
mag-10	10,00
ago-10	18,00
gen-11	17,00
mar-12	20,00
nov-13	18,00
feb-14	18,00
mar-15	19,00
nov-15	18,00
apr-16	23,20
ott-16	19,00
mag-17	21,00
dic-17	20,00



Calcio T3			
r^2	r calcolato	r tabulato	
0,0991	0,314802	0,3673	non significativo
Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto T 3 per il parametro Calcio negli anni 2005/2017 ha mostrato assenza di trend.			

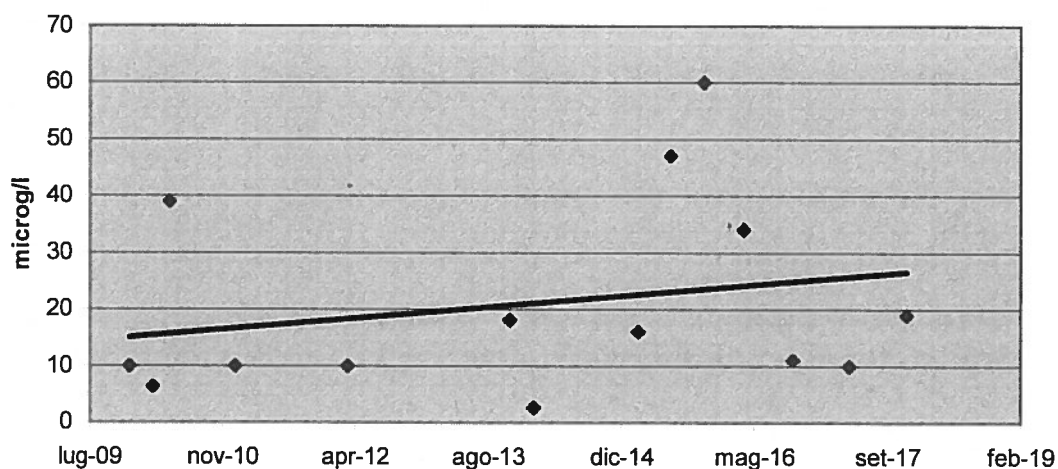
Scheda n° 24

Manganese punto T3 dati 2009 2017

Numero dati	14
Media (xm)	20,91429
Varianza	297,7105
Scarto tipo (s)	17,25429
CV%	82,50002
Minimo	2,5
Massimo	60
Escursione (Range)	57,5
Mediana	13,5
Indice di asimmetria	1,22168
Indice di curtosi	0,523453
Distribuzione normale	NO
col test Shapiro-Wilks 5%	
Presenza di dati anomali	NO
col test Dixon - 5%	
Media - Limite di fiducia (Inf.)	10,95196
Media - Limite di fiducia (Sup.)	30,87661
Varianza - Limite di fiducia (I)	156,4644
Varianza - Limite di fiducia (S)	772,6971
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	12,50857
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	27,79743

Data prelievo	dati microg/l
dic-09	10
mar-10	6,3
mag-10	39
gen-11	10
mar-12	10
nov-13	18
feb-14	2,5
mar-15	16
lug-15	47
nov-15	60
apr-16	34
ott-16	11
mag-17	10
dic-17	19

Mn T3 2009 -2017

 $R^2 = 0,0557$ 

Mn T3

r2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,0557	0,23600847	0,5324	non significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto T3 per il parametro Manganese negli anni 2009/2017 ha mostrato una assenza di trend

Scheda n° 25

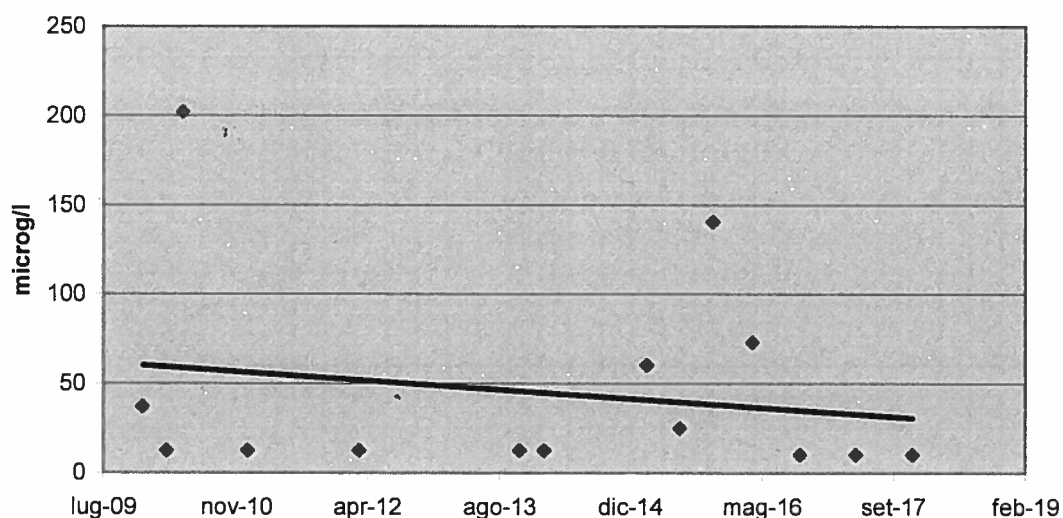
Ferro punto T3 dati 2009-2017

Numero dati	14
Media (xm)	44,964286
Varianza	3392,5563
Scarto tipo (s)	58,245655
CV%	129,5376
Minimo	10
Massimo	202
Escursione (Range)	192
Mediana	12,5
Indice di asimmetria	2,0203686
Indice di curtosi	3,6081004
Distribuzione normale	NO
col test Shapiro-Wilks 5%	
Presenza di dati anomali	SI
col test Dixon - 5%	
Media - Limite di fiducia (Inf.)	11,334252
Media - Limite di fiducia (Sup.)	78,594319
Varianza - Limite di fiducia (I)	1782,9875
Varianza - Limite di fiducia (S)	8805,2591
Scarto tipo - Limite di fiducia (I)	42,225437
Scarto tipo - Limite di fiducia (S)	93,836342

Data prelievo	Dati microg/l
dic-09	37
mar-10	12,5
mag-10	202
gen-11	12,5
mar-12	12,5
nov-13	12,5
feb-14	12,5
mar-15	60
lug-15	25
nov-15	140
apr-16	73
ott-16	10
mag-17	10
dic-17	10

Ferro T3 2009- 2017

$R^2 = 0,0324$



Fe T3			
r^2	r calcolato	r tabulato	variazione
0,0324	0,18	0,5324	non significativa

Conclusioni L'esame statistico dei dati raccolti per il punto T3 per il parametro Ferro negli anni 2009/2017 ha mostrato una assenza di trend .