



# Definizione dei valori di fondo di arsenico nei terreni dei siti in bonifica della pianura di Scarlino

REPORT

SUOLO



## Indice generale

SINTESI.....	3
INTRODUZIONE.....	4
Premessa.....	4
Inquadramento normativo.....	4
DESCRIZIONE DEL SITO.....	8
Inquadramento storico.....	8
Morfologia e geologia.....	10
Idrografia ed idrogeologia.....	13
MATERIALI E METODI.....	15
Studi UNIFI ARPAT (2001-2009).....	15
Geobasi.....	17
Protocollo APAT-ISS.....	19
Analisi Statistica in Separazione di Frequenza.....	19
DEFINIZIONE DEI VALORI DI FONDO.....	23
Arsenico.....	28
CONCLUSIONI.....	35
BIBLIOGRAFIA.....	36
ALLEGATI.....	39

## SINTESI

La presenza di arsenico nell'area del Padule di Scarlino può essere attribuita a fattori naturali ma è certo che in epoca storica si è sovrapposta una “contaminazione antropica” connessa primariamente alle attività estrattive e metallurgiche etrusche, romane e medioevali fino alle attività industriali che dai primi anni '60 fino alla metà degli anni '90 sono state connesse alla lavorazione della pirite (ceneri, sterili e fini di pirite, fanghi, acque reflue fumi ecc..). Un ulteriore apporto non secondario è riconosciuto nelle opere di bonifica idraulica (dalla prima metà dell'ottocento) dell'area palustre che hanno condotto apporti consistenti di materiali detritici portatori di arsenico, nonché scorie ferrifere antiche.

La conoscenza dei valori di fondo, naturale e non, è dunque una questione di importanza primaria per la gestione degli interventi di bonifica e dell'inquinamento diffuso. Finalità del presente studio è stata appunto la determinazione di un valore di fondo in arsenico per i suoli dei siti contaminati della pianura di Scarlino.

I dati per la determinazione del fondo sono stati derivati dai numerosi studi condotti da ARPAT ed UNIFI nel periodo 2001-2009 ed il protocollo utilizzato è quello di APAT-ISS (2006) rivisto ed integrato alla luce delle indicazioni del progetto Geobasi (Buccianti et al., 2015) e delle esperienze ARPAT in particolare per quanto riguarda l'analisi in separazione di frequenza.

Sono state riconosciute 4 diverse classi (A-D) che corrispondono a distinti ambiti territoriali. La classe (A) prossima a siti già noti come contaminati è risultata avere una natura più puntuale che diffusa. La classe (B) più diffusa corrisponde alle aree del Padule comprese tra il canale Allacciante ed il Fiume Pecora, le più influenzate dai contributi naturali e antropici del bacino del Fiume Pecora. I suoi contenuti di arsenico costituiscono il fondo per l'area dei siti in bonifica, nelle aree contermini (C, D) sono risultati tenori di arsenico molto più bassi.

Il valore di fondo per la classe B, per la quale viste le condizioni continue e durature oltretutto diffuse della presenza antropica non è possibile escludere una influenza antropica, è stato individuato nel 95° percentile e risultato pari a 194 mg/Kg ( $135,34 \pm 35,92$  in termini di media e deviazione standard). Il valore ottenuto è in linea con le indicazioni, precedentemente date secondo gli studi di ARPAT-UNIFI (2001-2009), di un contenuto medio di 100 ppm .

# INTRODUZIONE

## Premessa

La conoscenza dei valori di fondo naturale è una questione di importanza primaria per la gestione degli interventi di bonifica ed in particolare per valutare il reale stato di inquinamento di un sito. Il suolo che si genera dalla alterazione del substrato geologico è un materiale incoerente e molto variabile, costituito dall'insieme della parte minerale e della parte biologica che interagiscono tra loro. Durante i processi di formazione del suolo i minerali e le rocce presenti nell'ambiente pedogenetico sono sottoposti a profondi processi di alterazione e ristrutturazione, il cui risultato finale è la formazione di un terreno con caratteristiche chimico-fisiche che risentono almeno in parte dei materiali originali in particolare per quanto riguarda il contenuto in elementi inorganici, quali i metalli presenti nel substrato pedogenetico.

La valutazione dell'inquinamento del suolo deve quindi tener conto di questi aspetti considerando che anche in un'area non contaminata da attività umane sono naturalmente presenti nel suolo elementi che, come i metalli pesanti, sono considerati degli inquinanti nelle problematiche legate agli interventi di bonifica.

Appare pertanto necessario individuare quali sono i valori di concentrazione naturalmente presenti nei suoli di un certo territorio per individuare le situazioni di effettivo inquinamento causate da attività antropiche. I livelli di fondo naturale dovrebbero essere presi in esame già a partire dalla fase di caratterizzazione, in modo da giungere alla formulazione di un modello concettuale in grado di caratterizzare le reali fonti di pericolo ed indirizzare la pianificazione degli interventi di bonifica verso obiettivi appropriati e realistici.

Una dettagliata conoscenza del territorio all'interno del quale è collocato un sito contaminato può essere di notevole importanza anche per gli aspetti di comunicazione del rischio, in quanto definisce una immagine più ampia ed approfondita della situazione ambientale sulla base della quale verranno intraprese le iniziative necessarie per la protezione della salute e dell'ambiente.

## Inquadramento normativo

La necessità di determinare valori di fondo per il suolo e le acque sotterranee ai quali riferire gli obiettivi degli interventi di bonifica e ripristino ambientale era già contemplata nel DM 471/99, che all'art. 4, comma 2 riportava:

*“Per ogni sostanza i valori di concentrazione da raggiungere con gli interventi di bonifica e ripristino ambientale sono tuttavia riferiti ai valori del fondo naturale nei casi in cui, applicando le procedure di cui all'Allegato 2, sia dimostrato che nell'intorno non influenzato dalla*

*contaminazione del sito i valori di concentrazione del fondo naturale per la stessa sostanza risultano superiori a quelli indicati nell'Allegato 3”.*

La legislazione adesso vigente in tema di obiettivi per gli interventi di bonifica e ripristino ambientale come stabilita dall'art. 240 del D. lgs. 152/06 ha invece, di fatto, ampliato il campo di applicazione dei valori di fondo. La definizione di Concentrazione soglia di contaminazione (CSC) recita infatti: “...livelli di contaminazione delle matrici ambientali che costituiscono valori al di sopra dei quali è necessaria la caratterizzazione del sito e l'analisi di rischio sito-specifica, come individuati nell'Allegato 5 alla parte Quarta del presente Decreto. Nel caso in cui il Sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un'area interessata da **fenomeni antropici o naturali** che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si possono assumere pari al **valore di fondo** esistente per tutti i parametri superati...”

La nuova interpretazione è ribadita anche nelle modifiche apportate al D. Lgs. 152/06, dal D. Lgs. 4/08 (art. 2 c. 43) secondo cui, sempre in tema di interventi di bonifica nelle modifiche all'Allegato I al Titolo V della parte Quarta “Criteri generali per l'analisi di rischio sanitario-ambientale sito-specifica”: ..”*valori superiori possono essere ammissibili solo in caso di fondo naturale più elevato o di modifiche allo stato originario dovute all'**inquinamento diffuso**, ove accertati o validati dalla Autorità pubblica competente*”. Il valore di fondo indicato dal D. Lgs. 152/06 e ss. mm. ii. sembra riferirsi dunque in modo esplicito ad un **valore di fondo indistinto, naturale e/o antropico derivante da contaminazioni diffuse e/o comunque esterne al sito contaminato oggetto di bonifica**. Il nuovo approccio del D. Lgs. 152/06 è derivato, con tutta probabilità, dalla specifica norma ISO 19258 del 2005 che ha assunto come elemento critico e distintivo, tra valore di fondo (background content<sup>1</sup>) e valore di fondo naturale (pedo-geochemical content<sup>2</sup>), proprio l'immissione da sorgenti diffuse, definite, in via generale, come:....*l'immissione di una sostanza emessa da una sorgente mobile, da una sorgente estesa o da più sorgenti.*

Nel Piano provinciale di Bonifica delle Aree Inquinata di Grosseto è chiaramente riportato che “la presenza di arsenico nei terreni della Piana di Scarlino, possa essere attribuita a fattori del tutto naturali ma a cui in epoca storica, si è sovrapposta una “contaminazione antropica” connessa in ordine temporale:

- alle attività estrattive e metallurgiche del periodo etrusco, etrusco romano e medioevale;
- alle opere di bonifica idraulica (dalla prima metà dell'ottocento) dell'area palustre con apporti talora consistenti (sono documentati spessori di materiali di riporto per spessori massimi sino a 8-9 m) di materiali detritici portatori di arsenico, nonché scorie ferrifere

---

<sup>1</sup> background content: content of a substance in a soil resulting from both natural geological and pedological processes and including diffuse source inputs.

<sup>2</sup> pedo-geochemical content: content of a substance in a soil resulting from both natural geological and pedological processes, excluding any addition of human origin.

antiche;

- attività industriali (primi anni '60 fino alla metà degli anni '90) connesse alla lavorazione della pirite (ceneri, sterili e fini di pirite, fanghi, acque reflue fumi ecc..).

L'evoluzione geologica e storica della valle del Pecora, con i contributi naturali ed antropici strettamente connessi, ha determinato una situazione di grande complessità; in tale contesto, per l'individuazione dei valori di fondo naturale, escludendo con certezza qualunque contributo antropico, è stato necessario intraprendere articolati e rigorosi studi scientifici, svolti dall'Università di Firenze con la collaborazione di ARPAT.

Su incarico della Regione Toscana, il Dipartimento Scienze della Terra dell'Università di Firenze ed ARPAT hanno affrontato, a partire dal 2001 una serie di ricerche ed approfondimenti che hanno portato alla stesura dei seguenti studi:

- I. Studio della dispersione dell'arsenico nella piana di Scarlino. Università di Firenze, Dipartimento Scienze della Terra - ARPAT, marzo 2003. (Scarlino I)
- II. Approfondimento dello studio inerente la diffusione dell'arsenico nel bacino del Fiume Pecora e zone limitrofe. Università di Firenze, Dipartimento Scienze della Terra - ARPAT, luglio 2005. (Scarlino II)
- III. Approfondimento dello studio inerente la diffusione dell'arsenico nel bacino del Fiume Pecora e zone limitrofe. Addendum: i pozzi profondi de "La Botte" 1 e 2. Università di Firenze, Dipartimento Scienze della Terra - ARPAT, settembre 2006. (Scarlino II Addendum).
- IV. Caratterizzazione geoambientale degli acquiferi e dei sedimenti neogenici della piana di Scarlino. Università di Firenze, Dipartimento Scienze della Terra - ARPAT, ottobre 2008. (Scarlino III)

Da questa breve sintesi emerge che le finalità degli studi svolti dal Dipartimento Scienze della Terra dell'Università di Firenze ed ARPAT sono state squisitamente scientifiche, per l'individuazione delle cause che hanno determinato nella Piana di Scarlino la marcata anomalia di arsenico sui terreni e sulle acque. Il Prof. Tanelli, nelle conclusioni dello studio Scarlino III, ha comunque indicato i seguenti limiti di fondo per il suolo, traendoli dalle numerose informazioni ottenute nella lunga esperienza di ricerca.

- 1) Il contenuto medio di As nei suoli della Piana di Scarlino è di  $140 \pm 121$  mg/kg, che sale a  $191 \pm 123$  mg/kg nei terreni di pertinenza industriale e scende, nei terreni esterni all'area industriale e compresi fra il Canale Allacciante e la strada Scarlino Scalo-Cura Nuova, a valori di  $110 \pm 110$  mg/kg;
- 2) i terreni esterni all'Allacciante ed alla strada Scarlino Scalo-Cura Nuova hanno tenori, salvo poche eccezioni, fra 20-50 mg/kg;

- 3) il contenuto in As nei suoli della media-alta Val di Pecora e nella alta Valle del Bruna hanno contenuti attorno a  $99 \pm 154$  mg/kg;
- 4) gli “stream-sediment” attuali del Pecora, immediatamente a monte della Piana di Scarlino, hanno contenuti attorno a 100 mg/kg (97 e 116 mg/kg);
- 5) Sulla base di questi dati, volendo dare delle indicazioni sul possibile valore di fondo (background e baseline), possiamo indicare il valore di 100 mg/kg come background (geogenico) che grosso modo si raddoppia a livello di baseline (geogenico più antropogenico) per le aree della Piana di Scarlino interne all’Allacciante ed alla strada Scarlino Scalo-Cura Nuova. Mentre nei terreni esterni ai limiti sopra indicati il valore di fondo sostanzialmente coincide con i valori CSC riportati nel D.Lgs 152/06.

Successivamente sono stati resi disponibili protocolli specifici per la determinazione del valore di fondo naturale e non rappresentati dal Protocollo APAT-ISS (2006) e ISPRA (2009) che ARPAT ha applicato a più riprese, sia per i SIN che in ambiti diversi, come la stessa Pianura di Scarlino per la matrice delle acque sotterranee o per la classificazione di stato chimico dei corpi idrici indicati dalla Direttiva Quadro.

Obiettivo del presente studio è dunque la determinazione, sulla base dei protocolli e successive esperienze , di un valore di fondo in arsenico per i suoli della pianura di Scarlino.

# DESCRIZIONE DEL SITO

## Inquadramento storico

Il ritrovamento di scorie di lavorazione metallurgica nel territorio delle Colline Metallifere testimonia coltivazioni minerarie ed attività connesse fin da tempi antichi, Cipriani e Tanelli (1983) e Tanelli (1989) riportano:

- una zona della metallurgia del rame, del piombo e dell'argento, corrispondente all'alto e medio bacino del Pecora (Marsiliana, Pian delle Gore, Torre dei Botricoli, Schiantapetto – Arialla);
- una zona della metallurgia del ferro, corrispondente alla bassa Valle del Pecora, dove scorie ferrifere si rinvengono sia lungo i fossi che scendono dal versante orientale e occidentale della valle, sia lungo costa (Poggio Butelli).

Lo sfruttamento delle risorse minerarie della Maremma riprese dopo i tempi antichi, nella prima metà del XIX secolo e fino ai primi anni del secolo XX, quando fu avviata la coltivazione dei giacimenti di pirite di Gavorrano, Niccioleta e Boccheggiano. Negli anni '80 fu avviata, in ultimo, la coltivazione del giacimento di Campiano (Cipriani e Tanelli, 1983; Tanelli, 1983; Tanelli e Lattanzi, 1983).

Principale centro di stoccaggio e spedizione della pirite estratta nei giacimenti maremmani fra il 1905 e la metà degli anni '60 fu la località Scarlino Scalo.

Nei primi anni '60 la Montecatini realizzò nella Piana di Scarlino lo stabilimento del Casone per la produzione dalla pirite di acido solforico, pellets di ossidi di ferro ed energia. Il minerale trattato proveniva direttamente, con trasporto su gomma, dalle miniere di Gavorrano - Ravi, Boccheggiano e Niccioleta e negli impianti del Casone la pirite subiva un processo di arrostitimento con decomposizione in ossidi di ferro (ceneri di pirite) e SO<sub>2</sub>. Da quest'ultima si otteneva per ossidazione SO<sub>3</sub> ed acido solforico. Le ceneri di pirite erano sottoposte ad un processo di arricchimento ed andavano ad alimentare l'impianto siderurgico di Piombino. Il materiale ultimo di scarto denominato "sterili di pirite" utilizzato diffusamente in loco per scopi geotecnici conteneva tenori di As ancora nell'ordine delle centinaia di ppm.

Nel 1972 fu attivato da Montedison, ancora nella zona industriale del Casone, l'impianto industriale, oggi Huntsman Tioxide, che utilizzando l'acido solforico prodotto in loco, sintetizza il biossido di titanio.

Con l'entrata in produzione della nuova miniera di Campiano e annesso stabilimento per la frantumazione e l'arricchimento del minerale grezzo nella prima metà degli anni '80 furono infine chiuse le miniere storiche di Gavorrano, Boccheggiano e Niccioleta, ma gli elevati contenuti in metalli quali lo zinco nel minerale di Campiano impedirono l'impiego delle ceneri di pirite quali materie prime per il ferro. Negli anni 1984-85 si ebbe quindi l'interruzione del processo di arricchimento delle ceneri di pirite che iniziarono ad essere stoccate in loco e solo in parte commercializzate nei cementifici.

Negli anni 1994-95 la Nuova Solmine, sotto il controllo ENI, procedette nella chiusura della miniera di Campiano e risistemazione dell'annesso impianto per la produzione di acido solforico utilizzando quale materia prima lo zolfo di raffineria. Il ciclo produttivo della pirite prevedeva la formazione di materiali reflui (acque, torbide, fanghi, gas, fini, sterili e ceneri di pirite) che in varia forma e misura avrebbero necessitato, nel tempo, di idonei processi di controllo, purificazione e smaltimento ai fini della salvaguardia ambientale.

Dalla fine degli anni '80 si avviò la bonifica della zona del Padule dove vi erano numerosi luoghi con presenza di scorie del trattamento industriale. In accordo con il Piano di Bonifica delle aree inquinate della Regione Toscana sono stati approvate e realizzate importanti bonifiche con messa in sicurezza permanente dei suoli contaminati. Rimane il problema della falda contaminata, soggetta – a tutt'oggi – a barriere idrauliche. Le concentrazioni degli inquinanti in falda risultano stazionari nel tempo.

Da segnalare, tra le aree ancora da bonificare, la situazione del cosiddetto “Panettone”, formato da circa 700.000 tonnellate di ceneri di pirite. Questo deposito ha subito infatti nel corso degli anni intensi fenomeni di subsidenza locale, fino a 6 m, ponendo a contatto i materiali di scarto con le acque della falda superficiale. A tutt'oggi risulta sottoposto a misure di messa in sicurezza di emergenza.

Tra le problematiche ambientali legate all'attività industriale dell'area si deve citare anche lo stabilimento Huntsman-Tioxide per la produzione di biossido di titanio dalla lavorazione del minerale, ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ), con produzione di scorie costituite principalmente da solfato ferroso eptaidrato (solferro). Il materiale di scarto, che veniva prima sciolto negli effluenti forti e scaricato in mare, successivamente è stato stoccato a terra in bacini impermeabilizzati. Dal 1979 il processo produttivo è stato modificato con l'utilizzo di scorie titanifere al posto dell'ilmenite, eliminando la produzione di solferro.

Attualmente le scorie di lavorazione sono rappresentate da “fanghi di chiarifica” e dai “gessi rossi” derivati dal trattamento degli effluenti forti con calcare e calce. Questi rappresentano circa il 50% dei rifiuti speciali della Provincia di Grosseto e una parte di questi viene stoccata a piè di fabbrica. Sulle aree di stoccaggio si stanno sviluppando interventi di recupero ambientale paesaggistico e dal 2001 è in esercizio un impianto per la trasformazione dei gessi rossi in “gessi bianchi” da utilizzare in cartiere (ARPAT 2001).

## Morfologia e geologia

La Piana di Scarlino rappresenta una fossa tettonica bordata da faglie normali antiappenniniche di direzione SW-NE che formatasi durante gli eventi distensivi seguiti all'orogenesi appenninica è riempita con sedimenti "Neoautoctoni" di età compresa tra il Miocene superiore e l'Attuale.

I terreni affioranti ai lati della Pianura appartengono alle formazioni del Macigno sul lato meridionale e delle Argille a Palombini nel lato settentrionale.

Al suo interno affiorano:

- sedimenti continentali di conioide di età Quaternaria;
- travertini di facies lacustre;
- travertini di probabile origine idrotermale;
- depositi fluviali attuali.

Si stima, inoltre, che gli 8-9 m superiori della sequenza sedimentaria nelle aree dell'ex padule siano da riferire a materiali di colmata prodotti dalle bonifiche di metà '800.

Terreni riconducibili alle formazioni rocciose del Macigno e delle Argille a Palombini sono stati riscontrati nei numerosi sondaggi che hanno superato il complesso Neoautoctono.

Le profondità del substrato della Piana di Scarlino presenta massime profondità di 140-190 m da p.d.c. analoghe a quelle riscontrate nelle vicine pianure di Cornia e Ombrone. La sezione NW-SE riportata da ARPAT - DST/UNIFI (2006) indica la presenza di uno spartiacque centrale dove il substrato presenta le minori profondità (intorno a 50 m dal p.d.c.).

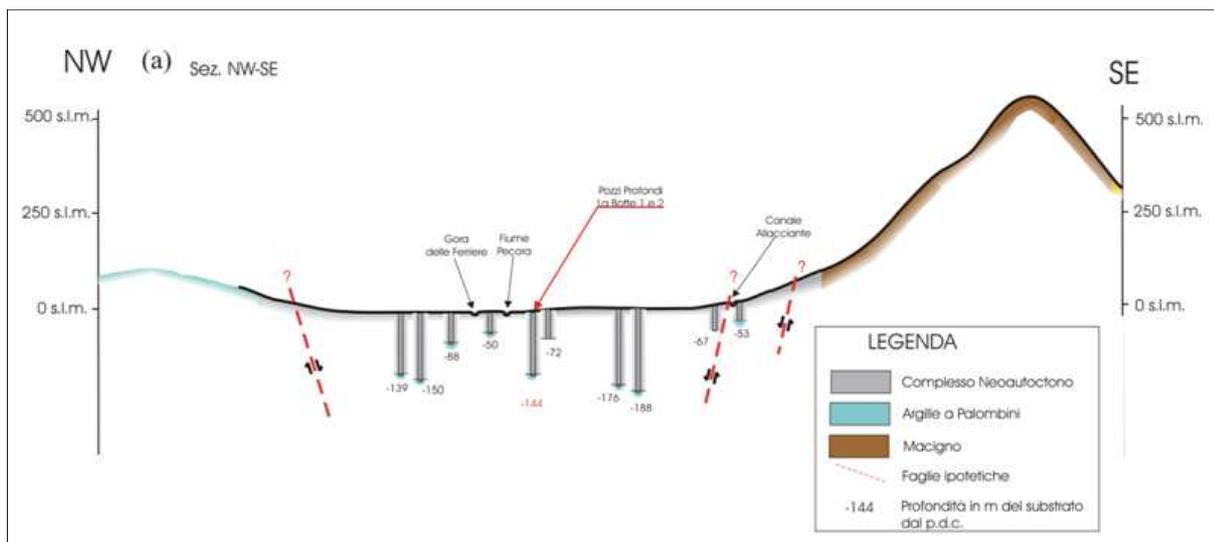


Figura 1: Sezione geologica dell'area tratta da ARPAT-DST/UNIFI(2006)

Informazioni puntuali ed accurate sulla successione dei terreni recenti derivano da due perforazioni

condotte in località La Botte (ARPAT-DST UNIFI, 2006) e località Vetricella (ARPAT-DST UNIFI, 2008).

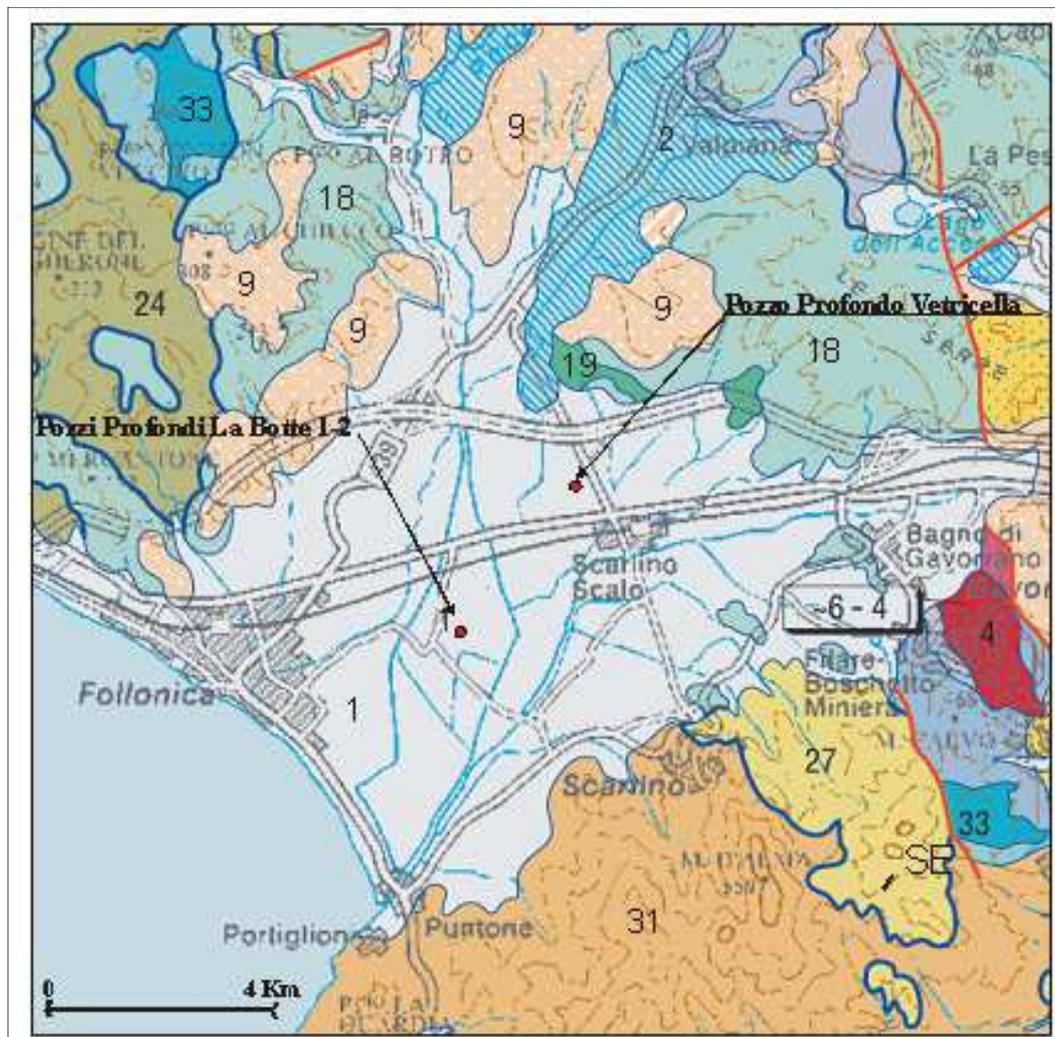


Figura 2: Ubicazione dei due pozzi esplorativi ARPAT-DST/UNIFI. Unità geologiche 1:250.000 - Depositi continentali e costieri pliocenici e quaternari (1,2) rocce magmatiche neogeniche e quaternarie (4), depositi lacustri e lagunari evaporitici (9), dominio ligure interno (18), dominio ligure esterno (24), dominio subligure (27) dominio toscano (31, 33)

Le due perforazioni corredate da analisi chimico-isotopiche e mineralogico-petrografiche su carote e livelli acquiferi riscontrati durante la perforazione hanno infatti evidenziato all'interno del complesso neautoctono concentrazioni rilevanti di arsenico in terreni profondi, non influenzati da attività antropiche anche antiche. I contenuti di arsenico sono invece riferibili alla presenza nel bacino del Fiume Pecora dei giacimenti di origine varia, polimetallici e mineralizzazioni a pirite e solfuri misti. D'altro canto si rileva, ancor più in profondità, una brusca diminuzione delle concentrazioni di arsenico a significare, secondo ARPAT-DST UNIFI (2003), che ai primordi del bacino di Follonica erano assenti contributi di sedimenti con materiale metallifero, vuoi perché la formazione dei più recenti giacimenti polimetallici non era ancora avvenuta, vuoi perché gli stessi giacimenti o i più antichi non erano ancora stati messi a giorno dai processi erosivi.

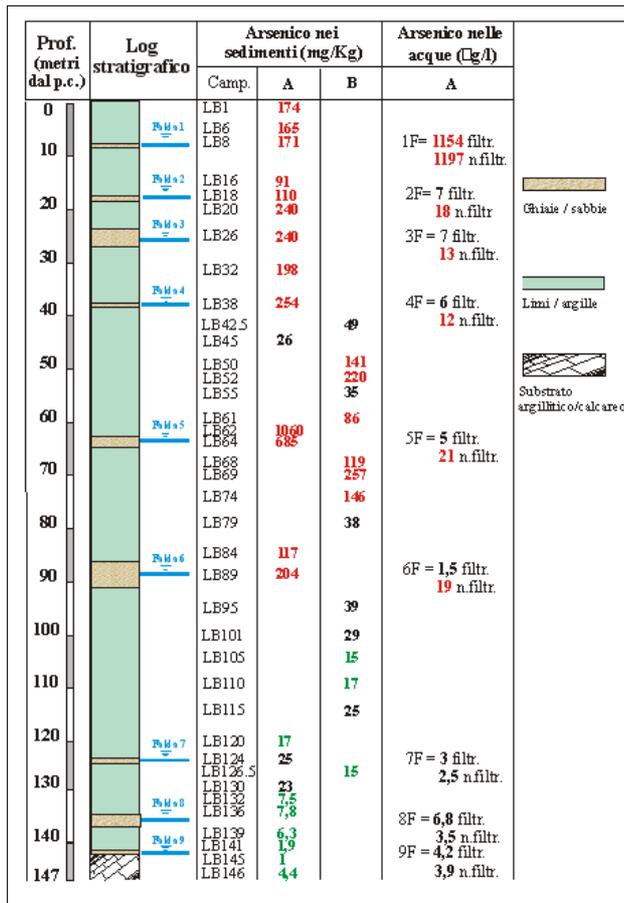


Figura 3: Pozzo profondo La Botte

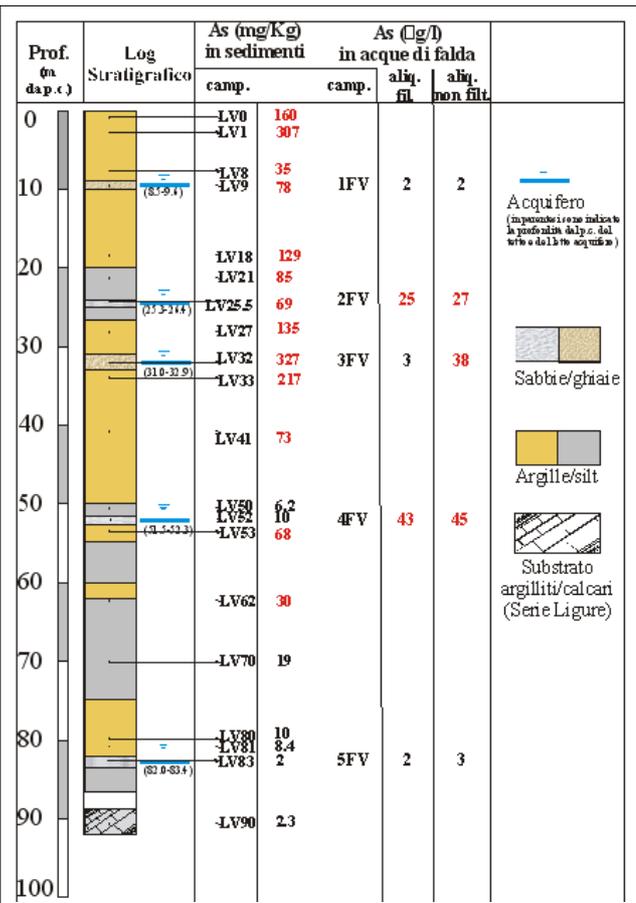


Figura 4: Pozzo profondo Vetricella

Il modello concettuale della dispersione di arsenico nei terreni del complesso neoautoctono della Piana di Scarlino è stato così sintetizzato e descritto dagli autori:

- 1° Stadio, fra circa 6 e 5 Mil.a. – Smantellamento e sedimentazione delle formazioni in Serie Toscana e Ligure affioranti nelle Colline Metallifere, in tempi antecedenti alla metallogenesi polimetallica a Cu, Pb, Zn, Ag, As,... o comunque antecedenti alla loro messa a giorno. A questo stadio possono essere associati i sedimenti di fondo della sequenza Neoautoctona della Piana di Scarlino, per una potenza variabile da una decina a poche decine di metri, con contenuti di As uguali od inferiori al background regionale (7 mg/kg) e confrontabile con il contenuto medio crostale (~ 2 mg/kg).
- 2° Stadio, fra circa 5 Mil.a e il II mill. A.C. – Metallogenesi e/o messa a giorno e smantellamento delle mineralizzazioni a pirite e solfuri misti presenti nell’alta Val di Pecora; trasporto e deposizione dei materiali arricchiti in As nella Piana di Scarlino. Conseguentemente, si determina la “prima” anomalia in As nei sedimenti del Neoautoctono de La Botte e Vetricella.
- 3° Stadio, dal I mill. A.C. all’attuale –Fra il I mill. A.C. e l’attuale, ai fenomeni naturali di disfacimento, trasporto e deposizione di sedimenti arricchiti in As che determinano la

“prima” anomalia in As nei terreni della Val di Pecora, si associano e si sovrappongono quelli legati alle attività antropiche minerarie e metallurgiche. Con particolare incidenza, per la Piana di Scarlino, alle attività dovute al ciclo industriale della pirite. Lo spessore della sequenza neoautoctona depostasi nella Piana di Scarlino, dal I mill. A.C. all’attuale, nella quale il contenuto di As è imputabile sia a fattori naturali che a fattori antropici, è stimabile in circa 10-15 metri.

## **Idrografia ed idrogeologia**

I corsi d’acqua più importanti della Pianura di Scarlino sono rappresentati dal Fiume Pecora, che nasce dal Monte Arsentì ad una quota di circa 400 metri slm e dal Canale Allacciante, scavato durante le opere di bonifica e che raccoglie le acque provenienti dal versante Gavorrano – Scarlino sfociando in mare presso la località Puntone.

Degno di nota anche il torrente Gora delle Ferriere che si forma dalla confluenza dei torrenti Fosso Venelle e Fosso Ronna (o Aronna) a Valpiana sfociando in mare a Follonica.

Secondo Tongiorgi (1957) il bacino settentrionale del Pecora risultava più esteso durante il Quaternario comprendendo tra l’altro, l’ulteriore area mineralizzata di Niccioleta.

Le caratteristiche idrogeologiche della piana sono state oggetto di vari studi quali AQUATER (1985), Saragosa (2000) e NUOVA SOLMINE (2002) secondo i quali il complesso Neoautoctono è rappresentato prevalentemente da materiali argillosi e limosi, perlopiù impermeabili, dove si intercalano lenti e bancate permeabili - della potenza da qualche metro ad alcune decine di metri - di sabbie, ghiaie e ciottoli dove si localizzano le falde idriche.

Le numerose falde riscontrabili nei sedimenti neoautoctoni sono attribuibili, in via generale, a due sistemi acquiferi principali:

- un sistema superiore monostrato a carattere freatico, in equilibrio con le acque del Pecora, dell’Allacciante e del Padule, che dalla superficie si sviluppa fino a pochi metri di profondità;
- un sistema inferiore multistrato e multifalda a carattere artesiano, dal quale attingono i pozzi idropotabili ed i principali pozzi industriali ed agricoli della zona. I livelli meno profondi e più sfruttati si localizzano a profondità comprese tra 12 e 30 m dal piano campagna.

Le acque freatiche della zona industriale del Casone così come quelle emunte dai pozzi della zona de La Botte risultano gravemente inquinate in arsenico mentre i pozzi profondi della fascia costiera manifestano problematiche inerenti l’ingressione in falda del cuneo salino.

La differenza fra i livelli dei due acquiferi nella zona industriale del Casone è compresa fra i 2 e i 12m.

Nel dettaglio, i risultati dei due pozzi esplorativi La Botte e Vetricella rappresentano un livello freatico, individuato fra circa 9-7 m di profondità dal p.d.c., ed una serie di acquiferi artesiani variabili per numero e quote, nei due pozzi geognostici.

In loc. La Botte, per una profondità del substrato attorno a 144 m dal p.d.c., sono state

rilevate otto falde artesiane fra la profondità di 17 e 140 m dal p.d.c., mentre a in loc. Vetricella, per una profondità del substrato di circa 90 m dal p.d.c. sono presenti quattro acquiferi artesiani fra circa 25 e 83 m dal p.d.c..

La caratterizzazione delle acque di falda consente di evidenziare i seguenti punti:

- con la profondità si ha il passaggio da acque solfato-calciche ad acque clorurato-sodiche;
- i valori di Mn e Fe diminuiscono nelle aliquote filtrate pur rimanendo generalmente sopra i limiti normativi;
- l'arsenico nella falda freatica de la Vetricella presta tenori bassi (2 µg/l );
- diversamente da quanto rilevato nella falda freatica de La Botte dove l'As ha concentrazioni estremamente elevate (1197µg/l ), nelle falde artesiane il contenuto di As si riduce generalmente con la profondità rientrando, nell'aliquota filtrata e con la sola eccezione della terza falda dell'area La Vetricella, nei limiti di legge;
- le falde incontrate, con l'eccezione delle due più profonde dell'area La Botte, sono ricaricate da acque meteoriche con un altitudine di ricarica di circa 250 m s.l.m;
- le età delle acque freatiche e delle prime artesiane sono inferiore a 10 anni mentre un'età compresa fra 10 e 50 anni è stimabile per le acque artesiane più profonde.

# MATERIALI E METODI

## Studi UNIFI ARPAT (2001-2009)

Il dataset originario considerato nello studio ARPAT-UNIFI consiste di 77 campioni derivanti da quattro distinte campagne di prelievo:

- Ambiente 1998
- Solmine 1999
- ARPAT 2000
- Dipartimento di Scienze della Terra 2002

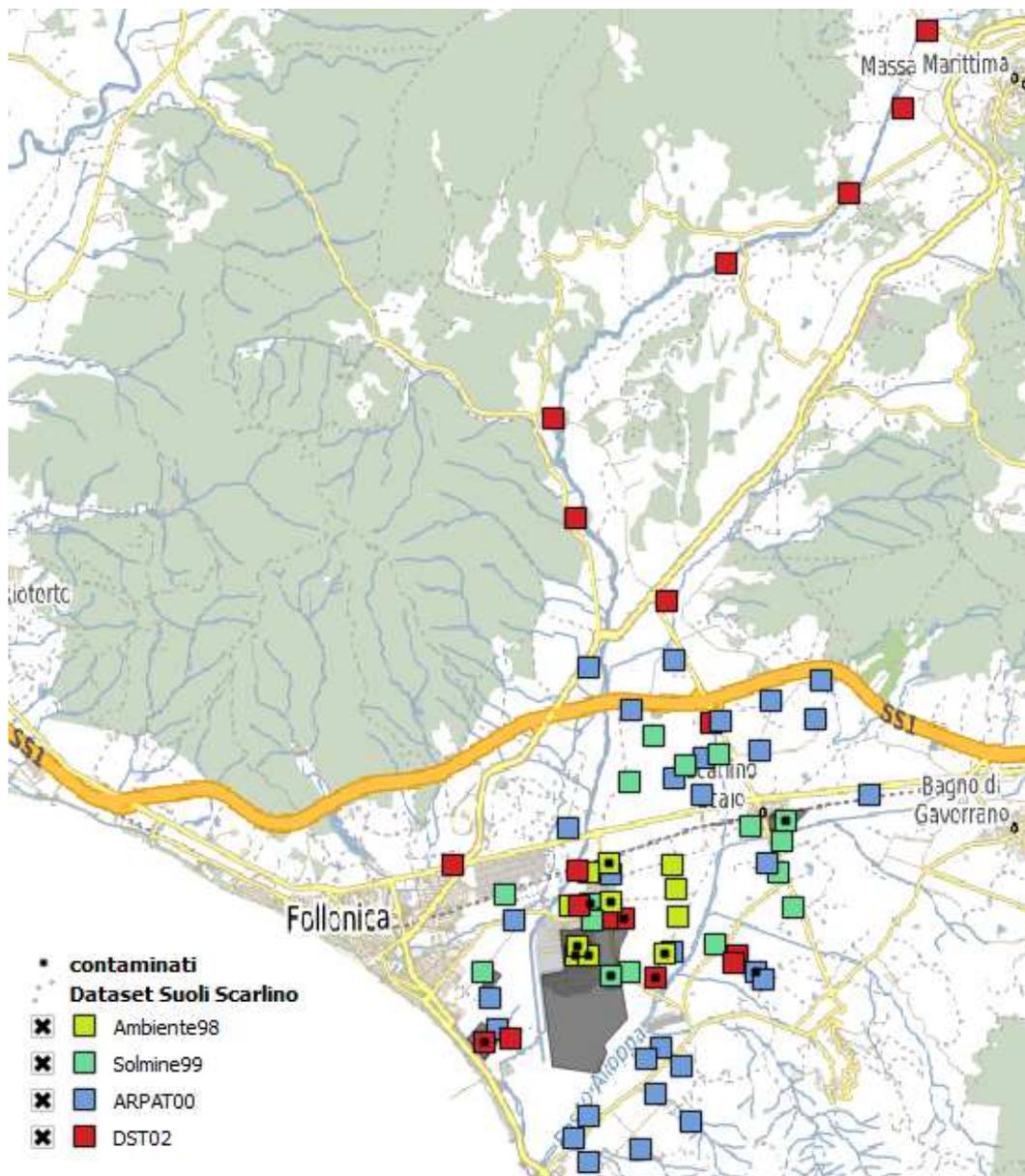


Figura 5: Ubicazione campioni studi UNIFI\_ARPAT (2001-2009)

As mg/Kg						
Campagna	N	min	max	median	mean	sd
Ambiente98	12	11	505	140	156,65833	130,09346
ARPAT00	31	4	335	15	79,354839	96,786896
Solmine99	16	11	333	52	96,075	101,29131
DST02	18	7	308,8	124	143,71667	112,8708

Nella figura 5 sono indicati 13 campioni ritenuti come potenzialmente contaminati, oggetto di una osservazione nelle conferenza dei servizi per l'approvazione del progetto di bonifica della falda, poiché ubicati entro il perimetro dei siti contaminati o vicini a rilevati strade realizzati con ceneri di pirite. Il dataset è stato dunque suddiviso in due gruppi distinti, “contaminati” e “VdF” (valore di fondo). Pur rilevando tenori medi sensibilmente più elevati nel gruppo dei contaminati il gruppo VdF presenta ancora una scarsa omogeneità.

As mg/Kg						
Gruppo	N	min	max	median	mean	sd
contaminati	13	11	333	181	166,23077	115,19977
non contaminati	64	4	505	51	98,5625	105,91421

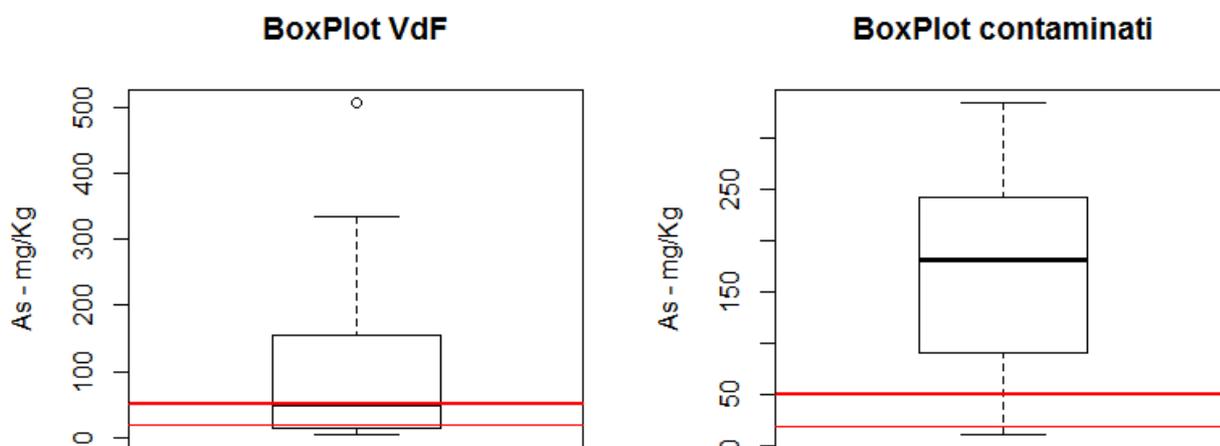


Figura 6: Boxplot gruppo “contaminati” e “Valore di Fondo”

## Geobasi

Al fine di valutare compiutamente la “naturalità” delle concentrazioni di arsenico, sono stati acquisiti ulteriori nuovi dati da valutare, insieme ai dati relativi agli studi e caratterizzazioni disponibili, in modo analitico e statistico. A questo proposito, la Regione Toscana ha recentemente promosso la condivisione e l'utilizzo di dati di composizione chimica su suoli ed acque della regione all'interno del Progetto Geobasi (BUCCIANTI et alii, 2015). Il sistema informativo consente di eseguire valutazioni statistiche sui dati in esso contenuti in ragione della selezione di un areale. La selezione per la Pianura di Follonica e bacini scolanti ha restituito 106 valori di concentrazione di arsenico distribuiti in prevalenza nelle aree contermini della pianura.

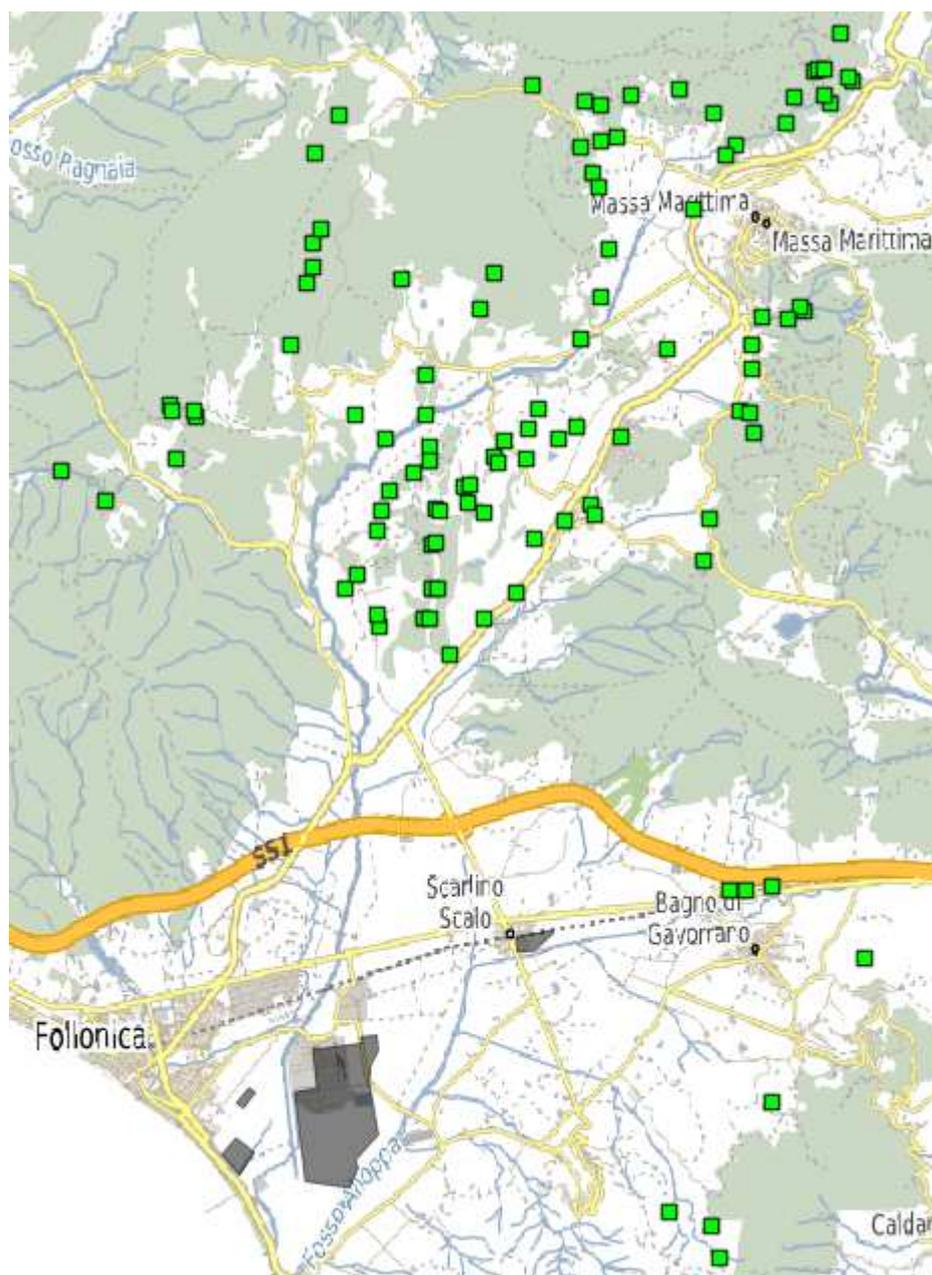


Figura 7: Ubicazione punti di prelievo su stream-sediment del Geobasi

element	N	min	max	median	mean	sd
As mg/Kg	106	43,5	1131,4	114,75	190,33491	182,10135

Come rappresentato nei grafici seguenti le concentrazioni di arsenico negli stream sediments del bacino sono molto varie e superano notevolmente le CSC.

La loro distribuzione appare complessa e segmentata con un nutrito gruppo di valori outlier per valori superiori a 500 mg/Kg.

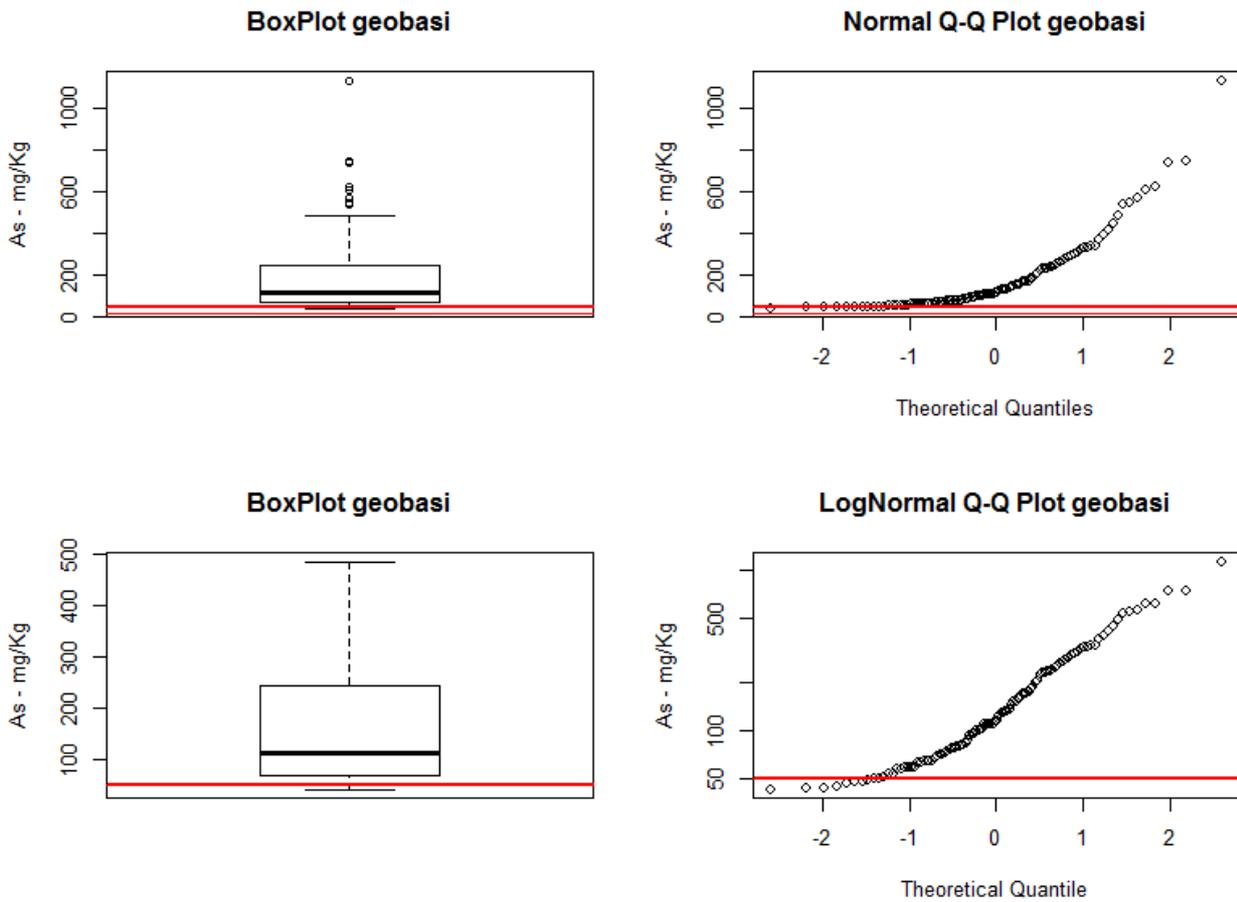


Figura 8: *Boxplot (con e senza outlier) e Normal Quantile plot (valori reali e log) per i dati Geobasi*

## Protocollo APAT-ISS

Le linee guida del documento APAT-ISS “Protocollo operativo per la determinazione del valore di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale” prevedono i seguenti passaggi fondamentali:

- Raccolta e analisi dei dati esistenti: informazioni di carattere storico, geologico, dati relativi alle concentrazioni di alcuni parametri, finalizzati ad individuare appropriate aree omogenee e rappresentative da utilizzare per la determinazione del valore di fondo;
- Costituzione del set di dati: le aree rappresentative sottoposte ad uno specifico campionamento dovranno presentare le seguenti caratteristiche:
  - siano geologicamente e geomorfologicamente confrontabili con l’area oggetto di indagine;
  - la distribuzione delle concentrazioni dei metalli/metalloidi non sia riconducibile ad alcuna sorgente puntuale e/o specifica attiva nel presente o nel passato.
- Elaborazione statistica dei dati disponibili: i dati una volta raccolti e selezionati saranno sottoposti alle seguenti elaborazioni:
  - statistica descrittiva e identificazione di outlier;
  - test di riconoscimento della distribuzione statistica associata;
  - determinazione del valore di fondo come 95° percentile della distribuzione associata.

## Analisi Statistica in Separazione di Frequenza

Un approccio alternativo e complementare per la identificazione e separazione dei valori di fondo è offerto dai diagrammi di frequenza cumulata costruiti su scala di probabilità normale.

ISPRA (2009) riporta l’esempio di un grafico di probabilità, dove si possono riconoscere distintamente un primo tratto rappresentativo del campione di distribuzione normale della popolazione di fondo e un tratto successivo, con valori più elevati e dispersi, attribuibile a contaminazione.

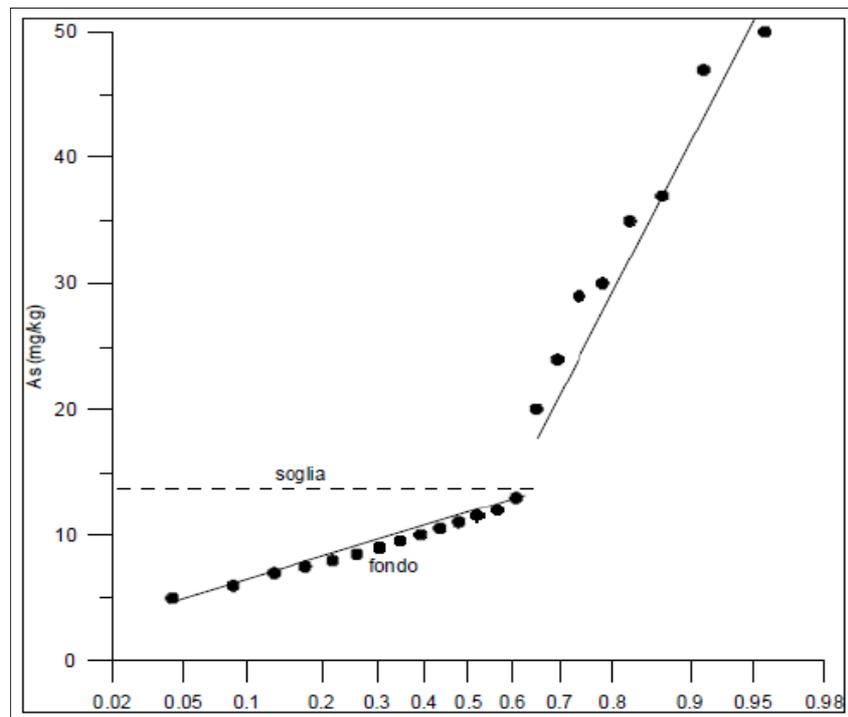


Figura 9: Diagramma in scala di probabilità normale per l'individuazione del fondo

L'esistenza di più popolazioni o classi di dati nel dataset selezionato per la determinazione del fondo potrebbe però derivare anche da un errato modello concettuale che non potrebbe tener conto di una sovrapposizione di più popolazioni, anche con caratteristiche di “fondo”, derivanti da una contaminazione diffusa. Quest'ultimo aspetto, come già notato nello studio per la definizione dei valori di fondo nelle acque sotterranee della Piana di Scarlino, considerata la particolare situazione dell'area, è stato ulteriormente approfondito.

Un contributo metodologico a questo proposito è giunto dallo stesso Progetto di Ricerca “GEOBASI” (Buccianti et alii, 2011).

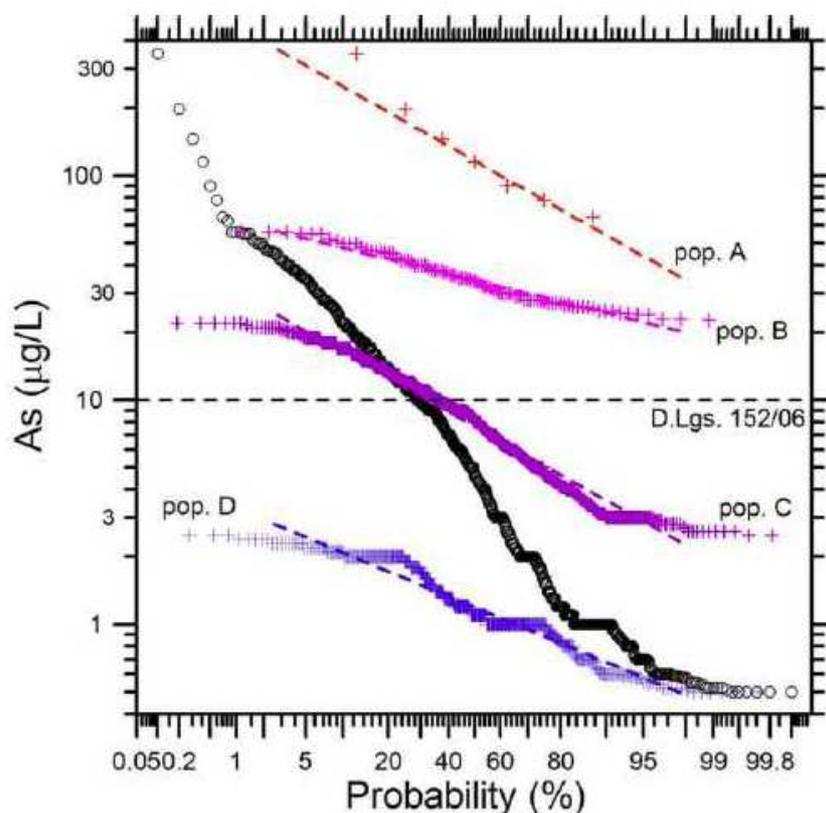
Il progetto GEOBASI, concluso alla fine del 2011, ha infatti prodotto una vasta raccolta e sistematizzazione del patrimonio di dati analitici prodotti negli anni dalla comunità scientifica su diverse matrici come sedimenti fluviali, acque di superficie ed acque sotterranee, offrendo quanto mai utili spunti metodologici anche alternativi al Protocollo ISPRA (2009).

Nello studio regionale, infatti, i numerosi grafici esplorativi delle popolazioni di dati per i diversi elementi nelle diverse matrici rendevano evidente come le distribuzioni generalmente asimmetriche con presenza di lunghe code a destra e valori alti non permettevano, tramite una semplice trasformazione logaritmica, di ottenere modelli simmetrici di normalità dei dati, rilevando al contrario la presenza di strutture dei dati molto complesse con presenza di più popolazioni.

Per un'analisi generale di tale complessità il documento suggerisce ed impiega, a questo punto, alcune tecniche per la separazione delle diverse popolazioni (Dempstre et al. [1977], Akaike, [1974], Sinclair [1974]).

ARPAT, in particolare, ha applicato estesamente il metodo della separazione delle frequenze di Sinclair (1974) per la determinazione dei valori di fondo sui Corpi Idrici Superficiali e Sotterranei risultando altresì evidente, anche in questo caso, come la scala del sito contaminato cui si applicano i Protocolli APAT-ISS ed ISPRA e dove è attesa una sostanziale omogeneità dei livelli di fondo, è cosa diversa dalla scala regionale o del corpo idrico, dove possono coesistere condizioni eterogenee di fondo naturale.

Il metodo della separazione delle frequenze introdotto da Sinclair (1976) prevede l'utilizzo di diagrammi di frequenza cumulata in scala di probabilità normale. E' possibile considerare i soli valori positivi, non inferiori al Limite di Quantificazione, e non si esegue alcuna operazione di trattamento statistico quale media e assegnazione di valori < LQ, eccetto l'esclusione di evidenti outlier. Si ottengono così, vista la numerosità dei dati, significativi classi di dati variabili in generale da tre a sei (A-C, A-F) ciascuna caratterizzabile, come possibile popolazione, in termini di numero di valori, media, deviazione standard e 95° percentile.



Popolazioni	N	%	Media µg/L	Dev. Std. µg/L	95° percentile µg/L
A	8	0.81	139	90.7	310
B	89	8.96	35.4	9.38	52.5
C	530	53.37	9.11	5.92	20.3
D	366	36.86	1.31	0.604	2.45

Figura 10: Grafico di frequenza cumulata in scala di probabilità normale per le concentrazioni di arsenico nei corpi idrici sotterranei del monitoraggio ambientale

Il riconoscimento di più possibili classi e popolazioni, nell'ipotesi che esse abbiano distribuzioni rettilinee normali o lognormali può implicare che ad ognuna sia anche associato un processo, o un determinato fenomeno che ha generato in modo caratteristico quei valori appartenenti a tale famiglia. Dichiarato obiettivo della metodologia, come dello studio di Buccianti e alii (2011), non è l'individuazione esplicita di valori di fondo naturali, quanto quello di iniziare a capire quanti e quali processi geochimici possono essere responsabili dei range di variazione osservati. Soltanto se inquadrare in un robusto modello concettuale le statistiche del 95° percentile possono assumere una reale definizione di "fondo".

Gli studi di ARPAT sulla determinazione del fondo, sempre più spesso, come nel caso della determinazione dei valori di fondo nelle acque sotterranee della Pianura di Scarlino si sono proposti per una rivisitazione del Protocollo ISPRA alla luce del metodo dell'analisi in separazione di frequenza, già indicata dal Geobasi.

## DEFINIZIONE DEI VALORI DI FONDO

Il dataset si compone di 64 campioni di suolo con determinazioni per 21 variabili geochimiche (pH, Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sn, Ti, V, Zn).

La tabella seguente riporta alcuni parametri di statistica descrittiva, l'arsenico è il metallo che presenta una delle maggiori variabilità (CV 108%) con asimmetria dx e media >> mediana.

Oltre ad arsenico sono riportati alcuni superamenti delle CSC di colonna B per Sb e Se (2%) mentre per la colonna A un discreto numero di superamenti si rilevano per Co (38%) , Zn (27%) e Se (17%) oltre a Cd, Cr, Hg, Pb, Sb, Sn, V (< 10%).

	N	min	max	median	media	media log	CV	>CSC A	> CSC B
pH	37	4,67	8,6	7,62	7,3E+00	7,2E+00	15%		
Al	62	5193	94096	29649	3,3E+04	2,8E+04	58%		
<b>As</b>	<b>64</b>	<b>4</b>	<b>505</b>	<b>51</b>	<b>9,8E+01</b>	<b>4,6E+01</b>	<b>108%</b>	<b>66%</b>	<b>50%</b>
B	15	5,6	53	17	1,9E+01	1,6E+01	64%		
Ba	15	71	270	116	1,3E+02	1,2E+02	39%		
Cd	46	0,5	7	0,5	7,3E-01	5,9E-01	134%	2%	0%
Co	58	6	85	19	2,1E+01	1,8E+01	63%	38%	0%
Cr	64	13	164,7	69,5	7,7E+01	6,9E+01	44%	3%	0%
Cu	59	8	73	36	3,5E+01	3,0E+01	47%	0%	0%
Fe	64	8412	102300	42215	4,0E+04	3,6E+04	44%		
Hg	59	0,1	1,59	0,25	3,2E-01	2,3E-01	86%	2%	0%
Mn	59	141	5900	988	1,2E+03	9,2E+02	82%		
Ni	59	11	120	49	5,1E+01	4,7E+01	39%	0%	0%
Pb	64	5	129	22	2,6E+01	2,1E+01	74%	2%	0%
S	15	135	4223	423	1,1E+03	5,6E+02	123%		
Sb	58	2,1	40	2,5	4,9E+00	3,6E+00	118%	9%	2%
Se	58	4,4	18	2,5	3,7E+00	2,8E+00	81%	17%	2%
Sn	28	14	35	5	5,4E+00	4,2E+00	115%	3%	0%
Ti	28	10	1285	266,5	3,3E+02	1,9E+02	91%		
V	28	28,8	105	63,3	6,6E+01	6,2E+01	34%	8%	0%
Zn	64	27	510	104	1,2E+02	9,8E+01	65%	27%	0%

Nelle matrici successive sono riportate correlazioni parametriche (Pearson) significative dell'arsenico, nell'ordine con Zn, Cu, Sb, Pb, Ti e S e non parametriche (Spearman), sempre nell'ordine, con Zn, Pb, Cu, Sb, Fe, S, B, Hg e Ti.

PEARSON PARAMETRICA																				
	Al	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	S	Sb	Se	Sn	Ti	V	Zn
Al		6,3E-02	<b>1,1E-03</b>	<b>2,3E-04</b>	3,2E-01	<b>2,1E-02</b>	<b>1,0E-07</b>	<b>2,8E-04</b>	<b>4,8E-27</b>	<b>1,5E-02</b>	<b>1,4E-06</b>	1,2E-01	<b>3,3E-02</b>	8,0E-01	1,2E-01	9,4E-02	9,6E-01	5,7E-01	<b>1,5E-11</b>	<b>1,1E-02</b>
As	2,4E-01		1,7E-01	6,5E-01	3,3E-01	7,8E-02	7,8E-01	<b>1,8E-06</b>	1,7E-01	5,0E-02	5,7E-01	8,5E-02	<b>1,1E-03</b>	<b>3,8E-02</b>	<b>7,0E-04</b>	8,0E-02	6,0E-01	<b>3,3E-02</b>	8,9E-01	<b>5,7E-07</b>
B	7,6E-01	3,7E-01		<b>5,1E-03</b>	9,6E-01	9,9E-01	1,7E-01	9,1E-02	2,3E-01	8,8E-01	9,2E-01	3,3E-01	5,9E-01	6,2E-01	4,3E-01	6,1E-01	1,0E+00	5,8E-01	<b>1,1E-03</b>	5,9E-01
Ba	8,1E-01	<b>-1,3E-01</b>	6,8E-01		6,4E-01	<b>3,8E-02</b>	<b>1,4E-03</b>	2,4E-01	<b>2,1E-02</b>	7,4E-01	<b>1,2E-02</b>	<b>5,2E-03</b>	4,6E-01	2,4E-01	9,6E-01	5,7E-01	1,0E+00	5,6E-01	<b>2,6E-05</b>	9,1E-01
Cd	<b>-1,5E-01</b>	1,5E-01	<b>-1,4E-02</b>	1,3E-01		7,8E-01	<b>2,2E-02</b>	8,2E-01	3,1E-01	<b>3,4E-02</b>	3,5E-01	9,9E-01	3,0E-01	7,3E-01	2,4E-01	<b>4,0E-04</b>	1,0E+00	2,5E-01	8,3E-01	9,3E-01
Co	3,1E-01	2,3E-01	<b>-3,6E-03</b>	5,4E-01	<b>-4,3E-02</b>		<b>5,5E-06</b>	<b>8,8E-05</b>	<b>5,0E-03</b>	3,4E-01	<b>4,2E-03</b>	<b>7,6E-12</b>	<b>2,5E-02</b>	8,6E-02	9,3E-01	9,1E-01	6,0E-01	9,0E-01	<b>1,2E-02</b>	1,6E-01
Cr	6,2E-01	3,5E-02	3,7E-01	7,5E-01	3,4E-01	5,6E-01		1,2E-01	<b>3,3E-06</b>	<b>4,5E-03</b>	<b>2,3E-03</b>	<b>1,6E-07</b>	5,9E-01	<b>7,0E-03</b>	8,8E-01	6,4E-02	3,2E-01	6,1E-02	<b>2,1E-06</b>	9,3E-01
Cu	4,6E-01	5,8E-01	4,5E-01	3,2E-01	3,4E-02	4,9E-01	2,0E-01		<b>1,4E-04</b>	9,1E-02	<b>6,2E-03</b>	<b>2,7E-03</b>	<b>3,2E-10</b>	9,8E-01	<b>4,2E-04</b>	3,2E-01	7,0E-01	<b>1,8E-02</b>	1,2E-01	<b>2,9E-09</b>
Fe	9,3E-01	1,7E-01	3,3E-01	5,9E-01	<b>-1,5E-01</b>	3,6E-01	5,4E-01	4,8E-01		<b>1,2E-02</b>	<b>4,4E-09</b>	9,1E-02	<b>3,8E-03</b>	2,6E-01	8,6E-02	2,9E-01	3,0E-01	9,6E-01	<b>4,7E-05</b>	<b>6,2E-03</b>
Hg	3,2E-01	2,6E-01	4,2E-02	9,4E-02	3,1E-01	1,3E-01	3,6E-01	2,2E-01	3,3E-01		2,4E-01	<b>3,9E-02</b>	6,9E-01	6,9E-01	5,8E-01	5,5E-01	7,6E-01	7,4E-01	2,8E-01	5,8E-01
Mn	5,9E-01	<b>-7,6E-02</b>	2,8E-02	6,3E-01	<b>-1,4E-01</b>	3,7E-01	3,9E-01	3,5E-01	6,8E-01	1,5E-01		2,5E-01	5,3E-02	3,6E-01	4,9E-01	8,9E-01	3,9E-01	4,2E-01	7,6E-01	2,3E-01
Ni	2,1E-01	2,3E-01	2,7E-01	6,8E-01	2,1E-03	7,5E-01	6,2E-01	3,8E-01	2,2E-01	2,7E-01	1,5E-01		1,1E-01	1,9E-01	8,1E-01	9,4E-01	1,0E-01	3,6E-01	<b>1,7E-04</b>	3,1E-01
Pb	2,7E-01	4,0E-01	1,5E-01	2,1E-01	1,6E-01	2,9E-01	6,9E-02	7,1E-01	3,6E-01	5,3E-02	2,5E-01	2,1E-01		7,3E-01	<b>1,9E-10</b>	<b>1,5E-02</b>	3,6E-01	1,7E-01	9,0E-01	<b>1,9E-15</b>
S	<b>-7,1E-02</b>	5,4E-01	1,4E-01	<b>-3,2E-01</b>	<b>-9,7E-02</b>	<b>-4,6E-01</b>	<b>-6,6E-01</b>	5,5E-03	<b>-3,1E-01</b>	<b>-1,1E-01</b>	<b>-2,5E-01</b>	<b>-3,6E-01</b>	<b>-9,9E-02</b>		5,7E-01	9,4E-01	1,0E+00	<b>2,5E-02</b>	2,2E-01	4,9E-01
Sb	2,1E-01	4,3E-01	2,2E-01	1,4E-02	1,8E-01	1,3E-02	2,1E-02	4,5E-01	2,3E-01	<b>-7,4E-02</b>	9,2E-02	3,3E-02	7,2E-01	1,6E-01		1,3E-01	9,8E-01	1,1E-01	8,7E-01	<b>1,1E-14</b>
Se	<b>-2,3E-01</b>	2,3E-01	1,4E-01	1,6E-01	5,1E-01	<b>-1,6E-02</b>	<b>-2,4E-01</b>	1,3E-01	<b>-1,4E-01</b>	<b>-8,0E-02</b>	1,9E-02	<b>-1,0E-02</b>	3,2E-01	2,1E-02	2,0E-01		3,5E-01	<b>4,5E-02</b>	<b>1,1E-03</b>	<b>4,3E-02</b>
Sn	<b>-9,9E-03</b>	1,0E-01	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	1,0E-01	<b>-2,0E-01</b>	7,6E-02	2,0E-01	<b>-6,0E-02</b>	<b>-1,7E-01</b>	3,2E-01	1,8E-01	0,0E+00	5,0E-03	1,8E-01		2,1E-01	7,1E-01	6,3E-01
Ti	1,1E-01	<b>-4,0E-01</b>	<b>-1,6E-01</b>	1,6E-01	3,2E-01	<b>-2,5E-02</b>	3,6E-01	<b>-4,4E-01</b>	<b>-1,1E-02</b>	6,6E-02	<b>-1,6E-01</b>	<b>-1,8E-01</b>	<b>-2,6E-01</b>	<b>-5,7E-01</b>	<b>-3,1E-01</b>	<b>-3,8E-01</b>	<b>-2,5E-01</b>		1,1E-01	<b>4,7E-02</b>
V	9,1E-01	<b>-2,8E-02</b>	7,6E-01	8,7E-01	<b>-6,1E-02</b>	4,7E-01	7,6E-01	3,0E-01	6,9E-01	2,1E-01	6,1E-02	6,5E-01	<b>-2,6E-02</b>	<b>-3,3E-01</b>	3,2E-02	<b>-5,8E-01</b>	7,3E-02	3,1E-01		8,1E-01
Zn	3,2E-01	5,8E-01	1,5E-01	3,4E-02	1,3E-02	1,9E-01	<b>-1,1E-02</b>	6,8E-01	3,4E-01	7,4E-02	1,6E-01	1,3E-01	8,0E-01	1,9E-01	8,1E-01	2,7E-01	9,6E-02	<b>-3,8E-01</b>	<b>-4,7E-02</b>	

SPEARMAN NON PARAMETRICA																				
	Al	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	S	Sb	Se	Sn	Ti	V	Zn
Al		5,5E-03	1,5E-01	6,0E-02	2,3E-01	<b>1,3E-07</b>	<b>2,0E-08</b>	<b>4,4E-06</b>	<b>8,4E-29</b>	<b>9,1E-05</b>	<b>1,9E-06</b>	<b>4,8E-04</b>	<b>4,2E-05</b>	5,9E-01	7,5E-02	1,2E-01	1,4E-01	5,5E-01	<b>5,7E-10</b>	<b>6,8E-05</b>
As	3,5E-01		<b>1,0E-02</b>	6,8E-01	4,0E-01	7,4E-02	1,0E+00	<b>9,7E-07</b>	<b>4,0E-03</b>	<b>1,7E-02</b>	5,0E-01	1,8E-01	<b>9,8E-09</b>	<b>9,2E-03</b>	<b>1,0E-03</b>	1,6E-01	1,0E-01	<b>2,5E-02</b>	9,8E-01	<b>5,9E-11</b>
B	3,9E-01	6,4E-01		6,6E-02	8,5E-01	9,9E-01	4,3E-01	<b>5,0E-02</b>	4,4E-01	7,9E-01	9,0E-01	4,1E-01	1,5E-01	1,5E-01	<b>2,0E-03</b>	8,7E-01	<b>0,0E+00</b>	7,3E-01	<b>1,6E-02</b>	1,6E-01
Ba	5,0E-01	1,2E-01	4,9E-01		9,2E-01	<b>1,9E-03</b>	<b>1,0E-02</b>	1,6E-01	<b>1,9E-03</b>	3,4E-01	<b>6,0E-03</b>	<b>1,7E-05</b>	<b>4,9E-02</b>	4,0E-01	4,3E-01	8,4E-01	<b>0,0E+00</b>	3,5E-01	<b>1,6E-04</b>	4,0E-01
Cd	<b>-1,9E-01</b>	1,3E-01	<b>-5,3E-02</b>	2,9E-02		6,6E-01	5,9E-01	7,8E-01	2,8E-01	3,7E-01	3,1E-01	6,7E-01	2,6E-01	3,0E-01	5,5E-01	<b>1,8E-02</b>	<b>0,0E+00</b>	3,3E-01	6,4E-01	6,1E-01
Co	6,4E-01	2,4E-01	<b>-1,8E-03</b>	7,3E-01	<b>-6,8E-02</b>		<b>6,1E-06</b>	<b>3,9E-07</b>	<b>1,5E-10</b>	<b>3,3E-03</b>	<b>4,9E-03</b>	<b>1,4E-10</b>	<b>2,7E-07</b>	2,8E-01	2,4E-01	5,1E-01	5,1E-01	9,1E-01	<b>3,5E-03</b>	<b>1,2E-03</b>
Cr	6,4E-01	<b>-6,4E-04</b>	2,2E-01	6,4E-01	8,2E-02	5,6E-01		3,6E-01	<b>1,5E-06</b>	<b>7,9E-04</b>	<b>2,3E-02</b>	<b>3,8E-07</b>	2,3E-01	<b>6,8E-03</b>	3,5E-01	<b>2,5E-02</b>	<b>2,5E-02</b>	<b>2,4E-03</b>	<b>5,7E-08</b>	8,6E-01
Cu	5,7E-01	5,9E-01	5,1E-01	3,8E-01	4,2E-02	6,1E-01	1,2E-01		<b>7,8E-08</b>	<b>2,1E-02</b>	1,3E-01	<b>4,1E-04</b>	<b>7,9E-15</b>	2,5E-01	<b>5,7E-04</b>	8,1E-01	8,4E-01	<b>1,5E-03</b>	1,7E-01	<b>2,1E-13</b>
Fe	9,4E-01	3,5E-01	2,1E-01	7,3E-01	<b>-1,6E-01</b>	7,2E-01	5,6E-01	6,3E-01		<b>5,8E-05</b>	<b>4,1E-07</b>	<b>1,4E-04</b>	<b>6,4E-07</b>	5,8E-01	6,1E-02	3,3E-01	4,5E-01	9,0E-01	<b>4,2E-05</b>	<b>7,1E-06</b>
Hg	4,9E-01	3,1E-01	7,7E-02	2,6E-01	1,4E-01	3,8E-01	4,3E-01	3,0E-01	5,0E-01		7,6E-02	<b>1,8E-03</b>	<b>3,3E-02</b>	7,9E-01	5,6E-01	<b>3,4E-02</b>	2,2E-01	1,9E-01	8,6E-02	<b>4,1E-02</b>
Mn	5,8E-01	9,0E-02	<b>-3,6E-02</b>	6,7E-01	<b>-1,5E-01</b>	3,6E-01	3,0E-01	2,0E-01	6,0E-01	2,3E-01		2,4E-01	<b>3,8E-02</b>	4,7E-01	3,1E-01	5,0E-01	7,6E-01	5,9E-01	9,3E-01	2,7E-01
Ni	4,5E-01	1,8E-01	2,3E-01	8,8E-01	6,4E-02	7,2E-01	6,1E-01	4,5E-01	4,8E-01	4,0E-01	1,5E-01		<b>2,4E-03</b>	2,7E-01	1,0E-01	5,6E-01	8,1E-01	6,4E-01	<b>1,5E-04</b>	<b>1,5E-02</b>
Pb	5,0E-01	6,4E-01	3,9E-01	5,2E-01	1,7E-01	6,2E-01	1,5E-01	8,1E-01	5,8E-01	2,8E-01	2,7E-01	3,9E-01		6,1E-01	<b>1,0E-02</b>	9,1E-02	1,1E-01	6,1E-02	6,5E-01	<b>1,0E-13</b>
S	1,5E-01	6,5E-01	3,9E-01	<b>-2,4E-01</b>	<b>-2,9E-01</b>	<b>-3,0E-01</b>	<b>-6,6E-01</b>	3,2E-01	<b>-1,6E-01</b>	<b>-7,5E-02</b>	<b>-2,0E-01</b>	<b>-3,0E-01</b>	1,4E-01		<b>1,4E-02</b>	2,3E-01	<b>0,0E+00</b>	<b>8,3E-04</b>	4,5E-01	<b>1,9E-02</b>
Sb	2,4E-01	4,2E-01	7,3E-01	2,2E-01	9,1E-02	1,6E-01	1,3E-01	4,4E-01	2,5E-01	7,8E-02	1,3E-01	2,2E-01	3,3E-01	6,2E-01		8,8E-01	8,9E-01	9,8E-02	7,6E-02	<b>1,8E-03</b>
Se	<b>-2,1E-01</b>	1,9E-01	4,6E-02	5,5E-02	3,5E-01	<b>-8,8E-02</b>	<b>-3,0E-01</b>	3,2E-02	<b>-1,3E-01</b>	<b>-2,8E-01</b>	9,0E-02	<b>-7,8E-02</b>	2,2E-01	<b>-3,3E-01</b>	2,1E-02		<b>2,8E-05</b>	5,9E-02	<b>6,5E-04</b>	3,1E-01
Sn	<b>-2,9E-01</b>	3,2E-01	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	<b>-1,3E-01</b>	<b>-4,2E-01</b>	4,0E-02	<b>-1,5E-01</b>	<b>-2,4E-01</b>	<b>-5,9E-02</b>	4,9E-02	3,1E-01	0,0E+00	<b>-2,7E-02</b>	7,1E-01		<b>2,0E-02</b>	8,6E-02	3,6E-01
Ti	1,2E-01	<b>-4,2E-01</b>	<b>-9,6E-02</b>	2,6E-01	2,7E-01	2,3E-02	5,5E-01	<b>-5,7E-01</b>	<b>-2,4E-02</b>	2,6E-01	<b>-1,1E-01</b>	<b>-9,3E-02</b>	<b>-3,6E-01</b>	<b>-7,7E-01</b>	<b>-3,2E-01</b>	<b>-3,6E-01</b>	<b>-4,4E-01</b>		<b>4,4E-02</b>	<b>5,8E-04</b>
V	8,8E-01	4,4E-03	6,1E-01	8,2E-01	<b>-1,3E-01</b>	5,3E-01	8,3E-01	2,7E-01	6,9E-01	3,3E-01	<b>-1,7E-02</b>	6,6E-01	9,1E-02	<b>-2,1E-01</b>	3,4E-01	<b>-6,1E-01</b>	<b>-3,3E-01</b>	3,8E-01		7,3E-01
Zn	4,8E-01	7,1E-01	3,8E-01	2,3E-01	7,7E-02	4,2E-01	2,3E-02	7,8E-01	5,3E-01	2,7E-01	1,5E-01	3,2E-01	7,7E-01	6,0E-01	4,0E-01	1,4E-01	1,8E-01	<b>-6,1E-01</b>	6,8E-02	

Nella figura seguente è riportata la corrispondente matrice di scatter plots per gli elementi selezionati sulla base della correlazione con As.



Figura 11: Matrice di scatter plots per gli elementi correlati ad As (Zn, Pb, Cu, Sb, Fe, S, B, Hg, Ti)

Uno strumento particolarmente potente nell'analisi multiparametrica è rappresentato dalla Principal Component Analysis (PCA). L'elaborazione è stata limitata alle sole 11 variabili (Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn) che hanno una percentuale inferiore al 30% di dati mancanti o < LOQ. Il dataset si compone di 56 osservazioni complete per le 11 variabili. La metodologia descritta da Davis (1986) ricalcola più "componenti" multiparametriche ciascuna legata, in diversa misura e secondo definiti pesi (loading), alle singole variabili.

Le prime due componenti, nel caso in esame, sono risultate da sole in grado di spiegare oltre

il 60% della varianza totale e si caratterizzano come segue:

- La componente 1, più generale che appare legata ai contenuti relativi di tutti i metalli e in particolare Fe, Cu, Co ed Al;
- La componente 2 che ha, invece, speciale rilevanza, separando i metalli più strettamente correlati all'arsenico rappresentati, come già visto, da Zn, Pb e Cu e derivati da una comune origine da solfuri polimetallici, dai metalli come Cr e Ni, che rappresentano, tipicamente una ulteriore e diversa fonte naturale data dai minerali femici (cromiti pirosseni) presenti nelle ofioliti e più in generale nei terreni dei domini liguri.

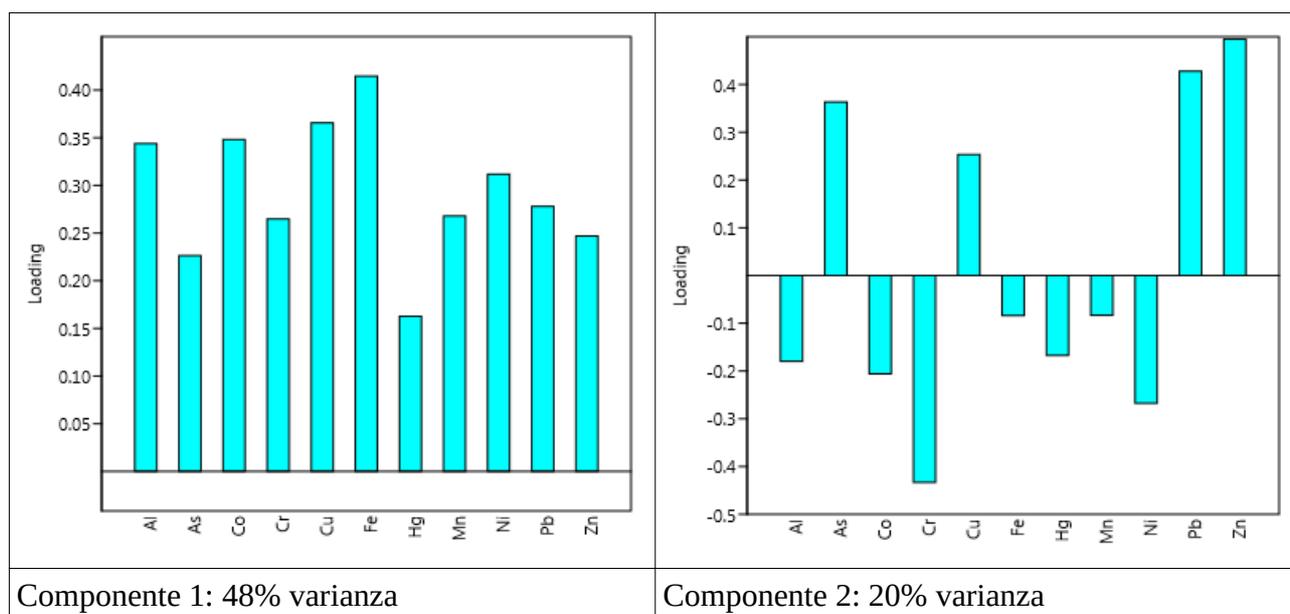


Figura 12: Caratteristiche delle due componenti principali

Le due componenti possono essere rappresentate in un diagramma cartesiano dove i dati si separano dando evidenza di distinti percorsi di arricchimento e miscelamento tra possibili “end-member” rappresentati dai valori più estremi.

Si segnalano i due campioni RS41S-2 ed M1/2 che a pari contenuti elevati di arsenico (283 e 355 rispettivamente) uniti a concentrazioni di Fe ed Al in tutti e due i casi di diverse decine di migliaia di ppm si contraddistinguono per le differenze di contenuto in Pb, Sb e Zn; più elevato (129, 40 e 510 ppm) in RS41S-2, come si intuisce dal diagramma, rispetto ad M1/2 (37, <5, 141 ppm).



# Arsenico

Per la definizione dei valori di fondo naturale (geogenico) ed ambientale (antropogenico) nell'area dei siti in bonifica della Piana di Scarlino si è dunque proceduto nell'analisi statistica dei dati raccolti dagli studi UNIFI-ARPAT con l'esclusione, come visto, dei 13 campioni indicati come potenzialmente contaminati.

Le concentrazioni di arsenico del gruppo selezionato, anche con l'esclusione dei potenzialmente contaminati, presentano con discreta evidenza una distribuzione complessa con segmentazioni in ambedue i diagrammi in scala naturale e logaritmica.

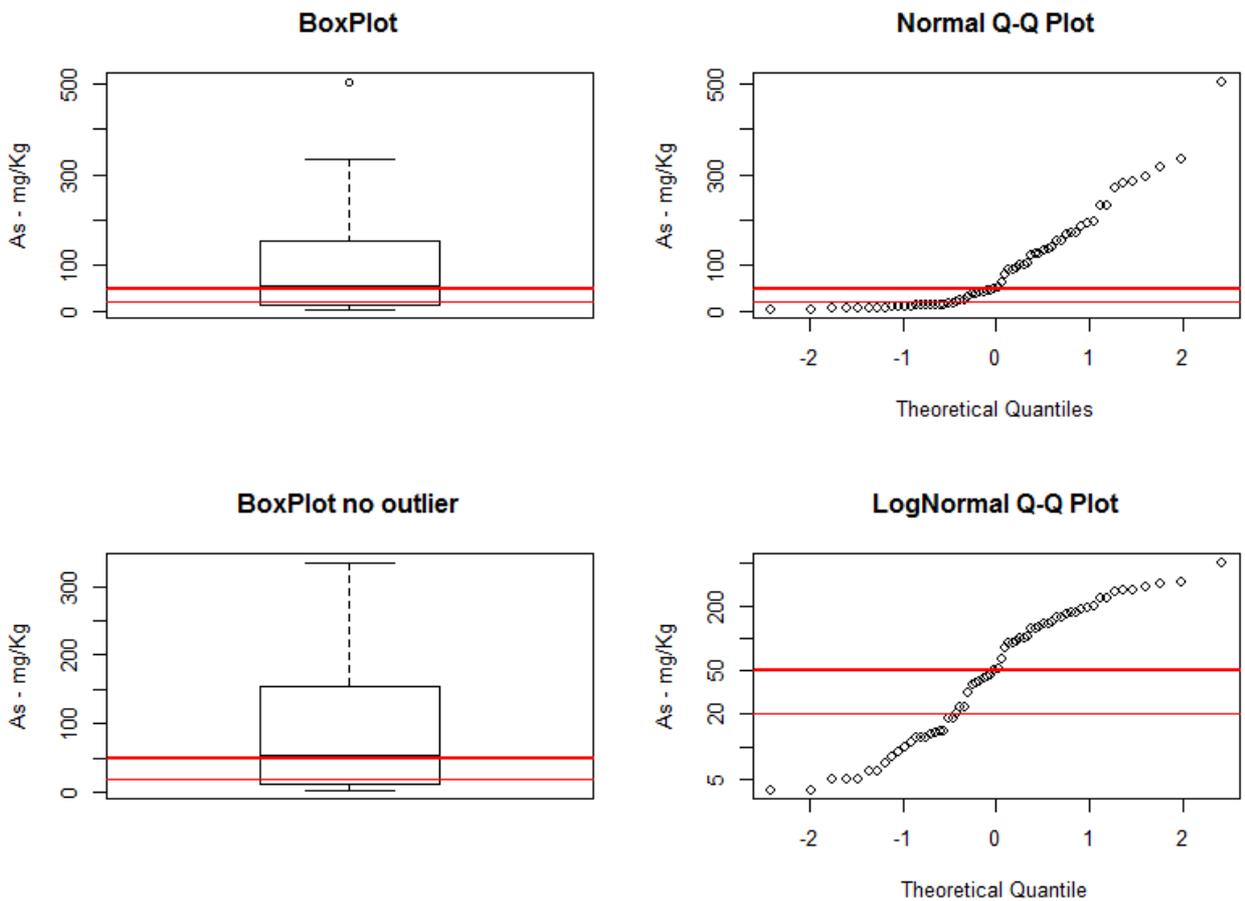


Figura 14: Boxplot e Normal Q-Q plot per il dataset selezionato

La separazione del campione con il metodo hclust restituisce, infatti, almeno 4 classi con distribuzione normale/lognormale (cl1, cl2, cl3, cl4):

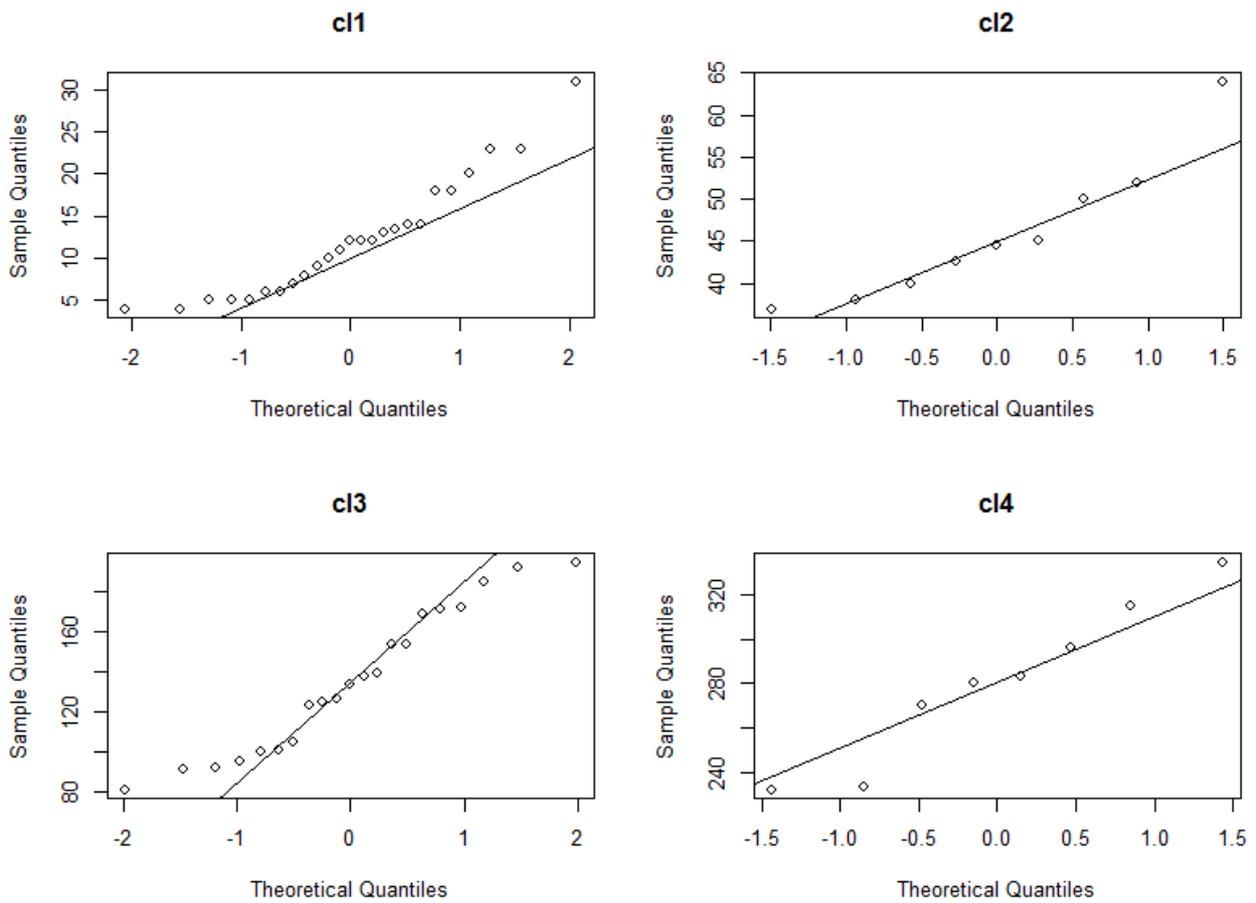


Figura 15: Diagrammi Normal QQ per le classi separate

Popolazione	Num	%	mean	sd	distr	VF
A (cl4)	8	13%	280,50	36,11	norm	<b>340</b>
B (cl3)	21	33%	135,34	35,92	norm	<b>194</b>
C (cl2)	9	14%	45,92	8,44	norm	60
D (cl1)	25	39%	12,14	6,93	norm	24

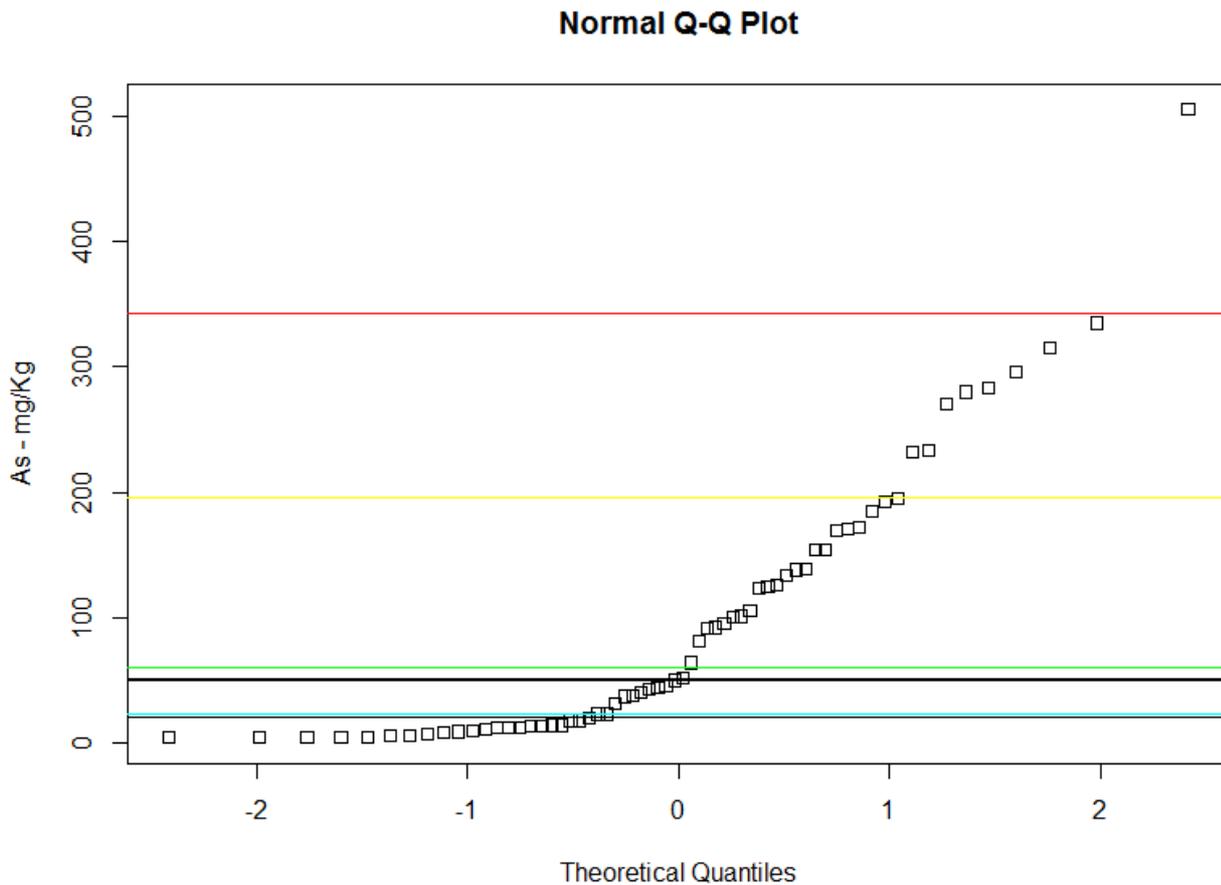


Figura 16: Diagramma Normal Quantile con soglie del 95° percentile per le classi separate

E' stata dunque analizzata la distribuzione spaziale delle quattro classi come riportata nella figura seguente.

Si osserva una netta separazione delle classi A e B rispetto a C e D. Le classi A e B che occupano la parte centrale della Pianura in un'area compresa tra il fiume Pecora ed il canale Allacciante, appaiono infatti direttamente riconducibili agli apporti naturali e/o antropici propri del bacino del Pecora, in particolare dai giacimenti in sinistra idrografica delle colline a sud di Massa Marittima (Serrabottini, Fenice Capanne, Accesa, Poggio Guardione etc.) raccolti nel bacino della Gora delle Ferriere e dalle attività di trasformazione del minerale nelle zone industriali del Padule e di Scarlino Scalo.

Per quanto riguarda la classe A, più concentrata e vicina a siti industriali come quelli di Scarlino Scalo od in bonifica ed anche in alcuni tratti del corso del Pecora, si ritiene prevalente un contributo antropico alla mobilizzazione dei minerali di pirite, mentre la classe B sembra avere caratteristiche di diffusione tali da essere indicata come possibile popolazione del fondo naturale, o quanto meno storico, dell'area d'interesse del Padule di Scarlino dove insistono i siti in in bonifica.

Le classi C e D, infine, si distribuiscono nelle aree limitrofe esterne con contributi riconducibili a contesti geologici diversi, per nulla o molto meno mineralizzati.

Una netta suddivisione di queste due aree era emersa anche in occasione della precedente



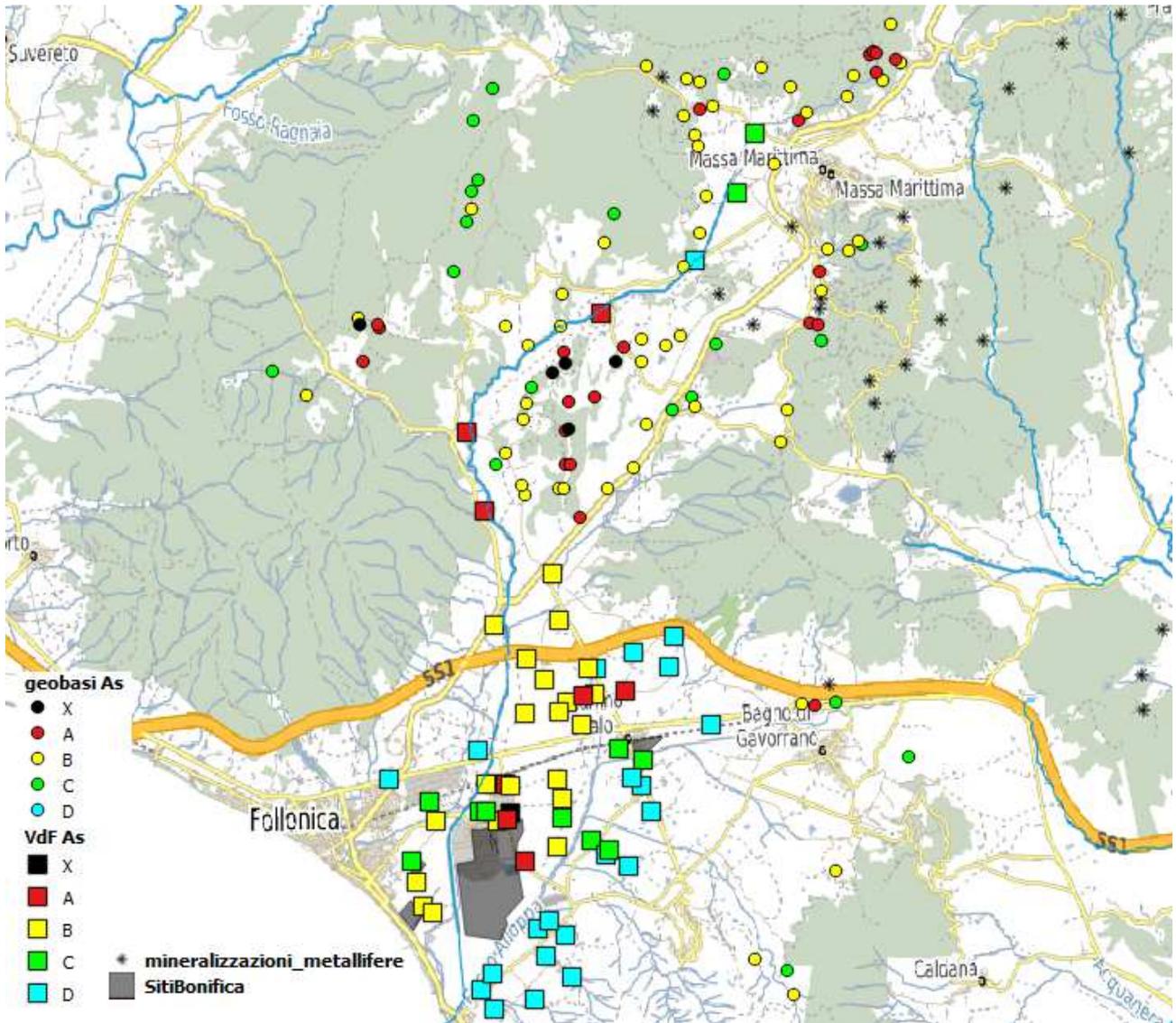


Figura 18: Distribuzione delle classi separate di arsenico per il dataset selezionato e Geobasi

Le stesse quattro classi sono state, infine, analizzate tramite lo stesso digramma della PCA ottenendo dalle proporzioni relative dei diversi metalli una possibile caratterizzazione dei processi e terreni di origine.

La classe B occupa la parte centrale del diagramma, attraverso un arricchimento in As, Pb e Zn (caratteristici di solfuri) si raggiungono i campioni della classe A, che appare generalmente confinata nel I° quadrante. In direzione opposta, verso il III° quadrante, si raggiunge la classe D delle aree esterne con minimi o nulli contenuti degli stessi tre elementi. La classe C sembra occupare una posizione caratteristica nel II° quadrante cui corrispondono contenuti discreti di Ni e Cr, elementi associabili alla componente mafica dei terreni ofiolitiferi del dominio ligure.

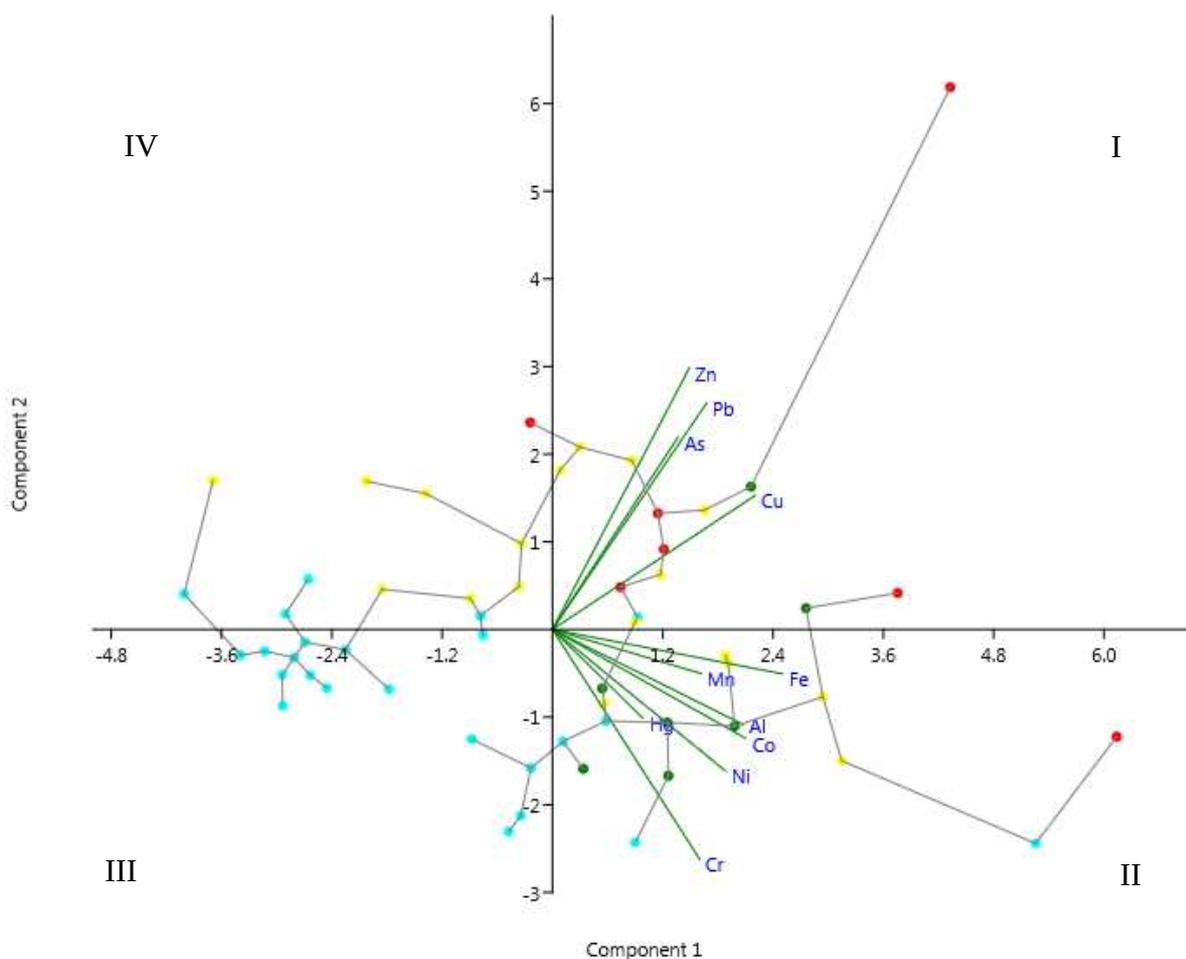


Figura 19: Diagramma delle componenti principali PCA per le classi separate

Nella tabella seguente sono riportate dunque le determinazioni dei valori di fondo del presente studio, in grassetto quella relativa all'area dei siti in bonifica, messe al confronto con le indicazioni dello Studio UNIFI ARPAT. Si rileva un discreto accordo, sebbene sia da notare che queste ultime sono state espresse come contenuto medio e dunque non direttamente confrontabili con il limite superiore del 95° percentile, quanto piuttosto con il tenore medio delle singole classi.

Indicazioni Studio UNIFI_ARPAT (2001-2009)			Determinazioni presente studio		
Ambiti	Range osservati	Contenuto medio mg/Kg	classe	media $\pm$ sd	VF 95°
Baseline (geogenico + antropogenico)	191 $\pm$ 123	200	A aree contaminate	283 $\pm$ 37	343
Background geogenico	140 $\pm$ 121 110 $\pm$ 110 99 $\pm$ 154 97 - 116	100	<b>B</b> <b>fondo naturale/storico</b> <b>area dei siti contaminati</b>	<b>136 <math>\pm</math> 37</b>	<b>196</b>
Aree esterne	20 - 50	< CSC	C aree esterne	46 $\pm$ 9	60
			D aree esterne	12 $\pm$ 7	23

## CONCLUSIONI

Obiettivo del presente studio è stata la determinazione di un valore di fondo in arsenico per i suoli della pianura di Scarlino.

La presenza di arsenico nell'area del Padule di Scarlino può essere attribuita a fattori naturali ma a cui in epoca storica, si è sovrapposta una “contaminazione antropica” connessa primariamente alle attività estrattive e metallurgiche etrusche, romane, medioevali fino alle attività industriali dei primi anni '60 fino alla metà degli anni '90 connesse alla lavorazione della pirite (ceneri, sterili e fini di pirite, fanghi, acque reflue fumi ecc.). Un apporto non secondario è riconosciuto nelle opere di bonifica idraulica (dalla prima metà dell'ottocento) dell'area palustre che hanno condotto apporti consistenti di materiali detritici portatori di arsenico, nonché scorie ferrifere antiche.

I dati per la determinazione del fondo sono stati derivati dai numerosi studi condotti da ARPAT ed UNIFI nel periodo 2001-2009, scartando i campioni con più diretta evidenza di possibile fonte puntuale rappresentata dall'appartenenza al sito in bonifica come dalla presenza di ceneri di pirite in riporti e rilevati stradali.

Il protocollo utilizzato è quello di APAT-ISS (2006) rivisto ed integrato alla luce delle indicazioni del progetto Geobasi (Buccianti et al., 2015) e delle esperienze ARPAT in particolare per quanto riguarda l'analisi in separazione di frequenza.

Sono state riconosciute 4 diverse classi (A-D) che corrispondono, secondo il discusso modello concettuale, da un lato, a distinti ambiti territoriali con una evidente separazione delle aree del Padule comprese tra il canale Allacciante ed il Fiume Pecora (B) più direttamente influenzate dai contributi sia naturali che antropici del bacino del Fiume Pecora rispetto alle aree contermini (C, D), e dall'altro ad una natura puntuale (A) più prossima a siti già noti come contaminati e lungo il corso del Pecora piuttosto che diffusa (B,C,D).

Il valore di fondo per l'area dei siti in bonifica e compresa tra il canale allacciante ed il Fiume Pecora, per la quale viste le condizioni continue e durature oltreché diffuse della presenza antropica appare difficile escludere una qualche influenza, è stato individuato nel 95° percentile della classe B e risultato pari a 194 mg/Kg ( $135,34 \pm 35,92$  in termini di media e deviazione standard) in linea con le indicazioni, precedentemente date secondo gli studi di ARPAT-UNIFI (2001-2009), di un contenuto medio di 100 ppm .

La disponibilità del valore di fondo antropico per l'arsenico nel suolo potrà essere di riferimento per la gestione dell'ampio territorio interessato, a tal fine si richiama inoltre la recente pubblicazione del documento elaborato dal Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente “Criteri per la elaborazione di piani di gestione dell'inquinamento diffuso”<sup>3</sup>.

Si sottolinea come la comunicazione dei risultati riguardi esclusivamente la definizione dei valori di fondo dell'arsenico nel suolo, senza implicare valutazioni di tipo sanitario. Valori elevati, anche se di origine naturale, richiedono una specifica valutazione rispetto alla eventuale necessità di applicazione di misure a tutela della salute.

---

3 <http://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/manuali-e-linee-guida/criteri-per-la-elaborazione-di-piani-di-gestione-dell2019inquinamento-diffuso>

## BIBLIOGRAFIA

AKAIKE H. (1974) A new look at the statistical model identification. IEEE T. Automat. Contr. 19, 716-723,

APAT-ISS (2006): Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei suoli dei siti contaminati.

AQUATER (1985): Area industriale del Casone di Scarlino – Discarica controllata di residui industriali – Studio di impatto ambientale.

ARPAT (2001): Contributo del dipartimento ARPAT di Grosseto allo studio delle anomalie da metalli, con particolare riferimento all'arsenico, nei terreni agricoli del Comune di Scarlino - Primi risultati del monitoraggio dei suoli agricoli del Comune di Scarlino, Maggio 2000- Maggio 2001.

ARPAT (2009): Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nei Siti di Interesse Nazionale di Massa Carrara, Livorno e Piombino.

ARPAT (2010): Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nel Sito di Interesse Nazionale di Grosseto.

ARPAT (2011): Definizione dei Valori di Fondo per alcuni parametri nelle Acque Sotterranee nel Sito di Interesse Nazionale di Orbetello, Grosseto

ARPAT (2014) Definizione dei valori di fondo per alcuni parametri nelle acque sotterranee dei siti in bonifica della pianura di Scarlino

ARPAT-DST/UNIFI (2003): Studio della dispersione dell'arsenico nella piana di Scarlino GR - . Convenzione di ricerca, 144 pp. + 2 allegati.

ARPAT-DST/UNIFI (2005): Approfondimento dello studio inerente la diffusione dell'arsenico nel bacino del Fiume Pecora e zone limitrofe – Convenzione di ricerca, 263 pp. + 2 allegati. <SCARLINO I>

ARPAT-DST/UNIFI (2006) – Convenzione di ricerca su: “Approfondimento dello studio inerente la diffusione dell'arsenico nel bacino del Fiume Pecora e zone limitrofe: ADDENDUM: I POZZI PROFONDI DE LA BOTTE 1 E 2”. 67 pp. + 1 allegato. <SCARLINO II>

ARPAT-DST/UNIFI (2008) – Convenzione di ricerca su: “Caratterizzazione geoambientale degli acquiferi e dei sedimenti neogenici nella Piana di Scarlino” <SCARLINO III>.

AVIO, C.M., BIANCHI S., MARCHETTI M. (1995) Prima valutazione del chimismo delle acque della pianura di Follonica e di Scarlino e dei rilievi contermini (provincia di Grosseto). Geologia Tecnica e Ambientale, 3, 45-56.

BIANCHI S., FANCIULLETTI F., MASOTTI A. (1997) Prima valutazione del chimismo delle acque delle Colline Metallifere. Comuni di Follonica, Massa M. Ma, Scarlino, Gavorrano, Monterotondo M Mo., Montieri (provincia di Grosseto). Geologia Tecnica e Ambientale, 2, 45-62.

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

BUCCIANI A., CORONGIU M., LAVORINI G., MACERA P., MANETTI F., MARI R., MASETTI G., MENICHETTI S., NISI B., PROTANO G., RACO B., ROMANELLI S. (2015) *GEOBASI: Il Database geochimico della Regione Toscana Acque Sotterranee - Italian Journal of Groundwater (2015) - AS12055: 007 - 018*

CERRINA FERONI A., DA PRATO S., DOVERI M., ELLERO A., LELLI M., MARINI L., MASETTI G., NISI B., RACO B. (2009) Caratterizzazione geologica, idrogeologica e idrogeochimica dei Corpi Idrici Sotterranei Significativi della Regione Toscana (CISS) 32CT040 “Acquifero della Pianura di Follonica. Regione Toscana PRAA 2007-2010 Obiettivo E1 – Servizio Geologico Regionale Settembre 2009

CIPRIANI C., TANELLI G. (1983): “Risorse minerarie ed attività estrattiva in Toscana” – Atti e Memorie dell’Accademia Toscana di Scienze e Lettere La Colombaria, 48.

DAVIS, J.C. 1986. *Statistics and Data Analysis in Geology*. John Wiley & Sons.

DEMPSTER A.P., LAIRD N.M., RUBIN D.B. (1977) maximum likelihood with incomplete data via the EM algorithm. *J. Roy. Stat. Soc. B*, 39, 1-38.

PA (2010). ProUCL Version 4.1 Statistical Software for Environmental Applications for Data Sets with and without Nondetect Observations EPA/600/R 07/041 May 2010 [www.epa.gov](http://www.epa.gov)

ISPRA (2009): “Protocollo per la definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee”;

NUOVA SOLMINE (2002): Piano della caratterizzazione – Progetto di bonifica delle aree inquinate denominate: GR57 (Scarolino scalo), GR72 (San Martino e ex frantumazione) – Documento redatto ai sensi del D.M. 471/99.

PROVINCIA DI MILANO (2003): “Linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale nell’ambito della bonifica dei siti contaminati”.

SARAGOSA C. (2000): Scarolino e i suoi luoghi: il piano strutturale, descrizioni ed interpretazioni dei sistemi territoriali locali - Follonica. Editrice Leopoldo.

SINCLAIR A.J. (1976) Application of probability graphs in mineral exploration, *Spec. Vol. 4*, Association of Exploration Geochemist, 95 pp.

TANELLI G. (1983): Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi della Toscana – *Memorie Società Geologica Italiana*, 25.

TANELLI (1989): I depositi metalliferi dell’Etruria e le attività estrattive degli Etruschi - Giorgio Bretschneider editore, Roma, pp. 1408-1417.

TANELLI G., LATTANZI P. (1983): Pyritic ores of Southern Tuscany, Italy – *Spec. Publ. Geol. S. Afr.*, 7.

TONGIORGI (1957): Evoluzione della rete idrografica degli alti bacini della Bruna e della Pecora nei dintorni di Massa Marittima – *Bollettino Società Geologica Italiana*, 76.

UNI-EN-ISO 19258 (2005): *Qualità del Suolo – Guida alla determinazione dei valori di fondo*

# ALLEGATI

Camp	Data	Prot	Cod	X	Y	Z	pH	Al mg/kg	As mg/kg	B mg/kg	Ba mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg	Hg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg	
ARPAT00	06/02/2001	303	U1/2	1648920	4756997	-1	6,91	23.510	315			<1	22	68	45	56.650	0,5	907	64	24	120	
ARPAT00	06/02/2001	305	U2/2	1648418	4756664	-1	6,25	25.060	171			<1	17	56	35	38.140	0,4	408	59	22	94	
ARPAT00	06/02/2001	307	U3/2	1648887	4756391	-1	5,26	20.700	139			<1	24	78	41	46.180	0,4	1.589	75	30	121	
ARPAT00	06/02/2001	309	V1/2	1647720	4757783	-1	4,74	19.160	105			<1	15	62	40	33.090	0,4	805	43	18	81	
ARPAT00	13/02/2001	379	X1/2	1646697	4755852	-1		12.920	13			<1	12	24	21	21.850	<0,1	1.160	31	15	67	
ARPAT00	13/02/2001	381	X2/2	1647029	4758499	-1		17.140	172			<1	11	31	47	25.930	<0,1	1.287	32	18	79	
ARPAT00	13/02/2001	383	X3/2	1648414	4758599	-1		5.193	101			<1	<5	13	16	8.412	0,3	185	11	5	136	
ARPAT00	13/02/2001	385	X4/2	1649186	4757598	-1		9.662	<10			<1	8	22	10	10.950	<0,1	431	16	7	27	
ARPAT00	13/02/2001	387	X5/2	1651612	4756398	-1		19.260	12			<1	11	30	17	23.770	<0,1	720	26	8	47	
ARPAT00	13/02/2001	389	X6/2	1645789	4754323	-1		18.800	81			<1	9	37	28	21.710	<0,1	412	27	22	175	
Solmine99	09/02/1999	554	S1/1	1648082	4757358	-1	7,65	45000	95				17	92	36	49500	0,5	317	66	12	113	
Solmine99	09/02/1999	560	S2/1	1647690	4756613	-1	7,37	55800	92				37	93	46	72400	<0,5	733	85	41	137	
Solmine99	09/02/1999	563	S3/1	1648591	4756867	-1	6,88	71000	154				32	113	49	61400	0,9	499	84	23	123	
Solmine99	09/02/1999	566	S4/1	1649145	4757045	-1	8,57	24000	64				10	58	27,5	23300	<0,5	628	19,6	14	107	
Solmine99	09/02/1999	569	S5/1	1649657	4755860	-1	7,76	49320	37				31	85	41	54680	<0,5	422	70	18,6	119	
Solmine99	09/02/1999	578	S7/1	1650185	4755635	-1	8,03	55000	40				31	105	48,5	53450	<0,5	2965	42,6	25	102	
Solmine99	09/02/1999	581	S8/1	1650136	4755093	-1	8,10	57240	12				56	140	66	74790	<0,5	5900	79,2	24,4	143	
Solmine99	09/02/1999	584	S9/1	1650360	4754530	-1	7,79	47000	11				18	120	26,8	39500	<0,5	261	41,2	16,5	65	
Solmine99	09/02/1999	587	S10/1	1649086	4753913	-1	7,27	55140	23				23	142	21,5	55100	<0,5	835	56	14,5	70	
Solmine99	09/02/1999	596	S12/1	1647089	4754316	-1	7,73	42520	91,2				28	64	40	55500	<0,5	1123	42,4	40	168	
Solmine99	09/02/1999	605	S14/1	1647687	4753474	-1	7,90	60230	270				22	136	64	60950	<0,5	2051	60	42,5	194	
Solmine99	09/02/1999	608	S15/1	1645663	4754741	-1	7,35	27180	23				18,3	103	21,8	36750	<0,5	1221	34,1	13,6	54	
Solmine99	09/02/1999	612	S16/1	1645276	4753459	-1	7,94	44110	31				21,1	87	26,6	43090	<0,5	2353	57,6	11,3	60,3	
Ambiente98	26/05/1998	2369	S4/1	1647395	4754486	-1		84940	505,0					113,1		72461					15,9	200,2
Ambiente98	27/05/1998	2429	S7/1	1648377	4755224	-1		24.220	195			7		121	35	43.940	<0,5	3.072	48	43	106	
Ambiente98	27/05/1998	2435	S8/1	1648458	4754825	-1		47524	126,0					80,6		37629					32,7	140,9
Ambiente98	27/05/1998	2441	S9/1	1648470	4754390	-1		94096	42,7					164,7		53786					25,7	127,8
Ambiente98	27/05/1998	2453	S11/1	1647011	4755113	-1		66100	154,0					126,7		46722					39,1	165,5
Ambiente98	27/05/1998	2459	S12/1	1646719	4754545	-1		30128	45,0					150,8		48191					27,3	84,9
DST02	24/09/2002	4141	RS3SS-2	1649386	4753627	-1		16660,00	13,50	5,60	71,00	<1	7,70	66,00	11,90	16860,00	0,13	388,00	21,70	10,80	35,30	
DST02	13/11/2002	4147	RS4SS-2	1649455	4753729	-1		34740,00	38,10	11,70	190,00	<1	36,30	102,00	23,90	46420,00	0,24	3548,00	68,20	26,60	68,50	
DST02	24/09/2002	4167	RS18-2	1645733	4752363	-1		34830,00	123,00	10,70	91,00	<1	16,00	39,00	27,50	34830,00	0,35	2010,00	39,00	24,50	161,00	
DST02	24/09/2002	4171	RS30S-2	1648285	4759594	-1		49280,00	100,00	20,00	135,00	<1	26,60	91,00	44,00	55080,00	0,54	1606,00	56,70	53,00	73,00	
DST02	24/09/2002	4175	RS31S-2	1646848	4755124	-1		32120,00	125,00	15,50	159,00	<1	26,40	76,50	38,80	49030,00	1,59	2218,00	54,50	31,40	164,00	
DST02	24/09/2002	4179	RS32S-2	1646868	4754551	-1		30680,00	44,50	23,00	125,00	<1	23,00	90,00	38,00	43620,00	0,61	1687,00	52,00	26,00	98,00	
DST02	24/09/2002	4183	RS33S-2	1647313	4754355	-1		32600,00	280,00	31,00	129,00	<1	19,00	63,00	47,40	44660,00	0,55	1480,00	50,00	30,00	154,00	
DST02	24/09/2002	4191	RS35S-2	1644798	4755228	-1		18980,00	18,00	5,80	78,00	<1	12,00	67,00	17,90	23470,00	0,16	846,00	31,50	14,00	61,00	
DST02	10/10/2002	4555	RS37S-2	1646448	4762610	-1		28160,00	232,00	27,00	91,00	<1	11,00	47,00	47,00	30710,00	0,11	939,00	34,00	39,00	161,00	
DST02	13/11/2002	4561	RS41S-2	1649281	4765166	-1		36080,00	283,00	17,00	114,00	1,30	23,00	61,00	73,00	51410,00	0,20	1515,00	50,00	129,00	510,00	
DST02	24/09/2002	4565	RS38S-2	1652558	4768983	-1		68620,00	50,00	53,00	270,00	1,00	23,00	103,00	59,00	54810,00	0,10	2289,00	57,00	54,00	170,00	
DST02	13/11/2002	5071	RS39S-2	1652174	4767721	-1		29170,00	52,00	13,00	134,00	0,80	30,00	57,00	58,00	59970,00	0,16	2541,00	56,00	74,00	175,00	
DST02	10/10/2002	5074	RS36S-2	1646818	4760940	-1		34600,00	296,00	29,00	116,00	0,50	20,00	61,00	40,50	44370,00	1,00	625,00	48,00	18,00	97,00	
DST02	13/11/2002	5082	RS40S-2	1651279	4766300	-1		32750,00	7,00	7,00	94,00	0,60	30,00	55,00	56,00	52790,00	0,27	1617,00	56,00	30,00	115,00	
DST02	13/11/2002	5088	RS42S-2	1649030	4757587	-1		36020,00	185,00	22,00	114,00	0,50	17,00	68,00	36,00	32070,00	0,13	300,00	47,00	28,00	308,00	
ARPAT00	27/09/2000	5408	A1/2	1648695	4751007	-1	6,07	24.970	4			<1	13	108	16	28.070	0,9	454	94	10	65	

Camp	Data	Prot	Cod	X	Y	Z	pH	Al mg/kg	As mg/kg	B mg/kg	Ba mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg	Hg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg
ARPAT00	27/09/2000	5410	A2/2	1648115	4751462	-1	7,08	16.670	6			<1	10	70	12	19.480	0.2	534	48	13	45
ARPAT00	27/09/2000	5412	A3/2	1648536	4751912	-1	5,50	14.600	14			<1	13	58	14	17.320	0.2	476	32	12	35
ARPAT00	27/09/2000	5414	B1/2	1647971	4752038	-1	7,29	12.890	8			<1	6	66	14	16.480	0.1	141	47	7	42
ARPAT00	29/09/2000	5461	C1/2	1646764	4750731	-1	7,61	9.572	5			<1	7	55	9	13.810	0.1	339	37	8	38
ARPAT00	29/09/2000	5463	D1/2	1647004	4751074	-1	7,62	14.700	5			<1	8	72	15	18.570	0.1	324	47	10	54
ARPAT00	29/09/2000	5465	E1/2	1647033	4750335	-1	6,60	11.670	9			<1	8	75	8	15.610	0.2	208	47	8	32
ARPAT00	29/09/2000	5467	F1/2	1647886	4750527	-1	8,23	21.940	12			<1	41	104	15	27.570	<0.1	468	91	13	53
ARPAT00	29/09/2000	5469	G1/2	1648193	4752222	-1	7,81	16.490	18			<1	19	70	16	24.650	0.3	988	47	17	48
ARPAT00	10/10/2000	5618	H1/2	1649991	4757934	-1	7,01	30.850	6			<1	19	84	34	40.000	0.7	1.563	67	13	86
ARPAT00	10/10/2000	5620	I1/2	1650829	4758271	-1	8,48	19.680	4			<1	22	37	40	44.560	0.2	1.427	49	16	86
ARPAT00	10/10/2000	5622	L1/2	1650733	4757621	-1	4,67	39.090	20			<1	38	79	33	45.580	0.2	1.981	53	18	86
ARPAT00	10/10/2000	5624	M1/2	1649814	4757118	-1	6,46	40.720	335			<1	85	119	52	102.300	<0.1	2.163	120	37	141
ARPAT00	10/10/2000	5626	N1/2	1649944	4755258	-1	8,36	22.580	5			<1	20	69	49	32.150	0.2	1.050	45	15	84
ARPAT00	13/10/2000	5716	Y1/2	1647281	4755106	-1	8,17		233			<1	17	48	51	38.860	0.5	1.146	49	34	153
ARPAT00	13/10/2000	5720	Y2/2	1647388	4755080	-1	8,19		192			<1	17	50	43	36.420	0.5	1.400	46	31	137
ARPAT00	12/12/2000	6667	S1/2	1645512	4752521	-1	8,40	17.010	134			1,15	22	41	45	42.870	0.4	2.070	56	55	192
ARPAT00	12/12/2000	6669	S2/2	1645394	4753038	-1	8,60	12.670	138			1,00	19	36	41	41.560	0.4	1.692	50	36	198
ARPAT00	12/12/2000	6671	T1/2	1648374	4753792	-1	7,89	35.220	169			1,70	19	66	60	50.760	0.5	601	67	39	202
ARPAT00	12/12/2000	6673	K1/2	1649884	4753356	-1	5,64	14.030	14			<1	11	50	16	19.900	0.2	569	38	13	45