

DIPARTIMENTO DI GROSSETO

*MONITORAGGIO AMBIENTALE
DEL SISTEMA MERSE-CAMPIANO*



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



**ELABORAZIONE ED INTERPRETAZIONE
DEI RISULTATI DELLE ATTIVITA'
DI MONITORAGGIO**

Novembre 2009



Regione Toscana

Diretti Valori Innovazione Sostenibilità

ARPAT - DIPARTIMENTO DI GROSSETO

MONITORAGGIO AMBIENTALE
DEL SISTEMA MERSE – CAMPIANO

ELABORAZIONE ED INTERPRETAZIONE
DEI RISULTATI
DELL'ATTIVITÀ DI MONITORAGGIO

NOVEMBRE 2009

Giancarlo Sbrilli e Dario Giannerini



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

*...sul terrapieno deserto, dove, decomponendosi, i sulfuri
fumavano malgrado la pioggia, una carretta
melanconicamente ergeva le stanghe al cielo.*

*Germinal
Emile Zola*

INDICE

INDICE.....	1
PREMESSA.....	2
MATERIALI E METODI	4
RISULTATI.....	7
CONSIDERAZIONI	8
Obiettivo 1. Classificazione del Fiume Merse	8
1.1. Metalli pericolosi nelle acque del Merse ai sensi del D.Lgs. 152/06 e s.m.i.	14
Obiettivo 2. Caratteristiche delle acque provenienti dalla miniera di Campiano.....	14
2.1. Qualità delle acque emergenti dalla miniera di Campiano	14
2.2. Qualità delle acque di scarico provenienti dall'impianto di trattamento.....	15
2.3. Ione solfato e pH: confronto tra le concentrazioni presenti nello scarico ed i livelli nel fiume Merse	15
Obiettivo 3. Controllo delle acque di drenaggio della miniera del Merse mediante il pozzo Serpieri.....	18
3.1 – andamento del pH tra la parte alta e quella bassa del pozzo Serpieri	19
3.2. – Confronto tra le acque in uscita dalla miniera di Campiano e quelle del pozzo Serpieri.....	20
Obiettivo 4. Controllo delle caratteristiche delle sorgenti e delle gallerie di drenaggio delle aree minerarie.....	21
4.1 Controllo delle caratteristiche delle sorgenti nell'area vasta.....	21
4.2 Valutazione degli andamenti nel tempo dei valori di pH, conducibilità, solfati nelle sorgenti monitorate.....	27
4.3 Controllo delle caratteristiche delle acque provenienti dalle gallerie di drenaggio delle aree minerarie	27
CONCLUSIONI.....	32

ALLEGATI

Monitoraggio delle acque dell'area mineraria.....	Allegato A
Monitoraggio delle acque del fiume Merse.....	Allegato B
Monitoraggio delle acque delle sorgenti nell'area vasta.....	Allegato C
Monitoraggio acque delle gallerie di drenaggio delle aree minerarie.....	Allegato D
Qualità delle acque emergenti dalla miniera di Campiano.....	Allegato E
Correlazioni tra le acque della miniera Merse e le acque in uscita da Campiano.....	Allegato F
Valori di fondo per la qualità biologica dell'area delle colline metallifere.....	Allegato G
Andamento nel tempo della qualità delle acque delle sorgenti monitorate.....	Allegato H
Documentazione campagne di monitoraggio.....	Allegato I

PREMESSA

Con nota n. 5073 del 23 ottobre 2006 e con nota n. 4001 del 21 agosto 2007 questa agenzia ha trasmesso agli Enti competenti le relazioni contenenti il quadro completo delle attività di monitoraggio del Sistema Merse-Campiano con riferimento all'anno 2006.

Nel primo semestre del 2006 il monitoraggio è stato garantito dal Dipartimento ARPAT di Grosseto mentre, nel secondo semestre è stato eseguito dalla Soc. Biochimie su incarico del Commissario regionale per il Merse. Con l'invio della nota 4001, precedentemente richiamata, l'Agenzia ha prodotto un quadro di sintesi su scala annuale mediante un'elaborazione unitaria dei risultati ottenuti.

Gli obiettivi generali del monitoraggio eseguito nell'anno 2006 sono stati i seguenti:

1. classificazione del primo tratto del fiume Merse ai sensi dell'Allegato 1 del D.Lgs. 152/99 e succ. mod. (con riferimento al DM 367/2003 "sostanze pericolose") per la verifica del rispetto degli obiettivi di bonifica;
2. controllo delle caratteristiche delle acque che fuoriescono dalla miniera di Campiano al fine di verificare l'efficacia del sistema di depurazione; confronto con le caratteristiche chimiche del fiume Merse;
3. controllo delle caratteristiche delle acque di drenaggio della miniera del Merse mediante il pozzo Serpieri;
4. controllo delle caratteristiche delle acque delle sorgenti e delle gallerie per il monitoraggio ambientale nel contorno del sistema Merse-Campiano.

Le conclusioni del monitoraggio 2006 sono riassunte nei seguenti punti.

1. Il monitoraggio regionale, ai sensi della DGRT 225/03, indicava che il fiume Merse, con un'asta fluviale di circa 72 Km, si immetteva nell'Ombrone con uno Stato Ecologico "buono". Il tratto del fiume influenzato dall'area mineraria Merse-Campiano risultava limitato entro i primi 15 Km dalla sorgente; più precisamente il tratto di fiume dove lo Stato Ecologico risultava essere inferiore a "buono", aveva un'estensione di 11 Km. All'interno di questo tratto era presente un segmento di circa 2-3 Km con uno stato di qualità "pessimo". In quest'ultimo segmento lo stato di qualità del fiume era influenzato prevalentemente dall'immissione del fosso Ribudelli (contenente il refluo depurato proveniente dalla miniera di Campiano) e dalla presenza della discarica mineraria delle "Le roste".
2. La caratterizzazione chimico-fisica delle acque in uscita dalla miniera di Campiano indicava che i seguenti parametri superavano i valori limite della tabella 3 dell'allegato 5 alla parte terza del D.Lgs. 152/06: pH, solfati, fluoruri, alluminio, cadmio, ferro, manganese, piombo, rame e zinco.
3. Il sistema depurativo in funzione risultava efficace nell'abbattere entro i limiti normativi la maggior parte dei parametri chimico-fisici con esclusione di solfati, fluoruri, alluminio e ferro. Il refluo finale presentava un debole effetto tossico contenuto entro i limiti indicati nella suddetta tabella 3.
4. Le concentrazioni dello ione solfato rilevate nelle stazioni di prelievo lungo il Merse, considerando la variabilità stagionale, presentavano variazioni significative, in particolare sono stati rilevati incrementi in corrispondenza della stazione Merse a valle del Ribudelli (a causa dello scarico trattato della miniera di Campiano) ed in corrispondenza della stazione

- Molino le Pile-bivio per Luriano (a causa dell'immissione delle sorgenti "Le vene di Ciciano"). Il parametro conducibilità aveva un comportamento analogo a quello dei solfati.
5. Il pH rilevato nelle acque del Merse subiva variazioni significative. In particolare è stato rilevato un incremento in corrispondenza dello scarico delle acque del Ribudelli, legato a elevati valori in uscita dell'impianto di trattamento, ed una riduzione di circa un'unità in corrispondenza dell'immissione delle sorgenti "Le Vene di Ciciano".
 6. Le concentrazioni degli elementi pericolosi disciolti in acqua rispettavano i valori limite imposti dalla tabella 1/A, allegato1, parte terza del D.Lgs. 152/06.
 7. Le concentrazioni degli elementi pericolosi rilevati nei sedimenti della stazione a valle del fosso Ribudelli sono state confrontate con i valori medi regionali. Le concentrazioni di arsenico, cadmio e piombo risultavano superiori ai valori medi regionali oltre la Deviazione standard; le concentrazioni di cromo, mercurio e nichel risultavano, invece, inferiori.

Le attività di monitoraggio sono proseguite negli anni successivi (2007 e 2008) su incarico diretto da parte del Commissario regionale del Merse alla soc. Biochemie, la quale ha provveduto all'invio dei risultati agli Enti e ad ARPAT. I risultati relativi agli anni 2007-2008 sono stati elaborati dall'Agenzia per verificare il mantenimento o la eventuale variazione delle condizioni ambientali, in attesa dell'avvio delle operazioni di bonifica.

Ricordando che l'area di esecuzione delle indagini è ubicata nella zona mineraria di Boccheggiano e ricade interamente nel bacino idrografico del Fiume Merse, nei comuni di Chiusdino (SI), Montieri (GR), e Massa Marittima (GR), i risultati del monitoraggio sono stati elaborati con gli stessi obiettivi riportati all'inizio del paragrafo e confrontati con i risultati del monitoraggio ottenuti nel 2006.

MATERIALI E METODI

Le campagne di misura

Il monitoraggio 2007-2008 è stato effettuato società BioChemie Lab, alla quale sono passate le consegne ed il materiale, proprietà della Regione.

I risultati delle campagne di monitoraggio eseguite da BioChemie sono stati inviati con i rapporti di prova riportati in allegato I.

Protocolli di analisi

Le analisi da effettuare sono state dedotte dai profili analitici già riportati nella relazione ARPAT n. 5073 del 23 ottobre 2006.

Descrizione dei punti di controllo

Denominazione punto di controllo	Riferimento Scheda descrittiva relazione ARPAT n. 5073 del 23 ottobre 2006
Uscita Galleria Ribudelli. Scarico tubazione all'ingresso della rampa (RIB)	Allegato A – scheda 1
Uscita dell'impianto di trattamento (DEP)	Allegato A – scheda 2
Fosso Ribudelli a monte dell'area mineraria di Campiano (R1)	Allegato A – scheda 3
Pozzo Serpieri a –35 m dal p.c. (SER 1)	Allegato A – scheda 4
Pozzo Serpieri a –70 m dal p.c. (SER 2)	Allegato A – scheda 5
Merse al Gabellino (M3)	Allegato B – scheda 1
Merse a monte della confluenza con il fosso Ribudelli (M1)	Allegato B – scheda 2
Merse a valle della confluenza con il fosso Ribudelli (M2)	Allegato B – scheda 3
Merse al ponte della SS.441 (M4)	Allegato B – scheda 4
Merse allo scivolo sulla strada per il Molino delle Pile (M5)	Allegato B – scheda 5
Sorgente Boccheggiano (BOC)	Allegato C – scheda 1
Sorgente Reticaggio (RET)	Allegato C – scheda 2
Sorgente Fonteverdi (FVE)	Allegato C – scheda 3
Sorgente Fonte asciutta (FAS)	Allegato C – scheda 4
Sorgente La Fontina (LFO)	Allegato C – scheda 5
Sorgente Fonte S. Niccolò (FDN)	Allegato C – scheda 6
Sorgente Le Vene (LVE)	Allegato C – scheda 7
Pozzo Sondaggio minerario (SMI)	Allegato C – scheda 8
Pozzo Gabellino (GAB)	Allegato C – scheda 9
Uscita galleria mineraria di drenaggio Boccheggiano (GB)	Allegato D – scheda 1
Uscita galleria mineraria di drenaggio Niccioleta (GN)	Allegato D – scheda 2
Uscita galleria mineraria di drenaggio Fenice-Accessa (GF)	Allegato D – scheda 3

Descrizione dettagliata delle stazioni di controllo del fiume Merse

Il fiume Merse ha un'asta fluviale lunga 71,7 Km, con un bacino idrografico di 705,8 Km², è affluente di destra del fiume Ombrone; il suo tratto iniziale di circa 15,5 chilometri, con un bacino idrografico di 53,1 Km², che si estende dalle sorgenti, ubicate a est del centro abitato di Prata, fino al ponte presso la località Molino delle Pile (bivio tra la ex ss 441 e la strada per Luriano), percorre l'area mineraria Merse-Campiano. Questo segmento fluviale è stato oggetto di monitoraggio

mensile per la valutazione dello Stato di Qualità Ambientale secondo i criteri riportati nell'allegato 1 del D.Lgs. 152/99 e succ. mod. Il monitoraggio è stato svolto nel periodo gennaio 2007 – dicembre 2008.

All'interno del segmento fluviale preso in esame sono state individuate 5 stazioni di controllo descritte nel senso monte-valle come di seguito riportato.

1. Stazione M3 – Merse Gabellino

La stazione, ubicata in prossimità del ponte per Boccheggiano (vedere Allegato B – scheda 1), drena, per circa 4100 m, il tratto iniziale del bacino idrografico, che non comprende aree interessate da attività minerarie conosciute. La stazione è considerata come riferimento pur nella consapevolezza che presenta scorrimento superficiale limitato solo alla stagione invernale e primaverile.

2. Stazione M1 – Merse a monte del fosso Ribudelli

La stazione è ubicata immediatamente a monte dell'immissione del fosso Ribudelli, la cui portata è costituita prevalentemente dalle acque reflue provenienti dalla fuoriuscita della miniera di Campiano (vedere Allegato B – scheda 2). Il tratto compreso tra la stazione Gabellino e quella a monte del fosso Ribudelli è lungo circa 4700 m e drena numerosi affluenti le cui acque provengono da aree minerarie. I principali, nel verso monte-valle, sono:

- A. fosso proveniente dal bacino sterili del gabellino (sito GR82, bonificato e sottoposto a monitoraggio post-bonifica);
- B. fosso Rigagnolo, che drena l'area mineraria di Rigagnolo (sito GR88 sottoposto a procedura di bonifica);
- C. fosso che drena l'area mineraria di Molignoni (sito GR83 sottoposto a procedura di bonifica);
- D. Botro rosso, che drena una vecchia area mineraria risalente all'800 e altre sorgenti minori di acque contenenti elevate concentrazioni di metalli;
- E. Torrente Mersino, principale affluente presente nel tratto in esame, immette nel Merse acque di buona qualità, pur comprendendo nel proprio bacino drenante l'area mineraria di Bagnolo (sito GR87 sottoposto a procedura di bonifica).

Il tratto comprende inoltre discariche minerarie, derivanti dall'attività svolta nella "miniera delle Merse", che interessano direttamente l'alveo del fiume.

3. Stazione M2 – merse a valle del fosso Ribudelli

La stazione è ubicata immediatamente a valle dell'immissione del fosso Ribudelli e dista solo 120 m dalla stazione precedente (Allegato B – scheda 3). Il tratto comprende, sulla sponda sinistra, la vecchia discarica mineraria definita "Le roste", che interessa direttamente l'alveo del fiume.

4. Stazione M4 – Ponte ex strada statale 441

La stazione dista 2200 m dalla precedente (Allegato B – scheda 4). Il tratto comprende, come il precedente, sulla sponda sinistra, la vecchia discarica mineraria definita "Le roste"; proseguendo verso valle non risultano presenti altri siti minerari conosciuti, sono presenti, invece, numerosi affluenti tra i quali, il principale è il torrente Ripacciano, proveniente dalla zona est di Montieri.

5. Stazione M5 – allo scivolo sulla strada per il Molino delle Pile

La stazione dista 4300 m dalla precedente (Allegato B – scheda 5). Il tratto non risulta interessato da apporti provenienti da siti minerari conosciuti, comprende numerosi affluenti (tra i quali il principale, sulla destra idrografica, è il torrente Cona); a circa 1 chilometro a monte della stazione è

da segnalare la presenza delle “Vene di Ciciano”, una serie di sorgenti che rappresentano un notevole contributo alla portata del fiume.

Lungo il fiume Merse sono presenti, a valle del tratto esaminato, altre due stazioni di controllo individuate nel piano di monitoraggio regionale predisposto dalla regione Toscana con la DGRT n. 225/2003. La stazione denominata “Ponte ss 441-Montieri” - codice MAS 040 - (ubicata presso il ponte della strada tra Monticano e Frosini) e la stazione denominata “Ponte strada il santo – Montepescini” – codice MAS 041 – (ubicata poco prima della confluenza con l’Ombrone). Entrambe le stazioni sono state monitorate dal Dipartimento ARPAT di Siena.

Classificazione per l’anno 2007-2008 effettuata da ARPAT-Dipartimento di Siena secondo la DGRT n. 225/2003.

Punto	LIM classe	LIM punteggio	IBE classe	IBE punteggio	SECA
MAS-040	2	300	2/3	7,6	3
MAS-041	2	215	2	9,6	2

Punti di controllo, frequenza di campionamento e protocolli da applicare

I Punti di controllo, la frequenza di campionamento ed i protocolli da applicare sono stati riportati nella relazione ARPAT n. 5073 del 23 ottobre 2006.

Dettagli sulle procedure di campionamento e di analisi

Nel caso delle acque superficiali (Merse, Ribudelli) e di sorgente il campionamento per i metalli è stato effettuato eseguendo la filtrazione a 0,45 µm. Nel caso delle acque di pozzo e in uscita dalle miniere, è stato prelevato il campione tal quale (senza filtrazione).

Le procedure adottate per le fasi di campionamento, conservazione e preparazione dei campioni, le procedure analitiche, le procedure adottate per la gestione delle sonde multiparametriche del pozzo serpieri, la Procedura adottata per il MAPPAGGIO BIOLOGICO (IBE), sono riportate nella procedura di gara di appalto redatta da parte del Commissario regionale per il Merse.

RISULTATI

I risultati analitici delle campagne di monitoraggio del fiume Merse, compresa la classificazione, sono riportati nelle schede allegato B.

I risultati analitici delle campagne di monitoraggio svolte in corrispondenza dei punti: pozzo Serpieri superiore ed inferiore, uscita della miniera di Campiano (denominata uscita Ribudelli), uscita dell'impianto di depurazione, fosso Ribudelli a monte dello scarico del depuratore; sono riportati nelle schede allegato A.

I risultati analitici delle campagne di monitoraggio delle sorgenti presenti nell'area vasta sono riportati nelle schede allegato C.

I risultati analitici delle campagne di monitoraggio delle acque drenate dalle gallerie minerarie sono riportati nelle schede allegato D.

Il monitoraggio dei sedimenti, nel periodo 2007-2008, non è stato effettuato.

CONSIDERAZIONI

Obiettivo 1. Classificazione del Fiume Merse

Classificazione del primo tratto del fiume Merse ai sensi dell'Allegato 1 del D.Lgs. 152/99 e succ. mod. (con riferimento al DM 367/2003 e alla tab. 1.A all.1 parte 3° del D.Lgs 152/06 e succ.mod. per le “sostanze pericolose”) per la verifica del rispetto degli obiettivi di bonifica

Sulla base dei risultati biennali la classificazione in base allo Stato Ecologico dei primi 15 Km del fiume Merse è riportata nella tabella seguente.

Tabella 1.a - Classificazione fiume Merse, anni 2007-2008

denominazione stazione	numero	IBE	LIM	classe	stato ecologico	colore
Merse al Gabellino	(M3)		420			
Merse a monte della confluenza con il fosso Ribudelli	(M1)	6	370	3	sufficiente	giallo
Merse a valle della confluenza con il fosso Ribudelli	(M2)		400			
Merse al ponte della SS.441	(M4)	6	400	3	sufficiente	giallo
Merse allo scivolo sulla strada per il Molino delle Pile (*)	(M5)	7	440	3	sufficiente	giallo

IBE: Indice Biotico Esteso (D.Lgs. 152/99 – allegato 1), media biennale

LIM: Livello di Inquinamento espresso dai Macrodescrittori (D.Lgs. 152/99 – allegato 1)

(*) La determinazione dell'Indice IBE è stata effettuata nel corso del 2007 con 4 campionamenti effettuati da ARPAT in relazione allo studio sui valori di fondo.

Nell'allegato B è riportata la rappresentazione cartografica della classificazione del tratto del Merse oggetto di studio basata sullo Stato Ecologico; a tale proposito è opportuno ricordare che la classificazione di ciascuna stazione determina la classificazione del tratto immediatamente a monte. Dall'esame della tabella 1.a e dei grafici 1.a e 1.b, emerge che la classificazione in base allo stato ecologico dipende dall'IBE, perché rappresenta l'indice con il risultato peggiore rispetto al LIM. Nei grafici 1.c e 1.d è riportata la variazione (dal valore minimo al valore massimo) rilevata nel corso della determinazione del valore medio annuale dell'IBE.

Nella stazione Gabellino (M3) l'Indice IBE non è stato determinato a causa dello scarso ed occasionale scorrimento superficiale. Nella stazione a valle della confluenza con il fosso Ribudelli (M2) le condizioni profondamente alterate del substrato a causa della presenza di sedimento non hanno permesso la determinazione dell'Indice IBE e la conseguente classificazione.

La stazione in corrispondenza dello scivolo della strada per il molino delle Pile è stata esclusa dal monitoraggio.

La stazione a monte del fosso Ribudelli (M1) ha presentato caratteristiche analoghe a quelle determinate nel monitoraggio del 2006, la variabilità dell'Indice IBE è risultata inferiore.

La stazione al ponte per la SS 441 (M4) ha presentato caratteristiche migliori rispetto a quelle determinate nel monitoraggio del 2006, da “scadente” a “sufficiente”; anche la variabilità dell'Indice IBE è risultata più contenuta.

I risultati della classificazione eseguita nel 2006 e quella relativa al biennio 2007-2008 sono confrontabili attraverso i grafici 1.a, 1.b, 1.c, 1.d.

Su incarico del Commissario regionale, ARPAT ha pianificato e realizzato, nel corso del 2007, uno studio per la definizione dei valori di fondo della qualità biologica dei corsi d'acqua che si originano nelle colline metallifere: Farma, Cecina, Pavone. I risultati, riportati in allegato G, depongono, complessivamente, per una buona/elevata qualità biologica, in alcuni tratti la qualità

elevata risulta difficilmente raggiungibile a causa dei prolungati periodi di secca, che tendono a ridurre lo stato qualitativo, naturale, a livello di buono. Il Merse, che presenta, in uscita dall'area influenzata dai siti minerari in bonifica, la classe di qualità "sufficiente" (Indice IBE 7), avrebbe, quindi, la potenzialità per raggiungere la classificazione di "buono" (corrispondente ad un indice IBE pari a 9). Del resto questo obiettivo qualitativo è raggiunto dal Merse stesso in corrispondenza della chiusura del bacino, prima dell'immissione nel fiume Ombrone (stazione "Il santo" MAS 041). Rimane da verificare, a completamento delle opere di bonifica, quanto potrà influire l'impatto di acque ricche di colloidali di ferro e, attualmente, non attribuibili a siti in bonifica, provenienti da corsi d'acqua minori tributari del Merse come, ad esempio, il Botro Rosso.

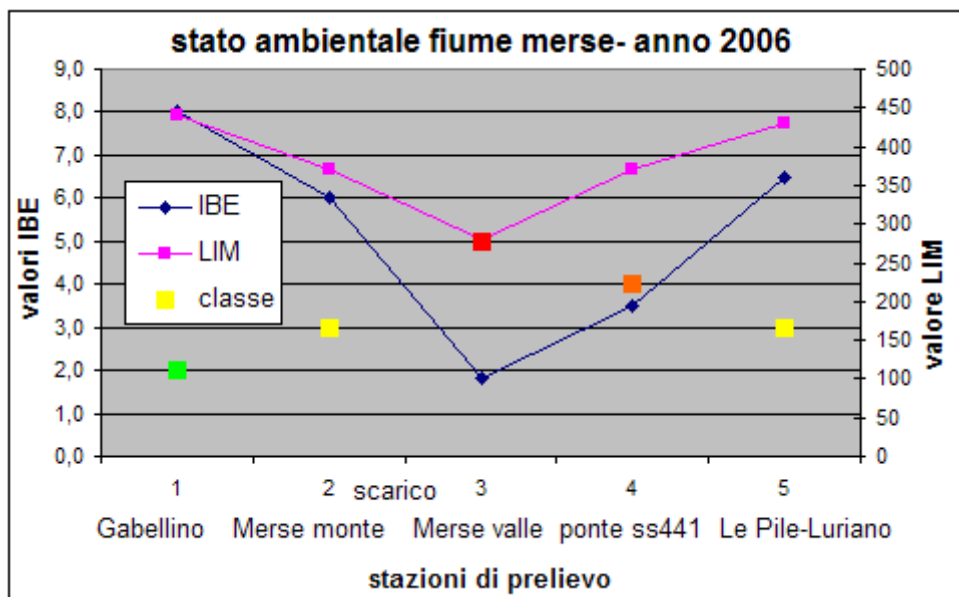


Grafico 1.a

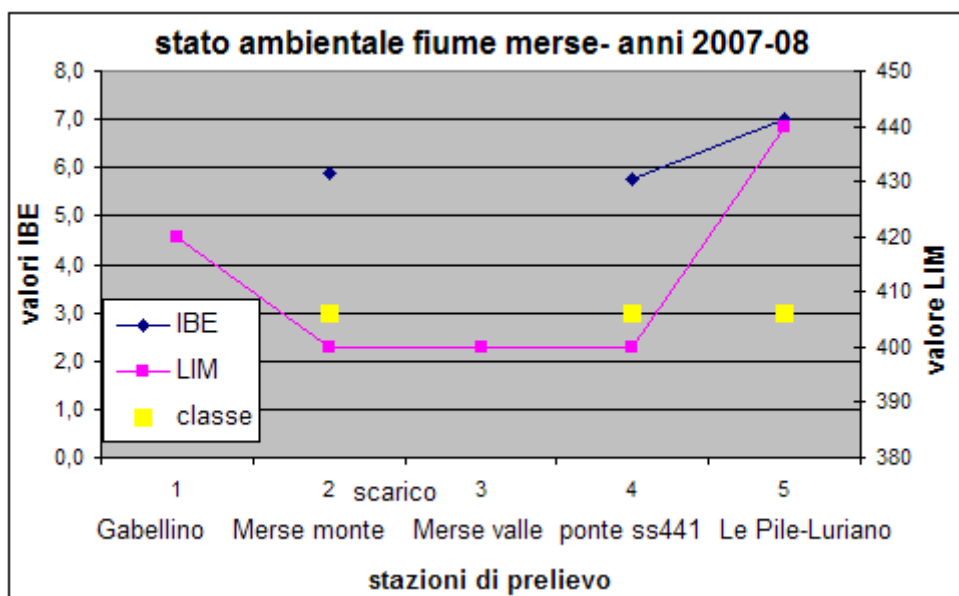


Grafico 1.b

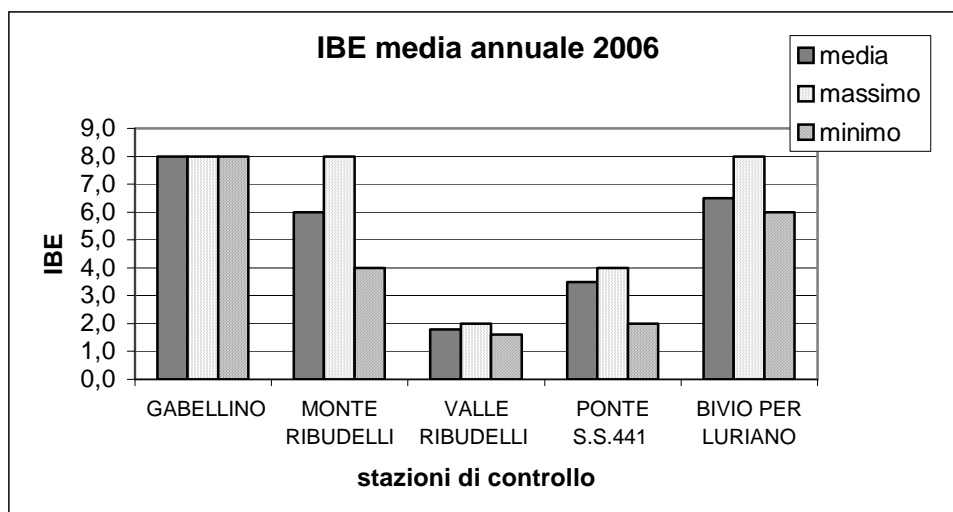


Grafico 1.c

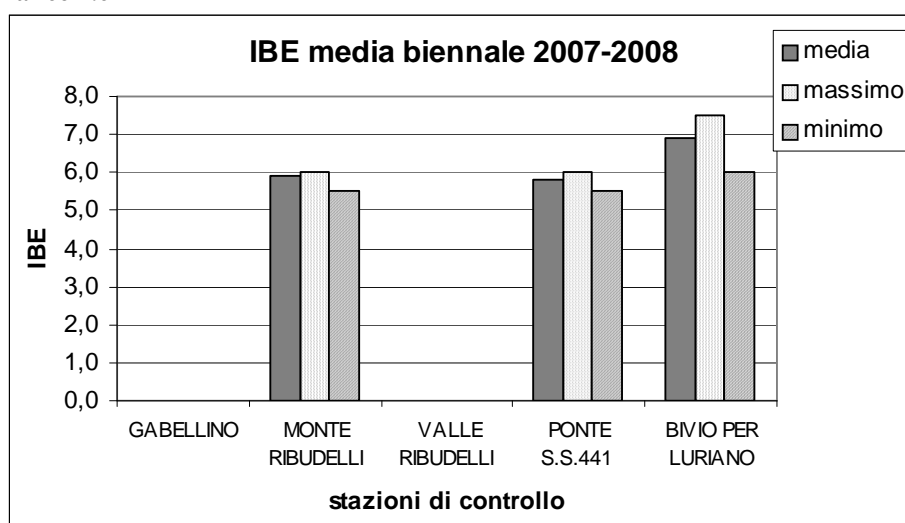


Grafico 1.d

La classificazione del corso d'acqua in base allo Stato Ambientale, secondo il D. Lgs. 152/99 e succ. mod. tiene conto del rispetto dei valori limite degli inquinanti chimici riportati nel DM. 367/03. Trattandosi di un distretto minerario sono stati presi in considerazione i metalli riportati in tabella 1.1 del DM 367/03: Arsenico, Cadmio, Mercurio, Cromo, Nichel, Piombo.

La parte terza del D. Lgs. 152/06 ha modificato i valori limite degli inquinanti chimici in base ai valori riportati in tabella 1/A, allegato 1 della parte terza. Quest'ultimi valori limite risultano più permissivi rispetto a quelli riportati nel DM 367/03.

In tabella 1.b sono riportati i valori corrispondenti al 75° percentile, media e Deviazione Standard, mediana, massimo, minimo, per ciascun inquinante chimico considerato; i valori corrispondenti al 75° percentile, media, mediana, massimo e minimo sono confrontati con i valori limite del DM. 367/03 e del D.Lgs. 152/06.

Dal confronto con i valori limite del DM 367/03 (la norma non è più in vigore e, quindi, le considerazioni hanno solo carattere indicativo) emerge che le concentrazioni (esprese come 75° percentile) di nichel rilevate in corrispondenza delle stazioni: Gabellino (M3), monte del Ribudelli (M1), a valle del Ribudelli (M2), risulterebbero superiori ai limiti (vedere valori in grassetto nella tabella 1.b). Allo stesso tempo la concentrazione (espressa come 75° percentile) di piombo rilevata in corrispondenza della stazione monte del Ribudelli (M1) risulterebbe superiore al limite (vedere valori in grassetto nella tabella 1.b).

Trattandosi tuttavia di contaminanti che potrebbero avere origine naturale è necessario, prima di definire lo Stato Ambientale, valutarne i livelli di fondo mediante uno studio di area.

Confrontando i risultati con la tabella 1/A dell'allegato 1 alla parte terza del D. Lgs. 152/06 (attualmente in vigore), il valore in concentrazione, corrispondente al 75° percentile, di ciascun inquinante chimico, rispetta la norma. Di conseguenza, per ciascuna stazione di controllo, lo Stato Ecologico corrisponde allo Stato Ambientale.

I risultati della classificazione 2007-2008, seppur parziale, confrontate con la classificazione eseguita da ARPAT nel 2006, inducono alle seguenti valutazioni.

Il primo tratto del Merse, lungo circa 4100 m dalle sorgenti alla stazione Gabellino non è stato classificato. Di conseguenza è necessario fare riferimento alla classificazione eseguita da ARPAT nel 2006. *“Stato di Buona qualità, non risente del dilavamento delle aree minerarie; tenuto presente che si tratta del tratto iniziale del bacino idrografico, dove lo scorrimento superficiale nell'arco dell'anno è limitato ad alcuni mesi, difficilmente potrà essere raggiunto lo stato Ambientale “Ottimo”.*

Il secondo tratto, compreso tra la stazione Gabellino e quella a monte del fosso Ribudelli, lungo circa 4700 m, conferma uno stato di qualità “Sufficiente” che rappresenta il risultato complessivo degli effetti negativi, esercitati da drenaggi provenienti da discariche minerarie da bonificare, e degli effetti benefici legati all'immissione di affluenti con acque di buona qualità.

Tabella 1.b

denominazione stazione	numero	elemento	As	Cd	Cr	Ni	Pb	Hg
		UdM	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
		Valore Limite DM 367/03 tab 1	5	1	4	3	2	0,05
		Valori Limite DLgs152/06-tab 1A all 1, parte 3°	10	1	50	20	10	1
Merse al Gabellino	(M3)	75°percentile	2,68	< 0,1	< 1	3,52	1,84	< 0,1
		media	1,93	nc	nc	2,80	1,33	nc
		DS	2,65	nc	nc	2,55	1,80	nc
		mediana	1,93	nc	nc	2,80	1,33	nc
		massimo	3,80	< 0,1	< 1	4,60	2,60	< 0,1
		minimo	0,05	< 0,1	< 1	1,00	0,05	< 0,1
Merse a monte della confluenza con il fosso Ribudelli	(M1)	75°percentile	1,30	0,05	0,50	5,34	3,14	< 0,1
		media	1,01	0,16	0,86	5,41	2,16	nc
		DS	1,28	0,30	0,74	3,05	1,97	nc
		mediana	0,40	0,05	0,50	4,90	1,60	nc
		massimo	4,20	1,30(*)	3,10	17,30	6,00	< 0,1
		minimo	0,05	0,05	0,50	2,80	0,05	< 0,1
Merse a valle della confluenza con il fosso Ribudelli	(M2)	75°percentile	0,78	0,05	0,50	4,30	0,60	< 0,1
		media	0,80	0,09	0,82	3,88	0,43	nc
		DS	0,89	0,11	0,59	1,29	0,61	nc
		mediana	0,50	0,05	0,50	3,80	0,05	nc
		massimo	3,50	0,56	2,90	6,80	2,00	< 0,1
		minimo	0,05	0,05	0,50	2,00	0,03	< 0,1
Merse al ponte della SS.441	(M4)	75°percentile	0,80	0,05	0,50	2,55	1,00	< 0,1
		media	0,72	0,06	0,55	2,20	2,22	nc
		DS	1,00	0,03	0,22	0,89	4,77	nc
		mediana	0,20	0,05	0,50	2,10	0,40	nc
		massimo	3,50	0,17	1,50	3,70	21,70(*)	< 0,1
		minimo	0,05	0,05	0,50	0,05	0,05	< 0,1
Merse allo scivolo sulla strada per il Molino delle Pile	(M5)	75°percentile	1,30	0,05	0,50	2,13	1,50	< 0,1
		media	0,93	0,05	0,59	1,72	1,20	nc
		DS	0,87	0,00	0,27	1,05	1,70	nc
		mediana	1,00	0,05	0,50	1,70	0,80	nc
		massimo	3,40	0,07	1,50	3,50	7,30	< 0,1
		minimo	0,05	0,05	0,50	0,05	0,05	< 0,1

in **grassetto** valori superiori al limite DM 367/03 tab 1

in **corsivo** valori superiori al limite DLgs152/06-tab 1A all 1, parte 3°

nc - non calcolabile; DS - Deviazione Standard

(*) valori considerati anomali secondo il test di Dixon 5%

Tabella 1.c

denominazione stazione	numero	Stato Ecologico D.Lgs.152/99-DM 367/03 tab.1	Stato Ambientale D.Lgs.152/99-DM 367/03 tab.1	Stato Ecologico D.Lgs.152/06 tab 1/A all.1 parte terza	Stato Ambientale D.Lgs.152/06 tab 1/A all.1 parte terza
Merse al Gabellino	(M3)	Non determinato	(1)	Non determinato	Non determinato
Merse a monte della confluenza con il fosso Ribudelli	(M1)	sufficiente	(1)	sufficiente	sufficiente
Merse a valle della confluenza con il fosso Ribudelli	(M2)	Non determinato	(1)	Non determinato	Non determinato
Merse al ponte della SS.441	(M4)	sufficiente	sufficiente	sufficiente	sufficiente
Merse allo scivolo sulla strada per il Molino delle Pile	(M5)	sufficiente	sufficiente	sufficiente	sufficiente

(1): Lo Stato Ambientale può essere definito solo in base ai risultati di uno studio d'area rivolto a individuare i livelli di fondo dei contaminati che superano i limiti della tabella 1 del DM 367/03.

Il terzo tratto (allegato B scheda 3), compreso tra la stazione a monte Ribudelli e quella a Valle, limitato a soli 120 m, non è stato classificato. Di conseguenza è necessario fare riferimento alla classificazione eseguita da ARPAT nel 2006. *“Stato di qualità “pessimo”. Il tratto comprende lo scarico depurato della miniera di Campiano e la vecchia discarica mineraria definita “Le roste”, che interessa direttamente l'alveo del fiume. Allo stato attuale non è possibile individuare, tra le due pressioni, quale influisca in maggior misura sullo stato di qualità di questo segmento fluviale.”*

Il quarto tratto si spinge verso valle per 2200 m, fino alla stazione “ponte ex ss 441”, la qualità del fiume risulta “sufficiente”, quindi migliorata rispetto alla classificazione “scadente” rilevata da ARPAT nel 2006. Vale ancora quanto riportato nella relazione del 2006: *“le pressioni presenti nel tratto precedente continuano a determinare effetti negativi che sono, tuttavia, mitigati dall'ingresso di affluenti con acque di buona qualità.”*

Il quinto tratto si chiude in corrispondenza del guado sulla strada per il Molino delle Pile, dopo aver percorso circa 4300 m; il monitoraggio conferma la classificazione “sufficiente” rilevata da ARPAT nel 2006. *“A tal fine esercitano un effetto positivo le immissioni degli affluenti minori e le sorgenti “vene di Ciciano”. L'elevata concentrazione di solfati presente nelle “vene di Ciciano” non ha alcuna influenza negativa sullo stato di qualità del fiume.”*

Il Merse, una volta uscito dall'area mineraria, continua il suo percorso fino ad immettersi nell'Ombrone. In quest'ultimo tratto sono ubicate due stazioni di controllo; la prima, procedendo nel verso monte-valle, presenta una classe di qualità corrispondente a “sufficiente”, la seconda, invece, depone per un miglioramento qualitativo che conferma la classificazione di “buono”.

È interessante, inoltre, valutare l'andamento nel tempo dello stato qualitativo del Merse, a partire dal rilevamento eseguito nel 2006. Dal confronto con le immagini si rileva un miglioramento di una classe della qualità ambientale del tratto che attraversa l'area mineraria, e un peggioramento di una classe nel tratto a valle dell'area in esame (fig. 1.a, 1.b). A tale proposito è opportuno tenere presente che tali oscillazioni devono essere valutate con cautela e ritenute significative solo se confermate su una base pluriennale. In particolare la classificazione del corpo idrico dovrà essere valutata sulla base delle opere di bonifica una volta completate.

Fig.1.a – Stato qualitativo del fiume Merse – anno 2006

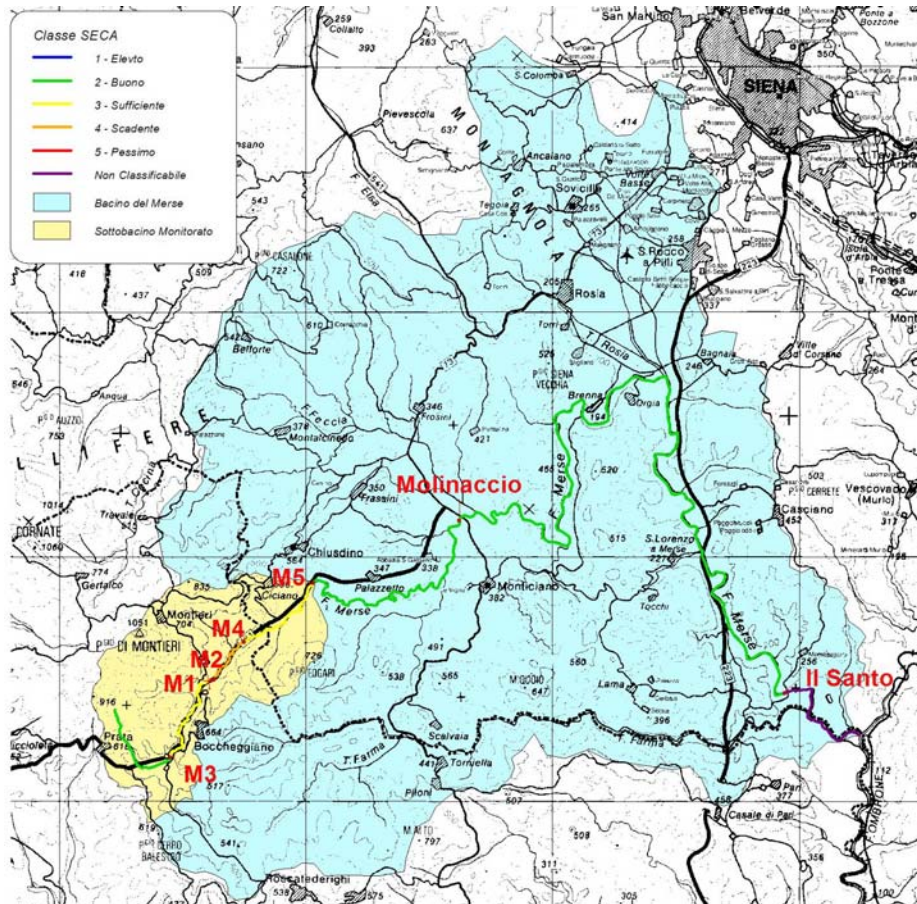
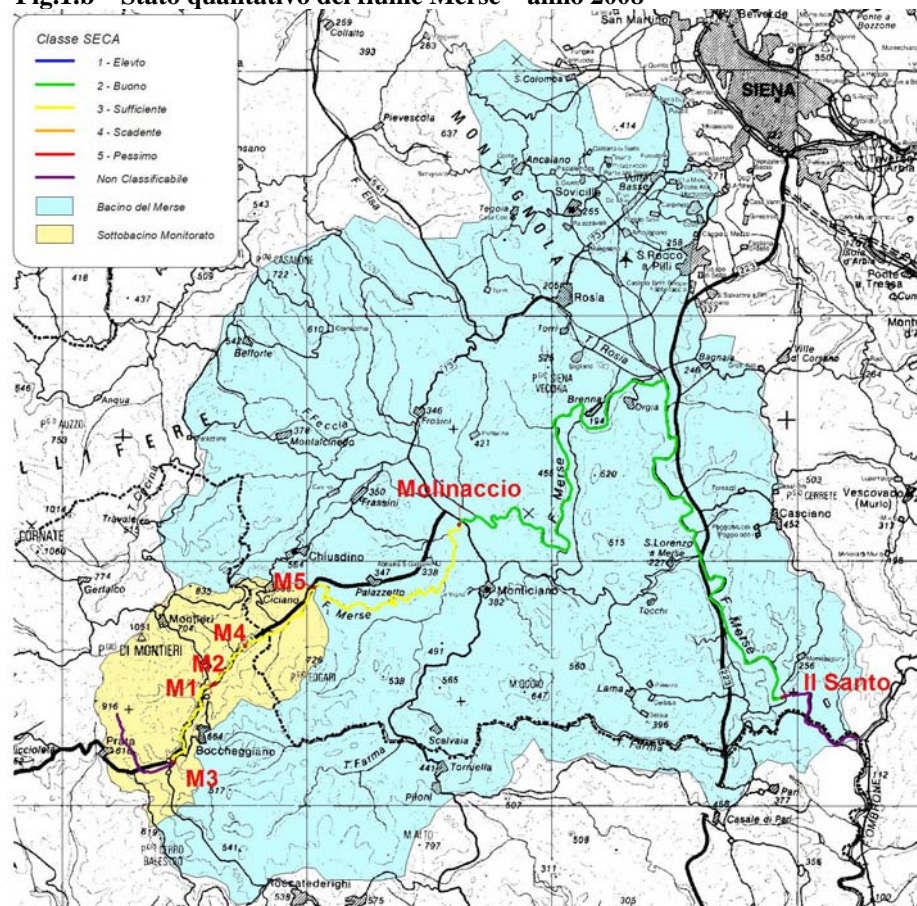


Fig.1.b – Stato qualitativo del fiume Merse – anno 2008



1.1. Metalli pericolosi nelle acque del Merse ai sensi del D.Lgs. 152/06 e s.m.i.

Le concentrazioni dei metalli pericolosi in acqua sono risultate, in tutte le stazioni, inferiori ai Valori Limite riportati nel D.Lgs.152/06-tab 1A all 1, parte 3° (tabella 1.b). Rappresentano un'eccezione i valori classificabili come anomali secondo la metodologia statistica adottata (test di Dixon 5%) il cadmio rilevato una sola volta con concentrazione superiore al limite tabellare presso la stazione Merse a monte del Ribudelli (M1) ed il piombo, rilevato una sola volta in concentrazione superiore al limite tabellare presso la stazione ponte ss 441 (M4).

Obiettivo 2. Caratteristiche delle acque provenienti dalla miniera di Campiano

Controllo delle caratteristiche delle acque che fuoriescono dalla miniera di Campiano al fine di verificare l'efficacia del sistema di depurazione.

Dai risultati riportati in allegato A è possibile dedurre le seguenti considerazioni.

2.1. Qualità delle acque emergenti dalla miniera di Campiano

Le acque che fuoriescono dalla miniera rappresentano una miscela delle acque provenienti dalla miniera del Merse (captate a livello + 300) e delle acque termali provenienti dal fondo della miniera di Campiano (sorgente + 38 e altre minori). La caratterizzazione chimico-fisica indica che i seguenti parametri superano i valori limite della tabella 3 dell'allegato 5 alla parte terza del D. Lgs. 152/06: pH, solfati, fluoruri, alluminio, cadmio, ferro, manganese, piombo, rame e zinco.

Tabella 2.a – Parametri fuori norma scarico miniera di Campiano non depurato (controlli 2007-2008).

	pH	solfati	fluoruri	alluminio	cadmio	ferro	manganese	piombo	rame	zinco
UdM		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
numero dati	25	23	12	26	26	26	26	26	26	25
media	4,1	2678	9,10	55,72	0,020	407,05	15,14	0,29	0,97	16,11
DS	0,3	297	1,54	13,05	0,008	71,43	2,65	0,06	0,41	2,99
min	2,9	2176	7,75	30,60	0,011	262,80	9,34	0,20	0,0002	11,21
max	4,4	3183	11,60	76,23	0,048	564,00	23,46	0,48	1,69	23,11
mediana	4,1	2538	8,28	57,29	0,018	411,50	15,43	0,28	0,96	15,77
valore limite(1)	5,5-9,5	1000	6	1,00	0,02	2,00	2,00	0,20	0,10	0,50

(1) tabella 3, allegato 5, parte terza, D.Lgs. 152/06

Per ogni parametro che presenta valori in uscita dalla miniera superiori agli standard normativi per le acque di scarico (ovvero quelli riportati in tabella 2.a) è stato valutato l'andamento nel corso degli anni, a partire dal 2001 sino al 2008.

Il modello concettuale sul quale si è basata la procedura di bonifica per il risanamento del Merse (elaborato dal pool di esperti a servizio del Commissario regionale), ha recepito l'ipotesi che nella fase iniziale di uscita delle acque dalla miniera si siano verificati miscelamenti di acque di provenienza diversa che hanno determinato una iniziale variabilità della composizione qualitativa che si è andata, nel tempo, stabilizzando. Al fine di valutare l'andamento nel tempo dei principali parametri che caratterizzano le acque in uscita dalla miniera sono stati elaborati separatamente, dal punto di vista statistico, gli andamenti della composizione chimica delle acque a partire dal 2001 sino al 2008 e dal 2004 al 2008;

Nelle tabelle E.1. ed E.2 dell'allegato E è riportata la statistica descrittiva, per ciascun parametro, rispettivamente per il periodo 2001-2008 e 2004-2008; tra i parametri presi in esame è compreso l'arsenico, per l'importanza tossicologica che riveste, anche se le concentrazioni in uscita dalla miniera rispettano lo standard normativo per le acque di scarico. La tesi esposta nel modello concettuale, che indicava una variabilità iniziale della composizione chimica delle acque, seguita da

una stabilizzazione, trova conferma nell'elaborazione statistica dei dati. Infatti, per la maggior parte dei parametri, le popolazioni di dati, elaborati a partire dal 2001, si presentano con elevata variabilità e non distribuite normalmente; le stesse popolazioni, elaborate a partire dal 2004, presentano variabilità inferiori e risultano tutte distribuite normalmente, in tali casi la variabilità può derivare solo da motivi casuali.

Nelle tabelle E.3 ed E.4 è riportata la valutazione statistica degli andamenti dei parametri presi in esame (compreso l'arsenico) rispettivamente nel periodo 2001-2008 e 2004-2008. Il calcolo del coefficiente r di regressione indica, per entrambi i periodi presi in esame, una tendenza alla riduzione della concentrazione di solfati, cadmio, ferro, manganese, zinco e arsenico. Sulla base del periodo 2004-2008 tendono alla diminuzione anche le concentrazioni di alluminio, piombo e rame. Risultano stabili i valori di pH e fluoruri. Nessun elemento o parametro preso in esame presenta un trend in aumento.

Nei grafici proposti in allegato E sono riportati gli andamenti nel tempo dei parametri presi in esame utilizzando, come base, i periodi 2001-2008 e 2004-2008.

2.2. Qualità delle acque di scarico provenienti dall'impianto di trattamento chimico-fisico delle acque emergenti dalla miniera di Campiano

L'impianto di trattamento attualmente in esercizio presso la miniera di Campiano abbatte in maniera efficace la maggior parte dei contaminanti che fuoriescono dalla miniera con esclusione dei seguenti parametri: solfati, fluoruri, alluminio e ferro.

Tabella 2.b - Parametri relativi allo scarico impianto di trattamento chimico-fisico delle acque emergenti dalla miniera di Campiano (controlli 2007-2008)

	pH	solfati	fluoruri	alluminio	cadmio	ferro	manganese	piombo	rame	zinco
UdM		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
numero dati	25	23	12	25	25	25	25	25	25	24
media	8,6	2283	7,3	1,748	0,0004	1,821	0,454	0,011	0,033	0,066
DS	0,4	115	1,7	1,194	0,0011	1,371	0,453	0,012	0,015	0,055
min	7,9	1985	4,4	0,4100	0,0001	0,1560	0,0203	0,0001	0,0001	0,0180
max	9,5	2470	11,3	5,8510	0,0052	6,2670	1,4200	0,0462	0,0710	0,2870
mediana	8,6	2292	7,3	1,321	0,00005	1,682	0,28	0,0063	0,0317	0,05615
valore limite(1)	5,5-9,5	1000	6	1,00	0,02	2,00	2,00	0,20	0,10	0,50

(1) tabella 3, allegato 5, parte terza, D.Lgs. 152/06
 in **grassetto** i parametri fuori norma

2.3. Ione solfato e pH: confronto tra le concentrazioni presenti nello scarico ed i livelli nel fiume Merse

In tabella 2.c. è riportata la statistica descrittiva delle concentrazioni di solfati rilevate nelle stazioni di prelievo lungo il Merse, utilizzando tutti i dati disponibili dal 2001 al 2008. La concentrazione di solfati nella stazione Gabellino risulta notevolmente inferiore rispetto alle altre stazioni, la differenza è dovuta all'ubicazione della stazione, all'inizio del bacino idrografico, che non risente delle immissioni ricche di solfati che alimentano l'asta principale. Secondo l'Analisi della Varianza (ANOVA), elaborata escludendo la stazione Gabellino, le concentrazioni di solfati presentano variazioni significative (vedere tabella 2.d); in particolare sono stati rilevati incrementi in corrispondenza della stazione Merse a valle del Ribudelli (a causa dello scarico trattato della miniera di Campiano) ed in corrispondenza della stazione Molino le Pile-bivio per Luriano (a causa dell'immissione delle sorgenti "Le vene di Ciciano").

Tabella 2.c - Statistica descrittiva parametro solfati (mg/L)

parametro solfati fiume merse (mg/L)	Gabellino M3	monte Ribudelli M1	valle Ribudelli M2	ponte SS.441 M4	Molino delle Pile M5
Numero dati	9	65	63	37	37
Media (xm)	16	252	739	443	776
Varianza	47	4178	207277	69887	9824
Scarto tipo (s)	7	65	455	264	99
CV%	42	26	62	60	13
Minimo	8	118	23	116	538
Massimo	34	361	1949	1184	932
Escursione (Range)	25	243	1926	1068	394
Mediana	16	263	615	324	803
Indice di asimmetria	2,210964	-0,43671	0,834091	1,249281	-0,96552
Indice di curtosi	6,332598	-0,80789	-0,15212	0,942112	0,469275
Distribuzione normale col test D'Agostino 5%	NO (*)	SI	SI	NO(*)	NO(*)
Presenza di dati anomali col test T - 5%	SI	NO	NO	NO(**)	NO(**)

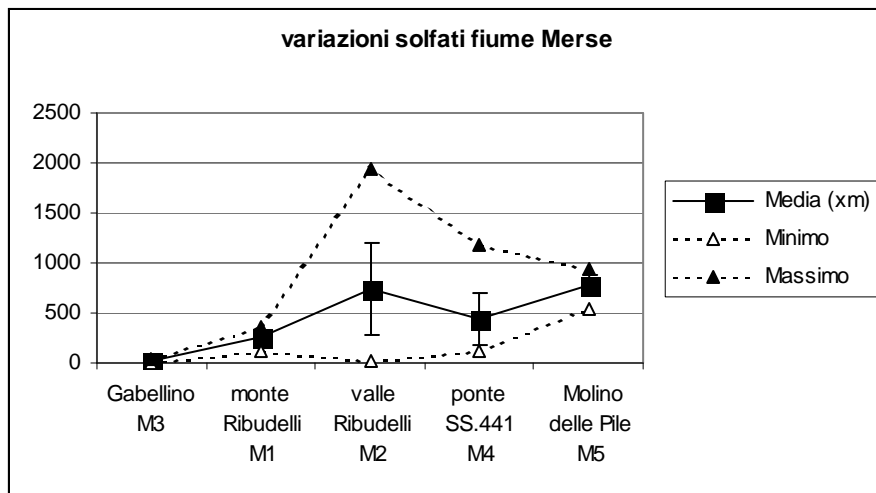
(*) test Shapiro-Wilks 5%

(**)test Dixon - 5%

Tabella 2.d - ANalisi della VARianza (ANOVA), parametro solfati, fiume Merse, il valore di F calcolato risulta superiore al valore di F tabulato, a conferma della differenza significativa tra le serie di valori.

Analisi varianza: ad un fattore parametro solfati RIEPILOGO						
Gruppi	Conteggio	Somma	Media	Varianza		
Merse M1	65	16410,18	252,4643	4177,56		
Merse M2	63	46546,96	738,8406	207276,6		
Merse M4	37	16388,99	442,9457	69887,25		
Merse M5	37	28697,7	775,6135	9824,423		
ANALISI VARIANZA						
Origine della variazione	SQ	gdl	MQ	F	Valore di significatività	F crit
Tra gruppi	10262075	3	3420692	42,36248	3,41305E-21	2,650211
In gruppi	15988132	198	80748,14			
Totale	26250207	201				

Figura 2.a – andamento del parametro solfati nel fiume Merse, dati 2001-2008, le barre di errore rappresentano la Deviazione Standard.



Il pH rilevato nelle acque del Merse, la cui statistica descrittiva dei dati raccolti dal 2001 al 2008 è riportata in tabella 2.e, subisce, secondo l'Analisi della Varianza (ANOVA), variazioni significative (vedere tabella 2.f). In particolare è da rilevare una riduzione in corrispondenza dell'immissione delle sorgenti "Le Vene di Ciciano". In figura 2.b è riportato l'andamento del pH.

Tabella 2.e - Statistica descrittiva parametro pH

parametro pH	Gabellino M3	monte Ribudelli M1	valle Ribudelli M2	ponte SS.441 M4	Molino delle Pile M5
Numero dati	10	70	70	38	37
Media (xm)	7,7	7,7	7,6	7,6	7,1
Varianza	0,3	0,2	0,4	0,2	0,04
Scarto tipo (s)	0,5	0,4	0,6	0,4	0,2
CV%	7	5	9	5	3
Minimo	6,7	6,6	5,1	6,7	6,7
Massimo	8,8	8,5	8,5	8,1	7,5
Escursione (Range)	2,0	1,9	3,4	1,4	0,8
Mediana	7,7	7,8	7,7	7,7	7,1
Indice di asimmetria	-0,01054	-1,03375	-1,29201	-0,64131	0,08217
Indice di curtosi	1,727713	0,884368	2,162113	-0,56935	-0,28502
Distribuzione normale col test D'Agostino 5%	SI (*)	SI	SI	NO(*)	SI(*)
Presenza di dati anomali col test T - 5%	NO (**)	NO	SI	NO	NO

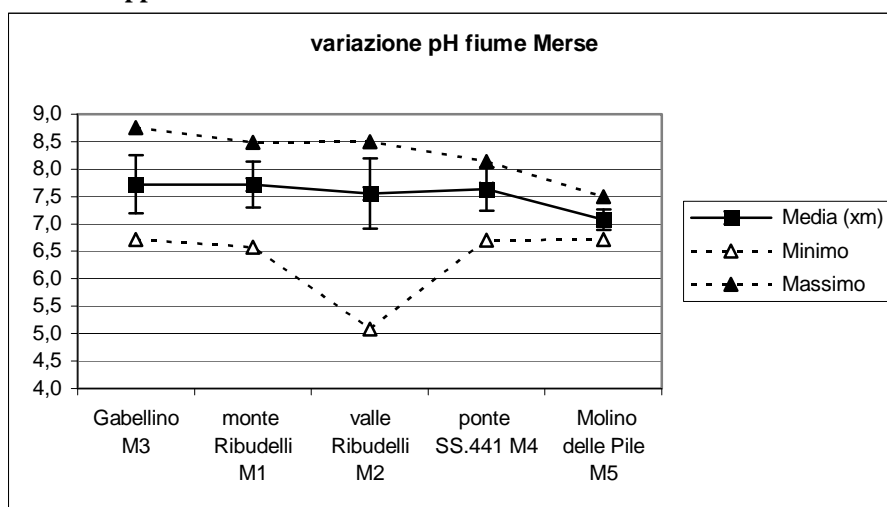
(*) test Shapiro-Wilks 5%

(**)test Dixon - 5%

Tabella 2.f - ANalisi della VARIANZA (ANOVA), parametro pH, fiume Merse, il valore di F calcolato risulta superiore al valore di F tabulato, a conferma della differenza significativa tra le serie di valori.

Analisi varianza: ad un fattore parametro pH RIEPILOGO						
Gruppi	Conteggio	Somma	Media	Varianza		
Colonna 1	10	77,22	7,722	0,283818		
Colonna 2	70	540,36	7,719429	0,172533		
Colonna 3	70	528,9	7,555714	0,414723		
Colonna 4	38	290,15	7,635526	0,15769		
Colonna 5	37	261,9	7,078378	0,035264		
ANALISI VARIANZA						
Origine della variazione	SQ	gdl	MQ	F	Valore di significatività	F crit
Tra gruppi	10,81509	4	2,703773	11,85414	9,7192E-09	2,412683
In gruppi	50,17909	220	0,228087			
Totale	60,99418	224				

Figura 2.b – andamento del pH fiume Merse, dati 2001-2008, le barre di errore rappresentano la Deviazione Standard.



Obiettivo 3. Controllo delle acque di drenaggio della miniera del Merse mediante il pozzo Serpieri (Determinazione delle caratteristiche mediante il monitoraggio delle sonde posizionate nel Pozzo Serpieri)

Il Pozzo Serpieri posto ad una quota di 441 m s.l.m., rappresentava il principale accesso in sotterraneo della vecchia miniera “Merse”, mentre, ai primi 6 livelli, sovrastanti il pozzo, si accedeva tramite uscite a giorno.

Nel pozzo sono state collocate due sonde rispettivamente a circa 10 m e circa 45 m sotto il pelo libero dell’acqua, il cui livello oscilla tra i 25 ÷ 27 m da bocca pozzo.

Questo per monitorare le acque di drenaggio dei due livelli di gallerie, che presentano caratteristiche diverse tra loro: quella superiore (SER 1) risente delle piogge e presenta una

maggior variabilità, quella inferiore (SER 2), più acida, presenta caratteristiche più costanti nel tempo.

3.1 – andamento del pH tra la parte alta e quella bassa del pozzo Serpieri

In tabella 3.1.1 è riportata la statistica descrittiva in relazione al parametro pH. In figura 3.1.1 è riportato l'andamento del parametro pH in corrispondenza dei due punti di misura serpieri 1 e serpieri 2. In fig 3.1.2 è riportata la correlazione tra le misure del parametro pH effettuate nei due punti di misura.

Dal monitoraggio 2004-2008 è possibile dedurre che il pH medio nella parte alta, serpieri 1, si presenta più elevato (3,7) rispetto alla parte bassa, serpieri 2, (3,1) dove, probabilmente è maggiore l'effetto del drenaggio acido di miniera. Allo stesso tempo la variabilità del pH parte alta è superiore (CV 23%) rispetto alla parte bassa (CV 8%)

Tabella 3.1.1 – pozzo Serpieri monitoraggio pH anni 2004-2008

pH	serpieri 1	serpieri 2
Numero dati	43	43
Media (xm)	3,7	3,1
Varianza	0,682862	0,054371
Scarto tipo (s)	0,8	0,2
CV%	23	8
Minimo	2,7	2,7
Massimo	6,4	3,6
Escursione (Range)	3,6	0,9
Mediana	3,4	3,1
Indice di asimmetria	1,869682	0,460637
Indice di curtosi	2,708089	-0,37843
Distribuzione normale col test Shapiro-Wilks 5%	NO	SI
Presenza di dati anomali col test T - 5%	SI	NO

L'esame degli andamenti nel tempo sui due punti di misura depone per una riduzione significativa del pH nella parte alta (coefficiente $r = 0,6155$, $n = 43$, $p < 0,05$) e un andamento stazionario nella parte bassa (coefficiente $r = 0,0141$, $n = 43$, $p > 0,05$).

L'elaborazione di tutti i dati registrati nel periodo 2004-2008 depone per due popolazioni di dati diverse (test t Student $p < 10^{-6}$; test F $p < 10^{-13}$, $n = 43$)

Nel corso del tempo il pH della parte alta si è ridotto progressivamente (a conferma della distribuzione non normale) ed ha assunto un andamento simile al pH della parte bassa. A conferma di quest'ultima affermazione si riporta il coefficiente di correlazione tra i due andamenti che risulta significativo (coefficiente $r = 0,5939$, $n = 43$, $p < 0,05$).

Fig 3.1.1 – pozzo Serpieri, andamento nel tempo del parametro pH nei due punti di misura

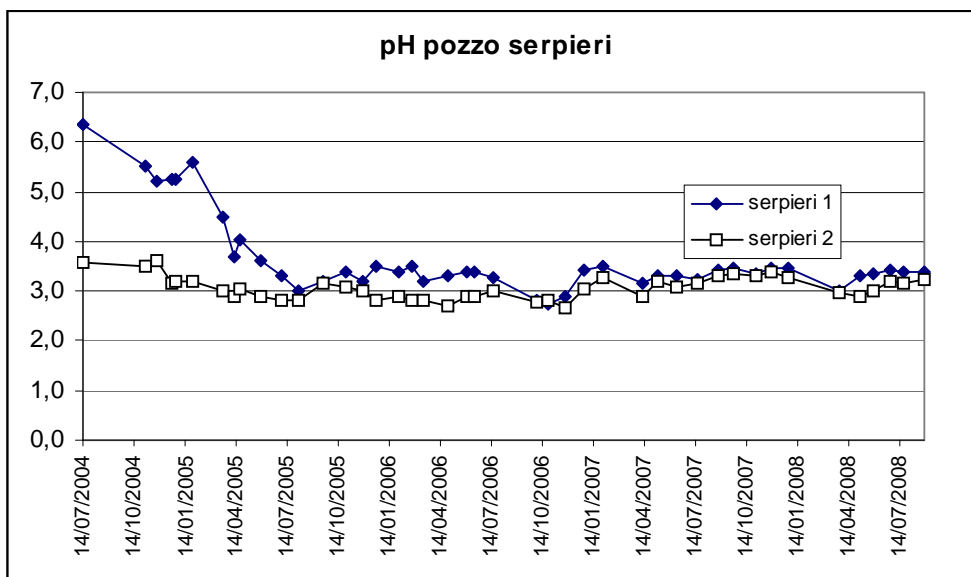
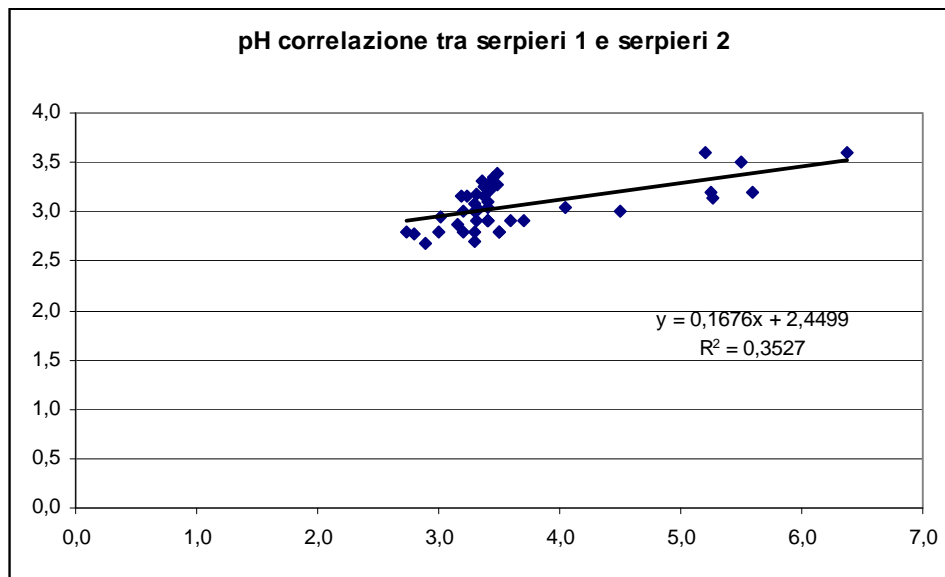


Fig 3.1.2 – pozzo Serpieri, andamento nel tempo del parametro pH, correlazione tra i due punti di misura



3.2. – Confronto tra le acque in uscita dalla miniera di Campiano e quelle del pozzo Serpieri

Confronto andamenti dei parametri che presentano valori superiori al limite per le acque di scarico in uscita dalla miniera di Campiano (oltre a conducibilità ed arsenico) e gli stessi parametri determinati nella parte profonda del pozzo Serpieri. Allegato F.

Sono stati confrontati gli andamenti dei parametri pH, solfati, fluoruri, alluminio, cadmio, ferro, manganese, piombo, rame, zinco, arsenico e conducibilità, rilevati contemporaneamente, a partire dal 26/5/2005 fino al 27/8/2008, presso la parte bassa del pozzo Serpieri e l'uscita della miniera di Campiano. In allegato F sono riportati, per ciascun parametro, il grafico con la retta di regressione, il calcolo del coefficiente "r", il confronto statistico tra le due popolazioni mediante il test "t". Con

esclusione del parametro fluoruri, le altre popolazioni di dati sono sufficientemente numerose per l'applicazione della statistica parametrica.

I parametri: conducibilità, ferro, alluminio, pH, cadmio, manganese, rame, zinco, solfati, in uscita dalla miniera di Campiano hanno dimostrato un andamento correlato con l'andamento degli stessi parametri determinati nella parte bassa del Serpieri, per ciascun parametro, le due popolazioni di dati risultano statisticamente diverse. I parametri piombo e fluoruri, oltre a presentare un andamento correlato tra la parte profonda del Serpieri e l'uscita dalla miniera di Campiano, sono presenti nei due ambienti con valori che, statisticamente, risultano appartenere ad uno stesso insieme omogeneo. Il parametro arsenico non presenta andamenti correlati nei due ambienti presi in esame.

Queste valutazioni concordano con il modello concettuale, espresso nella procedura di bonifica, che indica il contributo sostanziale delle acque di drenaggio acido provenienti dalla vecchia miniera del Merse alla caratterizzazione chimica delle acque in uscita dalla miniera di Campiano. Unica eccezione risulta l'arsenico, la cui concentrazione in uscita dalla miniera potrebbe non risentire dell'opera di bonifica riguardante l'intercettazione del flusso proveniente dall'area della vecchia miniera del Merse.

Obiettivo 4. Controllo delle caratteristiche delle sorgenti e delle gallerie di drenaggio delle aree minerarie

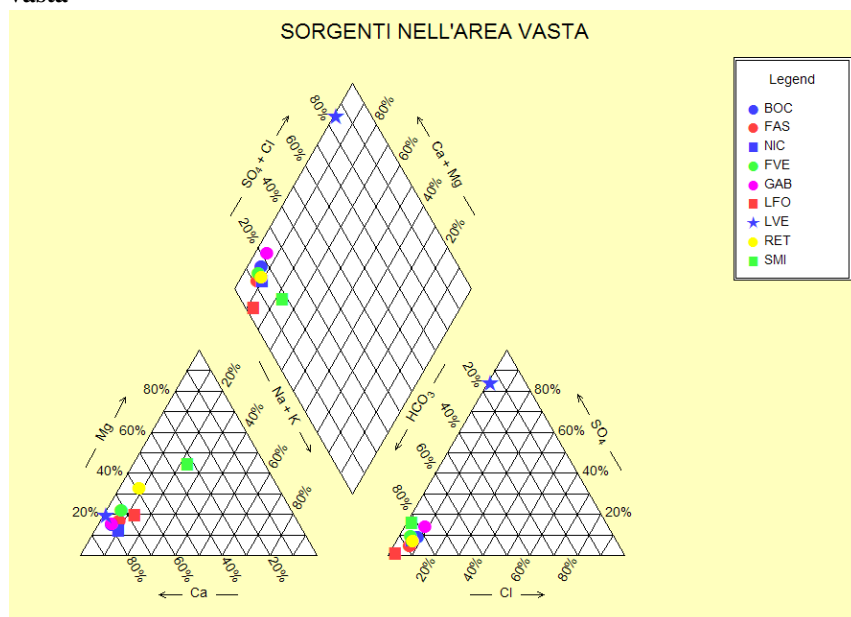
4.1 Controllo delle caratteristiche delle sorgenti nell'area vasta

Scopo principale di questo monitoraggio è avere dei riferimenti per valutare, nel tempo, gli impatti eventualmente causati dalle opere di bonifica, che si andranno a realizzare, sulle falde acquifere della zona.

Le sorgenti e pozzi monitorati sono tutti interni al sottobacino del fiume Merse oggetto di monitoraggio, ad eccezione della sorgente Fonteverdi (FVE) posta nell'alto bacino del fiume Farma (vedere quadro d'insieme riportato in allegato C).

Nel periodo 2007÷2008, in ciascun punto, sono state eseguite soltanto 2 misure (ad agosto e dicembre 2008), perciò, per avere un campione significativo, l'elaborazione dei dati è stata effettuata su tutte le misure disponibili nel periodo 2005÷2008. I risultati analitici completi sono riportati nelle schede relative a ciascun punto in allegato "C"; di seguito riportiamo le tabelle con i dati statistici (minimo, massimo, media, mediana, deviazione standard, 25° e 75° percentile) relativi ai parametri rilevati.

Figura 4.1. – Diagramma di Piper Classificazione delle sorgenti nell'area vasta



Per poter classificare la tipologia delle acque, in base al diagramma di Cherbotarev estrapolato sul diagramma di Piper, abbiamo rilevato la concentrazione dei bicarbonati in base al bilancio ionico. Tutte le sorgenti risultano avere una composizione bicarbonato alcalino terrosa ad eccezione della sorgente delle Vene di Ciciano la cui composizione è solfato, clorurato alcalino terrosa.

Dai risultati, riportati nelle tabelle seguenti, risulta che la

qualità di queste acque è generalmente buona; come riferimento sono stati considerati i limiti, per i parametri rilevati, della tabella in allegato 1, parti B e C del DLgs. 31/2001. In tabella, le sorgenti ubicate a monte dell'area mineraria sono rappresentate con un cerchio, le sorgenti ubicate all'interno dell'area mineraria sono rappresentate con un quadrato, la sorgente ubicata a valle è, infine, rappresentata con una stella.

Nelle tabelle seguenti, per ogni punto, è indicato il numero di valori validi, utilizzati per l'elaborazione dei dati; il numero di valori anomali, determinati con il test di Dixon 5%, non utilizzati nell'elaborazione. Per ogni punto è stato calcolato il valore medio, la Deviazione Standard, la Varianza, la mediana, l'indice di curtosi, i valori minimo e massimo, oltre ai ranges (escursione tra minimo e massimo ed i valori Q1 (primo quartile) e Q3 (terzo quartile). Sul Q3, valore relativo al 75% della popolazione campionata sono evidenziati i valori che superano i limiti imposti dalla normativa di riferimento.

Accanto ad ogni tabella è riportato un grafico "Boxplot" dove sono sintetizzati i dati statistici principali; le estremità della "scatola" sono determinate dai valori Q1 e Q3, la linea interna è la mediana ed i "baffi" si estendono rispettivamente fino al valore massimo e minimo. Gli asterischi, eventualmente presenti, rappresentano valori isolati fuori range.

I punti monitorati sono indicati con le seguenti sigle:

sorgente Fonte asciutta (FAS), sorgente Reticaggio (RET), sorgente Fonteverdi (FVE), pozzo Gabellino (GAB), sorgente Boccheggiano (BOC), sorgente La Fontina (LFO), pozzo Sondaggio minerario (SMI), sorgente Fonte S. Niccolò (FDN), sorgente Le Vene (LVE).

Tab.4.1. - pH

		pH									
Sorg.	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE		
Limite DLgs.31/01	6,5 - 9,5	6,5 - 9,5	6,5 - 9,5	6,5 - 9,5	6,5 - 9,5	6,5 - 9,5	6,5 - 9,5	6,5 - 9,5	6,5 - 9,5	6,5 - 9,5	
N° Validi	8	8	8	8	8	7	8	6	21		
N° Anomali	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
Media	7,06	7,24	7,18	7,04	7,32	6,07	6,05	7,35	6,89		
DevSt	0,21	0,44	0,20	0,31	0,38	0,32	0,14	0,31	0,24		
Varianza	0,04	0,19	0,04	0,09	0,14	0,10	0,02	0,09	0,06		
Min.	6,80	6,80	6,94	6,70	6,89	5,70	5,80	6,80	6,50		
Q1 25%	6,90	7,02	7,01	6,85	6,95	5,90	5,96	7,15	6,70		
Mediana	7,02	7,10	7,15	6,95	7,30	5,99	6,05	7,43	6,83		
Q3 75%	7,26	7,45	7,32	7,30	7,71	6,17	6,16	7,55	7,09		
Max.	7,37	8,19	7,54	7,60	7,88	6,71	6,25	7,69	7,31		
Range	0,57	1,39	0,60	0,90	0,99	1,01	0,45	0,89	0,81		
IQ Range	0,36	0,44	0,31	0,45	0,76	0,27	0,20	0,40	0,39		
Kurtosis	-1,43	3,07	-0,19	0,35	-0,83	2,92	0,08	2,29	-0,80		

La variabilità per l'unità di pH è piuttosto limitata. La sorgente "La Fontina" ed il "Sondaggio Minerario", legati a pregresse attività minerarie, presentano valori inferiori al limite minimo di riferimento.

Tab.4.2. - Conducibilità

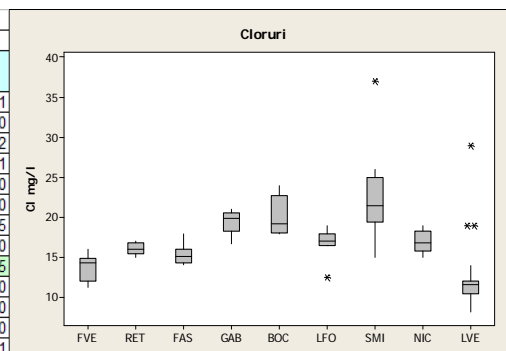
		Conducibilità $\mu\text{S}/\text{cm}$									
Sorg.	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE		
Limite DLgs.31/01	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	
N° Validi	8	8	8	8	8	7	8	6	21		
N° Anomali	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
Media	633,80	550,38	518,75	613,38	629,10	801,40	2306,10	692,00	1701,00		
DevSt	28,70	18,94	25,68	27,54	32,70	163,60	100,70	25,60	108,40		
Varianza	826,50	358,84	659,64	758,55	1069,30	26763,60	10146,40	653,60	11752,50		
Min.	574,00	524,00	484,00	577,00	561,00	563,00	2160,00	653,00	1350,00		
Q1 25%	621,00	530,50	498,25	585,25	612,50	605,00	2234,30	670,30	1665,50		
Mediana	637,00	551,50	517,00	612,00	635,50	845,00	2305,00	694,00	1733,00		
Q3 75%	659,50	569,75	533,50	639,25	651,00	966,00	2354,00	712,80	1763,00		
Max.	662,00	573,00	567,00	652,00	667,00	984,00	2500,00	727,00	1830,00		
Range	88,00	49,00	83,00	75,00	106,00	421,00	340,00	74,00	480,00		
IQ Range	38,50	39,25	35,25	54,00	38,50	361,00	119,70	42,50	97,50		
Kurtosis	2,22	-1,45	0,97	-1,39	2,39	-1,12	1,53	0,21	4,77		

La conducibilità è maggiore di 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in tutte le sorgenti, supera i 1700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ alla sorgente Le Vene (LVE) e 2300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nel Sondaggio minerario (SMI); comunque è sempre e dove i valori di

conducibilità sono mediamente superiori a 1500 µS/cm, comunque è sempre inferiore al limite di riferimento.

Tab.4.3. - Cloruri

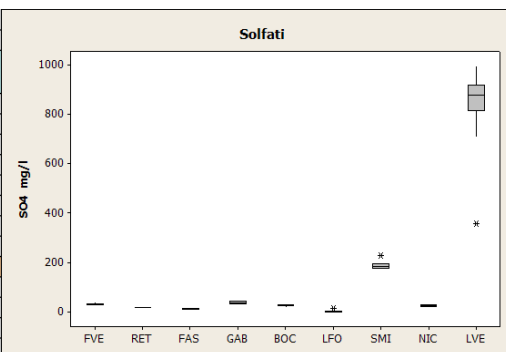
CLORURI mg/l										
Sorg.	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE	
Limite DLgs.31/01	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
N° Validi	8	8	8	8	8	7	8	6	21	
N° Anomali	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Media	13,71	16,06	15,40	19,40	20,21	16,73	22,77	16,95	12,62	
DevSt	1,71	0,70	1,28	1,44	2,46	2,04	6,53	1,46	4,61	
Varianza	2,93	0,49	1,63	2,08	6,03	4,17	42,58	2,12	21,30	
Min.	11,30	15,00	14,10	16,70	17,90	12,50	15,00	15,00	8,20	
Q1 25%	12,00	15,50	14,30	18,25	18,08	16,50	19,40	15,83	10,45	
Mediana	14,35	16,00	15,15	19,90	19,25	17,00	21,50	16,80	11,60	
Q3 75%	14,93	16,83	16,00	20,53	22,75	18,00	25,00	18,25	12,05	
Max.	16,00	17,00	18,00	21,00	24,00	19,00	37,00	19,00	29,00	
Range	4,70	2,00	3,90	4,30	6,10	6,50	22,00	4,00	20,80	
IQ Range	2,93	1,33	1,70	2,28	4,68	1,50	5,60	2,43	1,60	
Kurtosis	-1,59	-0,66	1,71	0,40	-1,59	3,96	3,60	-0,92	7,81	



Per tutti i punti monitorati, I cloruri sono, di un ordine di grandezza, inferiori al limite di riferimento.

Tab.4.4. - Solfati

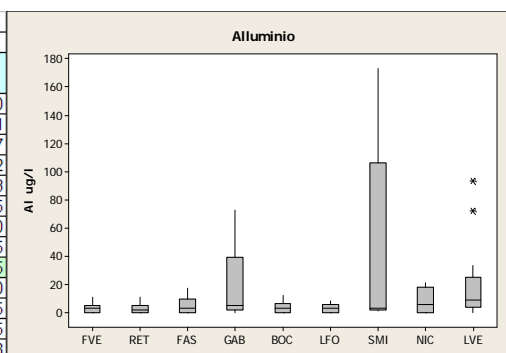
SOLFATI mg/l										
Sorg.	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE	
Limite DLgs.31/01	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
N° Validi	8	8	8	8	8	7	8	6	21	
N° Anomali	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Media	30,89	18,90	12,16	38,01	27,05	3,56	188,84	25,50	846,90	
DevSt	4,31	1,83	2,00	6,66	4,88	5,54	17,50	4,62	132,10	
Varianza	18,61	3,35	4,01	44,39	23,82	30,68	306,09	21,33	17461,00	
Min.	25,20	16,10	9,40	28,80	18,90	0,50	175,00	21,70	356,30	
Q1 25%	28,13	16,85	10,63	33,47	24,00	0,50	176,50	21,93	815,90	
Mediana	30,20	19,50	12,00	36,00	26,80	1,90	182,50	23,80	877,00	
Q3 75%	34,00	20,08	13,15	45,75	30,98	2,30	194,60	29,52	919,60	
Max.	39,00	21,00	16,00	47,00	34,00	16,00	227,90	33,50	994,80	
Range	13,80	4,90	6,60	18,20	15,10	15,50	52,90	11,80	638,50	
IQ Range	5,87	3,23	2,53	12,28	6,98	1,80	18,10	7,59	103,70	
Kurtosis	0,81	-0,64	1,23	-1,19	-0,44	6,59	3,92	0,80	9,63	



I solfati mostrano tenori decisamente bassi, ben inferiori al limite di riferimento, in tutti i punti monitorati ad eccezione della sorgente le Vene di Ciciano (LVE), dove sono in concentrazione prossima al grammo/litro.

Tab.4.5. - Alluminio

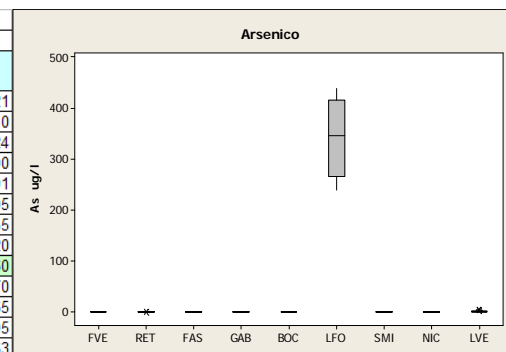
Alluminio µg/L										
Sorg.	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE	
Limite DLgs.31/01	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
N° Validi	7	6	7	7	6	5	5	6	20	
N° Anomali	0	1	0	0	1	1	1	0	1	
Media	3,41	3,10	5,69	20,80	3,80	3,14	43,90	8,25	18,97	
DevSt	3,89	4,09	6,25	27,10	4,51	3,51	74,00	9,07	24,32	
Varianza	15,10	16,73	39,12	734,70	20,32	12,29	5473,10	82,22	591,43	
Min.	0,05	0,05	0,05	0,10	0,05	0,05	1,20	0,05	0,05	
Q1 25%	0,05	0,05	0,05	2,00	0,05	0,05	1,70	0,05	3,80	
Mediana	3,00	2,00	3,50	5,00	2,90	3,50	3,30	5,70	9,25	
Q3 75%	5,40	5,38	9,80	39,30	6,68	6,05	106,50	18,00	25,15	
Max.	11,00	11,00	17,30	73,00	12,00	8,60	173,00	21,00	93,30	
Range	10,95	10,95	17,25	73,00	11,95	8,55	171,80	20,95	93,25	
IQ Range	5,35	5,33	9,75	37,30	6,63	6,00	104,80	17,95	21,35	
Kurtosis	2,01	3,93	0,91	1,51	2,13	0,86	3,96	-1,83	4,58	



L'alluminio presenta concentrazioni decisamente inferiori al limite di riferimento. Da rilevare la notevole variabilità al Sondaggio Minerario (SMI).

Tab.4.6. - Arsenico

Arsenico µg/L										
Sorg.	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE	
Limite DLgs.31/01	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
N° Validi	8	8	7	7	8	4	7	5	21	
N° Anomali	0	0	1	1	0	3	1	1	0	
Media	0,29	0,38	0,24	0,28	0,37	342,80	0,33	0,31	1,24	
DevSt	0,23	0,39	0,24	0,23	0,33	81,30	0,22	0,19	1,00	
Varianza	0,05	0,15	0,06	0,05	0,11	6614,10	0,05	0,04	1,01	
Min.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	240,00	0,05	0,05	0,05	
Q1 25%	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	265,50	0,05	0,13	0,55	
Mediana	0,35	0,35	0,05	0,30	0,40	346,20	0,50	0,30	1,20	
Q3 75%	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	416,70	0,50	0,50	1,60	
Max.	0,50	1,20	0,50	0,50	1,00	438,80	0,50	0,50	3,70	
Range	0,45	1,15	0,45	0,45	0,95	198,80	0,45	0,45	3,65	
IQ Range	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	151,20	0,45	0,38	1,05	
Kurtosis	-2,54	2,19	-2,80	-2,61	0,65	1,48	-2,23	-1,66	1,63	

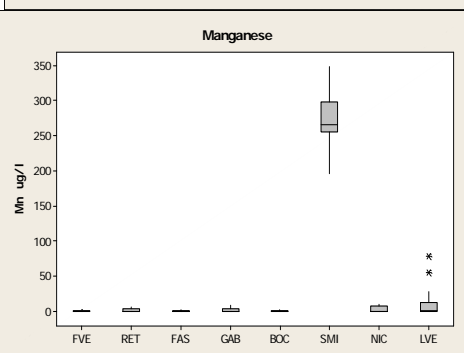
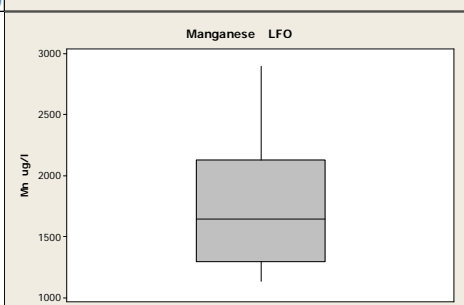
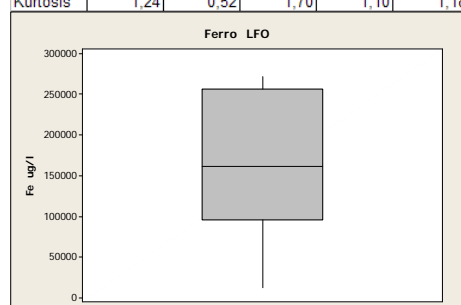
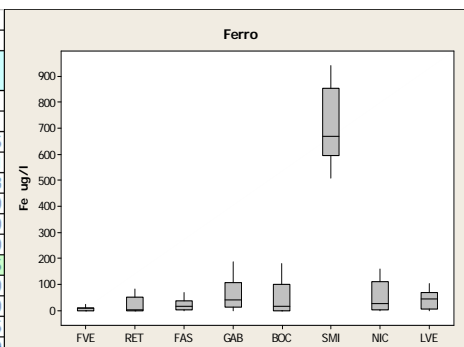


In quasi tutti i punti monitorati, l'arsenico è risultato inferiore al limite di rilevabilità. Fa eccezione la sorgente "La Fontina" (LFO), che come già detto, scaturisce in un'area oggetto di pregressa attività mineraria.

Tab.4.7. - Ferro e Manganese

Ferro µg/L										
Sorg.	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE	
Limite DLgs.31/01	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
N° Validi	7	7	7	7	8	6	8	6	21	
N° Anomali	1	1	1	1	0	1	0	0	0	
Media	8.76	23.70	22.56	65.00	47.30	163988.00	706.50	53.00	41.35	
DevSt	8.66	33.00	25.10	66.50	67.90	93919.00	148.10	63.60	36.01	
Varianza	75.08	1088.30	630.06	4420.00	4610.20	8820838817.00	21940.00	4045.60	1296.88	
Min.	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	12430.00	509.00	0.50	0.50	
Q1 25%	0.50	0.50	2.50	12.90	1.30	95958.00	596.80	1.90	6.00	
Mediana	9.40	3.20	16.90	43.00	19.00	161800.00	668.40	29.10	46.00	
Q3 75%	12.00	53.00	38.00	109.00	100.50	256925.00	853.50	112.30	69.35	
Max.	25.00	84.00	71.00	189.60	181.80	272300.00	940.10	161.20	106.00	
Range	24.50	83.50	70.50	189.10	181.30	259870.00	431.10	160.70	105.50	
IQ Range	11.50	52.50	35.50	96.10	99.30	160968.00	256.80	110.50	63.35	
Kurtosis	1,24	0,52	1,70	1,10	1,18	0,29	-0,89	0,42	-1,19	

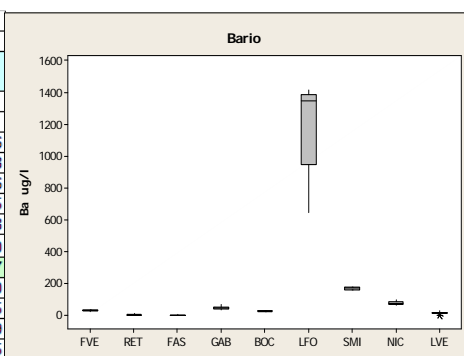
Manganese µg/L										
Sorg.	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE	
Limite DLgs.31/01	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
N° Validi	8	8	8	7	8	7	7	6	20	
N° Anomali	0	0	0	1	0	0	1	0	1	
Media	1.28	1.96	1.14	2.36	1.14	1797.00	271.50	3.32	11.99	
DevSt	1.04	2.43	0.80	3.11	0.88	607.00	46.00	4.55	20.83	
Varianza	1.09	5.89	0.64	9.67	0.78	368298.00	2116.70	20.72	433.83	
Min.	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	1134.00	195.60	0.50	0.50	
Q1 25%	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	1291.00	255.00	0.50	0.50	
Mediana	0.85	0.80	0.75	0.50	0.70	1639.00	265.00	0.50	1.55	
Q3 75%	2.20	3.60	2.10	4.20	1.78	2125.00	297.40	7.93	13.30	
Max.	3.20	7.00	2.30	8.70	2.90	2891.00	347.80	11.00	79.10	
Range	2.70	6.50	1.80	8.20	2.40	1757.00	152.20	10.50	78.60	
IQ Range	1.70	3.10	1.60	3.70	1.28	834.00	42.40	7.43	12.80	
Kurtosis	0,15	2,01	-1,27	2,98	1,15	0,53	1,64	0,11	5,79	



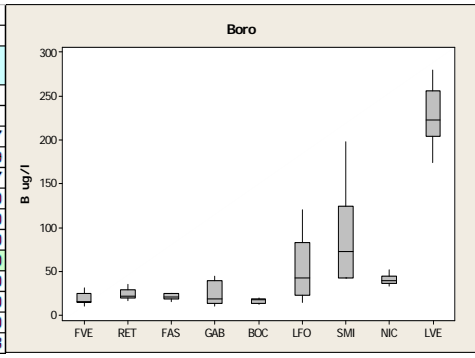
inferiori a tale limite.

Tab.4.8. – bario, boro, cadmio, cobalto, cromo, nichel, piombo, rame e vanadio, zinco.

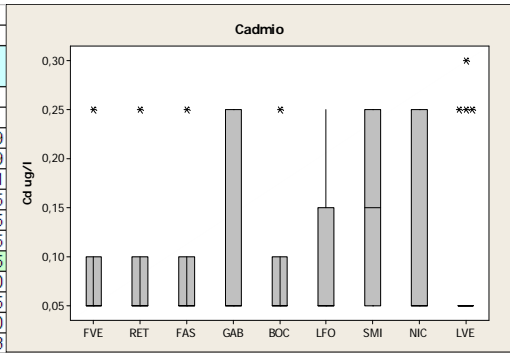
Bario µg/L										
Sorg.	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE	
Limite DLgs.31/01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N° Validi	6	6	6	6	6	5	5	6	20	
N° Anomali	0	0	0	0	0	1	0	0	1	
Media	30.62	3.95	2.13	47.43	27.22	1205.00	169.28	78.27	16.16	
DevSt	4.23	4.51	1.76	11.53	2.70	317.00	7.03	11.23	6.98	
Varianza	17.87	20.36	3.11	132.98	7.28	100240.00	49.40	126.09	48.66	
Min.	24.70	0.20	0.05	34.90	23.40	649.00	158.70	63.80	0.05	
Q1 25%	27.18	0.35	0.16	40.90	24.75	950.00	162.20	69.20	13.28	
Mediana	30.70	3.00	2.50	44.40	27.35	1349.00	172.00	77.50	16.80	
Q3 75%	33.60	6.83	3.28	54.00	29.50	1388.00	175.00	86.90	19.97	
Max.	37.20	12.00	4.70	69.00	31.00	1416.00	175.00	95.90	27.20	
Range	12.50	11.80	4.65	34.10	7.60	767.00	16.30	32.10	27.15	
IQ Range	6.42	6.48	3.11	13.10	4.75	438.00	12.80	17.70	6.69	
Kurtosis	0,68	1,56	-0,71	3,32	-0,39	4,30	-0,37	0,12	1,25	



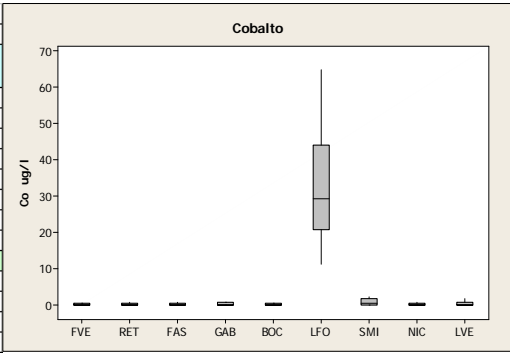
Boro µg/L									
Sorg.	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE
Limite DLgs.31/01	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
N° Validi	7	7	7	6	6	5	6	6	19
N° Anomali	0	0	0	1	1	1	0	0	2
Media	18,71	24,20	21,41	24,25	16,77	50,80	88,30	40,62	224,67
DevSt	7,18	6,17	3,35	13,99	2,73	40,70	60,10	6,53	32,99
Varianza	51,58	38,05	11,24	195,75	7,47	1660,20	3613,00	42,58	1088,17
Min.	10,70	17,40	16,10	10,30	12,90	15,20	42,50	33,00	173,70
Q1 25%	15,00	20,00	19,00	13,82	13,95	22,70	42,90	36,45	203,80
Mediana	16,00	22,00	21,00	18,50	17,50	43,00	73,10	39,15	223,00
Q3 75%	25,50	29,10	25,30	39,80	18,60	82,90	124,50	44,95	255,70
Max.	31,50	35,50	25,60	45,20	20,40	120,50	198,10	52,30	279,40
Range	20,80	18,10	9,50	34,90	7,50	105,30	155,60	19,30	105,70
IQ Range	10,50	9,10	6,30	25,97	4,65	60,20	81,70	8,50	51,90
Kurtosis	0,45	0,86	-0,36	-1,20	-0,73	3,49	2,15	2,29	-1,03



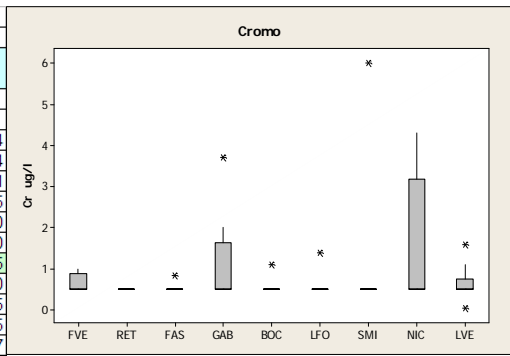
Cadmio µg/L									
Sorg.	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE
Limite DLgs.31/01	5	5	5	5	5	5	5	5	5
N° Validi	6	6	6	7	6	5	6	6	20
N° Anomali	1	1	1	0	1	1	0	0	1
Media	0,08	0,08	0,08	0,11	0,08	0,09	0,15	0,12	0,09
DevSt	0,08	0,08	0,08	0,10	0,08	0,09	0,11	0,10	0,09
Varianza	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Min.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Q1 25%	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Mediana	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,15	0,05
Q3 75%	0,10	0,10	0,10	0,25	0,10	0,15	0,25	0,25	0,05
Max.	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,30
Range	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,25
IQ Range	0,05	0,05	0,05	0,20	0,05	0,10	0,20	0,20	0,00
Kurtosis	6,00	6,00	6,00	-0,84	6,00	5,00	-3,33	-1,88	1,03



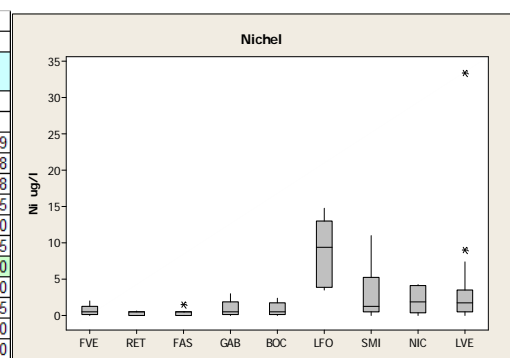
Cobalto µg/L									
Sorg.	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE
Limite DLgs.31/01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N° Validi	7	7	7	7	7	6	6	6	21
N° Anomali	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Media	0,27	0,29	0,31	0,33	0,28	32,68	0,95	0,34	0,49
DevSt	0,31	0,36	0,40	0,40	0,32	17,94	0,98	0,36	0,54
Varianza	0,10	0,13	0,16	0,16	0,10	321,87	0,95	0,13	0,29
Min.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	11,40	0,05	0,05	0,05
Q1 25%	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	20,85	0,05	0,05	0,05
Mediana	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	29,40	0,75	0,18	0,20
Q3 75%	0,69	0,76	0,75	0,86	0,72	43,98	1,83	0,73	0,96
Max.	0,73	0,87	1,00	0,93	0,72	64,90	2,50	0,88	1,90
Range	0,68	0,82	0,95	0,88	0,67	53,50	2,45	0,83	1,85
IQ Range	0,64	0,71	0,70	0,81	0,67	23,13	1,78	0,68	0,91
Kurtosis	-1,28	-0,75	-0,09	-1,05	-1,30	2,46	-0,59	-1,36	0,39



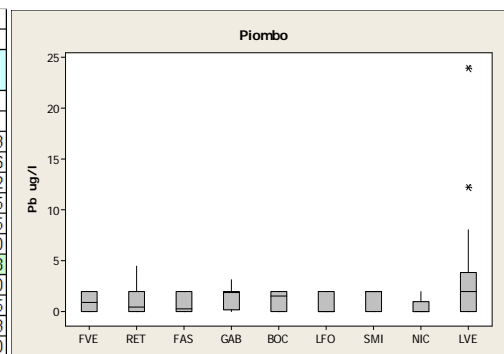
Cromo µg/L									
Sorg.	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE
Limite DLgs.31/01	50	50	50	50	50	50	50	50	50
N° Validi	8	8	8	8	8	7	8	6	21
N° Anomali	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Media	0,63	0,50	0,54	1,09	0,58	0,63	1,19	1,52	0,64
DevSt	0,23	0,00	0,12	1,18	0,21	0,34	1,95	1,65	0,34
Varianza	0,05	0,00	0,02	1,39	0,05	0,12	3,78	2,71	0,11
Min.	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,05
Q1 25%	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Mediana	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Q3 75%	0,88	0,50	0,50	1,63	0,50	0,50	0,50	3,18	0,75
Max.	1,00	0,50	0,85	3,70	1,10	1,40	6,00	4,30	1,60
Range	0,50	0,00	0,35	3,20	0,60	0,90	5,50	3,80	1,55
IQ Range	0,38	0,00	0,00	1,13	0,00	0,00	0,00	2,68	0,25
Kurtosis	0,00		8,00	3,62	8,00	7,00	8,00	0,16	2,47



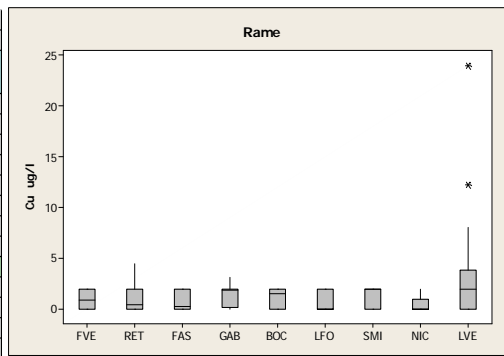
Nichel µg/L									
Sorg.	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE
Limite DLgs.31/01	20	20	20	20	20	20	20	20	20
N° Validi	8	7	7	8	8	7	8	6	20
N° Anomali	0	1	1	0	0	0	0	0	1
Media	0,76	0,40	0,51	1,03	0,91	9,21	2,97	2,14	4,09
DevSt	0,68	0,25	0,48	1,09	0,88	4,52	3,80	1,80	7,38
Varianza	0,46	0,06	0,23	1,19	0,78	20,44	14,47	3,23	54,48
Min.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	3,50	0,05	0,05	0,05
Q1 25%	0,16	0,05	0,05	0,16	0,16	3,90	0,50	0,39	0,50
Mediana	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	9,40	1,30	1,90	1,75
Q3 75%	1,28	0,50	0,50	1,93	1,78	13,00	5,28	4,23	3,60
Max.	2,00	0,70	1,50	3,10	2,40	14,80	11,00	4,30	33,40
Range	1,95	0,65	1,45	3,05	2,35	11,30	10,95	4,25	33,35
IQ Range	1,11	0,45	0,45	1,76	1,61	9,10	4,78	3,84	3,10
Kurtosis	-0,09	-0,80	3,44	0,41	-0,85	-1,82	2,36	-1,82	14,50



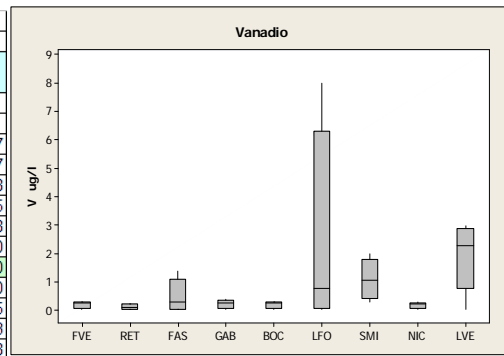
Piombo µg/L										
Variable	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE	
Limite DLgs.31/01	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
N° Validi	8	8	8	8	8	6	7	5	20	
N° Anomali	0	0	0	0	0	1	1	1	1	
Media	1,00	1,20	0,85	1,44	1,17	0,70	1,16	0,44	3,43	
DevSt	1,02	1,58	0,97	1,13	0,95	1,01	1,04	0,87	5,76	
Varianza	1,04	2,51	0,94	1,28	0,90	1,01	1,09	0,76	33,22	
Min.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
Q1 25%	0,05	0,05	0,05	0,18	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
Mediana	0,93	0,48	0,33	1,90	1,60	0,05	2,00	0,05	2,00	
Q3 75%	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,03	3,88	
Max.	2,00	4,50	2,00	3,20	2,00	2,00	2,00	2,00	24,00	
Range	1,95	4,45	1,95	3,15	1,95	1,95	1,95	1,95	23,95	
IQ Range	1,95	1,95	1,95	1,83	1,95	1,95	1,95	0,98	3,83	
Kurtosis	-2,77	2,00	-2,23	-1,14	-2,22	-1,87	-2,80	5,00	8,70	



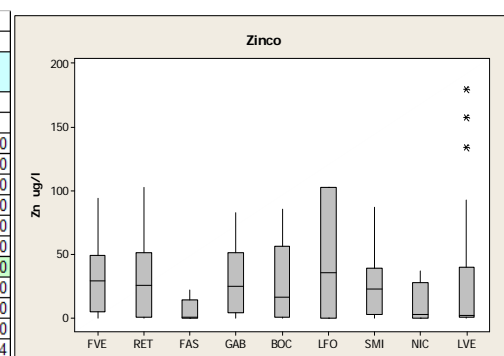
Rame µg/L										
Variable	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE	
Limite DLgs.31/01	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
N° Validi	8	8	8	8	8	7	7	6	20	
N° Anomali	0	0	0	0	0	0	1	0	1	
Media	0,87	1,36	1,01	3,05	2,54	0,45	2,01	1,37	3,52	
DevSt	1,13	1,66	1,06	4,61	2,88	0,22	2,87	1,58	7,76	
Varianza	1,27	2,74	1,12	21,28	8,32	0,05	8,23	2,49	60,21	
Min.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,40	
Q1 25%	0,05	0,05	0,11	0,14	0,25	0,40	0,05	0,05	0,93	
Mediana	0,35	0,65	0,45	1,80	1,15	0,50	0,50	0,75	1,75	
Q3 75%	1,75	2,60	2,18	3,48	5,15	0,50	3,70	3,05	2,18	
Max.	3,10	4,60	2,50	14,00	7,60	0,80	7,80	3,80	36,00	
Range	3,05	4,55	2,45	13,95	7,55	0,75	7,75	3,75	35,60	
IQ Range	1,70	2,55	2,06	3,34	4,90	0,10	3,65	3,00	1,25	
Kurtosis	1,08	0,79	-2,01	6,15	-0,74	2,44	2,68	-1,04	18,65	



Vanadio µg/L										
Variable	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE	
Limite DLgs.31/01	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
N° Validi	4	4	5	4	4	4	4	4	9	
N° Anomali	1	1	0	1	1	0	1	0	0	
Media	0,23	0,14	0,53	0,26	0,23	2,40	1,11	0,21	1,87	
DevSt	0,12	0,10	0,59	0,15	0,12	3,77	0,72	0,11	1,17	
Varianza	0,01	0,01	0,34	0,02	0,01	14,24	0,52	0,01	1,38	
Min.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,30	0,05	0,05	
Q1 25%	0,10	0,05	0,05	0,10	0,10	0,10	0,43	0,10	0,78	
Mediana	0,28	0,13	0,30	0,29	0,28	0,78	1,07	0,25	2,30	
Q3 75%	0,30	0,24	1,12	0,38	0,30	6,33	1,83	0,29	2,90	
Max.	0,30	0,25	1,40	0,40	0,30	8,00	2,00	0,30	3,00	
Range	0,25	0,20	1,35	0,35	0,25	7,95	1,70	0,25	2,95	
IQ Range	0,20	0,19	1,07	0,28	0,20	6,23	1,39	0,19	2,13	
Kurtosis	3,13	-4,86	-0,56	1,09	3,13	3,55	-0,39	3,26	-1,38	



Zinco µg/L										
Variable	FVE	RET	FAS	GAB	BOC	LFO	SMI	NIC	LVE	
Limite DLgs.31/01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N° Validi	8	8	7	8	8	7	7	6	21	
N° Anomali	0	0	1	0	0	0	1	0	0	
Media	33,20	32,30	7,01	31,20	26,80	50,60	26,90	11,20	33,20	
DevSt	30,80	35,80	8,74	28,40	32,40	45,30	30,60	15,84	57,00	
Varianza	950,00	1284,10	76,43	807,10	1052,60	2052,50	934,70	251,04	3254,60	
Min.	0,10	0,10	0,05	0,10	0,10	0,10	0,10	0,05	0,10	
Q1 25%	5,00	0,70	0,05	4,10	0,60	0,10	2,70	0,05	0,50	
Mediana	29,00	26,00	1,00	25,10	16,60	35,70	23,00	2,55	2,20	
Q3 75%	49,00	51,30	14,00	51,50	56,80	103,00	39,00	28,00	40,00	
Max.	94,00	102,60	22,00	83,00	86,00	103,00	87,00	37,00	180,00	
Range	94,00	102,60	21,95	83,00	86,00	103,00	87,00	36,95	179,90	
IQ Range	44,00	50,60	13,95	47,40	56,20	103,00	36,30	27,95	39,50	
Kurtosis	1,26	0,87	-0,58	0,06	0,15	-2,13	2,18	-0,45	1,84	



Bario, cobalto, e zinco non sono normati dal DLgs.31/2001, mentre boro, cadmio, cromo, nichel, piombo, rame e vanadio presentano, sempre ed in tutti i punti monitorati, valori nettamente inferiori al limite di riferimento.

Come si può notare, la peggiore qualità tra le acque monitorate si è rilevata alla sorgente “La Fontina” (LFO) (allegato C – scheda 5) ed al pozzo “Sondaggio Minerario” (SMI) (allegato C – scheda 8). Queste acque, come già detto, sono legate a passate attività minerarie, la prima sgorga nell’alveo del fiume Merse, sulla sponda sinistra, a valle della confluenza del Botro Rosso; ha una portata assai limitata tanto che nella stagione estiva è spesso in secca, mentre il sondaggio minerario è ubicato in un’ansa del fiume Merse, poco a valle della sorgente La Fontina; ha una portata irrisoria (inferiore a 0,5 l/min.) ma costante nel tempo.

Infine le sorgenti Le Vene (LVE) (allegato C – scheda 7) che superano i limiti per i solfati. Le Vene sono numerose sorgenti che sgorgano in prossimità del fiume Merse, alcune anche nel letto, circa un chilometro a monte dello scivolo al bivio per Luriano, che rappresenta la fine del tratto di fiume monitorato; hanno una portata notevole e costante tutto l'anno.

4.2 Valutazione degli andamenti nel tempo dei valori di pH, conducibilità, solfati nelle sorgenti monitorate

In allegato H è riportata l'elaborazione statistica dei risultati del monitoraggio delle sorgenti dal 2005 al 2008. I parametri prescelti caratterizzano le acque presenti all'interno della miniera di Campiano, la loro concentrazione, rilevata nel tempo nella rete di sorgenti, è stata elaborata statisticamente con lo scopo di individuare la presenza di trend in aumento o diminuzione significativi. Ove il trend risulta assente, e quindi le concentrazioni risultano stabili nel tempo con variazioni dovute solo a motivi casuali, è possibile definire un intervallo di variabilità, corrispondente a due volte la deviazione standard, come riferimento per valutare eventuali scostamenti che dovessero verificarsi in futuro. Un altro parametro di grande interesse per seguire l'evoluzione qualitativa delle acque delle sorgenti è il ferro. Tuttavia è opportuno far presente che i risultati del monitoraggio degli ultimi due anni sono caratterizzati da una grande variabilità che ne rende impossibile il trattamento statistico.

Dalla elaborazione dei risultati emerge che la maggior parte delle sorgenti presenta, nel periodo esaminato, un andamento stazionario per i parametri presi in esame, con esclusione delle sorgenti le Vene, che presentano il valore del pH in crescita, e il Sondaggio Minerario, che presenta pH in crescita, conducibilità in diminuzione e solfati in crescita.

Gli andamenti descritti delle sorgenti Le Vene e del Sondaggio Minerario non risultano collegabili con un'influenza derivante dalle acque della miniera di Campiano, caratterizzate da bassi valori di pH e alti valori di conducibilità e solfati.

4.3 Controllo delle caratteristiche delle acque provenienti dalle gallerie di drenaggio delle aree minerarie

Scopo di questo monitoraggio è avere dei riferimenti per valutare le caratteristiche delle acque provenienti dalle miniere delle Colline Metallifere, che potrebbero essere interessate da eventuali varianti al progetto di bonifica delle acque provenienti dalla miniera di Campiano.

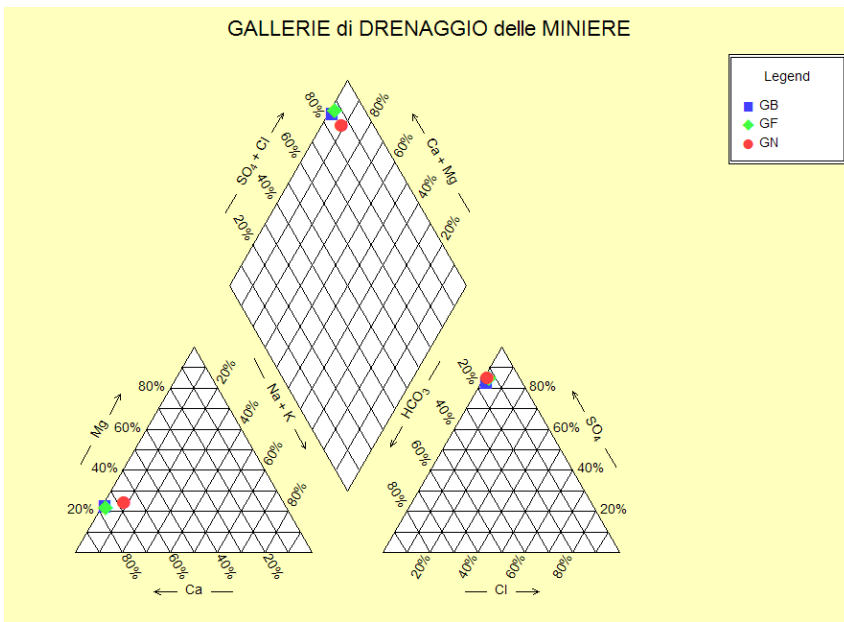
Le gallerie monitorate drenano le acque delle tre principali aree minerarie delle Colline Metallifere (vedere quadro d'insieme allegato D) ed hanno le seguenti caratteristiche:

Galleria FENICE ACCESA (GF) - scavata tra il 1884 ed il 1894, ha una lunghezza di 3900 m ed una portata di 50-100 l/s, scarica nel fiume Bruna;

Galleria NICCIOLETA (GN) - scavata tra il 1935 ed il 1939, ha una lunghezza di 5840 m ed una portata di 200-400 l/s, scarica nel torrente Carsia, affluente del fiume Bruna;

Galleria BOCCHEGGIANO (GB) - scavata tra il 1951 ed il 1955, ha una lunghezza di 9048 m ed una portata di 40-90 l/s, anch'essa scarica nel torrente Carsia, affluente del fiume Bruna.

Figura 4.2. – Diagramma di Piper -Classificazione delle acque in uscita dalle gallerie di drenaggio delle aree minerarie.



Anche per le acque provenienti dalle gallerie di drenaggio, al fine di classificare la tipologia delle acque, in base al diagramma di Cherbotarev estrapolato sul diagramma di Piper, abbiamo rilevato la concentrazione dei bicarbonati in base al bilancio ionico.

Le tre acque risultano molto simili tra loro e la loro composizione risulta essere solfato, clorurato alcalino terrosa.

La qualità di queste acque, considerando che si tratta di drenaggi minerari, è abbastanza

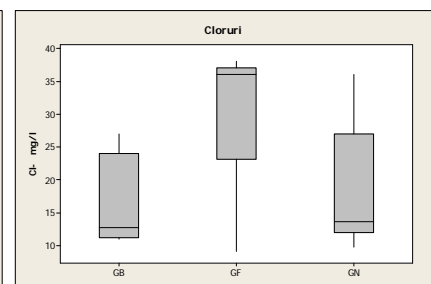
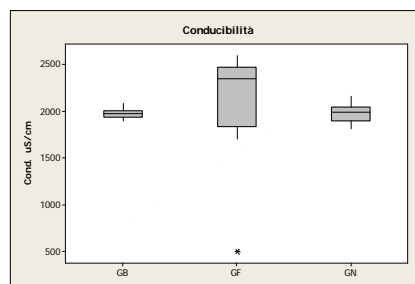
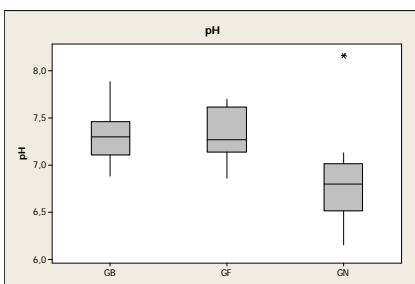
buona; come riferimento, per i parametri rilevati, abbiamo considerato i limiti della tabella 3, allegato 5, parte terza, D.Lgs. 152/06 relativa alle acque di scarico.

Per ogni punto è calcolato il valore medio, la Deviazione Standard, la Varianza, la mediana, l'indice di curtosi, i valori minimo e massimo, oltre i ranges (escursione tra minimo e massimo ed i valori Q1 (primo quartile) e Q3 (terzo quartile). Sul Q3, valore relativo al 75% della popolazione campionata sono evidenziati i valori che superano i limiti imposti dalla normativa di riferimento.

Accanto ad ogni tabella è riportato un grafico "Boxplot" dove sono sintetizzati i dati statistici principali; Le estremità della "scatola" sono determinate dai valori Q1 e Q3, la linea interna è la mediana ed i "baffi" si estendono rispettivamente fino al valore massimo e minimo. Gli asterischi, eventualmente presenti, rappresentano valori isolati fuori range.

Tab.4.9 – pH, conducibilità, cloruri.

pH				Conducibilità $\mu\text{S}/\text{cm}$				Cloruri mg/l			
Sorg.	GB	GF	GN	Sorg.	GB	GF	GN	Sorg.	GB	GF	GN
Limite DLgs.152/06	5,5 - 9,5			Limite DLgs.152/06	---			Limite DLgs.152/06	1200		
N° Validi	10	10	13	N° Validi	9	10	12	N° Validi	8	9	13
N° Anomali	0	0	0	N° Anomali	0	0	0	N° Anomali	1	0	0
Media	7.31	7.32	6.82	Media	1972.30	2071.00	1983.30	Media	16.25	30.01	18.07
DevSt	0.28	0.29	0.49	DevSt	53.30	625.00	101.20	DevSt	6.74	10.04	8.28
Varianza	0.08	0.08	0.24	Varianza	2845.80	390416.00	10238.90	Varianza	45.44	100.90	68.62
Min.	6.88	6.86	6.15	Min.	1894.00	506.00	1809.00	Min.	11.00	9.10	9.80
Q1 25%	7.11	7.14	6.51	Q1 25%	1932.50	1832.00	1897.50	Q1 25%	11.20	23.10	12.05
Mediana	7.30	7.27	6.80	Mediana	1971.00	2342.00	1985.00	Mediana	12.80	36.00	13.70
Q3 75%	7.46	7.61	7.01	Q3 75%	2001.50	2464.00	2043.80	Q3 75%	24.00	37.00	27.00
Max.	7.88	7.70	8.16	Max.	2080.00	2590.00	2160.00	Max.	27.00	38.00	36.00
Range	1.00	0.84	2.01	Range	186.00	2084.00	351.00	Range	16.00	28.90	26.20
IQ Range	0.35	0.47	0.50	IQ Range	69.00	632.00	146.30	IQ Range	12.80	13.90	14.95
Kurtosis	0.91	-1.12	4.50	Kurtosis	1.36	4.50	-0.48	Kurtosis	-0.77	1.21	-0.03

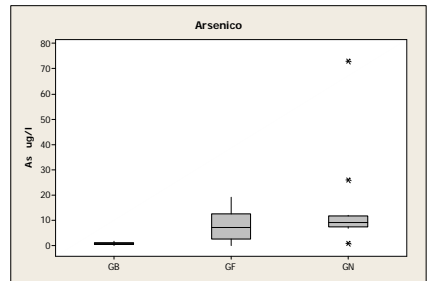
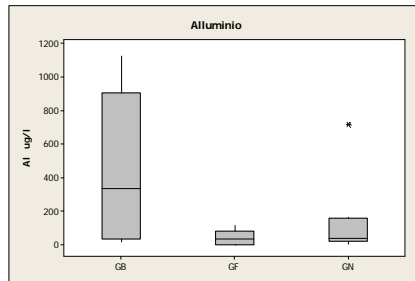
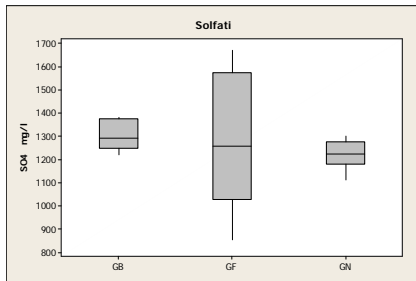


Tab.4.10 – solfati, alluminio, arsenico.

Solfati mg/l			
Sorg.	GB	GF	GN
Limite DLgs.152/06	1000		
N° Validi	8	8	12
N° Anomali	1	1	1
Media	1304.50	1287.00	1222.40
DevSt	62.50	301.00	59.90
Varianza	3901.20	90609.00	3593.90
Min.	1220.30	855.00	1111.80
Q1 25%	1247.50	1027.00	1181.50
Mediana	1292.30	1258.00	1224.30
Q3 75%	1373.70	1573.00	1276.30
Max.	1379.90	1670.00	1302.00
Range	159.60	815.00	190.20
IQ Range	126.20	546.00	94.80
Kurtosis	-1,71	-1,65	-1,01

Alluminio µg/l			
Sorg.	GB	GF	GN
Limite DLgs.152/06	1000		
N° Validi	10	9	10
N° Anomali	0	1	1
Media	466.00	41,80	126.90
DevSt	457.00	44,00	215,40
Varianza	208520,00	1939,20	46415,40
Min.	19,00	0,10	3,50
Q1 25%	37,00	3,00	23,50
Mediana	335,00	36,10	41,50
Q3 75%	903,00	81,70	159,80
Max.	1126,00	117,00	718,60
Range	1107,00	117,00	715,10
IQ Range	866,00	78,70	136,30
Kurtosis	-2,04	-0,99	8,15

Arsenico µg/l			
Sorg.	GB	GF	GN
Limite DLgs.152/06	50		
N° Validi	9	9	12
N° Anomali	0	0	1
Media	0,77	7,83	15,07
DevSt	0,57	6,17	19,15
Varianza	0,32	38,11	366,79
Min.	0,05	0,05	0,80
Q1 25%	0,50	2,45	7,43
Mediana	0,50	7,00	9,05
Q3 75%	1,20	12,50	11,78
Max.	1,80	19,00	73,00
Range	1,75	18,95	72,20
IQ Range	0,70	10,05	4,35
Kurtosis	0,32	-0,46	9,24

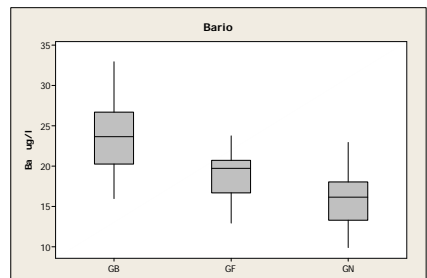
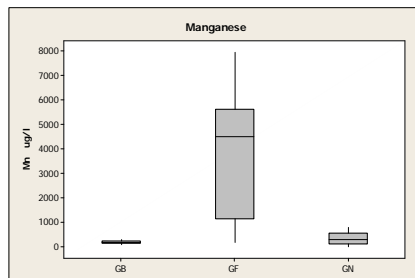
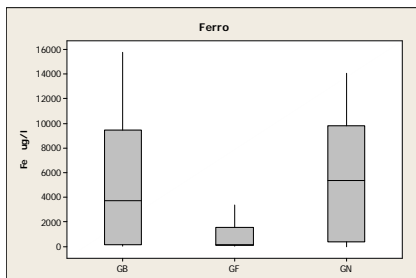


Tab.4.11 – ferro, manganese, bario.

Ferro µg/l			
Sorg.	GB	GF	GN
Limite DLgs.152/06	2000		
N° Validi	9	9	13
N° Anomali	0	1	0
Media	5431.00	808.00	5590.00
DevSt	5591.00	1336.00	4971.00
Varianza	31255168.00	1785208.00	24707583.00
Min.	34.00	55.00	1.00
Q1 25%	170.00	114.00	425.00
Mediana	3709.00	166.00	5368.00
Q3 75%	9467.00	1561.00	9810.00
Max.	15750.00	3375.00	14060.00
Range	15716.00	3320.00	14059.00
IQ Range	9298.00	1447.00	9385.00
Kurtosis	-0,57	0,92	-1,31

Manganese µg/l			
Sorg.	GB	GF	GN
Limite DLgs.152/06	2000		
N° Validi	9	10	14
N° Anomali	1	0	0
Media	189.40	3763.00	338.00
DevSt	63.50	2629.00	273.50
Varianza	4028.40	6911280.00	74800.10
Min.	95.00	161.00	2.50
Q1 25%	148.20	1156.00	103.60
Mediana	173.30	4509.00	294.00
Q3 75%	243.20	5611.00	553.30
Max.	300.00	7931.00	800.00
Range	205.00	7770.00	797.50
IQ Range	95.00	4455.00	449.60
Kurtosis	-0,14	-1,07	-1,12

Bario µg/l			
Sorg.	GB	GF	GN
Limite DLgs.152/06	20000		
N° Validi	10	8	12
N° Anomali	0	2	1
Media	23.87	19.05	16.17
DevSt	5.25	3.26	3.46
Varianza	27.56	10.63	12.00
Min.	16.00	13.00	10.00
Q1 25%	20.30	16.75	13.35
Mediana	23.65	19.80	16.20
Q3 75%	26.75	20.75	18.05
Max.	33.00	23.80	23.00
Range	17.00	10.80	13.00
IQ Range	6.45	4.00	4.70
Kurtosis	0,14	1,03	0,53

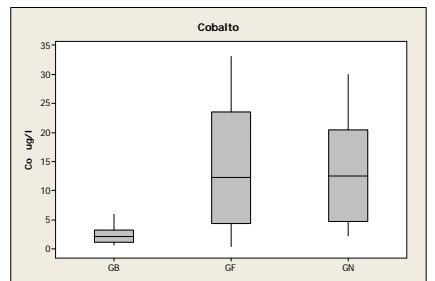
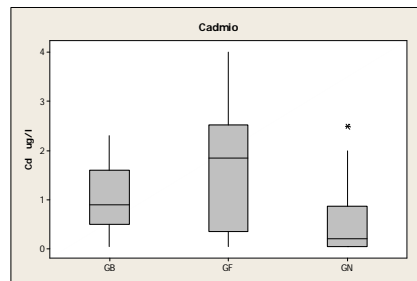
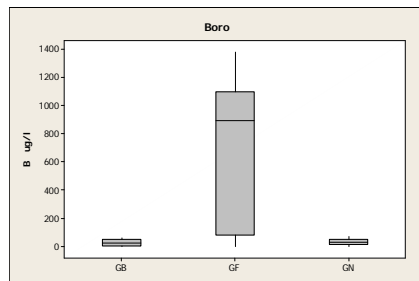


Tab.4.12 – boro, cadmio, cobalto.

Boro µg/l			
Sorg.	GB	GF	GN
Limite DLgs.152/06	2000		
N° Validi	9	10	12
N° Anomali	1	0	0
Media	28.50	722.00	31.17
DevSt	22.41	500.00	22.80
Varianza	502.14	249913.00	519.95
Min.	0.70	0.00	0.25
Q1 25%	6.75	82.00	12.50
Mediana	26.00	893.00	30.35
Q3 75%	52.25	1096.00	52.57
Max.	60.20	1376.00	70.00
Range	59.50	1376.00	69.75
IQ Range	45.50	1015.00	40.07
Kurtosis	-1.23	-1.15	-1.08

Cadmio µg/l			
Sorg.	GB	GF	GN
Limite DLgs.152/06	20		
N° Validi	7	8	10
N° Anomali	0	0	1
Media	1.04	1.68	0.59
DevSt	0.75	1.36	0.90
Varianza	0.56	1.86	0.80
Min.	0.05	0.05	0.05
Q1 25%	0.50	0.35	0.05
Mediana	0.90	1.85	0.21
Q3 75%	1.60	2.53	0.88
Max.	2.30	4.00	2.50
Range	2.25	3.95	2.45
IQ Range	1.10	2.18	0.83
Kurtosis	0.19	-0.69	1.69

Cobalto µg/l			
Sorg.	GB	GF	GN
Limite DLgs.152/06	---		
N° Validi	8	10	9
N° Anomali	0	0	0
Media	2.43	13.78	14.12
DevSt	1.72	11.27	9.27
Varianza	2.94	127.08	85.94
Min.	0.70	0.40	2.30
Q1 25%	1.13	4.38	4.70
Mediana	2.15	12.25	12.50
Q3 75%	3.33	23.50	20.50
Max.	6.00	33.00	30.00
Range	5.30	32.60	27.70
IQ Range	2.20	19.13	15.80
Kurtosis	2.21	-1.23	-0.82

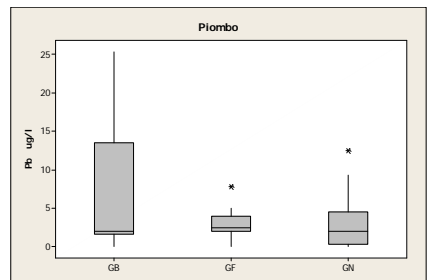
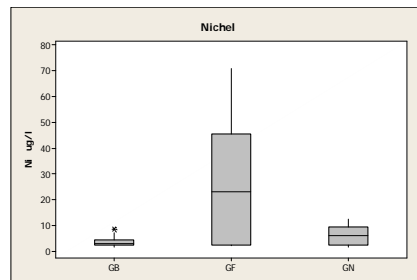
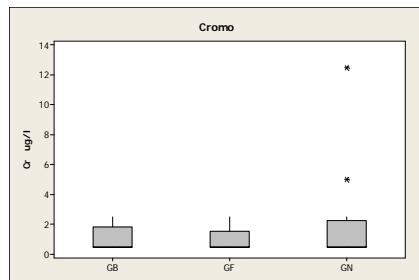


Tab.4.13 – cromo, nichel, piombo.

Cromo µg/l			
Sorg.	GB	GF	GN
Limite DLgs.152/06	2000		
N° Validi	9	10	12
N° Anomali	0	0	0
Media	1.11	0.97	2.18
DevSt	0.79	0.84	3.51
Varianza	0.62	0.70	12.34
Min.	0.50	0.50	0.50
Q1 25%	0.50	0.50	0.50
Mediana	0.50	0.50	0.50
Q3 75%	1.85	1.53	2.25
Max.	2.50	2.50	12.50
Range	2.00	2.00	12.00
IQ Range	1.35	1.03	1.75
Kurtosis	-0.99	0.73	7.81

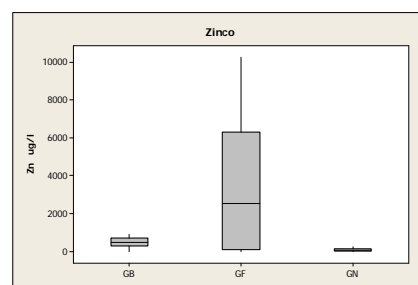
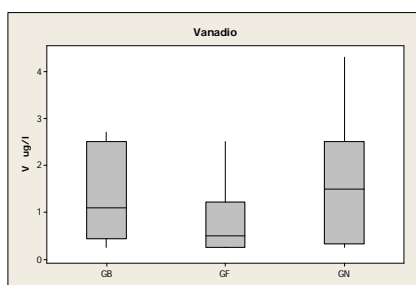
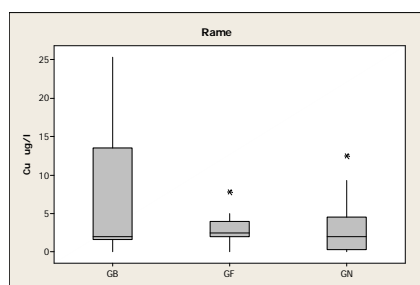
Nichel µg/l			
Sorg.	GB	GF	GN
Limite DLgs.152/06	2000		
N° Validi	10	10	13
N° Anomali	0	0	1
Media	3.72	26.45	5.84
DevSt	2.26	24.52	3.65
Varianza	5.10	601.36	13.36
Min.	1.70	2.20	1.60
Q1 25%	2.35	2.38	2.45
Mediana	3.00	23.20	6.00
Q3 75%	4.40	45.50	9.60
Max.	8.50	71.00	12.50
Range	6.80	68.80	10.90
IQ Range	2.05	43.13	7.15
Kurtosis	1.42	-0.98	-1.06

Piombo µg/l			
Sorg.	GB	GF	GN
Limite DLgs.152/06	200		
N° Validi	9	9	12
N° Anomali	0	1	0
Media	6.84	3.02	3.27
DevSt	9.65	2.21	3.90
Varianza	93.20	4.88	15.23
Min.	0.05	0.05	0.05
Q1 25%	1.60	2.00	0.31
Mediana	2.00	2.50	2.00
Q3 75%	13.50	3.95	4.53
Max.	25.30	7.80	12.50
Range	25.25	7.75	12.45
IQ Range	11.90	1.95	4.21
Kurtosis	0.80	2.41	2.05



Tab.4.14 – rame, vanadio, zinco.

Rame µg/l				Vanadio µg/l				Zinco µg/l			
Sorg.	GB	GF	GN	Sorg.	GB	GF	GN	Sorg.	GB	GF	GN
Limite DLgs.152/06	100			Limite DLgs.152/06	---			Limite DLgs.152/06	500		
N° Validi	9	9	12	N° Validi	8	6	8	N° Validi	10	10	13
N° Anomali	1	1	0	N° Anomali	0	1	1	N° Anomali	0	0	0
Media	9.32	12.49	5.20	Media	1.43	0.80	1.68	Media	489.00	3308.00	98.00
DevSt	5.65	15.82	4.69	DevSt	1.01	0.86	1.46	DevSt	302.10	3658.00	82.50
Varianza	31.95	250.22	22.00	Varianza	1.02	0.74	2.12	Varianza	91270.40	13382080.00	6804.50
Min.	2.90	0.50	0.20	Min.	0.25	0.25	0.25	Min.	0.10	0.00	0.10
Q1 25%	4.00	0.60	1.18	Q1 25%	0.44	0.25	0.34	Q1 25%	283.20	105.00	33.50
Mediana	8.00	4.20	3.25	Mediana	1.10	0.50	1.50	Mediana	504.50	2523.00	80.00
Q3 75%	14.50	28.95	9.75	Q3 75%	2.50	1.23	2.50	Q3 75%	718.50	6307.00	156.50
Max.	17.90	40.00	12.50	Max.	2.70	2.50	4.30	Max.	908.30	10240.00	254.00
Range	15.00	39.50	12.30	Range	2.45	2.25	4.05	Range	908.30	10240.00	253.90
IQ Range	10.50	28.35	8.57	IQ Range	2.06	0.98	2.16	IQ Range	435.30	6202.00	123.00
Kurtosis	-1.42	-0.67	-1.39	Kurtosis	-1.84	4.83	-0.38	Kurtosis	-0.24	-0.66	-0.29



Come si può notare dai dati sopra riportati, le acque delle tre gallerie di drenaggio presentano un eccesso in solfati.

Da notare che mentre le acque provenienti dalle gallerie di Boccheggiano e Niccioleta presentano un notevole eccesso di ferro ed una concentrazione in manganese ben al di sotto dei limiti di riferimento; nelle acque in uscita dalla galleria Fenice-Accesa si ha ferro al di sotto dei limiti e manganese notevolmente al di sopra.

Queste ultime presentano un notevole eccesso di zinco, elemento per cui il limite è superato leggermente anche dalle acque provenienti dalla galleria di Boccheggiano.

CONCLUSIONI

Il monitoraggio regionale indica che il fiume Merse, con un'asta fluviale di circa 72 Km, si immette nell'Ombrone con uno Stato Ecologico "buono". Il tratto del fiume che risente dall'area mineraria Merse-Campiano è limitato entro i primi 15 Km dalla sorgente, all'interno di questo tratto è presente un segmento di circa 2-3 Km con uno stato di qualità alterato in corrispondenza dell'immissione del fosso Ribudelli, contenente il refluo depurato proveniente dalla miniera di Campiano, e in relazione alla presenza di una discarica mineraria (Le roste) che interessa direttamente l'alveo del fiume. Rispetto al risultato del monitoraggio del 2006 alcuni tratti del fiume hanno subito la modifica di un livello della classe di qualità. Tali modifiche dovranno essere considerate sulla base di un periodo di monitoraggio più esteso.

La caratterizzazione chimico-fisica delle acque in uscita dalla miniera di Campiano conferma che i seguenti parametri superano i valori limite della tabella 3 dell'allegato 5 alla parte terza del D.Lgs. 152/06: pH, solfati, fluoruri, alluminio, cadmio, ferro, manganese, piombo, rame e zinco.

La tesi esposta nel modello concettuale, posto alla base del procedimento di bonifica, che indica una variabilità iniziale della composizione chimica delle acque in uscita dalla miniera, seguita da una stabilizzazione, trova conferma nell'elaborazione statistica dei dati. Infatti, per la maggior parte dei parametri, le popolazioni di dati, a partire dal 2001, presentano elevate variabilità e non sono distribuite normalmente; le stesse popolazioni, elaborate a partire dal 2004, presentano variabilità inferiori e risultano tutte distribuite normalmente. I parametri solfati, cadmio, ferro, manganese, zinco, arsenico, alluminio, piombo e rame, presentano, nel tempo, una tendenza significativa in diminuzione. Risultano, invece, stabili i valori di pH e fluoruri. Nessun elemento o parametro preso in esame presenta un trend in aumento.

Il sistema depurativo attualmente in funzione risulta efficace nell'abbattere entro i limiti normativi la maggior parte dei parametri chimico-fisici con esclusione di solfati, fluoruri, alluminio e ferro.

Le concentrazioni degli elementi pericolosi disciolti in acqua rispettano i valori limite imposti dalla tabella 1/A, allegato 1, parte terza del D.Lgs. 152/06.

L'area della vecchia miniera del Merse contribuisce, secondo il modello concettuale, allo stato qualitativo delle acque che fuoriescono da Campiano mediante il "drenaggio acido di miniera". La formazione del drenaggio acido è monitorata attraverso le due postazioni di controllo posizionate nella parte alta e bassa del pozzo Serpieri. L'esame degli andamenti nel tempo sui due punti di misura depone per due zone con acidità diversa (con maggiore acidità nella parte profonda), ma indica anche una riduzione significativa del pH nella parte alta e un andamento stazionario nella parte bassa. Nel corso degli ultimi anni il pH della parte alta si è ridotto progressivamente ed ha assunto un andamento simile al pH della parte bassa.

I parametri: conducibilità, ferro, alluminio, pH, cadmio, manganese, rame, zinco, solfati, piombo e fluoruri, in uscita dalla miniera di Campiano, hanno dimostrato un andamento correlato con l'andamento degli stessi parametri nella parte bassa del Serpieri. Il parametro arsenico non presenta andamenti correlati nei due ambienti presi in esame. Queste valutazioni concordano con il modello concettuale, che sottolinea il contributo sostanziale delle acque di drenaggio acido provenienti dalla vecchia miniera del Merse alla caratterizzazione chimica delle acque in uscita dalla miniera di Campiano. Unica eccezione risulta l'arsenico, la cui concentrazione in uscita dalla miniera, peraltro già conforme ai valori limite per le acque di scarico, potrebbe non risentire dell'opera di bonifica riguardante l'intercettazione del flusso proveniente dall'area della vecchia miniera del Merse.

La maggior parte delle sorgenti presenti al contorno della miniera di Campiano risultano avere una composizione bicarbonato alcalino terrosa, unica eccezione la sorgente delle Vene di Ciciano la cui composizione è solfato, clorurato alcalino terrosa. La maggior parte delle sorgenti rispetta gli standard di qualità per l'utilizzo più pregiato, ovvero l'uso potabile, con esclusione della "Fontina" (caratterizzata da bassi valori di pH ed elevate concentrazioni di ferro, manganese ed arsenico) e del Sondaggio minerario (con bassi valori di pH ed elevate concentrazioni di ferro e manganese). Le sorgenti delle Vene di Ciciano presentano, infine, elevati valori di solfati. Dalla elaborazione dei risultati emerge che la maggior parte delle sorgenti presenta un andamento stazionario per i parametri pH, solfati e conducibilità, con esclusione delle sorgenti le Vene, che presentano il valore del pH in crescita, e il Sondaggio Minerario, che presenta pH e solfati in crescita, conducibilità in diminuzione. Gli andamenti descritti delle sorgenti Le Vene e del Sondaggio Minerario non risultano collegabili con un'influenza derivante dalle acque della miniera di Campiano, caratterizzate da bassi valori di pH e alti valori di conducibilità e solfati.

Le 3 gallerie di drenaggio prese in esame, Boccheggiano, Niccioleta e Fenice Capanne, drenano acque che risultano molto simili tra loro, la composizione risulta essere solfato, clorurato alcalino terrosa. La loro caratterizzazione chimico-fisica è stata confrontata con i valori limite per le acque di scarico del D.lgs 152/06 e s.m.i. Le acque delle tre gallerie di drenaggio presentano un eccesso in solfati. Le acque provenienti dalla galleria di Boccheggiano presentano elevate concentrazioni di ferro e zinco; la galleria di Fenice Capanne presenta elevate concentrazioni di manganese e zinco; la galleria di Niccioleta presenta elevate concentrazioni di ferro e zinco.