



ARPAT

**STUDIO SULLA MOBILITA'
E BIODISPONIBILITA' DI ALCUNI
CONTAMINANTI INORGANICI PRESENTI NEI
SEDIMENTI DEL FIUME CECINA IN
RELAZIONE ALLA REALIZZAZIONE DEL
PROGETTO IDRO-S**



RELAZIONE FINALE

PISA, 30 SETTEMBRE 2005

STUDIO SULLA MOBILITA' E BIODISPONIBILITA' DI ALCUNI CONTAMINATI INORGANICI PRESENTI NEI SEDIMENTI DEL FIUME CECINA IN RELAZIONE ALLA REALIZZAZIONE DEL PROGETTO IDRO-S.

RELAZIONE FINALE

INDICE

OBBIETTIVI DELLO STUDIO

| | |
|---|---|
| INTRODUZIONE..... | 1 |
| COMPLETAMENTO DEL QUADRO AMBIENTALE DEL BACINO DEL F.CECINA..... | 1 |
| CARATTERIZZAZIONE DELLO STATO QUALITATIVO DEL SISTEMA DI DERIVAZIONE DELLE ACQUE STECCAIA-GORILE-MAGONA..... | 3 |

STATO DELLE CONOSCENZE

| | |
|--|----|
| INTRODUZIONE..... | 5 |
| IL PROBLEMA DEL MERCURIO (Hg) IN VAL DI CECINA..... | 5 |
| DATI ANALITICI SULLA PRESENZA DI Hg NEL BACINO DEL F.CECINA..... | 6 |
| MODELLO CONCETTUALE SULLA DISTRIBUZIONE DI Hg NEL F.CECINA..... | 9 |
| VALORI LIMITE PER IL MERCURIO..... | 10 |

IL SISTEMA DI DERIVAZIONE STECCAIA-GORILE-MAGONA

| | |
|--|----|
| CARATTERISTICHE DEL SISTEMA DI DERIVAZIONE..... | 11 |
| CARATTERISTICHE DEGLI INVASI DELLA MAGONA..... | 12 |
| CAMPIONAMENTI..... | 13 |
| BATIMETRIE E PROFILI..... | 14 |
| Caratteristiche chimico-fisiche delle acque dell'invaso A..... | 14 |
| Caratteristiche chimico-fisiche delle acque dell'invaso B..... | 17 |
| IL TRASPORTO SOLIDO NEL SISTEMA DI DERIVAZIONE..... | 21 |

I LAGHETTI CANOTTIERI E NENCINI ED IL PROGETTO IDRO-S

| | |
|-----------------------------------|----|
| IL PROGETTO IDRO-S..... | 22 |
| SITUAZIONE ATTUALE DELL'AREA..... | 23 |
| CAMPIONAMENTI..... | 23 |

CARATTERIZZAZIONE IDROGEOCHIMICA DELLE ACQUE SUPERFICIALI

| | |
|---|----|
| INTRODUZIONE..... | 24 |
| LA CLASSIFICAZIONE DELLE ACQUE..... | 28 |
| I METALLI NELLE ACQUE..... | 38 |
| IL TOTAL ORGANIC CARBON (TOC)..... | 42 |
| SPECIAZIONE DEL MERCURIO NELLE ACQUE..... | 44 |

CARATTERIZZAZIONE IDROGEOCHIMICA DEI SEDIMENTI

| | |
|-------------------------------------|----|
| I SEDIMENTI E TRASPORTO SOLIDO..... | 49 |
| Zinco (Zn)..... | 58 |
| Cadmio (Cd)..... | 59 |
| Piombo (Pb)..... | 59 |
| Rame (Cu)..... | 60 |



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

56100 PISA Via V. Veneto, 27

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

| | |
|--|------------|
| Nichel (Ni)..... | 60 |
| Cromo (Cr) totale..... | 61 |
| Arsenico (As)..... | 62 |
| Boro (B)..... | 62 |
| Mercurio (Hg)..... | 63 |
| RELAZIONI TRA COMPOSIZIONE DEL SEDIMENTO E ACQUA..... | 66 |
| ANALISI MULTIVARIATA DEI SEDIMENTI..... | 70 |
| Correlazioni Cr-Ni..... | 71 |
| Le correlazioni del mercurio..... | 73 |
| Correlazioni Zn-Cu..... | 74 |
| Correlazioni Zn-Pb..... | 79 |
| Sedimenti dei laghetti..... | 86 |
| Sedimenti di alveo..... | 88 |
| Particolato..... | 90 |
| IL TRASPORTO SOLIDO..... | 83 |
| IL SISTEMA DI DERIVAZIONE..... | 85 |
| I sedimenti..... | 86 |
| Le acque..... | 89 |
| CARATTERIZZAZIONE ECOLOGICA | |
| INTRODUZIONE..... | 94 |
| BIOMONITORAGGIO CON MACROINVERTEBRATI BENTONICI..... | 94 |
| Magona lago A..... | 94 |
| Magona lago B..... | 95 |
| Lago Nencini e lago dei Canottieri..... | 96 |
| Steccaia e Fosso del Gorile..... | 97 |
| FAUNA ITTICA..... | 98 |
| CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE SUGLI ASPETTI NATURALISTICI..... | 100 |
| TEST DI TOSSICITA' | |
| DESCRIZIONE DEL METODO..... | 101 |
| RISULTATI..... | 102 |
| CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE SULLO STATO QUALITATIVO DEI SEDIMENTI E DELLE ACQUE | |
| ACQUE SUPERFICIALI..... | 104 |
| SEDIMENTI D'ALVEO..... | 105 |
| TRASPORTO SOLIDO..... | 108 |
| IL SISTEMA DI DERIVAZIONE..... | 110 |
| RIFLESSI SULLA QUALITÀ BIOLOGICA DEL BACINO DEL F.CECINA..... | 112 |
| ALLEGATO 1 - Risultati analitici..... | 113 |
| ALLEGATO 2 - Tecniche di campionamento dei sedimenti e delle acque..... | 115 |
| A2.1 Sedimenti di alveo fluviale..... | 115 |
| A2.2 Sedimenti di lago e canali artificiali..... | 117 |
| A2.3 Trasporto solido..... | 118 |
| A2.4 Acque superficiali..... | 119 |
| ALLEGATO 3 – Tavole 1-13..... | 120 |
| ALLEGATO 4 – Descrizione degli ordini dei macroinvertebrati rinvenuti..... | 121 |
| ALLEGATO 5 - Riferimenti bibliografici..... | 123 |

Studio sulla mobilità e biodisponibilità di alcuni contaminati inorganici presenti nei sedimenti del F.Cecina in relazione alla realizzazione del progetto IDRO-S



OBBIETTIVI DELLO STUDIO

Introduzione

La Regione Toscana, con Del. Dirigenziale n. 2574 del 30/04/04 ha affidato ad ARPAT l'incarico di eseguire uno studio finalizzato alla ricostruzione della distribuzione dei contaminanti inorganici (metalli pesanti, boro e arsenico) nella bassa Val di Cecina contestualmente alla caratterizzazione della mobilità di tali contaminanti all'interno del sistema di derivazione delle acque della Steccaia verso i Bacini della Magona di cui il progetto IDRO-S rappresenta il futuro ampliamento. In questo studio ARPAT si è avvalsa della collaborazione dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse del CNR. Lo studio è quindi stato sviluppato verso due filoni principali; il primo indirizzato alla ricostruzione della diffusione dei contaminanti inorganici nell'ambiente fluviale del bacino del Fiume Cecina, completando il quadro ambientale già delineato per il mercurio, il secondo finalizzato alla caratterizzazione dello stato qualitativo del sistema di derivazione delle acque del fiume Cecina dalla Steccaia verso gli invasi industriali della Magona.

Completamento del quadro ambientale del bacino del F.Cecina

Il primo obiettivo dello studio era individuato nella conferma, per quanto riguarda il mercurio, del modello concettuale preliminare (relazione ARPAT del 18 maggio 2004) ricostruito utilizzando i dati analitici di indagini pregresse. Nel capitolo successivo sono riassunti i caratteri salienti di tale modello. Oltre al mercurio l'attuale studio ha preso in considerazione tutti i contaminanti inorganici (metalli, arsenico, e boro) presenti in modo da costruire un quadro ambientale complessivo circa la distribuzione di questi contaminanti in ambito fluviale. Quest'attività ha previsto il campionamento e analisi, nel fiume e in alcuni suoi affluenti, sia di campioni di sedimento direttamente dall'alveo sia di campioni del trasporto solido prelevati in periodo di morbida/piena. La tecnica di campionamento prescelta per i sedimenti d'alveo è stata testata in campo e descritta in dettaglio in apposito capitolo di questa relazione, ritenendo importante, nel quadro normativo in evoluzione, contribuire alla definizione di una tecnica che permetta il raggiungimento della migliore rappresentatività del campione rispetto all'effettiva qualità del sedimento presente in alveo. Nelle figure 1 e 2 sono ubicati ed elencati i punti di campionamento mentre nelle 3 tavole allegate sono riportati i punti dei prelievi in relazione alla distribuzione delle principali attività produttive ad elevato impatto ambientale ed ai risultati di tutte le analisi eseguite fino ad oggi sui sedimenti e le acque del bacino. Le tabelle riassuntive dei risultati analitici di questo lavoro sono consultabili nell'allegato 1. Ogni campione di sedimento d'alveo ha il corrispondente campione di acqua superficiale prelevato contestualmente ad esso.



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

56100 PISA Via V. Veneto, 27



Fig.1 – Elenco dei campioni e ubicazione delle stazioni di campionamento dei sedimenti d’alveo



Fig. 2 – Elenco dei campioni e ubicazione delle stazioni di campionamento del trasporto solido



Caratterizzazione dello stato qualitativo del sistema di derivazione delle acque Steccaia-Gorile-Magona

Il secondo obiettivo dello studio era definire se le concentrazioni di metalli presenti nel sedimento del fiume possano, in particolari condizioni, innescare fenomeni di biomagnificazione e biodisponibilità dei contaminanti con conseguenti potenziali problemi per l'uomo e gli ecosistemi. In particolare lo studio è stato focalizzato alla ricostruzione delle distribuzioni dei contaminanti nelle matrici abiotiche e biotiche che caratterizzano il sistema di stoccaggio delle acque del fiume tramite invasi artificiali come previsto dal progetto IDRO-S di prossima realizzazione. In tale contesto, per analogia, sono stati caratterizzati sia dal punto di vista chimico che ecologico il sistema di laghetti di cava attualmente esistenti in sinistra orografica tra la città di Cecina e la derivazione della Steccaia. Due di questi invasi sono utilizzati da circa 25 anni per lo stoccaggio di acque industriali (invasi della Magona) mentre gli altri (invasi di Montescudaio), in parte ancora interessati dalle attività estrattive, faranno parte dei futuri invasi del progetto IDRO-S. I due invasi della Magona (distinti in seguito in invaso A più piccolo e invaso B più grande) ricevono le acque del Fiume Cecina tramite la derivazione della Steccaia e il fosso del Gorile. In fig.3 sono riportate le ubicazioni delle stazioni di campionamento sulle parti più significative del sistema di derivazione.

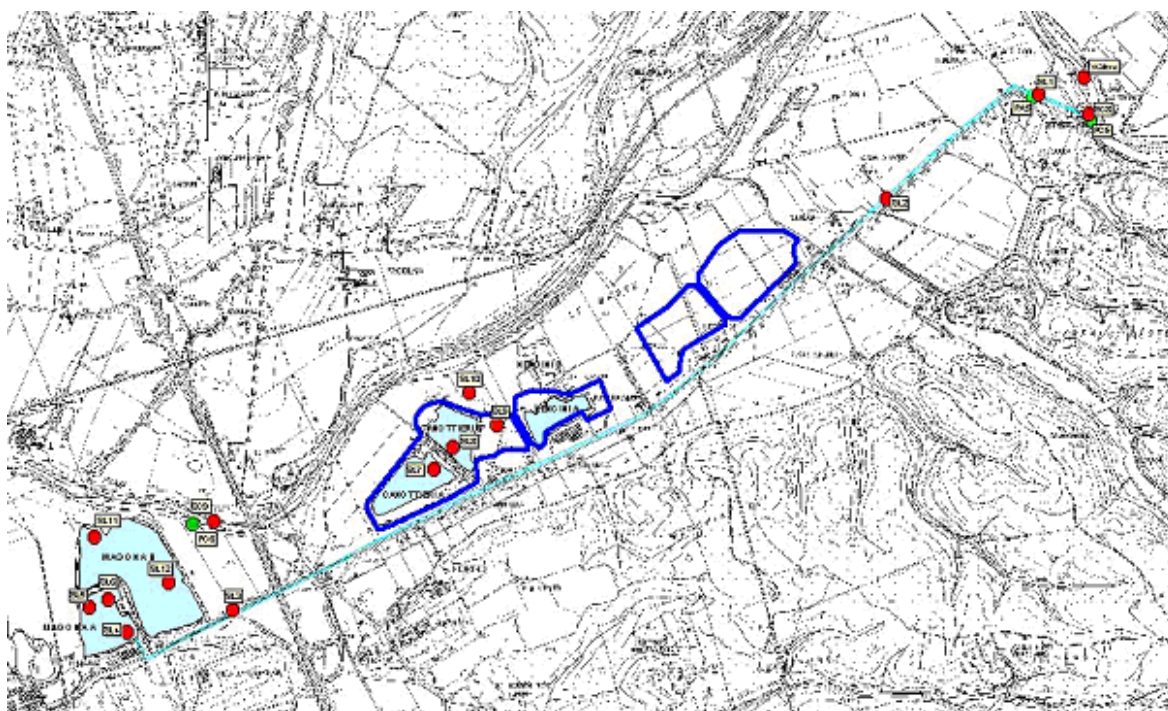


Fig. 3 – Stazioni di campionamento nel sistema di derivazione che dalla traversa della Steccaia (alto a destra) porta tramite il canale Gorile le acque del fiume verso i due bacini della Magona (basso a sinistra); i futuri bacini IDRO-S in cornice spessa in parte sovrapposti agli attuali invasi di Montescudaio (centro della figura).



I campionamenti e gli studi ecologici relativi agli invasi della Magona e di Montescudaio, del fosso Gorile e della Steccaia hanno compreso anche indagini ecotossicologiche sui sedimenti e acque interstiziali molto utili quando è necessario definire gli effetti biologici dovuti alla presenza di alterazioni chimico-fisiche degli ambienti naturali.

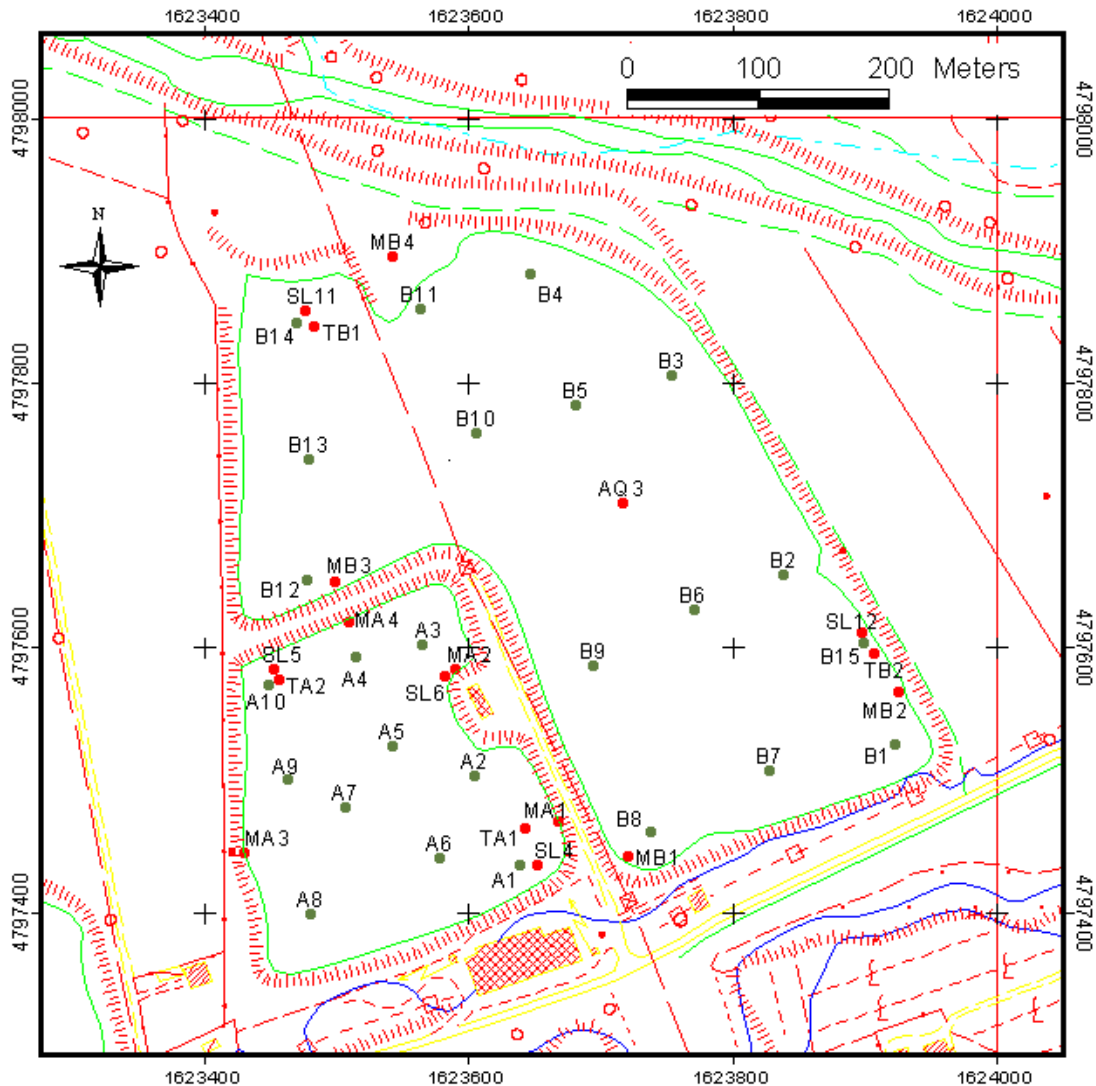


Fig. 4 - Invasi della Magona. Dettaglio delle stazioni di campionamento. Il suffisso **T** si riferisce ai punti di prelievo dei campioni per le analisi ecotossicologiche, il suffisso **M** alle stazioni per l'analisi macrobentoniche, **S** al prelievo delle carote di sedimento. I punti con la sola lettera **A** e **B** rappresentano i punti di esecuzione dei profili chimico-fisici.

Nella fig. 4 sono riportate le stazioni di indagine e campionamento relative agli invasi della Magona. Oltre alle consuete analisi chimiche sui sedimenti sono state eseguite indagini ecotossicologiche e macrobentoniche ed eseguiti profili per la ricostruzione delle caratteristiche chimico-fisiche in funzione della profondità.



STATO DELLE CONOSCENZE

Introduzione

Negli anni passati in Val di Cecina, dal punto di vista della protezione ambientale, è stata posta una particolare attenzione alla presenza del mercurio, elemento tossico che è risultato essere presente in vari punti del bacino. Per quanto riguarda gli altri contaminanti inorganici non esistono indagini, sui sedimenti, finalizzate alla loro caratterizzazione in ambito fluviale se si esclude il problema dell'Arsenico e del Boro limitato però esclusivamente alla matrice acqua.

Prima di affrontare l'aspetto relativo alla distribuzione di contaminanti in ambito fluviale giova ricordare che risulta fondamentale, quando si valutano i risultati analitici di monitoraggi ambientali, effettuare una netta distinzione tra matrici solide (sedimenti) e matrici liquide (acque superficiali e sotterranee) dato che molti contaminanti e tra questi praticamente tutti i contaminanti inorganici hanno una netta affinità con la matrice solida e come tali si concentrano in quest'ultima. Solo la frazione solubile e biodisponibile di questi contaminanti entra nei cicli ambientali e biologici.

Il problema del mercurio in Val di Cecina

Il mercurio è presente nell'ambiente sia in forma organica che in quella inorganica. La forma chimica (specie) in cui è presente ne determina la tossicità, il trasporto e il tempo di residenza nei diversi comparti dell'ambiente (Lindqvist et al., 1991). Le specie chimiche più comuni nell'ambiente sono il mercurio elementare gassoso (Hg^0) presente in atmosfera, giustificato dalla bassa tensione di vapore del metallo; composti del Hg^{2+} disciolti o legati al materiale sospeso nelle acque superficiali; il mercurio (II) associato alle sostanze umiche ed i solfuri di mercurio (II) presenti nei sedimenti (Lindqvist et al., 1991; Walleshlinger et al., 1998). Il mercurio depositato nei sedimenti può essere rimobilizzato dall'attività batterica (Forstner and Wittmann, 1981; Mason et al., 1993) che converte il mercurio legato alla matrice solida in monometilHg ($HgCH_3$), solubile, o in dimetilHg (Hg_2CH_3), volatile. Tale processo è portato avanti soprattutto da solfobatteri (Gilmour et al., 1992) e avviene all'interfaccia redox.

I metalli, nella maggior parte dei casi, per espletare effetti significativi su un organismo, devono essere adsorbiti e assimilati dall'organismo stesso. In sostanza, un metallo per essere assimilato deve essere in forma mobile, biodisponibile e trasportato nell'ambiente. La biodisponibilità di un elemento è determinata dalla frazione disponibile biologicamente, che può essere assunta ed interagire con il metabolismo (Campbell, 1995) o che può interagire con un target biologico (Vangronsveld and Cunningham, 1998). La biodisponibilità di un contaminante associato ai sedimenti rappresenta la frazione di contaminante totale presente nell'acqua interstiziale e adsorbito sulle particelle solide che risulta biodisponibile ad essere bioaccumulata (Landrum and Rubbins, 1990). E' noto che la mobilità dei metalli aumenta in soluzioni molto saline, è funzione del pH, del potenziale di ossido-riduzione, dipende dalla temperatura e dalla presenza di



gas disciolto nella soluzione. La materia organica può giocare ruoli diversi, infatti se disciolta in soluzione favorisce la formazione di complessi aumentando la mobilità dei metalli, quando è presente in particelle o allo stato colloidale sequestra il metallo sottraendolo alla soluzione. In particolare la disponibilità del mercurio aumenta in acque con elevato contenuto di cloruri (per formazione di $HgCl_2$) e a pH più elevati. La presenza di un'alta concentrazione di materia organica disciolta ne aumenta la mobilità, viceversa sedimenti ricchi di organico ne provocano l'adsorbimento e la complessazione. All'interfaccia con i sedimenti, altri legandi in grado di influenzare l'assorbimento di mercurio sono i solfati, la presenza di fosfati, di batteri anaerobi, di solfuri ed altri metalli (quali il ferro). Anche l'alcalinità ne influenza la mobilità.

Particolare attenzione va posta all'attività biologica presente in tali ambienti, portata avanti sia dagli organismi acquatici che da colonie batteriche che possono svilupparsi nel sedimento, in grado di degradare la materia organica in condizione anche anossiche. Lo sviluppo di certe comunità microbiche influenza la cinetica e gli equilibri chimici. In particolare, per quanto riguarda il mercurio il processo di metilazione che porta alla formazione di dimetilmercurio, tossico e volatile, è strettamente dipendente dall'attività biologica (Jay et al., 2000).

Dati analitici sulla presenza del mercurio nel bacino del Fiume Cecina

La presenza di mercurio nelle matrici ambientali acque superficiali, terreni e sedimenti nella Val di Cecina è stata oggetto di un apposito studio definito Progetto Mercurio 2000 realizzato dal Dipartimento Arpat di Pisa in collaborazione con l'istituto di Biofisica del CNR.

Tale progetto ha previsto:

- il monitoraggio dei terreni nelle zone di attività estrattiva e geotermica;
- il monitoraggio delle acque e dei sedimenti della parte bassa del Fiume Cecina (tratto da 8 km a monte di Saline di Volterra e 8 km dalla foce).
- il monitoraggio delle acque e dei sedimenti degli affluenti Botro S.Marta, Pavone, Possera, Trossa e Sterza).

Sono inoltre disponibili ulteriori dati analitici ricavati da campagne specifiche eseguite precedentemente alla realizzazione del progetto mercurio 2000 (vedi allegati alla lettera di trasmissione del Dip. Arpat di Pisa, prot.10077 del 10.10.02).

I dati organizzati e riportati nelle figure seguenti evidenziano complessivamente una contaminazione diffusa dei sedimenti d'alveo lungo tutto il tratto di fiume a valle di Saline di Volterra.



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

56100 PISA Via V. Veneto, 27

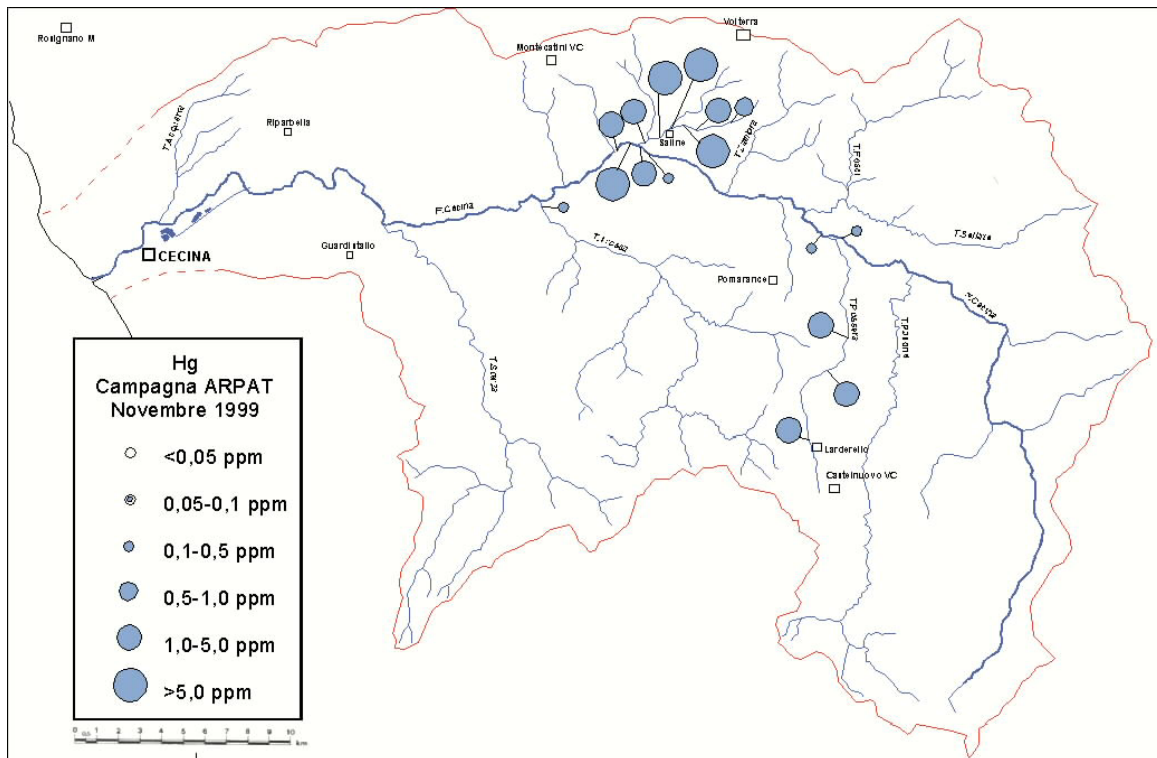


Fig.5 - Dati campagna Arpat Novembre 1999

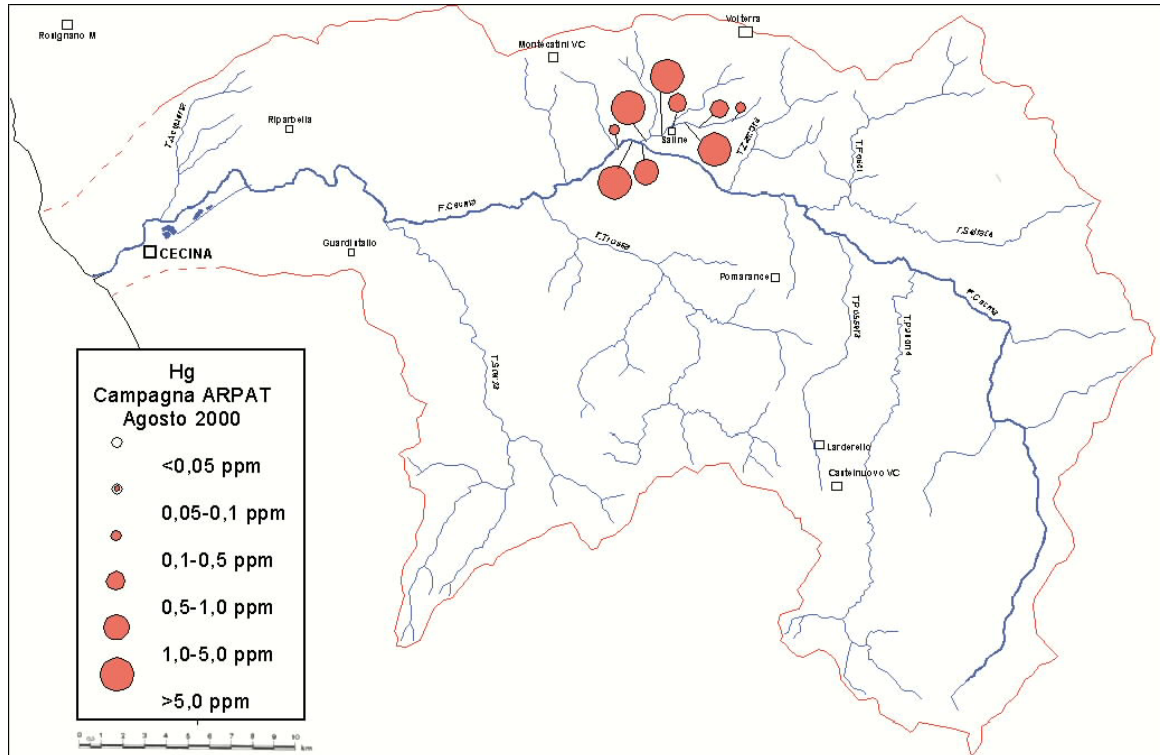


Fig. 6 - Dati campagna Arpat Agosto 2000



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

56100 PISA Via V. Veneto, 27

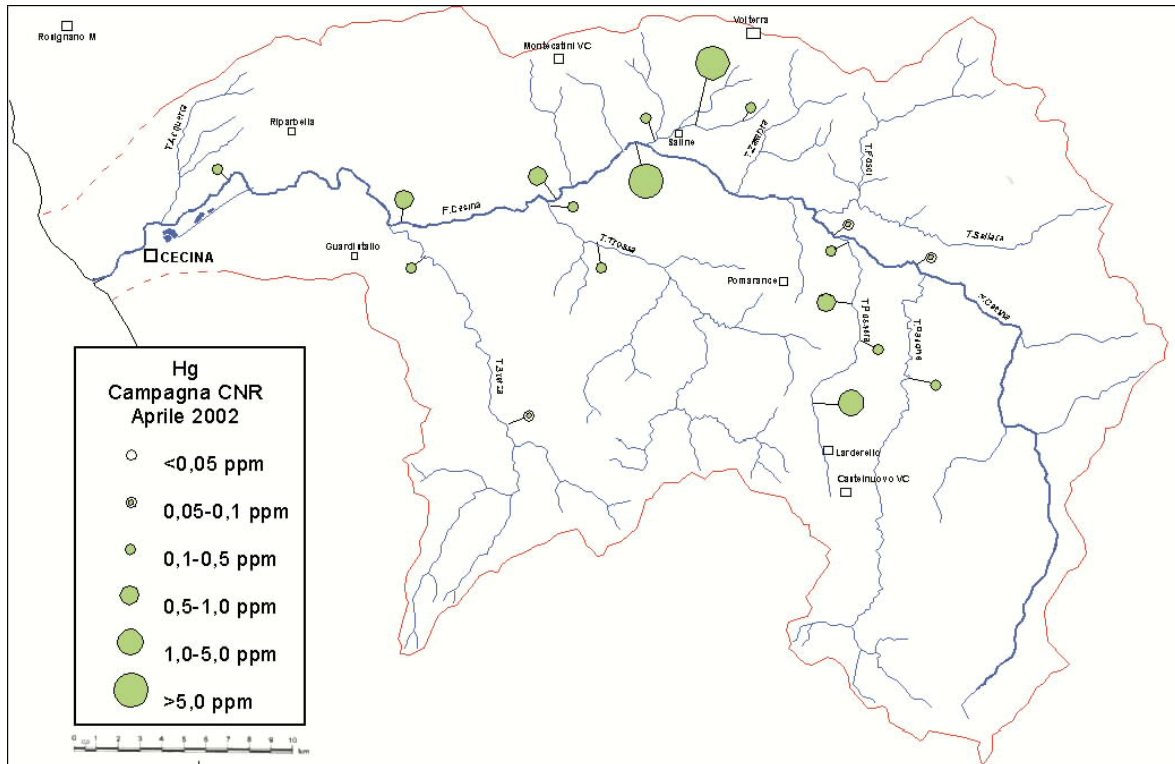


Fig.7 - Dati campagna ARPAT-CNR Progetto Mercurio 2000 - Aprile 2002

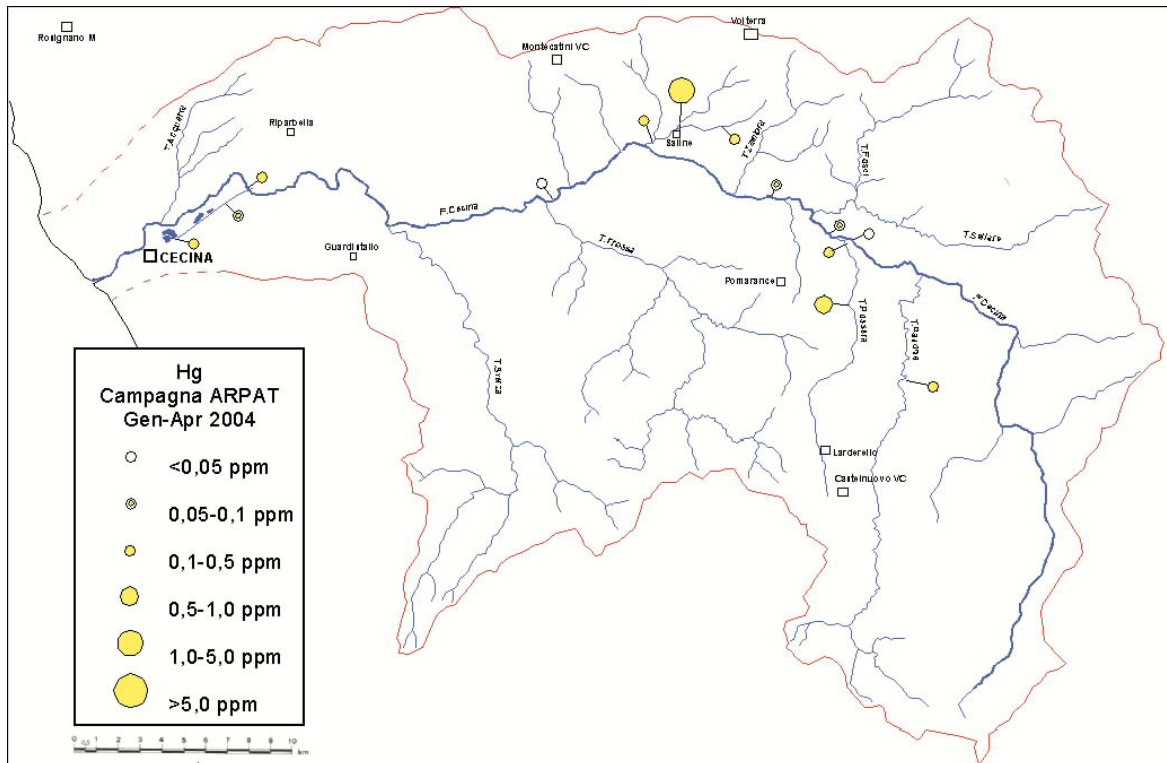


Fig.8 - Dati campagna ARPAT preliminare studio attuale (2004)



Vengono inoltre evidenziate due situazioni di evidente contaminazione antropica da mercurio identificate nell'area mineraria in loc.Canova e lungo l'alveo del Botro S.Marta. Indagini eseguite nell'alta valle del Cecina, ed in particolare nell'area geotermica evidenziano la presenza di concentrazioni anomale di mercurio di probabile origine naturale (torrente Pavone) che, comunque, non sembrano dar luogo a diffusione per trasporto fluviale come dimostrano le basse concentrazioni rilevate nei sedimenti del fiume tra l'area geotermica e la confluenza del Botro S.Marta, corso d'acqua nel quale sono state rilevate concentrazioni molto elevate di mercurio. Da evidenziare che, anche in corrispondenza delle maggiori concentrazioni rilevate (ordine delle decine di mg/kg), le analisi delle acque non presentano contaminazione a testimonianza della bassissima affinità, in determinate condizioni chimico-fisiche, dei composti del mercurio con le acque.

Modello concettuale preliminare sulla distribuzione del mercurio nel Fiume Cecina

Come accennato precedentemente, l'analisi e l'interpretazione dei dati chimici disponibili ha permesso di delineare, per la Val di Cecina, un modello concettuale preliminare che prevede, per il mercurio, la presenza di deboli sorgenti di diffusione localizzate nelle aree geotermiche delle alte valli del Possera e del Pavone e di due più importanti sorgenti di natura antropica ubicate, la prima, sul Botro S.Marta, affluente di destra del F.Cecina in corrispondenza dello stabilimento Altair di Saline e la seconda, in sinistra orografica dello stesso F.Cecina in corrispondenza dell'ex area estrattiva della Canova.

Le sorgenti geotermiche presentano un trend di attenuazione molto accentuato che permette, pur partendo da valori comunque sempre molto bassi (dell'ordine del ppm), di rientrare velocemente, grazie a fenomeni di diluizione, nei parametri di fondo naturale che per l'area possono ragionevolmente essere identificati in un valore compreso tra 0,05 e 0,1 ppm di mercurio. Dati di background nei suoli degli Stati Uniti, definiti su aree non anomale, indicano valori medi di 0,03 mg/kg (mg/kg=ppm essendo quest'ultima unità espressa in peso).

Alquanto diversa la situazione per quanto riguarda Saline di Volterra dove nei sedimenti del Botro S.Marta si raggiungono addirittura valori di 50 mg/kg che tendono ad attenuarsi verso la confluenza con il F.Cecina e poco oltre, fino a raggiungere un background di attenuazione dell'ordine di 1 ppm. Spostandosi verso valle tale valore si riduce ulteriormente fino ad attestarsi su valori oscillanti intorno a 0,5 ppm, che rappresenta con ogni probabilità il background di attenuazione caratteristico di tutto il basso corso del fiume fino alla foce. Analoghi trend di attenuazione sono comuni in simili situazioni riportate in letteratura. Su un affluente del lago Vittoria si osservano attenuazioni da 3,37 a 0,17 ppm in tre km di alveo; in un caso simile in Sud Africa, dai 54 ppm in corrispondenza della sorgente (stabilimento chimico) si passa a 0,86 ppm a 6 km di distanza e per arrivare fino a valori inferiori a 0,05 ppm nella successiva immissione dell'affluente nel ramo principale dell'asta fluviale.



Valori limite per il mercurio

L'assenza di una precisa indicazione normativa sulle concentrazioni ammissibili di mercurio nei sedimenti di alveo rispecchia le difficoltà insite in tale operazione. La tossicità, anche in piccole quantità, di questo elemento rende estremamente difficile e delicato predisporre limiti imperativi. Infatti, a differenza di altri elementi per i quali le concentrazioni alle quali si verificano i primi effetti sulla salute sono di uno o due ordini di grandezza inferiori ai limiti proposti, per il mercurio tale intervallo si restringe allo stesso ordine di grandezza. Per quanto riguarda l'Italia si ricorda il recente DM 367/03, che ha indicato il valore di 0,3 ppm come valore standard di riferimento per i sedimenti costieri e lagunari mentre per i suoli il limite di bonifica è previsto dal DM 471/99 per concentrazioni di mercurio uguali o superiori a 1 mg/kg. La Regione Toscana ha definito, con il DPGR 14/R del 25 febbraio 2004, un valore limite, per i terreni in funzione dell'uso agricolo od assimilabile, di 0,5 mg/kg.

Nella letteratura anglosassone il valore di concentrazione del mercurio misurato nei sedimenti è spesso riportato come rappresentativo della qualità del bacino idrico. Il *Freshwater Sediment Quality Values* (FSQVs), ad esempio, riporta un valore di 0,41 ppm per lo stato di Washington, mentre più restrittivi risultano i *Minimal Effect Threshold* (MET) di 1,0 ppm e il *Non Effect Threshold* (NET) di 0,2 ppm per il Canada; in Australia e Nuova Zelanda la “*..maximum concentration for the protection of aquatic ecosystems ..*” è di 0,1 mg/kg.



IL SISTEMA DI DERIVAZIONE STECCAIA-GORILE-MAGONA

Caratteristiche generali del sistema di derivazione

Il sistema di derivazione Steccaia-Gorile-Magona (Fig. 9) è costituito da un'opera di derivazione sul fiume Cecina (derivazione della Steccaia), un canale di trasferimento delle acque derivate, detto Fosso del Gorile, e due invasi di stoccaggio delle acque (invasi della Magona) della capienza complessiva di circa 1.400.000mc (dato storico).

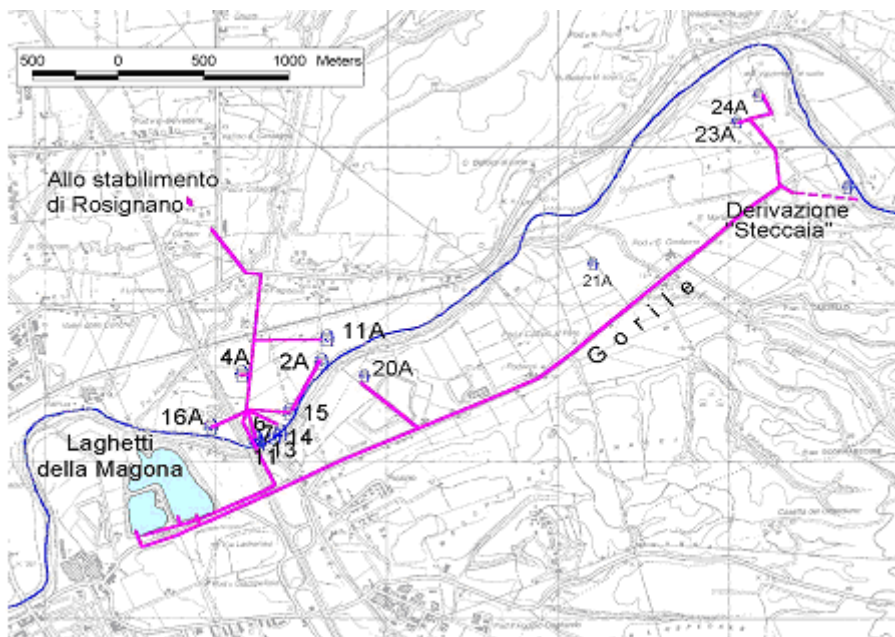


Fig. 9 - Il sistema di derivazione Steccaia-Gorile-Magona

L'autorizzazione del Genio Civile è del 1979 (Concessione di grande derivazione n. 24732) e prevede la derivazione di un massimo di 1,1 moduli limitatamente ai periodi 1 gennaio-14 luglio e 18 settembre - 31 dicembre per una portata media nell'intero anno di 0,917 moduli. Nel periodo compreso tra il 14 luglio e il 18 settembre gli invasi vengono alimentati dalle acque sotterranee provenienti da tre pozzi facenti parte della concessione Le Basse (0,93 moduli complessivi).

L'opera di derivazione della Steccaia è costituita da una briglia in mattoni di altezza intorno ai 5 m che taglia perpendicolarmente l'alveo del fiume. A monte della struttura, data l'età plurisecolare dell'opera, i sedimenti del fiume hanno ormai colmato il bacino formando un materasso alluvionale di altezza paragonabile alla briglia che favorisce una intensa circolazione di subalveo. Sulla sinistra del bacino, nel quale solo nel periodo invernale si osserva presenza di acqua, è presente l'imbocco della derivazione vera e propria, caratterizzata da una galleria con paratia di testa. Data la morfologia della sponda e le quote altimetriche l'acqua derivata corre per un tratto di circa 1 km in una galleria sotterranea per tornare a giorno,



in quello che viene chiamato Fosso del Gorile, poco prima di Podere S.Girolamo. Da qui, con alcuni tratti in sotterraneo, l'acqua scorre nel canale fino a raggiungere gli invasi della Magona.

Caratteristiche generali degli invasi della Magona

I due laghetti della Magona, ubicati immediatamente ad est della città di Cecina, sono invasi artificiali originati dal riempimento di vecchie cave di argilla con le acque del Fiume Cecina. L'invaso A presenta una estensione di circa 48.000 mq mentre l'invaso B ha un'estensione calcolata di 135.000 mq rispetto ad un valore riportato nella documentazione dell'epoca di 125.000mq. Le acque del fiume raggiungono i due invasi tramite il Fosso del Gorile, lungo circa 4 km, che convoglia le acque dall'opera di derivazione della Steccaia ubicata sul Fiume Cecina ad una distanza di circa 8 km dalla foce. Gli invasi vengono utilizzati dalla Società Solvay come bacini di stoccaggio di acqua industriale impiegata nei vari processi all'interno dello stabilimento di Rosignano. Il Fosso del Gorile, all'altezza dell'invaso A (vedi fig. 5 – dettaglio laghi Magona), presenta una deviazione e dopo un breve tratto interrato confluisce all'interno dello stesso invaso. In questo primo invaso, di dimensioni inferiori rispetto al secondo (invaso B), sono presenti le pompe della stazione di pompaggio che invia le acque, tramite acquedotto dedicato, verso lo stabilimento di Rosignano con portate misurate di 800 m³/h (dati provincia 2004). Il collegamento tra i due invasi è assicurato da una tubazione posta sul lato opposto allo sbocco del Gorile ad una altezza di circa 3,5 m rispetto al fondo lago dalla quale, per stramazzo, l'acqua passa nell'invaso più grande. Questo consente di avere un invaso principale, il primo, nel quale l'acqua arriva e viene "subito" prelevata per la distribuzione ed un secondo invaso (invaso B) che ha il ruolo di riserva per i periodi di minor afflusso idrico. L'elevata portata delle pompe e l'arrivo diretto dell'acqua del Cecina tramite il Fosso del Gorile fanno sì che il primo invaso abbia caratteristiche di torbidità maggiori rispetto all'invaso B dove l'assenza di flusso turbolento favorisce, invece, una ottima trasparenza delle acque. Nei periodi di morbida del fiume, quindi, si verifica una plusvalenza di acque in arrivo dal Fosso del Gorile che permette la rialimentazione dell'invaso grande (invaso B); nei periodi di magra l'invaso B restituisce una parte delle acque accumulate permettendo un afflusso costante di acqua industriale verso l'utenza finale. In questa situazione il trasporto solido delle acque in arrivo sedimenta direttamente nell'invaso A. Nel periodo estivo l'abbassamento del livello idrico nel fiume impedisce la derivazione e le acque, come da concessione, sono emunte dal sottosuolo tramite pozzi artesiani presenti in loc. Le Basse, ed immesse nel Fosso del Gorile. Nella fig.10 è riportata la ricostruzione morfologica dell'andamento batimetrico ricostruito dopo l'esecuzione di numerosi profili attraverso i due invasi.



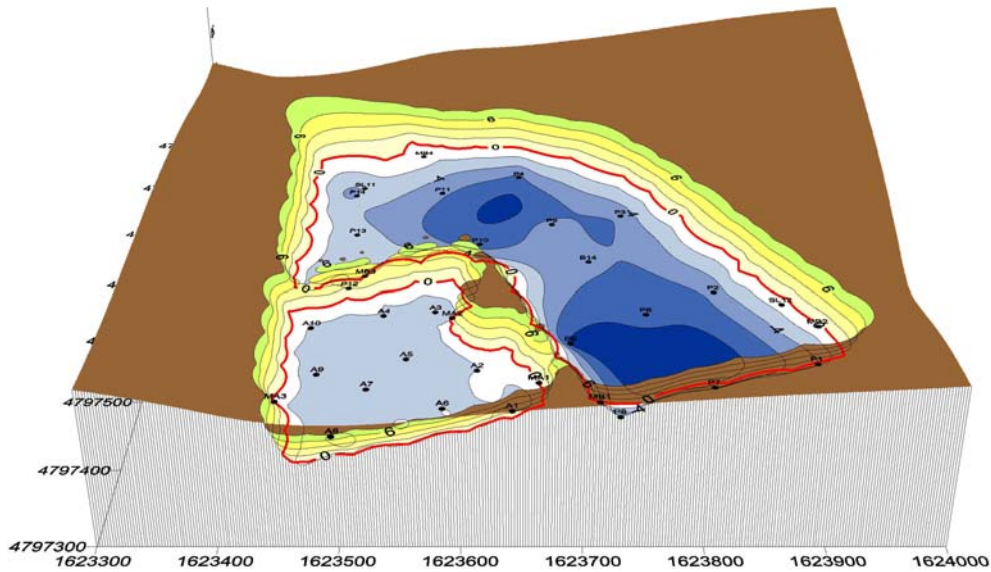


Fig. 10 – Ricostruzione batimetria dei due invasi

E' in corso di realizzazione da parte di Solvay la modifica del sistema di adduzione tra il Fosso Gorile e il sistema degli invasi, modifica che dovrebbe permettere, tramite paratie mobili, il conferimento delle acque derivate anche verso l'invaso B. La nuova situazione vedrebbe quindi l'invaso B come recettore diretto delle acque del Fosso del Gorile (portata di 1.800mc/h) mentre l'invaso A resterebbe il bacino di pompaggio principale. Nella nuova configurazione la decantazione principale del trasporto solido trascinato dalle acque di derivazione avverrebbe quindi nell'invaso B con conseguente peggioramento delle caratteristiche organolettiche delle acque.

Campionamenti

L'attività di caratterizzazione delle matrici sedimento e acque stoccate negli invasi, oltre alle acquisizioni di campo delle caratteristiche chimico-fisiche su profili (pH, T °C, conducibilità e ossigeno disciolto) ha previsto l'utilizzo di un carotiere manovrato da imbarcazione con il quale è stato possibile eseguire carotaggi stratigrafici di 50 cm e il prelievo di campioni di terreno e acque di fondo in 5 punti selezionati, tre nell'invaso A e due nell'invaso B. Preliminarmente sono stati selezionati per le analisi chimiche e per ogni carota lo spessore più superficiale e il più profondo per un totale di 8 campioni analizzati. Le ubicazioni delle stazioni di carotaggio sono riportate in fig. 3 e nelle tavole allegate. I risultati delle analisi chimiche sono stati utilizzati per la modellizzazione della distribuzione nelle matrici ambientali caratteristiche della media e bassa Val di Cecina ed i risultati di tali elaborazioni sono illustrati nei capitoli successivi.

Nel Fosso del Gorile sono stati prelevati i campioni SL1, SL2 e SL3 rappresentativi rispettivamente:



- del tratto interrato compreso tra la Steccaia e la tubazione di arrivo delle acque di emungimento dai pozzi;
- del tratto intermedio prima della zona di realizzazione dei futuri bacini Idro-s;
- del tratto terminale prima dell'immissione delle acque derivate nell'invaso A della Magona.

Per la caratterizzazione qualitativa del sedimento alloctono circolante attualmente all'interno del sistema di derivazione Steccaia-Gorile-Magona sono stati eseguiti due campionamenti delle acque di torbida prelevate presso il bacino della Steccaia (campione **PC5**) e sul Fosso Gorile (campione **PA5**) campionando l'acqua contenuta nella draga utilizzata per il campionamento del sedimento di fondo. E' stato deciso di procedere in questo modo ritenendo, data la trasparenza delle acque, di non riuscire ad ottenere abbastanza materiale solido per le analisi. Le acque sono state prelevate con una tanica da 5 l nella quale è stato separato per sedimentazione il deposito solido successivamente essiccato e sottoposto ad analisi. I campioni dovrebbero essere rappresentativi di una situazione di morbida abbondante.

Batimetrie e profili

Oltre al campionamento di acqua e sedimento, per ogni laghetto sono stati misurati i profili verticali dell'acqua mediante l'impiego della sonda multiparametrica OCEAN-SEVEN della Idronaut, dotata di:

1. un sensore Pt 100 (DIN 43760) per la misura di temperatura, inserito in una guaina di acciaio inossidabile;
2. un classico elettrodo a vetro di uso universale per la misura di pH;
3. un sensore formato da due elettrodi di platino supportati con quarzo e vetro pyrex, per la misura di conducibilità;
4. un sensore polarografico per la misura dell'ossigeno disciolto.

Per quanto riguarda la misura dell'alcalinità totale è stata eseguita immediatamente, subito dopo il prelievo del campione, per limitare al massimo fenomeni indesiderati di precipitazione dei carbonati. La misura è stata effettuata per titolazione con HCl 0,1 N, fino a viraggio del metil-arancio. In ogni stazione la sonda è stata calata fino al fondo del lago insieme a fettuccia metrica, per poi issarla registrando i dati ad intervalli variabili. Le misure sono state effettuate lungo tutto il profilo fino a pochi centimetri dal fondo. I valori di conducibilità, ossigeno disciolto, temperatura e pH sono stati riportati ognuno su un grafico diverso in modo da valutare l'andamento di ogni singolo parametro per ciascuna stazione.

Caratteristiche chimico fisiche delle acque dell'Invaso A

pH

Il pH non presenta evidenti anomalie di andamento (fig. 11), con una normale tendenza alla diminuzione direttamente correlata alla profondità. In superficie, il valore misurato varia tra 8,17 e 8,23 (differenza di 0,06 unità pH) ed è vicino a quello atteso per acque della stessa natura in equilibrio con



l'atmosfera sovrastante. Le misure fatte in prossimità del fondo rivelano pH decisamente più bassi, con differenze fino a 0,6 unità pH tra la superficie ed il fondo del lago.

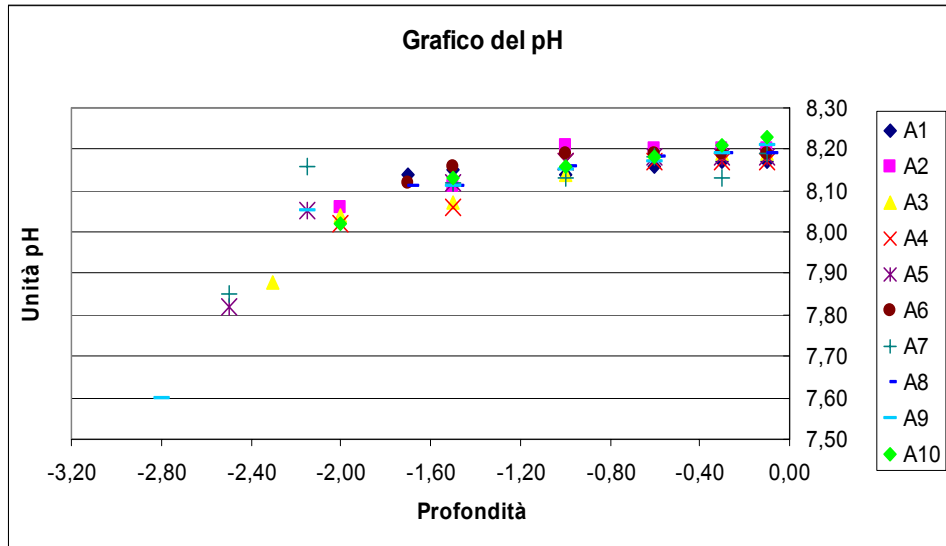


Fig. 11 - Andamento del pH

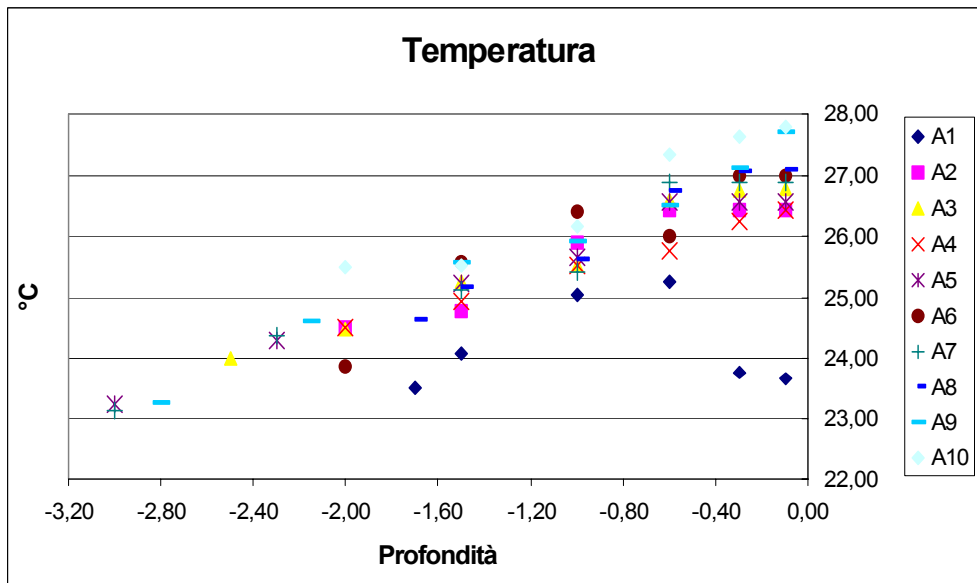


Fig. 12 - Grafico della temperatura

Temperatura

In figura 12 è riportato il grafico delle temperature registrate. L'andamento generale è quello della diminuzione della temperatura in funzione della profondità. Le variazioni tra le temperature massime e minime sono maggiori in superficie (1,4 °C) rispetto a quelle degli strati profondi (0,8 °C); il dato è



perfettamente coerente con la maggiore influenza esercitata dall'atmosfera sugli strati superficiali rispetto a quelli profondi, effetto che si fa sentire per tutti i primi 60 cm.

Le anomalie a questo andamento sono rappresentate dai punti A1 e A6; il primo presenta una temperatura superficiale di 23,64 °C, paragonabile a quelle profonde degli altri punti, mentre il valore massimo rilevato è a 60 cm; da qui la temperatura scende fino a valori congrui con la profondità di misura. Probabilmente i valori così bassi nei primi strati della colonna d'acqua sono dovuti al fatto che il punto A1 è situato in prossimità dello sbocco del Gorile che in quel periodo porta acqua di falda, caratterizzata da temperature medie annuali più basse.

Nei primi 30 cm il punto A6 presenta temperature in linea con quelle degli altri punti, ma ai 60 cm si ha una brusca diminuzione (1 °C) per poi salire leggermente (0,5 °C). Da qui fino al fondo si ha un normale andamento decrescente della temperatura, che però presenta un trend più simile al punto A1 piuttosto che agli altri. Il comportamento anomalo del punto A6 potrebbe essere spiegato con il fatto che si trova in prossimità delle pompe di aspirazione, le quali potrebbero richiamare l'acqua più fredda che entra nel lago.

Conducibilità

In figura 13 è riportato il grafico della conducibilità. Nei primi 30 cm la conducibilità è costante ed omogenea per i punti A2, A3, A4, A5, A6, A7 e A8; il valore massimo è stato registrato nel punto A1, mentre quelli più bassi sono stati registrati nelle stazioni A9 e A10.

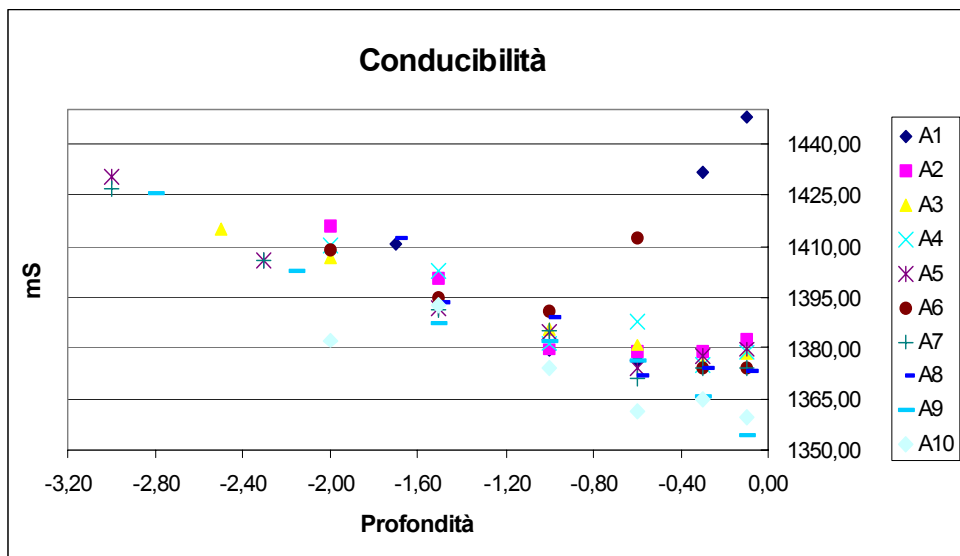


Fig. 13 - Grafico della conducibilità.

Mediamente l'andamento è crescente ma, anche in questo caso, si discostano dal trend generale il profilo A1 e A6. Il fatto che in superficie il punto A1 presenti il massimo di conducibilità, suggerisce nuovamente che sia preponderante l'effetto dell'apporto di acqua di falda. I dati del monitoraggio delle acque sotterranee istituito ai sensi della DL152/99 indicano infatti valori di conducibilità per la porzione di acquifero dell'area in oggetto paragonabili ai valori misurati in A1. Anche l'andamento della conducibilità



del punto A6 sembra confermare l'ipotesi fatta per la temperatura, per cui ci sarebbe un richiamo dell'acqua appena immessa dal Gorile ad opera delle pompe di aspirazione.

Ossigeno disciolto

In figura 14 è riportato il grafico dell'ossigeno disciolto. Sul fondo prevale il consumo di ossigeno a causa dei processi riduttivi, come è reso evidente dai valori decisamente bassi registrati negli strati profondi dei punti A9, A7, A5 e A3. Il grafico mostrato in figura presenta un andamento piuttosto uniforme dei valori; le differenze maggiori si hanno nei punti A6 e A7 nei quali, rispettivamente a -2 m e a -2,30 m, i dati ottenuti sono decisamente più alti rispetto al resto delle misure. Anche per questo parametro c'è da rilevare la possibile influenza che esercita l'acqua di falda, più povera di ossigeno, sul punto A1, che negli strati superficiali presenta il valore minimo. Per contro il punto A9, che è situato in zona diametralmente opposta ha dato il valore massimo.

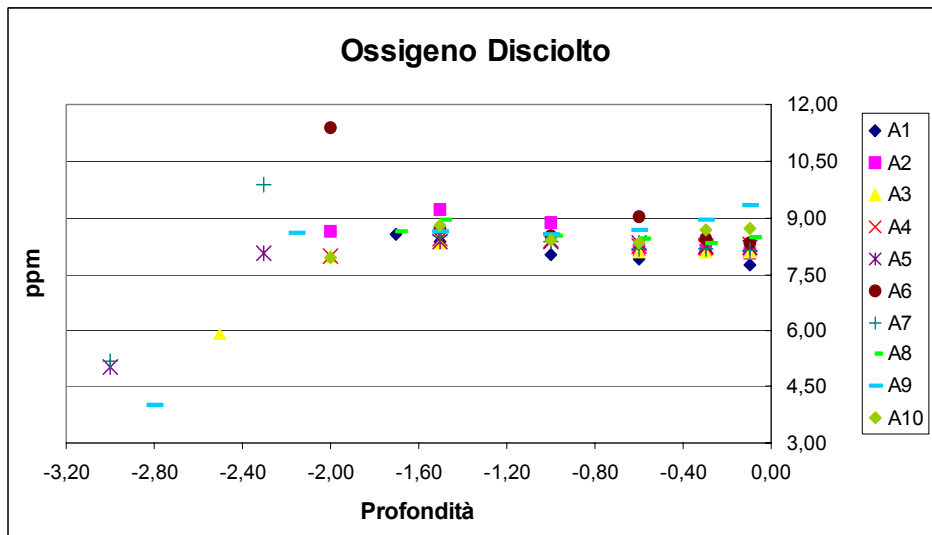


Fig. 14 - Grafico dell'ossigeno disciolto.

Questi ultimi valori si discostano abbastanza nettamente dal resto dei dati, per cui si potrebbe ipotizzare un apporto di origine biologica (attività fotosintetica). Se alla quantità di ossigeno disciolto si sostituisce la percentuale di saturazione dell'ossigeno, le differenze sono maggiormente marcate. È evidente che ad eccezione del punto A1, il resto del corpo del laghetto è quasi sempre sovrassaturo di ossigeno, con picchi del 133,55 e del 116,88 % negli strati profondi dei punti A6 e A7 rispettivamente.

Caratteristiche chimico-fisiche delle acque dell'invaso B

pH

Il pH non presenta evidenti anomalie di andamento, avendo una normale tendenza alla diminuzione con la profondità. Questa tendenza mostra però due andamenti distinti a partire da circa 4 m di profondità dove la diminuzione con la profondità si fa più marcata. Da -4m le differenze tra i valori minimi e massimi



sono nell'ordine delle 0,1 unità pH; oltre i 4 m circa si ha un netto abbassamento del pH con differenze tra i valori massimo e minimo che a -6 m arrivano a 0,83 unità pH con un delta tra la superficie ed il fondo del lago di 1,12 unità pH.

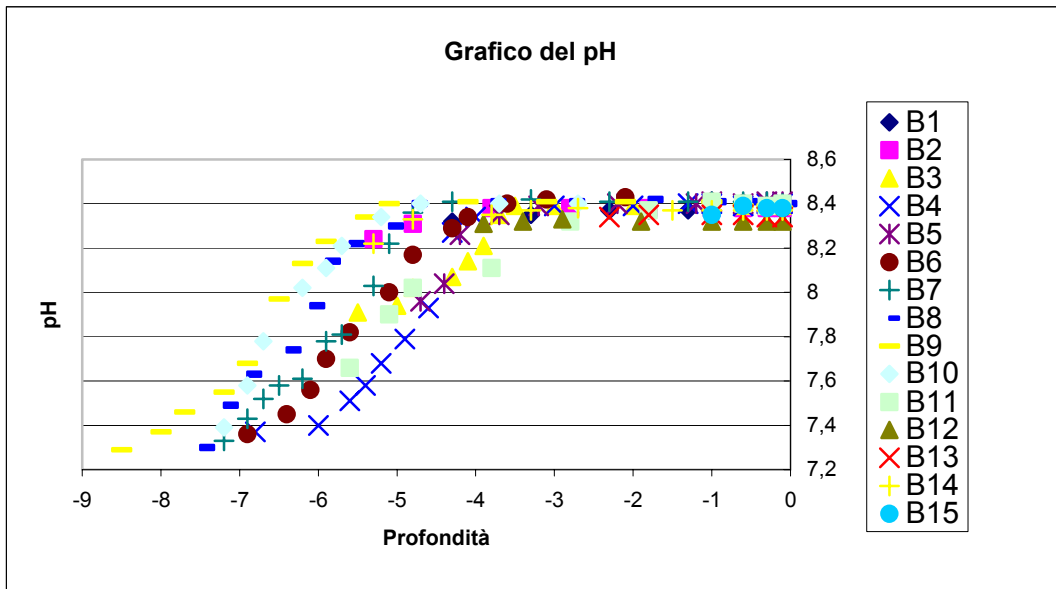


Fig. 15 - andamento del pH

Temperatura

Le temperature rimangono generalmente costanti senza variazioni sensibili fino a circa 4 m di profondità, con una differenza tra il valore massimo misurato in superficie e quello minimo misurato a 4 m di profondità, di poco più di 1,0 grado centigrado. Nei secondi quattro metri, tale valore arriva a circa 8 °C, indicando una brusca diminuzione delle temperature a partire dai -4 metri fino ad arrivare al fondo del lago.

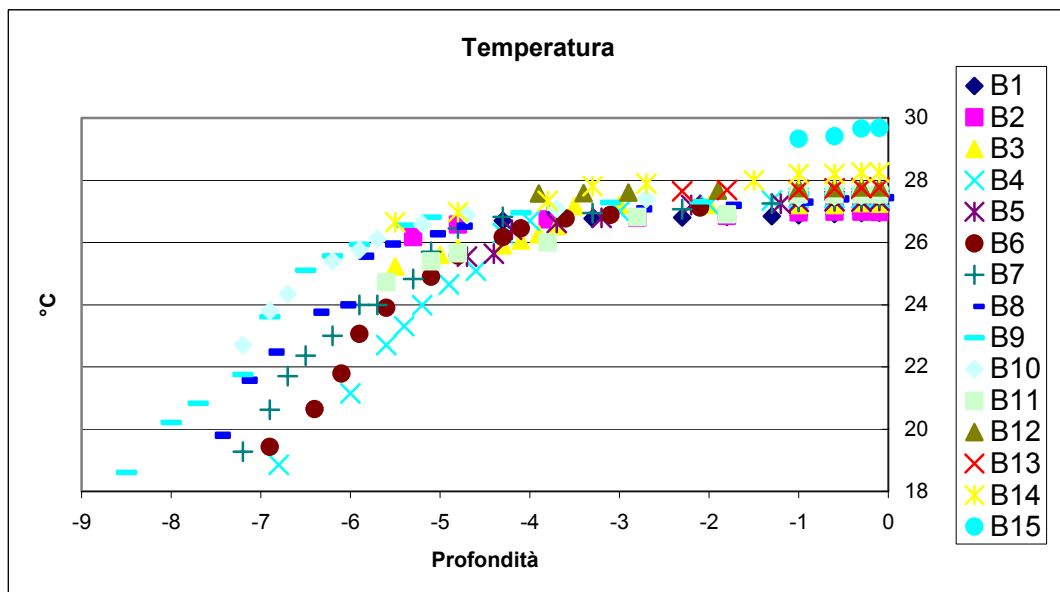


Fig. 16 - Grafico della temperatura



L'unica anomalia registrata è rappresentata dal punto B15, che presenta valori decisamente più alti rispetto al resto del lago. Molto probabilmente in questo caso è importante la scarsa profondità del lago in questo punto (1 m) e il fatto che è ubicato in prossimità della riva, in una zona piuttosto riparata.

Conducibilità

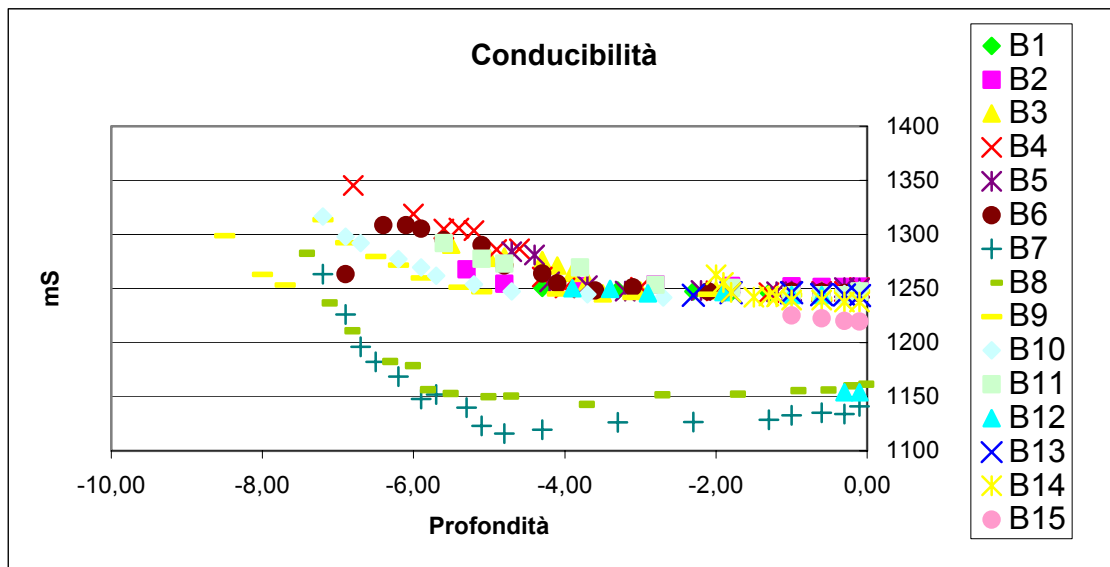


Fig. 17: grafico della conducibilità

Come già evidenziato per gli altri parametri l'andamento della conducibilità presenta a circa 4 m di profondità un evidente aumento della pendenza con valori che raggiungono sul fondo del lago i 1350 microS/cm. Esiste rispetto all'invaso A una differenza costante di poco meno di 200 mS/cm. Tale andamento è giustificato dalla variazione di densità dovuta al maggiore contenuto di sali. Pur presentando analogo andamento i punti B7 e B8 hanno valori di conducibilità negli strati più superficiali nettamente inferiori agli altri punti. E' probabile che questa anomalia sia dovuta, vista la posizione dei due punti prossima alla riva meridionale dell'invaso, all'arrivo di acque sotterranee da livelli a maggiore permeabilità. Tale ipotesi è valida anche per lo strato più superficiale del punto B12 dove è evidente sulla sponda limitrofa l'affioramento di un livello di ghiaie intercalato nelle argille. Questo ovviamente ipotizzando che le acque delle falde più superficiali dell'acquifero alluvionale multistrato che caratterizza l'ultimo tratto della valle del F.Cecina abbia valori di conducibilità "normali" dato che abbiamo visto parlando dell'invaso A che le acque sotterranee con cui viene alimentato il sistema, prelevate da falde più profonde dell'acquifero alluvionale, hanno conducibilità elevate. Un andamento anomalo, ancora inspiegabile, è inoltre riscontrabile nella porzione più profonda del punto B9 e B6.



Ossigeno disciolto

L'andamento generale delle curve rispecchia quello già visto per gli altri parametri con un brusco aumento della pendenza a partire dai -4 m. Di particolare rilevanza il fatto che la concentrazione di ossigeno disciolto raggiunge valori prossimi allo zero in prossimità delle zone più profonde del bacino.

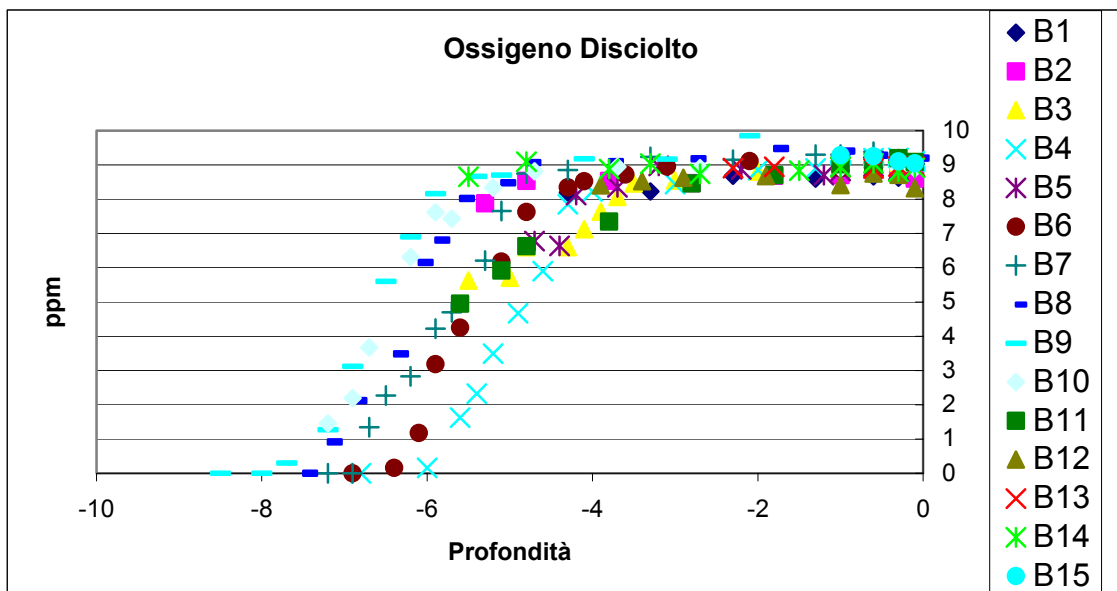


Fig. 18 - Grafico dell'ossigeno disciolto.

L'assenza di ossigeno è prerogativa di un ambiente anossico e quindi con caratteristiche riducenti che possono favorire il trasferimento dei contaminanti inorganici presenti nel sedimento verso le matrici liquide e biologiche. I valori della percentuale di saturazione in ossigeno confermano gli andamenti osservati con valori nulli già a partire da -6m di profondità.

Considerazioni generali sui profili chimico-fisici

Riassumendo velocemente gli aspetti salienti dei risultati ottenuti dall'analisi dei profili nell'invaso A si può evidenziare la differenza nel profilo del punto A1 rispetto ai profili degli altri punti; tali differenze sono maggiormente marcate negli strati più superficiali del corpo del lago. Anche il punto A6 presenta delle anomalie nella temperatura, nella conducibilità e nella percentuale di saturazione; per quanto riguarda i primi due parametri, potrebbe essere decisiva l'aspirazione delle pompe che, richiamando acqua dal punto A1, spostano le caratteristiche del profilo verso quelle dell'acqua proveniente dal Gorile. Questo potrebbe essere confermato dal fatto che i valori anomali di conducibilità e temperatura si hanno ad una profondità di circa 60 cm.

Più difficile è la spiegazione degli elevati valori di ossigeno disciolto a -2 m nel profilo A6, peraltro presente anche nel punto A7 a -2,3 m. Una probabile fonte di ossigeno potrebbe essere la cospicua presenza di macrofite la cui attività fotosintetica favorisce l'aumento della concentrazione di ossigeno nelle acque.



L'invaso B presenta una distribuzione dei parametri fisici che riflette le caratteristiche morfologiche del bacino. In particolare la maggiore profondità generale dell'invaso B (profondità media circa 5m con zone che raggiungono i -8,5m) rispetto all'invaso A (profondità media circa 2m con massima profondità a -3m) favorisce l'istaurarsi di fenomeni di stratificazione ben evidenti dagli andamenti delle curve. Nell'invaso B si osserva infatti una netta differenza tra lo strato compreso tra la superficie e i -4m e lo strato sottostante fino al fondo dove si osservano variazioni più marcate dei parametri chimico-fisici. Tale stratificazione non risulta essere così evidente nei profili dell'invaso A data la relativa più bassa profondità del fondo di quest'ultimo. Di particolare rilevanza il fatto che nell'invaso B la concentrazione di ossigeno disciolto raggiunge valori prossimi allo zero in prossimità delle zone più profonde del bacino. L'assenza di ossigeno è prerogativa di un ambiente anossico e quindi con caratteristiche riducenti che possono favorire il trasferimento dei contaminanti inorganici presenti nel sedimento verso le matrici liquide e biologiche. Normalmente si considera anossico un ambiente con valori di ossigeno disciolto inferiori a 1 ppm; valori compresi tra 1 e 3 ppm caratterizzano invece ambienti ipossici.

Trasporto solido nel sistema di derivazione

Il trasporto solido trascinato verso gli invasi con le acque derivate dal fiume, essendo un fenomeno indesiderato in quanto riduce col tempo i volumi di acqua utilizzabile, è tenuto sotto controllo mediante una complessa procedura che prevede una guardiania a tempo pieno con l'immediata chiusura della derivazione della Steccaia durante i fenomeni di piena del fiume. Questo efficiente sistema di controllo permette di impedire il trascinamento del trasporto solido delle acque del fiume durante le principali piene ma non può impedire, ovviamente, l'arrivo negli invasi della Magona del sedimento trascinato dalle acque durante i periodi di apertura della derivazione. Tale sedimento costituisce una quantità che nei 25 anni di attività della derivazione deve necessariamente essere stata significativa. Inoltre questo sedimento, proprio perché trasportato da acque a bassa energia, è costituito solo dalle frazioni più fini dell'intero volume di sedimento preso in carico e trascinato dal fiume verso il mare. Una misura esatta della quantità di sedimento trascinata e decantata negli invasi della Magona durante tutto il periodo di attività della derivazione potrebbe essere determinata conoscendo le profondità iniziali dei cavi prima dell'inizio dell'attività di derivazione.

La natura anche sabbiosa con ciottoli del sedimento riscontrato nel primo tratto interrato del Fosso Gorile (campione SL3) presuppone che anche porzioni di sedimento più grossolano possano essere state derivate con le acque. I sedimenti del restante tratto di fosso, più lontano dalla derivazione, sono costituiti da limi e argille con frazione sabbiosa scarsa o assente (campioni SL2 e SL3). Da citare che con cadenza frequente viene eseguita una pulizia di tratti dell'alveo del fosso e il materiale dragato conferito sulle sponde degli invasi. Ovviamente nel periodo estivo, quando l'alimentazione del fosso avviene esclusivamente tramite i tre pozzi della concessione Le Basse, il trasporto solido è praticamente nullo con eventuale rimobilizzazione del solo sedimento presente nell'alveo del fosso.



Il confronto tra i dati batimetrici attuali con i dati della documentazione storica permettono di effettuare una stima del volume complessivo di solido trasportate dall'inizio dell'attività di derivazione (1979) ad oggi. Le batimetrie attuali evidenziano una netta differenza di profondità media tra i due invasi. Per l'invaso A la profondità media del battente d'acqua è stata stimata in circa 2m mentre per l'invaso B è risultata una profondità media di circa 5m. Considerando che al momento delle misure la profondità media del livello delle acque rispetto al piano campagna era di circa 4m per l'invaso A e di circa 3 m per l'invaso B (periodo estivo con acque basse) si ricavano valori di profondità media dei cavi rispettivamente di 6 m e 8 m. L'evidenza di una sedimentazione legata al deposito del materiale in sospensione in arrivo con le acque di derivazione è rappresentata dalla conoide di deiezione dell'invaso A con vertice sul punto di immissione della tubazione proveniente dal Fosso Gorile. In questo invaso, dato che i valori storici riportati nel disciplinare dell'autorizzazione riportano una profondità media di 8,5 m rispetto a quella calcolata attualmente di circa 6 m, ci permette di ricavare, per differenza, lo spessore medio di materiale alloctono (2,5m) che moltiplicato per la superficie dell'invaso fornisce la quantità di materiale solido trascinato dalle acque di derivazione e decantata nell'invaso A nei 25 anni di attività. Questa quantità corrisponde a circa 120.000 mc.

Per l'invaso B le batimetrie attuali indicano una profondità media di circa 8m da p.c. valore in accordo con il dato riportato nel disciplinare autorizzativo. In questo invaso, quindi, non si è verificata una sedimentazione apprezzabile.

I LAGHETTI CANOTTIERI E NENCINI ED IL PROGETTO IDRO-S

Il progetto IDRO-S

Il progetto IDRO-S prevede la realizzazione di 4 invasi di acque del fiume Cecina da destinare ad uso industriale e idropotabile per un totale stoccato di circa 3.600.000 mc, alimentati da una derivazione già presente sul fiume Cecina in località Steccaia. Le acque di derivazione confluiranno negli invasi tramite un canale già esistente (Fosso del Gorile). L'impostazione generale del nuovo sistema riflette l'attuale sistema di derivazione Steccaia-Gorile-Magona in funzione dal 1971 per l'approvvigionamento idrico dello stabilimento di Rosignano. Questo sistema è costituito dall'opera di derivazione sul fiume Cecina della Steccaia, il canale in parte interrato e in parte a giorno della lunghezza di circa 4 km denominato Fosso Gorile e da due invasi (invaso A e invaso B) ubicati immediatamente ad est della città di Cecina in località La Magona. I due invasi sono laghetti artificiali originati dal riempimento di vecchie cave di argilla con le acque del fiume Cecina. I laghetti vengono utilizzati dalla Società Solvay come bacini di stoccaggio di acqua industriale impiegata nei vari processi all'interno dello stabilimento di Rosignano Solvay. Proprio grazie a questa similitudine tra l'attuale sistema di derivazione e quello del progetto IDRO-S la caratterizzazione del primo potrà darci importanti informazioni sulle condizioni qualitative delle acque dei bacini nel futuro progetto.



Situazione attuale dell'area

I bacini di cava denominati Canottieri e Nencini (invasi di Montescudaio) coprono un'area tra il fiume e la strada provinciale della Val di Cecina compresa tra le località di Ponte a Riacine e Podere Baldasserini.

Il confronto tra le cartografie storiche e la morfologia attuale mette in evidenza una intensa attività estrattiva sviluppata negli ultimi 30 anni ed ancora attualmente in corso. Durante i sopralluoghi è stata osservata una ulteriore modifica morfologica rispetto alla cartografia recente che ha reso necessario richiedere alla Provincia di Pisa gli aerofotogrammi della campagna 2004 per poter eseguire un aggiornamento sufficientemente preciso dell'assetto morfologico dell'area. Una planimetria aggiornata dell'area sarà fornita nella relazione finale dello studio.

Campionamenti

Nel contesto di questo studio i campioni di sedimento prelevati nell'area degli invasi di Montescudaio (vedi fig.3) rappresentano il bianco non essendo mai stati interessati dalla derivazione di acque dal fiume. In realtà recentemente (fine anni 90) eventi di tracimazione del fiume hanno interessato anche i bacini limitrofi comportando un conseguente, sia pur limitato, apporto di sedimenti fini. Tra i vari campioni prelevati il campione SL9 è stato prelevato nei depositi alluvionali fossili che fanno da substrato all'attuale sistema idrografico. Esso rappresenta un campione di argille intercalate a livelli di ghiaie oggetto delle attuali attività estrattive presenti nell'area degli invasi di Montescudaio.



CARATTERIZZAZIONE IDROGEOCHIMICA DELLE ACQUE SUPERFICIALI**Introduzione**

Il campionamento delle acque superficiali è stato realizzato contestualmente al campionamento della matrice solida. Dato che le acque sono state campionate in periodi diversi le considerazioni che seguono servono solamente per fornire un quadro qualitativo del sistema considerato di supporto alla discussione sulle caratteristiche idrogeochimiche dei sedimenti.

Sui campioni delle acque sono state effettuate analisi volte alla determinazione dei metalli, ma anche alla loro caratterizzazione idrogeochimica. Per questo motivo sono stati determinati Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄ e su alcuni campioni l'alcalinità. Poiché quest'ultimo parametro è importante a scopi classificativi, là dove manca la misura questa sarà sostituita sulla base del criterio di elettroneutralità. Questo richiede una verifica preliminare della qualità analitica per stabilire se vi sono campioni affetti da errori tali da compromettere la validità dell'approssimazione proposta.

Nella tabella seguente sono riportate le alcalinità misurate. Tra parentesi sono riportate quelle calcolate imponendo l'elettroneutralità della soluzione.

Tab. A1 - Valori di alcalinità misurati

| Codice | quota prelievo m s.l.m | T _{acqua} °C | pH | Alcalinità meq/l | Conducibilità µS/cm |
|--------|---------------------------|--------------------------|------|---------------------|------------------------|
| AA4 | superficiale | 23.8 | 7.82 | 5(4) | 6340 |
| AC8 | superficiale | 27.3 | 8.11 | | 1119 |
| | superficiale | 26.4 | 8.2 | 5.4(2.4) | 1336 |
| SL4a | -1.7 | 23.48 | 8.14 | 5.6(9.1) | 1359 |
| A7 | -1 | 25.42 | 8.12 | 5.3(6.6) | 1400 |
| SL5a | -2 | 25.5 | 8.02 | 5.3(5.7) | 1400 |
| SL11a | superficiale | 28.72 | 8.37 | 3.25(8.4) | 1362 |
| | -1 | 28.2 | 8.37 | 3.1 | 1347 |
| SL12a | -1 | 29.33 | 8.35 | 3.16(3.4) | 1374 |

Come si può vedere i valori di alcalinità per i campioni considerati non superano i 6 meq/l e sono sempre superiori a 3 meq/l. Questi valori di alcalinità sono peraltro compatibili con sistemi aperti aventi pressioni parziali di CO₂ prossime a quelle atmosferiche, in equilibrio con la calcite e con un piccolo eccesso di bicarbonato di sodio. Se si calcola l'alcalinità sulla base del principio di elettroneutralità la maggior parte dei valori è compresa tra 4 e 6 meq/l, come si può vedere dall'istogramma riportato in figura 19.



Istogramma: alc: $=(v36-v35)$

K-S d=.11564, p> .20; Lilliefors p> .20

— Normale Attesa

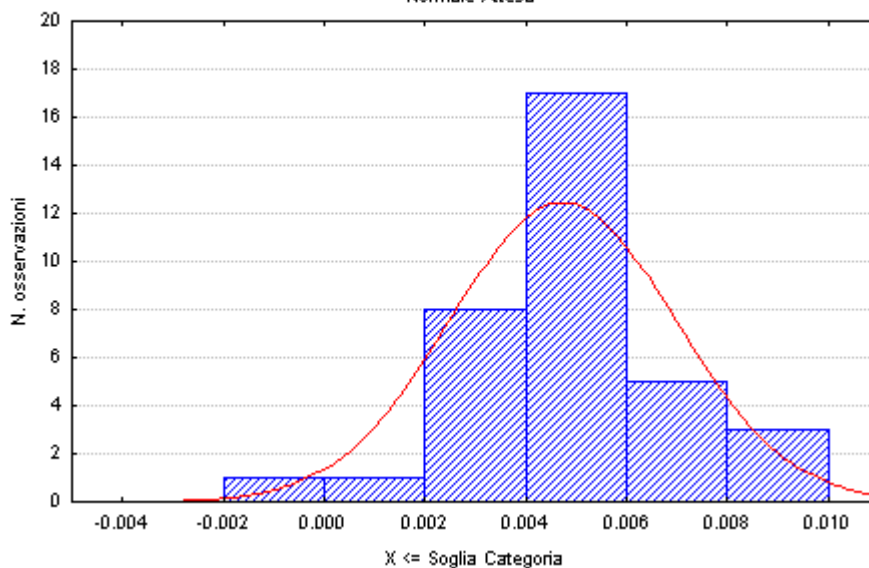


Fig. 19 - Distribuzione dei valori di alcalinità determinati sulla base dell'elettroneutralità della soluzione

In tabella A2 sono riportati i campioni aventi alcalinità maggiore o minore di quella che ci si dovrebbe attendere sulla base delle considerazioni precedentemente sviluppate e cioè valori esterni all'intervallo 3-6 meq/l.

| | 1 sigla | 2 provenienza | 3 T C° | 4 cond | 5 pH | 6 alc |
|----------|------------|--------------------|-----------|-----------|---------|----------|
| AA5 | AA5 | T.Botrogrande | 5.7 | 3500 | 8.2 | 0.000045 |
| AA7 | AA7 | Torrente Trossa | 9.6 | 1062 | 8.4 | 0.00763 |
| AA8 | AA8 | Torrente La Sterza | 6.9 | 1081 | 8 | 0.005712 |
| AA3 | AA3 | B.S.Marta alto | 6 | 2930 | 8 | -0.0014 |
| SL11aq | SL11aq | Invaso Magona B | 28.72 | 1362 | 8.4 | 0.008388 |
| AQ3 | AQ3 | Invaso Magona B | 28.2 | 1347 | 8.4 | 0.00217 |
| SL4aq | SL4aq | Invaso Magona A | 23.48 | 1359 | 8.1 | 0.009113 |
| A7 | A7 | Invaso Magona A | 25.42 | 1400 | 8.1 | 0.006676 |
| SL6aq | SL6aq | Invaso Magona A | | | | 0.006285 |
| AC6 | AC6 | F.Cecina P.Monte | 6.3 | 1248 | 8.2 | 0.00767 |
| SL5aq | SL5aq | Invaso Magona A | 25.5 | 1400 | 8 | 0.0057 |
| AC3 | AC3 | F.Cecina Ponte di | 5.5 | 899 | 7.9 | 0.009343 |
| AC8 | AC8 | F.Cecina-Steccaia | 9.1 | 1564 | 8 | 0.002422 |
| AL5 | AL5 | Lago Canottieri A | 7.3 | 1446 | 8.8 | 0.002103 |
| AA2 tris | AA2 tris | T.Possera S.Dalm | 8.49 | 841 | 6 | 0.006519 |

Tab. A2 - Campioni con valori di alcalinità probabilmente anomali

Questa considerazione è confortata dal confronto tra le alcalinità misurate e quelle ottenute imponendo l'elettroneutralità. I valori esterni all'intervallo sono quindi con molta probabilità dovuti ad errori analitici.

Il grafico di figura 20 riporta il diagramma bivariato Cl vs Na.



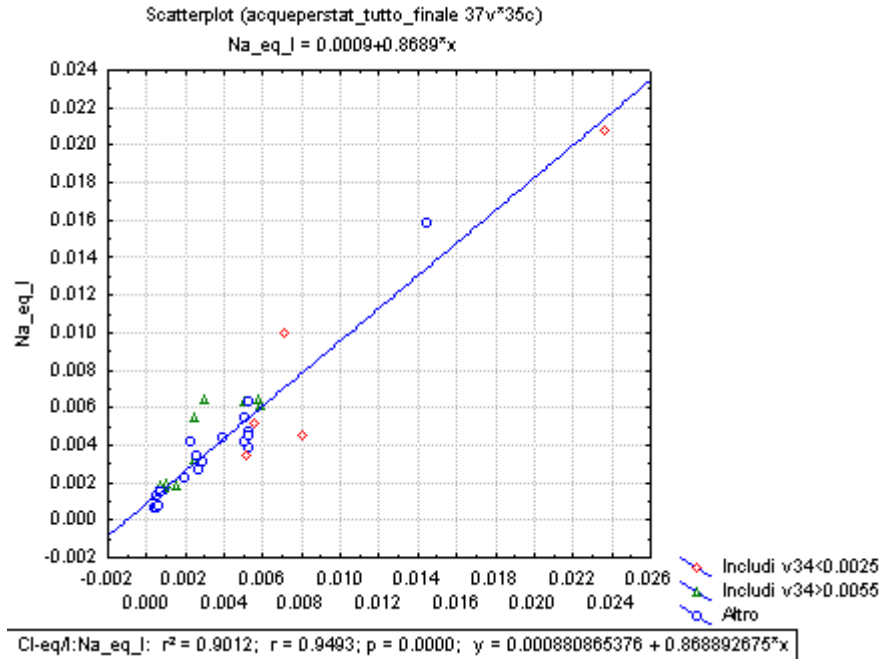


Fig. 20 - Grafico bivariato Cl vs Na. È riportata la retta di regressione

Come si vede i punti che potrebbero avere difetto di alcalinità stanno sotto la retta di regressione Na-Cl, mentre quelli che potrebbero avere eccesso di alcalinità stanno al di sopra. Fa eccezione il campione AA3, Botro S. Marta , parte alta.

In questo caso, infatti, il campione si posiziona al di sopra della retta come se avesse un eccesso di Na rispetto al cloro del campione. Il campione considerato risulta in realtà avere un eccesso di anioni. Il grafico di figura 21 mostra l'andamento del calcio rispetto al solfato.

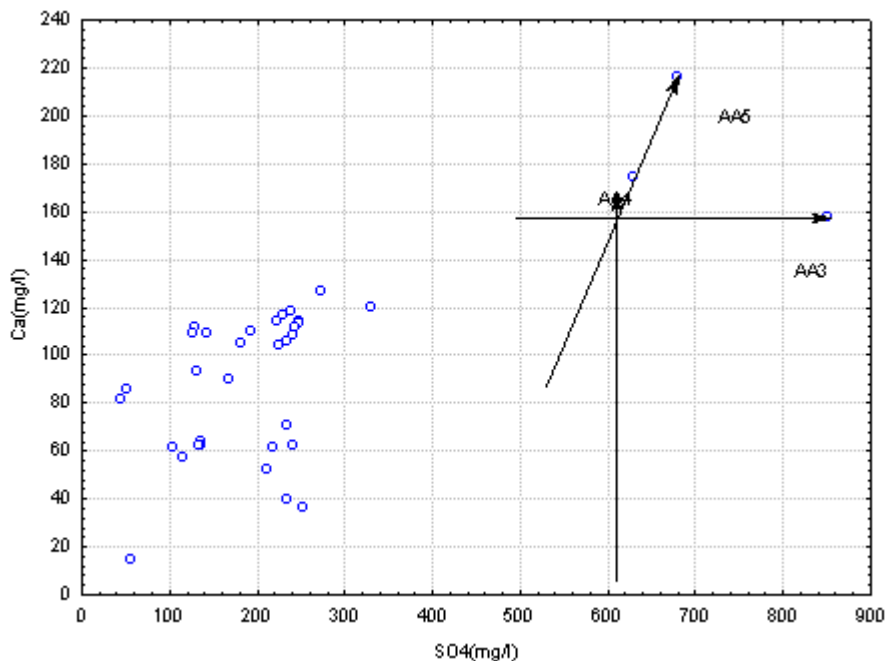


Fig. 21 - Grafico bivariato SO4 vs Ca



Tenendo conto degli aspetti idrologici che legano i campioni AA3, AA5 ed AA4 la posizione di AA3 in questo grafico è anomala. AA3 dovrebbe avere un contenuto in solfati di circa 610 mg/l. In questo caso l'alcalinità dovrebbe essere di circa 5 meq/l.

Se si ipotizza che le anomalie siano dovute ad errori analitici, possiamo ricalcolare il sodio in funzione dello ione cloruro, sostituire il valore del solfato del campione AA3 con quello che ci si aspetta sulla base della relazione individuata e quindi ricalcolare l'alcalinità con i nuovi dati. Si ottengono così due insiemi di dati caratterizzati per differenze sui valori di concentrazione di sodio ed alcalinità e per un campione di contenuto di solfati. E' interessante effettuare il confronto tra i valori di alcalinità calcolati con i due metodi esposti e quelli misurati.

I grafici di figura 22 e figura 23 riportano i valori calcolati contro quelli misurati

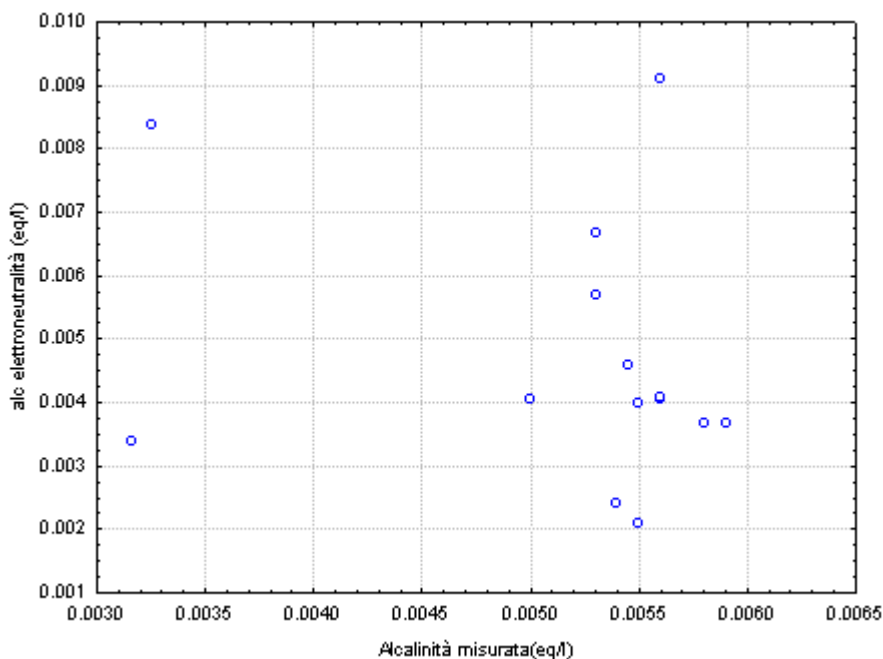


Fig. 22 - rapporto tra alcalinità misurata e determinata dalla relazione di elettroneutralità

Si vede subito come la correzione sul sodio (fig. 23) porti a valori di alcalinità decisamente più confrontabili con quelli misurati. Fanno eccezione il campione SL11aq e AA4. Quindi nella classificazione delle acque utilizzeremo le alcalinità misurate e quelle ricalcolate utilizzando la correzione sui dati del sodio.



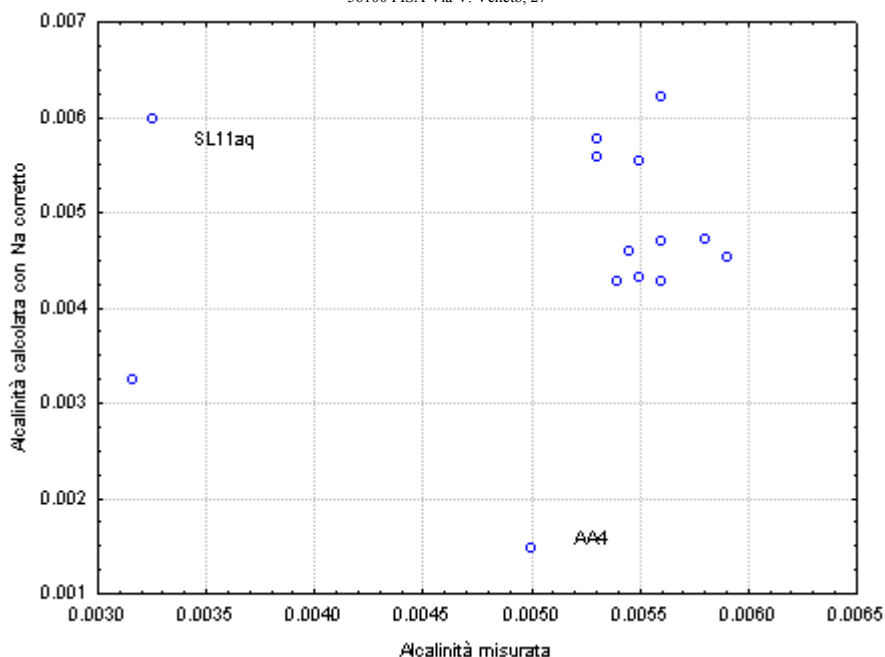


Fig. 23 - rapporto tra alcalinità misurata e quella ottenuta tenendo conto delle correzioni sul sodio

La classificazione delle acque

In figura 24 è mostrato il diagramma classificativo di L.L. In ascissa è riportata la coordinata RHCO3 definita come:

$$50 * [HCO3] / \text{Somma anioni}$$

dove [HCO3] rappresenta la concentrazione di bicarbonati in eq/l e Somma anioni è la somma delle concentrazioni di Cl, SO4 ed HCO3 tutte espresse in equivalenti litro.

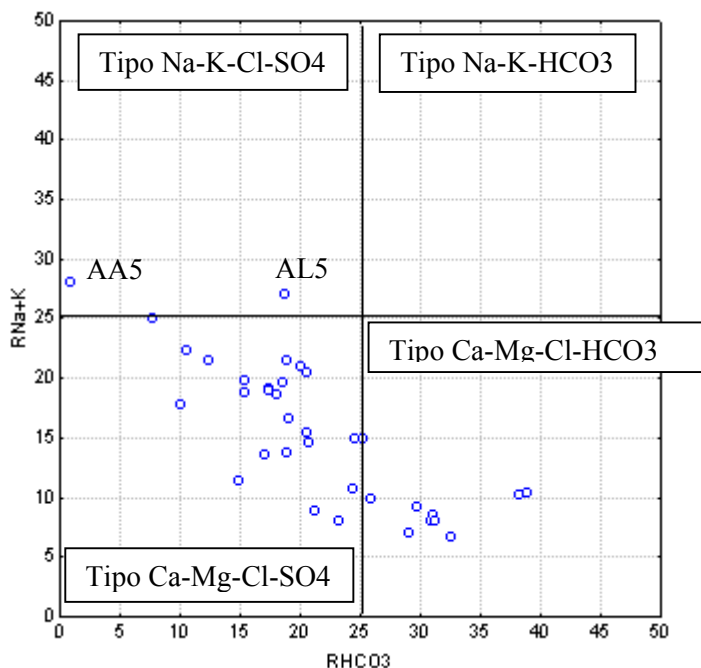


Fig. 24 Diagramma di Langelier Ludwig per la classificazione delle acque.



Sull'ordinata è riportata la coordinata RNa+K definita come:

$$50*([Na]+[K])/Somma\ cationi$$

dove [Na] e [K] rappresentano le concentrazioni di sodio e potassio entrambe espresse in eq/l e Somma cationi è la somma delle concentrazioni di Ca, Mg, Na, K tutte espresse in equivalenti litro.

Il grafico mostra chiaramente come i cationi predominanti siano Ca e Mg ad eccezione dei campioni AA5 ed AL5 in cui i cationi predominanti sono Na e K.

Questo grafico consente quindi di classificare le acque in acque tipo Ca-Mg-HCO₃ o acque bicarbonato alcalino terrose, Ca-Mg-Cl-SO₄ o acque miste clorurato-solfato alcalino terrose, Na-K-Cl-SO₄ o acque miste clorurato-solfato alcaline.

Fanno parte del primo gruppo (Ca-Mg-HCO₃) i campioni

AC4bis F.Cecina P.Montegem.

AA8 Torrente La Sterza

AA7 Torrente Trossa

AC2 F.Cecina Berignone

AA2 tris T.Possera S.Dalmazio

AA2bis Possera Larderello

AC0 F. Cecina P. per Anqua

AC3 F.Cecina Ponte di Ferro

AA1 T.Pavone S.Dalmazio

AA1bis T.Pavone Castelnuovo

Fanno parte del gruppo delle acque clorurato-solfato alcaline i campioni

AA4 B.S.Marta conf.Cecina

AL5 Lago Canottieri A

AA5 T.Botrogrande

Tutte le altre acque sono del tipo Cl-SO₄ alcalino-terrose. In realtà è possibile con altri due grafici LL affinare ulteriormente la classificazione.

Il diagramma LL-SO₄ (Fig. 25) evidenzia che i due campioni AA3 ed AA5 sono del tipo Ca-Mg-SO₄ mentre il diagramma LL-Cl (Fig. 26) evidenzia che le acque AA5 ed AL5 sono del tipo Na-K-Cl



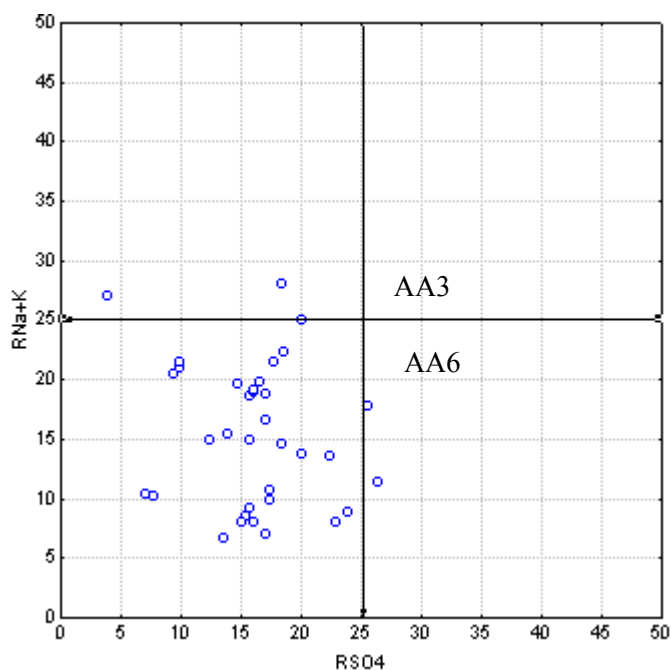


Fig. 25 - Diagramma di L.L. In ascissa è riportato RSO4

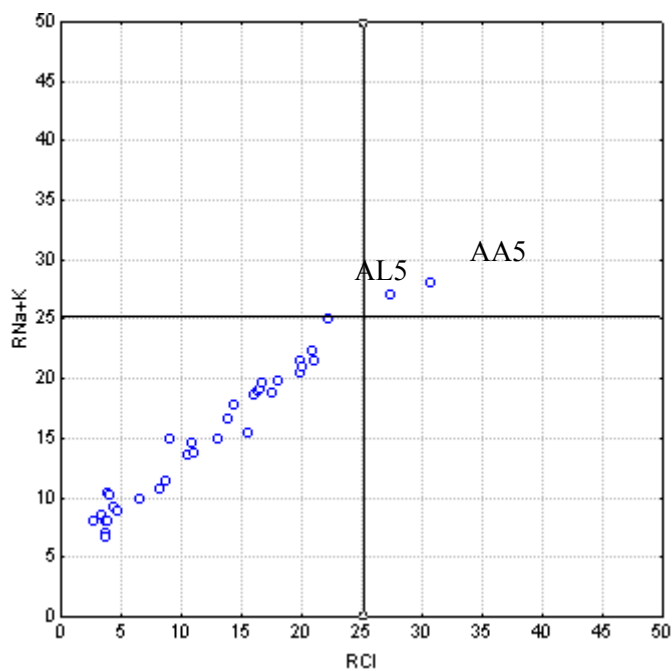


Fig. 26 - Diagramma LL. In ascissa è riportato RCl

Tutti gli altri campioni risultano acque miste.

Il diagramma triangolare HCO₃-SO₄-Cl (Fig. 27) può aiutare a distinguere tra le acque miste eventuali sottogruppi caratterizzati dalla predominanza di una coppia di anioni.



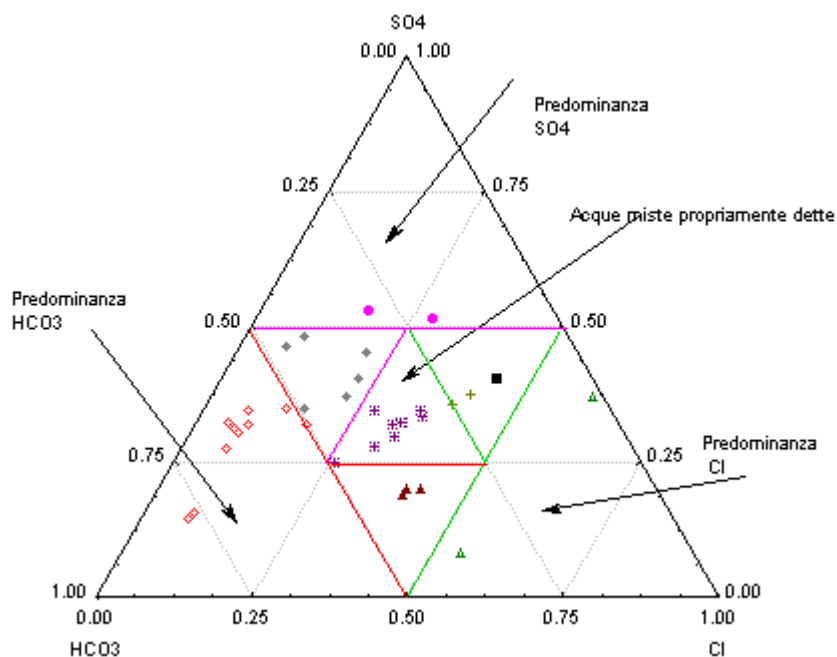


Fig. 27 diagramma di classificazione triangolare

I risultati ottenuti sono riassunti in tabella A3.

Tab. A3 - Classificazione delle acque

| Acque tipo bicarbonato alcalino-terrose | Acque Clorurato alcaline | Acque Solfato Alcalino-terrose | Acque bicarbonato-clorurate alcalino-terrose | Acque bicarbonato-solfato alcalino-terrose | Acque clorurato-solfate alcaline | Acque miste (alcalino-terrose) | Acque clorurato-solfato alcalino-terrose |
|---|--------------------------|--------------------------------|--|--|----------------------------------|--------------------------------|--|
| AC4bis | AA5 | AA3 | SL5aq | AC5 | AA4 | AC8bis | AQ3 |
| AA8 | AL5 | AA6 | SL6aq | AC7 | | AL7 | SL12aq |
| AA7 | | | A7 | AL8 | | AC8 | |
| AC2 | | | | AC1 | | AL9 | |
| AA2 tris | | | | AA2 | | AL10 | |
| AA2bis | | | | AC6 | | AC9 | |
| AC0 | | | | | | AL6 | |
| AC3 | | | | | | SL11aq | |
| AA1 | | | | | | SL4aq | |
| AA1bis | | | | | | | |

Tutte le acque, ad eccezione di AL5, AA5 ed AA4 sono alcalino-terrose. Tuttavia il Ca non è sempre lo ione dominante.

Il grafico triangolare Ca-Mg-(Na+K) di (Fig 28) ed i grafici binari Ca-Mg (Fig. 29) e Na-Mg (Fig. 30) di seguito riportati, illustrano chiaramente la situazione.



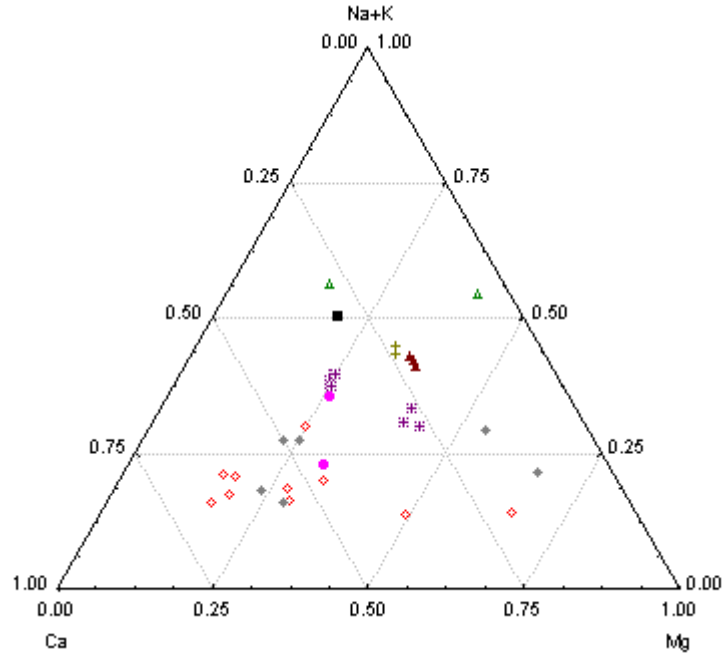


Fig. 28. Diagramma triangolare di classificazione Ca-Mg-Na+K

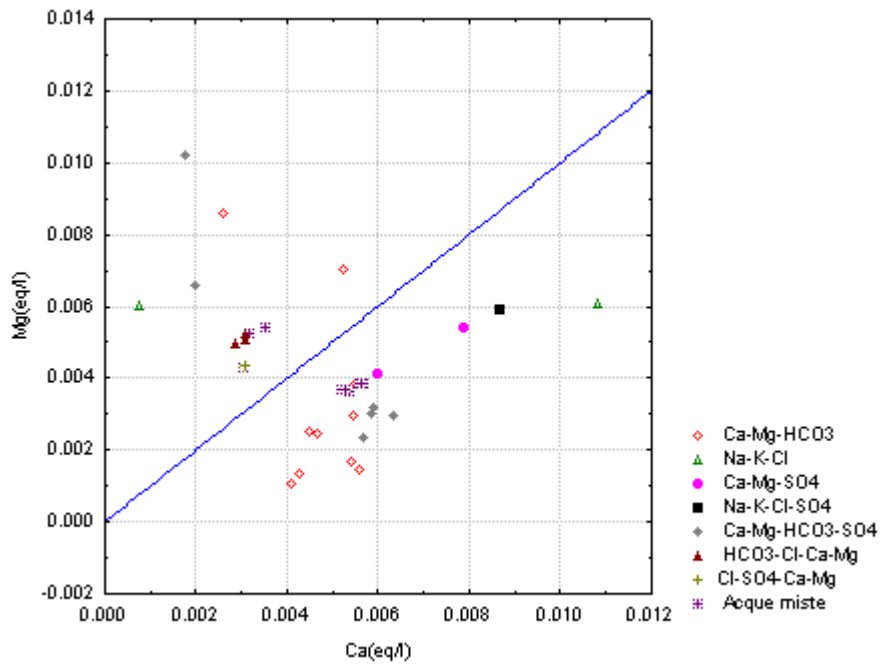


Fig. 29. Mg vs Ca

Le acque del tipo bicarbonato alcalino terroso sono prevalentemente calciche, ad eccezione del campione AA7, in cui il magnesio prevale sul calcio e dei campioni AA8 (T.Sterza) ed AC3 (T.Trossa) che possono essere considerati realmente alcalino-terrosi.



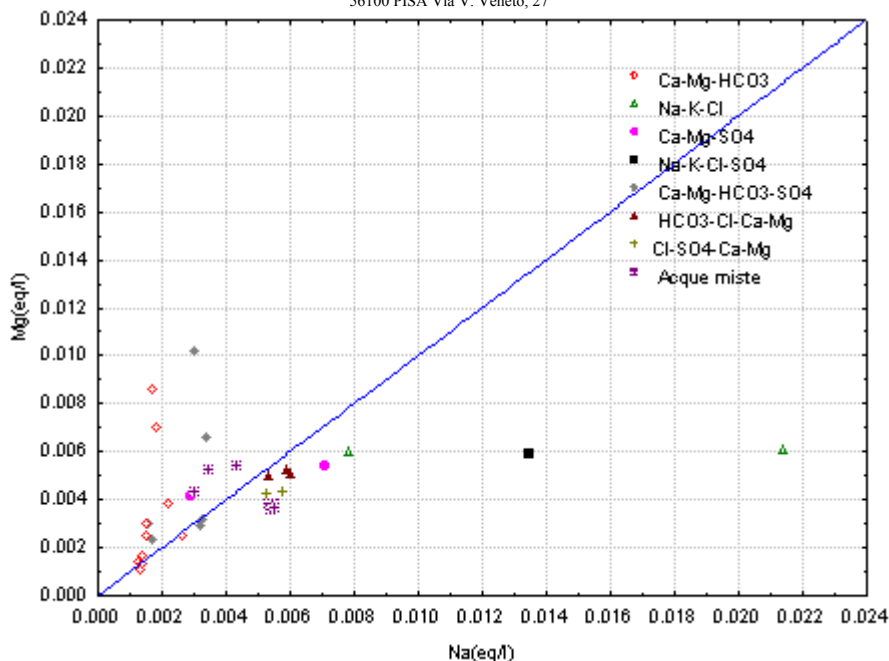


Fig. 30. Mg vs Na

Le acque bicarbonato-alcalino terrose possono così essere distinte in Bicarbonato calciche, bicarbonato magnesiache e bicarbonato alcalino terrose propriamente dette.

La tabella A4 riassume la classificazione delle acque bicarbonato alcalino terrose

Tab . A4. Classificazione delle acque bicarbonato alcalino-terrose

| Acque tipo CaHCO ₃ | Acque tipo MgHCO ₃ | Acque tipo Ca-Mg-HCO ₃ |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|
| AC4bis AC2 AA2 tris AA2bis AC0 AA1 AA1bis | AA7 | AA8 AC3 |

Le acque bicarbonato-solfato alcalino terrose sono anche esse suddivisibili in acque a prevalenza di calcio o di magnesio(Tab. A5)

Tab. A5 classificazione delle acque miste bicarbonato-solfato alcalino terrose

| Acque tipo Ca-HCO ₃ -SO ₄ | Acque tipo Mg-HCO ₃ -SO ₄ |
|---|---|
| AC5 AC7 AC1 AA2 | AL8 AC6 |



Nel caso delle acque miste è possibile distinguere acque calciche o magnesiache (Tab. A6)

Tab. A6. Classificazione delle acque miste alcalino-terrose

| Acque miste calciche | Acque miste magnesiache |
|----------------------|-------------------------|
| AC8bis | AL6 |
| AL7 | SL11aq |
| AC8 | SL4aq |
| AL9 | |
| AL10 | |
| AC9 | |

Le acque miste che contengono lo ione Cl hanno tutti elevati contenuti di Mg, al punto da poter essere considerate acque non già alcalino-terrose ma del tipo Na-Mg-K. Tutto questo è riassunto nella tabella A7.

Tab. A7. Classificazione di acque miste clorurato-solfato e clorurato-bicarbonato

| Acque clorurato-solfato alcalino terrose | Acque bicarbonato clorurate Na-Mg-K |
|--|-------------------------------------|
| AQ3 SL12aq | SL5aq SL6aq A7 |

Poiché il Na prevale sempre sul K (vedi figura 31) le acque con carattere alcalino sono in realtà sodiche.

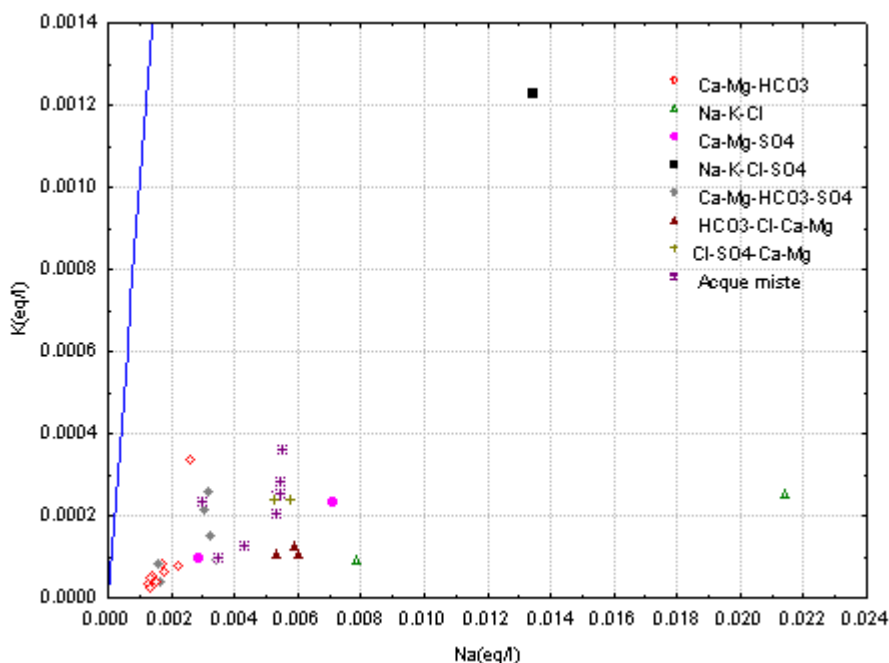


Fig. 31. Diagramma bivariato Na-K



Il grafico LL-HCO3 mostra un allineamento abbastanza definito dei campioni d'acqua.

In figura 32 è riportata la sezione di tale diagramma.

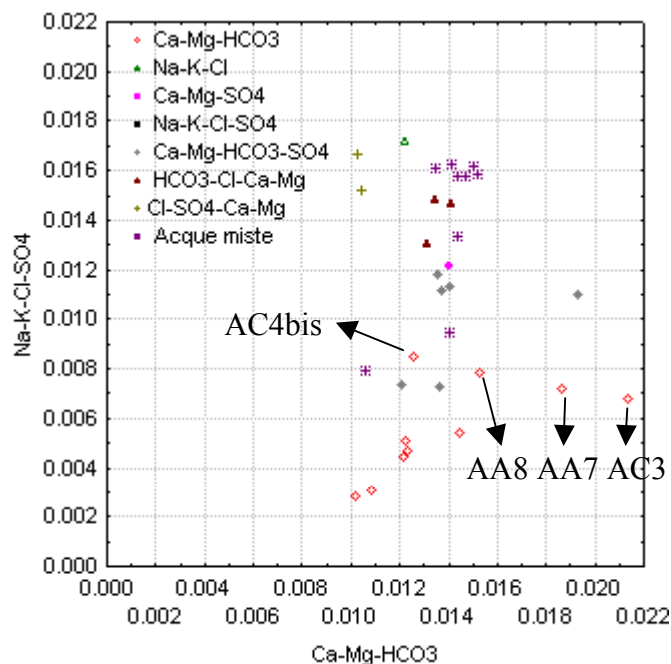


Fig. 32. Sezione del diagramma LL-HCO3.

Le acque di più bassa salinità sono quelle del tipo del torrente Pavone a San Dalmazio (AA1) e a Castelnuovo (AA1-bis) (salinità di poco inferiore a 0.015 meq/l e i campioni). Seguono poi i campioni del fiume Cecina sul ponte per Anqua (AC0), il Cecina a Berignone ed il Torrente Possera .

L'allineamento visto sul grafico LL non è riprodotto quando si tiene conto della salinità. Questo è particolarmente evidente per le acque del tipo Ca-Mg-HCO3 ed in particolare per i campioni AA7, AC3 ed AA8 che sono più ricchi in magnesio ed hanno una salinità elevata. Anche il campione AC4bis si differenzia dal gruppo di bassa salinità.

Anche le acque classificate come Ca-Mg-HCO3-SO4 si differenziano notevolmente per la loro salinità e posizione sul grafico. In particolare i due campioni di minore salinità (0.020 eq/l) sono AC1 ed AA2, mentre AC5, AC7, AL8 ed AC6 hanno salinità più elevate comprese tra 0.025 e 0.027 eq/l. Anche le acque miste sono divise sulla base della loro salinità in gruppi ben distinti: al gruppo di minore salinità appartengono le acque miste con prevalenza di Mg sul Calcio, mentre al gruppo di più alta salinità appartengono le acque miste più ricche in calcio.

La tabella A8 riassume la classificazione proposta.



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

56100 PISA Via V. Veneto, 27

Tab. A8. Tabella riassuntiva della classificazione proposta

| Codice | Località | Salinità | CaHCO3 | MgHCO3 | Ca-Mg-HCO3 | Na-Cl | Ca-SO4 | Ca-Mg-SO4 | Ca-HCO3-SO4 | Mg-HCO3-SO4 | Cl-SO4-Ca-Mg | Cl-SO4-Na | Cl-HCO3-Na-Mg | Miste Ca | Miste -Mg |
|---------|-------------------------|----------|--------|--------|------------|-------|--------|-----------|-------------|-------------|--------------|-----------|---------------|----------|-----------|
| AA1bis | T.Pavone Castelnuovo | 0.013 | X | | | | | | | | | | | | |
| AA1 | T.Pavone S.Dalmazio | 0.014 | X | | | | | | | | | | | | |
| AC0 | Cecina P. per Anqua | 0.017 | X | | | | | | | | | | | | |
| AC2 | F.Cecina Berignone | 0.017 | X | | | | | | | | | | | | |
| AA2bis | Possera Larderello | 0.017 | X | | | | | | | | | | | | |
| AA2tris | T.Possera S.Dalmazio | 0.020 | X | | | | | | | | | | | | |
| AC4bis | F.Cecina P.Montegem | 0.021 | X | | | | | | | | | | | | |
| AA7 | T. Trossa | 0.026 | | X | | | | | | | | | | | |
| AA8 | Torrente La Sterza | 0.023 | | | X | | | | | | | | | | |
| AC3 | F.Cecina Ponte di Ferro | 0.028 | | | X | | | | | | | | | | |
| AC1 | F.Cecina Monteguidi | 0.019 | | | | | | | X | | | | | | |
| AA2 | Possera conf.Cecina | 0.021 | | | | | | | X | | | | | | |
| AC5 | F.Cecina Ponteginori | 0.025 | | | | | | | X | | | | | | |
| AC7 | F.Cecina S.Martino | 0.025 | | | | | | | X | | | | | | |
| AL5 | Lago Canottieri A | 0.029 | | | | X | | | | | | | | | |
| AA5 | T.Botrogrande | 0.077 | | | | X | | | | | | | | | |
| AA3 | B.S.Marta alto | 0.045 | | | | | | X | | | | | | | |
| AA4 | B.S.Marta conf.Cecina | 0.062 | | | | | | | | | | X | | | |
| AA6 | Torrente Cortolla | 0.026 | | | | | X | | | | | | | | |
| AC8bis | F.Cecina-Steccaia | 0.030 | | | | | | | | | | | | X | |
| AL7 | Fosso Gorile alto | 0.030 | | | | | | | | | | | | X | |
| AC8 | F.Cecina-Steccaia | 0.030 | | | | | | | | | | | | X | |
| AL9 | Fosso Gorile medio | 0.031 | | | | | | | | | | | | X | |
| AL10 | Fosso Gorile basso | 0.030 | | | | | | | | | | | | X | |
| AC9 | F.Cecina-Aurelia | 0.031 | | | | | | | | | | | | X | |
| SL11aq | Invaso Magona B | 0.019 | | | | | | | | | | | | | X |
| SL4aq | Invaso Magona A | 0.023 | | | | | | | | | | | | | X |
| AL6 | Lago Canottieri B | 0.028 | | | | | | | | | | | | | X |
| SL12aq | Invaso Magona B | 0.026 | | | | | | | | | X | | | | |
| AQ3 | Invaso Magona B | 0.027 | | | | | | | | | X | | | | |
| SL5aq | Invaso Magona A | 0.026 | | | | | | | | | | | X | | |
| SL6aq | Invaso Magona A | 0.028 | | | | | | | | | | | X | | |
| A7 | Invaso Magona A | 0.029 | | | | | | | | | | | X | | |
| AL8 | Lago Nencini nuovo | 0.025 | | | | | | | | X | | | | | |
| AC6 | F.Cecina P.Monterufoli | 0.030 | | | | | | | | X | | | | | |



Anche il dendrogramma classificativo (Fig. 33) costruito sulla distanza tra campioni conferma, pur con qualche eccezione i raggruppamenti che provengono dalla classificazione tradizionale delle acque.

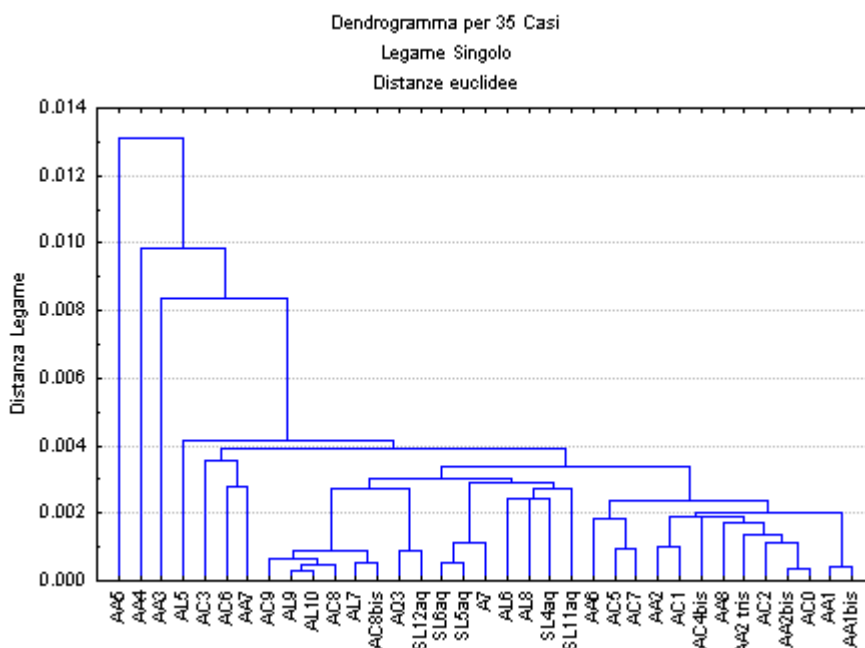


Fig. 33. Dendrogramma dei campioni

Come si vede, prendendo una distanza di legame inferiore a 0.02, si hanno i seguenti raggruppamenti:

- [AA1bis-AA1]-[AC0-AA2bis]-AC2-AA2tris-AA8-AC4bis. Questo è fondamentalmente il gruppo delle acque bicarbonato-calciche o bicarbonato alcalino-terroso di bassa salinità. Il campione AC3 (Fiume Cecina Ponte di ferro) pur essendo, come il torrente Sterza, un'acqua bicarbonato alcalino-terrosa non appartiene a questo gruppo e viene messa più in relazione con acque come AA7 (T. Trossa) e F. Cecina a Ponte per Monterufoli ricche in Mg e di maggiore salinità.
- AA2-AC1 sono acque tipo Ca-HCO₃-SO₄ che vengono distinte da AC5 ed AC7 principalmente per la loro minore salinità.
- Il campione AA6, T.Cortolla, acqua tipo CaSO₄, viene collegata ad AC5 ed AC7, tutti campioni posti su affluenti in destra orografica.

Altro importante raggruppamento è dato da AC8bis-AL7-AC8-AL10-AL9-AC9. Sono tutte acque del tipo misto-calcio con salinità tra loro molto vicina. Le acque che presentano le maggiori differenze, più lontane, sono AA5 (T.Botrogrande), AA4 (B.S.Marta alla confluenza F.Cecina), AA3 (B.S.Marta alto) e AL5 (Lago Canottieri A). La variabilità di salinità e chimismo sono il riflesso dei differenti apporti, naturali ed antropici, che determinano la chimica del fiume Cecina e saranno oggetto di discussione nel capitolo finale di questa relazione.

I metalli nelle acque



In tabella A9 sono riportate le statistiche descrittive delle varie sostanze analizzate nelle acque raccolte. La tabella riporta i valori medi, la mediana, il massimo ed il minimo, la deviazione standard e l'errore standard sulla media dei valori di concentrazione misurati sulle acque del fiume Cecina, sui suoi affluenti e sulle acque degli invasi oggetto di studio.

I valori presentano tutti una notevole variabilità, ad eccezione di quelli del Pb e del Cd sempre al di sotto del limite di detezione.

Tab. A9. statistiche delle varie sostanze presenti nell'acqua

| Variabile | Statistiche Descrittive (acqueperstat_tutto_finale) | | | | | | | | | |
|-----------|---|----------|----------|----------|----------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|----------|
| | N Validi | Media | Mediana | Minimo | Massimo | Inferiore Quartile | Superiore Quartile | Percentile 3.000000 | Percentile 97.000000 | Dev.Std. |
| Zn | 35 | 5.6600 | 5.0000 | 2.50000 | 15.000 | 2.5000 | 5.0000 | 2.50000 | 15.000 | 3.5743 |
| Cd | 35 | 0.2371 | 0.2500 | 0.10000 | 0.250 | 0.2500 | 0.2500 | 0.10000 | 0.250 | 0.0426 |
| Pb | 35 | 0.5000 | 0.5000 | 0.50000 | 0.500 | 0.5000 | 0.5000 | 0.50000 | 0.500 | 0.0000 |
| Cu | 35 | 1.3857 | 0.5000 | 0.50000 | 8.300 | 0.5000 | 2.0000 | 0.50000 | 3.800 | 1.5096 |
| Ni | 35 | 7.5914 | 8.2000 | 0.50000 | 22.000 | 3.0000 | 11.0000 | 1.20000 | 17.000 | 5.0174 |
| Cr tot | 35 | 3.0800 | 2.7000 | 0.50000 | 7.300 | 1.7000 | 4.4000 | 0.50000 | 6.400 | 1.7766 |
| As | 35 | 6.0829 | 4.8000 | 0.50000 | 30.000 | 1.0000 | 8.2000 | 0.50000 | 28.600 | 7.0090 |
| B | 28 | 646.9500 | 443.0000 | 76.00000 | 2354.000 | 297.0000 | 867.0000 | 76.00000 | 2354.000 | 562.7033 |
| Hg | 35 | 0.1029 | 0.0500 | 0.05000 | 1.900 | 0.0500 | 0.0500 | 0.05000 | 0.050 | 0.3127 |
| Mn | 35 | 6.5143 | 5.0000 | 5.00000 | 35.000 | 5.0000 | 5.0000 | 5.00000 | 20.000 | 5.7105 |
| Fe | 35 | 16.8114 | 8.5000 | 8.50000 | 74.000 | 8.5000 | 23.0000 | 8.50000 | 63.000 | 16.6435 |

Dalle distribuzioni di frequenza e dagli istogrammi possiamo riconoscere una serie di campioni che risultano avere valori anomali dei vari metalli considerati. L'elenco è riportato in tabella A10

Tab. A10. Anomalie riscontrate sulla base delle distribuzioni dei valori

| Sostanza | Località | Valore μgL^{-1} |
|----------|---------------------------------------|----------------------------|
| Zn | Fosso Gorile Basso (AL10) | 13 |
| | Possera-Larderello (AA2bis) | 13 |
| | Fiume Cecina Monterufoli (AC6) | 13 |
| | Fiume Cecina S.Martino (AC7) | 15 |
| | Fiume Cecina Steccaia (AC8) | 15 |
| Cu | Torrente Botrogrande (AA5) | 8.3 |
| Ni | T.Trossa (AA7) | 17 |
| | F.Cecina San Martino (AC7) | 22 |
| Cr | Possera Sandalmazio (AA2tris) | 6.3 |
| | F.Cecina Ponte di ferro (AC3) | 6.4 |
| | Botro S.Marta confluenza Cecina (AA4) | 7.3 |
| As | Possera Larderello (AA2bis) | 19 |
| | Possera san Dalmazio (AA2tris) | 29 |
| | Possera Confluenza Cecina (AA2) | 30 |
| B | Possera Confluenza Cecina (AA2) | 1828 |
| | Possera Larderello (AA2bis) | 1998 |
| | Possera San Dalmazio (AA2tris) | 2354 |
| Mn | Possera Larderello (AA2bis) | 13 |
| | Fiume Cecina Ponte Montemag (AC4bis) | 20 |



| | | |
|----|---------------------------------------|------|
| | Botro S.Marta alto (AA3) | 35 |
| Fe | Fosso gorile medio (AL9) | 23 |
| | Fosso gorile basso (AL10) | 27 |
| | Possera San Dalmazio (AA2tris) | 28.4 |
| | Invaso MagonaB (AQ3) | 32 |
| | Invaso Magona A (SL5AQ) | 35 |
| | Fiume Cecina Ponte Montemag. (AC4bis) | 37 |
| | Botro S.Marta confluenza Cecina (AA4) | 48 |
| | Botro S.Marta Alto (AA3) | 63 |
| | Possera Larderello (AA2bis) | 74 |
| Hg | Invaso Magona B (SL12aq) | 1.9 |

Il mercurio risulta sempre inferiore al limite di detezione ad esclusione del campione SL12aq, campione preso sul fondo dell'invaso. Da notare che il campione presente in superficie non ha un valore di mercurio anomalo. E' interessante osservare inoltre che tutti i campioni del Possera sono anomali in As e B. Tutti i campioni anomali in Mn sono anche anomali in Ferro, mentre il viceversa non è vero.

In tabella A11 è riportata la matrice di correlazione tra le diverse sostanze; avendo incluso anche la specie NH3 il numero di campioni considerati è di 28 anziché di 35. Sono stati esclusi Pb e Hg .

Tab. A11. Matrice di correlazione

Correlazioni (acqueperstat_tutto_finale)
 Corr. marcate significative al livello p < .05000
 N=28 (Eliminaz. casewise dati mancanti)

| Variabile | pH | Zn | Cd | Cu | Ni | Cr tot | As | B | Mn | Fe | NO3 | NH4 | HCO3 | Cl | SO4 | Na | K | Ca | Mg |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| pH | 1.00 | 0.05 | 0.06 | -0.07 | 0.12 | -0.39 | -0.33 | -0.44 | -0.01 | -0.14 | -0.25 | -0.07 | -0.16 | 0.10 | 0.03 | 0.10 | 0.02 | -0.20 | 0.15 |
| Zn | 0.05 | 1.00 | 0.17 | 0.33 | 0.39 | -0.09 | 0.15 | 0.22 | -0.12 | 0.14 | -0.10 | -0.23 | 0.11 | -0.06 | -0.10 | -0.06 | 0.02 | -0.10 | 0.03 |
| Cd | 0.06 | 0.17 | 1.00 | 0.24 | -0.06 | -0.04 | 0.17 | 0.11 | -0.73 | -0.64 | -0.74 | -0.79 | 0.03 | -0.27 | -0.51 | -0.27 | -0.63 | -0.32 | -0.07 |
| Cu | -0.07 | 0.33 | 0.24 | 1.00 | 0.23 | 0.17 | 0.03 | 0.13 | -0.16 | -0.08 | -0.08 | -0.20 | -0.53 | 0.55 | 0.39 | 0.55 | -0.06 | 0.54 | 0.02 |
| Ni | 0.12 | 0.39 | -0.06 | 0.23 | 1.00 | -0.09 | -0.12 | -0.07 | -0.04 | -0.03 | 0.15 | -0.05 | 0.11 | -0.04 | 0.19 | -0.04 | 0.18 | 0.10 | 0.26 |
| Cr tot | -0.39 | -0.09 | -0.04 | 0.17 | -0.09 | 1.00 | -0.16 | -0.09 | -0.30 | -0.11 | 0.13 | -0.00 | 0.02 | 0.20 | 0.16 | 0.20 | 0.24 | 0.27 | 0.08 |
| As | -0.33 | 0.15 | 0.17 | 0.03 | -0.12 | -0.16 | 1.00 | 0.90 | -0.09 | 0.20 | -0.02 | -0.19 | 0.15 | -0.19 | -0.23 | -0.19 | -0.11 | -0.09 | -0.13 |
| B | -0.44 | 0.22 | 0.11 | 0.13 | -0.07 | -0.09 | 0.90 | 1.00 | -0.02 | 0.39 | 0.14 | -0.12 | 0.06 | -0.11 | -0.06 | -0.11 | -0.00 | 0.16 | -0.19 |
| Mn | -0.01 | -0.12 | -0.73 | -0.16 | -0.04 | -0.30 | -0.09 | -0.02 | 1.00 | 0.70 | 0.68 | 0.84 | -0.02 | 0.04 | 0.33 | 0.04 | 0.06 | 0.21 | -0.02 |
| Fe | -0.14 | 0.14 | -0.64 | -0.08 | -0.03 | -0.11 | 0.20 | 0.39 | 0.70 | 1.00 | 0.59 | 0.62 | 0.01 | 0.12 | 0.31 | 0.12 | 0.35 | 0.31 | -0.10 |
| NO3 | -0.25 | -0.10 | -0.74 | -0.08 | 0.15 | 0.13 | -0.02 | 0.14 | 0.68 | 0.59 | 1.00 | 0.80 | 0.05 | 0.19 | 0.56 | 0.19 | 0.47 | 0.52 | 0.08 |
| NH4 | -0.07 | -0.23 | -0.79 | -0.20 | -0.05 | -0.00 | -0.19 | -0.12 | 0.84 | 0.62 | 0.80 | 1.00 | -0.05 | 0.26 | 0.60 | 0.26 | 0.37 | 0.36 | 0.14 |
| Alca_usata | -0.16 | 0.11 | 0.03 | -0.53 | 0.11 | 0.02 | 0.15 | 0.06 | -0.02 | 0.01 | 0.05 | -0.05 | 1.00 | -0.58 | -0.46 | -0.58 | -0.13 | -0.59 | 0.35 |
| Cl_usato | 0.10 | -0.06 | -0.27 | 0.55 | -0.04 | 0.20 | -0.19 | -0.11 | 0.04 | 0.12 | 0.19 | 0.26 | -0.58 | 1.00 | 0.78 | 1.00 | 0.57 | 0.58 | 0.33 |
| SO4_usato | 0.03 | -0.10 | -0.51 | 0.39 | 0.19 | 0.16 | -0.23 | -0.06 | 0.33 | 0.31 | 0.56 | 0.60 | -0.46 | 0.78 | 1.00 | 0.78 | 0.62 | 0.73 | 0.39 |
| Na_usato | 0.10 | -0.06 | -0.27 | 0.55 | -0.04 | 0.20 | -0.19 | -0.11 | 0.04 | 0.12 | 0.19 | 0.26 | -0.58 | 1.00 | 0.78 | 1.00 | 0.57 | 0.58 | 0.33 |
| K_usato | 0.02 | 0.02 | -0.63 | -0.06 | 0.18 | 0.24 | -0.11 | -0.00 | 0.06 | 0.35 | 0.47 | 0.37 | -0.13 | 0.57 | 0.62 | 0.57 | 1.00 | 0.42 | 0.22 |
| Ca_usato | -0.20 | -0.10 | -0.32 | 0.54 | 0.10 | 0.27 | -0.09 | 0.16 | 0.21 | 0.31 | 0.52 | 0.36 | -0.59 | 0.58 | 0.73 | 0.58 | 0.42 | 1.00 | -0.24 |
| Mg_usato | 0.15 | 0.03 | -0.07 | 0.02 | 0.26 | 0.08 | -0.13 | -0.19 | -0.02 | -0.10 | 0.08 | 0.14 | 0.35 | 0.33 | 0.39 | 0.33 | 0.22 | -0.24 | 1.00 |

Alcune delle correlazioni risultano elevate per la particolare distribuzione dei punti nei piani bivariati. E' il caso delle correlazioni che coinvolgono il Cd. Infatti nella maggior parte dei casi il contenuto di cadmio nelle acque è costante ed uguale a 0.25 microgrammi/litro.

Anche le altre correlazioni tra i metalli risentono in qualche modo della distribuzione dei valori. Tuttavia, pur con queste limitazioni i raggruppamenti tra variabili possono dare indicazioni interessanti. In figura 34 è riportato il dendrogramma costruito utilizzando i valori di 1-r di Pearson.



Dendrogramma per 18 Variabili
Legame Singolo
1-r di Pearson

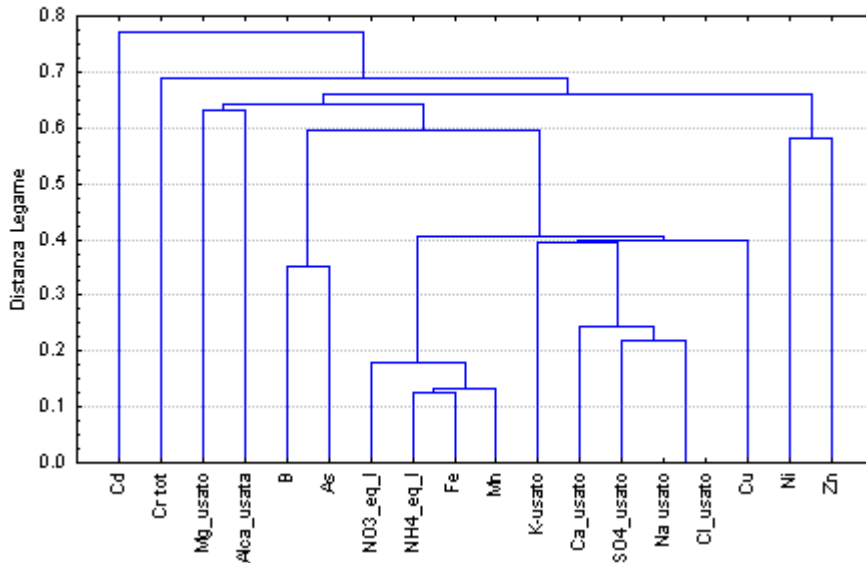


Fig. 34. Dendrogramma costruito utilizzando le variabili analizzate

Come si vede a distanza di legame inferiore a 0.1 sta solo l'associazione Na-Cl e B-As, a distanze di 0.2 stanno le variabili Mn-NH3. Si individua abbastanza bene il gruppo di variabili che misurano l'ambiente redox: Mn-NH3-NO3 e Fe. Le altre associazioni sono molto deboli. E' interessante il fatto che il magnesio e l'alcalinità non siano raggruppati con Cl, Na, SO4, Ca e K. L'analisi è stata fatta sul set di campioni che include il Possera, con alti valori di B ed As. Eliminando tali campioni il risultato sostanzialmente non cambia (Fig.35), anche se la distanza di legame tra B ed As aumenta.

Dendrogramma per 18 Variabili
Legame Singolo
1-r di Pearson

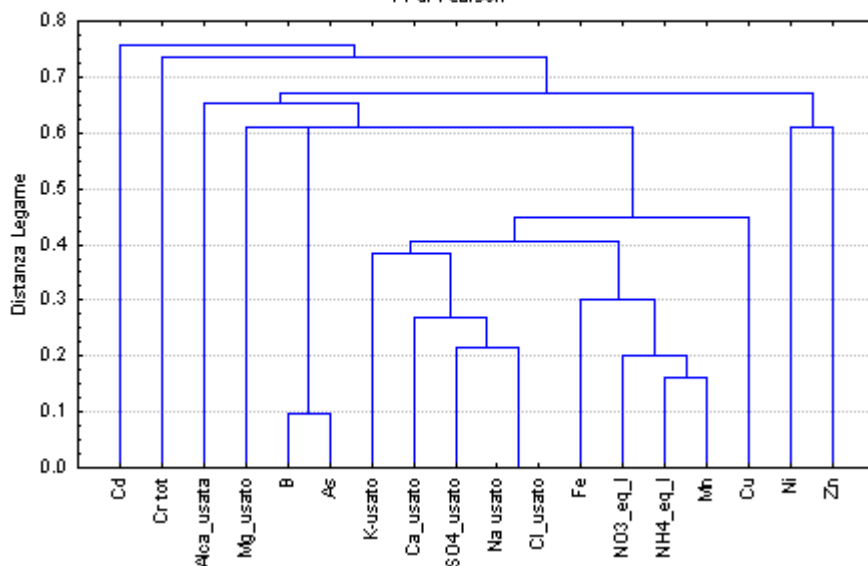


Fig 35. Dendrogramma ottenuto eliminando i campioni del Possera.



In entrambi i casi i metalli in tracce non entrano a far parte di nessun raggruppamento comprendente le variabili chimiche che caratterizzano il tipo idrogeochimico dell'acqua. Ciò significa che la variabilità dei contenuti delle specie in tracce non è semplicemente interpretabile in termini di variabilità del chimismo delle acque. Del resto, come già accennato, la matrice di correlazione presenta valori del coefficiente R elevati. Tali valori non rappresentano tuttavia reali correlazioni, ma dipendono in larga parte dalla presenza di Outlier che condizionano la forma della matrice. Per questo motivo non sono stati sviluppati modelli chimici di regressione multipla per spiegare la variabilità dei valori delle concentrazioni dei metalli nelle acque. Ciò ha tuttavia un significato ben preciso: la concentrazione delle specie disciolte dipende in ultima analisi non già dal tipo chimico, ma principalmente dalle condizioni redox, non determinate e comunque difficilmente misurabili in sistemi in disequilibrio come possono essere i corsi d'acqua superficiali dove convivono o possono convivere varie coppie redox.

Un ragionamento a parte merita l'As. In figura 36 è riportato il diagramma bivariato As-Cl. La presenza dei campioni del Possera da un lato e di quelli del Botro S.Marta e del Botrogrande dall'altro determinano di fatto il valore del coefficiente di correlazione che risulta non significativo (-0.19). E' opportuno notare che eliminando i campioni del Possera, del Botro S.Marta e del torrente Botrogrande la correlazione tra As e Cl diviene significativa (R=0.51). La correlazione As-Cl implicherebbe la presenza di acque ricche in ioni Cl, ma diverse da quelle già indicate, che diluendosi con acque povere in As e Cl danno luogo all'allineamento evidenziato.

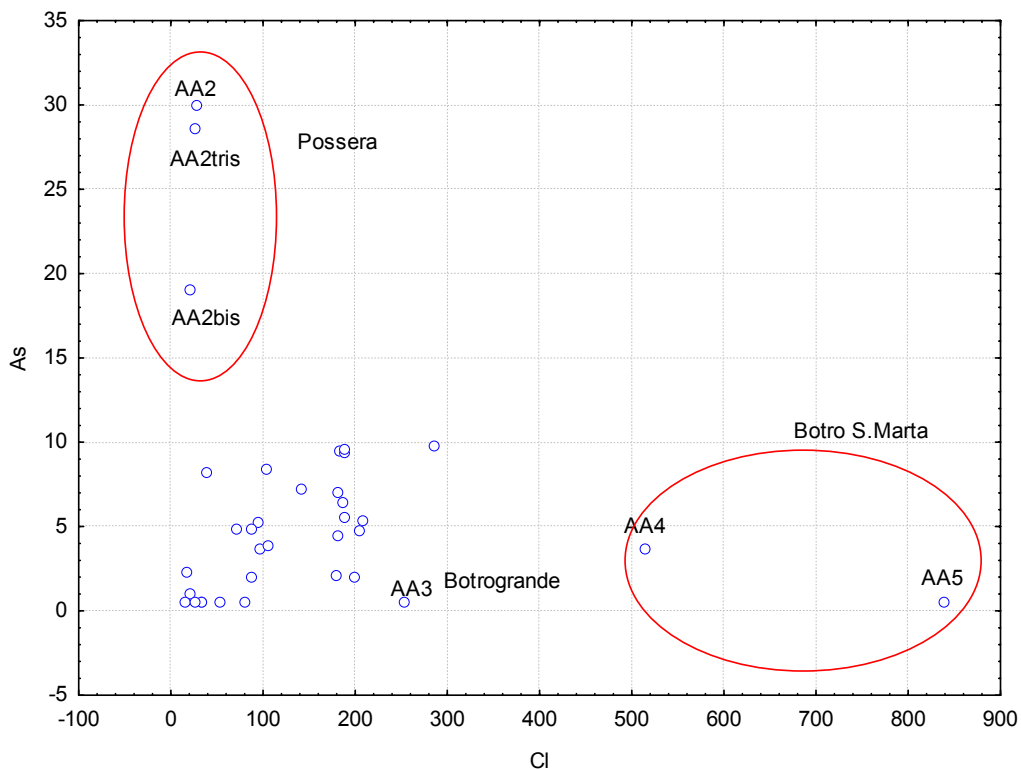


Fig 36 - Diagramma bivariato As-Cl



La mancanza di dati riguardanti le sorgenti e le acque sotterranee non consente di validare una tale ipotesi. Si può pensare anche ad un altro modello. I campioni stanno tutti all'interno di un triangolo composizionale i cui vertici sono rappresentati da acque corrispondenti ai valori del Possera, ad elevato contenuto di As e bassissimo contenuto di ioni Cl, dalle acque del Botro S.Marta e del Botrogrande, ad elevato contenuto di Cl ma ridotto contenuto di As e ad un'acqua a basso contenuto di Cl ed As che rappresenta probabilmente le acque piovane. I campioni che stanno all'interno di questo triangolo composizionale possono essere quindi il risultato del mescolamento di tali acque. Occorre ricordare inoltre che il campionamento del Cecina è stato fatto in tempi diversi e quindi la dispersione sul piano potrebbe essere in parte dovuta alle variazioni di portata. E' comunque certo che esistono almeno due sorgenti caratterizzate da un diverso rapporto As/Cl e che le maggiori anomalie si riscontrano nell'area che risente e ha risentito della presenza di attività idrotermale legata al campo geotermico di Larderello.

Il Total Organic Carbon (TOC)

Il contenuto di carbonio organico nelle acque dipende ovviamente da molti fattori che possono essere anche di origine antropica. Immissioni di scarichi fognari, attività agricole di vario tipo aumentano sicuramente il contenuto di carbonio organico nelle acque. Il TOC tuttavia è tanto più elevato quanto maggiore è l'attività biologica del fiume. Il contenuto di TOC varia nel tempo e nello spazio ad opera degli organismi che utilizzano il carbonio organico trasformandolo in vario modo. In figura 37 è riportata la distribuzione dei valori di TOC.

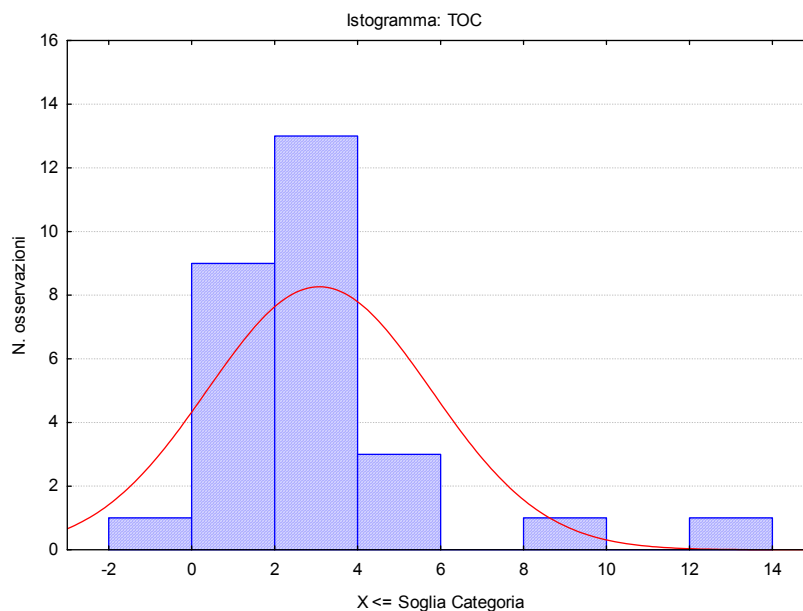


Fig 37. Distribuzione dei valori di TOC (Total Organic Carbon).

Si osserva immediatamente l'esistenza di due dati sicuramente anomali corrispondenti ai campioni SL6aq (Invaso Magona A) e AL5 (lago Canottieri A). A questi alti valori di TOC non corrispondono anomalie particolari di metalli pesanti nelle acque. Il TOC in generale non presenta correlazioni significative



con nessun'altra specie chimica disciolta, ad eccezione dei nitrati; in questo caso il coefficiente di correlazione, negativo, è -0.58. Come mostrato dalla figura 38 la correlazione negativa è dovuta solamente alla presenza di tre campioni (SL6aq, AL5 e AL8) che hanno elevati valori di TOC e contenuto di Nitrati quasi nullo, fatto questo che può indicare anche la presenza di condizioni particolarmente riducenti. Se si escludono gli invasi, i campioni con contenuto anomalo di TOC si ritrovano principalmente lungo gli affluenti del corso medio del Cecina che probabilmente ricevono scarichi fognari, puntuali e diffusi e risentono di apporti dovuti alla presenza di attività agricole.

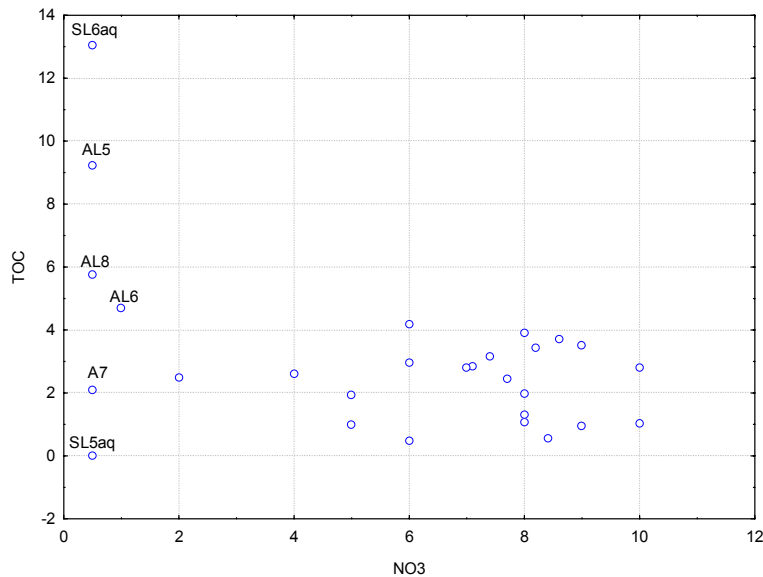


Fig 38. Correlazioni tra nitrati e TOC

Se si escludono i campioni degli invasi si osserva inoltre una correlazione significativa tra TOC e Ni (R=0.51) come evidenziato anche dal grafico di figura 39.

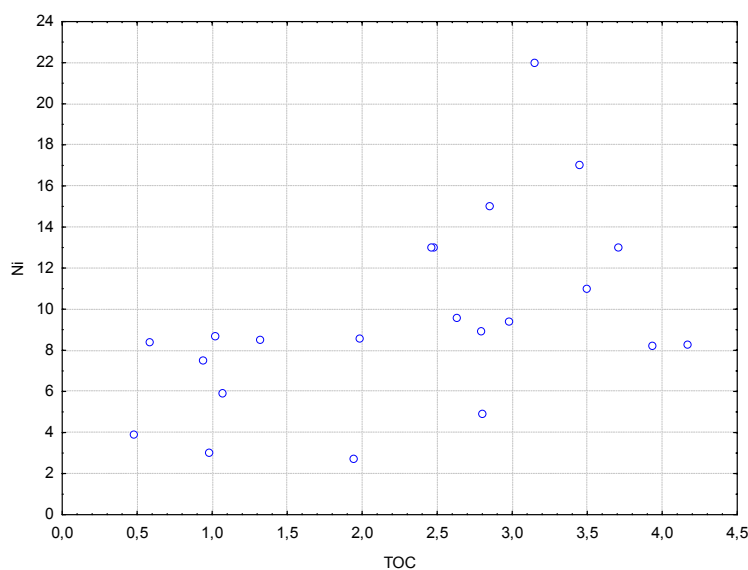


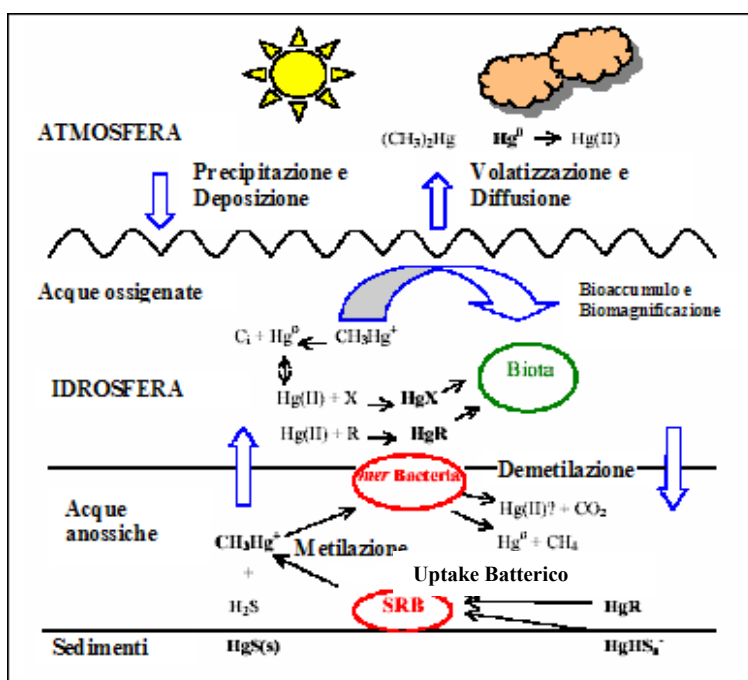
Fig 39. Correlazioni tra nitrati e Nichel



Il motivo di tale correlazione non è al momento spiegabile, salvo che non si pensi alla formazione di complessi organometallici che interessano in modo particolare il Ni o viceversa alla presenza di immissioni di acque ricche di Ni e di organici.

Speciazione del mercurio nelle acque

In natura possono coesistere diverse specie chimiche del mercurio in diversi stati chimici e fisici (i.e. solido, liquido e gassoso; disciolto, elementare e complessato/adsorbito). E' possibile individuare tre principali categorie: a) specie volatili (i.e. Hg^0 e $(CH_3)_2Hg^0$); b) specie reattive (i.e. Hg^{+2} , $HgCl_2^0$; etc.); c) specie non-reattive (i.e. CH_3Hg^+ , $HgS(p)$, etc.). In fig.40 ed in Tabella B1 sono illustrate le principali trasformazioni a cui è sottoposto il mercurio durante il ciclo biogeochimico.



$HgHS_n^-$ = complessi zolfo-mercurici
 HgR = Complessanti organici (i.e. acidi umici e fulvici,...)
 HgX = Ligandi Inorganici

Fig. 40. Ciclo Biogeochimico del Mercurio (Morel et al., 1998 mod).

Tabella B1 Trasformazioni che interessano il mercurio durante il suo ciclo biogeochimico (Barkay et al., 2003)

| Processo | Tipo | Meccanismo |
|--------------------|---------------------|--|
| Hg(II) Metilazione | Biotico Abiotico | Trasferimento enzimatico del metile da parte dei batteri zolfo-riduttori. Metilazione attraverso composti organici e organo stannici. |
| Demetilazione | Biotico Abiotico | Demetilazione riduttiva da parte di mer AB a dare CH_4 e Hg_0 ; Demetilazione ossidativa attraverso processi batterici a dare CO_2 e specie del Hg non ben caratterizzate; Fotodegradazione a 200-400 nm |
| Hg(II) riduzione | Biotico Abiotico | Riduttasi batterica e non ben definiti processi mediati dalle alghe Reazioni fotochimiche da parte di radicali liberi organici ed inorganici; Disproporzionamento a Hg(I) e Hg_0 |
| Hg $_0$ oxidation | Biotico Abiotico | Ossidazione ad opera di idroperossidasi in batteri, piante ed animali Fotoossidazione attraverso vari agenti ossidanti e radicali liberi e possibile ossidazione al buio |



Le condizioni di Eh e pH definiscono la mobilità del Hg nell'ambiente. Hg(0) e Hg(I) sono scarsamente solubili, mentre la solubilità del Hg(II) è relativamente elevata (5 g/l a 25°C). Hg(I) e Hg(II) formano rapidamente complessi inorganici, ma solo Hg(II) forma legami covalenti con il carbonio per MeHg, la forma più tossica dell'elemento.

La stabilità delle diverse specie chimiche in certe condizioni di Eh-pH dipende, anche, dalla natura e dalle quantità di altri ioni o gruppi, come agenti complessanti, che possono essere presenti in soluzione. Il diagramma di stabilità Eh-pH, comprendente sia le specie solubili che quelle indissociate (fig.41), permette di definire i campi di stabilità di Hg⁰, HgI e HgII ed individuare le principali forme chimiche. Tale grafico è stato costruito considerando valori di Hg= 2ppb, Cl = 4E-3 e SO₄=2.5E-3.

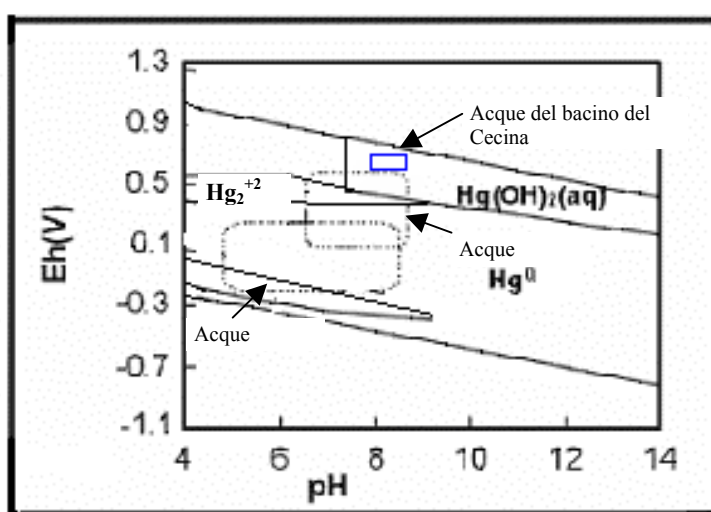


Fig. 41 - Diagramma di stabilità pH-Eh per le maggiori specie del mercurio

Nell'analizzare tale diagramma bisogna sempre considerare che i valori riportati sono quelli teorici in un sistema all'equilibrio termodinamico, anche se in ambiente naturale è comune ritrovare situazioni di non-equilibrio poiché le reazioni verso i composti più stabili possono essere molto lente (Baeyens et al., 1979). Inoltre si deve ricordare che l'influenza dei microorganismi nella speciazione del Hg non viene considerata in questi calcoli termodinamici.

Ambienti caratterizzati da potenziali di ossido-riduzione, o Eh, bassi favoriscono la riduzione di Hg(II) a Hg(I) e Hg(0), ma soprattutto influenza la speciazione del Hg mediante l'influenza sulla chimica dello zolfo. Inoltre, una diminuzione dell'Eh promuove l'attività dei batteri zolfo-riduttori, che sono tra i principali agenti metilanti (Gilmour et al. 1992, Pak and Bartha 1998). D'altra parte l'accumulo di solfuro riduce il tasso di metilazione perché il mercurio viene rimosso dalla soluzione per precipitare come cinabro e/o metacinabro, forme, rispettivamente, altamente insolubili e scarsamente solubili (Gilmour et al. 1992; Paquette and Helz 1997).



Nel caso dei campioni analizzati, a $8 < \text{pH} < 9$ e $\text{Hg} \sim 0.1 \mu\text{g/l}$, per valori di $E_h = -200 \text{ mV}$ risulta stabile la specie disciolta $\text{HgS}_{(\text{aq})}$, mentre il cinabro ha indice di saturazione negativo, che significa che non può precipitare. Anche diminuendo il pH non si creano le condizioni per la precipitazione di tale minerale che, invece, inizia solo portando la concentrazione del mercurio totale a valori di 0.1 ppm .

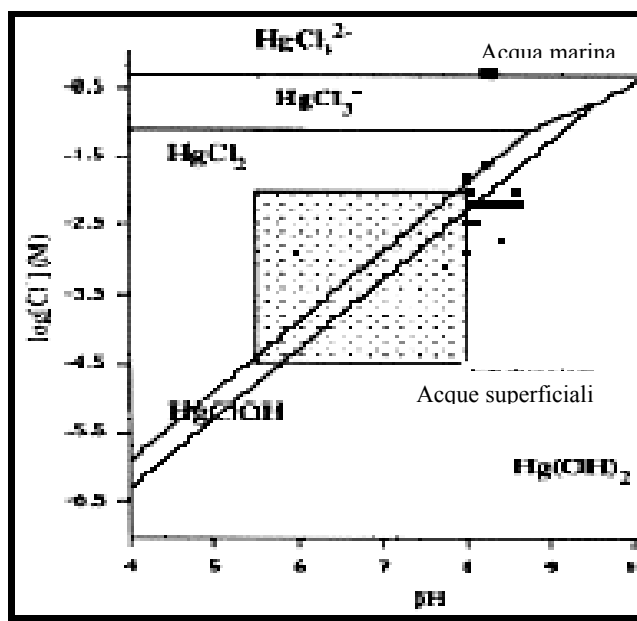


Fig.42 - Speciazione in acqua del HgII in funzione della concentrazione di Cloruro e del pH della soluzione. I quadratini neri rappresentano le condizioni per i campioni del bacino (tratto da Morel et al., 1998).

Se non si considera la complessazione con la materia organica, la speciazione dei composti acquosi del Hg in condizioni ossidanti ($E_h \sim 750 \text{ mV}$) è predominata dalla specie Hg(II), ossia gli idrossidi e dai complessi con il cloruro (fig.42). In particolare, per i campioni di acque prelevati lungo il fiume Cecina ed i suoi affluenti, nel lago Magona A e nei campioni superficiali del lago Magona B, dove l'ossigeno è a valori prossimi alla saturazione, per $\text{pH} < 7.5$ predomina $\text{Hg}(\text{OH})_2$ rispetto alla specie HgCl_2 .

Il campione AA3 si distingue per il valore di pH più basso che favorisce la stabilità della specie HgCl_2 , mentre per i campioni più salini con $\text{pH} \sim 8$ (AA5, AA4, AL5) predomina la specie HgClOH e quindi piccole variazioni di pH possono spostare l'equilibrio verso la specie HgCl_2 .

E' importante specificare che le specie del $\text{Hg}(\text{OH})_2$ e HgCl_2 sono quelle caratterizzate da maggiore mobilità e reattività (Gavis & Ferguson, 1972; Schuster, 1991) rispetto a Hg^0 , e quindi le condizioni in cui si trovano i campioni favoriscono la mobilità del Hg lungo il bacino. Di particolare interesse è il campione AA3 in cui predomina la specie HgCl_2 , ritenuta la forma chiave biodisponibile per alcune specie di batteri mercurio-metilatori (Morel and Hering, 1993; Morel et al., 1998; Ullrich et al., 2001; Barkay et al., 2003).



Infatti, studi di letteratura riportano che il mercurio entri negli organismi mediante un meccanismo di diffusione passiva dei complessi neutri (Gutknecht, 1981; Gilmour et al., 1992; Ullrich et al., 2001).

Quando è presente la materia organica, è favorita la formazione di complessi soprattutto con Hg(I). La fig.43 illustra l'effetto della presenza di composti organici sottoforma di acetato nella speciazione del Hg a pH=8 ed Eh=700, condizioni rappresentative delle acque campionate. La formazione di complessi organo-mercurici aumenta la mobilità del Hg in soluzione e ne favorisce, d'altra parte, adsorbimento sul particolato e/o sul sedimento. Questi complessi organo mercurici sono liposolubili. I campioni del Lago Magona B hanno un maggior contenuto di materia organica che favorisce la stabilità della specie Hg(I) rispetto a Hg(0), meno solubile. Quindi in tale ambiente il mercurio è presente in fase disciolta più mobile e reattiva. Inoltre il maggior contenuto di nutrienti favorisce l'attività batterica.

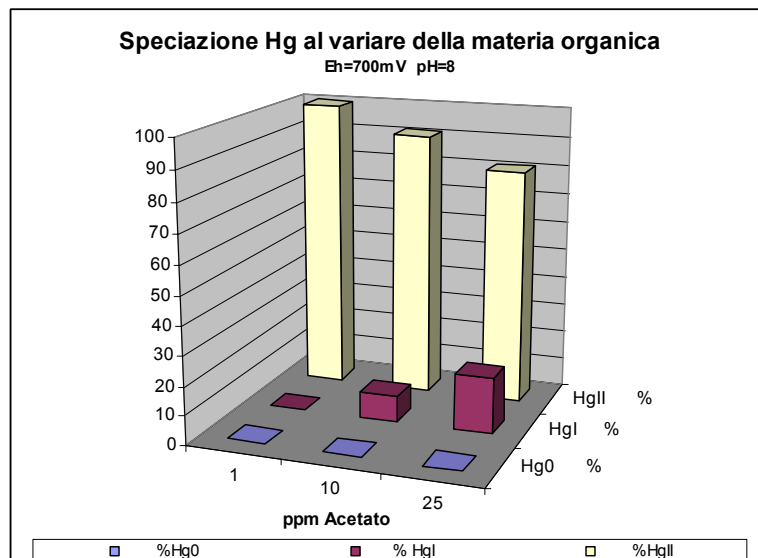


Fig. 43 - Percentuale di mercurio presente nei vari stati di ossidazione per concentrazioni crescenti di acetato a pH e Eh fissati

L'analisi della fig.43 sottolinea che, in presenza di materia organica, passando a condizioni meno ossidanti ($Eh < 400mV$) i composti più stabili sono quelli del Hg(I) e del Hg(0), che prevale da $-150 < Eh < 200$.

Condizioni più riducenti ($-400 < Eh < -150$), tipiche di acque e sedimenti anossici, favoriscono la stabilità dei complessi del Hg(II) con i solfuri. In tali condizioni viene prodotta la maggior quantità di metil mercurio. Infatti, lavori sperimentali hanno dimostrato che sia ceppi di batteri anaerobi ed aerobi sono in grado di metilare il Hg(II); ulteriori ricerche hanno individuato i batteri zolfo-riduttori come i maggiori responsabili della metilazione in sedimenti anossici (Barkay *et al.*, 2003).



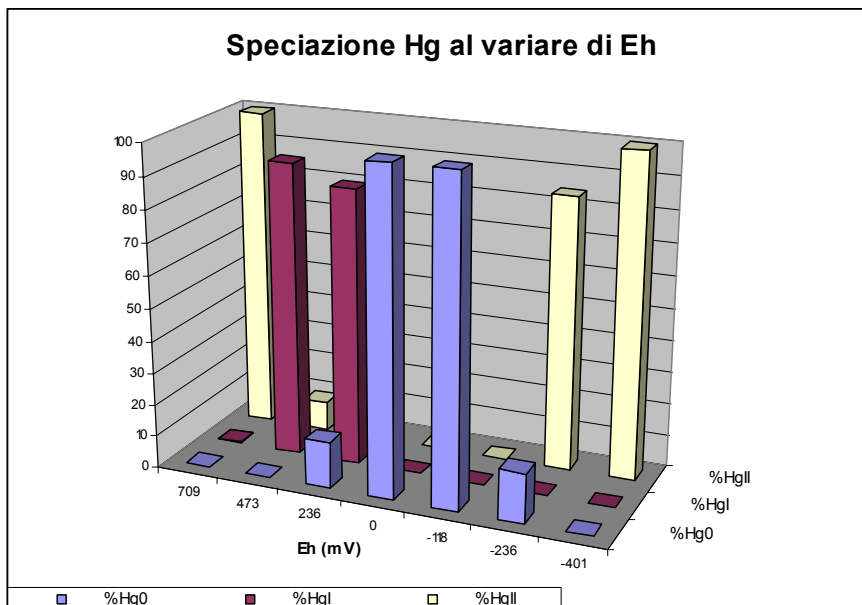


Fig. 44 - Ripartizione del mercurio totale nei tre stati di ossidazione al variare del potenziale di ossido riduzione.

A partire da valori di $Eh \sim -225$ inizia a predominare $Hg(CH_3)S^-$ ed i solfati predominano ancora sui solfuri. Tali condizioni sono quelle più favorevoli per il processo di metilazione da parte dei batteri solfo-riduttori, e quindi il metilmercurio formato può essere maggiore di quello predetto dal modello che considera solo le reazioni abiotiche.

Il lago Magona B rappresenta un ambiente ideale per la produzione di metilmercurio per la presenza di acque sul fondo anossiche. Il metilmercurio prodotto viene rapidamente assimilato dai microorganismi, per cui metilmercurio libero in acqua può essere molto basso e non rappresentativo delle quantità effettivamente prodotte. Nei tessuti dei pesci il 99% di Mercurio totale presente è sottoforma metilata.

E' stato osservato (Boening, 2000) che nei laghi con minori contenuti di Magnesio, Calcio, valori minori di alcalinità e pH il mercurio presente nei tessuti dei pesci è maggiore. Il lago Magona B presenta valori significativamente (95%) più bassi di alcalinità e nei pesci pescati in tale invaso è stato ritrovato il valore più elevato di mercurio totale.



CARATTERIZZAZIONE IDROGEOCHIMICA DEI SEDIMENTI

I sedimenti e trasporto solido.

Nelle tabelle 1, 2 e 3 sono riportate le medie, mediane ed altri parametri statistici delle sostanze analizzate sui sedimenti di alveo, la parte superiore e terminale delle carote e del trasporto solido.

| Variabile | Statistiche Descrittive (sedimentiperstat_v1_finale) | | | | | | | | |
|-----------|--|----------|------------------------|------------------------|----------|----------|----------|-----------|--------------------|
| | N Validi | Media | Confidenza -95.000% | Confidenza +95.000% | Mediana | Minimo | Massimo | Dev. Std. | Errore Standard |
| Zn | 26 | 82.3308 | 70.0359 | 94.6257 | 84.6500 | 32.60000 | 176.4000 | 30.43976 | 5.96973 |
| Cd | 26 | 0.1542 | 0.0723 | 0.2362 | 0.0500 | 0.05000 | 0.8000 | 0.20284 | 0.03978 |
| Pb | 26 | 24.2577 | 17.8044 | 30.7110 | 19.1500 | 11.00000 | 85.8000 | 15.97719 | 3.13338 |
| Cu | 26 | 39.0077 | 30.3500 | 47.6654 | 35.5000 | 15.20000 | 127.4000 | 21.43474 | 4.20370 |
| Ni | 26 | 151.5115 | 122.1879 | 180.8352 | 122.4000 | 29.20000 | 281.2000 | 72.59975 | 14.23798 |
| Cr tot | 26 | 112.2423 | 91.6827 | 132.8020 | 94.7500 | 19.20000 | 232.1000 | 50.90170 | 9.98265 |
| As | 26 | 27.7462 | 19.2463 | 36.2460 | 23.7000 | 0.10000 | 93.4000 | 21.04392 | 4.12705 |
| B | 26 | 69.3808 | 64.2008 | 74.5608 | 74.0000 | 34.40000 | 85.1000 | 12.82470 | 2.51513 |
| Hg | 26 | 0.4423 | 0.0951 | 0.7896 | 0.2000 | 0.05000 | 4.3000 | 0.85973 | 0.16861 |

Tab. C1. Sedimenti di alveo

| Variabile | Statistiche Descrittive (sedimentiperstat_v1_finale) | | | | | | | | |
|-----------|--|----------|------------------------|------------------------|----------|----------|----------|-----------|--------------------|
| | N Validi | Media | Confidenza -95.000% | Confidenza +95.000% | Mediana | Minimo | Massimo | Dev. Std. | Errore Standard |
| Zn | 10 | 87.5600 | 62.9239 | 112.1961 | 95.0000 | 43.90000 | 159.1000 | 34.43884 | 10.89052 |
| Cd | 10 | 0.0550 | 0.0437 | 0.0663 | 0.0500 | 0.05000 | 0.1000 | 0.01581 | 0.00500 |
| Pb | 10 | 20.0900 | 16.4142 | 23.7658 | 21.3000 | 11.00000 | 28.7000 | 5.13841 | 1.62491 |
| Cu | 10 | 35.6700 | 31.2308 | 40.1092 | 35.2500 | 27.00000 | 45.6000 | 6.20556 | 1.96237 |
| Ni | 10 | 165.4900 | 115.5462 | 215.4338 | 156.7500 | 88.90000 | 292.0000 | 69.81669 | 22.07798 |
| Cr tot | 10 | 153.3400 | 110.0838 | 196.5962 | 148.9500 | 70.40000 | 264.0000 | 60.46801 | 19.12166 |
| As | 10 | 5.9200 | 2.5960 | 9.2440 | 5.1500 | 1.90000 | 18.0000 | 4.64658 | 1.46938 |
| B | 10 | 54.6900 | 42.2716 | 67.1084 | 54.4500 | 29.20000 | 91.4000 | 17.35969 | 5.48962 |
| Hg | 10 | 0.4400 | -0.1034 | 0.9834 | 0.1000 | 0.05000 | 2.4000 | 0.75968 | 0.24023 |

Tab C2. Trasporto solido.

| Variabile | Statistiche Descrittive (sedimentiperstat_v1_finale) | | | | | | | | |
|-----------|--|----------|------------------------|------------------------|----------|----------|----------|-----------|--------------------|
| | N Validi | Media | Confidenza -95.000% | Confidenza +95.000% | Mediana | Minimo | Massimo | Dev. Std. | Errore Standard |
| Zn | 5 | 76.2000 | 67.1862 | 85.2138 | 77.0000 | 69.0000 | 87.0000 | 7.2595 | 3.24654 |
| Cd | 5 | 0.1400 | 0.0720 | 0.2080 | 0.1000 | 0.1000 | 0.2000 | 0.0548 | 0.02449 |
| Pb | 5 | 14.6000 | 13.9199 | 15.2801 | 15.0000 | 14.0000 | 15.0000 | 0.5477 | 0.24495 |
| Cu | 5 | 36.2000 | 31.9529 | 40.4471 | 36.0000 | 33.0000 | 41.0000 | 3.4205 | 1.52971 |
| Ni | 5 | 244.0000 | 112.2080 | 375.7920 | 241.0000 | 147.0000 | 411.0000 | 106.1414 | 47.46788 |
| Cr tot | 5 | 186.8000 | 96.7070 | 276.8930 | 180.0000 | 119.0000 | 303.0000 | 72.5583 | 32.44904 |
| As | 5 | 21.6800 | 0.4020 | 42.9580 | 14.7000 | 9.6000 | 51.9000 | 17.1367 | 7.66377 |
| B | 0 | | | | | | | | |
| Hg | 5 | 1.2600 | 0.0011 | 2.5189 | 1.6000 | 0.1000 | 2.6000 | 1.0139 | 0.45343 |

Tab. C3. Carote degli invasi Magona. Top



Le figure 45 a-h riassumono graficamente con la tecnica dei “Box-Whisker” le statistiche descrittive (Tukey, 1977)[Tukey, J. W. (1977). Exploratory data analysis. Reading, MA: Addison-Wesley.]. Su tali diagrammi è riportato il valore medio, l'errore standard (ES), cioè la deviazione standard del valore medio, e $1.96 \cdot ES$ che può essere considerato come l'intervallo di confidenza al 95% del valore medio. Quest'ultimo è riportato sotto forma di “Whisker”, cioè di segmento con sbarretta. Questo tipo di rappresentazione consente di effettuare con molta rapidità confronti tra le medie ed avere un'idea della variabilità dei valori ottenuti. A titolo di confronto si riportano, inoltre, nelle tabelle C4 e C5 i valori medi dei metalli analizzati in vari materiali naturali. (Holland and Turekian, 2004).

Tab. C4. Concentrazione media delle sostanze considerate in materiali diversi (concentrazioni in mg/kg)

| materiale | Pb | Zn | Cd | Cr | Cu | Ni | As | Hg |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|----|------|-----------|
| Sedimento di fiume | 23 | 78 | 0.6 | 85 | 32 | 32 | | |
| Sedimenti di lago recenti | 102 | 207 | 2.2 | 63 | 60 | 39 | | 0.025-0.4 |
| Materiale particolato | 68 | 250 | 1.2 | 100 | 100 | 90 | | |
| Sedimenti di estuario | 54 | 136 | 1.2 | 94 | 52 | 35 | 6.23 | |

Tab C5. Valore di concentrazione di mercurio in alcuni sedimenti lacustri . Tra parentesi i valori massimi.

| Lago | Concentrazione di mercurio nei sedimenti(fondo) |
|-------------------|---|
| Orly Res (Parigi) | 0.15 (0.18) |
| Winnipeg | 0.07 (0.23) |
| Lucerna | 0.1 (0.49) |
| Rietvlei Dam | 0.12 (0.52) |
| Lago Maggiore | 0.24 (20.1) |
| Vattern | 0.10(0.52) |
| Moste Dam | 0.50(17.7) |

Per i sedimenti di alveo mancano dati di riferimento per ciò che riguarda i contenuti di As, Hg e B. Le concentrazioni di Zn, Pb e Cu sono confrontabili con quelli di letteratura; il Cd è più basso, mentre Ni e Cr totale sono decisamente superiori.

I sedimenti dei laghetti che comprendono anche il top delle carote hanno valori medi di Zn, Cd, Pb e Cu molto più bassi di quelli riportati in letteratura; viceversa i valori di Ni e Cr totale sono decisamente più elevati.

Il valore di Hg rientra nell'intervallo di variazione riportato in tabella C4 ed è comunque un valore elevato, come si può vedere anche dal confronto con i dati riportati in tabella C5.

Sono state effettuate anche determinazioni delle sostanze considerate sull'argilla prelevata dal laghetto Canottieri (campione SL9), che può essere considerata rappresentativa del substrato presente anche nei laghetti della Magona e della zona limitrofa.

In tabella C6 sono riportati i risultati analitici



Tab. C6. Concentrazioni delle specie analizzate nell'argilla campionata e nelle carote e sedimenti dei laghetti. Concentrazioni espresse in mg/kg

| Codice | Luogo | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Crtot | As | B | Hg |
|--------|-------------------------|-----|------|----|----|-----|-------|------|----|------|
| SL10 | Lago Nencini A | 58 | 0.1 | 14 | 24 | 138 | 93 | 4.6 | 65 | 0.2 |
| SL11a | Invaso Magona B | 53 | 0.1 | 11 | 33 | 191 | 147 | 10.7 | | 0.5 |
| SL12a | Invaso Magona B | 59 | 0.1 | 11 | 31 | 171 | 134 | 9.6 | | 0.3 |
| SL4a | Invaso Magona A | 60 | 0.1 | 16 | 29 | 207 | 158 | 32.7 | | 0.2 |
| SL5a | Invaso Magona A | 108 | 0.2 | 17 | 53 | 185 | 144 | 15.3 | | 0.6 |
| SL6a | Invaso Magona A | 54 | 0.1 | 11 | 26 | 137 | 104 | 21.2 | | 1.6 |
| SL7 | Lago Canottieri A | 51 | 0.1 | 11 | 23 | 123 | 70 | 16 | 71 | 0.1 |
| SL8 | Lago Canottieri B | 47 | 0.1 | 13 | 21 | 160 | 112 | 13 | 62 | 0.05 |
| SL11b | Invaso Magona B | 78 | 0.1 | 15 | 38 | 263 | 198 | 9.6 | | 1.6 |
| SL12b | Invaso Magona B | 70 | 0.1 | 15 | 33 | 411 | 303 | 17.6 | | 0.1 |
| SL4b | Invaso Magona A | 69 | 0.2 | 14 | 33 | 158 | 134 | 51.9 | | 1.6 |
| SL5b | Invaso Magona A | 87 | 0.2 | 15 | 41 | 147 | 119 | 14.6 | | 0.4 |
| SL6b | Invaso Magona A | 77 | 0.1 | 14 | 36 | 241 | 180 | 14.7 | | 2.6 |
| SL9 | Lago Canottieri argilla | 54 | 0.05 | 14 | 22 | 283 | 296 | 3.8 | 71 | 0.05 |

Il campione SL9, in rosso, è rappresentativo delle argille dell'area considerata. Come si può osservare i sedimenti superficiali della Magona e dei laghetti limitrofi (in blu) risultano in media arricchiti in Cd, As e Hg, mentre i valori di Pb e Cu sono in media confrontabili. Viceversa Cr e Ni sono impoveriti rispetto al campione SL9. Se prendiamo in considerazione la parte terminale (bottom) delle carote raccolte nei laghetti della Magona le concentrazioni di Cr, Ni dell'invaso B della Magona sono confrontabili con quelle del campione SL9, mentre quelle dell'invaso A hanno contenuti inferiori di tali metalli. Il contenuto di Pb è identico nelle carote e nelle argille di riferimento per il substrato; Cd, As e Hg risultano invece più elevati, così come lo Zn.

La tabella 8 riassume le variazioni tra top e bottom delle carote. Il segno - significa che la concentrazione del bottom è maggiore di quella del top della carota.

Tab. 8. Variazioni di concentrazione tra Top e bottom della carota (TOP-BOTTOM)

| Sostanza | SL11 | SL12 | SL4 | SL5 | SL6 |
|----------|------|------|-----|-----|-----|
| Zn | - | - | - | + | - |
| Cd | 0 | 0 | - | 0 | 0 |
| Pb | - | - | + | + | - |
| Cu | - | - | - | + | - |
| Ni | - | - | + | + | - |
| Cr | - | - | + | + | - |
| As | + | - | - | + | + |
| Hg | - | + | - | + | - |

Nonostante il basso numero dei campioni non possiamo dire, sulla base del test dei segni, che vi sia una differenza sistematica significativa (livello di significato 5%) tra il bottom ed il top della carota. In particolare non possiamo dire che in modo sistematico il contenuto di Zn e Cu sia maggiore nel bottom della carota rispetto al top. Dobbiamo accettare un livello di significato del 25% per poter fare simili affermazioni.



Possiamo invece dire che solamente per la carota SL5 le concentrazioni dei metalli nella parte superiore, top, sono tutte sistematicamente più elevate di quelle del bottom.

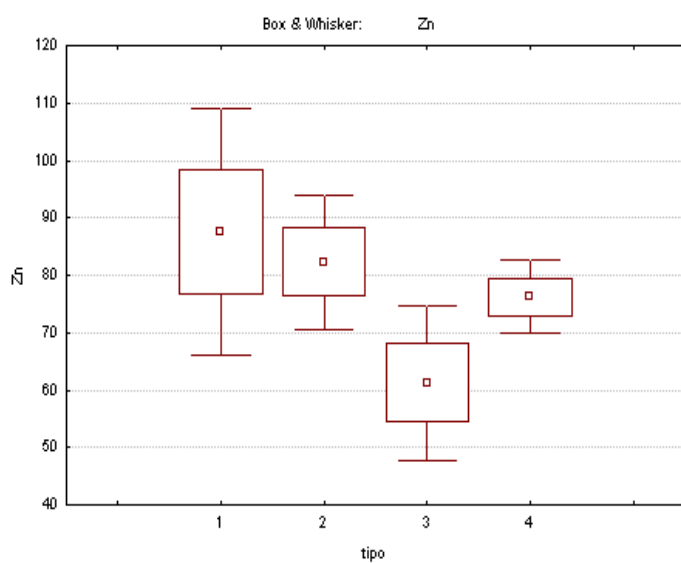


Fig. 45 (a). Box-whisker dello Zn segmentato sulla tipologia del campione. 1=trasportato; 2=sedimento di alveo; 3=sedimento dei laghetti o top carota, 4=bottom carote dei laghetti.

Media Media±ES Media±1.96*ES

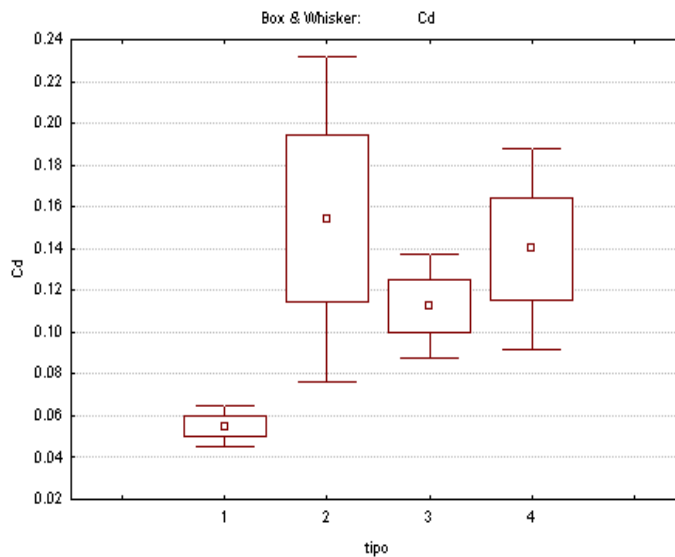


Fig. 45 (b). Box-whisker del Cd segmentato sulla tipologia del campione. 1=trasportato; 2=sedimento di alveo; 3=sedimento dei laghetti o top carota, 4=bottom carote dei laghetti.

Media Media±ES Media±1.96*ES



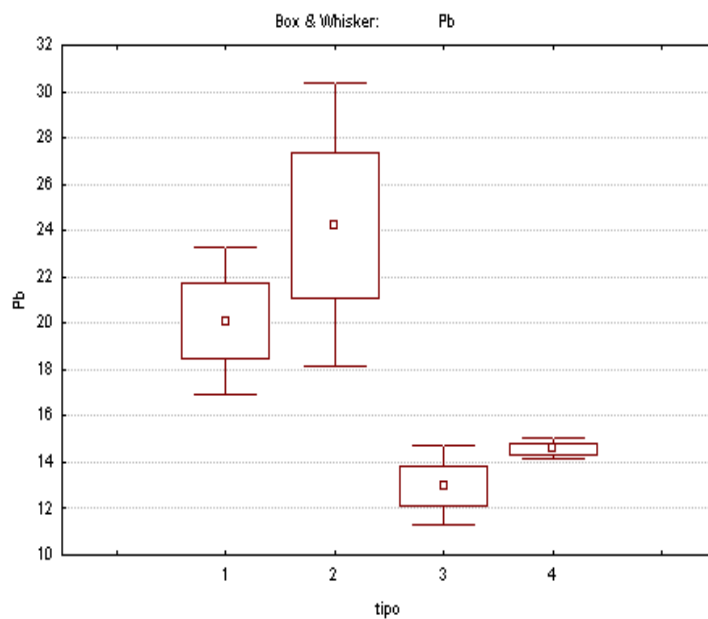


Fig. 45 (c). Box-whisker del Pb segmentato sulla tipologia del campione. 1=trasportato; 2=sedimento di alveo; 3=sedimento dei laghetti o top carota, 4=bottom carote dei laghetti.

Media Media±ES Media±1.96*ES

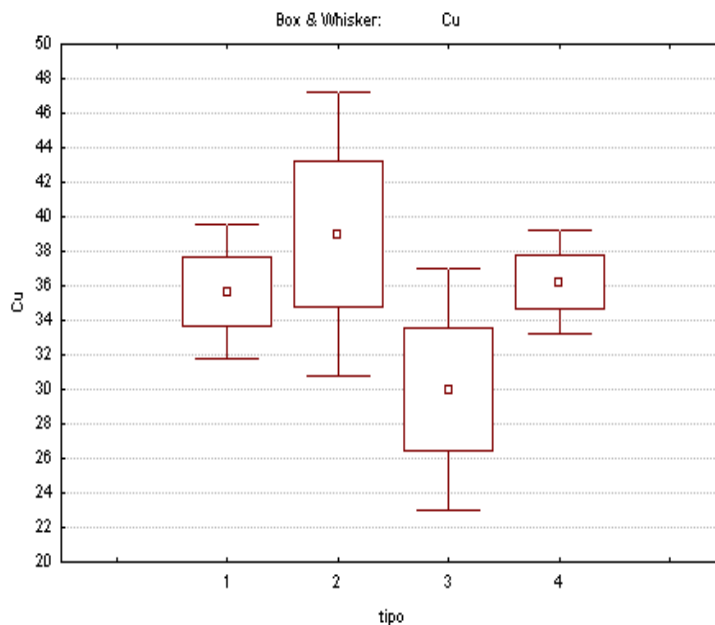


Fig. 45 (d). Box-whisker del Cu segmentato sulla tipologia del campione. 1=trasportato; 2=sedimento di alveo; 3=sedimento dei laghetti o top carota, 4=bottom carote dei laghetti.

Media Media±ES Media±1.96*ES



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

56100 PISA Via V. Veneto, 27

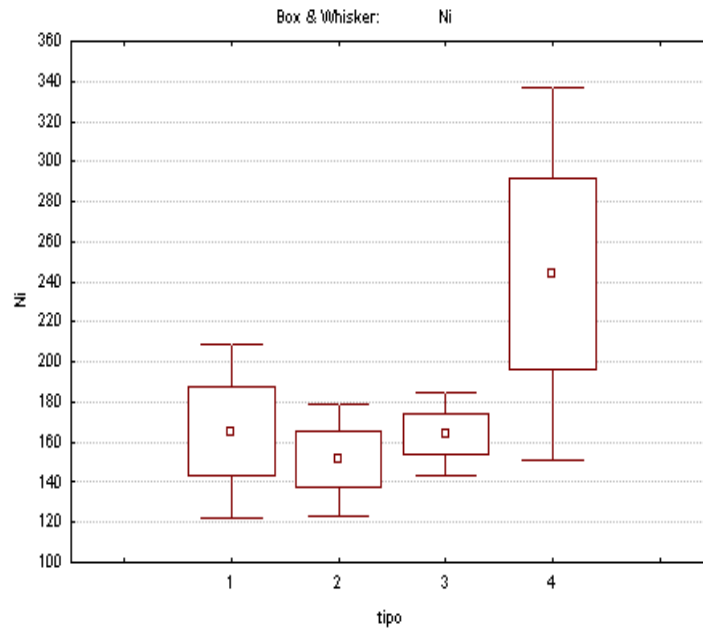


Fig. 45 (e). Box-whisker del Ni segmentato sulla tipologia del campione. 1=trasportato; 2=sedimento di alveo; 3=sedimento dei laghetti o top carota, 4=bottom carote dei laghetti.

Media Media±ES Media±1.96*ES

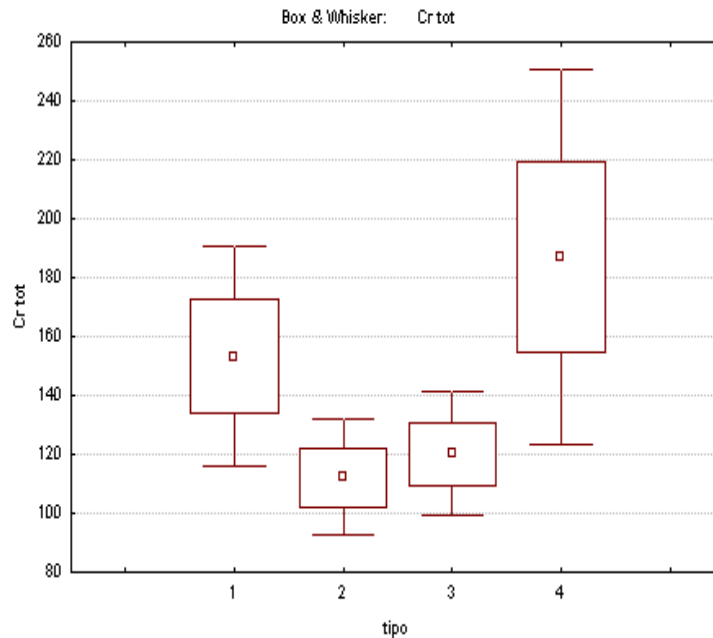


Fig. 45 (f). Box-whisker del Cr tot segmentato sulla tipologia del campione. 1=trasportato; 2=sedimento di alveo; 3=sedimento dei laghetti o top carota, 4=bottom carote dei laghetti.

Media Media±ES Media±1.96*ES



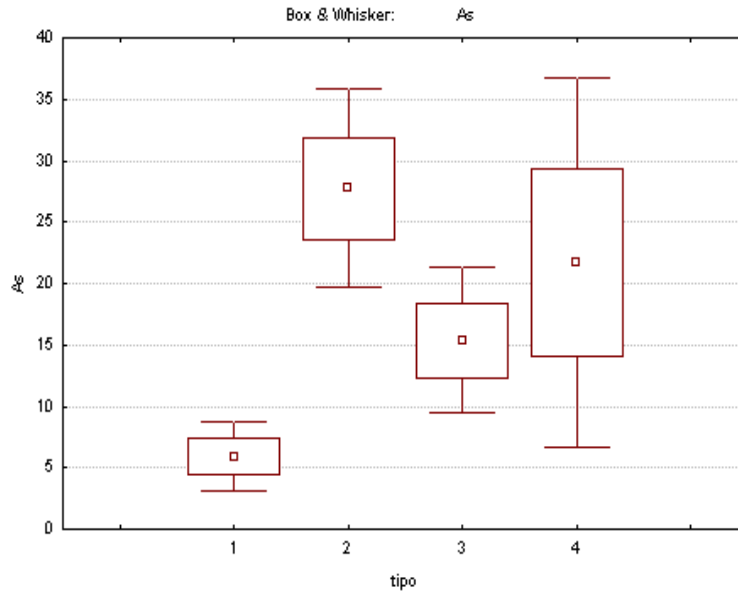


Fig. 45 (g). Box-whisker del As segmentato sulla tipologia del campione. 1=trasportato; 2=sedimento di alveo; 3=sedimento dei laghetti o top carota, 4=bottom carote dei laghetti.

Media Media±ES Media±1.96*ES

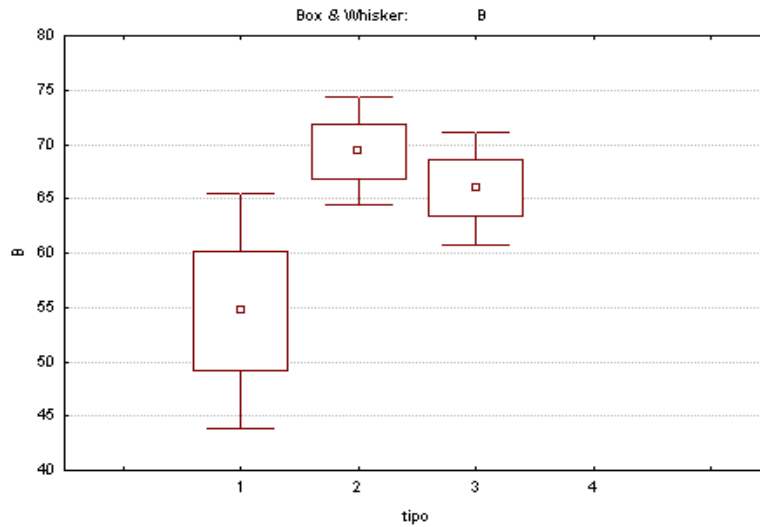


Fig. 45 (h). Box-whisker del B segmentato sulla tipologia del campione. 1=trasportato; 2=sedimento di alveo; 3=sedimento dei laghetti o top carota, 4=bottom carote dei laghetti.

Media Media±ES Media±1.96*ES



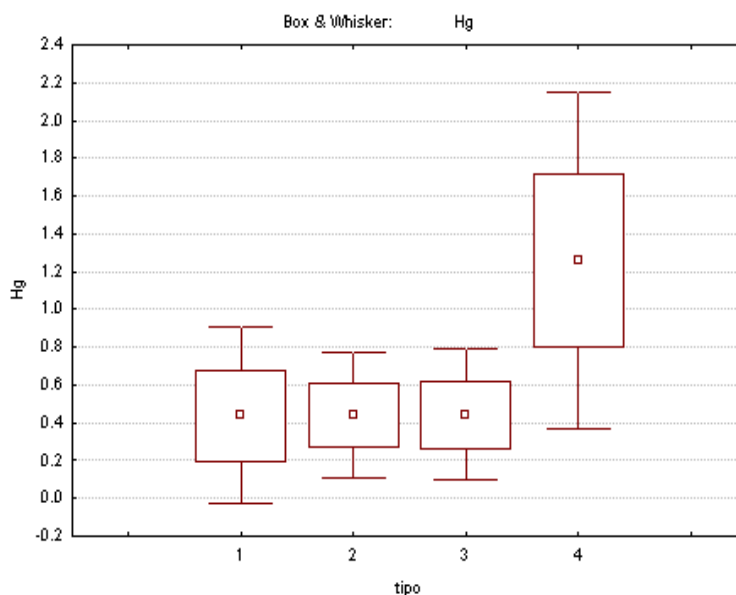


Fig. 45 (i). Box-whisker del Hg segmentato sulla tipologia del campione. 1=trasportato; 2=sedimento di alveo; 3=sedimento dei laghetti o top carota, 4=bottom carote dei laghetti.

Media Media±ES Media±1.96*ES

I dati riportati nelle tabelle e i grafici di figura 45 (a-i) evidenziano che le concentrazioni medie delle varie sostanze analizzate nei diversi materiali campionati (trasportato, sedimento di alveo, sedimento di lago e top delle carote, bottom delle carote) non differiscono molto tra di loro in quanto gli intervalli di confidenza dei valori medi per lo più si sovrappongono. Tuttavia il valore medio del Cd nel trasportato è significativamente più basso di quello di tutti gli altri determinati per i vari tipi di campione. La stessa cosa si può dire per il contenuto medio di Pb nelle carote e sedimenti campionati nei laghetti. Nel caso dell'As, il valore medio del trasportato è significativamente più basso di quello misurato per i sedimenti di alveo e dei laghetti. I grafici di figura B1 si prestano inoltre ad altre osservazioni di tipo qualitativo. I valori medi dei contenuti di Ni, Cr totale e Hg nella parte bottom delle carote dei laghetti sono più elevati di quelli determinati per il trasportato, il sedimento di alveo e per il sedimento superficiale dei laghetti medesimi. Data la grande variabilità dei valori misurati per la parte "bottom" delle carote questo fatto è addebitabile alla presenza di alcuni campioni con elevati contenuti di tali sostanze. Questo fatto è comprovato anche dai valori massimi di Ni (411 mg/kg) e Cr totale (303 mg/kg), raggiunti nel campione SL12b dell'invaso Magona B, di gran lunga superiori a quelli del sedimento di alveo (Fiume Cecina P.Monterufoli: Ni= 281, T. Trossa: Cr totale=232), dei sedimenti superficiali dei laghetti (SL4 Invaso Magona A: Ni=207, Cr totale=158) e del trasportato (Fosso Gorile alto: Ni=292, Cr totale=264).

I valori massimi nel contenuto di Hg ed As si raggiungono nei sedimenti di alveo del Torrente Possera a Larderello (Hg=4.3 mg/kg, As=93.4 mg/kg). In figura 46 è riportato l'istogramma di distribuzione dei valori di Hg.



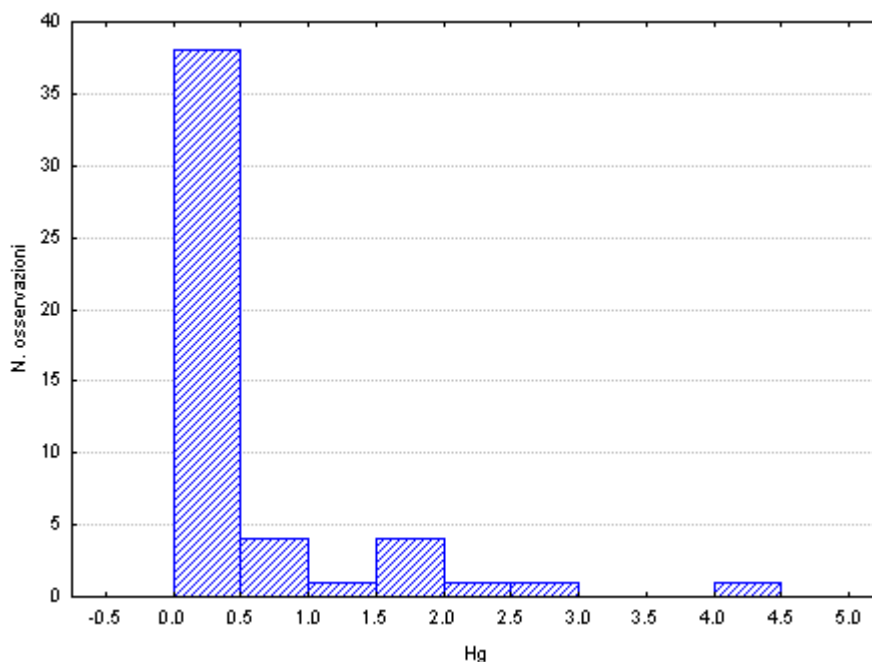


Fig. 46. Istogramma dei valori di Hg

Come si vede la maggior parte dei campioni è nell'intervallo 0-0.5 mg/kg. In tabella C7 sono riportati i campioni di sedimento con valore di concentrazione maggiore di 1 mg/kg di mercurio. Tra questi campioni figurano principalmente quelli della parte "bottom" delle carote dell'invaso Magona A e il bottom della carota SL12 dell'invaso Magona B.

Tab C7. Campioni con i più elevati valori di Hg

| Codice | Località | Tipo | Hg (mg/kg) |
|--------|----------------------|------------------------------------|------------|
| PA3 | Torrente Botrogrande | Trasportato | 1.1 |
| SL3 | Fosso Gorile basso | Alveo | 1.6 |
| SL6a | Invaso Magona A | Sedimento di laghetto (Top carota) | 1.6 |
| SL4b | Invaso Magona A | Bottom carota | 1.6 |
| SL11b | Invaso Magona B | Bottom carota | 1.6 |
| PA4 | Torrente Cortolla | Trasportato | 2.4 |
| SL6b | Invaso Magona A | Bottom carota | 2.6 |
| SA2bis | T.Possera Larderello | Alveo | 4.3 |

Utilizzando le opportune tecniche statistiche è possibile definire in modo rigoroso valori che non rientrano nel comportamento medio del campione (outlier) e valori estremi.

Si considerano come outlier quei campioni per i quali vale che:

$$\text{valore} > \text{VSB} + \text{c.o.} * (\text{VSB} - \text{VIB})$$

o

$$\text{valore} < \text{VIB} - \text{c.o.} * (\text{VSB} - \text{VIB})$$

dove:



- VSB è il valore della media + errore standard
- VIB è il valore della media - errore standard
- c.o. è il coefficiente degli outlier di solito pari a 1.5.
-

Per gli estremi si utilizza la seguente definizione:

$$\text{valore} > \text{VSB} + 2 * \text{c.o.} * (\text{VSB} - \text{VIB})$$

o

$$\text{valore} < \text{VIB} - 2 * \text{c.o.} * (\text{VSB} - \text{VIB})$$

Questo tipo di analisi è stato fatto, per ogni singola sostanza, considerando separatamente trasportato, sedimento di alveo e sedimento dei laghetti. Di seguito riportiamo per ogni sostanza analizzata le tabelle riassuntive che mostrano i dati statistici impiegati per la definizione di campioni Outlier ed estremi e l'elenco dei campioni suddivisi per tipo e considerati nel loro insieme.

Zinco (Zn)

Tab.C9 - Zn. Dati statistici e campioni anomali . > indica valori Outlier o estremi maggiori del valore medio e < indica valori Outlier o estremi minori del valore medio

| Tipo | Valore medio | Valore medio±ES | Intervallo non outlier | Outlier | | Estremi | |
|------------------|--------------|-----------------|------------------------|-------------------|---|---|--|
| | | | | > | < | > | < |
| Trasportato | 87.56 | 76.67-98.45 | 45.8-104.9 | PC1 | PC5 | | |
| Sedimento alveo | 82.33 | 76.36-88.3 | 63.3-94 | SA4 SC6 | SC7 SA8 | SA5 SA2bis | SL1 SL2 |
| Carota | 67 | 62.2-71.75 | 51-78 | SL5b | SL8 | SL5a | |
| Tutti i campioni | 78.82 | 74.74-82.9 | 63.3-95.1 | PC6 PA4 PA2 | SL7,SL11a, SL6a, PA5, SA8, SC7, SL10, SL12a | SL5a, SA4, SC6, SA5, PC1 SA2 | SA7 SA1 SL2 PC5 PA1bis SL8 SL1 |

Il trasportato ha un contenuto medio di Zn superiore a tutti gli altri tipi di sedimento, mentre le carote ed i sedimenti dei laghetti sono i campioni meno arricchiti di tale metallo. In questo contesto risulta particolarmente anomalo il campione della parte superiore della carota del laghetto A della Magona (SL5a) (Zn=108 mg/kg).

Nelle tavole in appendice sono riportate graficamente le distribuzioni raggruppate di tutti i campioni analizzati per ogni singolo elemento. La distribuzione dei campioni su tutto il bacino del fiume fornisce informazioni di estremo interesse nella definizione del quadro geochimico dei contaminanti analizzati.



Cadmio (Cd)

Tab.C10 - Cd. Dati statistici e campioni anomali > indica valori Outlier o estremi maggiori del valore medio e < indica valori Outlier o estremi minori del valore medio

| Tipo | Valore medio | Valore medio±ES | Intervallo non outlier | Outlier | | Estremi | |
|------------------|--------------|-----------------|------------------------|----------------------|---|------------------------------------|---|
| | | | | > | < | > | < |
| Trasportato | 0.055 | 0.050-0.06 | 0.05-0.05 | | | PA5 | |
| Sedimento alveo | 0.154 | 0.114-0.194 | 0.05-0.3 | | | SA1bis SA2bis SA2tris | |
| Carota | 0.123 | 0.111-0.135 | 0.1-0.1 | SL4b SL5a SL5b | | | |
| Tutti i campioni | 0.124 | 0.103-0.146 | 0.05-0.2 | | | SC4 SA1bis SA2bis SA2tris | |

Prendendo in considerazione i campioni separati per tipo, il trasportato è il sedimento con minore quantità di Cadmio e in questo gruppo di campioni il trasportato campionato nel Fosso Gorile alto (PA5) è quello con maggiore contenuto di Cd (0.1 mg/kg).

Considerando i sedimenti dei laghetti, quelli con maggiore contenuto di Cd sono i campioni SL4b, SL5a ed SL5b tutti dell'invaso Magona A (Cd=0.2 mg/kg). Per i sedimenti di alveo i campioni del Pavone (SA1bis) e del Possera a Larderello (SA2bis) e del Possera a San Dalmazio (SA2 tris) hanno il più elevato contenuto di Cd. Tali campioni, insieme a quello del Cecina prelevato ad 1km da P.Monteg. hanno in assoluto il maggiore contenuto di Cd (da 0.3 a 0.8 mg/kg).

Piombo (Pb)

Tab.C11- Pb. Dati statistici e campioni anomali. > indica valori Outlier o estremi maggiori del valore medio e < indica valori Outlier o estremi minori del valore medio

| Tipo | Valore medio | Valore medio±ES | Intervallo non outlier | Outlier | | Estremi | |
|------------------|--------------|-----------------|------------------------|--------------------------|--|-----------------------------|---|
| | | | | > | < | > | < |
| Trasportato | 20.09 | 18.47-21.72 | 14.6-24 | PC1 | PA5 | | |
| Sedimento alveo | 24.26 | 21.12-27.39 | 12.2-29 | SL3 SA3 | | SA4 SA2bis | |
| Carota | 13.62 | 13.04-14.18 | 13-15 | SL4a SL5a | SL12a, SL6a SL11a, SL7 | | |
| Tutti i campioni | 20.58 | 18.8-22.4 | 14-25 | SC6 PC1 SC0 SC4 | SC8, SL1, SL8, SA7,SA1, SL12a,PA5, SL6a, SL11a, SL7, SL2 | SC3 SA3 SA4 SA2bis | |



Si conferma che i sedimenti dei laghetti hanno il minore contenuto medio di Pb, mentre i sedimenti di alveo presentano la media più alta. I contenuti maggiori nei sedimenti di lago si hanno nei campioni dell'invaso Magona A SL4a ed SL5a. Tra i sedimenti di alveo i maggiori valori sono quelli trovati nel T.Possera a Larderello (SA2bis) e nel Botro S.Marta alla confluenza con il Cecina (SA4).

Rame (Cu)

I sedimenti dei laghetti hanno il minor contenuto medio di Cu; tra questi quello che ha il maggior valore è il campione SL5a dell'invaso Magona A. La maggiore concentrazione media di Cu nei sedimenti di alveo è dovuta agli elevati contenuti di tale sostanza nei sedimenti del Possera a Larderello (SA2bis).

Tab.C12-Cu. Dati statistici e campioni anomali. > indica valori Outlier o estremi maggiori del valore medio e < indica valori Outlier o estremi minori del valore medio

| Tipo | Valore medio | Valore medio±ES | Intervallo non outlier | Outlier | | Estremi | |
|------------------|--------------|-----------------|------------------------|--------------------|--|---------------|-----|
| | | | | > | < | > | < |
| Trasportato | 35.67 | 33.71-37.63 | 28.8-43 | PC2 | PA5 | | |
| Sedimento alveo | 39.01 | 38.8-43.21 | 25.2-49 | | SL1, SL2 SA8 SA1 | SA2bis SA5 | |
| Carota | 32.4 | 30-34.77 | 23-41 | | SL8 | SL5a | |
| Tutti i campioni | 36.57 | 34.20-38.93 | 28.8-45.6 | SA3 SA4 SL5a | SA8 SL2 SL8 SL1 SL9 SL7 SL10 SC7 SL6a PA5 | SA2bis SA5 | SA1 |

Nichel (Ni)

I sedimenti dei laghetti hanno il contenuto medio di Ni più elevato di tutti gli altri tipi di campione. Tra questi quello che ha la concentrazione più elevata di Ni è il campione botton della carota SL12 presa nell'invaso Magona B.

I sedimenti di alveo hanno il più basso valore medio di concentrazione di Ni. In questo gruppo i campioni con più elevata concentrazione di tale sostanza sono i sedimenti del Cecina a Monteguidi (SC1), del Cecina a Ponte di ferro (SC3), del Cecina a Ponte Monterufoli e del torrente Trossa.



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

56100 PISA Via V. Veneto, 27

Tab.C13-Ni. Dati statistici e campioni anomali. > indica valori Outlier o estremi maggiori del valore medio e < indica valori Outlier o estremi minori del valore medio

| Tipo | Valore medio | Valore medio±ES | Intervallo non outlier | Outlier | | Estremi | |
|------------------|--------------|-------------------|------------------------|--|--|--|--------------------------|
| | | | | > | < | > | < |
| Trasportato | 165.5 | 143.4-187.6 | 88.9-243.1 | PA5 | | | |
| Sedimento alveo | 151.5 | 137.3-165.8 | 97.9-206 | SL2 SC8bis SC9 | SA2tris SA3 | SC3, SC1, SA7, SC6 | SA1 SA8 |
| Carota | 194.77 | 173.45-216 | 123-263 | | | SL12b | |
| Tutti i campioni | 165.84 | 155.27- 176.41 | 123.6-207 | PC2 SL2 SC8bis SL6b PC6 SC9 SL11b SC3 | PA3 PA1bis SA2 tris SA5 SC0 SA4 SA1bis SC4 bis SA2 SC4 SC7 SA6 SA2bis SL7 | SC1 SA7 SC6 SL9 PA5 SL12b | SA8 SA1 SA3 PA2 |

Cromo (Cr) totale

Tab.C14-Cr totale. Dati statistici e campioni anomali. > indica valori Outlier o estremi maggiori del valore medio e < indica valori Outlier o estremi minori del valore medio

| Tipo | Valore medio | Valore medio±ES | Intervallo non outlier | Outlier | | Estremi | |
|------------------|--------------|-----------------|------------------------|---|--|---|--------------------------|
| | | | | > | < | > | < |
| Trasportato | 153.34 | 134.22-172.46 | 94-221.5 | PA5 | PA1bis | | |
| Sedimento alveo | 112.24 | 102.26-122.23 | 73-152 | SL2, SC3 SC6 | SA3, SA1, | SC1, SC9, SA7 | SA8 |
| Carota | 145.85 | 129.6-162.10 | 93-198 | | SL7 | SL12b | |
| Tutti i campioni | 129.54 | 121.41-137.68 | 104.2-158 | PC1 PA4 SC6 SL6b PC2 SL11b | PA1bis SC0 SA2 tris SC7 SA1bis SA4 SA2bis SC4 SL3 SC4 bis SL10 PA3 SA2 SA5 PA2 | SC1 SC9 PC6 SA7 PA5 SL9 SL12b | SA8 SA1 SA3 SL7 |



I sedimenti dei laghetti hanno il maggior contenuto medio di Cr totale. Tra questi quello che ha la concentrazione più elevata di Cr è il campione bottom della carota SL12 presa nell'invaso Magona.

I sedimenti di alveo hanno il più basso valore medio di concentrazione di Cr. In questo gruppo i campioni con più elevata concentrazione di tale sostanza sono i sedimenti del Cecina a Monteguidi (SC1), del Cecina-Aurelia e del torrente Trossa.

Arsenico (As)

Il valore medio dell'arsenico nel sedimento trasportato è il più basso rispetto alle altre tipologie di campione. In questo gruppo il campione con più alto valore è il PA5 (Fosso Gorile alto). Il valore medio più elevato è raggiunto dai sedimenti di alveo e i massimi in questo gruppo sono raggiunti dal Possera. I sedimenti nei laghetti hanno valore medio più basso di quello dei campioni di alveo e i valori più elevati di As sono raggiunti dal campione al bottom della carota prelevata nell'invaso Magona A.

Tab.C15-As. Dati statistici e campioni anomali. > indica valori Outlier o estremi maggiori del valore medio e < indica valori Outlier o estremi minori del valore medio

| Tipo | Valore medio | Valore medio±ES | Intervallo non outlier | Outlier | | Estremi | |
|------------------|--------------|-----------------|------------------------|-------------------------------|--|---|---------------|
| | | | | > | < | > | < |
| Trasportato | 5.92 | 4.45-7.39 | 1.9-8.6 | | | PA5 | |
| Sedimento alveo | 27.74 | 23.62-31.87 | 12-43 | SC4, SA4 | SA6, SA5, SC8, SC6 | SA2tris SA2 SA2bis | |
| Carota | 17.81 | 14.40-21.21 | 4.6-21.2 | SL4a | | SL4b | |
| Tutti i campioni | 20.65 | 17.99-23.32 | 10.7-31.2 | SL4a SC5 SA3 SC4 bis | SC7 PC5 PC1 PA2 SL9 SL10 PC2 PA3 PC6 PC0 SC6 SC8 PA4 SL12a SL11b | SC4 SL4b SA4 SA2 tris SA2 SA2bis | SC3 PA1bis |

Boro (B)

Non si osserva una grande differenza tra i valori medi di B nel trasportato e nel sedimento di alveo. Il valori più elevato in assoluto di B si ha nel trasportato del fiume Cecina a Ponte per Montegemoli. Nei



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

56100 PISA Via V. Veneto, 27

sedimenti di alveo i campioni con maggiore quantità di B sono il torrente Trossa (SA7), il torrente Possera (a Larderello e a San Dalmazio) ed il fiume Cecina alla Steccaia.

Tab.C16-Boro. Dati statistici e campioni anomali. > indica valori Outlier o estremi maggiori del valore medio e < indica valori Outlier o estremi minori del valore medio

| Tipo | Valore medio | Valore medio±ES | Intervallo non outlier | Outlier | | Estremi | |
|------------------|--------------|-----------------|------------------------|---|-----------------------------|---------|------------|
| | | | | > | < | > | < |
| Trasportato | 54.64 | 49.20-60.18 | 40-68.5 | PC2 | PA1bis | | |
| Sedimento alveo | 69.38 | 66.87-71.89 | 60-79.1 | SC5 SA8 SC9 SA2bis SC8 SA2 tris SA7 | SC4bis SL1 SL3 SL2 | | SC3 SC6 |
| Carota | | | | | | | |
| Tutti i campioni | | | | | | | |

Mercurio (Hg)

Tab.C17-Hg. Dati statistici e campioni anomali. > indica valori Outlier o estremi maggiori del valore medio e < indica valori Outlier o estremi minori del valore medio

| Tipo | Valore medio | Valore medio±ES | Intervallo non outlier | Outlier | | Estremi | |
|------------------|--------------|-----------------|------------------------|---------|--|---|---|
| | | | | > | < | > | < |
| Trasportato | 0.44 | 0.20-0.68 | 0.05-1.1 | | | PA4 | |
| Sedimento alveo | 0.44 | 0.27-0.61 | 0.05-0.8 | SL3 | | SA2bis | |
| Carota | 0.76 | 0.53-0.98 | 0.05-1.6 | | | SL6b | |
| Tutti i campioni | 0.53 | 0.41-0.64 | 0.1-0.8 | PA3 | PA1bis(*) SC6 PC0 SC3 PC5 PA2 SC4 SL8 SC7 SA3 SA6 SC2 SA1bis SC8bis SC8 | SL3 SL11b SL6a SL4b PA4 SL6b SA2bis | |

(*) tutti ≤ limite detezione (0.05)

Le quantità di Hg contenute nei sedimenti di lago sono superiori a quelle del trasportato e del sedimento di alveo. La cosa è molto evidente se consideriamo i campioni nel loro complesso. Risultano infatti nel gruppo dei valori estremi più alti i campioni dell'invaso Magona A, sia considerando il top delle



carote che il bottom. Da osservare che il lago canottieri B ha invece un valore molto basso di Hg, così come l'argilla prelevata al lago canottieri B.

Nel sedimento di alveo il campione con più elevato contenuto di Hg è quello del torrente Possera a Larderello. Questo è il campione che ha in assoluto il più elevato valore di Hg.

I dati precedentemente presentati per singolo metallo possono essere sintetizzati, qualitativamente, nelle tabelle riassuntive di seguito presentate.

Tab.C18 - Campioni di solido trasportato con anomalia positiva e negativa. In viola gli outlier positivi., in rosso gli estremi positivi, in blu gli outlier e estremi negativi

| | | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Crtot | As | B | Hg |
|--------|-------------------------|----|----|----|----|----|-------|----|---|----|
| PA1bis | T.Possera Larderello | | | | | | X | | X | |
| PA2 | B.S.M. confl. Cecina | | | | | | | | | |
| PA3 | Torrente Botrogrande | | | | | | | | | |
| PA4 | Torrente Cortolla | | | | | | | | | X |
| PA5 | Fosso Gorile alto | | X | X | X | X | X | X | | |
| PC0 | F.Cecina P. per Anqua | | | | | | | | | |
| PC1 | F.Cecina Ponte di Ferro | X | | X | | | | | | |
| PC2 | F.Cecina P.Montegemoli | | | | X | | | | X | |
| PC5 | F.Cecina-Steccaia | X | | | | | | | | |
| PC6 | F.Cecina-Aurelia | | | | | | | | | |

Tab. C19 - Campioni di sedimento di alveo con anomalia positiva e negativa. In viola gli outlier positivi., in rosso gli estremi positivi, in blu gli outlier e estremi negativi

| | | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Crtot | As | B | Hg |
|----------|-------------------------|----|----|----|----|----|-------|----|---|----|
| SC6 | F.Cecina P.Monterufoli | X | | | | X | X | X | | |
| SC3 | F.Cecina Ponte di Ferro | | | | | X | X | | | |
| SC4 | F.Cecina 1km P.Monteg. | | | | | | | X | | |
| SC7 | F.Cecina-S.Martino | X | | | | | | | | |
| SA3 | Botro S.Marta alto | | | X | | X | X | | | |
| SA6 | Torrente Cortolla | | | | | | | X | | |
| SC2 | F.Cecina Berignone | | | | | | | | | |
| SA1bis | T.Pavone Castelnuovo | | X | | | | | | | |
| SC8bis | F.Cecina-Valle Steccaia | | | | | X | | | | |
| SC8 | F.Cecina-Steccaia | | | | | | | X | X | |
| SC1 | F.Cecina Monteguidi | | | | | X | X | | | |
| SA7 | Torrente Trossa | | | | | X | X | | X | |
| SA1 | T.Pavone S.Dalmazio | | | | X | X | X | | | |
| SC9 | F.Cecina-Aurelia | | | | | X | X | | X | |
| SL2 | Fosso Gorile medio | X | | | X | X | X | | X | |
| SL1 | Fosso Gorile alto | X | | | X | | | | X | |
| SA5 | Torrente Botrogrande | X | | | X | | | X | | |
| SC0 | F.Cecina-P. per Anqua | | | | | | | | | |
| SA8 | Torrente La Sterza | X | | | X | X | X | | X | |
| SC4 bis | F.Cecina P.Montegemoli | | | | | | | | X | |
| SA2 | T.Possera conf.Cecina | | | | | | | X | | |
| SA4 | B.S.Marta conf. Cecina | X | | X | | | | X | | |
| SC5 | F.Cecina Ponteginori | | | | | | | | X | |
| SA2 tris | T.Possera S.Dalmazio | | X | | | X | | X | X | |
| SL3 | Fosso Gorile basso | | | X | | | | | X | X |
| SA2bis | T.Possera Larderello | X | X | X | X | | | X | X | X |



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

56100 PISA Via V. Veneto, 27

Tab.C20 - Campioni di sedimento dei laghetti con anomalia positiva e negativa. In viola gli outlier positivi, in rosso gli estremi positivi, in blu gli outlier e estremi negativi

| | | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Crtot | As | Hg |
|-------|--------------------------------|----|----|----|----|----|-------|----|----|
| SL8 | Lago Canottieri B | X | | | X | | | | |
| SL7 | Lago Canottieri A | | | X | | | X | | |
| SL10 | Lago Nencini A | | | | | | | | |
| SL4a | Invaso Magona A. Top carota | | | X | | | | X | |
| SL12a | Invaso Magona B. Top carota | | | X | | | | | |
| SL11a | Invaso Magona B. Top carota | | | X | | | | | |
| SL5a | Invaso Magona A. Top carota | X | X | X | X | | | | |
| SL6a | Invaso Magona A. Top carota | | | X | | | | | |
| SL12b | Invaso Magona B. Bottom carota | | | | | X | X | | |
| SL5b | Invaso Magona A. Bottom carota | X | X | | | | | | |
| SL11b | Invaso Magona B. Bottom carota | | | | | | | | |
| SL4b | Invaso Magona A. Bottom carota | | X | | | | | X | |
| SL6b | Invaso Magona A. Bottom carota | | | | | | | | X |

Tab. C21 - Campioni di sedimento. Le anomalie sono state calcolate sul totale dei campioni. In viola sono indicati gli outlier positivi, in rosso gli estremi positivi, in blu gli outlier e estremi negativi

| | | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Crtot | As | B | Hg |
|----------|-----------------------------|----|----|----|----|----|-------|----|---|----|
| PA1bis | T.Possera Larderello | | | | | X | X | X | | X |
| PA2 | B.S.M. confl. Cecina | X | | | | | X | X | | X |
| PA3 | Torrente Botrogrande | | | | | X | X | X | | X |
| PA4 | Torrente Cortolla | X | | | | | X | X | | X |
| PA5 | Fosso Gorile alto | X | | X | X | X | X | | | |
| PC0 | F.Cecina P. per Anqua | | | | | | | X | | X |
| PC1 | F.Cecina Ponte di Ferro | X | | X | | | X | X | | |
| PC2 | F.Cecina P.Montegemoli | | | | | X | X | X | | |
| PC5 | F.Cecina-Steccaia | | | | | | | X | | X |
| PC6 | F.Cecina-Aurelia | X | | | | X | X | X | | |
| SC6 | F.Cecina P.Monterufoli | X | | X | | X | X | X | | X |
| SC3 | F.Cecina Ponte di Ferro | | | X | | X | | X | | X |
| SC4 | F.Cecina 1km P.Monteg. | | X | X | | X | X | X | | X |
| SC7 | F.Cecina-S.Martino | X | | | X | X | X | X | | X |
| SA3 | Botro S.Marta alto | | | X | X | | X | X | | X |
| SA6 | Torrente Cortolla | | | | | X | | | | X |
| SC2 | F.Cecina Berignone | | | | | | | | | X |
| SA1bis | T.Pavone Castelnuovo | | X | | | X | X | | | X |
| SC8bis | F.Cecina-Valle Steccaia | | | | | X | | | | X |
| SC8 | F.Cecina-Steccaia | | | X | | | | X | | X |
| SC1 | F.Cecina Monteguidi | | | | | X | X | | | |
| SA7 | Torrente Trossa | | | X | | X | X | | | |
| SA1 | T.Pavone S.Dalmazio | | | X | | | X | | | |
| SC9 | F.Cecina-Aurelia | | | | | X | X | | | |
| SL2 | Fosso Gorile medio | | | X | X | X | | | | |
| SL1 | Fosso Gorile alto | | | X | X | | | | | |
| SA5 | Torrente Botrogrande | | | | X | X | X | | | |
| SC0 | F.Cecina-P. per Anqua | | | X | | X | X | | | |
| SA8 | Torrente La Sterza | X | | | X | | X | | | |
| SC4 bis | F.Cecina P.Montegemoli | | | | | X | X | X | | |
| SA2 | T.Possera conf.Cecina | X | | | | X | X | X | | |
| SA4 | B.S.Marta conf. Cecina | | | X | X | X | X | X | | |
| SC5 | F.Cecina Ponteginori | | | | | | | X | | |
| SA2 tris | T.Possera S.Dalmazio | | X | | | X | X | X | | |
| SL3 | Fosso Gorile basso | | | | | | X | | | X |
| SA2bis | T.Possera Larderello | | X | X | X | X | X | X | | X |
| SL8 | Lago Canottieri B | | | X | X | | | | | X |
| SL7 | Lago Canottieri A | X | | X | X | X | X | | | |
| SL10 | Lago Nencini A | X | | | X | | X | X | | |
| SL4a | Invaso Magona A. Top carota | X | | | | | | X | | |



| | | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Cr _{tot} | As | B | Hg |
|-------|--------------------------------|----|----|----|----|----|-------------------|----|---|----|
| SL12a | Invaso Magona B. Top carota | X | | X | | | | X | | |
| SL11a | Invaso Magona B. Top carota | X | | X | | | | | | |
| SL5a | Invaso Magona A. Top carota | X | | | X | | | | | |
| SL6a | Invaso Magona A. Top carota | X | | X | X | | | | | X |
| SL12b | Invaso Magona B. Bottom carota | | | | | X | X | | | |
| SL5b | Invaso Magona A. Bottom carota | | | | | | | | | |
| SL11b | Invaso Magona B. Bottom carota | | | | | X | X | X | | X |
| SL4b | Invaso Magona A. Bottom carota | | | | | | | X | | X |
| SL6b | Invaso Magona A. Bottom carota | | | | | X | X | | | X |

Relazioni tra composizione del sedimento e acqua.

Il sedimento può essere di origine primaria o secondaria. Nel primo caso esso porta memoria delle rocce e dei suoli che lo hanno formato, nel secondo delle condizioni redox e di pH delle acque che hanno consentito la precipitazione dei minerali che si ritrovano nel sedimento medesimo. La composizione delle acque a contatto del sedimento, specie nel caso di un fiume, difficilmente rispecchia le condizioni di equilibrio rispetto ai minerali che ne compongono la parte superficiale e la dissoluzione di metalli dipende moltissimo, anche in questo caso, dalle condizioni redox e di pH. Un sedimento ricco di Pb non necessariamente dà luogo ad un'acqua più ricca di piombo rispetto a quella che è in contatto con un sedimento che ne è povero. Inoltre non bisogna dimenticare che, nel caso di corsi d'acqua, il tempo di contatto tra acqua e sedimento è molto piccolo e quindi giocano un ruolo importantissimo i fattori cinetici. In conclusione non sono attese importanti correlazioni tra composizione del sedimento e composizione chimica delle acque.

In tabella D1 è mostrata la matrice di correlazione tra sedimenti di alveo e composizione delle acque. Nelle figure 47 e 48 sono inoltre riportati i grafici bivariati che permettono una migliore discussione delle relazioni che risultano significative alla luce dei risultati esposti in D1.

E' evidente che le uniche sostanze per le quali si ha correlazione tra concentrazione in acqua e concentrazione nel sedimento sono il rame (Cu) e l'arsenico (As). Esistono poi correlazioni significative tra Hg-sedimento-B acque, As-sedimento-B acque e tra il ferro contenuto nelle acque e il Pb, Zn, As e Hg nel sedimento.

Il grafico di figura 47 mostra chiaramente come la correlazione tra Cu acque e Cu sedimento dipenda in maniera predominante dalla presenza del punto SA5 (Torrente Botrogrande) in cui l'alto contenuto di Cu nel sedimento è anche accompagnato da un alto contenuto di tale sostanza nell'acqua. Eliminato questo campione la correlazione non è più significativa, avendo un valore di -0.01 . Il grafico consente inoltre di distinguere un gruppo di campioni i quali, pur avendo Cu nel sedimento, non hanno Cu nelle acque. Questi sono principalmente i campioni di acque prese sul fondo dei laghetti Magona. Questo fatto è legato principalmente alla presenza di ambienti particolarmente riducenti che consentono la formazione dei solfuri, pochissimo solubili. Altra osservazione importante è che il contenuto di Cu nelle acque sembra indipendente da quello dei sedimenti, come dimostra l'allineamento quasi verticale dei punti. Ciò conferma quanto detto precedentemente.



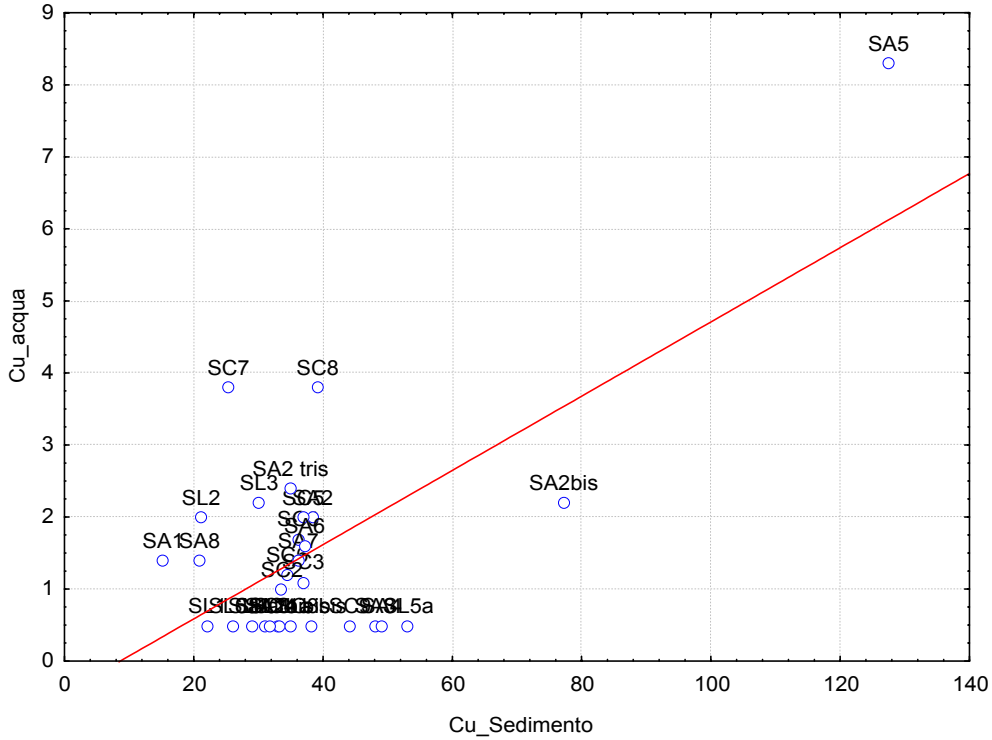


Fig. 47. Correlazione tra Cu nel sedimento e Cu nell'acqua.

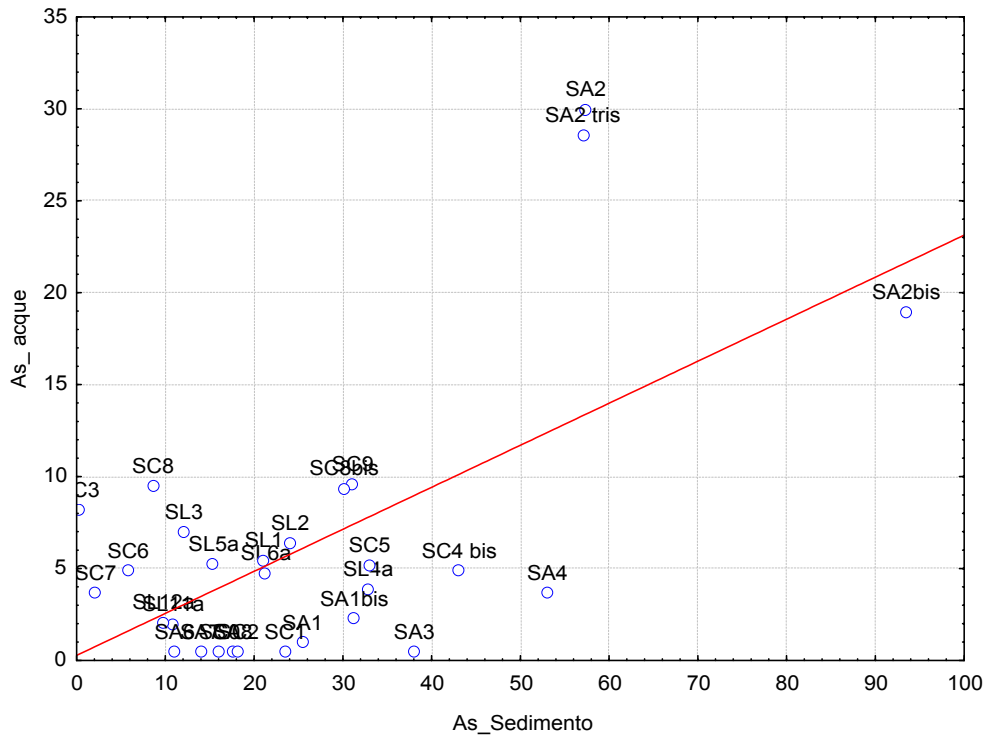


Fig. 48. As nel sedimento vs As nell'acqua.

Nel caso dell'As (Fig. 48) l'elevata correlazione dipende sostanzialmente dalla presenza di 3 campioni :SA2, SA2bis ed SA2 tris, tutti del torrente Possera. Eliminando tali campioni la correlazione assume il valore di 0.02 e non è più significativa.



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA
Tel 050/835611 - Fax 050/835670
56100 PISA Via V. Veneto, 27

Variabile

Correlazioni (sedimenti abbinati con H2O)

Corr. marcate significative al livello $p < .05000$

N=25 (Eliminaz. casewise dati mancanti)

| | con d | pH | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Cr tot | As | B | Hg | Mn | Fe | Cl | SO4 | NO3 | NH4 | Ca | Mg | K | Na |
|-----------------|-------------|-----------|-----------|-----------|----|-------------|-----------|-----------|-------------|-------------|----|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-------------|
| Cd_ S | - 0.30 | - 0.31 | 0.20 | 0.14 | | - 0.02 | - 0.32 | - 0.04 | 0.39 | 0.46 | | 0.02 | 0.44 | - 0.23 | - 0.33 | - 0.19 | - 0.11 | - 0.11 | - 0.41 | - 0.20 | - 0.25 |
| Cr tot_ S | - 0.10 | 0.24 | 0.04 | 0.26 | | - 0.17 | 0.10 | - 0.01 | - 0.05 | - 0.03 | | - 0.26 | - 0.31 | - 0.08 | - 0.12 | - 0.15 | - 0.26 | - 0.37 | 0.44 | - 0.04 | - 0.10 |
| Ni_ S | - 0.12 | 0.19 | 0.20 | 0.29 | | - 0.19 | 0.12 | - 0.04 | - 0.01 | 0.01 | | - 0.27 | - 0.29 | - 0.11 | - 0.16 | - 0.13 | - 0.28 | - 0.43 | 0.49 | - 0.02 | - 0.14 |
| Cu_ S | 0.58 | 0.05 | 0.04 | - 0.08 | | 0.68 | - 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.16 | | 0.14 | 0.28 | 0.72 | 0.52 | 0.01 | 0.11 | 0.63 | 0.19 | 0.14 | 0.69 |
| Pb_ S | 0.19 | 0.03 | 0.33 | - 0.35 | | - 0.07 | 0.06 | - 0.20 | 0.24 | 0.39 | | 0.40 | 0.85 | 0.07 | 0.22 | 0.25 | 0.34 | 0.19 | - 0.05 | 0.27 | 0.12 |
| Zn_ S | 0.26 | - 0.09 | 0.29 | - 0.18 | | 0.22 | - 0.05 | - 0.06 | 0.30 | 0.38 | | 0.19 | 0.55 | 0.29 | 0.24 | 0.02 | 0.13 | 0.28 | 0.08 | 0.20 | 0.31 |
| Hg_ S | - 0.07 | 0.03 | 0.38 | 0.03 | | 0.09 | - 0.02 | - 0.27 | 0.41 | 0.56 | | 0.13 | 0.68 | - 0.06 | - 0.12 | - 0.07 | - 0.08 | 0.07 | - 0.24 | 0.00 | - 0.09 |
| As_ S | 0.00 | - 0.12 | - 0.09 | - 0.31 | | - 0.19 | - 0.22 | - 0.22 | 0.61 | 0.66 | | 0.32 | 0.71 | - 0.08 | 0.00 | 0.26 | 0.21 | 0.14 | - 0.37 | 0.18 | - 0.02 |
| B_ S | - 0.11 | - 0.19 | - 0.20 | 0.10 | | 0.00 | - 0.16 | 0.01 | 0.04 | 0.11 | | 0.03 | 0.09 | - 0.12 | - 0.07 | - 0.07 | 0.03 | 0.12 | - 0.43 | - 0.17 | - 0.10 |



In questo caso i campioni per i quali si ha un contenuto di As inferiore al limite di deteazione, indipendentemente dal contenuto di tale specie nel sedimento sono SC0, SC1, SC2, SA3, SA6, SA7 ed SA8, mentre i campioni che hanno contenuti di As nelle acque elevati in relazione ai bassi contenuti di tale specie nel sedimento sono SC8, SC3, SC7 ed SC6. Tutto ciò indica la presenza di diversi meccanismi di rilascio dell'As e di diverse forme di As nel sedimento medesimo. Le correlazioni significative Fe nelle acque-As nei sedimenti (Fig.49) testimoniano, almeno per alcuni campioni, il ruolo che può avere l'ambiente redox nel determinare la codissoluzione-coprecipitazione dell'As in concomitanza con gli analoghi processi che può subire il ferro. Ciò che determina l'alto valore della correlazione è la presenza dei campioni SA2bis, SA2 tris, SA3, SA4, SC4bis, SL2, SL5a ed SL3 in cui appunto variazioni nel contenuto di Fe nelle acque sono accompagnate da variazioni di As nelle carote. Gli stessi campioni sono quelli che determinano le elevate correlazioni tra il ferro nelle acque e il Pb e Zn. Per il mercurio l'elevata correlazione dipende esclusivamente dalla presenza del campione SA2bis.

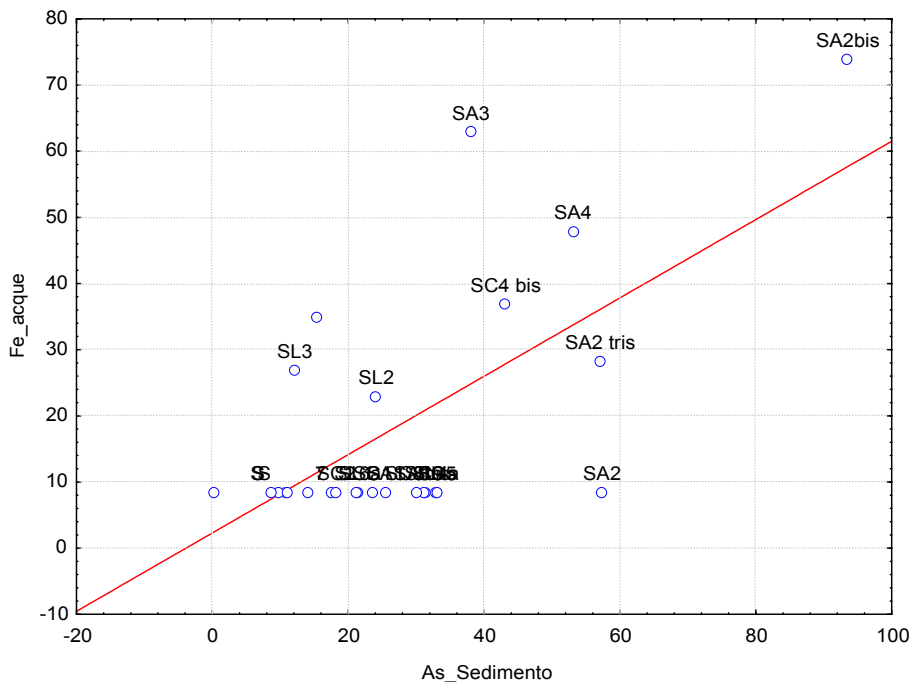


Fig. 49. As nel sedimento vs Fe nell'acqua.

In definitiva l'analisi dei dati mostra in modo abbastanza evidente che pur non essendovi relazioni causa-effetto tra sedimenti e composizione chimica delle acque, esistono tuttavia punti lungo il fiume Cecina ed i suoi affluenti per i quali non si escludo effetti reciproci dovuti sia a favorevoli condizioni redox e di pH che alla presenza di minerali di maggiore solubilità. Questo effetto è evidente per il Cu nei punti SA5, ma anche il campione SC7 è indubbiamente anomalo avendo un contenuto di Cu disciolto molto elevato, almeno in relazione a quello contenuto nel sedimento. Entrambi i campioni appartengono a due corsi d'acqua (Cortolla e Botrogrande) le cui sorgenti sono poste in prossimità delle vecchie aree minerarie di Montecatini VC famose per le ricche mineralizzazioni di rame.



Una discussione a parte meritano i campioni del Possera. I loro sedimenti sono molto ricchi in As, Hg e B. Le acque campionate hanno concentrazioni elevate di As, B e la SA2 tris anche in ferro. I sedimenti nel punto SA2bis hanno il maggior contenuto di Zn, Pb e Cd ed il più alto contenuto di Cu dopo il campione SA6. Tutto ciò differenzia il torrente Possera dagli altri corsi d'acqua della zona e rende necessari approfondimenti per capire l'origine di tale anomalia, obiettivo che peraltro non rientrava in questo studio. La composizione dell'acqua dei laghetti Magona risente indubbiamente delle condizioni Redox. Lo dimostra l'assenza di Cu nelle acque dovuta alla formazione di solfuri, la differente mobilità dell'As, probabilmente in forma di solfuri nei sedimenti in condizioni più riducenti, ma mobile nel laghetto Magona A.

Analisi multivariata dei sedimenti.

La tabella C1 riporta la matrice di correlazione per tutti i tipi di sedimenti campionati.

Tab. C1. Matrice di correlazione

| Correlazioni (sedimentiperstat_v1_finale) | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| Corr. marcate significative al livello p < .05000 | | | | | | | | |
| N=50 (Eliminaz. casewise dati mancanti) | | | | | | | | |
| Variabile | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Cr tot | As | Hg |
| Zn | 1.00 | 0.37 | 0.70 | 0.64 | -0.17 | -0.10 | 0.31 | 0.41 |
| Cd | 0.37 | 1.00 | 0.49 | 0.19 | -0.20 | -0.25 | 0.62 | 0.47 |
| Pb | 0.70 | 0.49 | 1.00 | 0.41 | -0.23 | -0.23 | 0.58 | 0.53 |
| Cu | 0.64 | 0.19 | 0.41 | 1.00 | -0.09 | -0.05 | 0.21 | 0.24 |
| Ni | -0.17 | -0.20 | -0.23 | -0.09 | 1.00 | 0.92 | -0.25 | -0.08 |
| Cr tot | -0.10 | -0.25 | -0.23 | -0.05 | 0.92 | 1.00 | -0.26 | -0.06 |
| As | 0.31 | 0.62 | 0.58 | 0.21 | -0.25 | -0.26 | 1.00 | 0.45 |
| Hg | 0.41 | 0.47 | 0.53 | 0.24 | -0.08 | -0.06 | 0.45 | 1.00 |

Si osservano correlazioni molto elevate tra Zn e Pb, tra Zn e Cu, tra As e Cd, tra As e Pb, tra Hg e Pb. Una rappresentazione grafica efficace è data in figura C1.

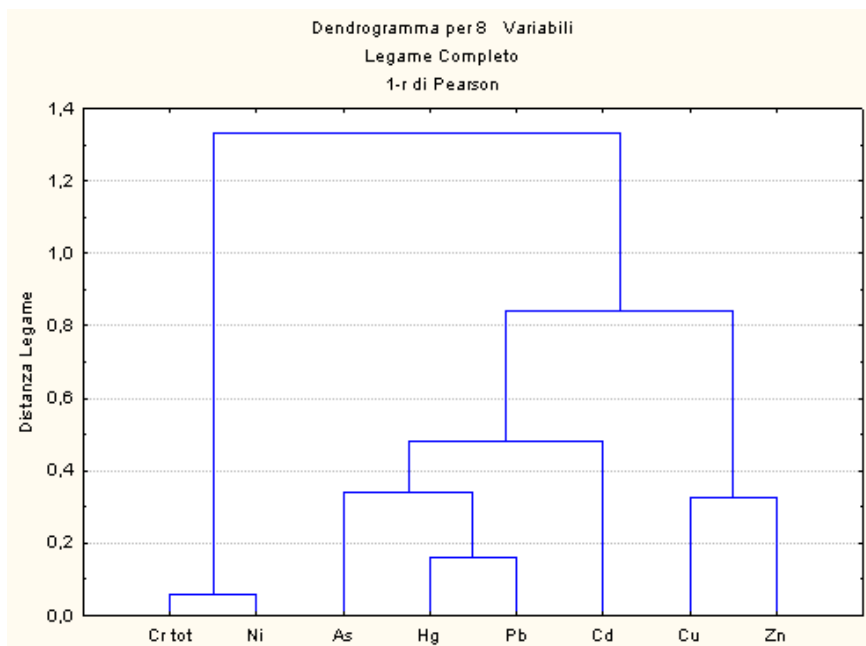


Fig. 50. Dendrogramma di correlazione.



Come si può osservare nella figura 50 la classificazione (legame completo, 1-r di Perason) raggruppa Cr e Ni, Cu e Zn, e raggruppa le variabili Hg-Pb- As e Cd.

Il raggruppamento dovuto agli elevati coefficienti di correlazione possono indicare una comune origine, specie per quelle sostanze con bassissima distanza di legame come Cr e Ni, Hg e Pb e Cu-Zn.

Spesso gli alti valori dei coefficienti di correlazione sono dovuti alla presenza di “outlier” che modificano il valore del coefficiente.

E’ opportuno quindi analizzare i grafici bivariati per appurare la presenza di tali campioni.

Correlazione Cr.-Ni

In figura 51 è riportato il grafico bivariato tra Cr e Ni considerando tutti i campioni.

Fig.

Scatterplot (sedimentiperstat_v1_finale 15v*50c)
Cr tot = 5,9676+0,7528*x; 0,95 Int.Prev.

51.

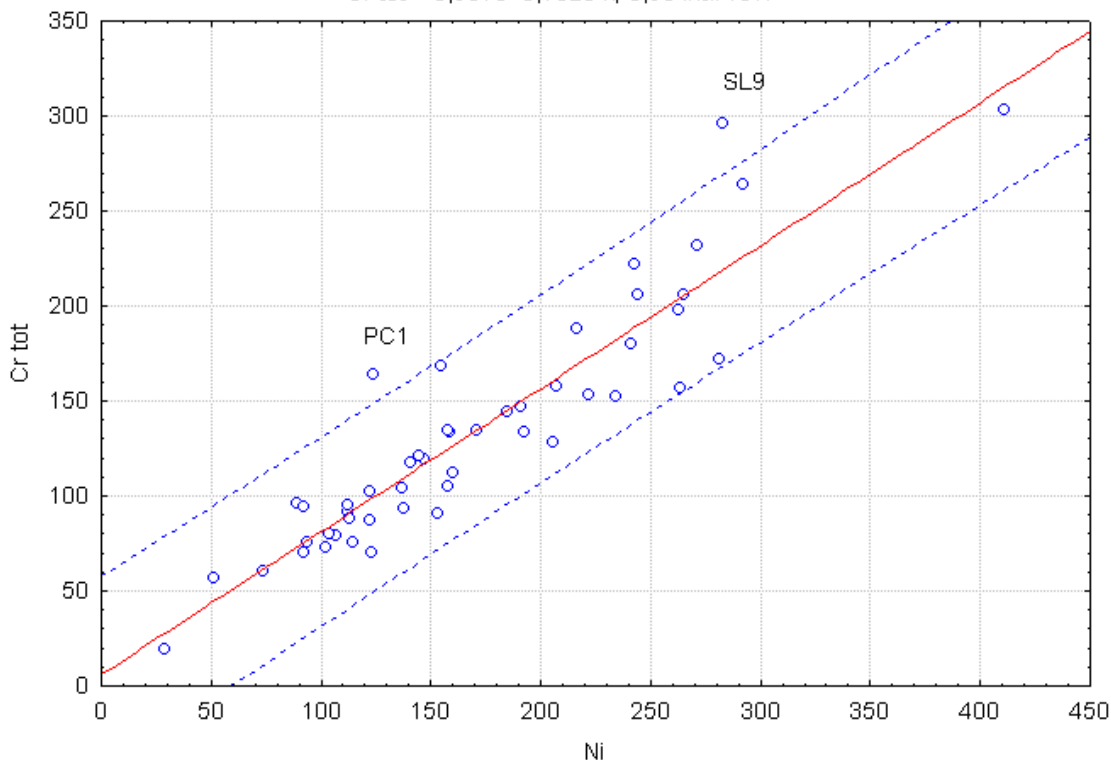


grafico bivariato tra Cr e Ni

In tabella seguente è riportato il riepilogo della regressione:

| Riepilogo Regressione Variabile Dipendente | | | | | | |
|---|----------|------------------|----------|---------------|----------|----------|
| R= ,92033882 R²= ,84702355 R² Aggiustato= ,84383654 | | | | | | |
| F(1,48)=265,77 p<0,0000 Err.Standard di stima: 24,144 | | | | | | |
| N=50 | Beta | Err.Std. di Beta | B | Err.Std. di B | t(48) | p-level |
| Intercetta | | | 6,918073 | 8,447028 | 0,81899 | 0,416837 |
| Ni | 0,920339 | 0,056454 | 0,748917 | 0,045939 | 16,30257 | 0,000000 |



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

56100 PISA Via V. Veneto, 27

Il termine noto non è significativamente diverso da 0, per cui possiamo trovare il rapporto Cr/Ni imponendo che la retta di regressione passi per l'origine.

Da osservare che i campioni PC1 ed SL9 hanno un contenuto anomalo di Cr rispetto a quanto ci si aspetterebbe dato il contenuto di Ni. Eliminando tali campioni e imponendo che la retta passi per l'origine si ottengono i risultati riportati in tabella.

Modello: $v10 = \text{cof} * v9$ (sedimentiperstat_v1_finale)
Var. Dip. : Cr tot
Livello confidenza: 95.0% (alfa =0.050)

| | Stima | Errore standard | Valore t gl = 47 | p-level | Conf.Inf | Conf.Sup |
|------------|-----------------|-----------------|---------------------|-------------|-----------------|-----------------|
| cof | 0,764932 | 0,015401 | 49,66734 | 0,00 | 0,733949 | 0,795915 |

Possiamo quindi affermare che i sedimenti sono caratterizzati dall'aver un rapporto Cr/Ni di 0.76. Se, per omogeneità consideriamo solo i sedimenti di alveo, il coefficiente di correlazione diviene di 0.94. In figura è riportata la retta di regressione per i soli sedimenti di alveo.

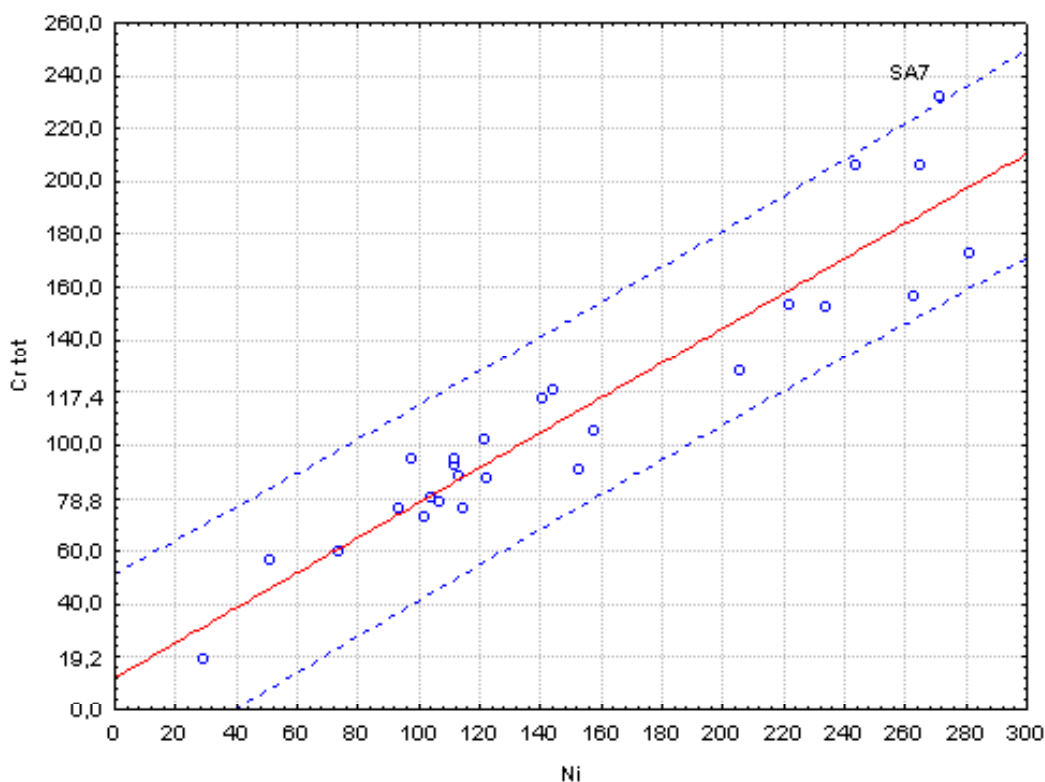


Fig. 52. grafico bivariato tra Cr e Ni per i soli sedimenti di alveo



In questo caso l'equazione della retta è:

| Riepilogo Regressione Variabile Dipendente | | | | | | |
|--|----------|-------------------|----------|----------------|----------|----------|
| R= ,94271418 R²= ,88871003 R² Aggiustato= ,88407295 | | | | | | |
| F(1,24)=191,65 p<,000000 Err.Standard di stima: 17,331 | | | | | | |
| N=26 | Beta | Err. Std. di Beta | B | Err. Std. di B | t(24) | p-level |
| Intercetta | | | 12,09877 | 7,992501 | 1,51376 | 0,143145 |
| Ni | 0,942714 | 0,068096 | 0,66096 | 0,047744 | 13,84387 | 0,000000 |

e si osserva la presenza di un'unica anomalia, rappresentata dal campione SA7 (torrente Trossa)

Anche in questo caso l'intercetta non è uguale a 0 e possiamo quindi determinare il rapporto Cr/Ni.

La tabella riassume i risultati che si ottengono imponendo che la retta passi per l'origine:

| Modello: v10 = cof*v9 (sedimentiperstat_v1_finale) | | | | | | |
|--|----------|-----------------|------------------|---------|-----------|-----------|
| Var. Dip. : Cr tot | | | | | | |
| Livello confidenza: 95.0% (alfa =0.050) | | | | | | |
| | Stima | Errore standard | Valore t gl = 25 | p-level | Conf. Inf | Conf. Sup |
| cof | 0,726376 | 0,020822 | 34,88581 | 0,00 | 0,683493 | 0,769258 |

Come si vede il rapporto diminuisce, ma gli intervalli di confidenza si intersecano così da ritenere che non vi siano variazioni realmente significative in tale rapporto.

Alla luce di quanto detto possiamo quindi ritenere che l'origine del Cr e del Ni nei sedimenti sia sostanzialmente unica. Generalmente il contenuto di Ni (mg/kg) è quindi sempre superiore a quello del Cromo.

Le correlazioni del mercurio.

Come si vede dalla tabella e dal dendrogramma il mercurio è correlato al Pb, ma anche allo Zn, al Cd e all'As. Tuttavia tali correlazioni dipendono da un solo campione: SA2bis caratterizzato per avere alti valori di tutte queste sostanze. Se eliminiamo tale campione le correlazioni non sono più significative.

| Correlazioni (sedimentiperstat_v1_finale) | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| Corr. marcate significative al livello p < ,05000 | | | | | | | | |
| N=49 (Eliminaz. casewise dati mancanti) | | | | | | | | |
| Variabile | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Cr tot | As | Hg |
| Zn | 1,00 | 0,09 | 0,58 | 0,57 | -0,15 | -0,05 | 0,04 | 0,14 |
| Cd | 0,09 | 1,00 | 0,02 | -0,05 | -0,19 | -0,24 | 0,40 | 0,07 |
| Pb | 0,58 | 0,02 | 1,00 | 0,23 | -0,25 | -0,23 | 0,29 | 0,05 |
| Cu | 0,57 | -0,05 | 0,23 | 1,00 | -0,06 | -0,01 | 0,02 | 0,01 |
| Ni | -0,15 | -0,19 | -0,25 | -0,06 | 1,00 | 0,92 | -0,24 | -0,02 |
| Cr tot | -0,05 | -0,24 | -0,23 | -0,01 | 0,92 | 1,00 | -0,25 | 0,01 |
| As | 0,04 | 0,40 | 0,29 | 0,02 | -0,24 | -0,25 | 1,00 | 0,11 |
| Hg | 0,14 | 0,07 | 0,05 | 0,01 | -0,02 | 0,01 | 0,11 | 1,00 |



Limitandoci ai soli sedimenti di alveo, ed escludendo naturalmente il campione anomalo SA2bis si ottiene ancora una buona correlazione tra Hg e Zn, Cd, Pb ed As che dipende in larga parte dal campione SL3.

Correlazioni (sedimentiperstat_v1_finale)
Corr. marcate significative al livello $p < ,05000$
N=26 (Eliminaz. casewise dati mancanti)

| Variabile | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Cr tot | As | Hg |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| Zn | 1,00 | 0,49 | 0,78 | 0,68 | -0,11 | -0,16 | 0,51 | 0,63 |
| Cd | 0,49 | 1,00 | 0,52 | 0,16 | -0,25 | -0,28 | 0,61 | 0,64 |
| Pb | 0,78 | 0,52 | 1,00 | 0,36 | -0,19 | -0,22 | 0,67 | 0,84 |
| Cu | 0,68 | 0,16 | 0,36 | 1,00 | -0,10 | -0,02 | 0,21 | 0,33 |
| Ni | -0,11 | -0,25 | -0,19 | -0,10 | 1,00 | 0,94 | -0,33 | -0,16 |
| Cr tot | -0,16 | -0,28 | -0,22 | -0,02 | 0,94 | 1,00 | -0,25 | -0,19 |
| As | 0,51 | 0,61 | 0,67 | 0,21 | -0,33 | -0,25 | 1,00 | 0,66 |
| Hg | 0,63 | 0,64 | 0,84 | 0,33 | -0,16 | -0,19 | 0,66 | 1,00 |

Infatti eliminando tale campione dal data set l'unica correlazione che rimane significativa è quella tra Hg ed As.

Correlazioni (sedimentiperstat_v1_finale)
Corr. marcate significative al livello $p < ,05000$
N=24 (Eliminaz. casewise dati mancanti)

| Variabile | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Cr tot | As | Hg |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| Zn | 1,00 | 0,14 | 0,62 | 0,62 | -0,08 | -0,12 | 0,19 | 0,22 |
| Cd | 0,14 | 1,00 | -0,02 | -0,10 | -0,26 | -0,28 | 0,35 | 0,14 |
| Pb | 0,62 | -0,02 | 1,00 | 0,17 | -0,22 | -0,22 | 0,46 | 0,29 |
| Cu | 0,62 | -0,10 | 0,17 | 1,00 | -0,07 | 0,01 | -0,05 | 0,09 |
| Ni | -0,08 | -0,26 | -0,22 | -0,07 | 1,00 | 0,95 | -0,37 | -0,35 |
| Cr tot | -0,12 | -0,28 | -0,22 | 0,01 | 0,95 | 1,00 | -0,27 | -0,28 |
| As | 0,19 | 0,35 | 0,46 | -0,05 | -0,37 | -0,27 | 1,00 | 0,61 |
| Hg | 0,22 | 0,14 | 0,29 | 0,09 | -0,35 | -0,28 | 0,61 | 1,00 |

Anche questa correlazione in realtà dipende da campioni quali SA4 ed SA2 tris. Tutto ciò dimostra che nel caso di Hg non si può parlare di processi che accomunano l'origine di tale sostanza ad altre specie analizzate nel sedimento. Si riconoscono tuttavia campioni, caratterizzati da elevati valori di Hg, nei quali l'aumento di tale sostanza si accompagna a quello di Pb, Zn, Cd, ed As. E' il caso del campione di sedimento di alveo SA2tris, SL3, SA2 bis ed SA4.

Da osservare che le correlazioni Pb-Zn e Cu-Zn restano significative.

Correlazione Zn-Cu

Il grafico riporta la regressione tra Zn e Cu.

I punti si allineano bene lungo la retta di regressione a dimostrazione che l'elevata correlazione non dipende dalla posizione di pochi campioni. Il campione SA5 ha un contenuto di Cu di gran lunga superiore a quello atteso per suo contenuto di Zn.



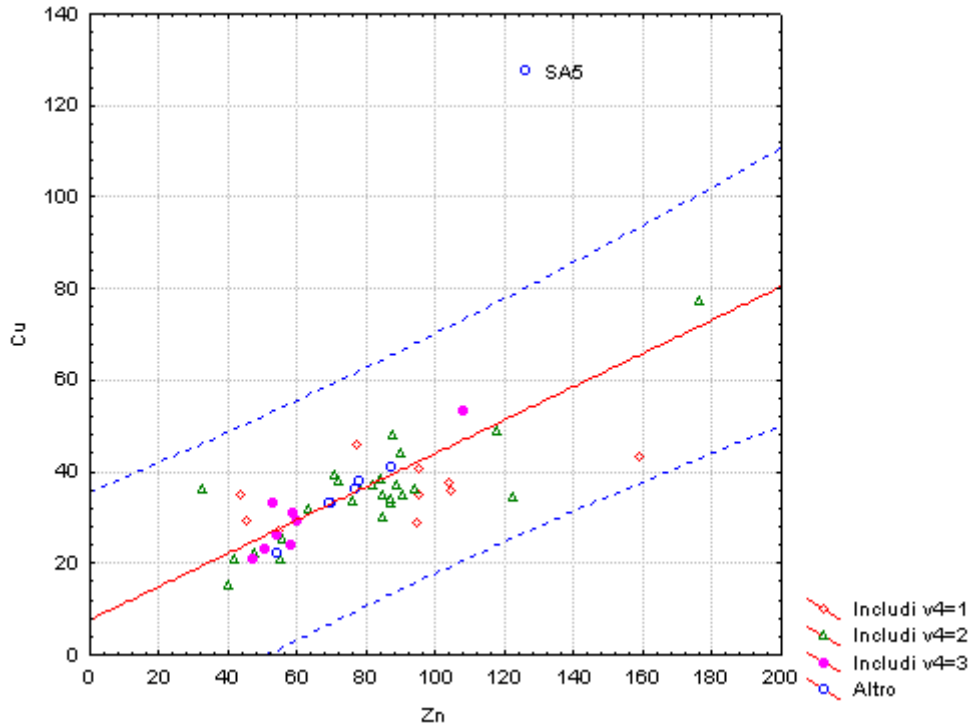


Fig. 53. grafico bivariato tra Cu e Zn per i soli sedimenti di alveo

L'equazione della retta è:

Riepilogo Regressione Variabile Dipendente: Cu
R= ,63760585 R²= ,40654121 R² Aggiustato= ,39417749
F(1,48)=32,882 p<,00000 Err. Standard di stima: 12,832

| N=50 | Beta | Err. Std. di Beta | B | Err. Std. di B | t(48) | p-level |
|------------|----------|-------------------|----------|----------------|----------|----------|
| Intercetta | | | 7,593358 | 5,321325 | 1,426968 | 0,160062 |
| Zn | 0,637606 | 0,111192 | 0,363907 | 0,063462 | 5,734263 | 0,000001 |

Anche eliminando il campione la correlazione rimane significativa, come dimostra la tabella riportata:

Correlazioni (sedimentiperstat_v1_finale)
Corr. marcate significative al livello p < ,05000
N=49 (Eliminaz. casewise dati mancanti)

| Variabile | Zn | Pb | Cu |
|-----------|------|------|------|
| Zn | 1,00 | 0,73 | 0,77 |
| Pb | 0,73 | 1,00 | 0,74 |
| Cu | 0,77 | 0,74 | 1,00 |

L'equazione della retta di regressione diviene quindi:



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA
Tel 050/835611 - Fax 050/835670
56100 PISA Via V. Veneto, 27

Riepilogo Regressione Variabile Dipendente: Cu
R= ,76761522 R²= ,58923313 R² Aggiustato= ,58049341
F(1,47)=67,420 p<,00000 Err.Standard di stima: 6,5076

| N=49 | Beta | Err.Std. di Beta | B | Err.Std. di B | t(47) | p-level |
|------------|----------|------------------|----------|---------------|----------|----------|
| Intercetta | | | 13,24850 | 2,740726 | 4,833937 | 0,000015 |
| Zn | 0,767615 | 0,093486 | 0,27189 | 0,033112 | 8,210976 | 0,000000 |

In questo caso non possiamo affermare che vi sia una unica sorgente comune di Zn e Cu. Infatti possiamo rigettare l'ipotesi che l'intercetta sia uguale a 0 e la retta appare quindi come conseguenza di mescolamenti di frazioni caratterizzate da due diversi rapporti iniziali di Cu/Zn. In realtà il grafico riportato evidenzia che i diversi tipi di sedimento possono avere comportamenti diversi. E' utile, quindi, in questo caso considerare i gruppi in modo separato.

Sedimenti dei laghetti

Se analizziamo i dati dei sedimenti dei laghetti la correlazione tra Zn e Cu diviene molto elevata, come mostrato dalla tabella ed evidenziato dal grafico (Fig.54):

Correlazioni (sedimentiperstat_v1_finale)
Corr. marcate significative al livello p < ,05000
N=13 (Eliminaz. casewise dati mancanti)

| Variabile | Zn | Pb | Cu |
|-----------|------|------|------|
| Zn | 1,00 | 0,74 | 0,95 |
| Pb | 0,74 | 1,00 | 0,62 |
| Cu | 0,95 | 0,62 | 1,00 |

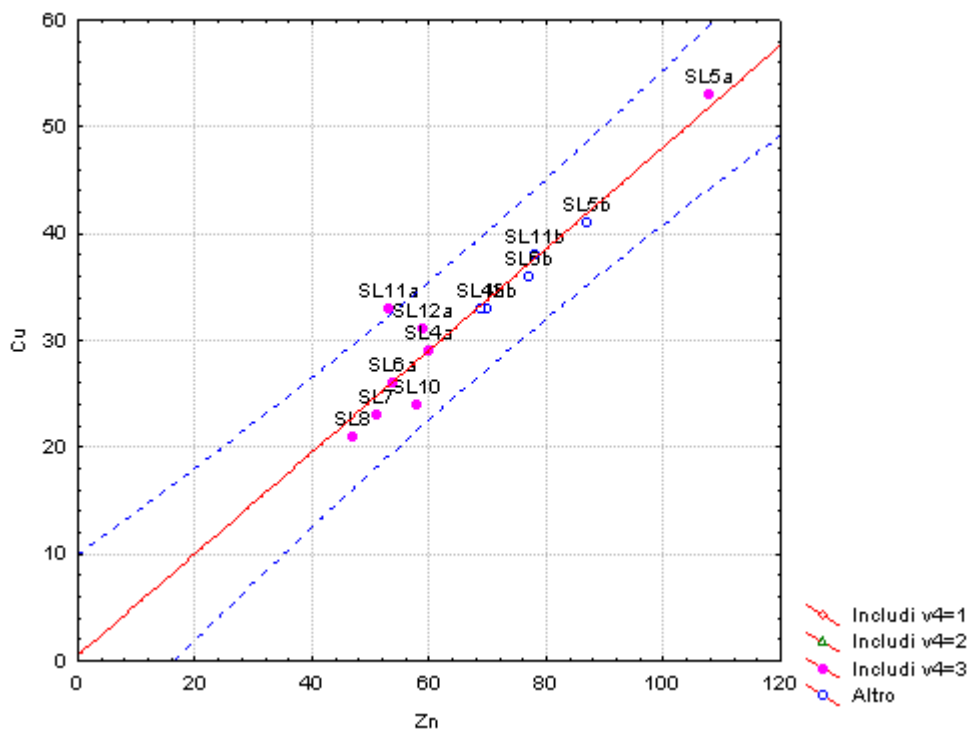


Fig. 54. grafico bivariato tra Zn e Cu



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

56100 PISA Via V. Veneto, 27

Da osservare che i campioni più superficiali dell'invaso Magona A e B e quelli dei laghetti canottieri hanno i valori minori di Cu e Zn, ad eccezione del campione SL5a (invaso Magon A). Il campione SL11a ha un contenuto di Cu superiore, anche se di poco, a quello atteso.

L'equazione e le statistiche della regressione sono mostrate in tabella:

| Riepilogo Regressione Variabile Dipendente: Cu | | | | | | |
|--|----------|-------------------|----------|----------------|----------|----------|
| R= ,94994775 R ² = ,90240073 R ² Aggiustato= ,89352807 | | | | | | |
| F(1,11)=101,71 p<,00000 Err. Standard di stima: 2,8055 | | | | | | |
| N=13 | Beta | Err. Std. di Beta | B | Err. Std. di B | t(11) | p-level |
| Intercetta | | | 0,478950 | 3,257979 | 0,14701 | 0,885785 |
| Zn | 0,949948 | 0,094195 | 0,476204 | 0,047219 | 10,08493 | 0,000001 |

Il termine noto può essere considerato uguale a 0 e quindi Cu e Zn contenuti nei sedimenti del laghetto hanno un'origine comune. Il rapporto Cu/Zn nel sedimento dei laghetti è:

| Modello: v8 = cof*v5 (sedimentiperstat_v1_finale) | | | | | | |
|---|----------|-----------------|------------------|----------|-----------|-----------|
| Var. Dip. : Cu | | | | | | |
| Livello confidenza: 95.0% (alfa =0.050) | | | | | | |
| | Stima | Errore standard | Valore t gl = 12 | p-level | Conf. Inf | Conf. Sup |
| cof | 0,482945 | 0,010808 | 44,68458 | 0,000000 | 0,459396 | 0,506493 |

Sedimenti di alveo

La matrice di correlazione è mostrata in tabella:

| Correlazioni (sedimentiperstat_v1_finale) | | | | |
|---|------|------|------|--|
| Corr. marcate significative al livello p < ,05000 | | | | |
| N=25 (Eliminaz. casewise dati mancanti) | | | | |
| Variabile | Zn | Pb | Cu | |
| Zn | 1,00 | 0,85 | 0,83 | |
| Pb | 0,85 | 1,00 | 0,82 | |
| Cu | 0,83 | 0,82 | 1,00 | |

È stato escluso il campione SA5. Il grafico (Fig.55) mostra la regressione e la tabella l'equazione e le statistiche del modello:

| Riepilogo Regressione Variabile Dipendente: Cu | | | | | | |
|--|----------|-------------------|----------|----------------|----------|----------|
| R= ,83091939 R ² = ,69042704 R ² Aggiustato= ,67696735 | | | | | | |
| F(1,23)=51,296 p<,00000 Err. Standard di stima: 6,7254 | | | | | | |
| N=25 | Beta | Err. Std. di Beta | B | Err. Std. di B | t(23) | p-level |
| Intercetta | | | 8,805802 | 3,958746 | 2,224391 | 0,036219 |
| Zn | 0,830919 | 0,116016 | 0,330895 | 0,046201 | 7,162115 | 0,000000 |



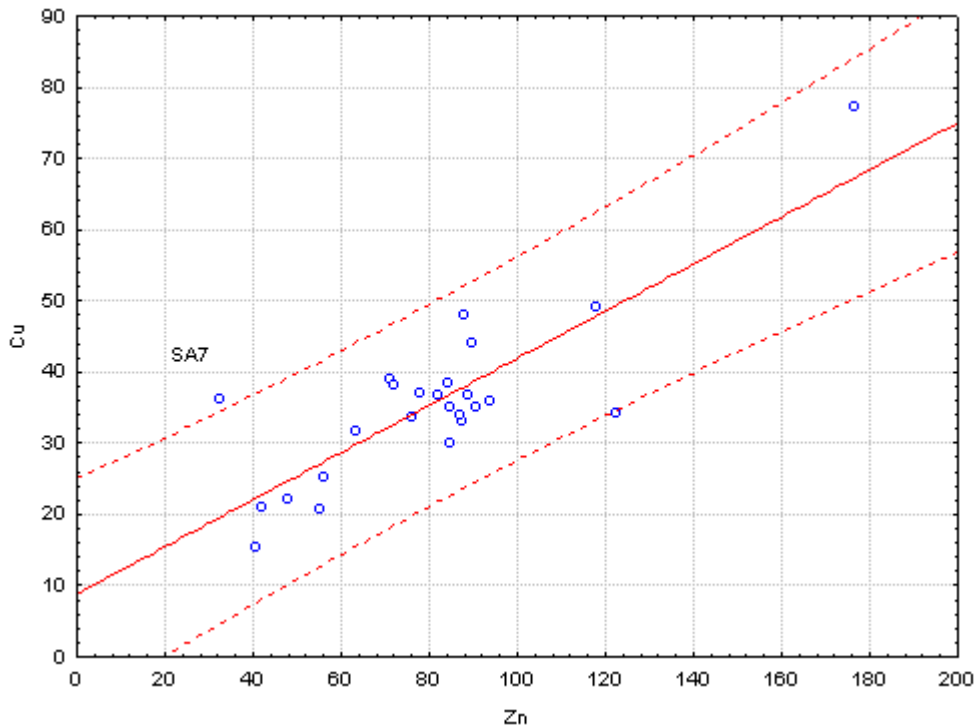


Fig. 55. grafico bivariato tra Zn e Cu

In questo caso l'intercetta non può essere considerata uguale a 0. Tale fatto dipende in realtà dalla presenza del campione SA7, eliminando il quale si ottiene:

Riepilogo Regressione Variabile Dipendente: Cu
R= ,88636652 R²= ,78564562 R² Aggiustato= ,77590223
F(1,22)=80,634 p<,00000 Err. Standard di stima: 5,7217

| | Beta | Err.Std. di Beta | B | Err.Std. di B | t(22) | p-level |
|------------|----------|------------------|----------|---------------|----------|----------|
| N=24 | | | | | | |
| Intercetta | | | 4,491545 | 3,639651 | 1,234059 | 0,230202 |
| Zn | 0,886367 | 0,098709 | 0,374806 | 0,041740 | 8,979631 | 0,000000 |

In questo caso l'intercetta può essere considerata nulla e quindi possiamo definire il rapporto Cu/Zn per i sedimenti fluviali pari a:

Modello: $wd = cof \cdot v_6$ (sedimentiperstat_v1_finale)
Var. Dip. : Cu
Livello confidenza: 95.0% (alfa =0.050)

| | Stima | Errore standard | Valore t gl = 23 | p-level | Conf. Inf | Conf. Sup |
|-----|----------|-----------------|------------------|---------|-----------|-----------|
| cof | 0,423591 | 0,013545 | 31,27189 | 0,00 | 0,395570 | 0,451612 |

Il rapporto Cu/Zn nei sedimenti fluviali è più basso di quello dei laghetti e gli intervalli di confidenza al 95% non si intersecano, così che non possiamo ritenere che i due valori siano uguali. Questo risultato è stato comunque ottenuto togliendo dall'insieme dei dati due campioni SA7 ed SA5 che si caratterizzano, tra l'altro



per avere un arricchimento in rame e un rapporto Cu/Zn abbastanza simile (1.10 per il campione SA7 e 1.11 per SA5).

Particolato(Trasporto solido)

La correlazione Zn-Cu non è più significativa, come mostrato in tabella:

Correlazioni (sedimentiperstat_v1_finale)
 Corr. marcate significative al livello $p < ,05000$
 N=10 (Eliminaz. casewise dati mancanti)

| Variabile | Zn | Pb | Cu | | | |
|-----------|------|------|------|--|--|--|
| Zn | 1,00 | 0,70 | 0,54 | | | |
| Pb | 0,70 | 1,00 | 0,79 | | | |
| Cu | 0,54 | 0,79 | 1,00 | | | |

Correlazione Zn-Pb

La correlazione su tutti i campioni tra Zn e Pb è di 0.70.

Il grafico mostra la relazione bivarita tra Zn e Pb e la tabella l'equazione della retta ed i parametri statistici

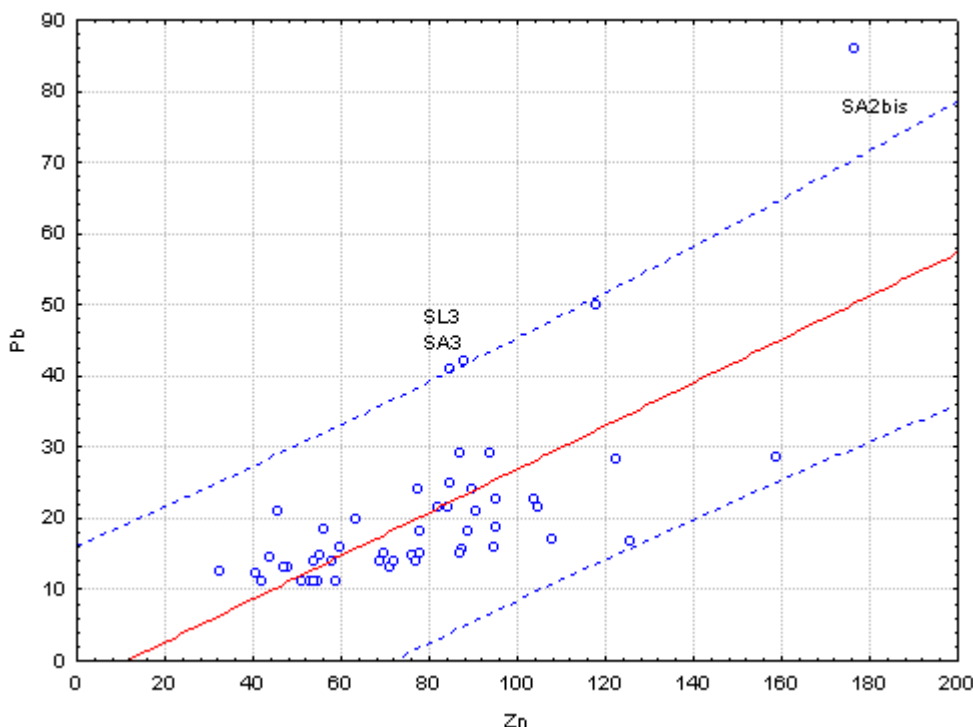


Fig. 56. grafico bivariato tra Zn e Pb

La presenza di tre anomalie, SA2bis, SL3 ed SA3, dove il Pb è maggiore di quello atteso, può però modificare il coefficiente di correlazione lineare e il coefficiente di regressione.



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

56100 PISA Via V. Veneto, 27

Eliminando i tre campioni la correlazione tra Pb e Zn rimane significativa ed uguale a 0.64 e l'equazione diviene:

| Riepilogo Regressione Variabile Dipendente: Pb | | | | | | |
|--|----------|------------------|----------|---------------|-----------|----------|
| R= ,70029787 R ² = ,49041710 R ² Aggiustato= ,47980079 | | | | | | |
| F(1,48)=46,195 p<,00000 Err.Standard di stima: 9,0399 | | | | | | |
| N=50 | Beta | Err.Std. di Beta | B | Err.Std. di B | t(48) | p-level |
| Intercetta | | | -3,49959 | 3,748748 | -0,933535 | 0,355216 |
| Zn | 0,700298 | 0,103035 | 0,30386 | 0,044707 | 6,796667 | 0,000000 |

Il valore del rapporto Pb/Zn e l'intervallo di confidenza è riportato nella tabella:

| Riepilogo Regressione Variabile Dipendente: Pb | | | | | | |
|--|----------|------------------|----------|---------------|----------|----------|
| R= ,68243463 R ² = ,46571702 R ² Aggiustato= ,45329184 | | | | | | |
| F(1,43)=37,482 p<,00000 Err.Standard di stima: 5,3165 | | | | | | |
| v=45 | Beta | Err.Std. di Beta | B | Err.Std. di B | t(43) | p-level |
| Intercetta | | | 3,543712 | 2,535858 | 1,397441 | 0,169450 |
| Zn | 0,682435 | 0,111468 | 0,194505 | 0,031770 | 6,122230 | 0,000000 |

Se consideriamo solamente i sedimenti di alveo, escludendo ovviamente le anomalie segnalate, la correlazione Zn-Pb diviene 0.77.

| Modello: v7 = cof*v5 (sedimentiperstat_v1_finale) | | | | | | |
|---|----------|-----------------|---------------------|---------|----------|----------|
| Var. Dip. : Pb | | | | | | |
| Livello confidenza: 95.0% (alfa =0.050) | | | | | | |
| | Stima | Errore standard | Valore t gl = 44 | p-level | Conf.Inf | Conf.Sup |
| cof | 0,236679 | 0,010036 | 23,58237 | 0,00 | 0,216452 | 0,256905 |

Il diagramma mostra la presenza di una ulteriore anomalia di Pb nel campione SA4 che risulta arricchito in Pb. Eliminando tale campione la correlazione rimane significativa. I risultati sono mostrati in tabella:

| Riepilogo Regressione Variabile Dipendente: Pb | | | | | | |
|--|----------|------------------|----------|---------------|-----------|----------|
| R= ,76796775 R ² = ,58977447 R ² Aggiustato= ,56926319 | | | | | | |
| F(1,20)=28,754 p<,00003 Err.Standard di stima: 5,7042 | | | | | | |
| v=22 | Beta | Err.Std. di Beta | B | Err.Std. di B | t(20) | p-level |
| Intercetta | | | -1,43968 | 4,221319 | -0,341050 | 0,736623 |
| Zn | 0,767968 | 0,143218 | 0,28636 | 0,053403 | 5,362245 | 0,000030 |

Poiché l'intercetta non è significativamente diversa da 0 si può calcolare il rapporto Pb/Zn nei sedimenti. Tale rapporto è 0.25 che non differisce significativamente da quello trovato per l'intero set di campioni.

| | Stima | Errore standard | Valore t gl = 20 | p-level | Conf.Inf | Conf.Sup |
|-----|----------|-----------------|---------------------|----------|----------|----------|
| cof | 0,251469 | 0,010706 | 23,48797 | 0,000000 | 0,229136 | 0,273802 |



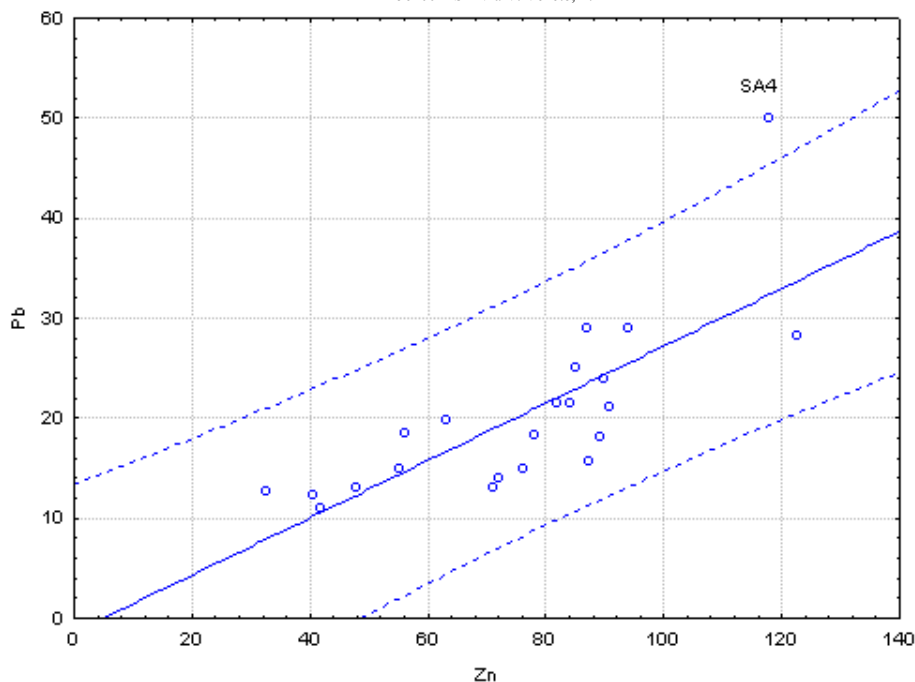


Fig. 56. grafico bivariato tra Zn e Pb senza i campioni anomali

Nel caso quindi della correlazione Pb-Zn questa è significativa e per la maggior parte dei campioni la genesi di tale sostanze nel sedimento sembra legata ad un medesimo processo e/o origine. Fanno eccezione i campioni SA4, SL3, SA3, SA2bis tutti arricchiti di Pb rispetto allo Zn.

Sulla base di quanto detto è conveniente considerare nel successivo trattamento solamente i sedimenti, escludendo quei campioni che modificano sostanzialmente la struttura della matrice di correlazione. E' il caso di SA2 bis, SA2 tris, SL3 ed SA4 che sono comunque anomali per il loro contenuto di Hg.

L'analisi delle componenti principali e l'estrazione dei fattori

Avendo escluso i campioni sopradetti la matrice di correlazione tra le 8 variabili diviene:

| Correlazioni (sedimentiperstat_v1_finale) | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| Corr. marcate significative al livello p < ,05000 | | | | | | | | |
| N=22 (Eliminaz. casewise dati mancanti) | | | | | | | | |
| Variabile | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Cr tot | As | Hg |
| Zn | 1,00 | 0,17 | 0,65 | 0,62 | -0,01 | -0,06 | 0,06 | 0,10 |
| Cd | 0,17 | 1,00 | 0,09 | -0,09 | -0,29 | -0,32 | 0,41 | 0,15 |
| Pb | 0,65 | 0,09 | 1,00 | 0,08 | -0,02 | -0,03 | 0,27 | 0,16 |
| Cu | 0,62 | -0,09 | 0,08 | 1,00 | -0,03 | 0,06 | -0,12 | 0,07 |
| Ni | -0,01 | -0,29 | -0,02 | -0,03 | 1,00 | 0,94 | -0,32 | -0,38 |
| Cr tot | -0,06 | -0,32 | -0,03 | 0,06 | 0,94 | 1,00 | -0,20 | -0,29 |
| As | 0,06 | 0,41 | 0,27 | -0,12 | -0,32 | -0,20 | 1,00 | 0,59 |
| Hg | 0,10 | 0,15 | 0,16 | 0,07 | -0,38 | -0,29 | 0,59 | 1,00 |



La diagonalizzazione di tale matrice porta ai seguenti autovalori:

| Autovalori (sedimentiperstat_v1_finale) | | | | |
|---|------------|----------------------|----------------------|-------------|
| Estrazione: Compon. principali | | | | |
| Valore | Autovalore | % Totale varianza | Cumulo Autovalori | Cumulo % |
| 1 | 2,682035 | 33,52543 | 2,682035 | 33,5254 |
| 2 | 1,914651 | 23,93314 | 4,596686 | 57,4586 |
| 3 | 1,244817 | 15,56021 | 5,841503 | 73,0188 |
| 4 | 0,916733 | 11,45916 | 6,758236 | 84,4779 |
| 5 | 0,777651 | 9,72064 | 7,535887 | 94,1986 |
| 6 | 0,316870 | 3,96088 | 7,852757 | 98,1595 |
| 7 | 0,124524 | 1,55655 | 7,977281 | 99,7160 |
| 8 | 0,022719 | 0,28399 | 8,000000 | 100,0000 |

Solamente tre di questi sono maggiori di 1 e spiegano il 73% della varianza complessiva. I 3 fattori sono:

| Variabile | Fattore 1 | Fattore 2 | Fattore 3 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Zn | 0,007440 | 0,949547 | 0,143713 |
| Cd | -0,265170 | 0,011444 | 0,533312 |
| Pb | 0,188213 | 0,621430 | 0,473557 |
| Cu | -0,127998 | 0,784717 | -0,270271 |
| Ni | 0,942587 | -0,007380 | -0,253069 |
| Cr tot | 0,945035 | -0,002683 | -0,192457 |
| As | -0,077942 | -0,034280 | 0,897063 |
| Hg | -0,249344 | 0,076641 | 0,671189 |
| Var. Sp. | 1,971987 | 1,910838 | 1,958678 |
| Prp.Tot. | 0,246498 | 0,238855 | 0,244835 |

Il fattore 1 rappresenta la componente di sedimento che proviene dalle Ofioliti, il fattore 2 può rappresentare la componente che proviene dalle attività minerarie presenti nell'area, mentre la 3 indica le zone con maggiore contaminazione di As, Hg e Cd anche e soprattutto per attività antropiche (Montecatini, Pomarance, Montieri).

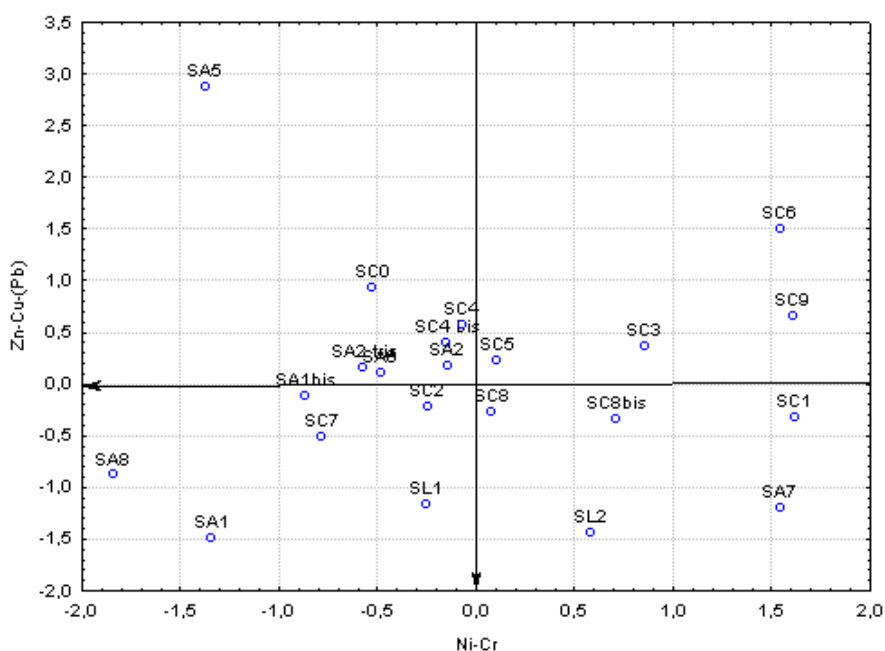


Fig. 57 - Diagramma della distribuzione per fattori



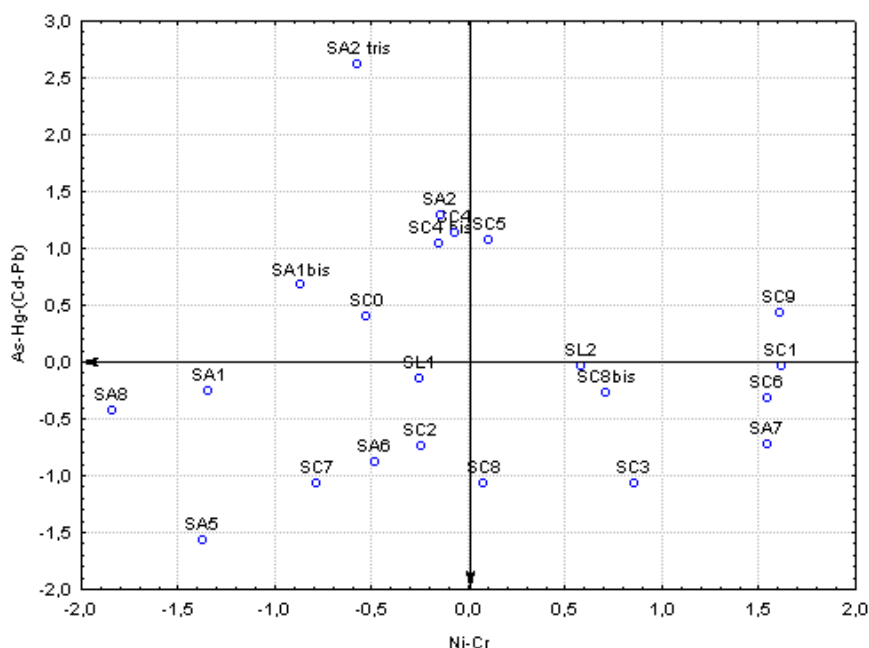


Fig. 58 – Diagramma della distribuzione per fattori

Il trasporto solido.

E' stato effettuato il campionamento del trasporto solido. In totale sono stati prelevati 8 campioni, realmente rappresentativi del trasporto solido in quanto, come già specificato nel capitolo introduttivo, i campioni PC5 e PA5 non possono essere classificati come trasporto solido essendo stati prelevati con modalità peculiari. Nella trattazione seguente tutti i campioni sono comunque considerati come trasporto solido.

Il campionamento del sedimento sospeso è importante per ottenere un campione che rappresenta il carico dei sedimenti trasportati. Il maggiore trasporto si ha naturalmente nei momenti di alto flusso ed i campioni dovrebbero essere presi in tale contesto. Non è stato possibile eseguire i prelievi in concomitanza con le piene principali in quanto durante tutto il periodo dei lavori non si sono verificati eventi significativi. Il campione è stato prelevato con un secchio, data l'impossibilità di effettuare in altro modo il prelievo, per questo motivo non rappresenta la media della sezione. Il trasportato così campionato è con ogni probabilità arricchito di silt ed argille che sono distribuiti più o meno uniformemente dal fondo alla superficie dell'acqua. Questo tipo di trasportato è denominato "washload". Esso è dilavato dalle piogge nel corso d'acqua dagli argini e dalle zone più elevate del bacino di ricarica e trasportato alla stessa velocità dell'acqua del fiume.

Le informazioni che derivano dalle analisi di questo trasporto solido si riferiscono quindi al materiale detritico fine trasportato dalle acque di dilavamento a monte del punto di prelievo.

In tabella F1 è riportata la matrice di correlazione tra le sostanze analizzate riferite al solo trasportato.



Tab. F1 Matrice di correlazione riferita al solo trasportato

| Variabile | Correlazioni (trasportato) | | | | | | | | |
|-----------|---|-------|--------|-------|--------|-------|----------|----------|-------|
| | Corr. marcate significative al livello p < ,05000 N=8 (Eliminaz. casewise dati mancanti) | | | | | | | | |
| | Cadmio | Cromo | Nichel | Rame | Piombo | Zinco | Mercurio | Arsenico | Boro |
| Cadmio | 1,00 | | | | | | | | |
| Cromo | | 1,00 | 0,91 | 0,84 | 0,53 | 0,34 | 0,08 | 0,50 | 0,39 |
| Nichel | | 0,91 | 1,00 | 0,70 | 0,28 | -0,04 | -0,10 | 0,45 | 0,40 |
| Rame | | 0,84 | 0,70 | 1,00 | 0,78 | 0,46 | -0,14 | 0,20 | 0,53 |
| Piombo | | 0,53 | 0,28 | 0,78 | 1,00 | 0,54 | -0,13 | -0,17 | 0,11 |
| Zinco | | 0,34 | -0,04 | 0,46 | 0,54 | 1,00 | 0,15 | 0,12 | -0,03 |
| Mercurio | | 0,08 | -0,10 | -0,14 | -0,13 | 0,15 | 1,00 | 0,76 | 0,27 |
| Arsenico | | 0,50 | 0,45 | 0,20 | -0,17 | 0,12 | 0,76 | 1,00 | 0,50 |
| Boro | | 0,39 | 0,40 | 0,53 | 0,11 | -0,03 | 0,27 | 0,50 | 1,00 |

In figura 59 sono riportati i diagrammi bivariati Cr-Ni, Cr-Cu, Pb-Cu e As-Hg. Si conferma che la forte correlazione tra cromo e nichel non è dovuta alla presenza di campioni anomali e questo vale per le correlazioni tra Cr e Cu e tra Pb e Cu. Nel caso del Cr e del Ni la retta di correlazione, come già osservato in precedenza per i sedimenti d'alveo, passa per l'origine ad indicare una origine comune delle due sostanze. Nel caso della coppia Cr-Cu la retta di regressione non passa per l'origine, ciò indica la presenza del contributo, in quantità variabili, di due termini che hanno rapporti Cu/Cr tra loro molto diversi.

Questo si può affermare anche nel caso del Pb e del Cu

Interessante è il caso della relazione tra As e Hg. Si possono infatti riconoscere due diversi andamenti. Si riconoscono infatti campioni caratterizzati da un elevato rapporto Hg/As quali PA4, PA3 e PC1, mentre i campioni PA2, PC0, PC2, PA3 hanno tale rapporto molto basso. Il campione PA1 bis è quello con minore contenuto sia di As che di Hg.

E' interessante osservare la differenza tra la composizione del particolato ed il sedimento di fondo.

Ricordiamo che le analisi del sedimento di fondo sono state fatte sulla frazione inferiore a 0.063µm.

In tabella F2 è riportata la differenza tra la composizione del trasporto solido e del sedimento riferita alla composizione del sedimento medesimo.

Tab. F2. Differenza tra composizione del trasportato e del sedimento riferita alla composizione del sedimento

| | Cd | Cr | Ni | Cu | Pb | Zn | Hg | As | B |
|-------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| T.Possera Larderello | 0,94 | 0,19 | 0,25 | 0,62 | 0,76 | 0,74 | 0,99 | 0,98 | 0,65 |
| B.S.M. confl. Cecina | 0,55 | -0,20 | 0,15 | 0,28 | 0,57 | 0,11 | 0,93 | 0,94 | 0,12 |
| Torrente Botrogrande | 0,00 | 0,01 | 0,06 | 0,77 | 0,05 | 0,25 | -2,67 | 0,53 | 0,24 |
| F.Cecina P. per Anqua | 0,75 | -0,82 | -0,55 | 0,03 | 0,35 | -0,01 | 0,83 | 0,65 | 0,39 |
| F.Cecina Ponte di Ferro | 0,00 | -0,05 | 0,53 | -0,17 | -0,59 | -0,79 | -5,00 | -31,00 | 0,19 |
| F.Cecina P.Montegemoli | 0,00 | -1,04 | -0,93 | -0,30 | 0,04 | 0,09 | 0,75 | 0,88 | -0,58 |
| F.Cecina-Aurelia | 0,00 | -0,08 | 0,00 | 0,08 | 0,05 | -0,06 | 0,50 | 0,83 | 0,46 |



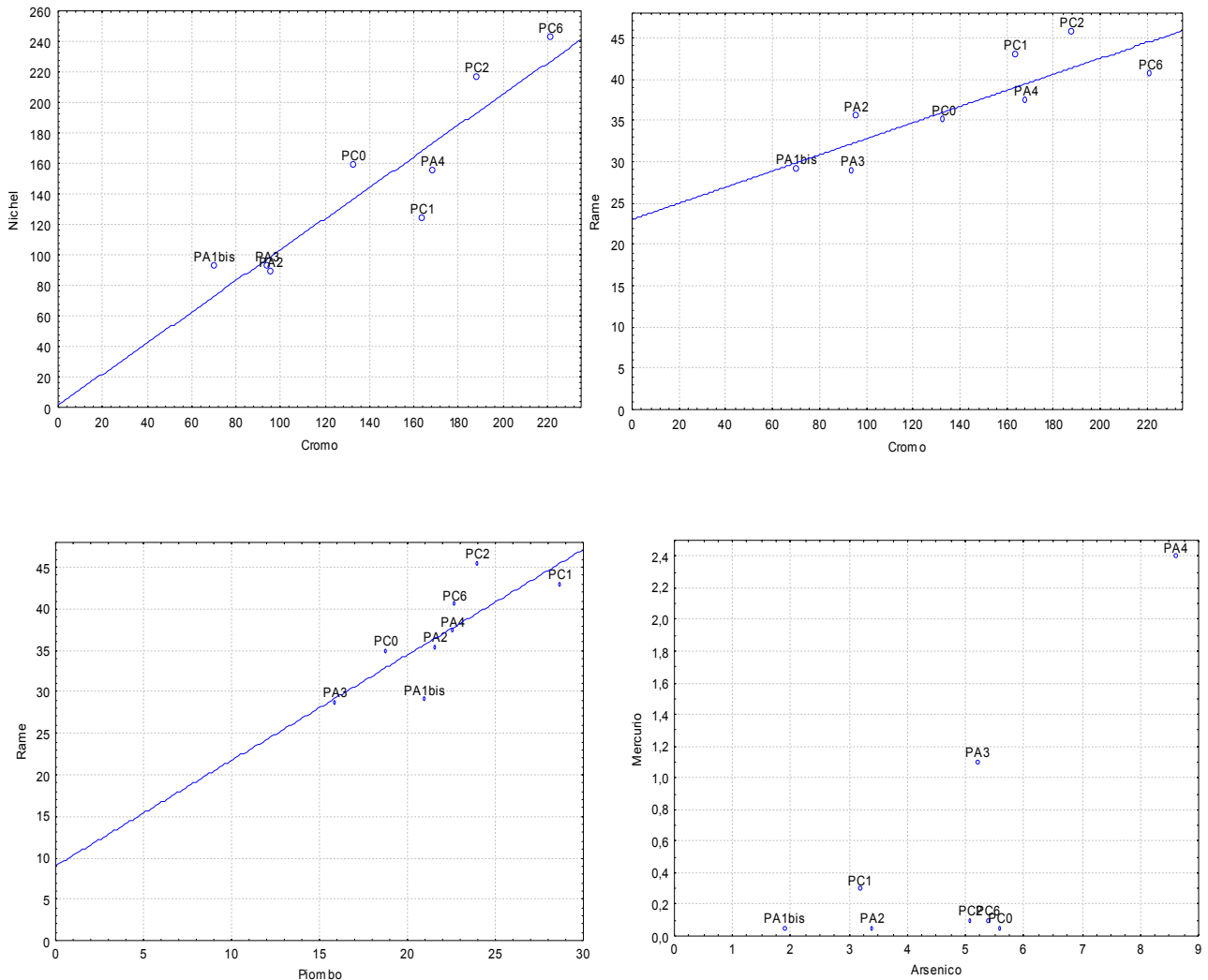


Fig. 59 – Diagramma bivariati trasporto solido

Il sistema di derivazione

In fig. 3 è riportato lo schema della derivazione e sono indicati i campioni di acqua e sedimento prelevati. Il sistema di derivazione ha caratteristiche idrologiche e geochemiche tali da consentire ambienti di sedimentazione tra loro molto diversi. I laghetti Magona A e Magona B sono infatti sistemi relativamente profondi ed il sedimento è pressoché indisturbato, mentre invece nel Fosso Gorile il sedimento è disturbato e continuamente rimobilizzato. L'ambiente chimico è poi molto diverso. Infatti le misure di ossigeno disciolto hanno mostrato che questo diminuisce molto con la profondità e nei punti più profondi arriva a valori prossimi a zero. Esistono quindi zone degli invasi in cui i sedimenti sono anossici; ciò non avviene nel caso del Gorile ed in generale per i sedimenti di alveo. Date le grandi differenze dei potenziali redox la mobilità dei metalli varia notevolmente.



I sedimenti

La tabella E1 mostra le correlazioni tra le diverse sostanze analizzate nei sedimenti:

Tab. E1. Matrice di correlazione considerando tutti i campioni

Correlazioni (sitemaderivazione_sedimento_acqua)
Corr. marcate significative al livello p < ,05000
N=24 (Eliminaz. casewise dati mancanti)

| Variabile | Cd_S | Cr_tot_S | Ni_S | Cu_S | Pb_S | Zn_S | Hg_S | As_S |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Cd_S | 1,00 | -0,30 | -0,27 | 0,29 | 0,24 | 0,42 | 0,41 | 0,37 |
| Cr_tot_S | -0,30 | 1,00 | 0,93 | 0,17 | -0,06 | 0,18 | -0,10 | 0,01 |
| Ni_S | -0,27 | 0,93 | 1,00 | 0,20 | -0,05 | 0,17 | -0,08 | 0,03 |
| Cu_S | 0,29 | 0,17 | 0,20 | 1,00 | 0,24 | 0,85 | 0,14 | 0,08 |
| Pb_S | 0,24 | -0,06 | -0,05 | 0,24 | 1,00 | 0,53 | 0,20 | -0,07 |
| Zn_S | 0,42 | 0,18 | 0,17 | 0,85 | 0,53 | 1,00 | 0,26 | 0,08 |
| Hg_S | 0,41 | -0,10 | -0,08 | 0,14 | 0,20 | 0,26 | 1,00 | 0,23 |
| As_S | 0,37 | 0,01 | 0,03 | 0,08 | -0,07 | 0,08 | 0,23 | 1,00 |

Si confermano anche per questo sottosistema le elevate correlazioni tra Cr e Ni e Zn-Cu. Esistono correlazioni significative anche per le coppie Zn-Pb, Zn- Cd e Hg-Cd. La figura 60 mostra i diagrammi binari di correlazione Cr-Ni, Zn-Cu, Zn-Pb e Cu-Pb. I grafici evidenziano che il campione SL3 è in una posizione anomala avendo un contenuto molto elevato di Pb. Se si elimina tale campione risulta significativa anche la correlazione Pb-Cu (Tab. E2).

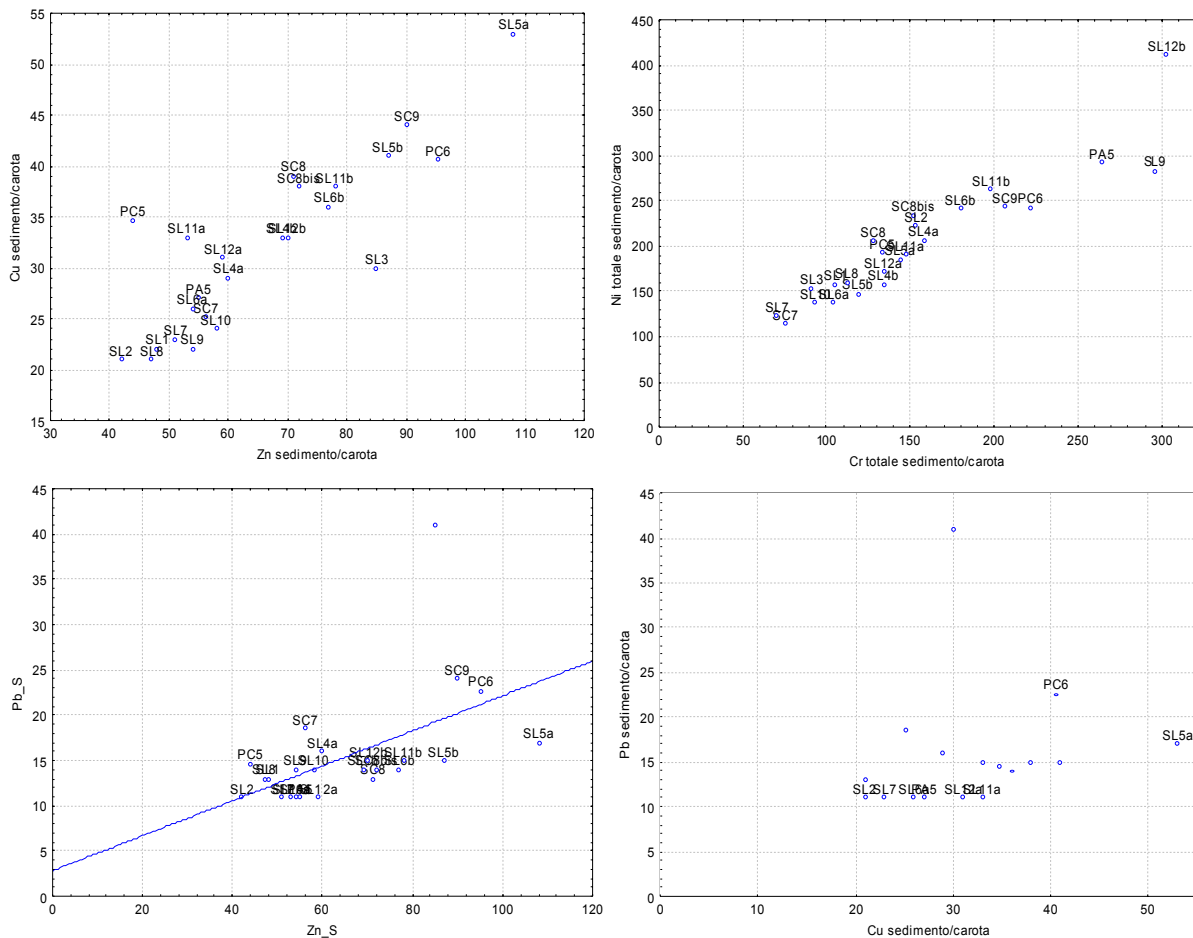


Fig. 60 – Diagramma bivariati



Tab. E2. Matrice di correlazione escludendo il campione SL3

Correlazioni (sitemaderivazione_sedimento_acqua)
 Corr. marcate significative al livello $p < ,05000$
 N=23 (Eliminaz. casewise dati mancanti)

| Variabile | Cd_S | Cr tot_S | Ni_S | Cu_S | Pb_S | Zn_S | Hg_S | As_S |
|-----------|-------|----------|-------|------|-------|------|-------|-------|
| Cd_S | 1,00 | -0,24 | -0,23 | 0,34 | -0,24 | 0,36 | 0,32 | 0,45 |
| Cr tot_S | -0,24 | 1,00 | 0,93 | 0,17 | 0,23 | 0,24 | -0,03 | -0,01 |
| Ni_S | -0,23 | 0,93 | 1,00 | 0,20 | 0,16 | 0,21 | -0,04 | 0,02 |
| Cu_S | 0,34 | 0,17 | 0,20 | 1,00 | 0,53 | 0,89 | 0,17 | 0,07 |
| Pb_S | -0,24 | 0,23 | 0,16 | 0,53 | 1,00 | 0,65 | -0,14 | 0,00 |
| Zn_S | 0,36 | 0,24 | 0,21 | 0,89 | 0,65 | 1,00 | 0,21 | 0,10 |
| Hg_S | 0,32 | -0,03 | -0,04 | 0,17 | -0,14 | 0,21 | 1,00 | 0,27 |
| As_S | 0,45 | -0,01 | 0,02 | 0,07 | 0,00 | 0,10 | 0,27 | 1,00 |

Viceversa scompaiono le correlazioni Cd -Zn e Cd -Hg. Il coefficiente di correlazione tra As e Cd che compare eliminando il campione SL3 dipende sostanzialmente dalla presenza del campione SL4b che ha i maggiori contenuti di As e Cd.

Una analisi più dettagliata dei grafici binari mostra che i sedimenti e le carote hanno gli stessi rapporti Cr/Ni e Zn/Cu. Ciò non avviene per i rapporti Pb/Cu e Pb/Zn dato che la retta di regressione non passa per l'origine. In figura 61 è riportato il grafico binario Pb vs Cu.

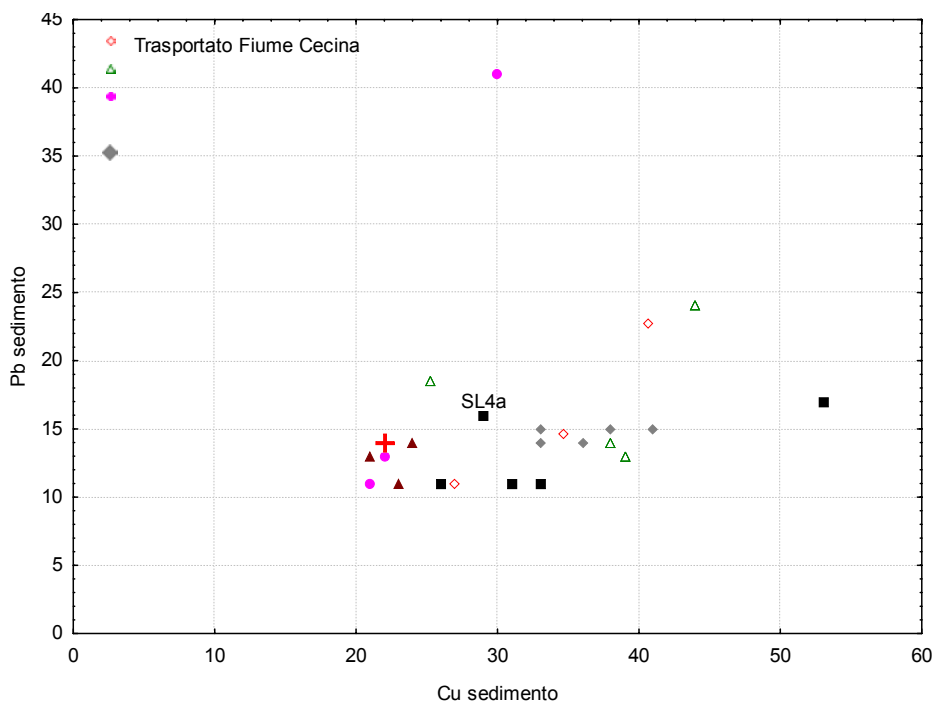


Fig. 61 – Diagramma binario Pb vs.Cu

Se tracciamo la retta che passa per l'origine e il campione di argilla (indicata con la croce rossa) osserviamo che tutti i campioni che risultano decisamente al di sotto di tale retta sono i sedimenti degli invasi Magona, ad eccezione del campione SL4a molto vicino alla retta tracciata. I sedimenti dei laghetti Canottieri hanno un comportamento simile ai sedimenti di alveo del Gorile.



Il campione di sedimento superficiale prelevato dagli invasi Magona con la composizione più vicina a quella del fiume Cecina e delle argille è il campione SL4a prelevato proprio di fronte al punto di immissione dell'acqua nel Gorile. I sedimenti dell'invaso A campionati più distanti da tale luogo mostrano un arricchimento nel contenuto di rame. Lo stesso quadro si presenta considerando il rapporto Pb-Zn. Si potrebbe pensare, ancora una volta, che il diverso ambiente Redox giochi un ruolo importante nei processi di arricchimento relativo di Cu e Zn nelle carote.

Il campione SL3 del Gorile ha un contenuto particolarmente anomalo di Pb che, al momento, non trova spiegazione. Il mercurio non è correlato con altri metalli. Come già osservato i sedimenti dei laghetti Magona, sia A che B sono quelli che hanno la maggiore quantità di tale metallo. Il campione di argilla prelevato in prossimità del lago Canottieri ha una concentrazione di mercurio circa 50 volte inferiore a quella misurata al fondo della carota SL6 prelevata nell'invaso Magona A. Il sedimento del fiume Cecina, nel tratto di derivazione considerato, ha gli stessi contenuti dell'argilla campionata. I sedimenti del Gorile hanno un comportamento differenziato, infatti mentre quelli prelevati nel tratto alto e medio del canale hanno contenuti di mercurio confrontabili con quelli del fiume, il sedimento SL3, Gorile basso, prossimo agli invasi Magona, ha un contenuto di mercurio addirittura confrontabile con quello degli invasi medesimi, confermando quindi le anomalie già segnalate. Interessante è l'analisi del grafico As vs Hg nei sedimenti mostrata in figura 62.

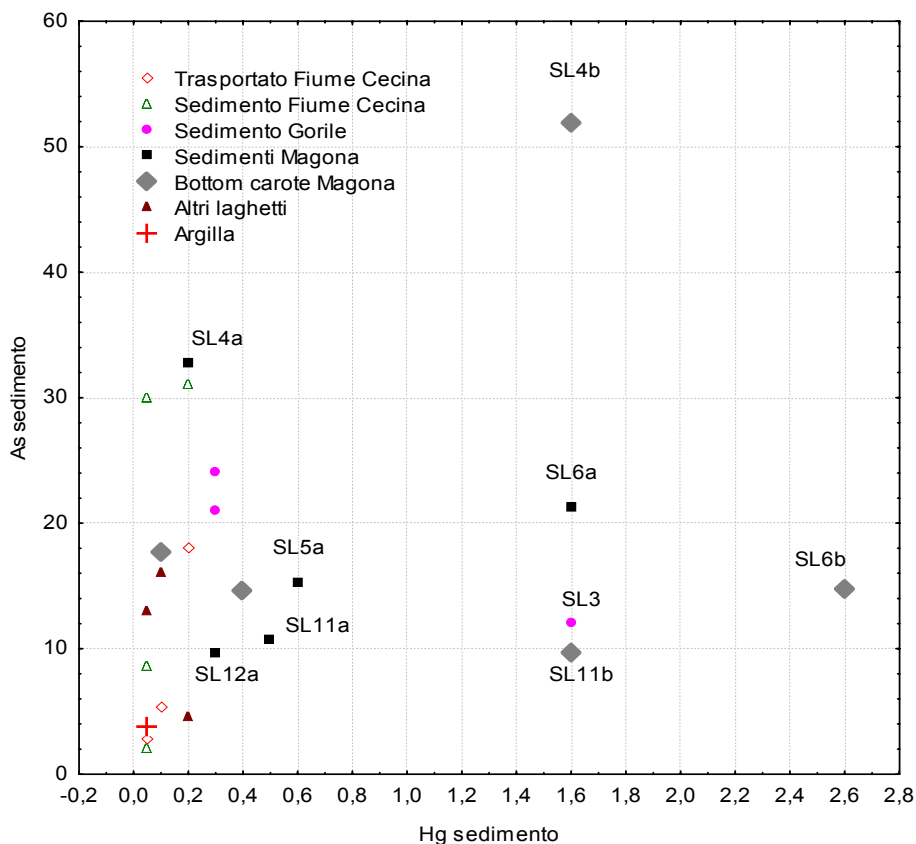


Fig. 62 – Diagramma binario As vs.Hg



La disposizione dei punti può indicare due diversi processi limite che peraltro non si escludono.

I campioni infatti si possono pensare come compresi in un triangolo composizionale i cui vertici sono dati da materiale particolato caratterizzato da diversi rapporti As/Hg e diverse quantità delle due sostanze. Un vertice è dato dalle argille presenti in posto (Croce rossa sul grafico), un secondo vertice dal particolato che da luogo ai sedimenti di alveo del fiume. Il campione SL4a, prelevato proprio di fronte al punto di immissione del Gorile nell'invaso Magona A ha infatti la stessa composizione dei sedimenti del fiume. Un terzo contributo proviene da materiale arricchito in mercurio, come potrebbe essere quello che ha dato luogo alla formazione del sedimento SL3. Non si può escludere nemmeno il contributo di sedimenti di vecchia formazione rimobilizzati che potrebbero avere una composizione analoga a quella del campione SL6b. D'altro lato i sedimenti dell'invaso Magona A più lontani dall'immissione del Gorile sono anche quelli più arricchiti in mercurio. Si potrebbe quindi pensare che l'arricchimento della frazione più fine, che avviene nel processo di deposizione, comporti un aumento relativo di mercurio. Ovviamente non si possono escludere processi di diagenesi dei sedimenti che possono modificare i rapporti tra le diverse sostanze. Con questo tipo di ragionamento possono trovare spiegazione anche i grafici di figura 59 ed 60.

Le acque

In tabella E3 è riportata la matrice di correlazione delle sostanze disciolte in acqua. Si conferma anche per il sottoinsieme considerato quanto già visto precedentemente: risultano infatti ancora molto elevati i coefficienti di correlazione tra Ni e Cr (0.89) e tra Cu e Zn (0.92).

Tab. E3. Correlazione tra le diverse specie disciolte in acqua.

| Variabile | Correlazioni (sitemaderivazione_sedimento_acqua) Corr. marcate significative al livello p < .05000 N=14 (Eliminaz. casewise dati mancanti) | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|--|------|------|-------|-------|--------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Cr tot | As | Hg | Mn | Fe | Cl | SO4 | Ca | Mg | K | Na |
| Zn | 1.00 | | | 0.92 | 0.76 | 0.71 | 0.29 | -0.22 | | 0.03 | -0.13 | 0.49 | 0.58 | -0.57 | 0.09 | -0.79 |
| Cd | | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | |
| Pb | | | 1.00 | | | | | | | | | | | | | |
| Cu | 0.92 | | | 1.00 | 0.71 | 0.61 | 0.11 | -0.16 | | 0.08 | -0.22 | 0.46 | 0.57 | -0.59 | 0.06 | -0.71 |
| Ni | 0.76 | | | 0.71 | 1.00 | 0.89 | 0.20 | -0.22 | | -0.11 | -0.23 | 0.64 | 0.70 | -0.66 | 0.21 | -0.77 |
| Cr tot | 0.71 | | | 0.61 | 0.89 | 1.00 | 0.41 | -0.26 | | -0.13 | 0.12 | 0.36 | 0.44 | -0.42 | 0.07 | -0.73 |
| As | 0.29 | | | 0.11 | 0.20 | 0.41 | 1.00 | -0.43 | | -0.01 | 0.60 | 0.16 | 0.15 | -0.02 | 0.18 | -0.22 |
| Hg | -0.22 | | | -0.16 | -0.22 | -0.26 | -0.43 | 1.00 | | -0.14 | 0.04 | 0.11 | -0.21 | -0.04 | 0.14 | 0.13 |
| Mn | | | | | | | | | 1.00 | | | | | | | |
| Fe | 0.03 | | | 0.08 | -0.11 | -0.13 | -0.01 | -0.14 | | 1.00 | 0.22 | 0.02 | 0.11 | 0.00 | -0.03 | 0.13 |
| Cl | -0.13 | | | -0.22 | -0.23 | 0.12 | 0.60 | 0.04 | | 0.22 | 1.00 | -0.21 | -0.30 | 0.33 | -0.03 | 0.08 |
| SO4 | 0.49 | | | 0.46 | 0.64 | 0.36 | 0.16 | 0.11 | | 0.02 | -0.21 | 1.00 | 0.88 | -0.75 | 0.60 | -0.46 |
| Ca | 0.58 | | | 0.57 | 0.70 | 0.44 | 0.15 | -0.21 | | 0.11 | -0.30 | 0.88 | 1.00 | -0.89 | 0.63 | -0.46 |
| Mg | -0.57 | | | -0.59 | -0.66 | -0.42 | -0.02 | -0.04 | | 0.00 | 0.33 | -0.75 | -0.89 | 1.00 | -0.73 | 0.46 |
| K | 0.09 | | | 0.06 | 0.21 | 0.07 | 0.18 | 0.14 | | -0.03 | -0.03 | 0.60 | 0.63 | -0.73 | 1.00 | -0.03 |
| Na | -0.79 | | | -0.71 | -0.77 | -0.73 | -0.22 | 0.13 | | 0.13 | 0.08 | -0.46 | -0.46 | 0.46 | -0.03 | 1.00 |

Il grafico bivariato Cr vs Ni è mostrato in figura 63.



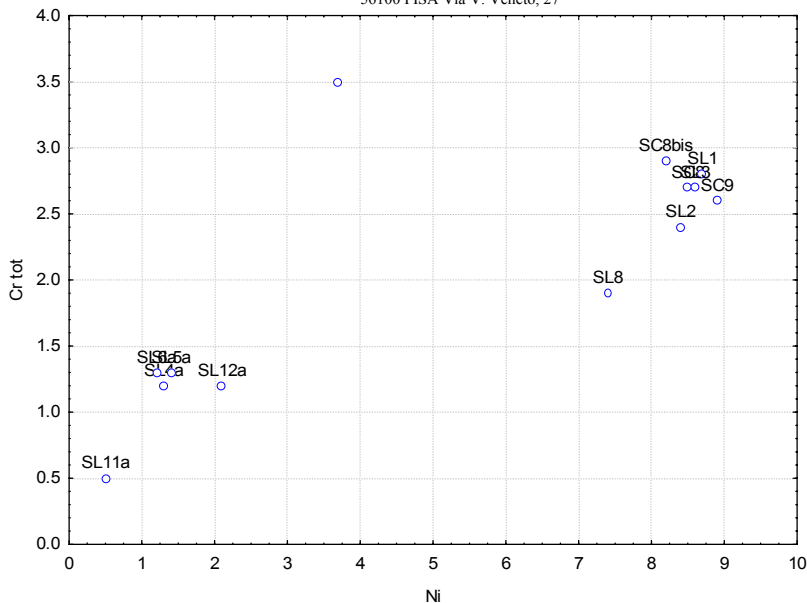


Fig. 63 – Diagramma bivariato Cr vs Ni

Tutti i campioni e gli invasi Magona sono nettamente separati dai campioni del Cecina e del Gorile. Inoltre, al di là dell'elevato valore del coefficiente di correlazione, si possono distinguere due famiglie di rapporti Ni/Cr, quelli dei campioni degli invasi Magona e del lago Canottieri A, prossimi ad 1 e quelli degli altri campioni che sono rappresentativi delle acque del Cecina e del Gorile, prossimi a 3. Appartiene a questo gruppo anche l'acqua del lago Canottieri B.

Il grafico di fig.64 riporta il rapporto Ni/Cr delle acque della derivazione contro il rapporto Ni/Cr dei sedimenti (nel caso delle carote si è considerato solamente il top della carota medesima).

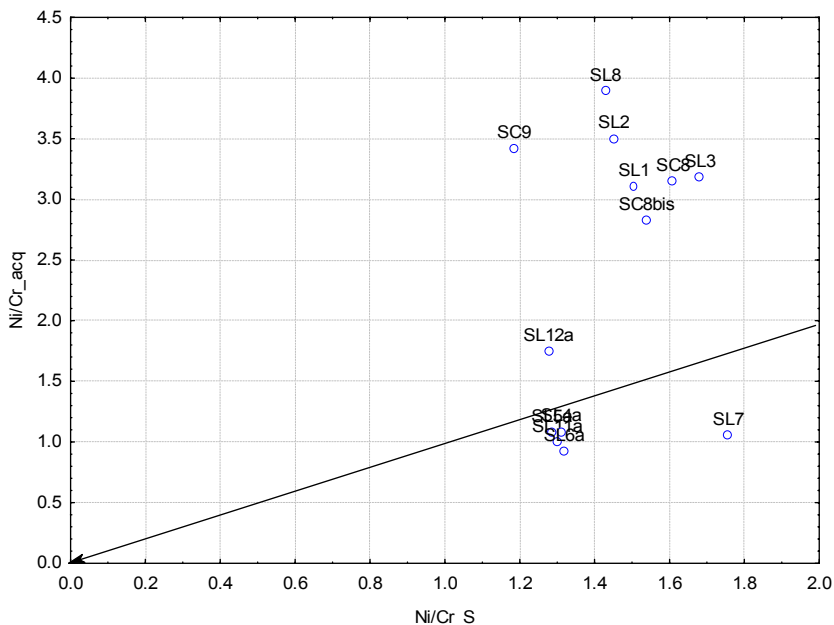


Fig. 64 – Diagramma rapporto Ni/Cr delle acque della derivazione contro il rapporto Ni/Cr dei sedimenti.



Ad eccezione del campione SL12a tutti i campioni di acque presi nei laghetti hanno un rapporto Ni/Cr prossimo a quello dei sedimenti, con un leggero impoverimento nel contenuto di Ni. Risultano arricchiti in Ni, rispetto al rapporto Ni/Cr dei sedimenti, le acque del Cecina e del Gorile.

Questo può dipendere dalle condizioni redox particolarmente riducenti che caratterizzano le acque di fondo dei laghetti. In tali condizioni si possono infatti formare solfuri che diminuiscono la mobilità del Nichel. Da questo punto di vista SL12a dovrebbe avere condizioni redox più ossidanti e quindi tali da non consentire la formazione di importanti quantità di solfuri. Da osservare che tale campione è anche quello che presenta la maggiore concentrazione di mercurio.

L'elevata correlazione tra Cu e Zn nelle acque dipende sostanzialmente dalla presenza dei campioni SC8, SL3 ed SL2 dato che per tutti gli altri il contenuto di Cu rimane sempre inferiore al limite di rilevabilità.

L'arsenico misurato nelle acque del sistema di derivazione non sembra avere una correlazione con quello presente nei sedimenti. In figura.65 è riportato il grafico bivariato As-sedimento vs As-acqua.

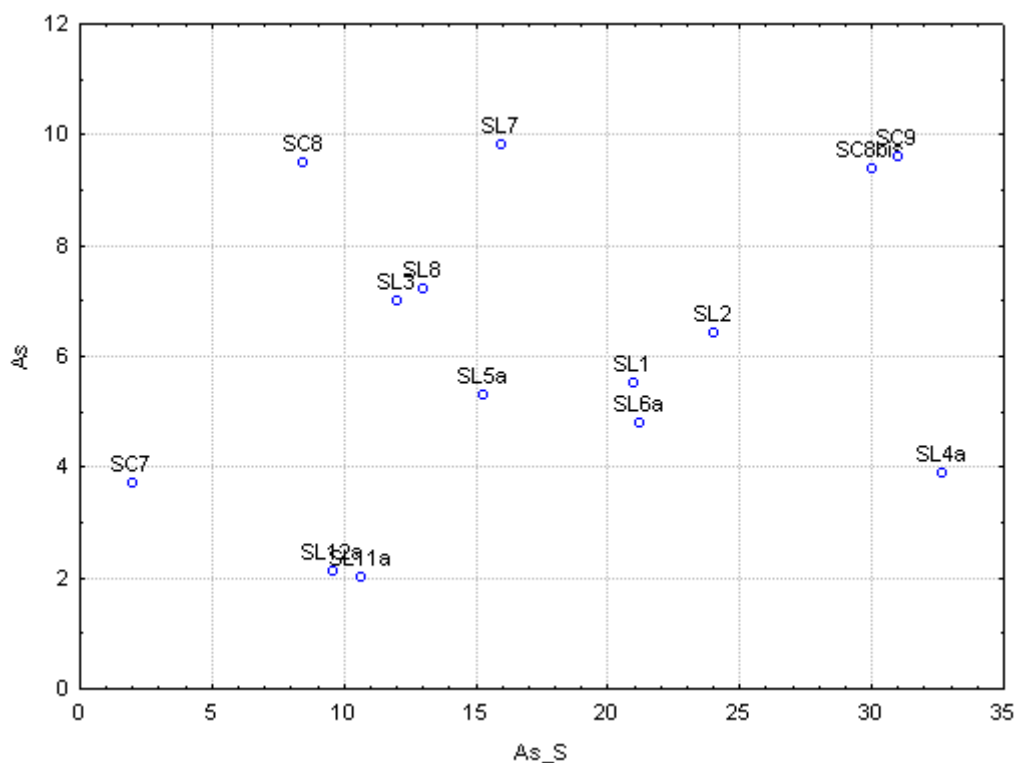


Fig. 65 – grafico bivariato As-sedimento vs As-acqua

Contrariamente a quanto si è visto per metalli quali Ni e Cu, l'As nelle acque dei laghetti raggiunge valori comparabili con quelli misurati nel Cecina e nel Gorile, benché, a parità di As nei sedimenti, le acque del fiume e dei laghetti poco profondi abbiano concentrazioni maggiori.

Il mercurio nelle acque è invece sempre al di sotto del limite di rilevabilità ad eccezione del campione SL12a preso nell'invaso Magona B a contatto del sedimento.



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

56100 PISA Via V. Veneto, 27

Le analisi del contenuto di Hg effettuate sui pesci e su altri organismi mostrano i valori più elevati proprio nell'invaso Magona B e questo testimonia che le condizioni di pH e redox trovate consentono la maggiore biodisponibilità del mercurio medesimo. Comunque non c'è alcuna contraddizione tra avere valori di Hg elevati nei tessuti dei pesci e al di sotto del limite di rilevabilità nelle acque. E' noto infatti che il mercurio tende ad accumularsi nei tessuti. Il coefficiente di biomagnificazione varia tra 10^6 e 10^7 a seconda del tipo di pesce, la frazione di metil-mercurio (prodotto facilmente assimilabile) rispetto al mercurio totale può essere presa pari a 0.078. In tali condizioni per avere una quantità uguale alla massima misurata basta che la concentrazione in acqua sia dell'ordine di 10^{-3} microg/litro, al di sotto quindi del limite di detezione. Occorre sottolineare che l'indicazione USEPA (anno 2001) per la protezione della salute umana indica un valore di $1.3 \cdot 10^{-3}$ microg/litro.



CARATTERIZZAZIONE ECOLOGICA

Introduzione

In questa prima fase dell'indagine naturalistica si è cercato di costruire il quadro ambientale generale al fine di individuare eventuali particolarità nel complesso degli ecosistemi che caratterizzano l'attuale sistema di derivazione e stoccaggio delle acque. Per fare ciò, si è deciso di utilizzare tecniche di biomonitoraggio tramite macroinvertebrati bentonici unite a raccolta di dati, rilevamenti sul campo e catture di pesci.

Biomonitoraggio con macroinvertebrati bentonici

L'utilizzo di bioindicatori nel controllo dell'ambiente è una metodologia ampiamente diffusa sia a livello nazionale che internazionale. Il concetto fondamentale del biomonitoraggio si basa sul principio per cui ogni individuo è perfettamente in equilibrio con l'ambiente in cui vive. Le variazioni dello stato "naturale" quindi, si riflettono sugli esseri viventi che rispondono con variazioni sia a livello della singola specie, sia a livello della composizione della biocenosi. Perciò si potranno avere modificazioni nel numero di individui di una data specie, oppure nel numero e nel tipo di categorie sistematiche. In generale si può affermare che molti individui appartenenti a poche unità tassonomiche, sono indice di un ambiente particolarmente selettivo.

È importante notare che con il termine "selettivo" non si vuole indicare esclusivamente la condizione di inquinamento, ma anche una condizione che naturalmente seleziona gli organismi capaci di vivere in quel determinato ambiente.

Gli organismi usati come indicatori, sono stati i macroinvertebrati bentonici, campionati adattando il protocollo previsto per la misura dell'Indice Biotico Esteso (IBE, APAT-IRSA-CNR metodo 9010). A causa delle sponde troppo ripide il prelievo è stato effettuato da un'imbarcazione con la quale sono stati battuti entrambe i laghetti della Magona; inoltre è stato campionato un altro lago, situato ad un chilometro circa a nord-est della Magona, di proprietà della ditta Nencini. Anche questo è un'ex cava di argilla, che però è inattiva ormai da tre anni e non riceve le acque del Gorile. Per queste caratteristiche, anche se dal punto di vista rigorosamente scientifico non esistono due laghi uguali e quindi paragonabili, è stato considerato come un possibile "bianco" con il quale confrontare i laghetti della Magona.

Magona lago A

Nel primo lago sono state scelte tre stazioni come indicato in figura 3. Al momento del campionamento però, non è stato possibile campionare le stazioni MA3 e MA4 in quanto nella prima la



sponda era ricoperta di detriti (foratini spezzettati) che non hanno permesso lo svolgimento corretto delle operazioni di prelievo, mentre all'altezza del troppopieno (stazione MA4) non è stato pescato niente molto probabilmente a causa dei lavori per la posa del tubo di collegamento tra i due laghi e dell'immediata profondità che, in concomitanza dell'abbondanza di particolato sospeso, non consente alla luce di filtrare verso gli strati più bassi.

Data la situazione si è pensato di campionare in più punti per poi scegliere quelli con la maggiore biodiversità ma i risultati sono stati piuttosto scarsi; le uniche stazioni che hanno dato qualche risultato sono state la MA1, situata su una spiaggetta di fronte allo sbocco del Fosso del Gorile, e un'altra (MA2) situata in prossimità della spiaggetta sotto la casa Lamberti. Quest'ultima stazione, oltre ad un'esigua fauna macrobentonica, ha dato anche un *Procambarus clarkii* (gambero killer).

Alla fine del campionamento l'unica stazione che ha dato un minimo di fauna è stata la prima, nella quale sono state trovate cinque famiglie rappresentate da quattro ordini:

STAZIONE MA1

| ORDINE | FAMIGLIA |
|--------------|---|
| Ditteri | <i>Chironomidae</i> |
| Efemerotteri | <i>Ephemera</i> (<i>Ephemera</i> 1), <i>Caenidae</i> (<i>Caenis</i>) |
| Eterotteri | <i>Corixidae</i> |
| Odonati | <i>Platycnemididae</i> |

STAZIONE MA2

Procambarus clarkii

Magona lago B

A seguito dei vari sopralluoghi effettuati, data la natura e l'estensione del secondo laghetto, sono state selezionate le quattro stazioni riportate in figura 3. È stata campionata anche un'altra stazione, situata nei pressi dell'angolo nord-ovest del lago, che però ha dato una biodiversità molto bassa. Il punto non è stato considerato perché è parso troppo discordante con tutti gli altri ed anche in considerazione del fatto che comunque erano presenti delle stazioni vicine e rappresentative della zona.

Rispetto al primo lago, la biodiversità è risultata un po' più elevata, con il doppio degli ordini ed il triplo delle famiglie; la stazione a più alta biodiversità è risultata essere la MB4, situata a metà della sponda nord, nel punto in cui il lago forma un'insenatura con acque particolarmente basse (dai 30 ai 70 cm); la più degradata è risultata la stazione MB2 (angolo S-E). In ogni caso però, gli organismi trovati sono tutti piuttosto comuni in questi tipi di ambienti e molti di loro risultano essere discretamente resistenti all'inquinamento.



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

56100 PISA Via V. Veneto, 27

Di seguito viene fornito uno schema delle singole stazioni.

STAZIONE MB1

| ORDINE | FAMIGLIA |
|--------------|---|
| Ditteri | <i>Chironomidae, Limoniidae</i> |
| Efemerotteri | <i>Caenidae (Caenis), Baetidae (Baetis, Cloeon)</i> |
| Eterotteri | <i>Corixidae</i> |
| Gasteropodi | <i>Physidae</i> |
| Odonati | <i>Aeschnidae, Coenagrionidae, Platycnemididae</i> |
| Oligocheti | <i>Tubificidae</i> |
| Tricotteri | <i>Lepidostomatidae</i> |

STAZIONE MB2

| ORDINE | FAMIGLIA |
|--------------|---|
| Ditteri | <i>Chironomidae</i> |
| Efemerotteri | <i>Caenidae (Caenis), Baetidae (Baetis), Ephemerae (Ephemera I)</i> |
| Eterotteri | <i>Corixidae</i> |
| Odonati | <i>Libellulidae (Simpulum)</i> |

STAZIONE MB3

| ORDINE | FAMIGLIA |
|--------------|-----------------------------|
| Ditteri | <i>Chironomidae</i> |
| Efemerotteri | <i>Ephemerae (Ephemera)</i> |
| Eterotteri | <i>Corixidae</i> |
| Odonati | <i>Coenagrionidae</i> |
| Oligocheti | <i>Tubificidae</i> |
| Tricotteri | <i>Lepidostomatidae</i> |

STAZIONE MB4

| ORDINE | FAMIGLIA |
|--------------|---|
| Crostacei | <i>Atyidae</i> |
| Ditteri | <i>Chironomidae, Ceratopogonidae</i> |
| Efemerotteri | <i>Caenidae (Caenis), Baetidae (Cloeon), Ephemerae (Ephemera)</i> |
| Eterotteri | <i>Corixidae</i> |
| Gasteropodi | <i>Physidae</i> |
| Odonati | <i>Coenagrionidae (Ischnura), Platycnemididae, Aeschnidae, Libellulidae</i> |
| Oligocheti | <i>Tubificidae</i> |
| Tricotteri | <i>Lepidostomatidae</i> |

Lago Nencini e lago dei Canottieri

I laghi Nencini e dei Canottieri, sono situati circa 1 Km ad est in linea d'aria rispetto alla Magona; con loro condividono la stessa origine ed uguale substrato: sono laghi formati in sedimenti argillosi in seguito ad attività estrattiva. La fondamentale differenza è che non ricevono acqua dal Gorile; inoltre il lago Nencini ormai da più di tre anni non è interessato da alcun tipo di attività estrattiva. Per questi motivi ci sono sembrati i più idonei per essere considerati dei "bianchi". Da un punto di vista prettamente analitico, è possibile effettuare il confronto tra due dati grezzi, ottenuti a parità di condizioni chimico-fisiche. In ambito



biologico invece, il confronto risulta molto difficile a causa delle molteplici variabili che intervengono sul sistema analizzato e che non possono essere controllate; per cui differenze morfologiche come dimensioni, forma o profondità, influenzano i parametri chimico-fisici (temperatura, pH, conducibilità, ossigeno disciolto). Questi a loro volta condizionano le comunità animali e vegetali che i laghi ospitano. Da un punto di vista rigorosamente scientifico quindi, teoricamente non esistono due laghi uguali. Considerato però il fatto che questo non è uno studio limnologico, ma invece è finalizzato ad un obiettivo ben preciso, possiamo ugualmente trarre utili indicazioni su quali dovrebbero essere le biocenosi “naturali” degli invasi della Magona.

Il lago campionato è quello ad ovest perché gli altri sono ancora interessati dall’attività estrattiva. L’elenco degli ordini trovati è riportato nella tabella seguente:

STAZIONE MW

| ORDINE | FAMIGLIA |
|--------------|--|
| Coleotteri | <i>Haliplidae</i> |
| Ditteri | <i>Chironomidae</i> |
| Efemerotteri | <i>Caenidae (Caenis), Baetidae (Cloeon)</i> |
| Eterotteri | <i>Corixidae</i> |
| Odonati | <i>Coenagrionidae (Ischnura), Aeschnidae (Aeschna), Libellulidae (Orthetrum)</i> |

Come si può notare, ad esclusione dei coleotteri, gli altri ordini sono gli stessi di quelli rinvenuti alla Magona. Questo rimanda a quanto precedentemente espresso a proposito dell’ambiente selettivo, per cui le famiglie rinvenute in tutti questi laghi, hanno caratteristiche ecologiche simili, quali la necessità di acque calme, la tolleranza di un certo grado di salinità, l’adattamento a condizioni anossiche, ecc. Per contro saranno selettivamente escluse quelle specie che, ad esempio, necessitano di temperature basse, oppure quelle che vivono su sedimenti grossolani, ecc..

Steccaia e Fosso del Gorile

Nonostante non fosse previsto dal progetto, si è ritenuto opportuno effettuare dei campionamenti di macrobenthos anche lungo il tragitto che consente l’alimentazione costante dei laghetti della Magona, al fine di avere un quadro più completo di tutto il sistema di derivazione. Ambienti lentici e lotici hanno caratteristiche chimico-fisiche così diverse che le comunità in equilibrio con esse, sono molto diverse e quindi non possono essere paragonabili. L’importanza di estendere l’indagine anche a questi due punti, è stata quella di verificare l’andamento della biodiversità delle comunità macrobentoniche lungo il corso del Cecina fino ai laghetti della Magona.

Quindi sono stati scelti due punti già utilizzati per il campionamento delle acque e dei sedimenti. In particolare lo studio del macrobenthos è stato effettuato alla stazione SL3 (Gorile basso) e alla stazione SC8bis (a valle della barra della Seccaia). Non è stato possibile effettuare l’analisi in corrispondenza della stazione SC8 (all’interno del bacino della Steccaia), dato che non è un punto facilmente campionabile restando all’asciutto per un lungo periodo dell’anno (estate e buona parte dell’autunno) oppure presentando



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

56100 PISA Via V. Veneto, 27

acque profonde, che impediscono il corretto campionamento, nei periodi di morbida. Di seguito vengono riportate le tabelle con gli ordini e le famiglie trovate.

STAZIONE A VALLE DELLA STECCAIA (SC8bis)

| ORDINE | FAMIGLIA |
|---------------|--|
| Coleotteri | <i>Dryophidae, Elmidae</i> |
| Ditteri | <i>Chironomidae, Limoniidae, Simulidae, Stratiomyidae, Tipulidae</i> |
| Efemerettoeri | <i>Baetidae (Baetis)</i> |
| Gasteropodi | <i>Limnaeidae, Physidae</i> |
| Odonati | <i>Calopterigidae, Gomphidae</i> |
| Oligocheti | <i>Lumbriculidae</i> |
| Tricladi | <i>Dugesiidae</i> |
| Tricotteri | <i>Hydropsychidae</i> |

STAZIONE FOSSO DEL GORILE

| ORDINE | FAMIGLIA |
|--------------|--|
| Coleotteri | <i>Haliplidae, Ditiscidae</i> |
| Efemerotteri | <i>Caenidae (Caenis), Baetidae (Cloeon)</i> |
| Gasteropodi | <i>Limnaeidae, Physidae</i> |
| Odonati | <i>Coenagrionidae (Ischnura), Libellulidae (Orthetrum)</i> |
| Oligocheti | <i>Lumbriculidae</i> |
| Tricladi | <i>Dugesiidae</i> |

Ad esclusione dei ditteri e dei tricoteri, il resto degli ordini sono identici, come pure molto simili sono le famiglie presenti, anche se alla Steccaia abbiamo 14 unità sistematiche contro le 10 del fosso del Gorile. In oltre, gli ordini sono praticamente gli stessi dei laghetti sia della Magona che dei Canottieri.

È interessante notare che le due stazioni rientrano nella III classe I.B.E., cioè “ambiente inquinato o comunque alterato”. Dai campionamenti effettuati dall’ARPAT lungo il corso del Cecina per la qualità biologica dei fiumi, nel 2005 tutte le stazioni sono rientrate nelle classi I cioè “ambiente non alterato in modo sensibile”, e II cioè “ambiente con moderati sintomi di alterazioni” (fonte ARPAT). L’analisi chimica dei sedimenti campionati alla Steccaia e lungo il fosso del Gorile, ha evidenziato alti valori di mercurio, arsenico, nichel e cromo, dati che potrebbero avere influito negativamente sulla biodiversità del macrobenthos.

Fauna ittica

Durante i campionamenti di sedimenti e macrobenthos sono state effettuate osservazioni e reperite informazioni sulla fauna ittica dei laghi, per meglio indirizzare le successive attività di cattura.

Per effettuare le catture di pesce nei laghetti della Magona è stata usata la tecnica del “tremaglio a scaccia”. La rete a tremaglio (in toscana anche tramaglio) è una rete da posta, cioè fissa sul fondo, composta da una lima a galleggianti ed una lima a corda piombata, e tre reti di maglia diversa, due esterne molto grandi chiamate “pareti” ed una interna molto fitta chiamata “panno” il tutto assemblato insieme. Il tramaglio crea



uno sbarramento passivo, cioè fermo, del tratto di costa scelto per il campionamento e dal fondo del lago sino a tutta l'altezza della rete, che nel nostro caso era di 180 cm, per una lunghezza di 150 m. E' evidente che per fondali inferiori a questa misura, il tremaglio ha la sua efficienza massima in quanto non consente alcuna via di fuga al pesce. Perciò abbiamo cercato di rimanere entro i 2 m di profondità. Una volta calata la rete è stata fatta la scaccia dei pesci cercando di mandarli verso il tramaglio. I pesci sbattono contro la trappola e rimangono impigliati nelle maglie della rete senza potersi più liberare. Per qualche tempo rimangono in vita e questo consente di liberare le catture indesiderate o in soprannumero senza creare inutili danni.

Catture specie ittiche e bentoniche

| Sigla | Specie | Località | Lunghezza cm | Peso g |
|-------|---------------|---------------|--------------|--------|
| 1 | persico trota | Lago Magona A | 34 | 675 |
| 2 | persico trota | Lago Magona A | 45,5 | 1515 |
| 3 | scardola | Lago Magona A | 14 | 25 |
| 4 | luccio | Lago Magona B | 60 | 1520 |
| 5 | luccio | Lago Magona B | 54 | 1035 |
| 6 | carpa | Lago Magona B | 59 | 1273 |
| 7 | carpa | Lago Magona B | 62 | 3250 |
| 8 | persico trota | Lago Magona B | 25,5 | 215 |
| 9 | persico trota | Lago Magona B | 30 | 400 |
| 10 | persico trota | Lago Magona B | 30,5 | 405 |
| 11 | persico trota | Lago Magona B | 33,5 | 540 |
| 12 | persico trota | Lago Magona B | 31,5 | 465 |
| 13 | scardola | Lago Magona B | 22,5 | 165 |
| 14 | scardola | Lago Magona B | 27 | 240 |
| 15 | scardola | Lago Magona B | 23 | 160 |
| 16 | scardola | Lago Magona B | 25,5 | 225 |
| 17 | scardola | Lago Magona B | 26 | 265 |
| 18 | procambarus A | Lago Magona A | | |
| 19 | procambarus B | Lago Magona B | | |
| 20 | Chironomidi | Lago Magona A | | |

Le specie più diffuse presenti in entrambe i laghi sono risultate la scardola (*Scardinius erythrophthalmus*) ed il persico sole (*Lepomis gibbosus*) nonostante quest'ultimo non sia stato catturato. Oltre a queste è stata riferita la presenza dell'anguilla (*Anguilla anguilla*). Avvistate solo nel secondo lago sono invece, la carpa (*Cyprinus carpio*), il luccio (*Esox lucius*) ed il persico trota (*Micropterus salmoides*). In realtà il persico trota è presente anche nel primo laghetto, ma presumibilmente in popolazione ridotta. Questo sarebbe in linea con quanto indicato in letteratura per cui un ambiente con elevato carico di solidi sospesi non sarebbe idoneo allo sviluppo del persico trota, che risulta essere già compromesso per valori compresi tra 25 e 100 ppm. Inoltre, qualora la torbidità fosse troppo elevata, c'è da considerare la difficoltà che ne risulterebbe nel comportamento predatorio e l'abitudine di questi pesci a portare la prole di un anno di vita in zone più limpide.



Le specie trovate appartengono quasi tutte alla “zona a ciprinidi”, caratterizzata da acque ferme o debolmente mosse, con ricca vegetazione e fondali melmosi. In particolare la carpa e l’anguilla vivono a stretto contatto con il fondo, si nutrono razzolando nella melma a caccia di invertebrati di fondo (macrobenthos), detrito vegetale e talvolta avannotti di altre specie. Il luccio è un predatore che aspetta le prede nascosto tra le canne, infatti, è stato catturato solo nel laghetto più grande che ha un minor tenore di solidi sospesi. La scardola invece è una specie largamente diffusa in tutta Italia sia nei laghi ed ambienti stagnanti, che nei tratti di pianura dei fiumi (zona a ciprinidi) con abbondanza di vegetazione acquatica e fondo melmoso; è poco sensibile a fenomeni d’inquinamento ed è ampiamente rappresentata in entrambe i laghetti.

I risultati analitici sono riportati in allegato 1 ed evidenziano una generalizzata presenza di concentrazioni di metalli ed in particolare anche di mercurio con andamenti caratteristici in relazione alla posizione della specie nella catena alimentare. I valori più alti sono infatti stati rilevati nella specie *Esox lucius* posizionata all’apice della catena mentre le altre specie presentano valori compresi tra 0,5 e 0,1 mg/kg. Considerando i valori di concentrazione rilevati nei sedimenti si può affermare, in attesa di più sofisticate elaborazioni di modelli di distribuzione, che gli effetti di biomagnificazione possono considerarsi di scarsa rilevanza.

Considerazioni conclusive sugli aspetti naturalistici

Come si può notare, le differenze in termini di ordini e famiglie tra tutti i punti campionati, siano essi lentici (laghetti) che lotici (Steccaia e Gorile), sono minime. Per quanto riguarda i laghetti della Magona, il continuo rimaneggiamento degli argini per opere di pulizia e manutenzione e la risospensione del sedimento di fondo non consentono lo sviluppo di comunità molto sviluppate; ugualmente però, anche il substrato è piuttosto selettivo per cui non sono tantissimi gli organismi che ben vi si adattano e le comunità che si trovano su sedimenti limoso-argillosi sono molto diverse da quelle che si possono trovare su quelli sabbiosi, sassosi o rocciosi. Ciò è reso evidente dal confronto con il lago dei Canottieri, che dovrebbe rappresentare il “bianco”, e che risulta caratterizzato da un numero di ordini sostanzialmente paragonabile ed in alcuni casi addirittura inferiore a quello della Magona.



TEST DI TOSSICITA'**Descrizione del metodo**

Per la valutazione della tossicità del sedimento sono stati scelti quattro tipi di test utilizzando organismi diversi, batteri bioluminescenti, ostracodi, Daphnia e alga verde unicellulare, in maniera da poter saggiare il sedimento tal quale ed il liquido interstiziale sia con tests acuti che cronici come schematizzato nella tabella seguente:

| | Sedimento tal quale | Liquido interstiziale |
|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Batteri bioluminescenti | Test acuto | |
| Ostracodi | Test cronico | |
| Daphnia | | Test acuto |
| Alga verde | | Test cronico |

E' stata scelta una batteria di saggi composta da specie che appartengono a livelli trofici differenti (batteri, eucarioti unicellulari e crostacei) in quanto una composizione di questo tipo è in grado di discriminare meglio tra effetti specie-specifici ed effetti generali su tutti i componenti dell'ecosistema ed è quindi in grado di fornire dati per elaborare valutazioni realistiche del rischio ambientale. Inoltre, i test effettuati sul sedimento tal quale forniscono informazioni riguardanti la tossicità di tutti i contaminanti eventualmente presenti, mentre i test effettuati sul liquido interstiziale evidenziano la tossicità della frazione più solubile dei contaminanti che rappresenta la principale via di esposizione degli organismi acquatici.

Il test di tossicità acuta con batteri bioluminescenti (*Vibrio fischeri*) (Metodo: ICRAM, 2001) consente di valutare la tossicità acuta di campioni utilizzando come risposta l'inibizione della bioluminescenza naturalmente emessa dai batteri marini della specie *Vibrio fischeri* dopo un tempo di contatto idoneo con il campione in esame. Il metodo consente la verifica della tossicità del sedimento tal quale, esprimendo i risultati come STI (Sediment Toxicity Index) (ICRAM, 2001).

Il test di tossicità cronica con ostracodi (*Heterocypris incongruens*) (Metodo: Ostracodtoxkit F-Microbiotest) è uno dei più recenti sviluppato per l'esecuzione di saggi cronici su campioni solidi. Consente di valutare, in sei giorni, due distinti effetti tossici: la mortalità e l'inibizione della crescita. Il test ha dato, inoltre, risultati paragonabili a quelli ottenuti con l'Anfipode *Hyaella azteca* o con le larve di *Chironomus riparius*, saggi convenzionali sui sedimenti, in termini di rilevazione e di quantificazione della tossicità dei sedimenti.

Il test con *Daphnia magna* (Metodo: APAT-IRSA-CNR 2003, Metodi analitici per le acque, metodo 8020) valuta la tossicità mediante l'utilizzo di neonati di *Daphnia magna* Straus ottenuti con la schiusa di ephippia prodotte con metodologie standard e certificate per quanto concerne la sensibilità ai tossici. Le



ephippie sono forme di resistenza dove le uova dei crostacei sono protette da una capsula chitinoso (ephippium) e possono rimanere quiescenti per un lungo periodo, fino a quando le condizioni ambientali non ritornano ad essere favorevoli per permetterne la schiusa. Dopo l'incubazione degli organismi con il campione in esame secondo quanto previsto dalla metodica, viene valutata la percentuale di mortalità.

Infine, il test tossicità cronica con alga unicellulare (*Selenastrum capricornutum*) (Metodo UNI-EN 28692-2004) consente di valutare l'eventuale presenza di fattori inibenti la crescita algale mediante il conteggio cellulare effettuato prima e dopo l'esecuzione del test.

Risultati

La sintesi dei risultati è riportata nella tabella seguente.

| CAMPIONE | | SEDIMENTO | | | LIQUIDO INTERSTIZIALE | |
|----------|-------------------|---|------------|---|-----------------------|----------|
| codifica | luogo | Granulometria espressa come % di pelite (<63µm) | V. fisheri | Ostracodi | S. capricornutum | D. magna |
| TA1 | Magona Invaso A | 79% | STI= 2,42 | Mortalità: 32,5% Inibizione crescita 28,9% (p=0,0082) | negativo | negativo |
| TA2 | Magona Invaso A | 89% | STI= 2,64 | Mortalità: 20% Inibizione crescita 46,7% (p=0,0069) | EC50=87 UT=1,15 | negativo |
| TB1 | Magona Invaso B | 73% | STI= 0,58 | Mortalità: 17,5% Inibizione crescita 28,46% (p=0,003) | negativo | negativo |
| TB2 | Magona Invaso B | 59% | STI= 0,22 | Mortalità: 20% Inibizione crescita 42,37% (p=0,018) | negativo | negativo |
| TSL7 | Lago canottieri A | 90% | negativo | Mortalità: 12% Inibizione crescita 23,22% (p=0,2 non significativo) | negativo | negativo |
| TSL3 | Gorile basso | 91,8% | STI=5.31 | Mortalità: 27,5% Inibizione crescita 52,11% (p=1,7x10-6) | negativo | negativo |

| STI | Tossicità |
|--------------|------------|
| 0 ≤ STI ≤ 1 | Assente |
| 1 ≤ STI ≤ 3 | Lieve |
| 3 ≤ STI ≤ 6 | Media |
| 6 ≤ STI ≤ 12 | Alta |
| >12 | Molto alta |

SCALA DELL'EFFETTO TOSSICO (Selenastrum)

| | |
|-----------------|-----------------------|
| U.T. < 1,25 | Tracce di tossicità |
| 1,25 ≤ U.T. ≤ 2 | Debolmente tossico |
| 2 < U.T. ≤ 5 | Discretamente tossico |
| U.T. > 5 | Estremamente tossico |

U.T.=100/E.C.50

La totalità dei campioni prelevati dalle stazioni dei due laghetti della Magona è risultata tossica al test di tossicità cronica con Ostracodi (*Heterocypris incongruens*). La significatività statistica, valutata con il test di Fisher, è stata rilevata per il parametro inibizione della crescita, rispetto al test di controllo eseguito



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/835670

56100 PISA Via V. Veneto, 27

con un sedimento standard. Il test di mortalità, invece, è risultato significativo (mortalità superiore al 20%) soltanto per il campione prelevato dalla stazione TA1 del lago A.

Inoltre, i due campioni prelevati dall'invaso A presentano una lieve tossicità al Solid Phase Test con batteri bioluminescenti. Da rilevare, tuttavia, che l'indice di tossicità si pone al limite superiore della scala di tossicità, vicino al livello di tossicità media. Infine, il liquido interstiziale del campione prelevato dalla stazione TA2 del invaso A ha evidenziato tracce di tossicità con il test cronico effettuato con l'alga unicellulare *Selenastrum capricornutum*.

I campioni prelevati dal lago canottieri A, che non è collegato in alcun modo con il sistema di derivazione del Gorile, sono risultati negativi a tutti i test effettuati.

Le analisi relative al campione prelevato dal Gorile basso evidenziano un livello di tossicità media al solid phase test, una mortalità significativa al test con Ostracodi con marcata inibizione della crescita..



CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE SULLO STATO QUALITATIVO DEI SEDIMENTI E DELLE ACQUE NEL F.CECINA E NEL SISTEMA DI DERIVAZIONE DELLA STECCAIA

Acque superficiali

Per quanto riguarda la matrice liquida (Acque superficiali) il presente studio conferma quanto già emerso durante il monitoraggio periodico previsto dal DLgv 152/99 e realizzato dalla RT con la DGR 225/03 (relazione ARPAT del 17 marzo 2005). Nelle tav.1-3 dell'allegato 3 sono riportati i valori medi di concentrazione dei principali metalli rilevati nelle acque superficiali e sotterranee del bacino da questo monitoraggio periodico. Questa conferma permette di dire che le concentrazioni degli elementi inorganici (Metalli e Arsenico) nelle acque del fiume Cecina risultano generalmente al di sotto dei limiti di rilevazione strumentale con l'unica eccezione del Torrente Possera dove l'arsenico è sempre presente nelle acque superficiali in concentrazioni superiori ai 10 µg/l. In particolare mercurio, arsenico, cromo e nichel, che nei sedimenti possono raggiungere anche concentrazioni rilevanti, risultano non essere facilmente solubilizzati nella matrice liquida. Diverso è il comportamento del boro elemento che, grazie alla sua alta affinità con la fase acquosa, è praticamente ubiquitario nelle acque superficiali di tutto il bacino con una differenza significativa di concentrazioni tra l'alta e la media-bassa valle. A monte delle confluenze dei torrenti Possera e Pavone le concentrazioni di boro nelle acque del fiume risultano attestare su qualche centinaio di microgrammi, valore che rappresenta con ogni probabilità il fondo naturale tenendo conto della presenza nell'alta Val di Cecina di anomalie geotermiche. Il T.Possera presenta concentrazioni elevate a partire dal paese di Larderello fino alla confluenza con il F.Cecina. A valle di tale confluenza le concentrazioni di boro nelle acque del F.Cecina restano alte fino alla foce.

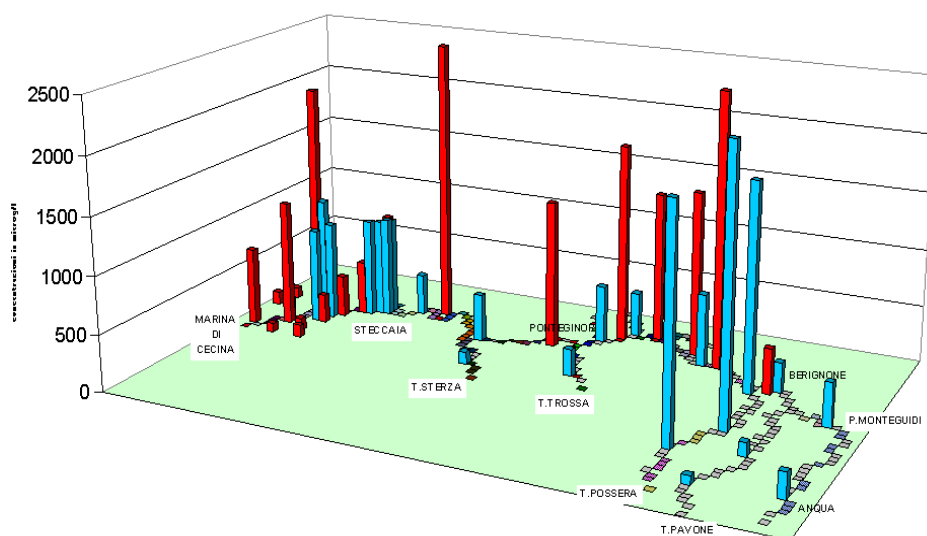


Fig. 65– Distribuzione del boro nelle acque della Val di Cecina. In rosso le acque sotterranee (punti MAT del monitoraggio DGR 225/03) ed in azzurro le acque superficiali (punti MAS stesso riferimento)



Nella figura 65 è riportata la distribuzione di Boro nelle acque sotterranee e superficiali di tutto il bacino considerando soprattutto i risultati del monitoraggio ambientale eseguito da ARPAT nel 2004 nell'ambito della DGR 225/03 e del Progetto Pilota Bacino Cecina (attuazione direttiva 2000/60/CE).

Un'altra caratteristica che differenzia le acque del bacino è la salinità. Le acque del bacino a monte di Ponte di Ferro ed in particolare i campioni di acque dei torrenti Possera e Pavone e tutto il tratto alto del F.Cecina possono essere classificate come acque bicarbonato-calciche o bicarbonato alcalino-terrose di bassa salinità. A valle di Ponte di Ferro gli affioramenti della formazione evaporitica messiniana e soprattutto l'attività mineraria legata allo sfruttamento del salgemma innalzano i valori di salinità con i massimi osservati nel T.Botrogrande e nel Botro S. Marta, corsi d'acqua nei cui bacini avviene l'attività estrattiva. Una leggera prevalenza dello ione Mg nelle acque dei T.Sterza e T.Trossa trova la sua giustificazione nella presenza nel loro bacino del maggior affioramento di ofioliti, rocce tipicamente ricche in magnesio.

Sedimenti d'alveo

La presenza di una contaminazione da metalli ed in particolare mercurio e arsenico nei sedimenti di alveo della media-bassa Val di Cecina è un fatto noto ormai da vari anni ed essenzialmente attribuibile a fattori antropici come evidenzia il nuovo modello concettuale, ricostruito sulla base dei dati pregressi, descritto nell'introduzione di questa relazione. Nelle tavole dell'allegato 3 sono riportate le distribuzioni dei metalli nel bacino. In particolare le tav.1-3 riportano i valori di concentrazione misurati in passato mentre le tav.4-11 riassumono i dati di questo studio. Nonostante esistano indizi di esistenza di **mercurio** di origine naturale legato alla presenza di anomalie geotermiche (Protano et Alii,1998), la distribuzione di questo elemento nel bacino lascia presupporre che la sua presenza sia legata alle passate ed in parte attuali attività antropiche. I dati sembrano confermare la persistenza di una contaminazione di fondo stabilizzata su valori compresi tra 0,1 e 0,5 ppm, con alcuni picchi di concentrazione più elevata in prossimità delle vecchie sorgenti (essenzialmente Botro S.Marta). La distribuzione riportata nella figura 66 evidenzia chiaramente la sorgente identificata sul Botro S.Marta e gli effetti di concentrazione nel sistema di derivazione della Steccaia. Concentrazioni anomale sono anche state trovate sul Possera, confermando una situazione di contaminazione già evidenziata in passato e di origine ancora sconosciuta, e in corrispondenza della stazione sul Ponte per Monteguidi. In quest'ultimo caso è possibile che il campione sia rappresentativo di una situazione localizzata rendendo necessario un approfondimento di indagine. Per tale motivo le tavole riassuntive dell'allegato 3 rappresentano la stazione di Ponte per Monteguidi (SC1) con concentrazioni di mercurio paragonabile alla stazione di Ponte per Anqua (SC0) considerata come bianco.



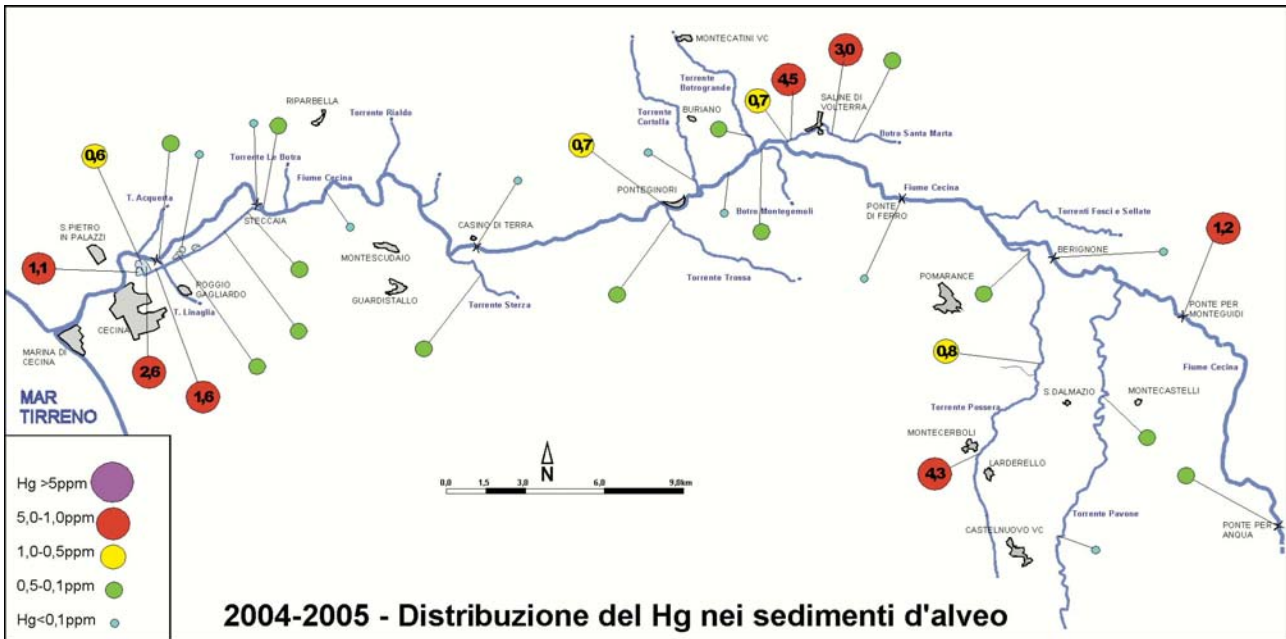


Fig. 66– Distribuzione del mercurio nei sedimenti d'alveo

Partendo dal presupposto che le sorgenti primarie di rilascio del mercurio siano ad oggi praticamente esaurite (scarichi incontrollati del passato) è ragionevole presupporre che l'attuale stato di distribuzione dell'elemento nei sedimenti del bacino tenda nel tempo gradualmente ad attenuarsi per dispersione e diluizione. In questa ipotesi risulta importante eseguire interventi di bonifica sulle principali sorgenti secondarie localizzate in prossimità delle vecchie zone di rilascio e monitorare, nel resto del bacino, le situazioni dove, per caratteristiche peculiari, anche basse concentrazioni di mercurio possono trovare le condizioni ideali per essere rese biodisponibili. E' infatti confermata, come evidenziato da questo studio, la possibilità di sviluppo di fenomeni di mobilizzazione ed accumulo. Nel sistema di derivazione Steccaia-Gorile-Magona, sulla base dei dati raccolti, i sedimenti prelevati in punti distanti dall'immissione di acqua nell'invaso A risultano arricchiti in mercurio. Questo arricchimento potrebbe essere dovuto a processi fisici per cui i campioni che sedimentano distanti dal punto di immissione (rappresentato dal campione SL4A) si arricchiscono di materiale più fine che contiene una maggiore quantità di mercurio. Apporti di sedimenti con composizione chimica diversa determinano, insieme ai processi sopra descritti, la grande variabilità riscontrata. L'unico campione di acqua con contenuto di Hg misurabile è quello prelevato nell'invaso Magona B dove peraltro la concentrazione di Hg nelle carote è più bassa di quella trovata nell'invaso Magona A. Gli invasi, quindi, appaiono come ambienti geochimici nei quali si possono trovare in acqua concentrazioni di Hg che possono superare gli attuali limiti normativi per utilizzi diversi dall'industriale.



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA
Tel 050/835611 - Fax 050/835670
56100 PISA Via V. Veneto, 27

L'arsenico, al pari degli altri metalli, è sempre presente nei sedimenti (fig. 67) in concentrazioni comunque contenute anche se localmente può arrivare a valori di qualche decina di mg/kg. Tale situazione è in parte giustificata, nel caso dei sedimenti del Possera e del Pavone, dalla passata attività di rilascio dei reflui geotermici mentre è da attribuire a particolari fenomeni di accumulo dovuti a condizioni particolari nel regime idrologico nei casi osservati nei sedimenti del Fosso Gorile e in alcune carote degli invasi della Magona. Una probabile sorgente importante di arsenico potrebbe essere identificata nel minerale colemanitico importato in grandi quantità da giacimenti esteri e lavorato nello stabilimento di Larderello della Soc.Chimica Larderello. La colemanite nella sua giacitura primaria di deposito sedimentario è sempre associata a minerali dell'arsenico quali realgar e orpimento. Lo stabilimento di Larderello negli ultimi anni ha notevolmente ridotto le attività limitandosi attualmente a lavorazioni nell'ambito della chimica fine. Analoga origine potrebbero avere le anomalie riscontrate nel bacino del B.S.Marta dove in passato sono stati probabilmente lavorati materiali analoghi.

La presenza di grandi quantità di colemanite e sottoprodotti della loro lavorazione possono rappresentare un'importante fonte di contaminazione che se non adeguatamente controllata può dar luogo a elevati impatti sulla risorsa idrica (vedi ad es. "The effects of colemanite deposits on the arsenic concentrations of soil and groundwater in Igdeköy-emet, Kütahya, Turkey" Water, Air, and Soil Pollution 149, 127-143, 2003).

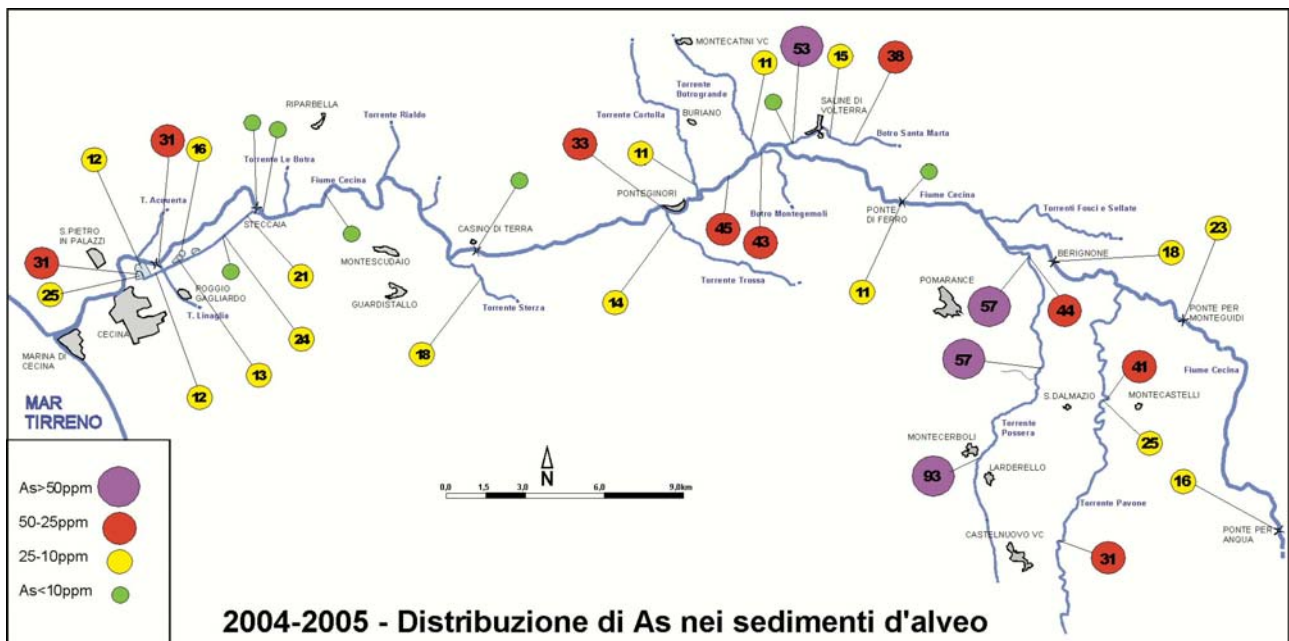


Fig. 67 - Distribuzione dell'arsenico nei sedimenti d'alveo



Le considerazioni che i risultati ottenuti da questo studio hanno permesso di trarre riguardo le relazioni tra composizione del sedimento e le acque evidenziano la presenza di diversi meccanismi di rilascio dell'As e la probabile presenza di diverse forme di As nel sedimento medesimo. Approfondimenti su questo argomento sono previsti negli interventi di attuazione dell'Accordo di Programma stipulato ai sensi della L 388/00, tra Ministero dell'ambiente, Enti Locali, ARPAT e ICRAM nel maggio 2005 e che prevede, tra le altre cose, il completamento della caratterizzazione ambientale sul T.Possera.

Il **boro**, che come evidenziano i dati sul monitoraggio delle acque sotterranee e superficiali (relazione ARPAT del 17 marzo 2005) rappresenta uno dei principali elementi di degradazione qualitativa della risorsa idrica in Val di Cecina, è sempre presente nei sedimenti in concentrazioni comprese tra 50 e 80 mg/kg. L'uniformità delle concentrazioni di questo elemento nei sedimenti di tutta l'asta del fiume e degli affluenti indica chiaramente che tali valori rappresentano la quantità massima dell'elemento segregabile nella matrice solida. Come noto il boro ha una bassa affinità con la matrice solida preferendo per solubilizzazione la matrice liquida dove viene comunemente rinvenuto in quantità anche considerevoli (ad esempio le acque superficiali del Torrente Possera).

Da attribuire ad un'origine naturale sono invece le relativamente alte concentrazioni di **romo** e **nicel** evidenziate con l'attuale campionamento. Come già avuto modo di puntualizzare in passato, le elevate concentrazioni di romo e nichel osservate nei sedimenti sono essenzialmente da attribuire alla presenza, in varie porzioni di bacino del fiume, di affioramenti di rocce ofiolitiche il cui disfacimento comporta la mobilitazione di minerali ricchi in questi due elementi, che vanno a costituire i sedimenti dei corsi d'acqua. Per tale ragione i clasti alluvionali ofiolitici (ciottoli con sfumature verdi e grigie) costituiscono la stragrande maggioranza del materiale alluvionale presente nel tratto di alveo del fiume a valle della confluenza del Torrente Possera.

Trasporto solido

Il confronto tra le concentrazioni rilevate nei sedimenti di alveo ed il trasportato (**trasporto solido**) permette di effettuare le seguenti considerazioni:

- Il contenuto di Arsenico nel trasportato è sempre inferiore rispetto a quello contenuto nel sedimento ad eccezione del campione del F.Cecina a Ponte di Ferro (PC3) nel quale l'arsenico del trasportato risulta presente in quantità maggiore. Da notare che la stazione di Ponte di Ferro è la prima sul fiume dopo la confluenza del T.Possera, corso d'acqua dove risulta essere presente, considerando entrambe le matrici solide e liquide, la principale sorgente di Arsenico del Bacino.
- Il Mercurio è presente in concentrazione maggiore nei sedimenti di alveo, salvo i campioni del torrente Botrogrande (PA3), Cortolla (PA4) e del F.Cecina a Ponte di Ferro (PC1) che contengono nel trasportato



quantità di mercurio molto più elevate di quelle del sedimento. Mentre per il terzo caso si può ipotizzare una movimentazione di sedimento dal T.Possera nei primi due casi non è possibile fare alcuna ipotesi.

- I contenuti di Cadmio del sedimento e del trasportato sono in genere confrontabili. Fanno eccezione il T.Possera a Larderello (PA1bis), il F.Cecina ad Anqua (PC0) ed il Botro S.Marta alla confluenza con il F.Cecina (PA2). In tutti e tre i casi il contenuto di Cadmio nel sedimento è di gran lunga superiore a quello del trasportato.
- In genere il contenuto di Cromo del trasportato è superiore a quello del sedimento. Fa eccezione il campione trasportato campionato nel T.Possera (PA1bis). Le maggiori differenze si hanno ad Anqua (PC0) e a Ponte per Montegemoli (PC2).
- il contenuto di Nichel nel trasportato è di gran lunga maggiore di quello del sedimento nei punti Ponte per Anqua (PC0) e Ponte per Montegemoli (PC2). A Ponte di Ferro (PC1) il nichel del sedimento supera di molto quello del trasportato, mentre nei punti rimanenti le quantità sono del tutto confrontabili.
- Il rame nel trasportato è inferiore a quello del sedimento principalmente nel T.Possera (PA1bis) e nel T.Botrogrande (PA3) mentre è superiore a Ponte per Montegemoli (PC2). Per gli altri campioni i contenuti sono del tutto confrontabili.
- Lo zinco nel trasportato è inferiore al contenuto del sedimento nel Possera, mentre è decisamente superiore sul F.Cecina a Ponte di Ferro (PC1). Per gli altri campioni è confrontabile.
- Il contenuto di Piombo nel trasportato è inferiore a quello del sedimento nel Possera e nel Botro S.Marta, è superiore nel F.Cecina a Ponte di Ferro (PC1).
- Il Boro, tolto il campione del F.Cecina a Ponte per Montegemoli (PC2), è sempre maggiore nel sedimento. Differenze particolarmente elevate si ritrovano nel T.Possera e nel F.Cecina al Ponte dell'Aurelia nuova (PC6).

Le conclusioni più significative che si possono ricavare da quanto detto sopra sono le seguenti:

- La composizione del sedimento del Possera campionato a Larderello non è dovuta ad apporti detritici che possono provenire dal bacino sovrastante; anzi, il campione di trasportato è il più povero di As e Hg.
- Il B.S.Marta ha contenuti di Cr, Ni, Zn e B nel trasportato confrontabili con quelli del sedimento campionato. Viceversa le quantità di Cd, Pb, Hg ed As nel sedimento non sono giustificabili in termini di apporti del trasportato.
- I torrenti Botrogrande e Cortolla hanno valori anomali di mercurio nel trasportato e il suo valore risulta di gran lunga più elevato di quello contenuto nel sedimento di alveo. Viceversa il Cu nel sedimento non è giustificato dal trasportato.
- Cromo e Nichel sono presenti nel trasportato in rapporto pressoché costante, a dimostrazione dell'origine comune dei due metalli.



In generale sembra di poter affermare che i contenuti di As e di Hg non sono giustificati sulla base degli apporti detritici. Occorre pensare quindi a contributi di altro tipo.

Il valore estremamente elevato del Hg nel trasportato del torrente Cortolla dovrà essere confermato da ulteriori campionamenti. Lo stesso vale per il Torrente Botrogrande. In questi due punti i campioni di sedimento non mostrano particolari anomalie di Hg, a dimostrazione comunque dell'importanza degli ambienti di sedimentazione e del differente contributo che può derivare dalle variazioni granulometriche del sedimento.

Il sistema di derivazione

I risultati analitici sulle concentrazioni degli elementi oggetto dello studio confermano una forte, del resto ovvia, analogia tra l'ambiente fluviale e l'ambiente lacustre. I sedimenti presenti negli invasi del sistema di derivazione Steccaia-Gorile-Magona sono qualitativamente molto simili ai sedimenti del fiume con anomalie di concentrazione generalizzate relativamente a mercurio, nichel, cromo e arsenico. Anche nell'invaso A, all'interno del quale l'effetto di decantazione di 25 anni di attività di derivazione ha portato alla deposizione di ingenti quantitativi di materiale solido (valutato in circa 120.000mc di sedimento fluviale), non sono state misurate concentrazioni particolarmente elevate dei contaminanti ricercati, sia nello strato superficiale di sedimento (0-5cm) che nello strato profondo (30-50cm). I valori di concentrazione risultano in gran parte allineati alle concentrazioni attese o rilevate per i sedimenti che caratterizzano il fiume Cecina nel tratto di alveo in corrispondenza della Steccaia. Solo nella porzione profonda delle carote SL11 e SL4 e in tutti e due le porzioni della carota SL6 si rilevano concentrazioni superiori ad un mg/kg relativamente al mercurio. Per quanto riguarda le matrici biologiche, i principali recettori finali sono stati individuati nella specie ittica *Micropterus salmoides* (persico trota) e *Esox lucius* (luccio) oltre a *Cyprinus carpio* (carpa) e *Scardinius erythrophthalmus* (scardola). I risultati delle analisi, eseguite sulla porzione edibile dei pesci pescati negli invasi della Magona, confermano la presenza di un trasferimento del contaminante dal sedimento verso le matrici biologiche con valori di concentrazione proporzionali alla posizione dell'organismo nella scala trofica. Tale passaggio, se confrontato con i dati di letteratura, risulta comunque di piccola entità essendo i valori misurati nei pesci dello stesso ordine di grandezza dei valori osservati nei sedimenti (concentrazioni di Hg comprese tra 0,1 e 0,5 mg/kg) con un massimo di concentrazione di 1,02 ppm in un unico esemplare di luccio. Si conferma quindi l'assenza di una intensa attività di mobilizzazione del mercurio e in generale di tutti gli altri contaminanti inorganici analizzati. Analisi eseguite in passato su alcuni esemplari di cavedani e anguille pescati nel Fiume Cecina all'altezza di Ponteginori (CNR 2001) evidenziarono valori di concentrazione del mercurio mediamente più elevate in accordo al modello concettuale che vede il tratto tra la confluenza del Botro S.Marta e Ponteginori il tratto di alveo più prossimo alle sorgenti di rilascio.



Livelli di attenzione per l'arsenico sono stati osservati in entrambi i campioni della carota SL4 e nei tre campioni del Fosso Gorile. Da considerare comunque che in generale l'arsenico nei sedimenti analizzati presenta una distribuzione con variabilità molto alta. Le elevate concentrazioni di cromo e nichel, presenti in tutti i sedimenti analizzati sono ampiamente giustificate, come già detto precedentemente, dalla presenza di materiali di derivazione dal disfacimento di rocce ofiolitiche.

Di particolare interesse sono i risultati ottenuti nella ricostruzione dei profili relativi alle caratteristiche chimico-fisiche delle acque degli invasi della Magona. In particolare gli andamenti del parametro ossigeno disciolto evidenziano un abbassamento progressivo fino a valori prossimi a zero a partire dai 4 metri di profondità. L'assenza di ossigeno è prerogativa di ambienti riducenti dove sono favoriti gli scambi degli elementi inorganici anche verso le matrici biologiche questo aspetto, anche in previsione della realizzazione degli invasi IDRO-S, assume una notevole rilevanza. E' infatti necessario, per evitare sul fondo dei futuri invasi l'istaurarsi di ambienti favorevoli alla mobilizzazione dei metalli dai sedimenti verso la matrice liquida e biotica che le profondità del battente idraulico non superino i 5-6m e venga comunque previsto un sistema di circolazione che impedisca fenomeni di stratificazione delle acque più profonde. In particolare nel caso in oggetto pur in presenza di condizioni potenzialmente favorevoli alla mobilizzazione dei metalli (presenza di essi nei sedimenti e condizioni sul fondo di assenza di ossigeno) i risultati analitici sulle specie ittiche predatrici (risultati in tabella 3), convenzionalmente indicate come principali recettori del fenomeno della biomagnificazione, non presentano concentrazioni particolarmente elevate. Considerando i valori di concentrazione rilevati nei sedimenti si può affermare che gli effetti di biomagnificazione possono considerarsi di scarsa rilevanza.

Le indagini ecotossicologiche evidenziano la capacità dei sedimenti di esercitare livelli diversi di tossicità sugli organismi test considerati. Il grado di tossicità del sedimento tal quale nei confronti di *V. fischeri* sembra decrescere dal Gorile verso l'invaso B, manifestando assenza di tossicità nell'invaso B e tossicità media e lieve rispettivamente nel Gorile e nell'invaso A. Il test con *Ostracodi*, pur risultando il più sensibile - ha evidenziato, infatti, inibizione della crescita in tutti i campioni analizzati - ha, tuttavia, determinato una percentuale di mortalità che è risultata significativa soltanto per i campioni provenienti dal Gorile e dall'invaso A. Inoltre la capacità del liquido interstiziale di esercitare attività tossica è stata riscontrata soltanto in uno dei due campioni prelevati dall'invaso A. I tests sembrano quindi confermare i valori anomali di mercurio ed arsenico riscontrati sia nel Gorile che in questo invaso.

Nonostante i sedimenti presenti negli invasi del sistema di derivazione Steccaia-Gorile-Magona siano qualitativamente molto simili ai sedimenti del fiume Cecina con anomalie di concentrazione generalizzate relativamente a mercurio, nichel, cromo e arsenico, va sottolineato che indagini sulla tossicità dei sedimenti lungo l'asta del Cecina (MATT, 2005) hanno evidenziato presenza di tossicità soltanto nei campioni prelevati dal Botro S. Marta. Inoltre, i campioni prelevati dal lago Canottieri A, che non è



collegato in alcun modo con il sistema di derivazione del Gorile, sono risultati negativi a tutti i test effettuati. Indagini sono in corso per valutare la tossicità dei sedimenti del Possera in particolare nella stazione SA2bis, nella quale sono stati riscontrati le concentrazioni più elevate di arsenico e mercurio.

Riflessi sulla qualità biologica del bacino del Cecina

La qualità biologica delle acque del fiume Cecina e dei suoi principali affluenti è stata valutata mediante l'utilizzo dell'Indice Biotico Esteso (I.B.E) che prende in considerazione la popolazione dei macroinvertebrati bentonici (MATT, 2005). La composizione chimica delle acque e dei sedimenti non sembra influenzare negativamente la qualità biologica del torrente Pavone che risulta di I classe in entrambe le stazioni campionate, mentre alterazioni modeste sono state evidenziate nel torrente Possera, classificato di classe II, come tutte le stazioni del fiume Cecina poste dopo la sua immissione. Da sottolineare tuttavia, che a monte dello stesso la qualità biologica del Cecina risulta di I classe. Tra gli affluenti monitorati quelli che sono risultati più compromessi sono stati il Botro S. Marta, ed il T.Botrogrande, entrambi classificati di IV classe. È interessante notare che le stazioni a valle della barra della Steccaia (SC8bis) e lungo il fosso del Gorile (SL2) rientrano nella III classe IBE, cioè "ambiente inquinato o comunque alterato". L'analisi chimica dei sedimenti campionati nello stesso punto, ha evidenziato alti valori di arsenico (30 ppm), nichel (234 ppm) e cromo (152 ppm), dati che potrebbero avere influito negativamente sulla biodiversità del macrobenthos.

Al fine di valutare gli impatti negativi sui sistemi biologici dovuti alla presenza significativa degli inquinanti descritti anche su quei corsi d'acqua come il torrente Pavone che non hanno mostrato alterazioni della comunità macrobentonica, sarebbe utile approfondire questo aspetto mediante l'utilizzo dei "biomarker". Si può stabilire infatti attraverso la valutazione delle risposte biologiche di opportuni organismi indicatori se vi è un danno biologico a vari livelli sia molecolare che biochimico o cellulare. Prima ancora di indurre effetti a livello di comunità, lo stress ambientale dovuto ad alte concentrazioni di contaminanti può produrre danni misurabili alla molecola del DNA, indurre alterazioni enzimatiche o compromettere la funzionalità dei componenti cellulari.



ALLEGATO 1

RISULTATI ANALITICI

Sedimenti d'alveo del F.Cecina e affluenti

risultati espressi in mg/kg s.s.

| Data Prel. | sigla | provenienza | Cd | Cr tot | Ni | Cu | Pb | Zn | Hg | As | B |
|------------|----------|-------------------------|------|--------|-----|-----|----|-----|------|-----|----|
| 15-dic-04 | SC8 | F.Cecina-Steccaia | 0,1 | 128 | 206 | 39 | 13 | 71 | <0,1 | 8,5 | 84 |
| 20-gen-05 | SC0 | F.Cecina-P. per Anqua | 0,2 | 73 | 102 | 36 | 29 | 94 | 0,3 | 16 | 74 |
| 21-gen-05 | SC7 | F.Cecina-S.Martino | <0,1 | 76 | 115 | 25 | 19 | 56 | <0,1 | 2,0 | 65 |
| 20-gen-05 | SA2 | T.Possera conf.Cecina | <0,1 | 95 | 112 | 38 | 21 | 84 | 0,4 | 57 | 60 |
| 21-gen-05 | SA8 | Torrente La Sterza | <0,1 | 19 | 29 | 21 | 15 | 55 | 0,2 | 18 | 80 |
| 21-gen-05 | SC6 | F.Cecina P.Monterufoli | <0,1 | 172 | 281 | 34 | 28 | 123 | <0,1 | 5,7 | 34 |
| 9-feb-05 | SA1bis | T.Pavone Castelnuovo | 0,7 | 79 | 107 | 33 | 16 | 87 | <0,1 | 31 | 78 |
| 9-feb-05 | SA1 | T.Pavone S.Dalmazio | 0,1 | 57 | 52 | 15 | 12 | 41 | 0,2 | 25 | 65 |
| 17-feb-05 | SC3 | F.Cecina Ponte di Ferro | <0,1 | 157 | 263 | 37 | 18 | 89 | <0,1 | 11 | 49 |
| 20-gen-05 | SA2bis | T.Possera Larderello | 0,8 | 87 | 123 | 77 | 86 | 176 | 4,3 | 93 | 84 |
| 21-gen-05 | SC5 | F.Cecina Ponteginori | <0,1 | 121 | 145 | 37 | 22 | 82 | 0,7 | 33 | 80 |
| 21-gen-05 | SA7 | Torrente Trossa | <0,1 | 232 | 272 | 36 | 13 | 33 | 0,1 | 14 | 85 |
| 9-feb-05 | SC1 | F.Cecina Monteguidi | <0,1 | 206 | 265 | 32 | 20 | 63 | 1,2 | 23 | 79 |
| 9-feb-05 | SA2 tris | T.Possera S.Dalmazio | 0,5 | 76 | 94 | 35 | 21 | 91 | 0,8 | 57 | 84 |
| 17-feb-05 | SA6 | Torrente Cortolla | <0,1 | 102 | 122 | 37 | 18 | 78 | <0,1 | 11 | 75 |
| 17-feb-05 | SA5 | Torrente Botrogrande | <0,1 | 95 | 98 | 127 | 17 | 126 | 0,3 | 11 | 66 |
| 17-feb-05 | SC2 | F.Cecina Berignone | <0,1 | 117 | 141 | 34 | 15 | 76 | <0,1 | 18 | 77 |
| 28-apr-05 | SA3 | Botro S.Marta alto | <0,1 | 60 | 74 | 48 | 42 | 88 | <0,1 | 38 | 74 |
| 28-apr-05 | SA4 | B.S.Marta conf. Cecina | 0,11 | 80 | 104 | 49 | 50 | 118 | 0,7 | 53 | 67 |
| 28-apr-05 | SC4 | F.Cecina 1km P.Monteg. | 0,3 | 88 | 113 | 34 | 29 | 87 | <0,1 | 45 | 61 |
| 28-apr-05 | SC4 bis | F.Cecina P.Montegemoli | <0,1 | 92 | 112 | 35 | 25 | 85 | 0,4 | 43 | 58 |
| 5-mag-05 | SC9 | F.Cecina-Aurelia | <0,1 | 206 | 244 | 44 | 24 | 90 | 0,2 | 31 | 80 |
| 5-mag-05 | SC8bis | F.Cecina-Valle Steccaia | 0,1 | 152 | 234 | 38 | 14 | 72 | <0,1 | 30 | 78 |

Trasporto solido del F.Cecina e Affluenti

risultati espressi in mg/kg s.s.

| Data Prel. | sigla | provenienza | Cd | Cr tot | Ni | Cu | Pb | Zn | Hg | As | B |
|------------|--------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 15-dic-04 | PC5 | F.Cecina-Steccaia | <0,1 | 134 | 193 | 35 | 15 | 44 | <0,1 | 2,8 | 59 |
| 15-dic-04 | PA5 | Fosso Gorile alto | 0,1 | 264 | 292 | 27 | 11 | 55 | 0,2 | 18 | 61 |
| 17-dic-04 | PC6 | F.Cecina-Aurelia | <0,1 | 222 | 243 | 41 | 23 | 95 | 0,1 | 5,4 | 44 |
| 19-gen-05 | PC1 | F.Cecina Ponte di Ferro | <0,1 | 164 | 124 | 43 | 29 | 159 | 0,3 | 3,2 | 40 |
| 19-gen-05 | PC2 | F.Cecina P.Montegemoli | <0,1 | 188 | 217 | 46 | 24 | 78 | 0,1 | 5,1 | 91 |
| 20-gen-05 | PC0 | F.Cecina P. per Anqua | <0,1 | 133 | 159 | 35 | 19 | 95 | <0,1 | 5,6 | 45 |
| 20-gen-05 | PA1bis | T.Possera Larderello | <0,1 | 70 | 93 | 29 | 21 | 46 | <0,1 | 1,9 | 29 |
| 19-gen-05 | PA4 | Torrente Cortolla | <0,1 | 168 | 155 | 37 | 23 | 104 | 2,4 | 8,6 | 69 |
| 20-apr-05 | PA1 | T.Possera confl. Cecina | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. |
| 20-apr-05 | PA2 | B.S.M. confl. Cecina | <0,1 | 96 | 89 | 36 | 22 | 105 | <0,1 | 3,4 | 59 |
| 20-apr-05 | PA3 | Torrente Botrogrande | <0,1 | 94 | 92 | 29 | 16 | 95 | 1,1 | 5,2 | 50 |
| 20-apr-05 | PC3 | F.Cecina Ponte Ginori | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. |
| 20-apr-05 | PC4 | F.Cecina P.Monterufoli | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. | insuff. |

risultati espressi in mg/kg s.s.



Sedimenti del sistema di derivazione Steccaia-Gorile-Magona

risultati espressi in mg/kg s.s.

| Data Prel. | sigla | provenienza | Cd | Cr tot | Ni | Cu | Pb | Zn | Hg | As | B |
|------------|-------|-------------------------|------|--------|-----|----|----|-----|------|------|----|
| 17-ago-04 | SL11a | Invaso Magona B | 0,1 | 147 | 191 | 33 | 11 | 53 | 0,5 | 10,7 | nd |
| 17-ago-04 | SL11b | Invaso Magona B | 0,1 | 198 | 263 | 38 | 15 | 78 | 1,6 | 9,6 | nd |
| 19-ago-04 | SL12a | Invaso Magona B | 0,1 | 134 | 171 | 31 | 11 | 59 | 0,3 | 9,6 | nd |
| 19-ago-04 | SL12b | Invaso Magona B | 0,1 | 303 | 411 | 33 | 15 | 70 | 0,1 | 17,6 | nd |
| 23-ago-04 | SL6a | Invaso Magona A | 0,1 | 104 | 137 | 26 | 11 | 54 | 1,6 | 21,2 | nd |
| 23-ago-04 | SL6b | Invaso Magona A | 0,1 | 180 | 241 | 36 | 14 | 77 | 2,6 | 14,7 | nd |
| 24-ago-04 | SL5a | Invaso Magona A | 0,2 | 144 | 185 | 53 | 17 | 108 | 0,6 | 15,3 | nd |
| 24-ago-04 | SL5b | Invaso Magona A | 0,2 | 119 | 147 | 41 | 15 | 87 | 0,4 | 14,6 | nd |
| 26-ago-04 | SL4a | Invaso Magona A | 0,1 | 158 | 207 | 29 | 16 | 60 | 0,2 | 32,7 | nd |
| 26-ago-04 | SL4b | Invaso Magona A | 0,2 | 134 | 158 | 33 | 14 | 69 | 1,6 | 51,9 | nd |
| 14-dic-04 | SL7 | Lago Canottieri A | 0,1 | 70 | 123 | 23 | 11 | 51 | 0,1 | 16 | 71 |
| 14-dic-04 | SL8 | Lago Canottieri B | 0,1 | 112 | 160 | 21 | 13 | 47 | <0,1 | 13 | 62 |
| 14-dic-04 | SL10 | Lago Nencini A | 0,1 | 93 | 138 | 24 | 14 | 58 | 0,2 | 4,6 | 65 |
| 14-dic-04 | SL9 | Lago Canottieri argilla | <0,1 | 296 | 283 | 22 | 14 | 54 | <0,1 | 3,8 | 71 |
| 15-dic-04 | SL1 | Fosso Gorile alto | 0,1 | 105 | 158 | 22 | 13 | 48 | 0,3 | 21 | 57 |
| 15-dic-04 | SL2 | Fosso Gorile medio | 0,1 | 153 | 222 | 21 | 11 | 42 | 0,3 | 24 | 54 |
| 15-dic-04 | SL3 | Fosso Gorile basso | 0,2 | 91 | 153 | 30 | 41 | 85 | 1,6 | 12 | 57 |

Limiti di riferimento matrice solida

risultati espressi in mg/kg s.s.

| | Cd | Cr tot | Ni | Cu | Pb | Zn | Hg | As | B |
|----------------|-----|--------|-----|-----|-----|-----|-----|----|---|
| Decreto 367/03 | 0,3 | 50 | 30 | - | 30 | - | 0,3 | 12 | - |
| DM 471/98 | 2 | 150 | 120 | 120 | 100 | 150 | 1 | 20 | - |

Fauna ittica invasi Magona

| provenienza | specie ittica | As | B | Cd | Cr tot | Hg | Ni | Pb | Cu | Zi |
|------------------|---------------------|------|------|-------|--------|------|------|------|-------|-------|
| | | µg/g | µg/g | µg/g | µg/g | µg/g | µg/g | µg/g | µg/g | µg/g |
| Magona, invaso B | scardole (13 e 15) | 0,11 | 0,47 | <0,01 | 0,19 | 0,14 | 0,23 | 0,27 | 0,48 | 4,54 |
| Magona, invaso B | scardole (14,16,17) | 0,12 | 0,81 | 0,02 | 0,08 | 0,18 | 0,19 | 0,23 | 0,30 | 4,93 |
| Magona, invaso B | persici (9 e 10) | 0,07 | 0,44 | 0,01 | 0,07 | 0,52 | 0,15 | 0,32 | 0,26 | 4,92 |
| Magona, invaso B | persici (11 e 12) | 0,04 | 0,71 | 0,01 | 0,06 | 0,39 | 0,15 | 0,20 | 0,25 | 5,25 |
| Magona, invaso B | persico (8) | 0,08 | 0,52 | 0,02 | 0,08 | 0,39 | 0,15 | 0,13 | 0,23 | 5,12 |
| Magona, invaso B | luccio(4) | 0,03 | 0,36 | 0,02 | 0,05 | 1,02 | 0,18 | 0,18 | 0,28 | 5,42 |
| Magona, invaso B | luccio (5) | 0,04 | 1,60 | 0,02 | 0,08 | 0,55 | 0,16 | 0,51 | 0,23 | 5,78 |
| Magona, invaso B | carpa (6) | 0,07 | 1,22 | <0,01 | 0,06 | 0,20 | 0,19 | 0,19 | 0,55 | 15,89 |
| Magona, invaso B | carpa (7) | 0,06 | 0,53 | 0,02 | 0,08 | 0,22 | 0,20 | 0,36 | 0,72 | 28,48 |
| Magona, invaso B | gambero (18) | 0,48 | 0,74 | 0,02 | 0,14 | 0,12 | 0,59 | 0,32 | 9,89 | 12,96 |
| Magona, invaso A | persico (1) | 0,06 | 0,81 | 0,03 | 0,05 | 0,18 | 0,14 | 0,25 | 0,30 | 5,23 |
| Magona, invaso A | persico (2) | 0,06 | 1,50 | 0,02 | 0,06 | 0,34 | 0,16 | 0,31 | 0,30 | 4,98 |
| Magona, invaso A | scardola (3) | 0,09 | 0,68 | 0,03 | 0,11 | 0,05 | 0,29 | 0,97 | 0,29 | 7,49 |
| Magona, invaso A | gambero (19) | 0,17 | 0,85 | 0,03 | 0,19 | 0,15 | 0,40 | 0,11 | 15,20 | 15,90 |
| Magona, invaso A | chironomi (20) | 1,95 | 8,74 | 0,32 | 5,98 | 0,09 | 6,09 | 0,56 | 5,29 | 11,72 |

Valore riferito al peso fresco



Acque

| Data Prel. | sigla | provenienza | T C° | cond | pH | Zn | Cd | Pb | Cu | Ni | Cr tot | As | B | Hg | Mn | Fe | Cl | SO4 | NO3 | NH4 | Ca | Mg | K | Na | TOC | |
|------------|----------|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| 12-ago-04 | SL11aq | Invaso Magona B | 28,7 | 1362 | 8,37 | <5 | <0,5 | <1 | <1 | <1 | <1 | 2 | n.d. | <0,1 | <10 | <17 | 87,3 | 105 | <1,0 | n.d. | 61,5 | 51,5 | 9,1 | 125 | 4,43 | |
| 12-ago-04 | AQ3 | Invaso Magona B | 28,2 | 1347 | 8,37 | <5 | <0,5 | <1 | <1 | 1,7 | <1 | 2 | n.d. | <0,1 | <10 | 32 | 199 | 240 | <1,0 | n.d. | 62,4 | 52 | 9,2 | 117 | 8,2 | |
| 12-ago-04 | SL12aq | Invaso Magona B | 29,3 | 1374 | 8,35 | <5 | <0,5 | <1 | <1 | 2,1 | 1,2 | 2,1 | n.d. | 1,9 | <10 | <17 | 180 | 218 | <1,0 | n.d. | 61,3 | 51 | 9,2 | 125 | 20,44 | |
| 2-ago-04 | A7 | Invaso Magona A | 25,4 | 1400 | 8,12 | <5 | <0,5 | <1 | <1 | 1,2 | 1,5 | 4,5 | n.d. | <0,1 | <10 | <17 | 182 | 115 | <1,0 | n.d. | 57,5 | 59,5 | 4,1 | 144 | 2,11 | |
| 2-ago-04 | SL4aq | Invaso Magona A | 23,4 | 1359 | 8,14 | <5 | <0,5 | <1 | <1 | 1,3 | 1,2 | 3,9 | n.d. | <0,1 | <10 | <17 | 106 | 136 | <1,0 | n.d. | 64,1 | 62,9 | 3,7 | 147 | 13,05 | |
| 2-ago-04 | SL5aq | Invaso Magona A | 25,5 | 1400 | 8,02 | <5 | <0,5 | <1 | <1 | 1,4 | 1,3 | 5,3 | n.d. | <0,1 | <10 | 35 | 209 | 134 | <1,0 | n.d. | 62,2 | 60,4 | 4,1 | 141 | n.d. | |
| 23-lug-04 | SL6aq | Invaso Magona A | 26,4 | 1336 | 8,20 | <5 | <0,5 | <1 | <1 | 1,2 | 1,3 | 4,8 | n.d. | <0,1 | <10 | <17 | 205 | 137 | <1,0 | n.d. | 62,4 | 62,8 | 4,9 | 148 | n.d. | |
| 14-dic-04 | AL5 | Lago Canottieri A | 7,3 | 1446 | 8,80 | <10 | <0,5 | <1 | <1 | 3,7 | 3,5 | 9,8 | 211 | <0,1 | <11 | <17 | 285 | 55 | <1 | <0,1 | 15 | 72 | 3,6 | 102 | 9,24 | |
| 14-dic-04 | AL6 | Lago Canottieri B | 8,9 | 1360 | 8,40 | <10 | <0,5 | <1 | <1 | 7,4 | 1,9 | 7,2 | 481 | <0,1 | <11 | <17 | 141 | 234 | 1,0 | <0,1 | 71 | 65 | 4,9 | 100 | 4,72 | |
| 14-dic-04 | AL8 | Lago Nencini nuovo | 10,0 | 1228 | 8,30 | <10 | <0,5 | <1 | <1 | 5,1 | 1,7 | 8,4 | 438 | <0,1 | <11 | <17 | 103 | 234 | <1 | <0,1 | 40 | 79 | 3,6 | 71 | 5,75 | |
| 15-dic-04 | AL7 | Fosso Gorile alto | 7,8 | 1555 | 8,00 | <10 | <0,5 | <1 | <1 | 8,7 | 2,8 | 5,5 | 866 | <0,1 | <11 | <17 | 188 | 248 | 10 | <0,1 | 114 | 46 | 9,8 | 89 | 1,02 | |
| 15-dic-04 | AL9 | Fosso Gorile medio | 8,9 | 1553 | 8,50 | <10 | <0,5 | <1 | 2,0 | 8,4 | 2,4 | 6,4 | 873 | <0,1 | <11 | 23 | 187 | 247 | 8,4 | <0,1 | 113 | 46 | 11 | 109 | 0,58 | |
| 15-dic-04 | AL10 | Fosso Gorile basso | 9,5 | 1552 | 8,10 | 13 | <0,5 | <1 | 2,2 | 8,6 | 2,7 | 7,0 | 843 | <0,1 | <11 | 27 | 182 | 243 | 8,0 | <0,1 | 112 | 46 | 9,6 | 96 | 1,98 | |
| 15-dic-04 | AC8 | F.Cecina-Steccaia | 9,1 | 1564 | 8,03 | 15 | <0,5 | <1 | 3,8 | 8,5 | 2,7 | 9,5 | 891 | <0,1 | <11 | <17 | 183 | 240 | 8,0 | <0,1 | 108 | 43 | 7,9 | 78 | 1,32 | |
| 17-dic-04 | AC9 | F.Cecina-Aurelia | 10,2 | 1525 | 8,08 | <10 | <0,5 | <1 | <1 | 8,9 | 2,6 | 9,6 | 868 | <0,1 | <11 | <17 | 188 | 225 | 7,0 | <0,1 | 104 | 44 | 9,8 | 104 | 2,79 | |
| 17-dic-04 | AC8bis | F.Cecina-Steccaia | 10,7 | 1546 | 8,07 | <10 | <0,5 | <1 | <1 | 8,2 | 2,9 | 9,4 | 876 | <0,1 | <11 | <17 | 189 | 234 | 8,0 | <0,1 | 106 | 44 | 14 | 146 | 3,93 | |
| 20-gen-05 | AC0 | P. per Anqua | 8,4 | 736 | 7,67 | <10 | <0,5 | <1 | 1,7 | 13 | 2,5 | <1 | n.d. | <0,1 | <11 | <17 | 16 | 128 | 2,0 | <0,1 | 112 | 17 | 1,2 | 14 | 2,48 | |
| 20-gen-05 | AA2bis | Possera Larderello | 7,6 | 809 | 8,40 | 13 | <0,5 | <1 | 2,2 | 9,4 | 1,6 | 19 | 1998 | <0,1 | 13 | 74 | 21 | 126 | 6,0 | <0,1 | 109 | 20 | 2,1 | 18 | 2,98 | |
| 20-gen-05 | AA2 | Possera conf.Cecina | 7,6 | 1026 | 8,52 | <10 | <0,5 | <1 | 2,0 | 11 | 1,8 | 30 | 1828 | <0,1 | <11 | <17 | 28 | 229 | 9,0 | <0,1 | 117 | 36 | 3,2 | 33 | 3,5 | |
| 21-gen-05 | AC5 | F.Cecina Ponteginori | 6,2 | 1305 | 8,70 | <10 | <0,5 | <1 | 2,0 | 13 | 2,6 | 5,2 | 448 | <0,1 | <11 | <17 | 94 | 272 | 7,7 | <0,1 | 127 | 35 | 10 | 79 | 2,46 | |
| 21-gen-05 | AC7 | F.Cecina S.Martino | 5,9 | 1252 | 8,12 | 15 | <0,5 | <1 | 3,8 | 22 | 5,3 | 3,7 | 364 | <0,1 | <11 | <17 | 97 | 238 | 7,4 | <0,1 | 118 | 38 | 5,8 | 62 | 3,15 | |
| 21-gen-05 | AA8 | Torrente La Sterza | 6,9 | 1081 | 7,97 | <5 | <0,5 | <1 | 1,4 | 13 | 2,7 | <1 | 112 | <0,1 | <11 | <17 | 54 | 192 | 8,6 | <0,1 | 110 | 46 | 2,9 | 42 | 3,71 | |
| 21-gen-05 | AC6 | F.Cecina P.Monterufoli | 6,3 | 1248 | 8,23 | 13 | <0,5 | <1 | 1,2 | 15 | 3,0 | 4,9 | 413 | <0,1 | <11 | <17 | 88 | 252 | 7,1 | <0,1 | 36 | 122 | 8,4 | 74 | 2,85 | |
| 21-gen-05 | AA7 | Torrente Trossa | 9,6 | 1062 | 8,42 | <10 | <0,5 | <1 | 1,4 | 17 | 4,3 | <1 | 242 | <0,1 | <11 | <17 | 34 | 212 | 8,2 | <0,1 | 52 | 103 | 3,2 | 40 | 3,45 | |
| 9-feb-05 | AA1bis | T.Pavone Castelnuovo | 4,2 | 500 | 8,08 | <10 | <0,5 | <1 | <1 | 2,7 | 4,3 | 2,3 | 76 | <0,1 | <11 | <17 | 18 | 44 | 5,0 | 0,37 | 82 | 13 | 0,9 | 14 | 1,94 | |
| 9-feb-05 | AC1 | F.Cecina Monteguidi | 4,4 | 884 | 8,25 | <10 | <0,5 | <1 | <1 | 5,9 | 4,6 | <1 | 387 | <0,1 | <11 | <17 | 33 | 222 | 8,0 | 0,15 | 114 | 28 | 1,5 | 37 | 1,07 | |
| 9-feb-05 | AA1 | T.Pavone S.Dalmazio | 6,4 | 563 | 8,40 | <10 | <0,5 | <1 | 1,4 | 3,0 | 5,4 | 1,0 | 118 | <0,1 | <11 | <17 | 20 | 51 | 5,0 | <0,1 | 86 | 16 | 1,8 | 28 | 0,98 | |
| 9-feb-05 | AA2 tris | T.Possera S.Dalmazio | 8,5 | 841 | 6,00 | <10 | <0,5 | <1 | 2,4 | 4,9 | 6,3 | 29 | 2354 | <0,1 | <11 | 28 | 27 | 143 | 10 | <0,1 | 109 | 35 | 1,5 | 42 | 2,8 | |
| 17-feb-05 | AA6 | Torrente Cortolla | 4,2 | 1168 | 8,38 | <10 | <0,5 | <1 | 1,6 | 9,6 | 4,4 | <1 | 513 | <0,1 | <11 | <17 | 81 | 330 | 4,0 | <0,1 | 120 | 50 | 3,8 | 96 | 2,63 | |
| 17-feb-05 | AA5 | T.Botrogrande | 5,7 | 3500 | 8,20 | <10 | <0,5 | <1 | 8,3 | 8,3 | 5,1 | <1 | 387 | <0,1 | <11 | <17 | 839 | 680 | 6,0 | <0,1 | 217 | 73 | 9,9 | 476 | 4,17 | |
| 17-feb-05 | AC2 | F.Cecina Berignone | 5,0 | 788 | 7,99 | <10 | <0,5 | <1 | 1,0 | 3,9 | 5,5 | <1 | 265 | <0,1 | <11 | <17 | 27 | 131 | 6,0 | <0,1 | 94 | 29 | 1,5 | 36 | 0,48 | |
| 17-feb-05 | AC3 | F.Cecina Ponte di Ferro | 5,5 | 899 | 7,86 | <10 | <0,5 | <1 | 1,1 | 7,5 | 6,4 | 8,2 | 638 | <0,1 | <11 | <17 | 38 | 182 | 9,0 | <0,1 | 105 | 84 | 2,4 | 44 | 0,94 | |
| 16-mar-05 | AC0 | P. per Anqua | 9,5 | 601 | 7,88 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 234 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 18-mar-05 | AA3 | B.S.Marta alto | 6,0 | 2930 | 8,01 | <4 | <0,2 | <1 | <1 | 7,1 | 2,3 | <1 | 329 | <0,1 | 35 | 63 | 253 | 851 | 24 | 11 | 158 | 65 | 9 | 228 | n.d. | |
| 18-mar-05 | AA4 | B.S.Marta conf.Cecina | 10,5 | 3440 | 7,97 | 5,6 | <0,2 | <1 | <1 | 11,2 | 7,3 | 3,7 | 648 | <0,1 | <11 | 48 | 514 | 629 | 16 | 4,3 | 174 | 71 | 48 | 363 | n.d. | |
| 18-mar-05 | AC4bis | F.Cecina P.Montegem. | 9,4 | 1062 | 8,14 | 6,0 | <0,2 | <1 | <1 | 11,3 | 1,7 | 4,9 | 414 | <0,1 | 20 | 37 | 71 | 168 | 12 | 1,3 | 90 | 30 | 13 | 51 | n.d. | |

Conducibilità espressa in mS/cm

minori espressi in mg/L

maggiori espressi in mg/L

mg/L C

ALLEGATO 2

TECNICHE DI CAMPIONAMENTO DEI SEDIMENTO E DELLE ACQUE

A2.1 Sedimenti di alveo fluviale

Il campionamento del sedimento di alveo, almeno per quanto riguarda i corsi d'acqua caratterizzati anche da materiali grossolani, può venire realizzato utilizzando una tecnica che prevede l'omogeneizzazione e la setacciatura di varie aliquote di sedimento prelevate su transetti eseguiti attraverso il corso d'acqua.

Con il termine sedimento di alveo si intende qui la porzione di sedimento mobilizzabile in regime di morbida o piena ordinaria del corso d'acqua (Fig.A1).

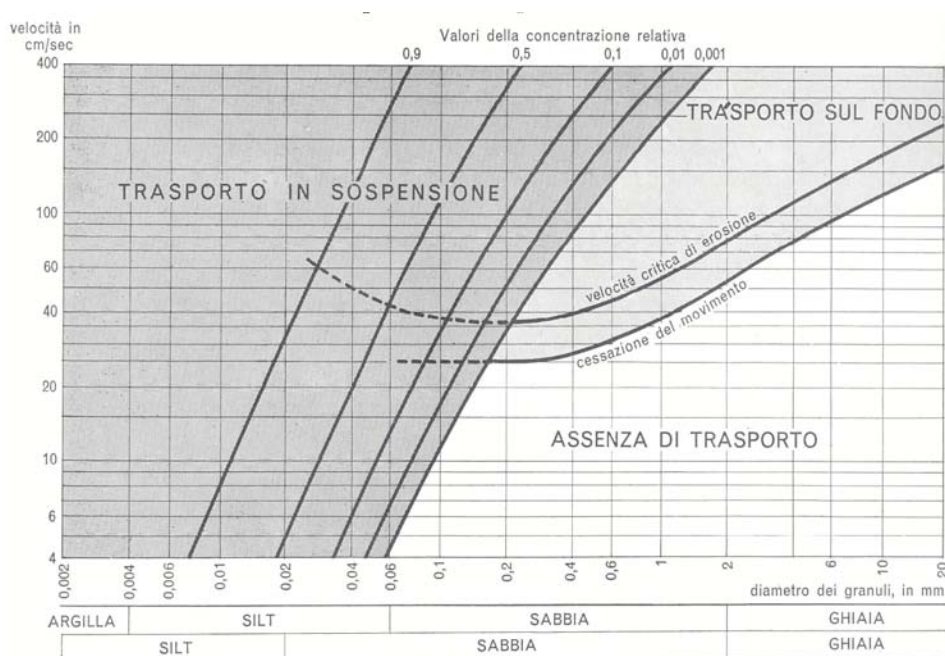


Fig. A1 - Modalità di trasporto del sedimento (Castiglioni, 1986)

Tale porzione è costituita, nell'area in questione, dal potenziale trasporto in sospensione (prevalente) e dal trasporto sul fondo (meno rilevante).

Per una corretta caratterizzazione qualitativa del sedimento di un corso d'acqua a profilo irregolare e con presenza di granulometrie anche grossolane come il fiume Cecina e i suoi affluenti è necessario, all'interno di ogni stazione di campionamento, rappresentare tutte le tipologie dei materiali mobilizzabili lungo una intera sezione bagnata (transetto). In questo modo si ovvia, almeno in parte, agli effetti dinamici di sedimentazione e trasporto diversi in funzione della velocità della corrente e della profondità. In più, essendo i contaminanti ricercati presenti solo nelle porzioni più fini del materiale mobilizzabile, si rende necessario operare una selezione del



campione in modo da rappresentare solo la porzione responsabile della potenziale veicolazione e diffusione del contaminante (setacciatura). Questo perché bisogna tenere presente che in uno scenario di libera sedimentazione delle acque in ambiente calmo a bassa energia - scenario che non è solo strettamente legato alla presenza di invasi artificiali ma può verificarsi sia nell'ambito fluviale sia in ambiente marino - il sedimento a granulometria grossolana può non essere presente. Per ridurre al minimo gli effetti di contaminazione incrociata il campione, rappresentato dalla porzione fine del sedimento di fondo, viene elaborato e sigillato direttamente in campo.

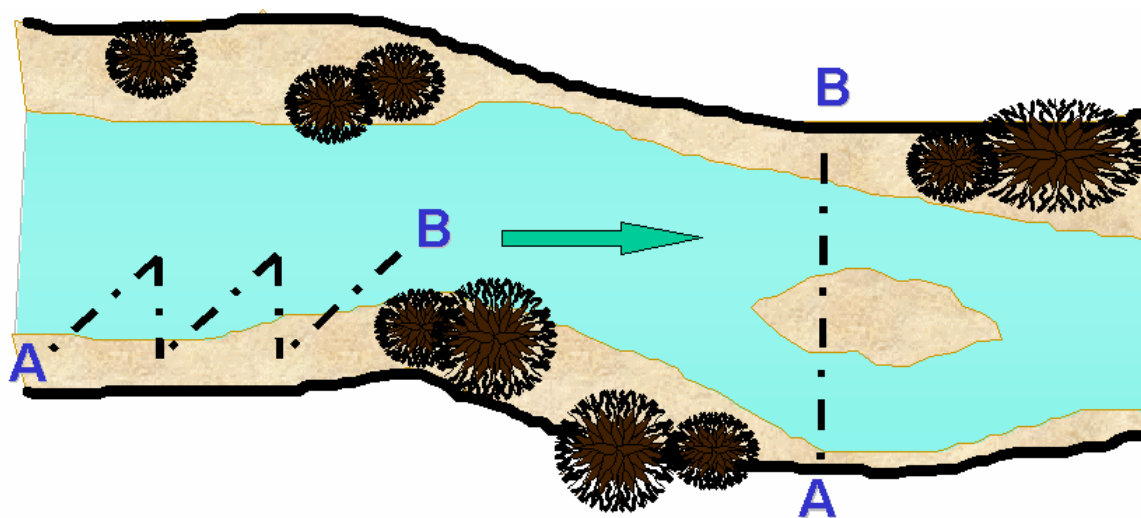


Fig. A2 – Schema del transetto e immagini della setacciatura.

In particolare la tecnica adottata del transetto con selezione del campione tramite setacciatura consiste nel prelevare varie aliquote di sedimento lungo una determinata sezione (transetto) all'interno della stazione di campionamento. La sezione deve attraversare perpendicolarmente il corso d'acqua lungo tutta la sezione bagnata. Il numero di prelievi non deve essere inferiore a 10 e il passo di campionamento sarà funzione della larghezza della sezione. Il prelievo viene effettuato con paletta in plastica avendo l'accortezza di prelevare solo i primi 10-15 cm di sedimento. In caso di impossibilità nell'attraversamento del corso d'acqua (acque alte) il transetto viene eseguito su entrambe le sponde, sempre all'interno della sezione bagnata,



prelevando le aliquote fino a che le condizioni lo permettono. Il campione viene omogeneizzato all'interno del secchio di prelievo che conterrà anche una parte di acqua prelevata con il sedimento stesso. La frazione più grossolana (ciottoli centimetrici) viene preliminarmente eliminata a mano utilizzando un guanto in lattice mentre la porzione rimanente del solido viene posizionata sulla pila di setacci costituita da setaccio 2mm e setaccio 0,06mm. Il passante (frazione limosa e argillosa) viene raccolta in una bacinella alla base della pila. Il liquido restante nel secchio di campionamento viene utilizzato versandolo gradualmente sui setacci per favorire il passaggio delle maglie da parte dei granuli. La frazione setacciata, costituita da un liquido molto denso, viene posizionata in contenitori PE da 1000cc a bocca larga stoccati in frigo portatile. In laboratorio la porzione liquida, separata per gravità dalla posata solida, può essere facilmente eliminata mediante aspirazione con siringa. La porzione semisolida viene poi essicata per l'esecuzione delle analisi chimiche. Il campionamento prevede l'utilizzo di wader o comunque stivali a coscia, due setacci da 2 e 0,06mm, paletta, secchio e bacinella in plastica atossica. Le operazioni di raccolta e setacciatura richiedono circa 40 minuti, considerando anche i tempi necessari al lavaggio di tutto il materiale sia prima dell'inizio delle operazioni (con l'acqua del fiume del punto di campionamento) sia al termine per eliminare i residui solidi specialmente nelle maglie dei setacci.

A2.2 Sedimenti di lago e canali artificiali

Nei casi dove il sedimento è costituito da solo materiale fine (ad esempio nei laghetti e nel Fosso del Gorile) o dove le condizioni logistiche impediscono la realizzazione del campionamento secondo la tecnica del transetto e setacciatura (ad esempio all'interno del bacino della Steccaia) è stato utilizzato un campionatore a benna manuale.

La benna è uno strumento di campionamento che raccoglie sedimento disturbato all'interfaccia acqua-sedimento. Un campione si intende disturbato quando perde la sua integrità verticale ed orizzontale e non può essere suddiviso in strati significativi o livelli. Generalmente viene utilizzata per il prelievo di campioni dello strato superficiale di sedimento per indagini in cui interessi soltanto la distribuzione orizzontale dei parametri chimico-fisici e biologici di sedimento di deposizione recente. E' generalmente utilizzabile con tutti i tipi di sedimento incoerente (da sabbioso grossolano a molto fine) anche se nel caso di superfici abbastanza consolidate può limitare molto la quantità di recupero. La benna utilizzata in questo studio consiste in due "semicilindri" che dopo esser penetrati nel sedimento si chiudono ermeticamente mediante rotazione e lo restano fino al recupero dello strumento. La capacità di recupero della benna, cioè l'effettivo spessore di campionamento, dipende dalle dimensioni dello strumento, dal suo peso e dalla tipologia del fondale; nel nostro caso il peso complessivo e la dimensione dei cucchiai permettono il prelievo dei primi 10-15cm di sedimento. Nel caso di benna di piccole dimensioni



non è necessario l'uso di un verricello per lo spostamento, la calata ed il recupero dello strumento ma è sufficiente una corda ed un'asta da bilancina se il campionamento avviene dalle sponde.

Nei laghetti il sedimento è stato campionato in carote di 50cm utilizzando un carotiere a pistone manuale, costituito da un cilindro a testa metallica su cui vengono montate le aste per immergere il campione dentro il sedimento. Man mano che il cilindro viene infisso nel sedimento il pistone, che inizialmente era in fondo, viene spinto verso l'alto. Il pistone aderisce alle pareti così da creare il vuoto e consentire di ritenere il materiale campionato mentre si estrae il cilindro. Il cilindro viene poi tolto dalla testa del carotiere, chiuso alle estremità e lasciato in verticale per minimizzare il ricircolo di liquido. Le operazioni sono state eseguite da imbarcazione leggera.

A2.3 Trasporto solido

In questa prima fase di campionamento (tre campioni) si è cercato di determinare le modalità migliori per ottenere un dato che rappresenti nel miglior modo possibile lo stato qualitativo del solo trasporto in sospensione attivo nel momento del prelievo. In teoria, sulla base della procedura che prevede che le aliquote del sedimento d'alveo siano prelevate nei primi 10-15 centimetri di sedimento di fondo, dovrebbe essere prevedibile una convergenza con parziale sovrapposizione del dato relativo ai campioni del trasporto solido e ai campioni di sedimento d'alveo. I due campioni rappresentano infatti una matrice unica la cui presenza sul fondo o la presa in carico dipende esclusivamente dall'energia delle acque. Lo scopo della suddivisione in due campionamenti distinti di questa matrice è quella di poter registrare, con il campionamento del sedimento di fondo, lo stato qualitativo di una matrice che potrebbe non essere stata mobilizzata da anni e potrebbe non esserlo per altrettanto tempo in contrapposizione ad una matrice attualmente in movimento. Prima di eseguire il campionamento sistematico previsto sull'intero alveo del Cecina e i suoi affluenti come da progetto, si è cercato con questi primi 3 campionamenti, di definire la tecnica migliore di prelievo. Il contenitore scelto è una tanica in plastica da alimenti riempita di acqua superficiale della capienza di 5 litri, in modo da garantire la raccolta di una sufficiente quantità di solido sospeso anche in assenza di piena del corso d'acqua. Due dei campionamenti eseguiti descritti più dettagliatamente nel seguito (PA5 e PC5) sono stati prelevati separando l'acqua estratta dalla draga insieme al sedimento d'alveo. Il terzo campione (PC6) rappresenta, invece, l'effettivo trasporto solido del fiume Cecina senza disturbo. La quantità di materiale sedimentato nel contenitore di questo terzo campione risulta ampiamente sufficiente all'esecuzione delle analisi e si prevede quindi di utilizzare tale procedura anche nei campionamenti futuri.



A2.4 Acque superficiali

Le acque superficiali degli invasi sono state prelevate utilizzando una siringa montata su asta. Alcuni campioni rappresentano le acque in contatto con il sedimento di fondo (siringa posizionata sul fondo) mentre altre rappresentano l'acqua dell'invaso ad 1 m di profondità.

Prima del prelievo del campione d'acqua sono stati determinati con strumentazione di campo temperatura dell'aria, temperatura dell'acqua, pH, conducibilità e alcalinità (tecnica del tamponamento con HCL). Successivamente all'acquisizione dei precedenti parametri sono stati riempiti, dopo adeguato lavaggio, 6 recipienti così rappresentati:

- Contenitore PE 250cc, acidificato con H_2SO_4 , per la determinazione dell'ammoniaca;
- Contenitore PE 250cc tal quale per la determinazione dei cationi maggiori (Na, K, Mg e Ca);
- Contenitore PE 100cc filtrato per la determinazione degli anioni (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-});
- Contenitore PE 100cc acidificato con HNO_3 per la determinazione di Boro;
- Contenitore in vetro 100cc acidificato con HNO_3 per la determinazione dei metalli;
- Contenitore in vetro 100cc acidificato con HSO_4 per la determinazione del TOC.

Le varie aliquote, adeguatamente etichettate sono state poi stoccate all'interno di frigo portatile e consegnate entro 8 ore al laboratorio per l'esecuzione delle analisi.



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

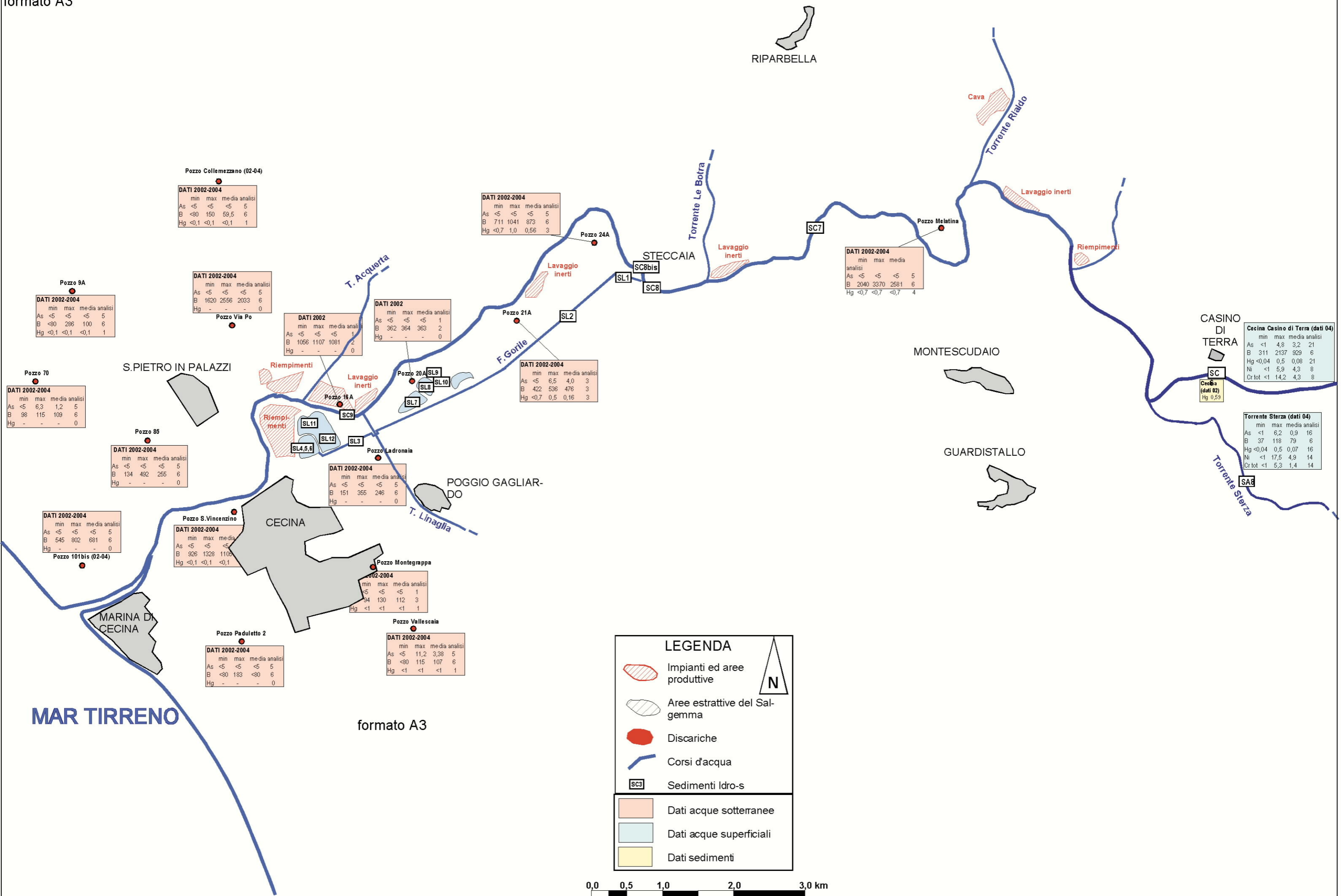
Tel 050/835611 - Fax 050/8

56100 PISA Via V. Veneto, 27

ALLEGATO 3

TAVOLE 1-13





Pozzo Collemezzano (02-04)

| DATI 2002-2004 | | | |
|----------------|------|------|---------------|
| | min | max | media analisi |
| As | <5 | <5 | <5 |
| B | <80 | 150 | 59,5 |
| Hg | <0,1 | <0,1 | <0,1 |

Pozzo 24A

| DATI 2002-2004 | | | |
|----------------|------|------|---------------|
| | min | max | media analisi |
| As | <5 | <5 | <5 |
| B | 711 | 1041 | 873 |
| Hg | <0,7 | 1,0 | 0,56 |

Pozzo Melatina

| DATI 2002-2004 | | | |
|----------------|------|------|---------------|
| | min | max | media analisi |
| As | <5 | <5 | <5 |
| B | 2040 | 3370 | 2581 |
| Hg | <0,7 | <0,7 | <0,7 |

Cecina Casino di Terra (dati 04)

| | min | max | media analisi |
|--------|-------|------|---------------|
| As | <1 | 4,8 | 3,2 |
| B | 311 | 2137 | 929 |
| Hg | <0,04 | 0,5 | 0,08 |
| Ni | <1 | 5,9 | 4,3 |
| Cr tot | <1 | 14,2 | 4,3 |

Torrente Sterza (dati 04)

| | min | max | media analisi |
|--------|-------|------|---------------|
| As | <1 | 6,2 | 0,9 |
| B | 37 | 118 | 79 |
| Hg | <0,04 | 0,5 | 0,07 |
| Ni | <1 | 17,5 | 4,9 |
| Cr tot | <1 | 5,3 | 1,4 |

Pozzo Via Po

| DATI 2002-2004 | | | |
|----------------|------|------|---------------|
| | min | max | media analisi |
| As | <5 | <5 | <5 |
| B | 1620 | 2556 | 2033 |
| Hg | - | - | 0 |

Pozzo 21A

| DATI 2002 | | | |
|-----------|-----|-----|---------------|
| | min | max | media analisi |
| As | <5 | <5 | <5 |
| B | 362 | 364 | 363 |
| Hg | - | - | 0 |

Pozzo 20A

| DATI 2002-2004 | | | |
|----------------|------|-----|---------------|
| | min | max | media analisi |
| As | <5 | 6,5 | 4,0 |
| B | 422 | 536 | 476 |
| Hg | <0,7 | 0,5 | 0,16 |

Pozzo 85

| DATI 2002-2004 | | | |
|----------------|-----|-----|---------------|
| | min | max | media analisi |
| As | <5 | <5 | <5 |
| B | 134 | 492 | 255 |
| Hg | - | - | 0 |

Pozzo Ladronaia

| DATI 2002-2004 | | | |
|----------------|-----|-----|---------------|
| | min | max | media analisi |
| As | <5 | <5 | <5 |
| B | 151 | 355 | 246 |
| Hg | - | - | 0 |

Pozzo S. Vincenzino

| DATI 2002-2004 | | | |
|----------------|------|------|---------------|
| | min | max | media analisi |
| As | <5 | <5 | <5 |
| B | 926 | 1328 | 1105 |
| Hg | <0,1 | <0,1 | <0,1 |

Pozzo Montegrappa

| DATI 2002-2004 | | | |
|----------------|-----|-----|---------------|
| | min | max | media analisi |
| As | <5 | <5 | <5 |
| B | 94 | 130 | 112 |
| Hg | <1 | <1 | <1 |

Pozzo Paduletto 2

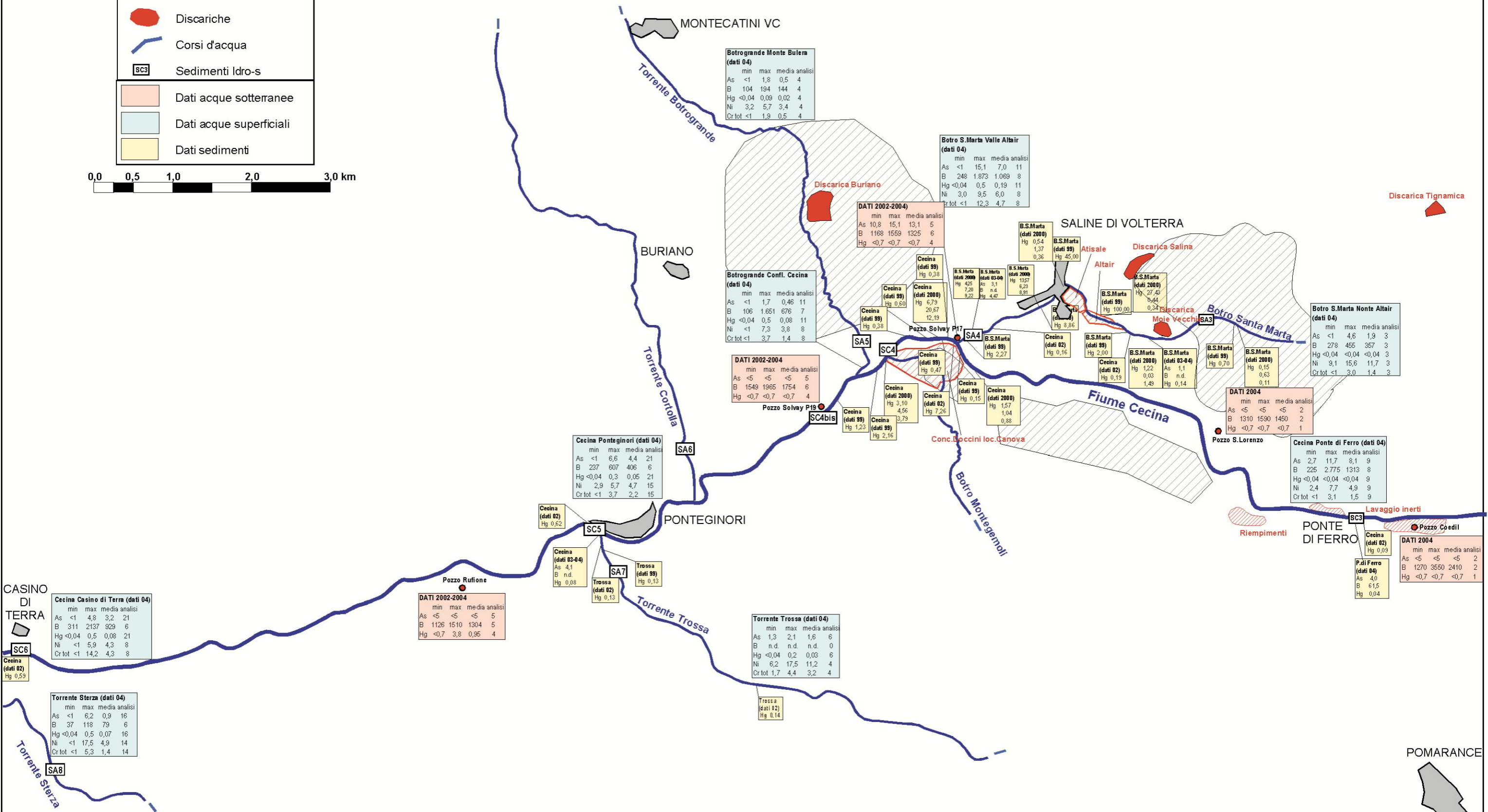
| DATI 2002-2004 | | | |
|----------------|-----|-----|---------------|
| | min | max | media analisi |
| As | <5 | <5 | <5 |
| B | <80 | 183 | <80 |
| Hg | - | - | 0 |

Pozzo Vallescaia

| DATI 2002-2004 | | | |
|----------------|-----|------|---------------|
| | min | max | media analisi |
| As | <5 | 11,2 | 3,38 |
| B | <80 | 115 | 107 |
| Hg | <1 | <1 | <1 |

LEGENDA

- Impianti ed aree produttive
- Aree estrattive del Salsemma
- Discariche
- Corsi d'acqua
- Sedimenti Idro-s
- Dati acque sotterranee
- Dati acque superficiali
- Dati sedimenti



Botrogrande Monte Bulera (dati 04)

| | min | max | media analisi |
|--------|-------|------|---------------|
| As | <1 | 1,8 | 0,5 |
| B | 104 | 194 | 144 |
| Hg | <0,04 | 0,09 | 0,02 |
| Ni | 3,2 | 5,7 | 3,4 |
| Cr tot | <1 | 1,9 | 0,5 |

Botro S.Marta Valle Altair (dati 04)

| | min | max | media analisi |
|--------|-------|-------|---------------|
| As | <1 | 15,1 | 7,0 |
| B | 248 | 1.873 | 1.069 |
| Hg | <0,04 | 0,5 | 0,19 |
| Ni | 3,0 | 9,5 | 6,0 |
| Cr tot | <1 | 12,3 | 4,7 |

DATI 2002-2004

| | min | max | media analisi |
|----|------|------|---------------|
| As | 10,8 | 15,1 | 13,1 |
| B | 1168 | 1559 | 1325 |
| Hg | <0,7 | <0,7 | <0,7 |

Botrogrande Confl. Cecina (dati 04)

| | min | max | media analisi |
|--------|-------|-------|---------------|
| As | <1 | 1,7 | 0,46 |
| B | 106 | 1.651 | 676 |
| Hg | <0,04 | 0,5 | 0,08 |
| Ni | <1 | 7,3 | 3,8 |
| Cr tot | <1 | 3,7 | 1,4 |

DATI 2002-2004

| | min | max | media analisi |
|----|------|------|---------------|
| As | <5 | <5 | <5 |
| B | 1549 | 1965 | 1754 |
| Hg | <0,7 | <0,7 | <0,7 |

Cecina Ponteginori (dati 04)

| | min | max | media analisi |
|--------|-------|-----|---------------|
| As | <1 | 6,6 | 4,4 |
| B | 237 | 607 | 406 |
| Hg | <0,04 | 0,3 | 0,05 |
| Ni | 2,9 | 5,7 | 4,7 |
| Cr tot | <1 | 3,7 | 2,2 |

Cecina Casino di Terra (dati 04)

| | min | max | media analisi |
|--------|-------|------|---------------|
| As | <1 | 4,8 | 3,2 |
| B | 311 | 2137 | 929 |
| Hg | <0,04 | 0,5 | 0,08 |
| Ni | <1 | 5,9 | 4,3 |
| Cr tot | <1 | 14,2 | 4,3 |

DATI 2002-2004

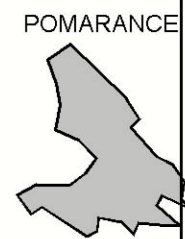
| | min | max | media analisi |
|----|------|------|---------------|
| As | <5 | <5 | <5 |
| B | 1126 | 1510 | 1304 |
| Hg | <0,7 | 3,8 | 0,95 |

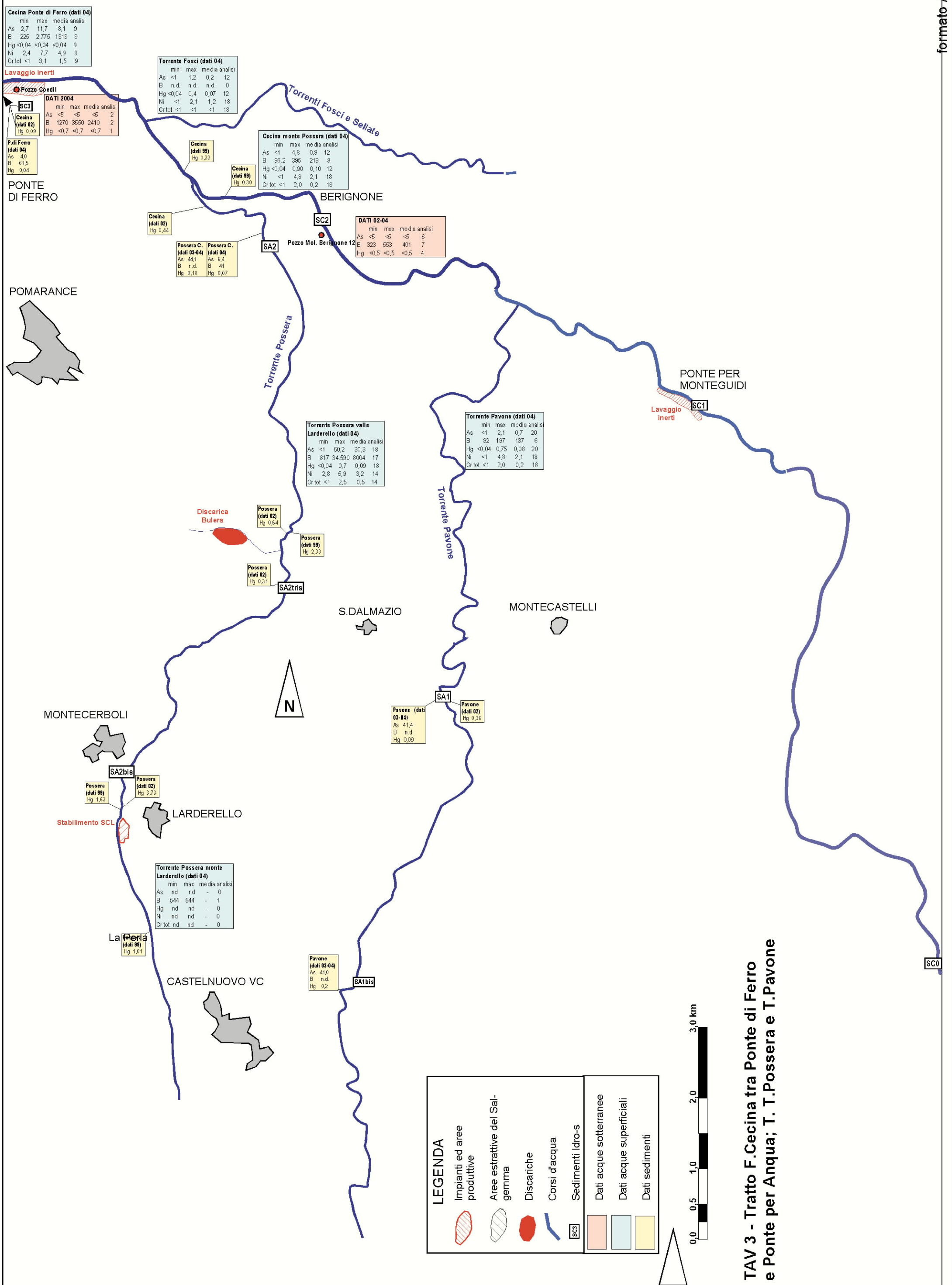
Torrente Trossa (dati 04)

| | min | max | media analisi |
|--------|-------|------|---------------|
| As | 1,3 | 2,1 | 1,6 |
| B | n.d. | n.d. | n.d. |
| Hg | <0,04 | 0,2 | 0,03 |
| Ni | 6,2 | 17,5 | 11,2 |
| Cr tot | 1,7 | 4,4 | 3,2 |

Torrente Sterza (dati 04)

| | min | max | media analisi |
|--------|-------|------|---------------|
| As | <1 | 6,2 | 0,9 |
| B | 37 | 118 | 79 |
| Hg | <0,04 | 0,5 | 0,07 |
| Ni | <1 | 17,5 | 4,9 |
| Cr tot | <1 | 5,3 | 1,4 |





Cecina Ponte di Ferro (dati 04)

| | min | max | media analisi |
|--------|-------|-------|---------------|
| As | 2,7 | 11,7 | 8,1 |
| B | 225 | 2.775 | 1313 |
| Hg | <0,04 | <0,04 | <0,04 |
| Ni | 2,4 | 7,7 | 4,9 |
| Cr tot | <1 | 3,1 | 1,5 |

Torrente Fosci (dati 04)

| | min | max | media analisi |
|--------|-------|------|---------------|
| As | <1 | 1,2 | 0,2 |
| B | n.d. | n.d. | n.d. |
| Hg | <0,04 | 0,4 | 0,07 |
| Ni | <1 | 2,1 | 1,2 |
| Cr tot | <1 | <1 | <1 |

POZZO CEDIL

SC3

DATI 2004

| | min | max | media analisi |
|----|------|------|---------------|
| As | <5 | <5 | <5 |
| B | 1270 | 3550 | 2410 |
| Hg | <0,7 | <0,7 | <0,7 |

Cecina monte Possera (dati 04)

| | min | max | media analisi |
|--------|-------|------|---------------|
| As | <1 | 4,8 | 0,9 |
| B | 96,2 | 395 | 219 |
| Hg | <0,04 | 0,90 | 0,10 |
| Ni | <1 | 4,8 | 2,1 |
| Cr tot | <1 | 2,0 | 0,2 |

Possera C. (dati 03-04)

| | min | max | media analisi |
|----|------|---------|---------------|
| As | 44,1 | As 6,4 | |
| B | n.d. | B 41 | |
| Hg | 0,18 | Hg 0,07 | |

DATI 02-04

| | min | max | media analisi |
|----|------|------|---------------|
| As | <5 | <5 | <5 |
| B | 323 | 553 | 401 |
| Hg | <0,5 | <0,5 | <0,5 |

Torrente Possera valle Larderello (dati 04)

| | min | max | media analisi |
|--------|-------|--------|---------------|
| As | <1 | 50,2 | 30,3 |
| B | 817 | 34.590 | 8004 |
| Hg | <0,04 | 0,7 | 0,09 |
| Ni | 2,8 | 5,9 | 3,2 |
| Cr tot | <1 | 2,5 | 0,5 |

Torrente Pavone (dati 04)

| | min | max | media analisi |
|--------|-------|------|---------------|
| As | <1 | 2,1 | 0,7 |
| B | 92 | 197 | 137 |
| Hg | <0,04 | 0,75 | 0,08 |
| Ni | <1 | 4,8 | 2,1 |
| Cr tot | <1 | 2,0 | 0,2 |

Discarica Bulera

Possera (dati 02)

| | min | max | media analisi |
|----|------|-----|---------------|
| Hg | 0,64 | | |

Possera (dati 99)

| | min | max | media analisi |
|----|------|-----|---------------|
| Hg | 2,33 | | |

Possera (dati 02)

| | min | max | media analisi |
|----|------|-----|---------------|
| Hg | 0,31 | | |

Pavone (dati 03-04)

| | min | max | media analisi |
|----|------|-----|---------------|
| As | 41,4 | | |
| B | n.d. | | |
| Hg | 0,09 | | |

Pavone (dati 02)

| | min | max | media analisi |
|----|------|-----|---------------|
| Hg | 0,36 | | |

Torrente Possera monte Larderello (dati 04)

| | min | max | media analisi |
|--------|-----|-----|---------------|
| As | nd | nd | - 0 |
| B | 544 | 544 | - 1 |
| Hg | nd | nd | - 0 |
| Ni | nd | nd | - 0 |
| Cr tot | nd | nd | - 0 |

La Perla (dati 99)

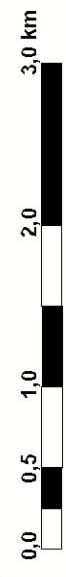
| | min | max | media analisi |
|----|------|-----|---------------|
| Hg | 1,01 | | |

Pavone (dati 03-04)

| | min | max | media analisi |
|----|------|-----|---------------|
| As | 41,0 | | |
| B | n.d. | | |
| Hg | 0,2 | | |

LEGENDA

- Impianti ed aree produttive
- Aree estrattive del Sals-gemma
- Discariche
- Corsi d'acqua
- Sedimenti Idro-s
- Dati acque sotterranee
- Dati acque superficiali
- Dati sedimenti



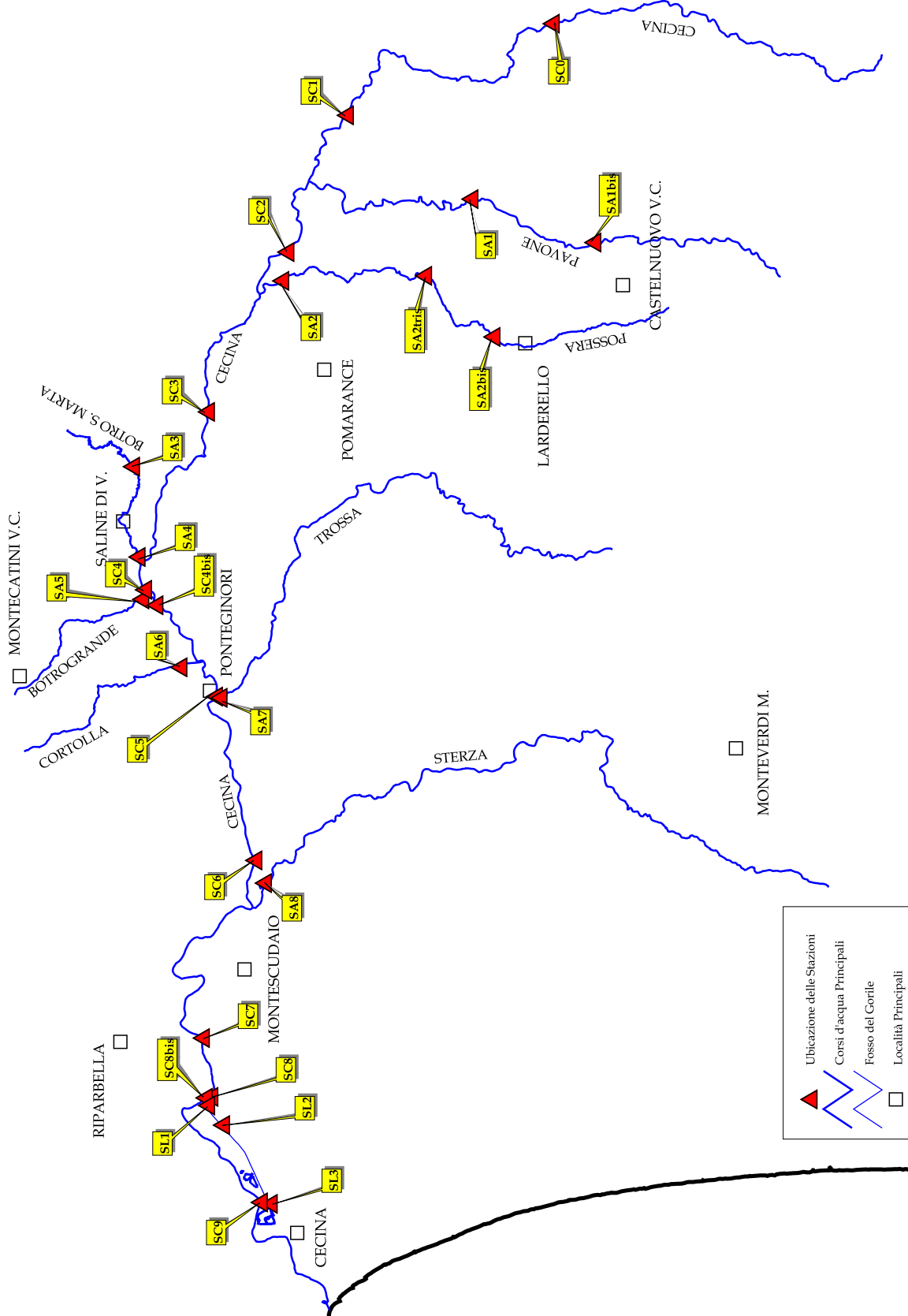
TAV 3 - Tratto F.Cecina tra Ponte di Ferro e Ponte per Anqua; T. T.Possera e T.Pavone

ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana
DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA
Tel 050/835611 - Fax 050/8
56100 PISA Via V. Veneto, 27

STAZIONI

TAV. IV

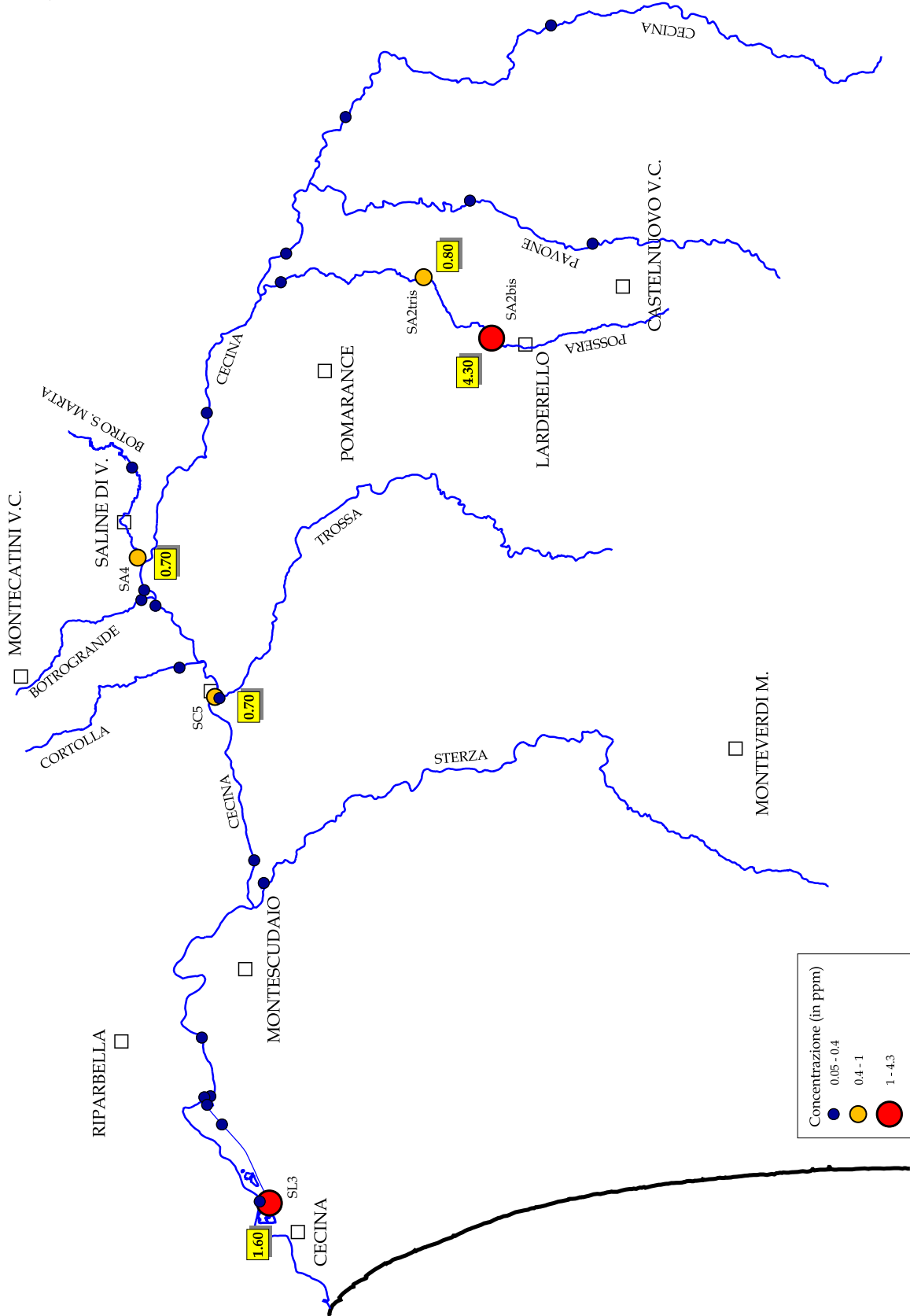


ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana
DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA
Tel 050/835611 - Fax 050/8
56100 PISA Via V. Veneto, 27

MERCURIO

TAV. V

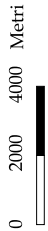
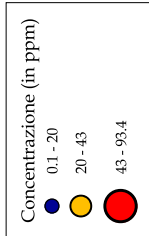
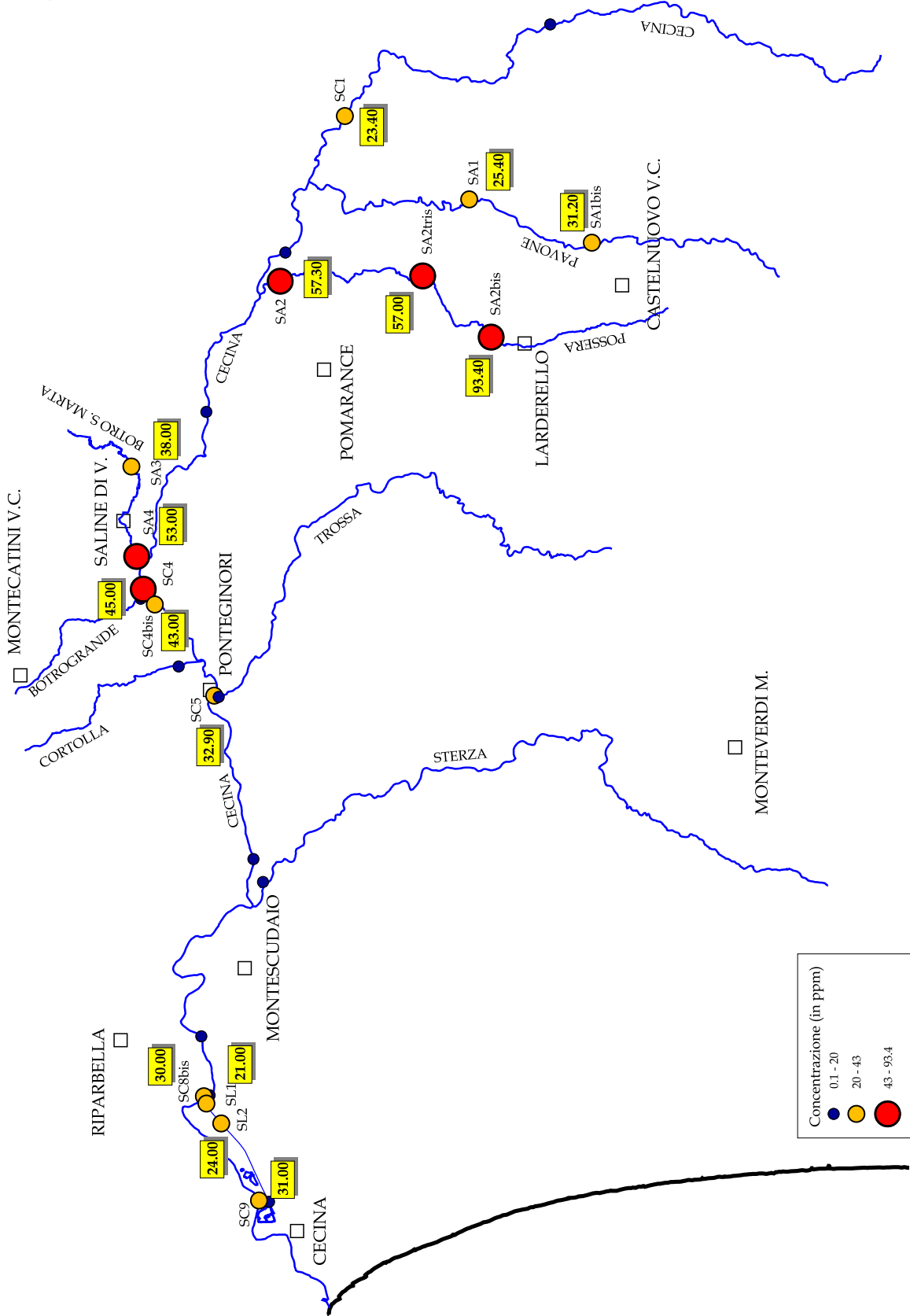


ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana
DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA
Tel 050/835611 - Fax 050/8
56100 PISA Via V. Veneto, 27

ARSENICO

TAV. VI

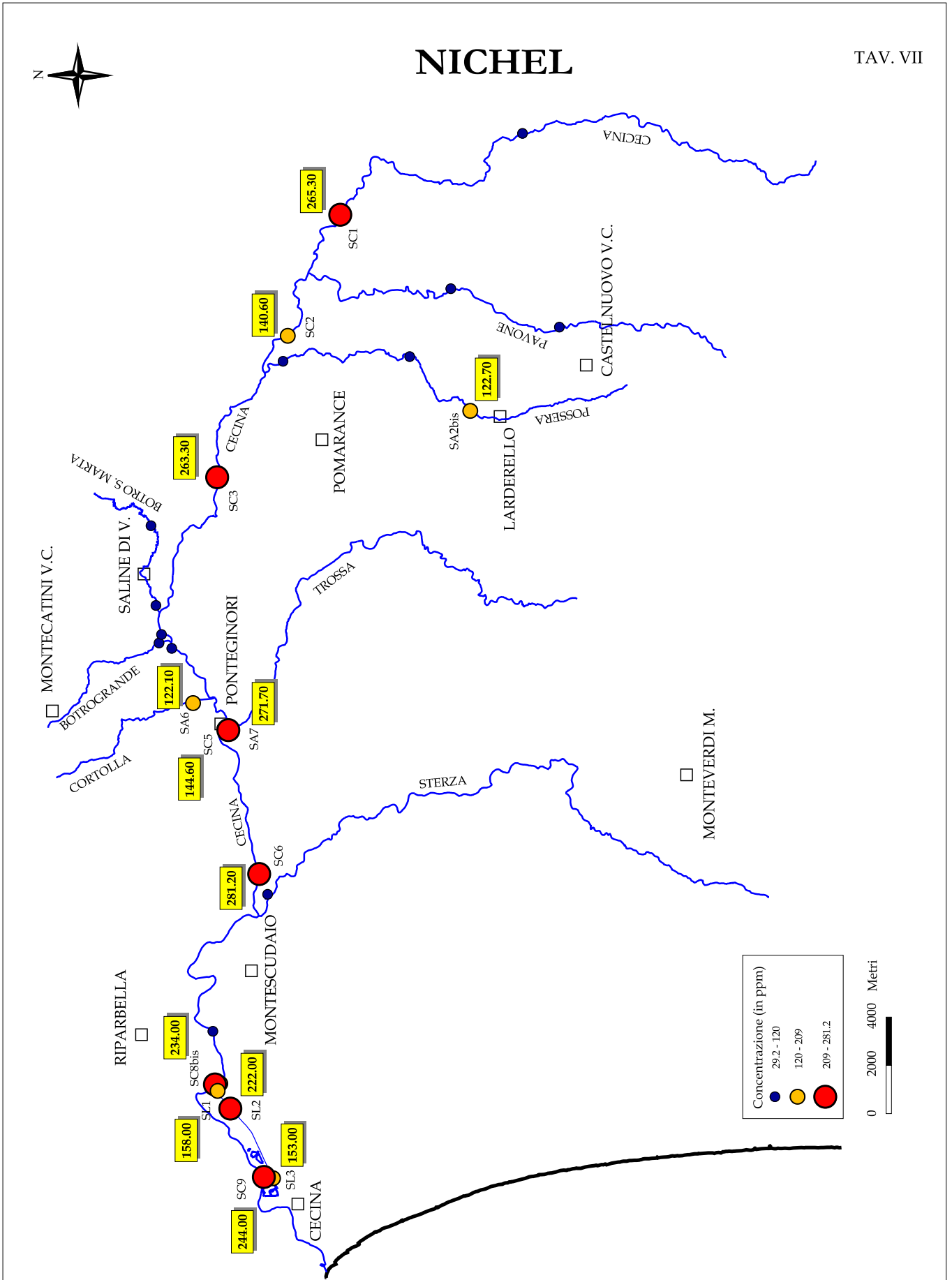


ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana
DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA
Tel 050/835611 - Fax 050/8
56100 PISA Via V. Veneto, 27

NICHEL

TAV. VII

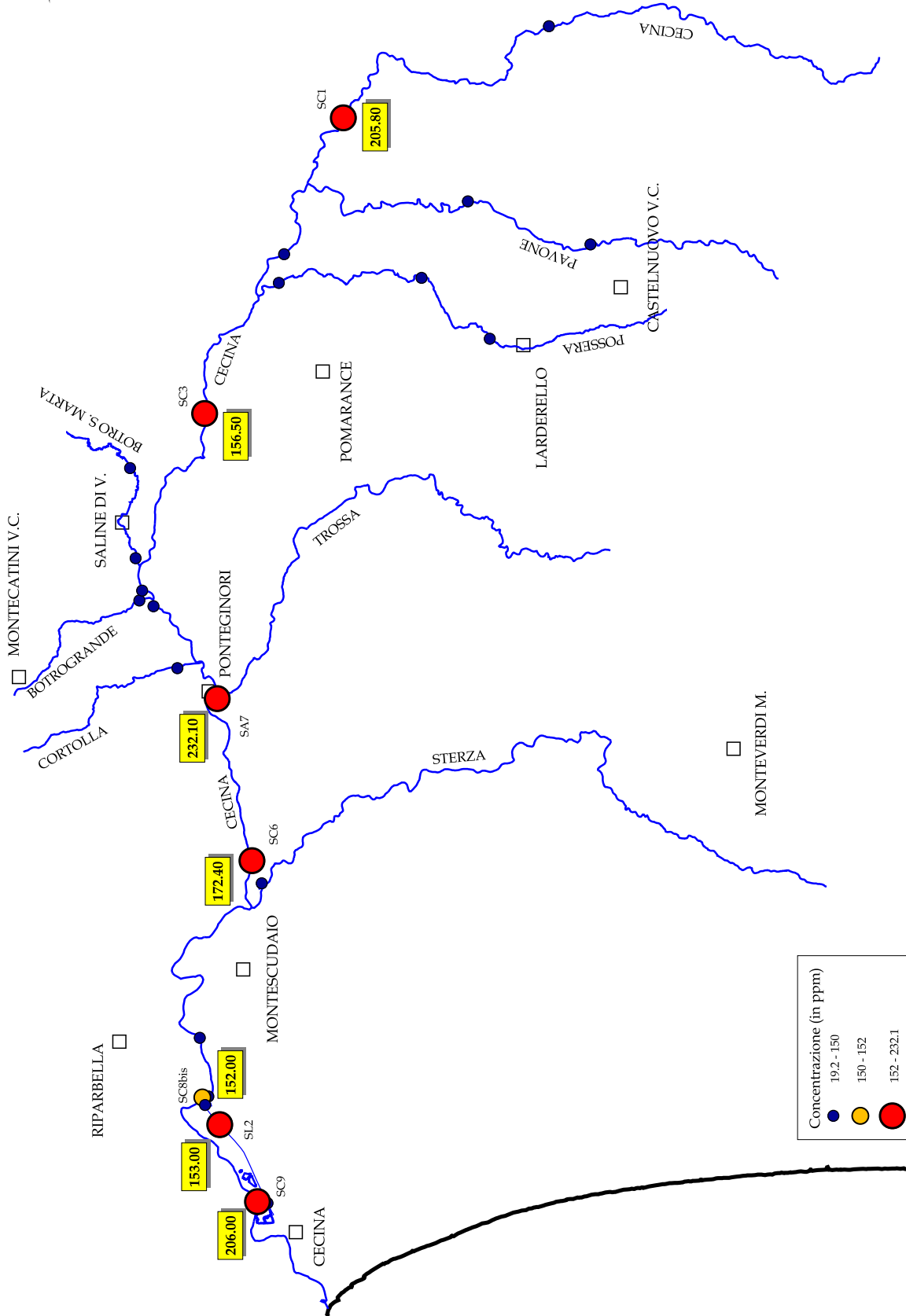


ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana
DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA
Tel 050/835611 - Fax 050/8
56100 PISA Via V. Veneto, 27

CROMO

TAV. VIII

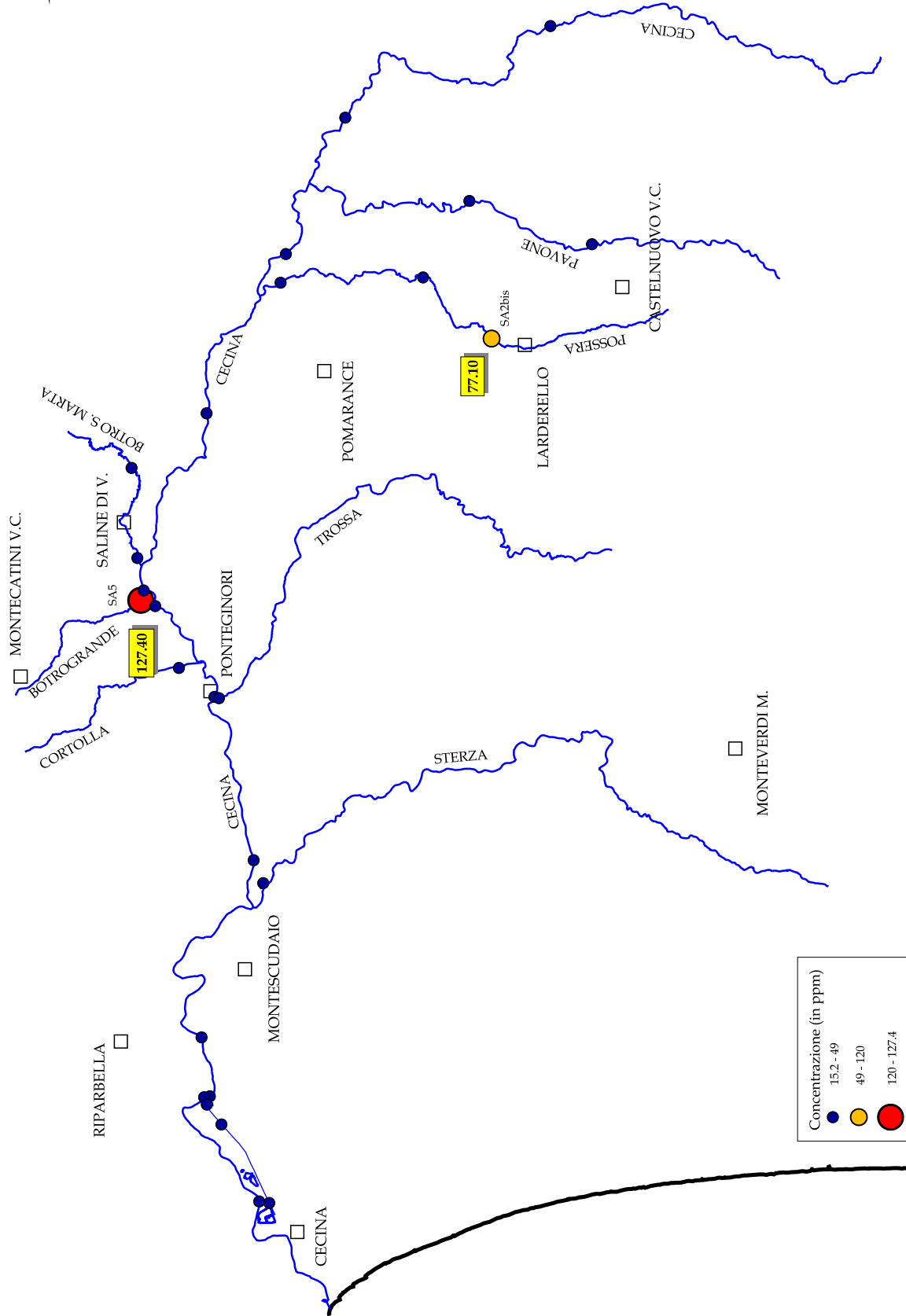


ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana
DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA
Tel 050/835611 - Fax 050/8
56100 PISA Via V. Veneto, 27

RAME

TAV. IX

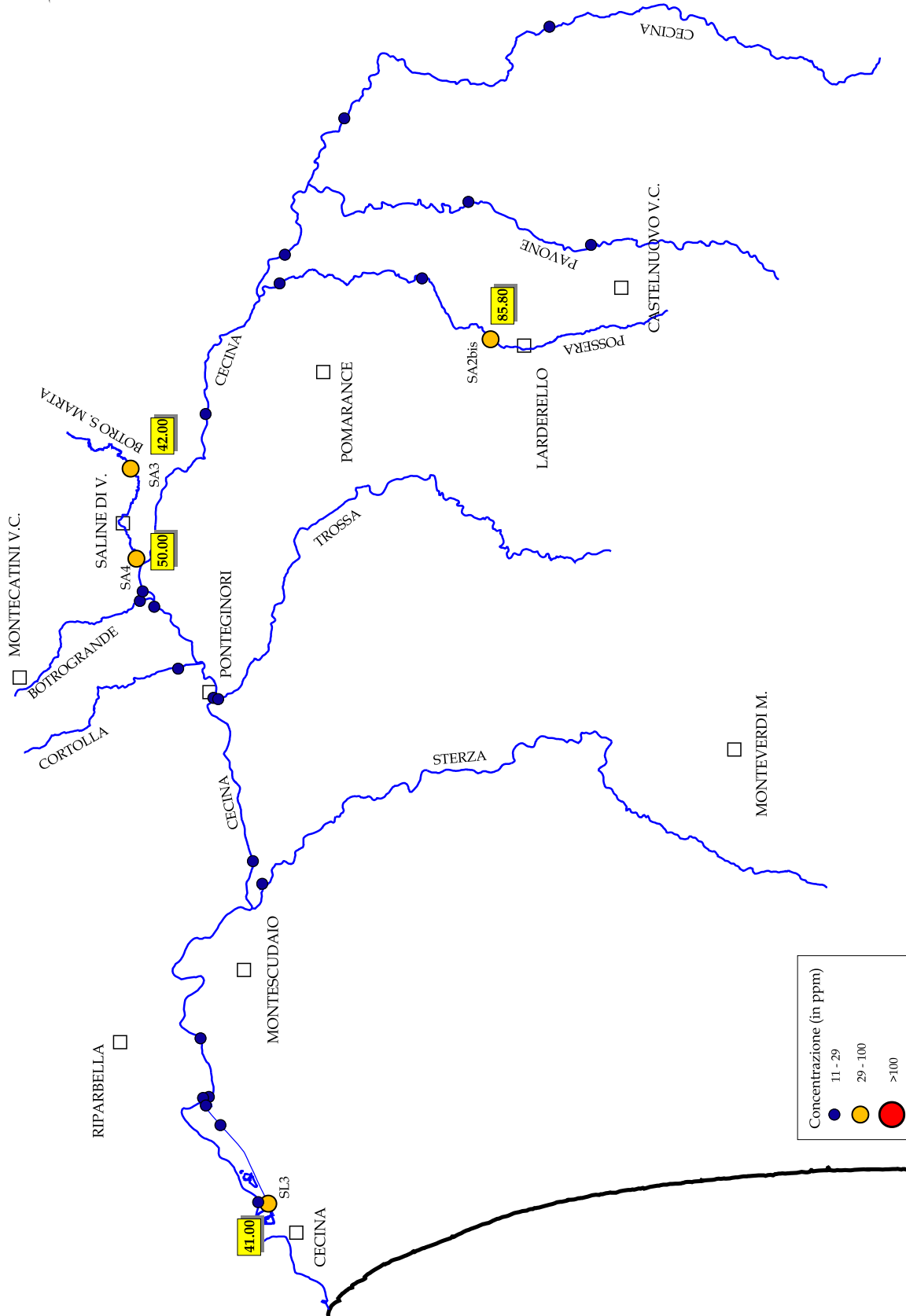


ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana
DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA
Tel 050/835611 - Fax 050/8
56100 PISA Via V. Veneto, 27

PIOMBO

TAV. X

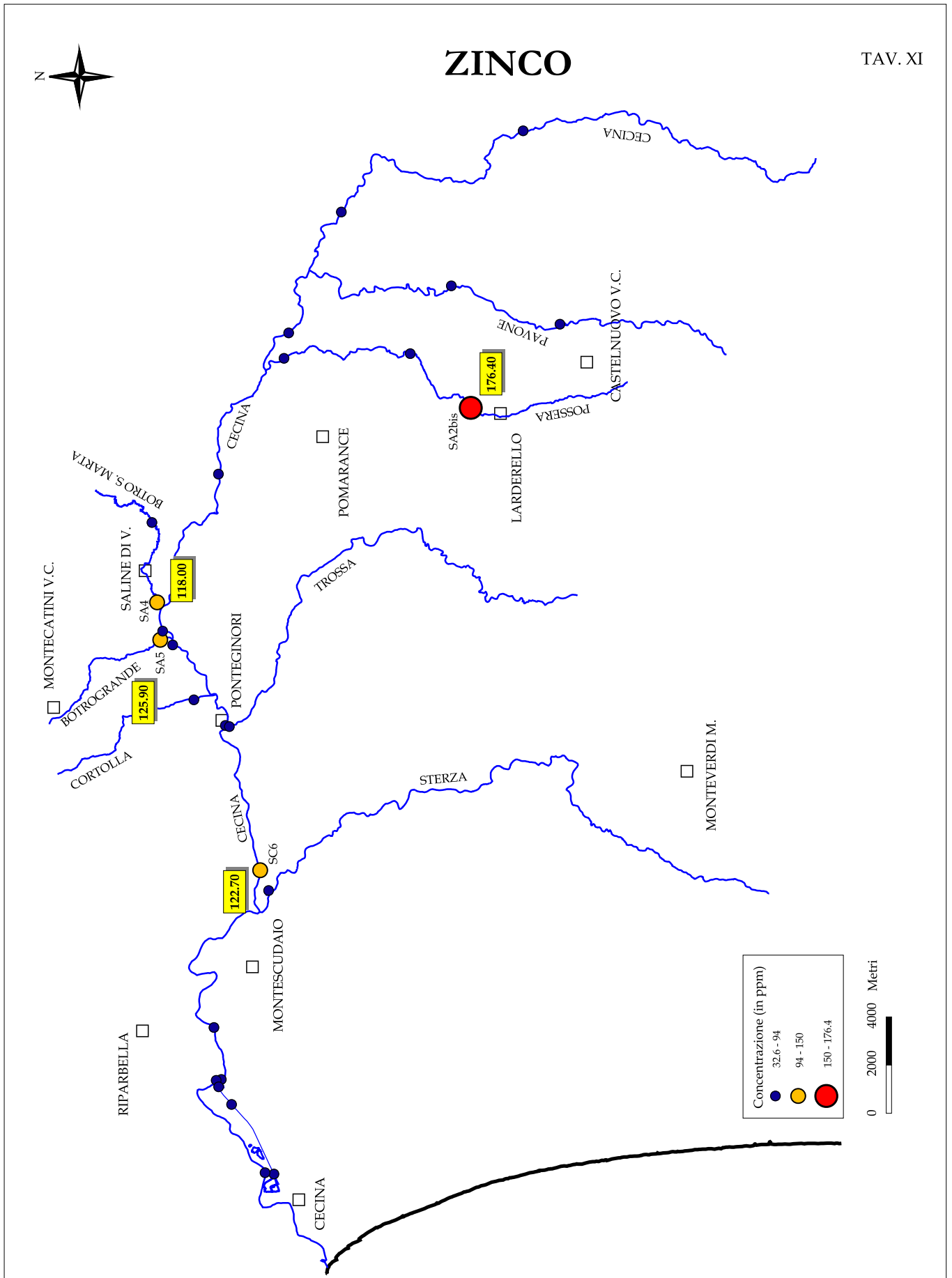


ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana
DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA
Tel 050/835611 - Fax 050/8
56100 PISA Via V. Veneto, 27

ZINCO

TAV. XI

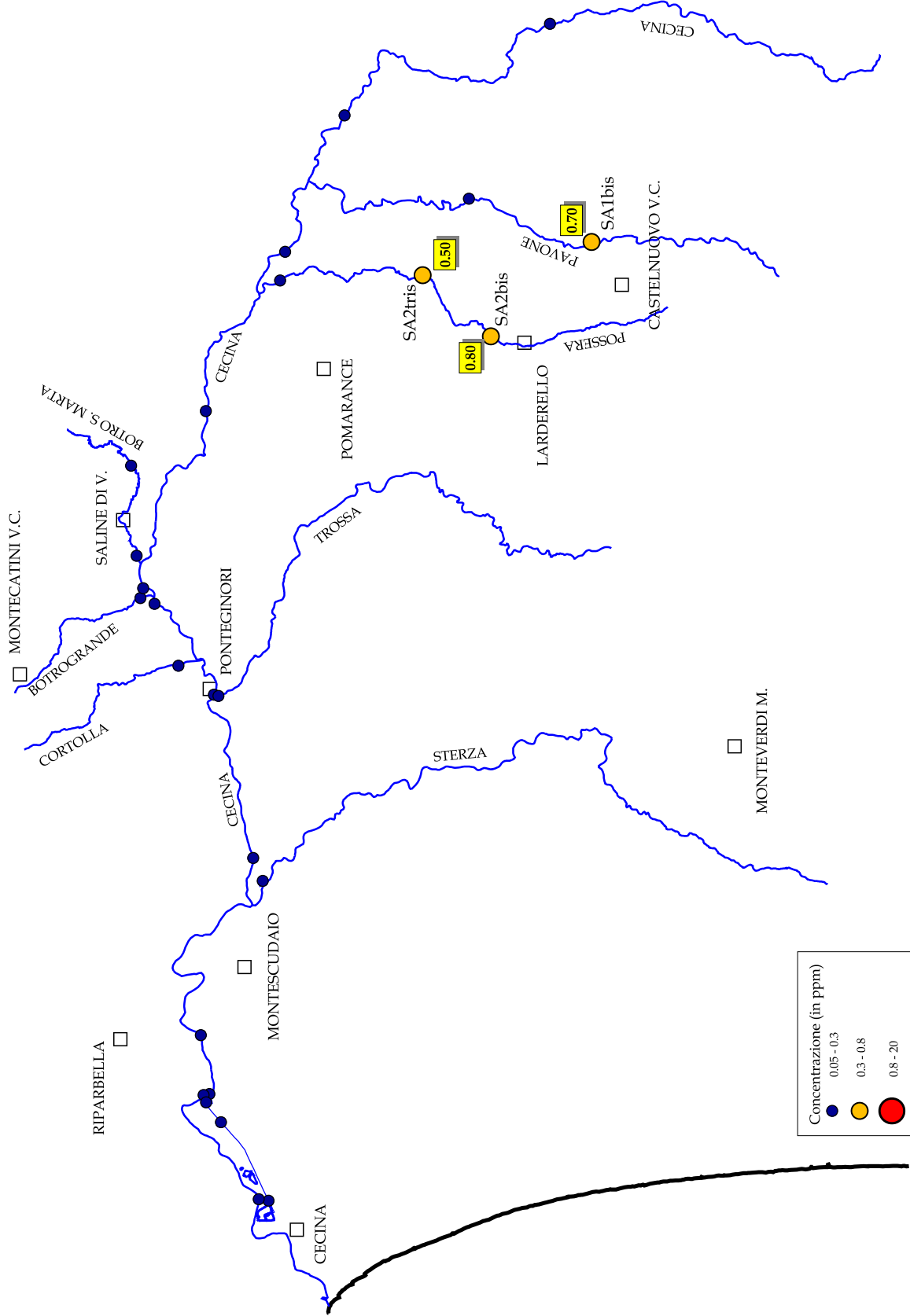


ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana
DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA
Tel 050/835611 - Fax 050/8
56100 PISA Via V. Veneto, 27

CADMIO

TAV. XII

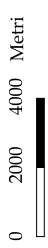
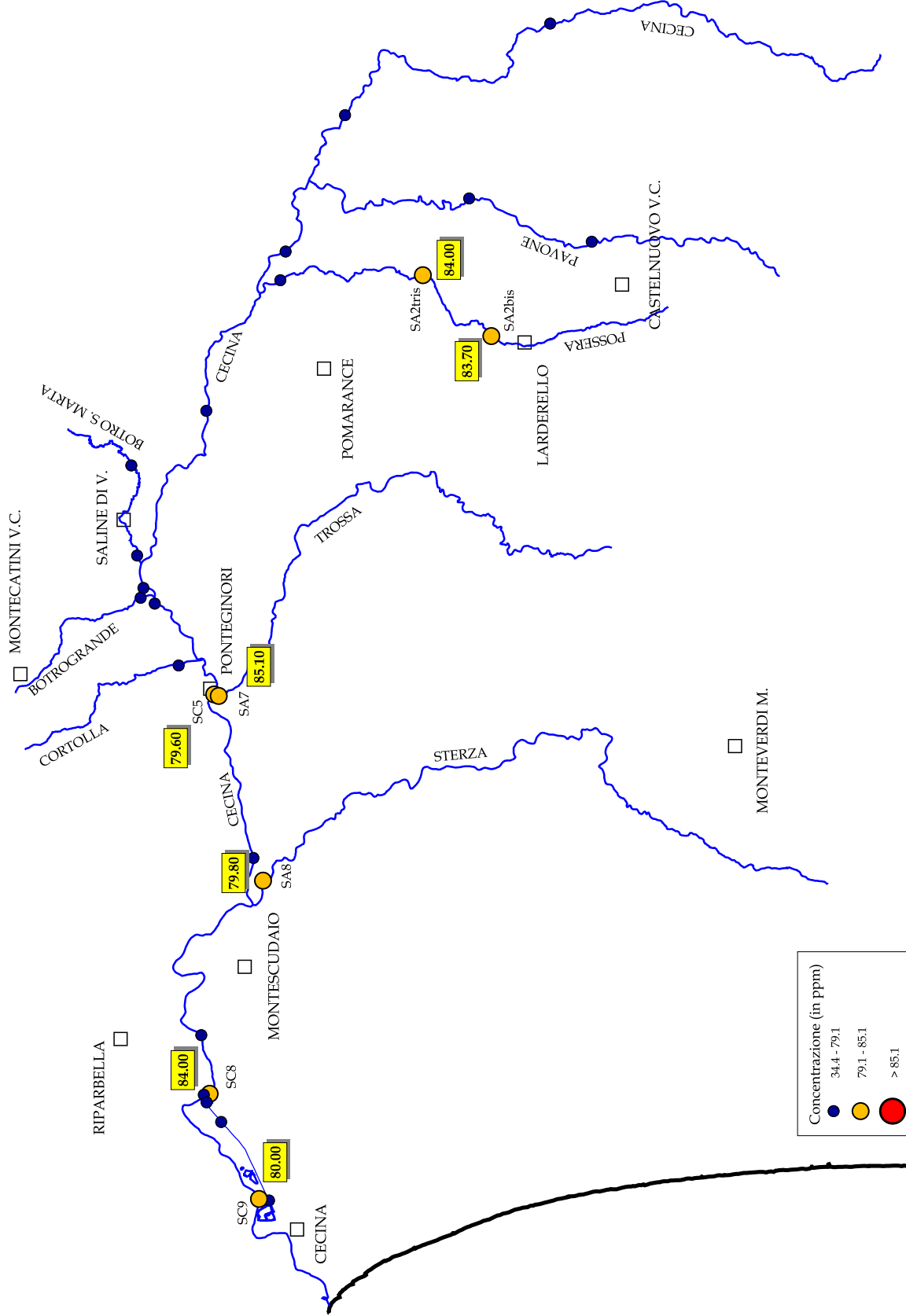


ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana
DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA
Tel 050/835611 - Fax 050/8
56100 PISA Via V. Veneto, 27

BORO

TAV. XIII



ALLEGATO 4

BREVE DESCRIZIONE DEGLI ORDINI DI MACROINVERTEBRATI TROVATI

Coleotteri: sono gli unici insetti olometaboli in grado di vivere in ambienti acquatici pur mantenendo il sistema respiratorio tracheale. Per questo i coleotteri hanno sviluppato dei particolari adattamenti sia morfologici che funzionali, che permette loro di immagazzinare le riserve d'aria per le immersioni. Generalmente utilizzano lo spazio sottoelitrale, ma possono immagazzinare l'aria anche ad una peluria presente sulla superficie ventrale del corpo, che consente di effettuare anche scambi l'acqua circostante. I coleotteri hanno un regime alimentare che comprende tutti i tipi di dieta; possono essere carnivori, detritivori, erbivori o addirittura silofagi. Le famiglie trovate sono tutte piuttosto comuni.

Crostacei: la famiglia rinvenuta è tipica di acque calme ricche di macrofite. Non superano mai i 4 cm, ma in questo caso sono decisamente più piccoli.

Ditteri: vivono in ambienti ripari sia lentici che lotici; si possono trovare natanti nel corpo d'acqua, ma anche infossati nel terreno umido emerso o tra le macrofite; si trovano nelle raccolte d'acqua temporanee di origine sia naturale che antropica. Ricoprono i ruoli trofici di carnivori, erbivori e detritivori. I ditteri sono molto diffusi e resistenti all'inquinamento, e per questo non vengono considerati dei buoni indicatori ambientali. I Chironomidae costituiscono un'eccezione: nonostante siano diffusi in tutti gli habitat, le singole specie hanno sviluppato caratteristiche ecologiche peculiari, che le rendono molto utili per un'indicazione qualitativa dell'ambiente. Ad esempio, nel primo lago è stato trovato il *Chironomus gr. thummi-plumosus*. Questa specie possiede un tipo particolare di emoglobina che gli permette di vivere in acque con pochissimo ossigeno disciolto e per questo motivo viene considerata una specie indicatrice di inquinamento organico.

Efemerotteri: in genere è un ordine indice di buona qualità delle acque. Le famiglie rinvenute però, sono le più comuni e sono anche quelle che posseggono una maggiore resistenza all'inquinamento: *Caenis* vive in substrati costituiti da sedimenti fini; colonizza tutti gli habitat di acqua dolce ed è piuttosto resistente all'inquinamento. La famiglia dei Baetidae è capace di tollerare livelli relativamente alti di inquinamento organico; in particolare *Baetis* è il genere di efemerotteri più frequente, tipico di zone con abbondante vegetazione; *Cloeon* si trova in acque pressoché immobili con abbondante vegetazione. L'unica eccezione è costituita dagli Effemeridi (ma comunque anche loro piuttosto diffusi in tutte le regioni italiane), dei quali però sono stati trovati solo pochissimi individui.



Eterotteri: sono tipici degli ambienti con acque stagnanti (laghi, pozze permanenti o effimere, ecc.) o comunque in fiumi a corso lento. I Corixidi sono più tipici di ambienti salmastri retroduali. In genere sono predatori, ma si possono trovare anche erbivori o detritivori.

Gasteropodi: vivono in quasi tutti gli ambienti di acqua dolce, con preferenza per quelli con acque poco profonde e molto lente con abbondante vegetazione. Non hanno adattamenti specifici che li rendono tipici di ambienti particolari; riescono comunque ad adattarsi abbastanza bene a condizioni ambientali avverse. Il genere *Physa* si trova nella vegetazione di stagni, paludi o acque poco correnti; sopporta bene carichi elevati di inquinamento.

Odonati: piuttosto frequenti nelle acque dolci italiane, alcune specie riescono a tollerare anche bassi gradi di salinità. Sono predatori, la loro dieta è costituita da altri invertebrati e piccoli vertebrati (avannotti), che aspettano e catturano quando gli passano davanti. Le famiglie trovate sono tutte molto comuni, anche in laghetti temporanei; essenzialmente di acque lentiche o debolmente correnti; alcune tollerano un certo grado di salinità (*Aeschnidae*, *Libellulidae* e *Coenagrionidae*); le *Libellulidae*, oltre ad essere la famiglia dominante in Italia, ben sopportano ambienti con forte arricchimento di sostanza organica. Per contro le *Platycnemididae* prediligono acque più ossigenate.

Oligocheti: sono presenti sia in acque dolci, salmastre o salate; sono tipici degli ambienti lentiche nei quali si rinvengono nel fondo sabbioso-limoso e ricco di materia organica, tanto che alcune specie sopportano condizioni molto elevate di inquinamento organico.

Tricladi: sono vermi piatti comunemente noti con il nome di planarie. I movimenti sono lenti ed effettuati grazie alle ciglia di cui è dotato l'epitelio, specialmente quello della parte ventrale del corpo. In oltre, per diminuire l'attrito questi organismi secernono del muco sul quale scivolano. Il capo ha forma più o meno triangolare; la bocca è situata a metà corpo, sulla superficie ventrale. Da questa esce un lungo faringe con il quale le planarie si ancorano saldamente alle loro prede. La dieta è costituita da gasteropodi, anellini e piccoli invertebrati in genere. Prediligono le acque chiare, quindi sono tipici degli ambienti lotici (fiumi); il genere rinvenuto (*Dugesia*) è il più frequente nelle acque correnti.

Tricotteri: prevalentemente erbivori e detritivori, ma alcuni generi possono essere carnivori. Sono considerati dei buoni indicatori della qualità ambientale, data l'elevata specializzazione a livello di specie, per cui si trovano forme limnofile, altre reofile, ecc. La resistenza all'inquinamento è generalmente bassa, anche se sono presenti specie un po' meno sensibili. I *Lepidostomatidae* prediligono le acque ferme, ma si trovano anche nei corsi d'acqua intorno ai 1000-1500 m di quota; a seconda che il substrato sia sabbioso o ricoperto da vegetazione, i foderi in cui questi macroinvertebrati vivono, possono essere costituiti da detrito o da elementi vegetali.



ALLEGATO 5

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Allison, J. D., Brown, D. S., and Gradac, K. J. (1991). "MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 users manual." U. S. Government Printing Office. EPA/600/3-91/021, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

ARPAT (2005). Primi risultati del monitoraggio ambientale in Val di Cecina. Rapporto interno.

Baeyens, W.; Decadt, G.; Elskens, I. (1979). A Study of the Distribution of Mercury in the Various Compartments of the North Sea and Scheldt Estuary Ecosystems. *Oceanologica Acta*, v.2, n.4, p.447-457.

Barkay, T., S. M. Miller and A. O. Summers (2003). Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *FEMS Microbiology Reviews* 779: 355-384.

Benoit, J. M., Gilmour, C. C., Mason, R. P., and Heyes, A. (1999). "Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment porewaters." *Environmental Science & Technology*, 33, 951-957.

Boening, D.W. (2000). Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere* 40: 1335-1351.

CNR, ARPAT (2002). Progetto Mercurio. Rapporto interno.

Colak M., Gemici U., Tarcan G. (2003). The effects of colemanite deposits on the arsenic concentrations of soil and groundwater in Igdeköy-emet, Kütahya, Turkey. *Water, Air, and Soil Pollution* 149, 127-143.

Gavis, J. and Ferguson, J.F. (1972). The Cycling of Mercury through the Environment. *Water Research*, v.6, p.989-1008.

Gilmour, C. C., Henry, E. A., and Mitchell, R. (1992). "Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments." *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2281-2287.

Gutknecht, J. (1981). Inorganic mercury (Hg⁺²) transport through lipid bilayer membranes. *Journal of Membrane Biology* 61: 61-66.

Holland H.D., Turekian K.K. Treatise on Geochemistry. Executive editors H.D. Holland and K.K. Turekian, Volume 9 Environmental Geochemistry. Volume Editor B.S. Lollar. Elsevier-Amsterdam 2004pp630

ICRAM (2001)-Metodologia analitica di riferimento, Appendice 2: 1-12

Jay, J. A., F.M.M. M., and Hemond, H. F. (2000). "Mercury speciation in the presence of polysulfides." *Environmental Science & Technology*, 34, 2192-2200.

MATT (Ministero dell'Ambiente e Tutela del Territorio) (2005). Rapporto sullo stato ambientale del Bacino idrografico del F.Cecina. Relazione finale del Progetto Bacino Pilota F.Cecina. In stampa.

Morel, F. M. M. and J. G. Hering (1993). Principles and applications of aquatic chemistry, Wiley-Interscience.

Morel, F. M. M., A. M. L. Kraepiel and M. Amyot (1998). The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29: 543-566.

Pak, K. R., and Bartha, R. (1998). "Mercury methylation and demethylation in anoxic lake sediments and by strictly anaerobic bacteria." *Appl. Environ. Microbiol.*, 64, 1013-1017.

Paquette, K. E., and Nelz, G. R. (1997). "Inorganic speciation of mercury in sulfidic waters: the importance of zero-valent sulfur." *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2148-2153.

Protano G., Riccobono F., Sabatini G. (1998). Carta Geochimica della Toscana meridionale.. Mem. Descr. Carta Geol. d'It., LV,109-140

Schuster, E. (1991). "The behavior of mercury in soil with special emphasis of complexation and adsorption processes – a review of the literature." *Water, Air, and Soil Pollution*, 56, 667-680.



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO PROVINCIALE DI PISA

Tel 050/835611 - Fax 050/8

56100 PISA Via V. Veneto, 27

Stumm, W., and Morgan, J. J. (1981). Aquatic chemistry an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. Wiley-Interscience, New York, NY.

Ullrich, S. M., T. W. Tanton and S. A. Abdrashitova (2001). Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 31(3): 241-293.

