

Studio del trasporto di massa del fiume Merse nel tratto tra il fosso Ribudelli e le Vene di Ciciano, eseguito con il metodo dell'immissione continuativa di un tracciante ed il campionamento sinottico

*(Tracer Injection & Synoptic Sampling, Kimball B.A. 1997,
U.S. Geological Survey FS-245-96)*

Settembre 2006 - Rapporto Preliminare



Lavoro svolto per conto della:
Regione Toscana - Ufficio del Commissario Regionale
per gli interventi di bonifica del fiume Merse



BIOCHEMIELAB & *Dr Geol. Francesco Bianchi*

Studio del trasporto di massa del fiume Merse nel tratto tra il fosso Ribudelli e le Vene di Ciciano, eseguito con il metodo dell'immissione continuativa di un tracciante ed il campionamento sinottico

(Tracer Injection & Synoptic Sampling, Kimball B.A. 1997, U.S. Geological Survey FS-245-96)

Lavoro svolto per conto della:

Regione Toscana - Ufficio del Commissario Regionale per gli interventi di bonifica del fiume Merse

Settembre 2006

INDICE

Introduzione	<i>pag.</i> 3
Scopo del lavoro	" 4
Metodologia di lavoro	" 4
Misura della portata	" 5
Misura del carico	" 7
Punti di campionamento	" 8
Studio del deflusso del fiume	" 11
Suddivisione del fiumi in tratti	" 14
Analisi dei profili di concentrazione di alcuni analiti	" 17
Analisi del carico	" 21

Appendice 1 - Punti di campionamento\	<i>pag.</i> 28
--	----------------

Figure

- Fig. 1 - Ubicazione delle principali discariche minerarie nell'area di Ribudelli.
- Fig. 2 - Esempio di confronto tra misure di portata con mulinello.
- Fig. 3 - Definizione del flusso misurato.
- Fig. 4 - Andamento della concentrazione del tracciante nei punti di controllo con raggiungimento della concentrazione di plateau.
- Fig. 5 - Esempio di profilo di carico su di un corso d'acqua.
- Fig. 6 - Planimetria punti rilevati.
- Fig. 7 - Profilo del fiume da dati GPS.
- Fig. 8 - Altezza idrometrica nel corso del 2006.
- Fig. 9 - Altezza idrometrica durante i giorni di indagine.
- Fig. 10 - Monitoraggio della portata d'immissione e della concentrazione del tracciante.
- Fig. 11 - Monitoraggio della concentrazione del tracciante ai punti di controllo.
- Fig. 12 - Profilo della portata del corpo idrico e di tutti gli affluenti nel tratto studiato
- Fig. 13 - Profilo della concentrazione dei solfati.
- Fig. 14 - Profilo della concentrazione del ferro.
- Fig. 15 - Profilo della concentrazione del rame.
- Fig. 16 - Profilo della concentrazione del manganese.
- Fig. 17 - Profilo della concentrazione dello zinco.
- Fig. 18 - Profilo della concentrazione dell'arsenico.
- Fig. 19 - Profilo del carico dei solfati.
- Fig. 20 - Profilo del carico del ferro totale.
- Fig. 21 - Confronto del carico di magra e di piena del ferro.
- Fig. 22 - Profilo del carico del rame totale.
- Fig. 23 - Confronto del carico di magra e di piena del rame.
- Fig. 24 - Profilo del carico del manganese totale.
- Fig. 25 - Profilo del carico dello zinco totale.
- Fig. 26 - Profilo del carico dell'arsenico totale.
- Fig. 27 - Profilo del carico del piombo totale.

Introduzione

Lo studio del trasporto di massa del fiume Merse nel tratto tra il fosso Ribudelli e le Vene di Ciciano è stato condotto con la tecnica dell'immissione di un tracciante conservativo ed il campionamento sinottico delle acque.

L'immissione di un tracciante permette di ottenere una misura della portata che può essere usata per quantificare il carico dei diversi apporti, da affluenti e da acquiferi sotterranei. Il campionamento sinottico del corpo idrico principale e degli afflussi fornisce un'immagine istantanea dettagliata della qualità dell'acqua. Usate congiuntamente, queste tecniche forniscono una descrizione del corpo idrico sia in termini di portata che di concentrazione.

Successivamente la portata e la concentrazione possono essere utilizzate per costruire diagrammi del carico (*mass loading*) del corpo idrico ed identificare e quantificare i singoli apporti principali (esempi in Cleasby et al., 2000; Kimball et al., 2002; Nimick and Cleasby, 2001). Le sorgenti che rappresentano i maggiori contributi in termini di carico possono essere quindi selezionate per azioni di bonifica.

Il carico di un soluto è quindi un parametro chiave per valutare l'impatto su di un corpo idrico superficiale, un concetto poco implementato in Italia, ma molto utile soprattutto ai fini della gestione delle problematiche di contaminazione dei siti minerari. Un concetto che peraltro compare, sia pure in modo mascherato, nella normativa italiana sulle acque e le bonifiche (D.Lgs 152/99 e 152/2006).

Ringraziamenti

Questo lavoro è stato reso possibile dal contributo scientifico ed operativo del Dr B.A. Kimball e di alcuni membri del suo gruppo di lavoro, tra i quali l'Ing. Rob Runkel e la Dr.ssa Katie Walton Day, tutti ricercatori dell'U.S.G.S, ed a tutti loro vanno i più sinceri ringraziamenti dello scrivente.

Ritengo necessario quindi ringraziare l'Ing. G. Fianchisti, Commissario Regionale per gli interventi di bonifica del fiume Merse della Regione Toscana, nonché il Dr M. Nannucci e il Dr A. Salvadori, dell'Ufficio del Commissario Regionale, per aver reso possibile l'esecuzione di questa indagine.

Si ringrazia inoltre il Sig. S. Bonciani ed il Dr G. Sammarco del laboratorio di analisi chimiche Biochemielab di Calenzano, sempre disponibili e partecipativi al buon esito del lavoro.

Desidero infine ringraziare il Geom. Bruno Corsini, del Comune di Montieri, nonché i geologi Craig C. Smith e Gianluca Pansini e l'Ing. Filippo Ciolli, per la collaborazione nelle fasi di campagna.

Scopo del lavoro

Le problematiche connesse con la gestione dello scarico della miniera di Campiano nel fiume Merse dopo gli interventi di bonifica attualmente in fase di progettazione definitiva, in particolare per quanto attiene la concentrazione, e quindi il carico, dei solfati e di alcuni metalli, necessitano di disporre di una misura attendibile della portata del fiume Merse nel tratto compreso tra la confluenza del fosso Ribudelli e l'area delle Vene di Ciciano. Il dato di cui si ha necessità non è una misura puntuale della portata, ma risulta più utile il quadro generale di formazione per incrementi progressivi del deflusso del corpo idrico del tratto considerato.

Dal momento che la misura della portata è uno degli elementi di base definiti nel D.L.vo 152/99 per determinare la qualità dei corpi idrici superficiali, la Regione Toscana in questo tratto del bacino del fiume Merse ha posizionato nel giugno 2004 una stazione di rilevamento fisso della portata con trasmissione dati in tempo reale via collegamento GSM, in corrispondenza del ponte sulla strada ex-SS441, attualmente gestita dall'Ufficio Idrografico di Pisa. L'idrometrografo posizionato rileva l'altezza del battente d'acqua, ma siccome non è stata ancora elaborata una scala dei deflussi, non si dispone al momento di una funzione sperimentale per ricavare la portata.

Pertanto l'Ufficio del Commissario Regionale per gli interventi di bonifica del fiume Merse della Regione Toscana ha commissionato un'indagine il cui obiettivo principale è costituito dalla misura della portata e del carico di solfati e di alcuni metalli nel tratto suddetto del fiume Merse.

Lo scopo di questo rapporto è quindi quello di descrivere il profilo di portata del fiume ed il carico di massa dei principali costituenti chimici del corpo idrico, in base ai dati ottenuti nel periodo 19-25 settembre 2006. I dati utilizzati provengono da oltre 30 punti di campionamento del corpo idrico e di circa 10 afflussi.

Data la complessità del comportamento del deflusso del fiume Merse, su oltre 7 km di tratto indagato solo per circa 4,5 km è stato utilizzato il metodo dei traccianti. Segue un tratto di circa 2 km in cui non vi sono apporti ma il deflusso diminuisce progressivamente per infiltrazione in alveo fino quasi ad andare in secca; in questo tratto si dispone solo di misure indicative della portata. Segue infine un ultimo tratto in cui il fiume si rigenera completamente per effetto dell'afflusso dalle sorgenti denominate Vene di Ciciano.

Metodologia di lavoro

I bacini idrografici in cui si svolge, o si è svolta in passato, un'attività mineraria di una qualche importanza sono caratterizzati dalla presenza di una grande quantità di sorgenti di sostanze inorganiche, quali metalli, solfati e fluoruri, dalle quali attraverso le acque superficiali e sotterranee i contaminanti vengono rilasciati nel bacino. Le aree sorgente sono disperse in aree molto estese, di cui risulta spesso difficile l'individuazione e la delimitazione.

In questo quadro gli Enti di Protezione Ambientale hanno spesso le seguenti necessità:

- a) individuare con la massima precisione possibile l'**ubicazione dei focolai** di dispersione, e riconoscere le fonti puntuali da quelle diffuse;
- b) quantificare il **contributo di ciascuna sorgente** ed il relativo impatto sui corpi idrici principali in modo da stabilire un ordine di priorità;

c) comprendere il **destino a valle** dei contaminanti, in quanto le aree minerarie occupano le porzioni montane dei bacini idrografici, mentre i bersagli della contaminazione sono in genere concentrati a valle, soprattutto nel caso dell'uomo e delle attività antropiche.

Al fine di disporre di un quadro conoscitivo di dettaglio, il Servizio Geologico degli Stati Uniti (U.S.G.S.) ha sviluppato una tecnica di indagine che permette di ricavare il carico (*mass loading*) di ogni contaminante (cioè il prodotto della concentrazione per la portata); questo parametro viene individuato come l'elemento principale attraverso cui dare risposta alle suddette domande.

Questa tecnica è basata sulla misura della portata mediante immissione di traccianti aspecifici e sulla rilevazione delle concentrazioni dei contaminanti mediante un campionamento sinottico (*Tracer Injection & Synoptic Sampling*). Numerosi ricercatori dell'U.S.G.S. hanno contribuito a sviluppare questa metodologia, che nella versione più nota è stata messa a punto in particolare dal Dr B.A. Kimball, Capo Progetto dal 1986 ad oggi di studi interdisciplinari dei processi fisici, biologici e geochimici che influenzano il trasporto e la trasformazione dei contaminanti inorganici nei corsi d'acqua (*Toxic Substances Hydrology Program, Project Chief of Hard-Rock Mining Project*), che attualmente occupa la posizione di idrologo-geochimico ricercatore presso il dipartimento acqua dell'ufficio U.S.G.S. di Salt Lake City, nello Utah.

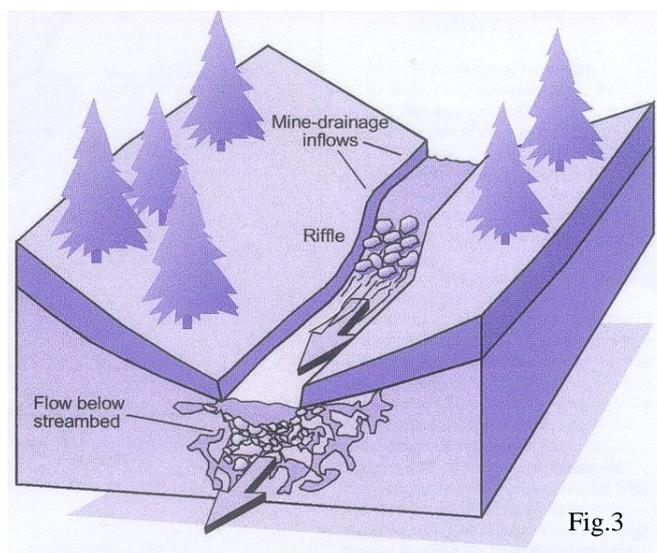
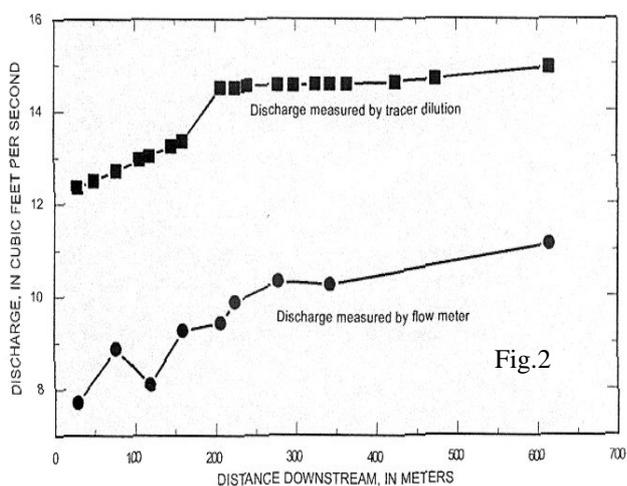
Questa tecnica risponde perfettamente allo scopo principale del presente studio, e cioè la misura della portata del fiume per valutare il destino dei solfati, derivante dallo scarico della rampa della miniera Campiano attraverso il fosso Ribudelli.

Misura della portata

La misura della portata del corpo idrico viene ottenuta attraverso la rilevazione della concentrazione di un tracciante conservativo e permette di avere una misura continua in tutto il tratto considerato. La conoscenza della portata consente di rispondere ai suddetti punti b) e c) mediante l'analisi della contaminazione in termini di carico e non di sola concentrazione.

A questo fine la qualità delle misure di portata ha una rilevanza critica. Le normali tecniche di misura basate su mulinelli forniscono misure spesso assai sottostimate (vedi Fig.2 da Kimball, FS-245-96), in primo luogo perchè in presenza di un alveo ciottoloso è difficile misurare con precisione l'area della sezione di flusso.

Inoltre vi è una consistente percentuale della portata che si muove nel subalveo, come ben schematizzato nella Fig.3 (Kimball, FS-245-96).



Il flusso nel subalveo è denominato flusso iporeico, che per definizione è quello comprendente acque che hanno almeno un 10% di acqua che ha partecipato a scambi con il deflusso superficiale.

Il metodo della misura della portata con i traccianti rileva un deflusso che comprende anche quello che si sviluppa al di sotto dell'alveo, che è importante per lo studio dei processi di trasporto e dispersione dei contaminanti, in quanto si ha un continuo scambio tra l'acqua in alveo e quella in subalveo con importanti fenomeni di residenza transitoria, di miscelazione locale e di reazione acqua-solido per i maggiori tempi di contatto.

Le tecniche di misura della portata mediante uso di traccianti sono due, una basata su di un'immissione istantanea (*slug injection*) ed una basata su di un'immissione continuativa (*continuous injection*). La prima è più semplice sul piano realizzativo, ma il campionamento è più complesso perché il passaggio della nuvola di tracciante può essere veloce, in misura maggiore se il punto di misura è vicino al punto di immissione e vi sono quindi fenomeni di miscelazione laterale ancora in atto. La seconda tecnica richiede la disponibilità di un'attrezzatura più complessa sul terreno, ma i problemi legati al grado di diluizione dei traccianti sono superati in quanto si basa su tempi di immissione prolungati (diverse ore), tali da permettere di raggiungere concentrazioni dei traccianti stabili e quindi indipendenti da fenomeni di mescolamento locale e residenza transitoria delle acque nelle zone di subalveo.

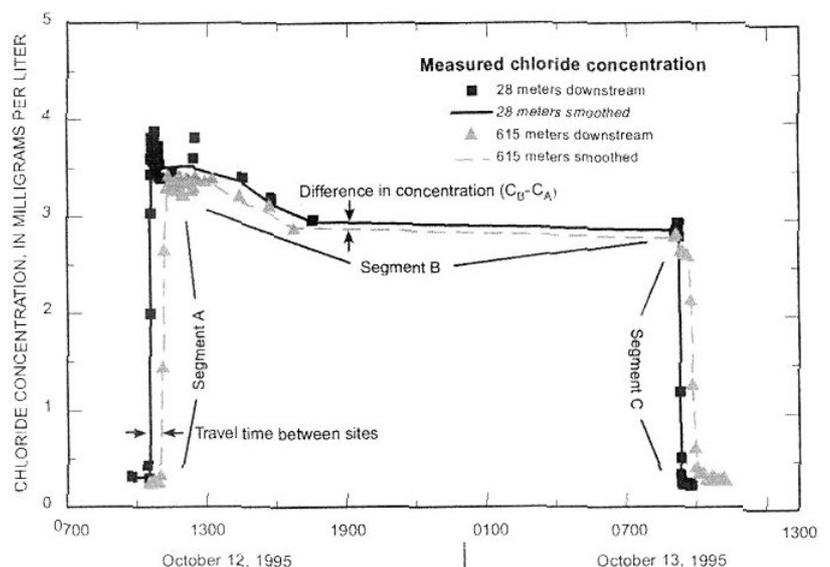
Il metodo usato in questo studio è l'immissione continuativa; la portata si ricava facilmente, conoscendo la concentrazione del tracciante, dalla relazione:

$$Q_s = (C_i \cdot Q_i) / (C_b - C_a),$$

dove C_i è la concentrazione del tracciante nella soluzione immessa, Q_i è la portata dell'immissione di tracciante, C_b e C_a sono le concentrazioni del tracciante rispettivamente a valle (b) ed a monte (a) del punto di immissione. Conoscendo la concentrazione lungo un tratto di asta fluviale mediante punti di campionamento distribuiti è possibile ricostruire un profilo della portata, in cui gli incrementi sono dati da afflussi (affluenti, sorgenti, afflussi dalla falda), mentre eventuali decrementi di portata non sono misurabili, in quanto non hanno effetto sulla concentrazione del tracciante.

La tipologia del tracciante da usare dipende dalle caratteristiche del fiume; in genere si tratta di traccianti salini specifici quali bromuro di sodio (bromuri come tracciante) o bromuro di litio (litio come tracciante). Nel caso in esame è stato usato il bromuro di sodio.

Fig.4 - Andamento della concentrazione del tracciante nei punti di controllo con raggiungimento della concentrazione di plateau.



La rilevazione della concentrazione del tracciante ai fini della misura della portata viene eseguita quando la concentrazione del tracciante si è stabilizzata (Fig.4, Kimball, FS-245-96). Questa condizione viene verificata in appositi punti di

controllo (*transport sites*), mediante un monitoraggio continuo. Il monitoraggio di questi punti permette di verificare il raggiungimento di una concentrazione del tracciante stabile nel tempo (concentrazione di plateau), ossia il momento in cui la concentrazione del tracciante risulta indipendente da fenomeni di miscelazione e di residenza transitoria nelle zone di sub-alveo.

Misura del carico

Il secondo aspetto di questo metodo di indagine è costituito dal campionamento sinottico, cioè il prelievo di campioni di acqua in una serie di punti pre-selezionati del fiume e degli afflussi, eseguita nell'arco di poche ore, che permette di ottenere un'immagine pressochè istantanea della concentrazione dei vari analiti nel tratto investigato.

I dati di concentrazione dei vari analiti vengono quindi combinati con i valori puntuali di portata, per ottenere il carico, ossia la quantità trasportata dal fiume in un dato punto di un contaminante espressa in massa/tempo (in generale Kg/giorno o gr/giorno).

I dati di carico vengono graficati lungo il tratto investigato, permettendo di comprendere l'effetto dei singoli apporti, e quindi l'importanza relativa di ciascuno (vedi Fig.5).

Questo tipo di analisi permette inoltre di apprezzare il destino dei vari contaminanti lungo il corso d'acqua, in quanto evidenzia l'effetto di fenomeni di attenuazione spontanea (fenomeni di trasformazione, adsorbimento e co-precipitazione), o di fenomeni di rimobilizzazione conseguenti a mutate condizioni geochimiche.

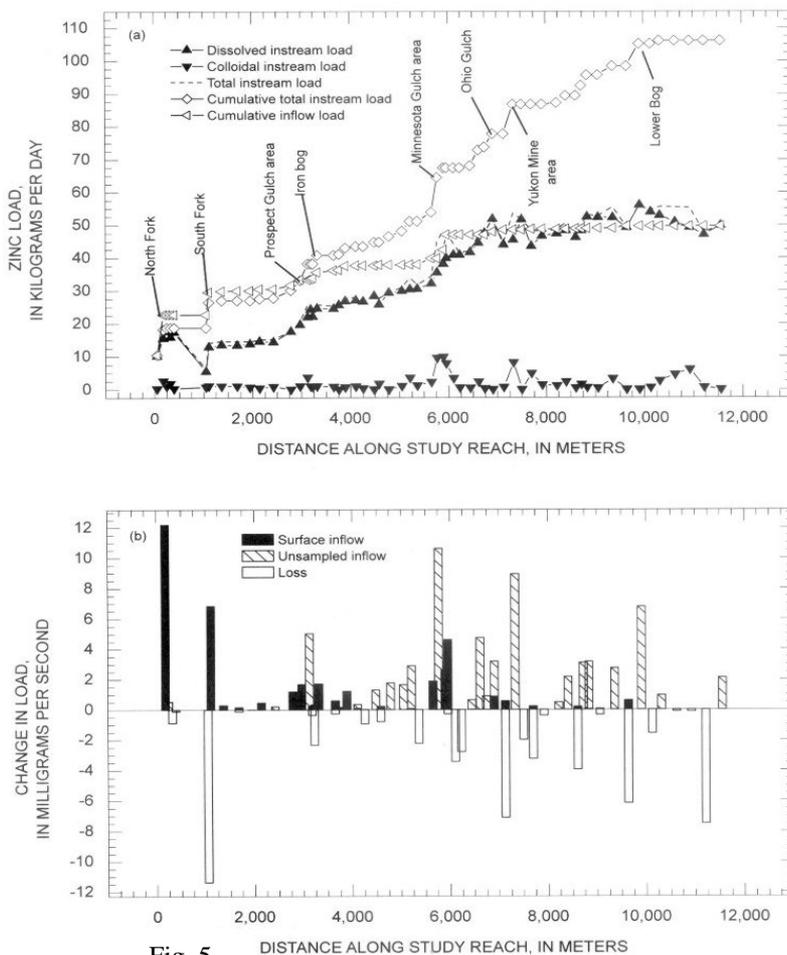


Fig. 5

La tecnica permette inoltre di valutare l'importanza di eventuali apporti diffusi, che non risultano campionati direttamente, ma il cui impatto è visibile sul carico totale del corso d'acqua.

In generale i protocolli di campionamento utilizzati prevedono il prelievo sia di un campione tal quale che di un campione filtrato della matrice acquosa, in modo da disporre di un'analisi della concentrazione totale (campione tal quale) e della concentrazione considerata per consuetudine disciolta (campione filtrato a $0,45 \mu\text{m}$). Ciò permette di apprezzare migrazioni dei contaminanti tra le due fasi, precipitazione-dissoluzione, adsorbimento-desorbimento, ed anche la tossicità effettiva dell'acqua.

Punti di campionamento

Il tratto di fiume studiato con la presente indagine si sviluppa dalla confluenza del fosso Ribudelli alle Vene di Ciciano, per una lunghezza di oltre 7.000 m; durante il campionamento sinottico sono stati prelevati anche due campioni nel fosso Mersino e nel fiume Merse, circa 30 m a monte della confluenza del f. Mersino, per cui la progressiva 0 del tratto indagato è stata riposizionata su quest'ultimo punto (WP-A).

I punti di campionamento sono stati scelti durante una fase di ricognizione iniziale condotta prima di iniziare l'immissione del tracciante; durante la ricognizione sono stati rilevati con GPS portatile una serie di punti (circa 300 in totale, denominati con la sigla WP - *way-point*, come dalla notazione GPS), una parte dei quali sono stati marcati sul terreno come punti di campionamento, secondo un'interdistanza di circa 250 m, con un raffittimento nel tratto iniziale fino alla fine della discarica di scorie di Ribudelli.

La planimetria con i punti di campionamento è mostrata in fig. 6. In fig.7 viene mostrato il profilo idraulico del fiume nel tratto studiato, ricavato da quote GPS (assai precise in termini relativi, sfasate di circa 5 m in termini assoluti).

La ricognizione iniziale ha dimostrato una volta di più la peculiare caratteristica di questo tratto del fiume Merse. Infatti dopo che il fiume entra nel Piano di Ciciano, gli afflussi cessano (in quanto nei relativi bacini affiorano principalmente calcari e brecce di cavernoso, molto permeabili) e, a causa del diminuito gradiente morfologico, si hanno zone di impaludamento con bassa velocità di scorrimento; in questo tratto la portata decresce progressivamente fino quasi ad azzerarsi circa 400 m a monte delle Vene di Ciciano. La portata ricomincia ad aumentare poco prima delle Vene e poi riceve il notevole afflusso dalle sorgenti. In pratica è come se ci fossero due fiumi, in quanto il primo si disperde nel sottosuolo, tranne nei periodi di piena, mentre il secondo fiume Merse ricomincia a partire dalle sorgenti delle Vene.

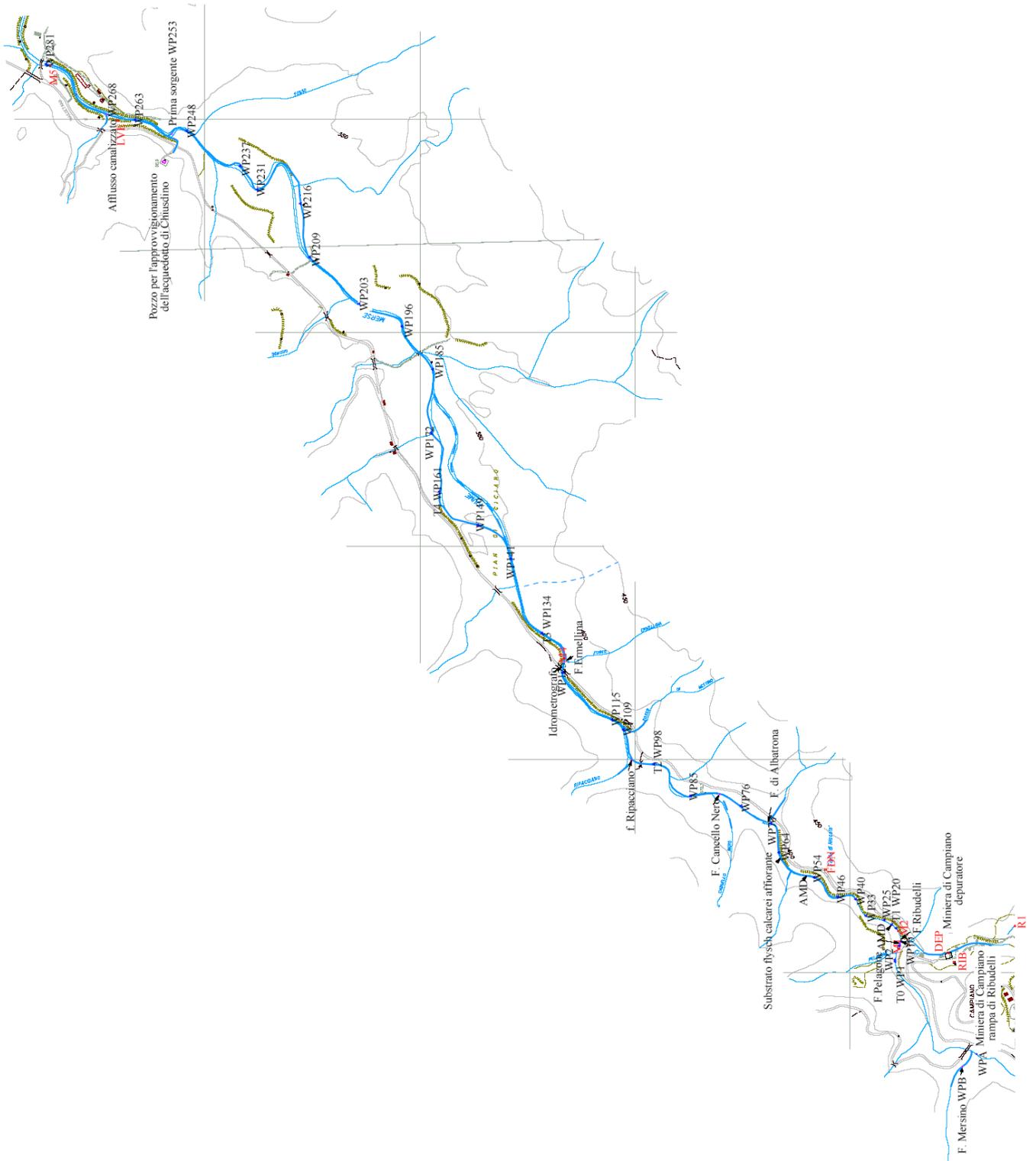


Fig. 6 - Planimetria con l'ubicazione dei punti dell'indagine.

Profilo altimetrico medio Fiume Merse, 20/25-9-2006 (da quote GPS singolo)

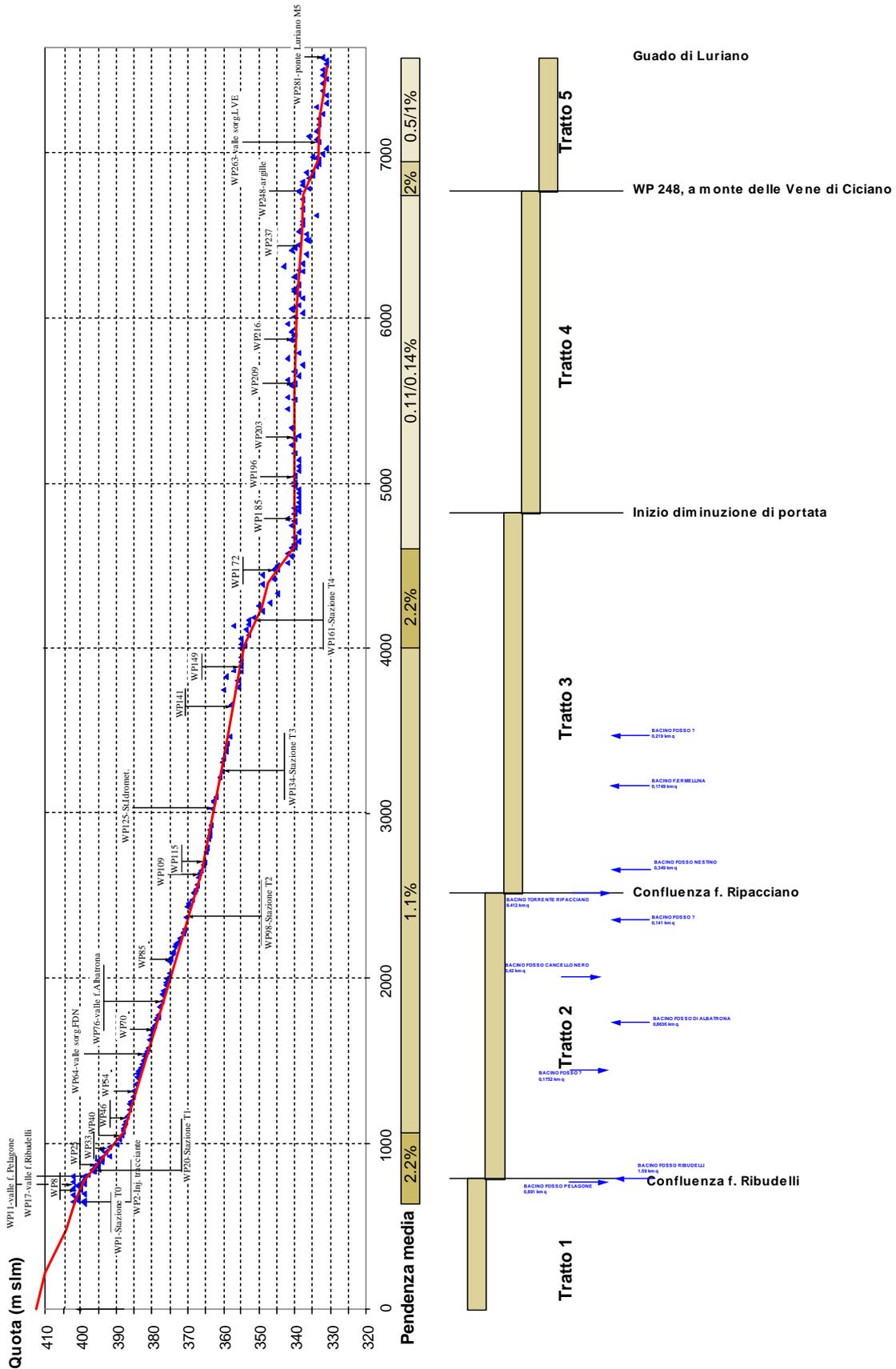


Fig. 7 - Profilo del fiume da dati GPS

Studio del deflusso del fiume

Nell'area di studio non si dispone attualmente di misure di portata. Nella stazione di rilevamento della qualità delle acque del fiume Merse denominata M4 è stato posizionato a metà del 2004 un idrometrografo con cadenza di misura di 15 minuti e precisione di +/- 1 cm. Allo stato attuale non è stata ricostruita una scala dei deflussi, quindi la lettura non è utilizzabile per ricavare la portata. I dati sono stati comunque acquisiti e sono utili per studiare il regime idrico del fiume e la situazione nel periodo di esecuzione della presente indagine.

La misura dell'altezza idrometrica (media giornaliera, dati IDROPISA non convalidati) nei primi 9 mesi del 2006 è mostrata in fig.8; si nota come il periodo di minimo deflusso si sia avuto nella prima metà di settembre.

Lo studio del deflusso del fiume Merse è stato eseguito nel periodo 19-26 settembre 2006, quindi immediatamente dopo i suddetti giorni di pioggia; nei giorni di lavoro il deflusso è diminuito riportandosi quasi sui livelli di magra, attestandosi su di un valore superiore di circa l'8% rispetto al minimo 2006. L'andamento dell'altezza idrometrica nei giorni in cui è stata eseguita l'indagine è mostrato nella fig.9 (misure con cadenza 15 min., dati IDROPISA non convalidati). Nei giorni 23 e 24 settembre si nota una sostanziale stabilità del livello del fiume, mentre il 25 si è avuta una nuova precipitazione abbastanza intensa. Quest'ultimo fatto ha costretto ad una modifica del programma, dato che la giornata di campionamento sinottico era stata programmata proprio per il 25 settembre; è stato quindi eseguito un campionamento aggiuntivo ridotto in data 24 settembre, denominato Merse Sweep, e questi dati mostrano la situazione in periodo di magra. Il giorno 25 è stato quindi eseguito un nuovo campionamento, denominato Merse Synoptic, che invece mostra l'impatto dell'evento piovoso.

Le misure di portata con il metodo dei traccianti sono state eseguite sui dati di entrambe i campionamenti, ma il presente rapporto si dedica soprattutto alla situazione nel periodo di magra, e quindi presenta i risultati del campionamento Merse sweep. Da notare che durante la piena del 25 settembre l'incremento di portata è stato di quasi 5 volte (picco dell'altezza idrometrica superiore del 31% al valore di magra).

A causa delle caratteristiche del deflusso descritte al capitolo precedente, la misura della portata con il metodo dei traccianti, che non rileva diminuzioni di portata, è stata eseguita soltanto nel tratto tra la confluenza del f. Ribudelli e la parte iniziale delle Vene di Ciciano, per circa 4400 ml. In questo tratto sono state anche eseguite misure di portata con mulinello in tre sezioni a scopo di controllo.

Nel tratto a valle sono state eseguite misure di portata soltanto con mulinello, concentrate nel tratto delle Vene di Ciciano. In quest'area è stata valutata la possibilità di fare una misura di portata con immissione istantanea di un tracciante (*slug injection*), ma l'incremento di portata da 3-4 l/s a 400 l/s è così rapido da non avere spazio sufficiente per raggiungere una distribuzione di concentrazione del tracciante tale da garantire un grado ottimale di miscelazione.

Nel tratto in cui è stato eseguito lo studio con i traccianti, l'immissione di una soluzione satura di bromuro di sodio è stata eseguita in modo continuativo per 75 ore, dalle 15,00 del 22/9 alle 18 del 25/9, con una portata media di 66,9 ml/min (pari a 4,018 l/ora). Il monitoraggio del punto d'immissione in termini di portata e concentrazione è mostrato in fig.10.

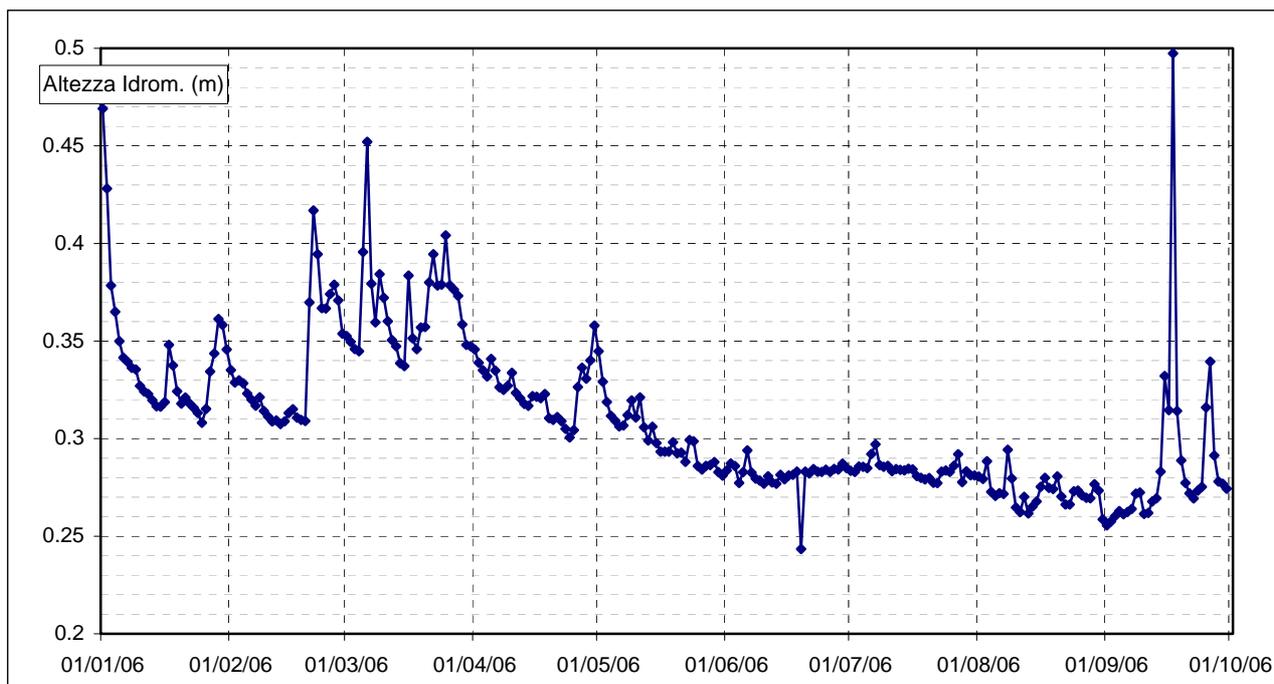


Fig. 8 - Rilevazione altezza idrometrica media giornaliera anno 2006 (gen-set).

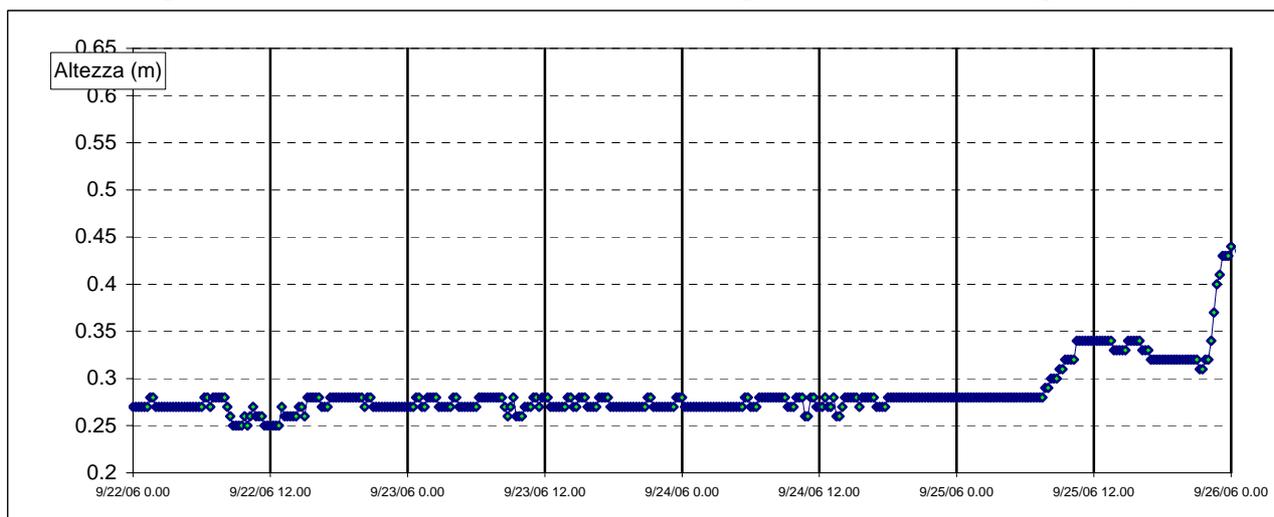


Fig. 9 - Rilevazione altezza idrometrica misurata ogni 15 min. durante l'esecuzione della presente indagine.

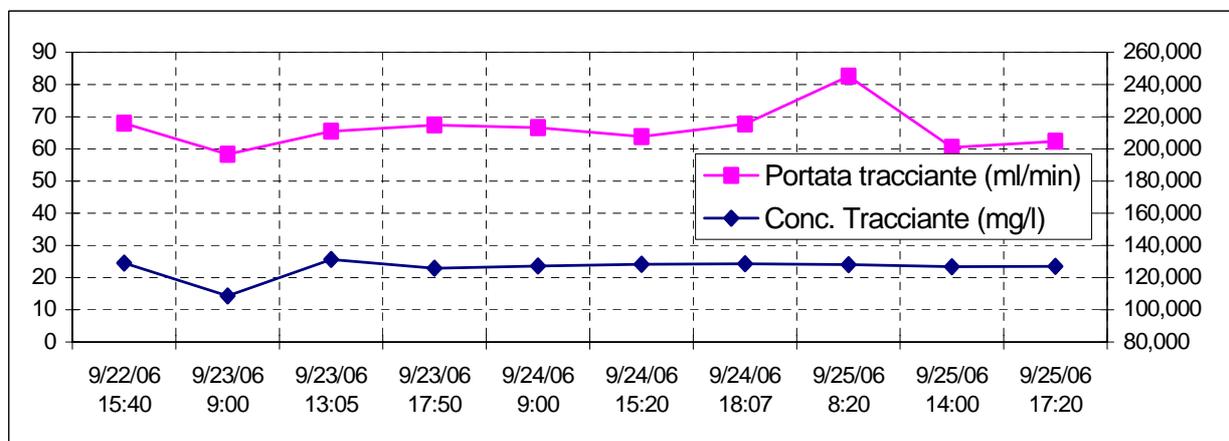


Fig. 10 - Monitoraggio della portata d'immissione e della concentrazione del tracciante.

La concentrazione del tracciante è stata quindi monitorata in 5 punti fissi, due dei quali attrezzati con autocampionatori:

T0 - punto a monte dell'immissione

T1 - punto a valle del f. Ribudelli (vicino a M2 punto di monitoraggio Regione Toscana)

T2 - punto a monte del f. Ripacciano

T3 - punto a valle del ponte sulla exSS441 (vicino a M4 punto di monit. Regione Toscana)

T4 - punto all'inizio del Piano di Ciciano

I valori di concentrazione dello ione bromuro nei suddetti punti di controllo sono mostrati nella fig. 11. Si nota l'arrivo iniziale progressivamente ritardato da T1 a T3, ed il successivo raggiungimento di una condizione di plateau. A differenza delle curve tipo di Fig.4, in questo caso la diminuzione di concentrazione che si determina nelle ultime ore di lavoro non è legata all'interruzione dell'immissione del tracciante, ma all'arrivo dell'onda di piena conseguente alle piogge del 25 settembre.

Nel punto T2 si nota addirittura un accenno finale di risalita della concentrazione, segno che il picco della piena era passato; da notare anche la risalita momentanea prima della piena principale, che si osserva sia su T2 che su T4, dove era stato successivamente spostato un autocampionatore.

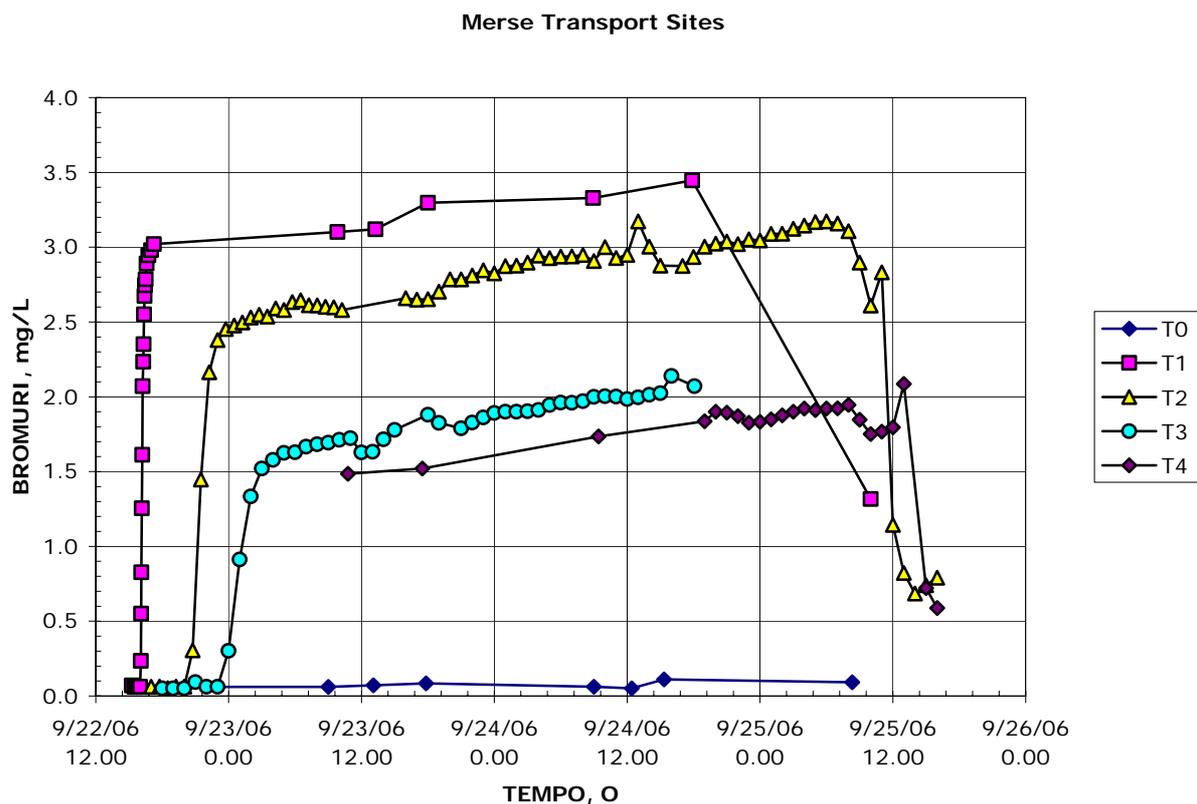


Fig.11 - Monitoraggio della concentrazione del tracciante nei punti di controllo.

E' inoltre interessante osservare che la concentrazione del tracciante in tutti i punti a valle dell'immissione nella condizione di plateau risulta in aumento; nello stesso tempo il monitoraggio del punto d'immissione non mostra variazioni degne di nota, per cui se ne conclude che in quei giorni vi era una diminuzione progressiva della portata. Questa diminuzione non viene peraltro evidenziata dalla stazione idrometrografica. Si nota come la misura della portata con i traccianti sembra avere una sensibilità maggiore rispetto alla misura dell'altezza.

Il calcolo della portata si basa sulla conservazione della massa di tracciante durante il trasporto e sul fatto che la concentrazione di fondo è bassa e vicina al limite di rilevazione (che per i bromuri è intorno a 0,1 mg/l). Il dato che si ricava è un profilo della portata del corpo idrico e di tutti gli affluenti nel tratto studiato (Fig.12).

Il grafico della portata mostra come i maggiori apporti nel tratto fino all'inizio del Piano di Ciciano (pro. 5000 circa) sia dovuto al f.Ribudelli ed al f.Ripacciano. Si osserva infine che il tratto superiore del f.Merse ha una portata di 88 l/s, circa il 20% della portata delle vene di Ciciano, misurata al guado di Luriano in circa 460 l/s.

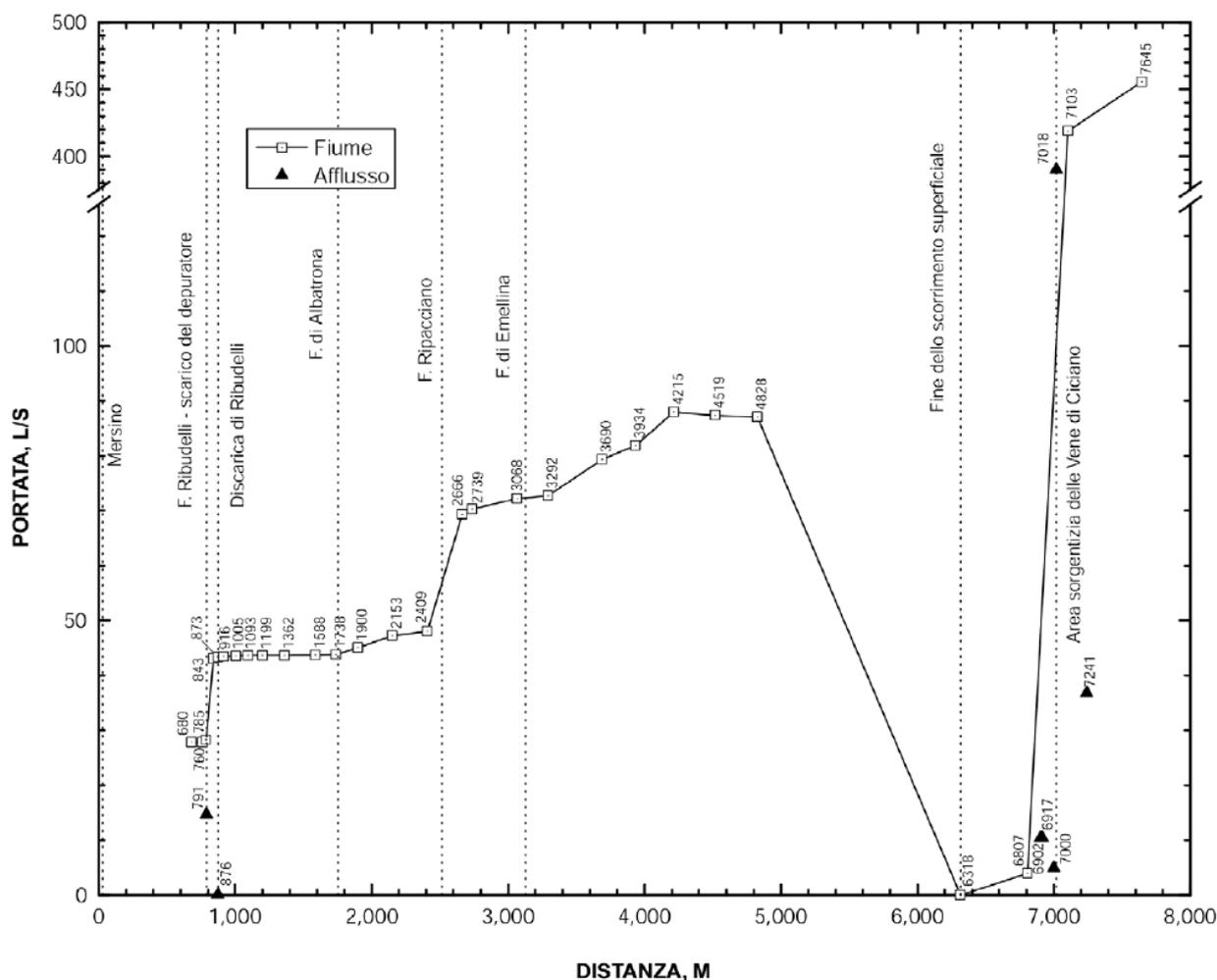


Fig.12 - Profilo della portata del corpo idrico e di tutti gli affluenti nel tratto studiato

Suddivisione dei fiumi in tratti

I dati acquisiti hanno permesso di suddividere il tratto investigato in 5 spezzoni, in base al profilo idraulico, agli apporti principali ed alle caratteristiche del corpo idrico. I dati sono sintetizzati nella tab.1.

Il primo tratto va dalla confluenza del f. Mersino alla confluenza del f. Ribudelli, per una lunghezza totale di 791 m. In questo tratto si ha una pendenza del 2,2%, l'alveo è stretto e talora

con substrato affiorante, la coltre di depositi alluvionale è sottile e la valle abbastanza incassata. Nel tratto iniziale sono presenti le discariche del piazzale antistante l'ingresso della miniera di Campiano, dove sono visibili apporti di drenaggi acidi e croste di neoformazione di colore bianco-giallo-celeste. L'apporto al deflusso di questo tratto era del 32%.

Il secondo tratto ha una pendenza mediamente inferiore al precedente, e si sviluppa dalla confluenza del f. Ribudelli alla confluenza del f. Ripacciano. L'alveo rimane privo di piana alluvionale, talora direttamente poggiante su roccia, ed all'inizio borda le discariche di ceneri di Ribudelli che terminano circa alla progressiva 1100 m. Non vi sono discariche note più a valle, ma pozzanghere di drenaggi acidi di colore rosso vinato sono talora presenti come al WP56, alla prog.

Tab. 1. Ammontare del deflusso nei diversi tratti del flusso e contributo dei principali affluenti durante il campionamento del 24/9/2006.

Tratto e distanza progressiva	Portata (l/s) alla fine del tratto	Apporto totale del tratto (l/s)	Apporto del tratto riferito alla portata finale del tratto 3 (%)	Gradiente idraulico ricavato dalle quote GPS (%)	Note
Tratto 1 (0 - 791 m)	28,3 l/s	28,3 l/s	32,2%	2,2%	
		0,5 l/s (0,6%)	→		f.Pelagone
Tratto 2 (791 - 2515 m)	48 l/s	19,7 l/s di cui 14,7 l/s (16,7%) e 4 l/s (4,5%)	22,4%	1,1%	
		→			f.Ribudelli (di cui dal depuratore 9,4 l/s, 10,7%)
		→			afflusso distribuito, parzialmente da f.Albatrona
Tratto 3 (2515 - 4828 m)	88 l/s	40 l/s	45,4%	1,1-2,2%	
		24,3 l/s (27,6%)	→		f.Ripacciano
		3,4 l/s (3,8%)	→		afflusso distribuito (parte f.Nestino ed Ermellina)
		15,2 l/s (17,3%)	→		afflusso distribuito
Tratto 4 (4828 - 6807 m)	1 l/s			0,15%	Continua diminuzione di flusso, zone di impaludamento
Tratto 5 (6807 - 7645 m)	460 l/s	460 l/s		1,5%	Nel tratto iniziale riemergenza circa 4 l/s Inizio sorgenti Le Vene alla prog.6902

1400m. Dalla confluenza del f. Cannello Nero, privo di scorrimento visibile, circa alla prog. 2000, l'alveo si allarga leggermente e si sviluppano anse con depositi alluvionali. L'apporto di questo tratto era il 22%.

Il terzo tratto va dalla confluenza del f.Ripacciano al tratto iniziale del Piano di Ciciano, dove comincia ad essere evidente la dispersione del deflusso. L'alveo si allarga e compaiono depositi terrazzati lungo le sponde. Il f.Ripacciano ha un afflusso importante, che nel momento

dell'indagine corrispondeva da solo ad oltre 1/4 della portata totale alla fine del tratto. L'apporto totale di questo tratto è di oltre il 45%.

Il quarto tratto del fiume è privo di afflussi, la portata decresce visibilmente in maniera abbastanza continuativa, fino a scomparire quasi completamente intorno alla prog. 6300 (WP 231), dove il deflusso era ridotto ad un rigagnolo da circa 1 l/s. In questo tratto si ha un effetto di filtro da parte dell'alveo, dove si formano zone di ristagno impaludate con abbondante precipitazione di fanghi ocracei. Questo tratto ha una pendenza morfologica molto bassa, ed una velocità di deflusso che rende molto lento l'eventuale transito di un tracciante.

Il tratto 5 inizia circa 100 m prima dell'area sorgentizia delle Vene di Ciciano, dove la pendenza morfologica forma un piccolo gradino e si ha un primo afflusso di acqua nell'alveo, con un incremento della portata fino a circa 4 l/s. In questa zona affiorano banchi di argille grigie in sponda destra. La prima sorgente riconducibile alle Vene si ha alla prog. 6902 (WP253) ed esse proseguono fino alla prog. 7241 (WP268). L'afflusso è molto rapido e già alla prog. 7103 (WP263) si hanno 418 l/s. La portata aumenta ulteriormente fino a raggiungere il valore di 459 l/s al guado di Luriano, dove termina l'area d'indagine. Le misure in questo tratto sono state eseguite con mulinello.

Analisi dei profili di concentrazione di alcuni analiti

La seguente analisi si riferisce al campionamento aggiuntivo eseguito in data 24 settembre, cioè antecedentemente all'evento piovoso. I campioni sono stati prelevati in aliquota tal quale per le determinazioni sugli anioni ed aliquota tal quale acidificata per le analisi sui metalli, che sono quindi in concentrazione totale. In corrispondenza dei punti fissi di monitoraggio sono state prelevate anche aliquote acidificate e filtrate, per disporre di dati di confronto con le concentrazioni disciolte.

L'andamento della concentrazione dei solfati è molto semplice. Il primo tratto è condizionato dall'apporto del f.Ribudelli, tale da oscurare gli apporti dalla zone delle roste di Ribudelli. Successivamente si ha un leggero incremento della portata con una generale diminuzione della concentrazione, che decresce invece nettamente dopo l'apporto del f.Ripacciano. A livello di concentrazione non appare rilevante l'apporto delle Vene di Ciciano, che hanno concentrazioni molto simili tra loro.

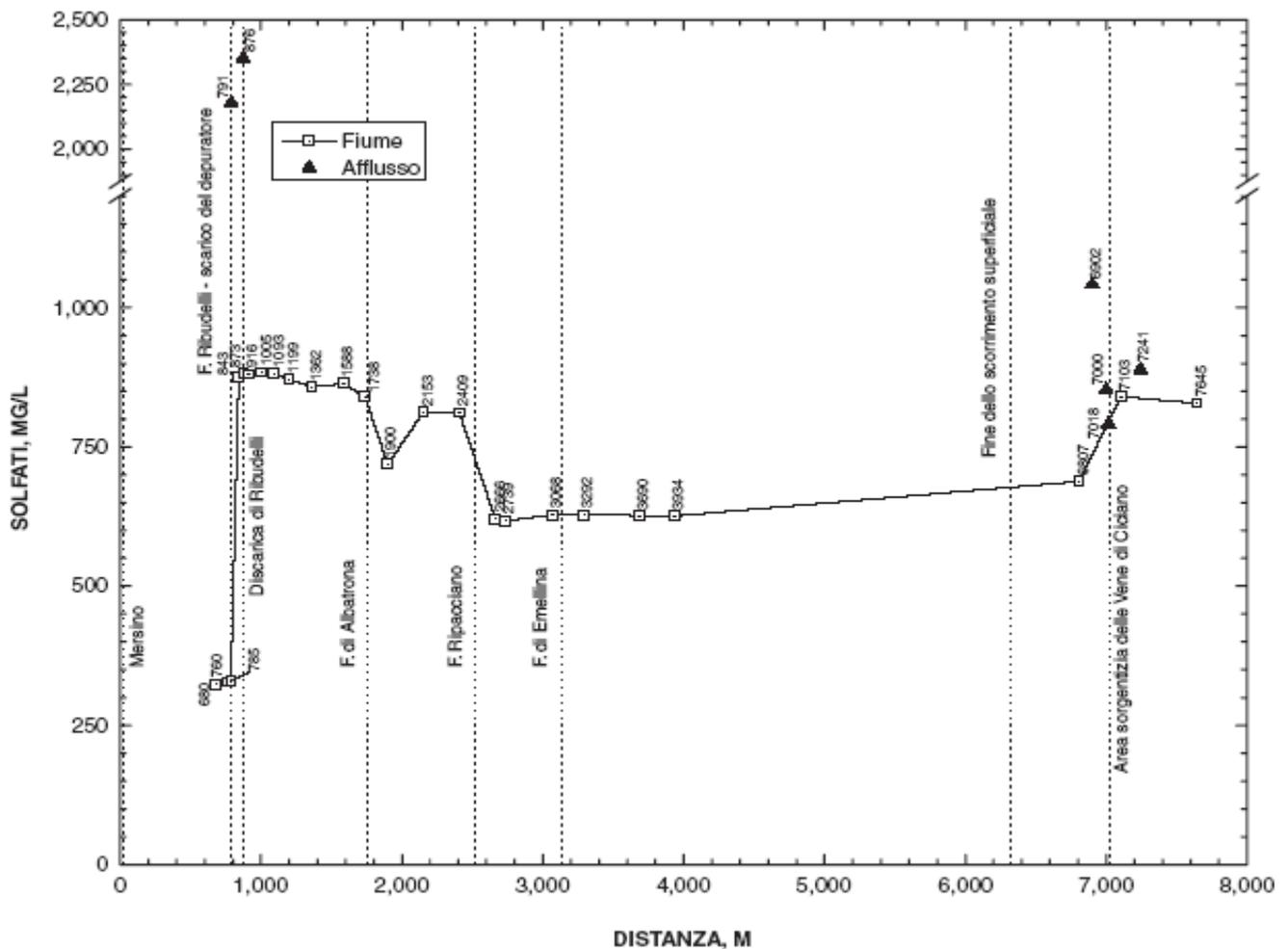


Fig. 13 - Profilo della concentrazione dei solfati.

Maggiormente articolato risulta il profilo dei metalli più significativi. La maggior parte dei metalli segue l'andamento del ferro (Fig. 14), evidenziato anche dai profili del rame e del manganese. Si osserva innanzitutto che l'effetto di diluizione del f.Ribudelli è molto breve a seguito dell'apporto delle discariche basali delle Roste di Ribudelli, particolarmente evidente sul rame. Si nota che con i

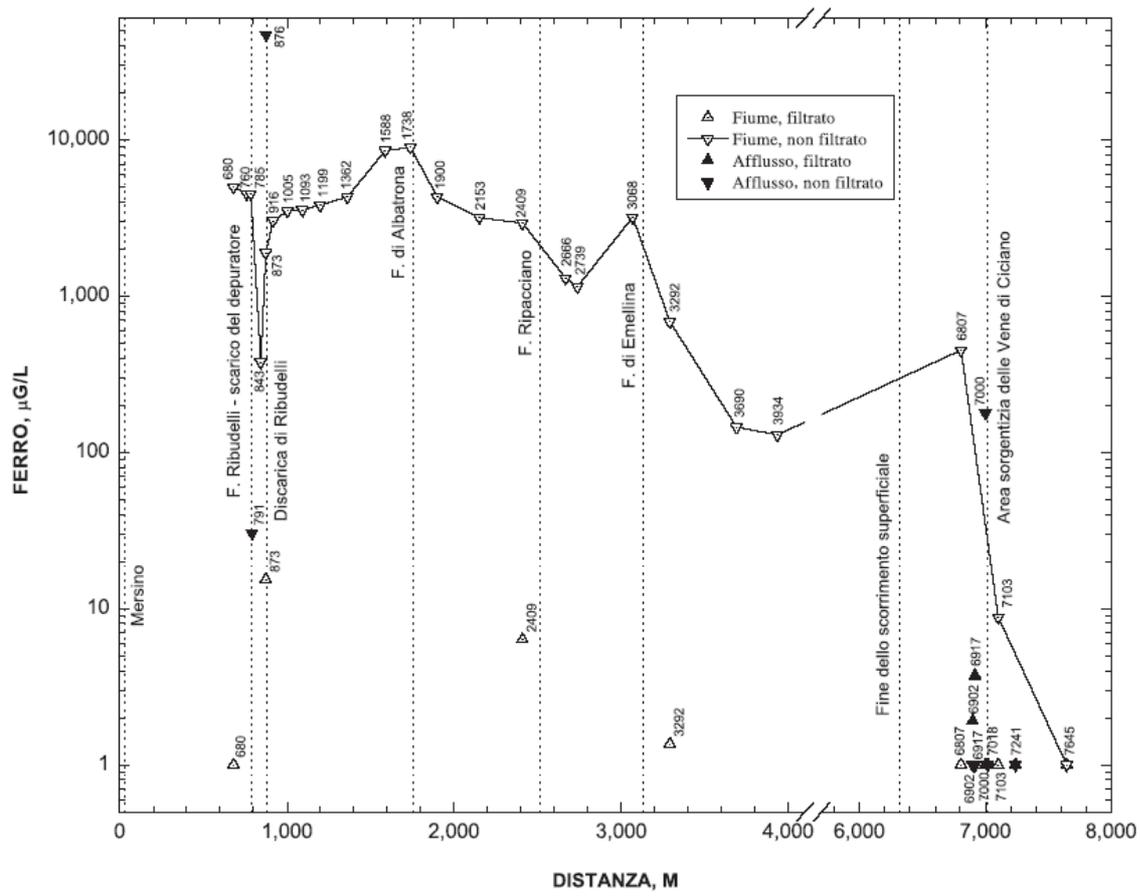


Fig. 14 - Profilo della concentrazione del ferro.

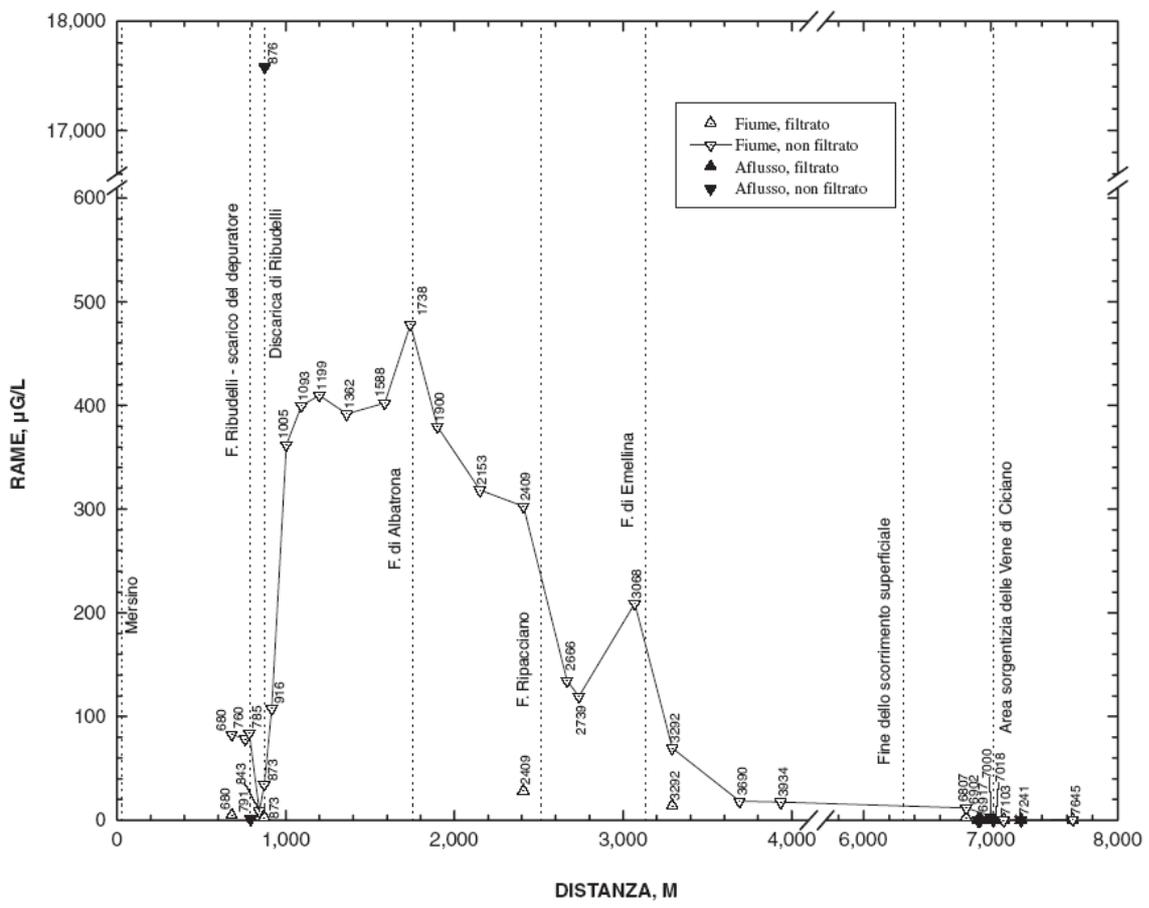


Fig. 15 - Profilo della concentrazione del rame.

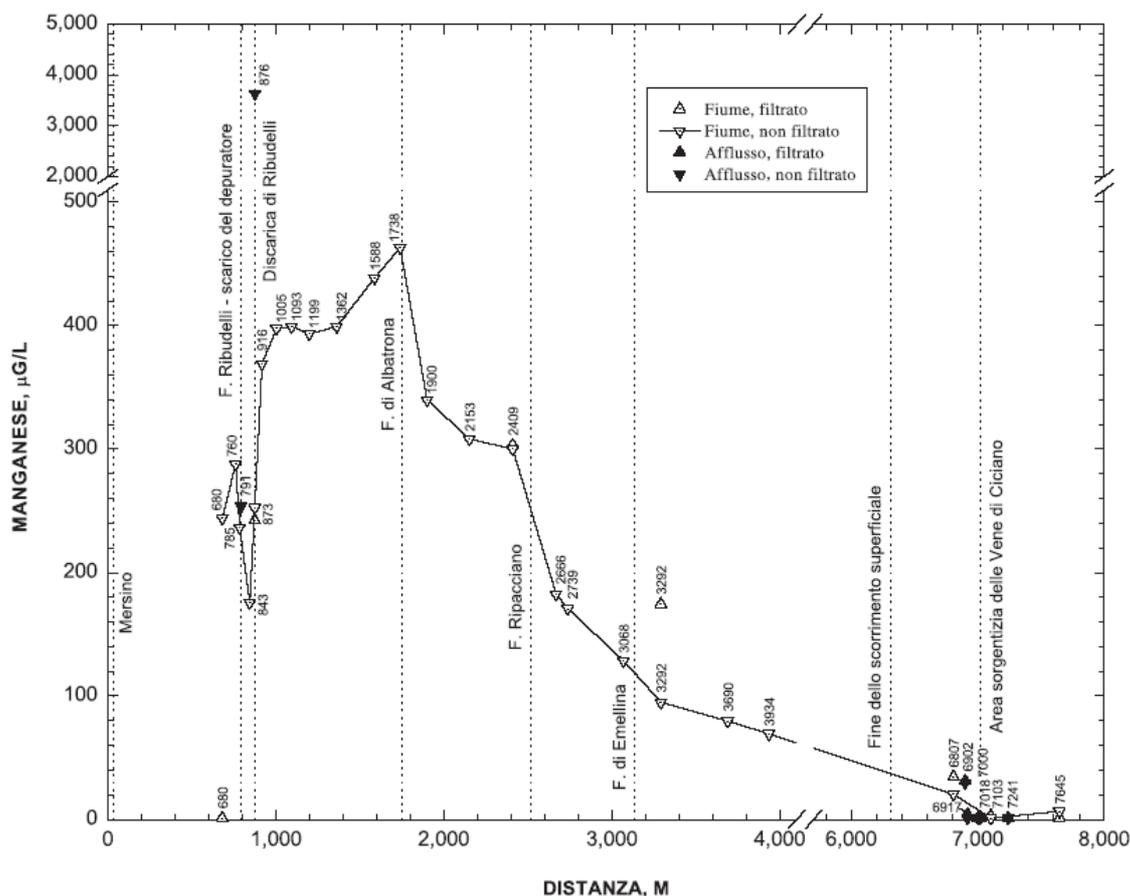


Fig. 16 - Profilo della concentrazione del manganese.

punti di monitoraggio di cui si dispone attualmente (M2 ed M4) non si è in grado di apprezzare l'aumento di concentrazione evidenziato con la presente indagine. E' inoltre interessante osservare l'individuazione di due punti di incremento delle concentrazioni di metalli, attorno alle prog. 1700 e 3000. In queste aree non sono presenti discariche note, ma sono stati individuati afflussi di drenaggi acidi quantitativamente piccoli, ma con concentrazioni elevate.

Le concentrazioni sono totali, quindi rappresentano la situazione complessiva. Nei punti di monitoraggio vi sono anche le concentrazioni disciolte, che risultano comparativamente molto inferiori per il ferro (scala verticale logaritmica) ed anche per il rame, mentre nel caso del manganese la concentrazione disciolta è uguale a quella totale, indicando una diversa speciazione di questo elemento.

Le concentrazioni dei metalli principali sono basse nell'area sorgentizia delle Vene di Ciciano, e quindi anche nelle acque del fiume. Tuttavia questa osservazione non è generale, come mostrato dal profilo dello zinco e dell'arsenico.

Nel caso di questi due metalli, infatti, si hanno incrementi significativi nell'area sorgentizia di Ciciano; da notare inoltre la conferma della significatività degli apporti alle prog. 1700 e 3000.

Le concentrazioni disciolte dei metalli, importanti ai fini della tossicità acuta e cronica, sono inferiori alle concentrazioni limite calcolate in funzione della durezza.

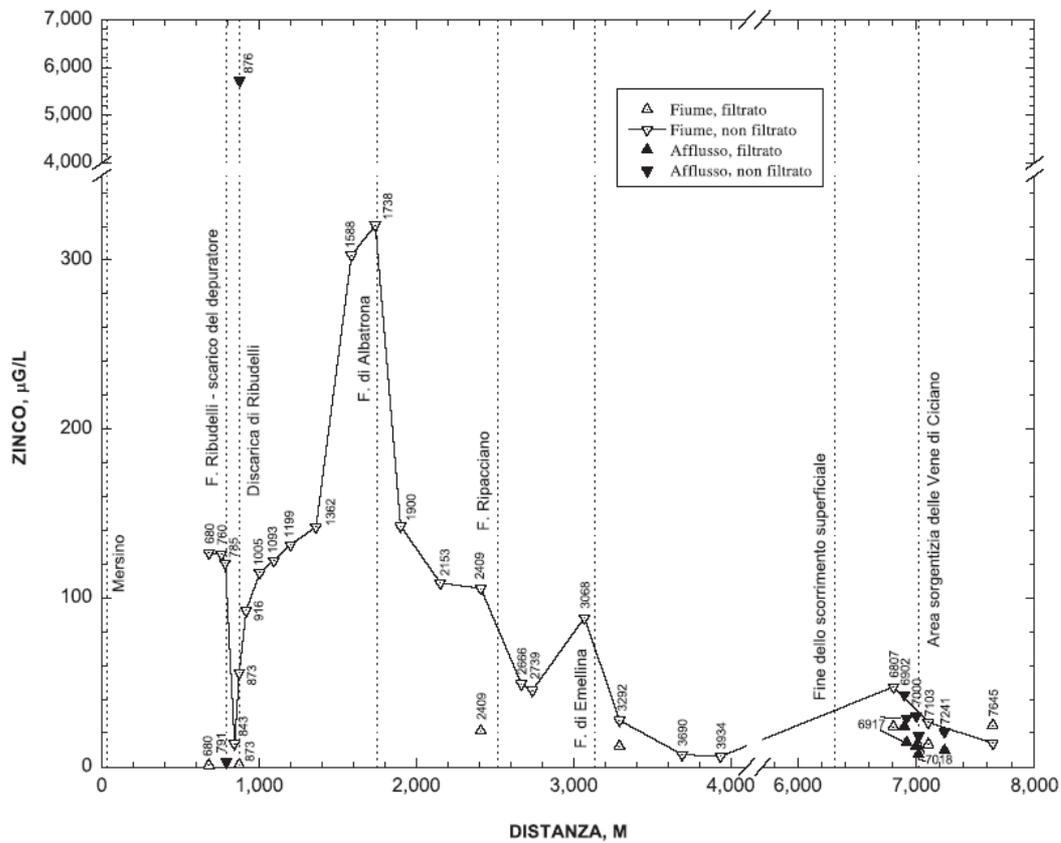


Fig. 17 - Profilo della concentrazione dello zinco.

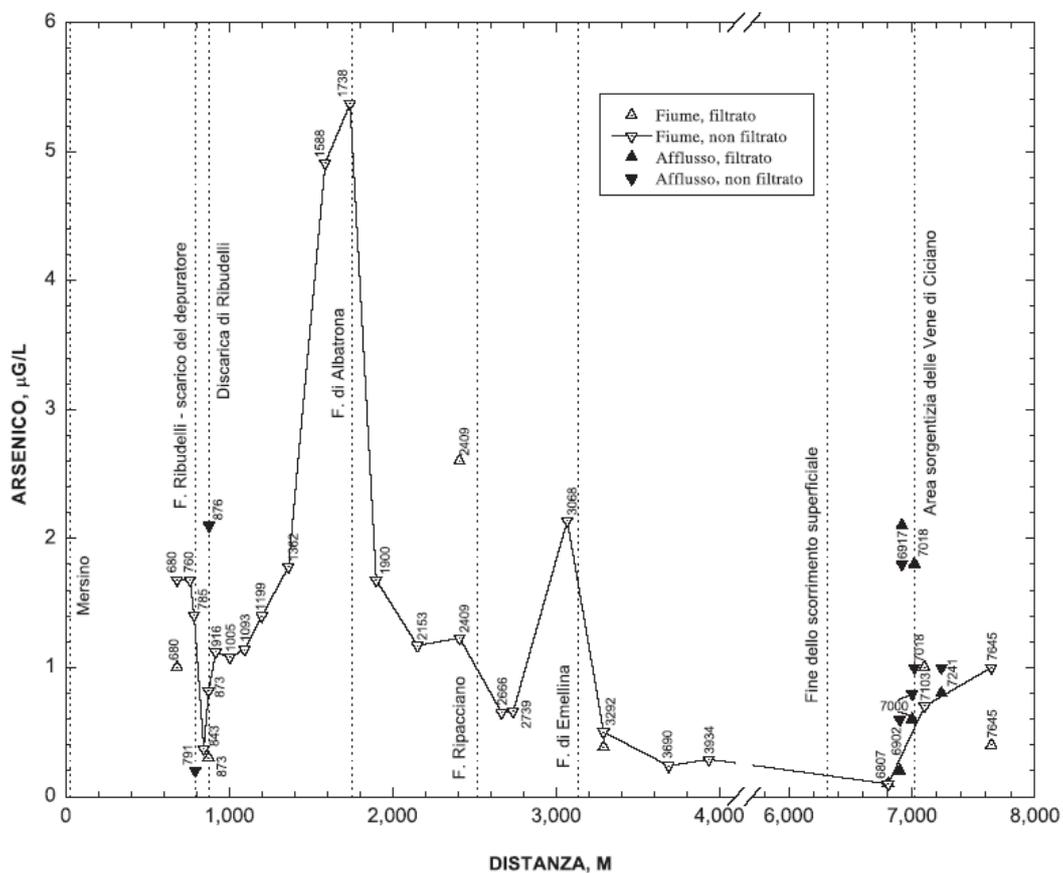


Fig. 18 - Profilo della concentrazione dell'arsenico.

Analisi del carico

Il risultato principale dell'indagine è costituito dalla possibilità di valutare il trasporto di massa in termini di carico (mass loading), cioè la massa trasportata di analita per unità di tempo. Il carico viene calcolato per ogni punto di campionamento attraverso la formula seguente:

$$M_a = C_a Q_a (0.0864)$$

dove M_a è il carico nel punto a, espresso in Kg/giorno od in gr/giorno; C_a è la concentrazione nel medesimo punto a, espressa in mg/l (o microg/l); ed infine Q_a è la portata in quel punto, del fiume o di un afflusso, in l/s; 0.0864 è il fattore di conversione per ottenere il carico in Kg/giorno od in g/giorno a seconda dell'unità di misura della concentrazione.

Il carico può essere calcolato sia relativamente alla concentrazione totale o disciolta, in funzione della disponibilità dei dati e degli obiettivi dell'analisi. Il profilo longitudinale del carico (*stream load*) costituisce il dato di base per gli studi sul carico.

Confrontando due punti contigui, la differenza di carico può essere positiva o negativa e la si calcola semplicemente con la formula:

$$\Delta M_s = (C_b Q_b - C_a Q_a)(0.0864)$$

Il profilo del carico permette di calcolare un ulteriore parametro che è il carico cumulativo del fiume, che risulta dalla somma dei carichi escludendo le diminuzioni. Il carico cumulativo costituisce una stima del carico totale che entra nel corpo idrico nel tratto considerato, e permette di valutare il contributo percentuale delle varie componenti.

In alcuni diagrammi viene proposto anche il carico cumulativo derivante dagli afflussi campionati.

In fig. 19 viene mostrato il profilo del carico dei solfati che è particolarmente importante in quest'area. Si nota che in termini di carico cumulativo, la provenienza dei solfati è per circa il 2% dall'area a monte della confluenza del f.Ribudelli, per il 10% dal f.Ribudelli, per l'8% da una serie di afflussi tra il fosso di Albatrona e l'inizio del Piano di Ciciano, ed infine per circa l'80% dalle sorgenti dell'area delle Vene di Ciciano, dove il carico raggiunge cifre ragguardevoli.

La situazione in corrispondenza della confluenza del f.Ribudelli viene mostrata nell'ingrandimento in basso che permette di apprezzare quantitativamente l'effetto dello scarico dell'impianto di trattamento, con un afflusso di solfati che praticamente oblitera tutti gli apporti minori.

Nella figura successiva viene mostrato il profilo del carico del ferro, che ha un andamento molto differente. Il carico mostra innanzitutto un più significativo apporto dal tratto a monte, quindi si hanno importanti contributi legati alla zona delle roste, (ma apporto pressochè nullo dal f.Ribudelli in sè) ed alle due sorgenti sconosciute poste in alveo: il profilo del carico in alveo è in progressiva diminuzione e ciò indica dispersione in alveo per precipitazione. A valle l'area delle Vene praticamente non contribuisce. In termini di apporto percentuale c'è un 20% del carico di ferro che arriva da monte, un apporto simile che deriva dalle roste di Ribudelli, ed un elevato contributo che giunge potenzialmente da sorgenti non conosciute.

Il pezzetto ingrandito relativo all'area della confluenza del f.Ribudelli mostra una situazione complessa. Il profilo del carico presenta infatti una forte diminuzione a valle della confluenza; la diminuzione non può essere dovuta alla diluizione che non ha effetto sul carico, ma è legata ad una precipitazione in alveo. Immediatamente a valle tuttavia si ha un nuovo apporto di dalla zona

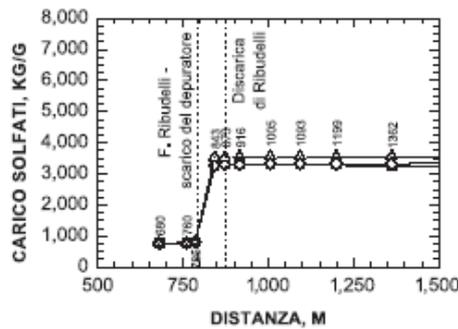
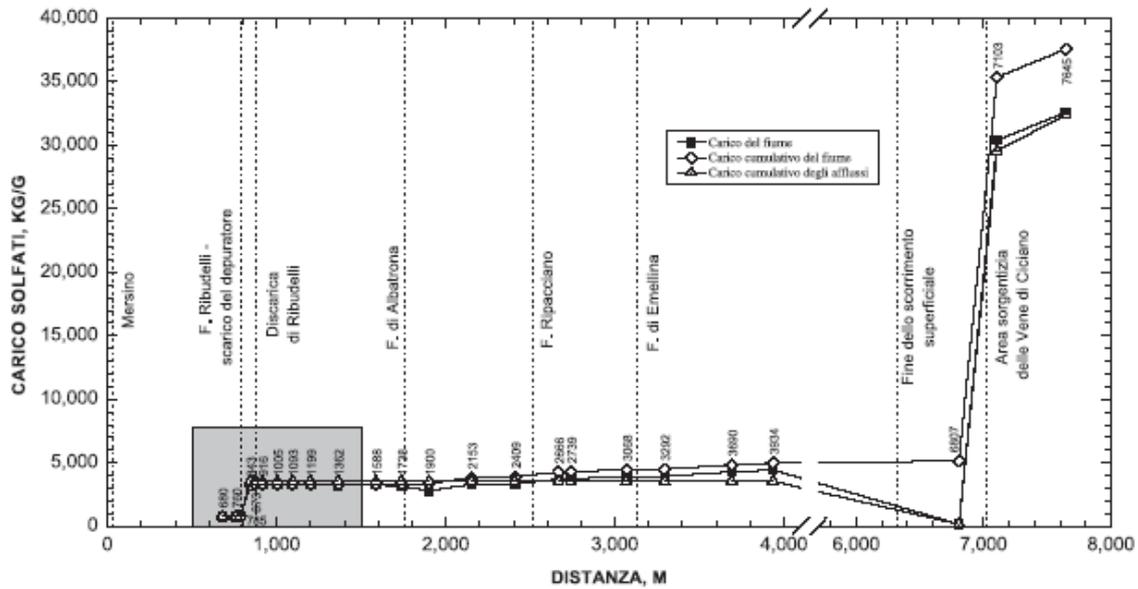


Fig. 19 - Profilo del carico dei solfati.

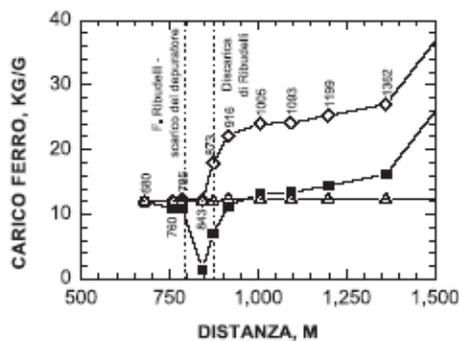
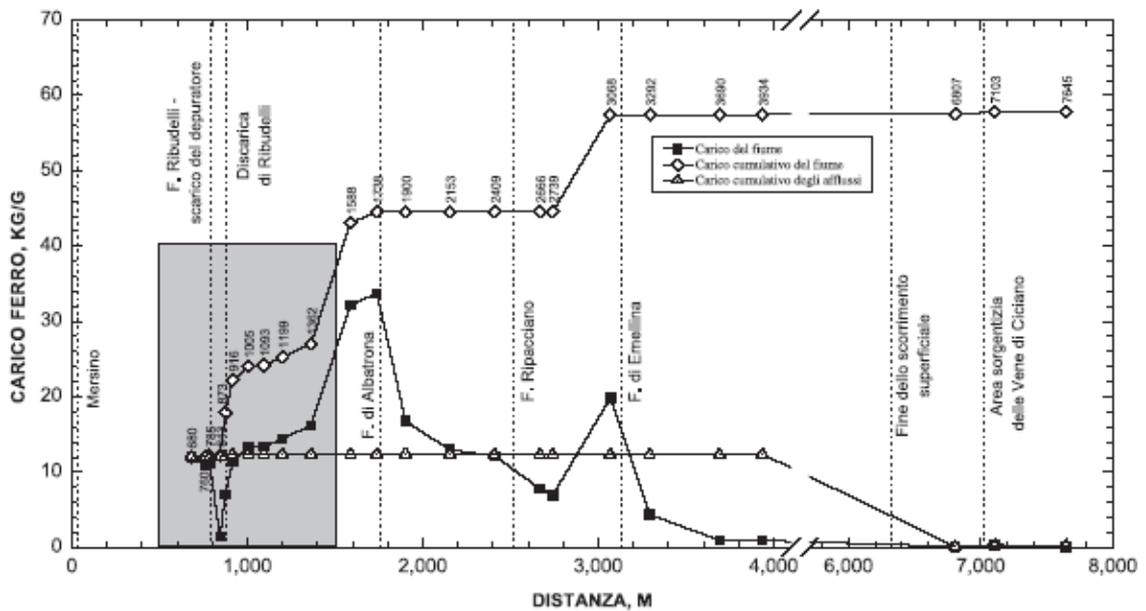


Fig. 20 - Profilo del carico del ferro totale.

delle roste di Ribudelli. Casualmente nel caso del ferro l'apporto risulta tale da ribilanciare completamente la precipitazione; viceversa nel caso di quasi tutti gli altri metalli il nuovo apporto è molto diverso.

L'incremento di carico legato alle due sorgenti sconosciute a valle delle Roste di Ribudelli necessiterebbe di un approfondimento. Tuttavia se si analizza il confronto tra il carico di magra ed il carico di piena (quest'ultimo disponibile sia in termini carico totale che di carico disciolto) si osserva che il massimo nella zona della prog.1700 m si conferma. E' possibile tuttavia che il carico di piena sia un'immagine temporale e non spaziale, legata al passaggio dell'onda di piena, ma è comunque interessante l'ubicazione concordante dei picchi di massimo.

E' inoltre interessante notare che durante la piena la diminuzione a valle della confluenza del f.Ribudelli non c'è, coerentemente con la presenza della corrente che asporta i depositi di precipitati.

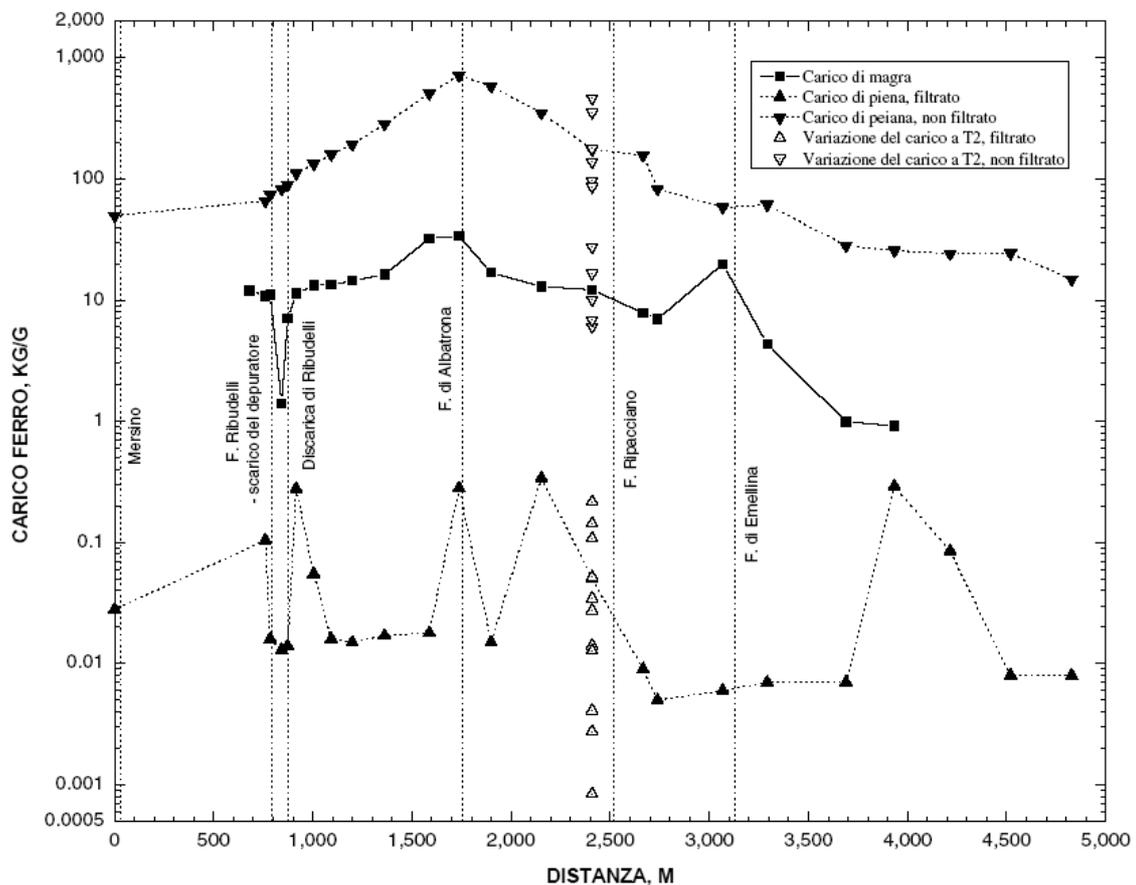


Fig. 21 - Confronto del carico di magra e di piena del ferro.

In Fig. 22 è mostrato il profilo del carico del rame, che risulta abbastanza simile a quello del ferro, ma il contributo da monte è ridotto, circa il 7,5%, mentre il contributo dalla zona delle roste di Ribudelli è di oltre il 50%; si mantiene significativo il contributo delle sorgenti sconosciute.

In Fig. 23 è mostrato il confronto tra il profilo del carico di piena e di magra per il rame; l'andamento è analogo a quello del rame, con un incremento di 1 ordine di grandezza. E' interessante notare tuttavia che il rapporto tra la concentrazione disciolta e quella totale, disponibile solo nei dati relativi al carico di piena, varia lungo il profilo: si ha un carico di rame disciolto più alto all'inizio, in corrispondenza dell'onda di piena. Prima del passaggio dell'onda di

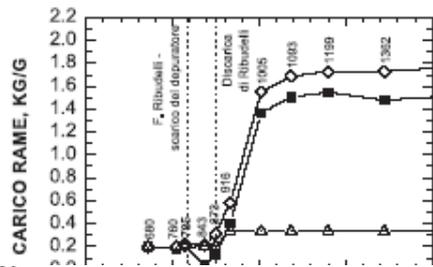
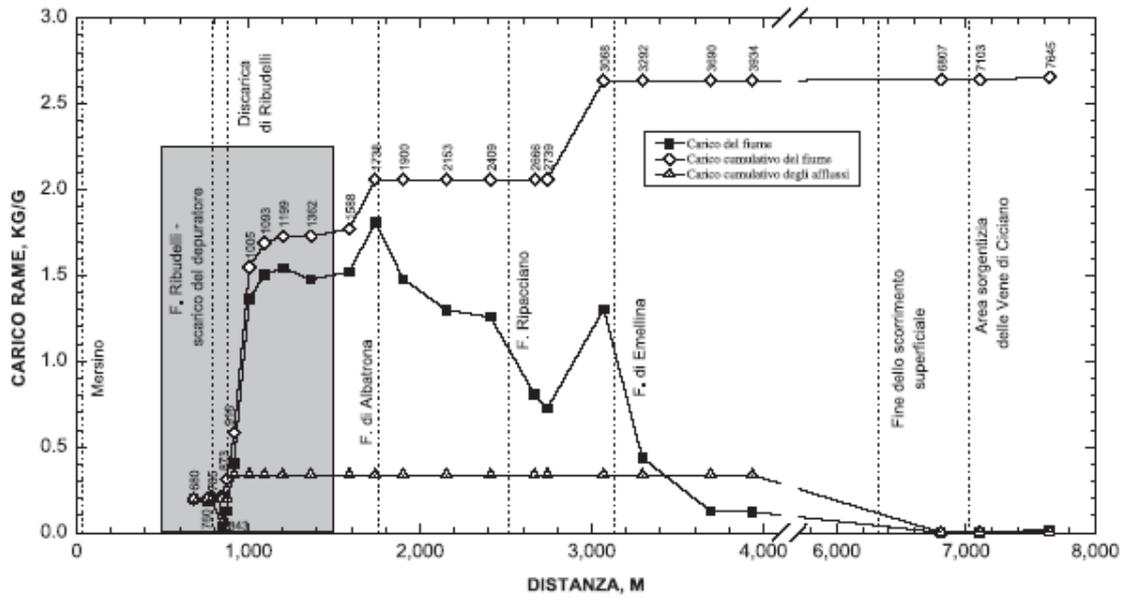


Fig. 22 - Profilo del carico del rame totale.

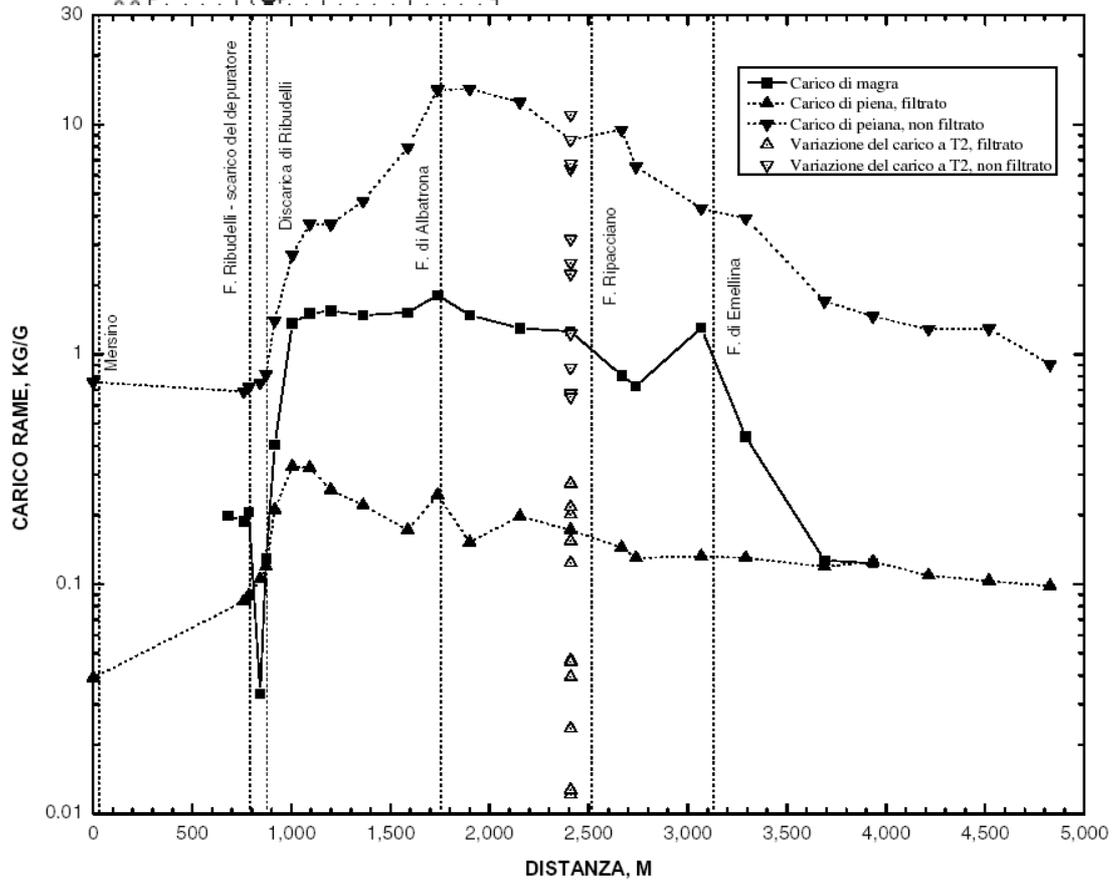


Fig. 23 - Confronto del carico di magra e di piena del rame.

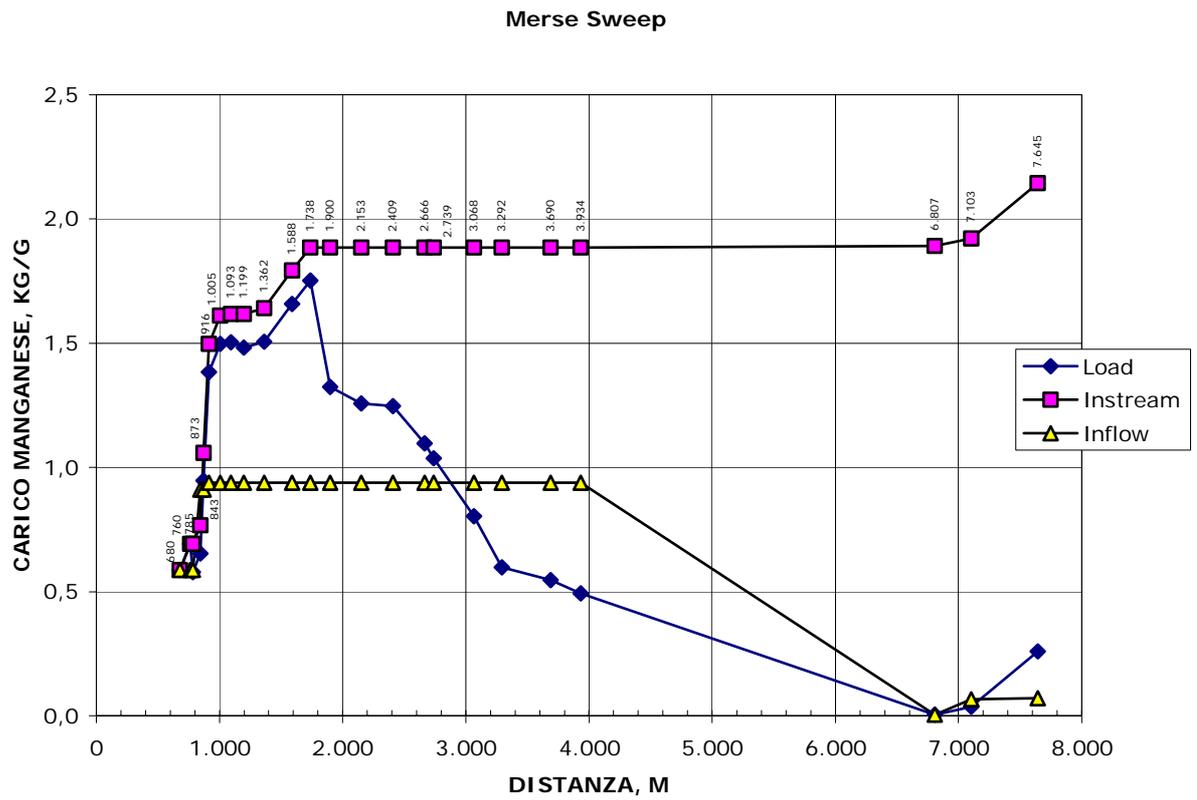


Fig. 24 - Profilo del carico del manganese totale.

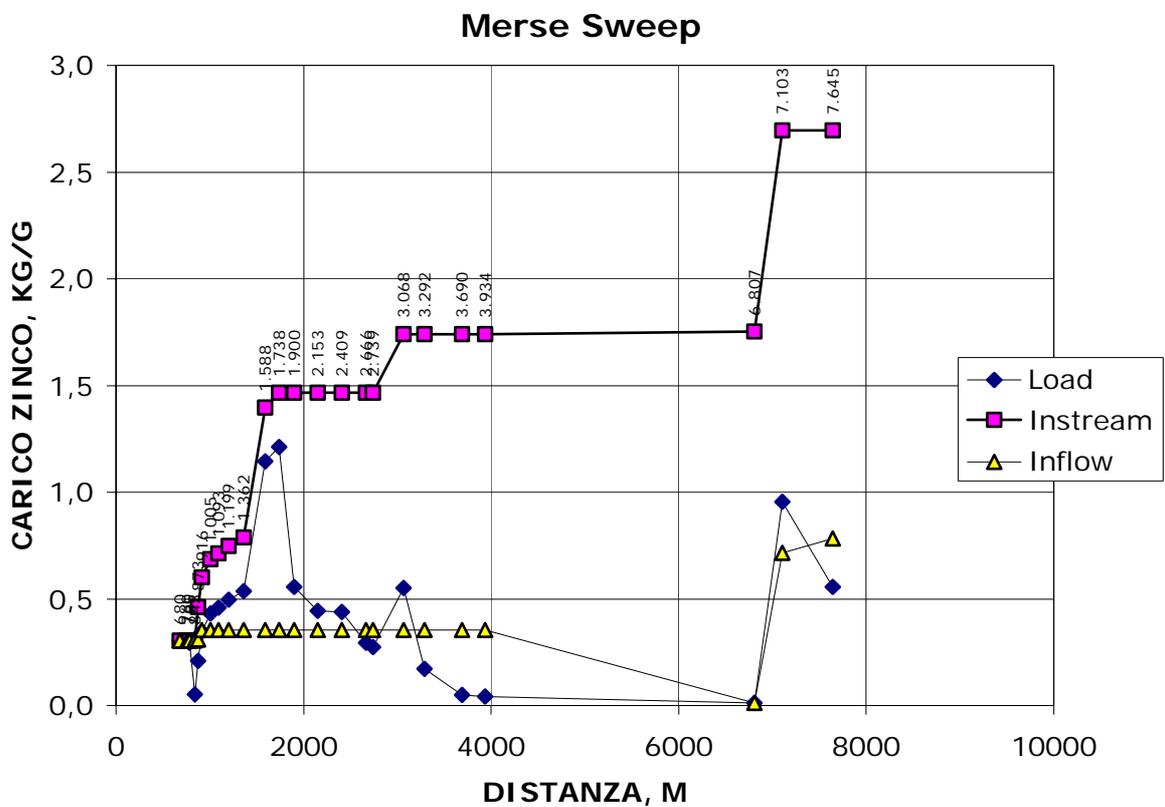


Fig. 25 - Profilo del carico dello zinco totale.

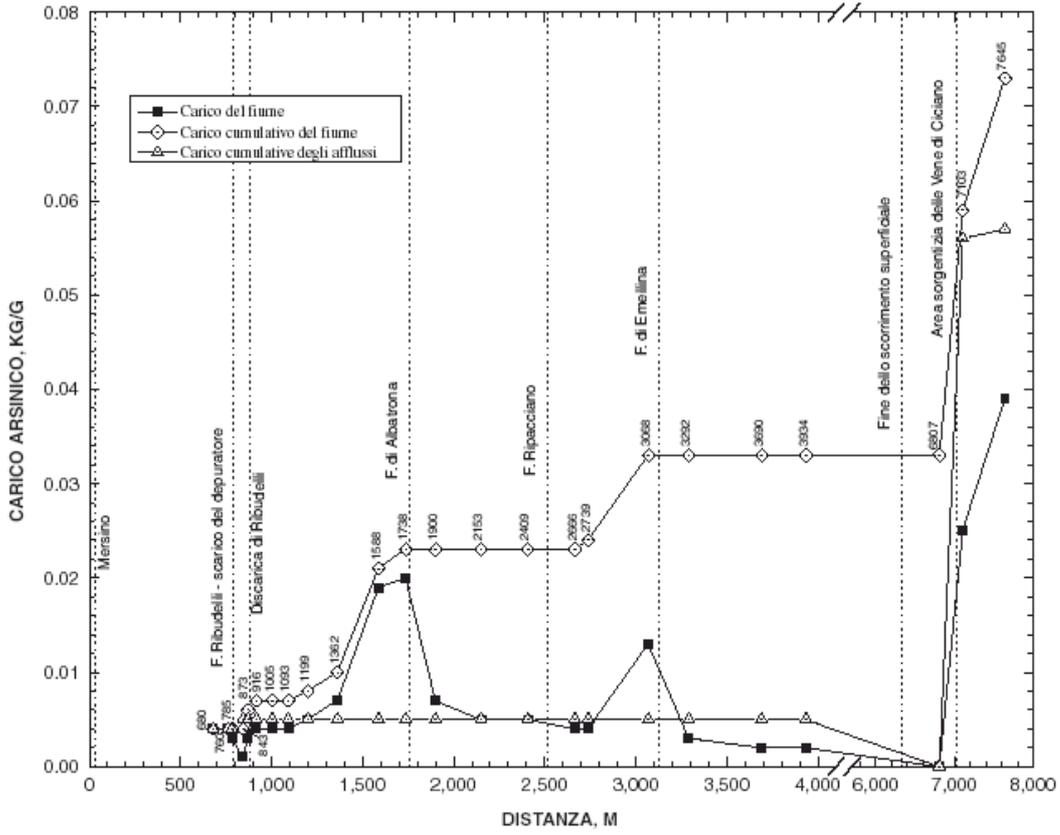


Fig. 26 - Profilo del carico dell'arsenico totale.

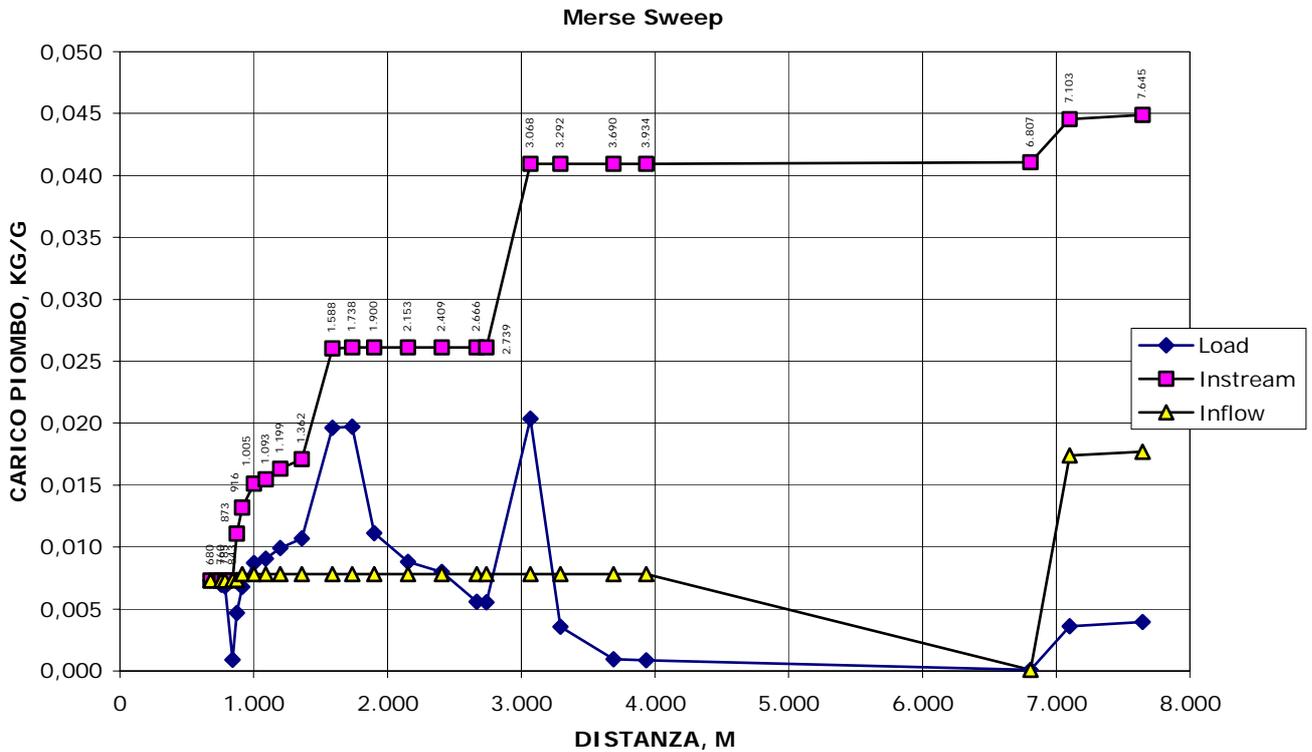


Fig. 27 - Profilo del carico del piombo totale.

Piena del fiume si ha invece un picco nel carico totale, legato al fatto che il materiale colloidale viene dilavato subito con l'incremento del deflusso, quindi vi è un'ondata iniziale con il picco di contaminazione, seguita dall'onda di piena vera e propria in cui la diluizione prende il sopravvento.

Il manganese (Fig.24) mostra un comportamento generale diverso: innanzitutto la zona di precipitazione a valle del f.Ribudelli è molto limitata; inoltre il grosso del carico, quasi il 50% deriva dalla zona delle roste, oltre ad un 27% che arriva da monte. Infine minore è il contributo delle sorgenti sconosciute.

Per quanto riguarda il carico dello zinco e dell'arsenico, si nota il contributo dell'area sorgentizia di Ciciano per circa 1/3 per lo zinco ed in misura superiore per l'arsenico. Va detto tuttavia che nel tratto indagato non vi sono sorgenti (discariche minerarie) particolarmente importanti di questi metalli (dal momento che la venuta da Campiano è attualmente soggetta a depurazione) e quindi le basse concentrazioni di Zn ed As presenti nelle venute delle Vene di Ciciano divengono significative e sbilanciano il profilo del carico del fiume limitato a questo tratto.

Per completare il quadro dei metalli più importanti si aggiunge anche il profilo del carico del piombo, simile a quanto visto in precedenza per ferro e rame.

Appendice 1 - Punti di campionamento

	Punti	Dist.	Progressiva	Tip. (1)	Descrizione
WP	A	0	0	S	Merse a monte confluenza f.Mersino
WP	B	30	30	LBI	Confluenza f. Mersino
WP	1	650	680	S	T0 Punto a monte dell'immissione
WP	2	5	685	S	Merse nel punto d'immissione del tracciante
WP	8	75	760	S	Merse a valle immissione
WP	10	19	779	LBI	Confluenza f. del Pelagone
WP	11	6	785	S	Merse a valle f.Pelagone
WP	12	5	791	RBI	Confluenza f.Ribudelli
WP	17	53	843	S	Merse a valle f.Ribudelli
WP	20	30	873	S	T1 Merse monte drenaggio acido dalla discarica di Ribudelli
WP	21	3	876	LBI	afflusso di drenaggio acido dalla discarica di Ribudelli
WP	25	39	916	S	Merse valle drenaggio acido dalla discarica di Ribudelli
WP	33	89	1,005	S	Merse valle afflussi drenaggi acidi dalla discarica di Ribudelli
WP	40	88	1,093	S	Merse valle afflussi drenaggi acidi dalla discarica di Ribudelli
WP	46	106	1,199	S	Merse
WP	54	163	1,362	S	Merse
WP	64	226	1,588	S	Merse con alveo in rocca
WP	71	166	1,754	RBI	Confluenza f.di Albatrona
WP	76	146	1,900	S	Merse valle f.di Albatrona
WP	80	117	2,017	LBI	Confluenza f. Cannello Nero, acqua stagnante
WP	85	138	2,155	S	Merse
WP	98	254	2,409	S	T2 Merse monte f.Ripacciano
WP	103	106	2,515	LBI	Confluenza f.Ripacciano
WP	109	151	2,666	S	Merse valle f.Ripacciano
WP	110	14	2,680	RBI	Confluenza f.Nestino
WP	113	35	2,715	RBI	Piccoli afflussi lungo muro di sostegno sede stradale
WP	115	25	2,739	S	Merse valle afflussi
WP	125	329	3,068	S	Merse monte ponte SS con idrometrografo
WP	129	62	3,130	RBI	Alveo f.Ermellina
WP	134	162	3,292	S	T3 Merse valle ponte e confluenza f.Ermellina
WP	141	398	3,690	S	Merse valle diversione in due canali
WP	149	244	3,934	S	Merse valle da un afflusso non visibile
WP	161	281	4,215	S	T4 Merse monte di un guado
WP	172	304	4,519	S	Merse in piccola cascata su di una curva
WP	185	309	4,828	S	Merse dopo un lungo tratto quasi stagnante
WP	196	256	5,084	S	Merse valle di un guado
WP	203	242	5,326	S	Merse
WP	209	321	5,647	S	Merse
WP	216	262	5,909	S	Merse
WP	231			S	Merse termina praticamente qui, forse 1 l/s residui
WP	237	561	6,470	S	Merse
WP	248	337	6,807	S	Merse, argilla sulla spona destra, flusso aumentato 4 l/s
WP	253	95	6,902	LBI	Prima sorgente
WP	254	16	6,917	LBI	Probabile scarico pozzo approvvigionamento di Chiusdino
WP	258	83	7,000	LBI	Afflusso canalizzato da captazione abbandonata
WP	262	18	7,018	RBI	Afflusso da sorgente
WP	263	85	7,103	S	Merse a valle sorgenti principali
WP	268	138	7,241	LBI	Afflusso da sorgente
WP	281	405	7,645	S	Merse monte guado di Luriano
(1) S=fiume		LBI=affluente di sinistra		RBI=affluente di destra	