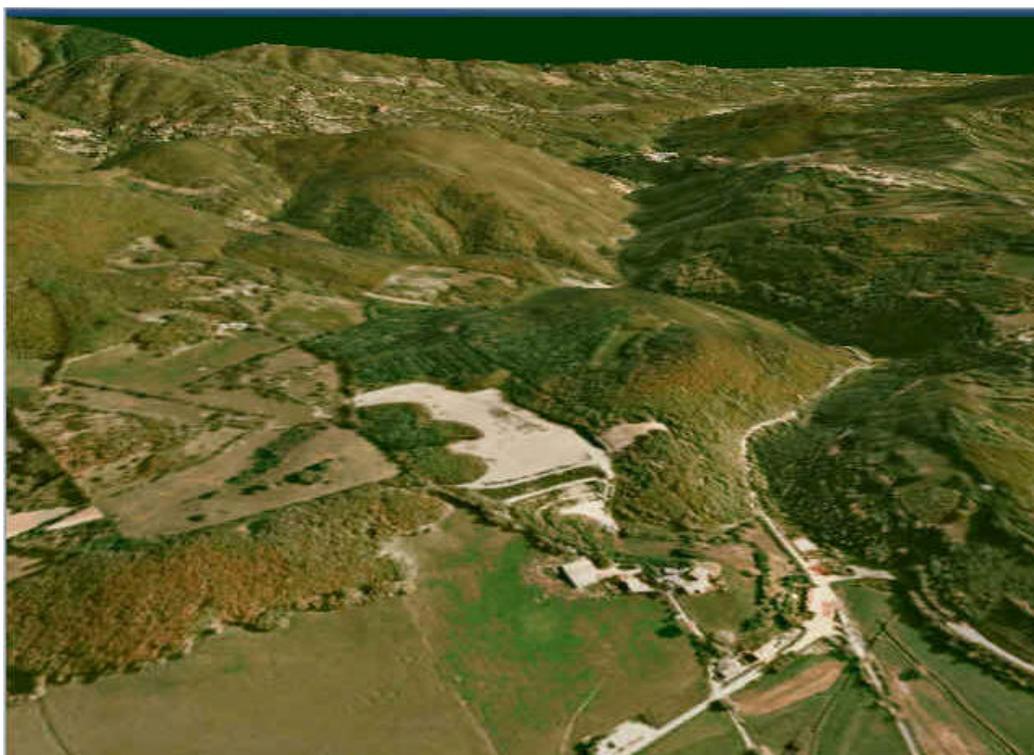


ARPAT - DIPARTIMENTO DI GROSSETO

MONITORAGGIO AMBIENTALE
DEL SISTEMA MERSE – CAMPIANO



RELAZIONE FINALE
SULLA BASE DEI DATI RELATIVI ALL'ANNO 2006

Anno 2006



PREMESSA

Con nota n. 121215/124/33 del 12 ottobre 2005 il Commissario straordinario del Merse chiedeva al Dipartimento ARPAT di Grosseto il mantenimento, per il 2006, del piano di monitoraggio del sistema Merse-Campiano, comprese le gallerie di drenaggio dell'intero sistema minerario delle colline metallifere. L'Agenzia ha garantito il monitoraggio limitatamente al primo semestre e ha trasmesso relazione riepilogativa con nota n. 5073 del 23 ottobre 2006; nel secondo semestre il monitoraggio è stato eseguito dalla soc. Biochemie, con sede a Firenze.

Gli obiettivi generali del monitoraggio sono gli stessi perseguiti nel corso delle attività svolte nel primo semestre, ovvero:

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

Entro il primo semestre 2007 la soc. Biochemie completato l'invio ad ARPAT dei dati relativi alle attività di monitoraggio del sistema Merse-Campiano, a questo punto è stato ritenuto opportuno, da parte dell'Agenzia, fornire un quadro di sintesi su scala annuale mediante un'elaborazione unitaria dei risultati ottenuti.

L'area di esecuzione delle indagini è ubicata nella zona mineraria di Boccheggiano e ricade interamente nel bacino idrografico del Fiume Merse, nei comuni di Chiusdino (SI), Montieri (GR), e Massa Marittima (GR).

MATERIALI E METODI

Le campagne di misura

Il monitoraggio 2006 è stato effettuato nei primi 6 mesi da ARPAT e dal luglio 2006 dalla società BioChemie Lab, alla quale sono passate le consegne ed il materiale, proprietà della Regione, come da verbale di consegna (allegato F1) del 19/07/2006

Nell'anno 2006 sono state eseguite, complessivamente, 12 campagne di campionamento delle acque in corrispondenza delle seguenti stazioni di controllo: pozzo Serpieri superiore ed inferiore, uscita della miniera di Campiano (denominata uscita Ribudelli), uscita dell'impianto di depurazione, fosso Ribudelli a monte dello scarico del depuratore; detti campionamenti sono stati effettuati nelle seguenti date 1 febbraio, 23 febbraio, 15 marzo, 28 aprile, 30 maggio e 14 giugno da parte di ARPAT; 19 luglio, 4 ottobre, 25 ottobre, 22 novembre, 28 dicembre e 31 gennaio 2007 da parte di Biochemie.

Con cadenza mensile è stato effettuato il campionamento delle acque del fiume Merse; sono stati effettuati 12 campionamenti delle acque superficiali, nei cinque punti stabiliti, in data: 31 gennaio, 27 febbraio, 15 marzo, 20 aprile, 30 maggio e 14 giugno da parte di ARPAT; 19 luglio, 22 agosto, 4 ottobre, 25 ottobre, 22 novembre, 28 dicembre e 31 gennaio 2007 da parte di Biochemie. Nel primo punto (M3), al Gabellino, non è stato possibile campionare nel periodo primavera-estate poiché il fiume è risultato completamente in secca; in questo punto sono stati fatti, complessivamente 5 campionamenti, in data: 31 gennaio, 27 febbraio e 15 marzo da ARPAT; 25 ottobre e 22 novembre da Biochemie.

La determinazione dell'Indice IBE è stata effettuata nei mesi di marzo e giugno a cura di ARPAT e nel mese di ottobre e dicembre a cura di Biochemie.

I 9 punti di monitoraggio dell'area vasta sono stati campionati 4 volte: in data 31 marzo e 13 giugno da parte di ARPAT; il 4 ottobre ed il 28 dicembre da parte di Biochemie. Il 13 giugno la sorgente La Fontina (LFO) è risultata in secca.

Anche il campionamento delle acque in uscita dalle 3 gallerie di drenaggio delle miniere di Boccheggiano, Niccioleta e Fenice-Accesa sono stati effettuati 4 volte nel corso dell'anno: il 4 aprile ed il 17 luglio da parte di ARPAT; il 22 novembre ed il 31 gennaio 2007 da parte di Biochemie.

Il campionamento dei sedimenti (LMI) dall'alveo del fiume Merse, a valle della confluenza del fosso Ribudelli, è stato fatto 2 volte: l'11 luglio da parte di ARPAT ed il 25 ottobre da parte di Biochemie.

In data 14/09/2006 si è svolta una riunione tra tecnici ARPAT e Biochemie lab al fine di garantire uniformità di metodologie e risultati nel passaggio di attività (allegato F2).

Protocolli di analisi

Le analisi da effettuare sono state suddivise nei seguenti protocolli:

Protocollo A – Matrice acqua: campionamento e determinazione su ogni campione dei seguenti parametri: pH, Conducibilità, Cloruri, Solfati, Arsenico, Alluminio, Bario, Boro, Cadmio, Cobalto, Cromo totale, Ferro, Manganese, Nichel, Piombo, Rame, Vanadio, Zinco. Con aggiunta, nel secondo semestre, dei seguenti parametri: Fluoruri, Sodio, Potassio, Magnesio, Calcio, Mercurio, Selenio.

Protocollo B – Matrice acqua: campionamento e determinazione su ogni campione dei seguenti parametri macrodescrittori: Ossigeno disciolto, BOD5, COD, Fosforo totale, Azoto totale, Azoto ammoniacale, Azoto nitrico, Escherichia coli. Con aggiunta, nel secondo semestre, dei seguenti parametri: Fluoruri, Sodio, Potassio, Magnesio, Calcio, Mercurio, Selenio.

Protocollo C – Matrice sedimenti Fiume Merse: campionamento e determinazione dei seguenti parametri: Arsenico, Alluminio, Bario, Boro, Cadmio, Cobalto, Cromo totale, Ferro, Manganese, Nichel, Piombo, Rame, Vanadio, Zinco.

Protocollo D – Matrice acqua: campionamento ed effettuazione su ogni campione del test di tossicità acuta.

Descrizione dei punti di controllo

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

Descrizione dettagliata delle stazioni di controllo del fiume Merse

Il fiume Merse ha un'asta fluviale lunga 71,7 Km, con un bacino idrografico di 705,8 Km², è affluente di destra del fiume Ombrone; il suo tratto iniziale di circa 15,5 chilometri, con un bacino idrografico di 53,1 Km², che si estende dalle sorgenti, ubicate a est del centro abitato di Prata, fino al ponte presso la località Molino delle Pile (bivio tra la ex ss 441 e la strada per Luriano), percorre l'area mineraria Merse-Campiano. Questo segmento fluviale è stato oggetto di monitoraggio mensile per la valutazione dello Stato di Qualità Ambientale secondo i criteri riportati nell'allegato 1 del D.Lgs. 152/99 e succ. mod. Il monitoraggio è stato svolto nel periodo gennaio-giugno 2006.

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

1. Stazione M3 – Merse Gabellino

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

2. Stazione M1 – Merse a monte del fosso Ribudelli

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

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

Il tratto comprende inoltre discariche minerarie, derivanti dall'attività svolta nella “miniera delle Merse”, che interessano direttamente l'alveo del fiume (vedere punto F, Allegato B, scheda 2).

3. Stazione M2 – merse a valle del fosso Ribudelli

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

4. Stazione M4 – Ponte ex strada statale 441

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

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

La stazione dista 4300 m dalla precedente (vedere Allegato B – scheda 5). Il tratto non risulta interessato da apporti provenienti da siti minerari conosciuti, comprende numerosi affluenti (tra i quali il principale, sulla destra idrografica, è il torrente Cona); a circa 1 chilometro a monte della stazione è da segnalare la presenza delle “Vene di Ciciano”, una serie di sorgenti che rappresentano un notevole contributo alla portata del fiume.

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

Classificazione per l’anno 2006 effettuata da ARPAT-Dipartimento di Siena secondo la DGRT n. 225/2003.

Punto	LIM classe	LIM punteggio	IBE classe	IBE punteggio	SECA
MAS-040	II	320	II	8,4	2
MAS-041	II	280	II/I	9,5	2

Punti di controllo, frequenza di campionamento e protocolli da applicare

Con cadenza mensile è stato applicato il Protocollo A sui seguenti n.10 punti di campionamento:

- Pozzo Serpieri a –35 m dal p.c. (SER 1);
- Pozzo Serpieri a –70 m dal p.c. (SER 2);
- Uscita Galleria Ribudelli. Scarico tubazione all’ingresso della rampa (RIB);
- Uscita dell’impianto di trattamento (DEP);
- Merse al Gabellino (M3);
- Merse a monte della confluenza con il fosso Ribudelli (M1);
- Merse a valle della confluenza con il fosso Ribudelli (M2);
- Merse al ponte della SS.441 (M4);
- Merse allo scivolo sulla strada per il Molino delle Pile (M5);
- Fosso Ribudelli a monte dell’area mineraria di Campiano (R1).

Con cadenza mensile è stato applicato il Protocollo B sui seguenti n. 5 punti di campionamento:

- Merse al Gabellino (M3);
- Merse a monte della confluenza con il fosso Ribudelli (M1);
- Merse a valle della confluenza con il fosso Ribudelli (M2);
- Merse al ponte della SS.441 (M4);
- Merse allo scivolo sulla strada per il Molino delle Pile (M5);

Con cadenza occasionale è stato applicato il Protocollo D sul seguente punto di campionamento:

- Uscita Galleria Ribudelli. Scarico tubazione all’ingresso della rampa (RIB);

Con cadenza trimestrale è stato applicato il Protocollo A sui seguenti n. 12 punti di campionamento:

- sorgente Boccheggiano (BOC);
- sorgente Reticaggio (RET);
- sorgente Fonteverdi (FVE);
- sorgente Fonte asciutta (FAS);
- sorgente La Fontina (LFO);
- sorgente Fonte S. Niccolò (FDN);
- sorgente Le Vene (LVE);
- pozzo Sondaggio minerario (SMI);
- pozzo Gabellino (GAB);
- uscita galleria mineraria di drenaggio Boccheggiano (GB);
- uscita galleria mineraria di drenaggio Niccioleta (GN);

- uscita galleria mineraria di drenaggio Fenice-Accessa (GF).

Con cadenza semestrale è stato applicato il Protocollo C sui seguenti n.5 punti di campionamento:

- Merse al Gabellino (M3);
- Merse a monte della confluenza con il fosso Ribudelli (M1);
- Merse a valle della confluenza con il fosso Ribudelli (M2);
- Merse al ponte della SS.441 (M4);
- Merse allo scivolo sulla strada per il Molino delle Pile (M5);

Dettagli sulle procedure di campionamento e di analisi

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

Per tutto quello che non viene specificato nel presente capitolo circa le modalità di campionamento, è fatto riferimento alla Tab. 2, pag. 83 del Manuale APAT-IRSA CNR 29/03:

Campionamenti dei punti a frequenza mensile

Le procedure adottate per le fasi di campionamento, conservazione e preparazione dei campioni utilizzate da ARPAT sono state riportate nella relazione preliminare inviata con nota n. 5073 del 23 ottobre 2006.

Procedure analitiche

Le procedure analitiche utilizzate da ARPAT sono state riportate nella relazione preliminare inviata con nota n. 5073 del 23 ottobre 2006.

Procedure adottate per la gestione delle sonde multiparametriche del pozzo serpiere

Le procedure utilizzate da ARPAT sono state riportate nella relazione preliminare inviata con nota n. 5073 del 23 ottobre 2006.

Procedura adottata per il MAPPAGGIO BIOLOGICO (IBE)

Le procedure utilizzate da ARPAT sono state riportate nella relazione preliminare inviata con nota n. 5073 del 23 ottobre 2006.

RISULTATI

I risultati analitici delle campagne di prelievo delle acque del fiume Merse sono riportati nelle schede allegato B.

I risultati analitici delle campagne di prelievo svolte in corrispondenza dei punti: pozzo Serpieri superiore ed inferiore, uscita della miniera di Campiano (denominata uscita Ribudelli), uscita dell'impianto di depurazione, fosso Ribudelli a monte dello scarico del depuratore; sono riportati nelle schede allegato A, durante ogni campagna ed è stata eseguita anche la manutenzione e la taratura delle sonde.

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

I risultati analitici delle campagne di prelievo delle gallerie di drenaggio di Boccheggiano, di Niccioleta e di Fenice-Accessa sono riportati nelle schede allegato D.

I risultati analitici del campione di sedimenti (LMI) prelevato dall'alveo del fiume Merse, sono riportati nella scheda allegato E.

CONSIDERAZIONI

Obiettivo 1. Classificazione del primo tratto del fiume Merse ai sensi dell'Allegato 1 del D.Lgs. 152/99 e succ. mod. (con riferimento al DM 367/2003 "sostanze pericolose") per la verifica del rispetto degli obiettivi di bonifica

Sulla base dei risultati annuali la classificazione in base allo Stato Ecologico dei primi 15,5 Km del fiume Merse è riportata nella tabella seguente.

Tabella 1.a

denominazione stazione	numero	IBE	LIM	classe	stato ecologico	colore
Merse al Gabellino	(M3)	8	440	2	buono	verde
Merse a monte della confluenza con il fosso Ribudelli	(M1)	6	370	3	sufficiente	giallo
Merse a valle della confluenza con il fosso Ribudelli	(M2)	1,8	280	5	peissimo	rosso
Merse al ponte della SS.441	(M4)	3,5	370	4	scadente	arancio
Merse allo scivolo sulla strada per il Molino delle Pile	(M5)	6,5	430	3	sufficiente	giallo

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

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

Nell'allegato B-scheda 1 è riportata la rappresentazione cartografica della classificazione del primo tratto del Merse basata sullo Stato Ecologico; a tale proposito è opportuno ricordare che la classificazione di ciascuna stazione determina la classificazione del tratto immediatamente a monte.

Dall'esame della Tabella 1.a e del grafico 1.a, emerge che la classificazione in base allo stato ecologico dipende dall'IBE, perché rappresenta l'indice con il risultato peggiore rispetto al LIM.

Nel grafico 1.1.a è riportata la variazione (dal valore minimo al valore massimo) rilevata nel corso della determinazione del valore medio annuale dell'IBE. In particolare la stazione che ha presentato la maggiore variabilità è la stazione a monte del Ribudelli dove i valori dell'IBE risultano variare di 4 unità.

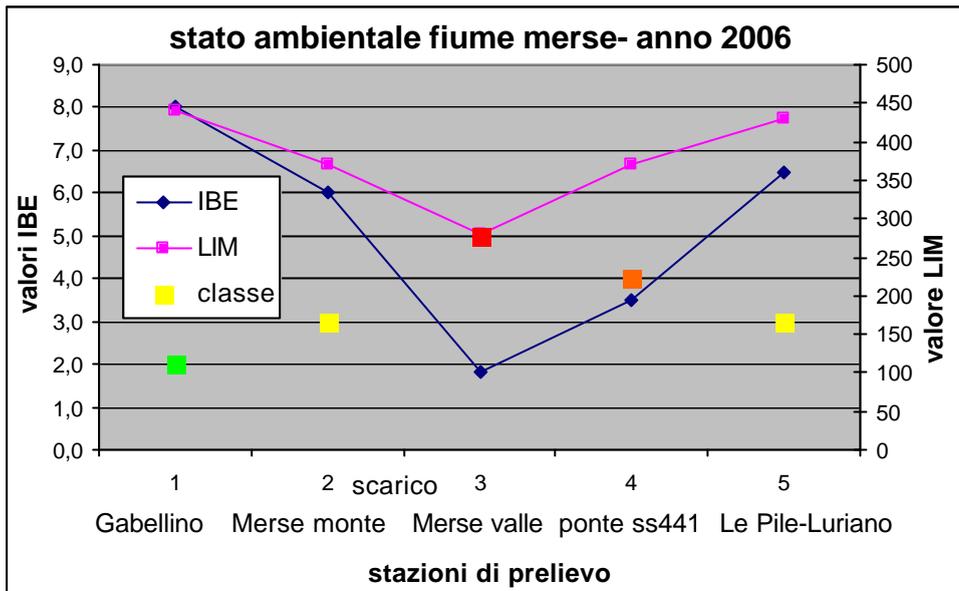


Grafico 1.a

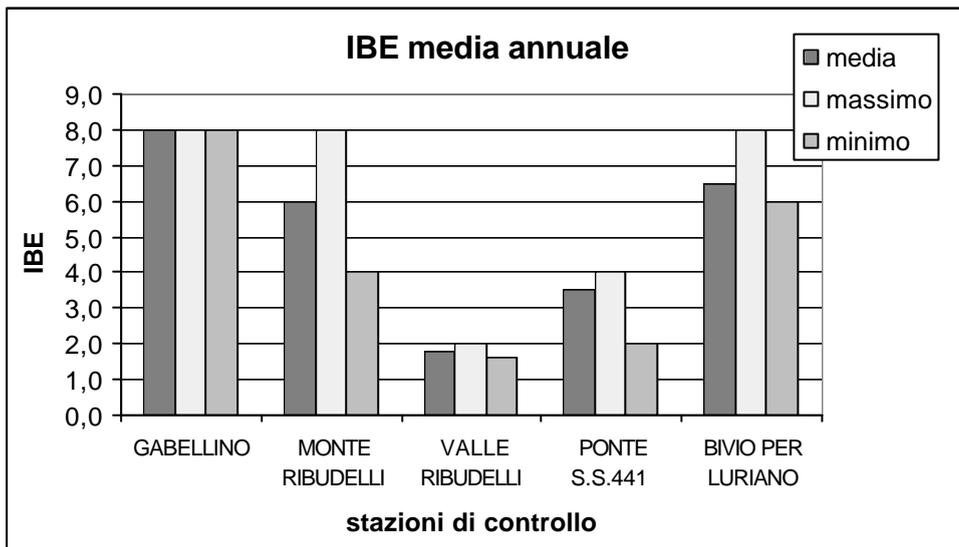


Grafico 1.1.a

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

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

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

Dal confronto con i valori limite del DM 367/03 emerge che le concentrazioni (esprese come 75° percentile) di nichel rilevate in corrispondenza delle stazioni a monte del Ribudelli (M1), a valle del Ribudelli (M2), al ponte ss 441 (M4) e allo scivolo strada Molino le Pile (M5) risultano fuori norma

(vedere valori in grassetto nella tabella 1.b). Allo stesso tempo le concentrazioni (esprese come 75° percentile) di piombo rilevate in corrispondenza delle stazioni di Gabellino (M3) e a valle del Ribudelli (M2), risultano fuori norma (vedere valori in grassetto nella tabella 1.b).

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

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

I risultati della classificazione per ciascun tratto esaminato del Merse, a conferma di quanto riportato nella relazione riepilogativa dei dati del primo semestre, inducono alle seguenti valutazioni.

Il primo tratto del Merse, lungo circa 4100 m dalle sorgenti alla stazione Gabellino (allegato B - scheda 1), presenta uno stato di Buona qualità, non risente del dilavamento delle aree minerarie; tenuto presente che si tratta del tratto iniziale del bacino idrografico, dove lo scorrimento superficiale nell'arco dell'anno è limitato ad alcuni mesi, difficilmente potrà essere raggiunto lo stato Ambientale "Ottimo".

Il secondo tratto, compreso tra la stazione Gabellino e quella a monte del fosso Ribudelli, lungo circa 4700 m (vedere allegato B scheda 2), presenta uno stato di qualità "Sufficiente" che rappresenta il risultato complessivo degli effetti negativi, esercitati da drenaggi provenienti da discariche minerarie da bonificare, e degli effetti benefici legati all'immissione di affluenti con acque di buona qualità.

Tabella 1.b

denominazione stazione	numero	elemento	As	Cd	Cr	Ni	Pb	Hg
		UdM	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
		Valore Limite DM 367/03 tab 1	5	1	4	3	2	0,05
		Valori Limite DLgs152/06-tab 1A all 1, parte 3°	10	1	50	20	10	1
Merse al Gabellino	(M3)	75°percentile	0,98	0,25	0,50	0,98	2,00	< 0,1
		media	0,75	0,17	0,66	0,82	1,23	nc
		DS	0,60	0,11	0,36	0,46	1,05	nc
		mediana	0,50	0,25	0,50	0,50	2,00	nc
		massimo	1,60	0,25	1,30	1,50	2,00	< 0,1
		minimo	0,05	0,05	0,50	0,50	0,05	< 0,1
Merse a monte della confluenza con il fosso Ribudelli	(M1)	75°percentile	1,34	0,25	1,54	5,63	1,88	< 0,1
		media	0,88	0,18	1,13	6,23	1,41	nc
		DS	0,67	0,21	0,91	4,42	1,44	nc
		mediana	0,60	0,05	0,50	4,85	1,20	nc
		massimo	2,20	0,70	3,10	19,00	5,20	< 0,1
		minimo	0,05	0,05	0,50	2,80	0,05	< 0,1
Merse a valle della confluenza con il fosso Ribudelli	(M2)	75°percentile	0,70	0,22	0,50	5,40	2,00	< 0,1
		media	0,58	0,14	0,73	5,74	1,25	nc
		DS	0,57	0,10	0,61	5,04	1,34	nc
		mediana	0,50	0,05	0,50	5,00	0,90	nc
		massimo	1,60	0,30	2,60	20,00	4,60	< 0,1
		minimo	0,05	0,05	0,50	0,50	0,05	< 0,1
Merse al ponte della SS.441	(M4)	75°percentile	0,70	0,08	0,90	4,50	0,88	< 0,1
		media	0,60	0,10	1,26	4,52	0,73	nc
		DS	0,52	0,09	1,63	4,84	0,82	nc
		mediana	0,50	0,05	0,50	3,40	0,50	nc

	massimo	1,80	0,25	6,20	19,00	2,20	< 0,1
	minimo	0,05	0,05	0,50	0,30	0,05	< 0,1
Merse allo scivolo sulla strada per il Molino delle Pile (M5)	75°percentile	1,80	0,15	0,50	6,00	0,91	< 0,1
	media	1,67	0,11	0,86	4,33	0,79	nc
	DS	1,47	0,09	0,91	4,18	0,98	nc
	mediana	1,30	0,05	0,50	3,80	0,30	nc
	massimo	5,70	0,25	3,60	15,00	2,90	< 0,1
	minimo	0,05	0,05	0,14	0,30	0,05	< 0,1

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

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

nc - non calcolabile; DS - Deviazione Standard

Tabella 1.c

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

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

Il terzo tratto (allegato B scheda 3), compreso tra la stazione a monte Ribudelli e quella a Valle, limitato a soli 120 m, è caratterizzato dallo stato di qualità "pessimo". Il tratto comprende lo scarico depurato della miniera di Campiano e la vecchia discarica mineraria definita "Le roste", che interessa direttamente l'alveo del fiume. Allo stato attuale non è possibile individuare, tra le due pressioni, quale influisca in maggior misura sullo stato di qualità di questo segmento fluviale.

Il quarto tratto (allegato B - scheda 4) si spinge verso valle per 2200 m, fino alla stazione "ponte ex ss 441", la qualità del fiume risulta "scadente"; le pressioni presenti nel tratto precedente continuano a determinare effetti negativi che sono, tuttavia, mitigati dall'ingresso di affluenti con acque di buona qualità.

Il quinto tratto, che si chiude in corrispondenza del guado sulla strada per il Molino delle Pile, dopo aver percorso circa 4300 m (allegato B - scheda 5), presenta un evidente miglioramento della qualità, raggiungendo la classificazione di "sufficiente". A tal fine esercitano un effetto positivo le immissioni degli affluenti minori e le sorgenti "vene di Ciciano". L'elevata concentrazione di solfati presente nelle "vene di Ciciano" non ha alcuna influenza negativa sullo stato di qualità del fiume.

Analisi dei sedimenti

nel corso del monitoraggio annuale, in accordo con il programma di lavoro, sono stati esaminati i sedimenti nella stazione di prelievo a valle dell'immissione del fosso Ribudelli. Le concentrazioni degli elementi pericolosi, rilevati nei sedimenti della stazione, sono state confrontate con il valore medio+Deviazione standard delle concentrazioni degli stessi elementi, rilevate nel corso della campagna di misura delle sostanze pericolose nella regione toscana, anno 2005. In questa campagna le misure delle sostanze pericolose sono state eseguite in 36 stazioni di prelievo ubicate nel

territorio della regione toscana e corrispondenti ai punti di campionamento acque superficiali individuati nel DGRT 225/2003.

Le concentrazioni di arsenico, cadmio e piombo, rilevate nella stazione a valle del fosso Ribudelli, risultano superiori ai valori medi +Deviazione standard regionali; le concentrazioni di cromo, mercurio e nichel risultano, invece, inferiori (allegato E – scheda 1).

Obiettivo 2. Controllo delle caratteristiche delle acque che fuoriescono dalla miniera di Campiano al fine di verificare l'efficacia del sistema di depurazione. Confronto con le caratteristiche chimiche del fiume Merse.

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

2.1. Qualità delle acque emergenti dalla miniera di Campiano

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

Tabella 2.a – Parametri fuori norma scarico miniera di Campiano non depurato (controlli 2006)

	pH	solfati	fluoruri	alluminio	cadmio	ferro	manganese	piombo	rame	zinco
UdM		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
numero dati	11	11	5	13	14	17	17	17	17	17
media	4,0	2973	7	75,20	0,04	577,55	20,26	0,46	1,74	23,74
DS	0,1	310	3	28,27	0,03	156,89	4,33	0,18	0,79	5,42
min	3,9	2541	3	33,54	0,01	396,90	14,30	0,28	0,84	14,94
max	4,1	3481	10	114,70	0,09	898,00	28,30	0,72	3,20	31,43
valore limite(1)	5,5-9,5	1000	6	0,00	0,02	2,00	2,00	0,20	0,10	0,50

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

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

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

Tabella 2.b - Parametri relativi allo scarico impianto di trattamento chimico-fisico delle acque emergenti dalla miniera di Campiano (controlli 2006)

	pH	solfati	fluoruri	alluminio	cadmio	ferro	manganese	piombo	rame	zinco
UdM		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
numero dati	13	13	5	9	13	14	15	11	15	15
media	8,0	2539	6	2,12	0,00038	1,36	0,21	0,00	0,04	0,06
DS	2,4	339	1	0,71	0,00052	0,97	0,14	0,00	0,03	0,05
min	0,4	1737	5	1,04	0,00005	0,01	0,05	0,00	0,00	0,00
max	9,2	2930	7	3,37	0,00130	3,53	0,60	0,01	0,08	0,15
valore limite(1)	5,5-9,5	1000	6	1,00	0,02	2,00	2,00	0,20	0,10	0,50

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

in **grassetto** i parametri fuori norma

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

Dall'esame dei controlli eseguiti nel corso del 2006 risulta che l'impianto di trattamento chimico-fisico riduce i solfati che fuoriescono dalla miniera in misura significativa, anche se insufficiente per garantire la conformità dello scarico alla norma.

Tabella 2.c - Confronto concentrazione solfati in uscita miniera e in uscita impianto trattamento

	solforati uscita miniera	solforati uscita depuratore
UdM	mg/l	mg/l
numero dati	12	13
media	2973	2539
DS	310	339

differenza significativa

test t student $p=0,002803$

Le concentrazioni dello ione solfato rilevate nelle stazioni di prelievo lungo il Merse, considerando la variabilità stagionale, secondo l'Analisi della Varianza (ANOVA) e il test di Kruskal-Wallis, presentano variazioni significative (vedere la scheda statistica allegata SOLFATI); in particolare sono stati rilevati incrementi in corrispondenza della stazione Merse a valle del Ribudelli (a causa dello scarico trattato della miniera di Campiano) ed in corrispondenza della stazione Molino le Pilebivio per Luriano (a causa dell'immissione delle sorgenti "Le vene di Ciciano"). Come deducibile dall'esame della scheda statistica SOLFATI non risulta alcuna correlazione significativa tra l'aumento della concentrazione dei solfati ed un effetto negativo sulle comunità biologiche del corso d'acqua (analisi retta di regressione solfati-IBE: $r=0,4908$, $p=0,05$, $n=5$).

Il pH rilevato nelle acque del Merse subisce, secondo l'Analisi della Varianza (ANOVA) e il test di Kruskal-Wallis, variazioni significative (vedere la scheda statistica allegata pH). In particolare è da rilevare un incremento in corrispondenza dello scarico delle acque del Ribudelli, legato agli elevati valori in uscita dell'impianto di trattamento, ed una riduzione di circa un'unità in corrispondenza dell'immissione delle sorgenti "Le Vene di Ciciano". Non risulta alcuna correlazione significativa tra l'andamento dei valori di pH ed un effetto negativo sulle comunità biologiche del corso d'acqua (analisi retta di regressione pH-IBE: $r=0,5963$, $p=0,05$, $n=5$).

2.4. Metalli pericolosi nelle acque del Merse ai sensi del D.Lgs. 152/06

Le concentrazioni dei metalli pericolosi in acqua sono risultate, in tutte le stazioni, inferiori ai Valori Limite riportati nel D.Lgs152/06-tab 1A all 1, parte 3°. Rappresenta un'eccezione il nichel che ha presentato, in un'unica occasione, un valore uguale al valore limite nella stazione a valle del Ribudelli. Le concentrazioni di metalli pericolosi rilevate presso le stazioni di controllo sono state elaborate statisticamente mediante Analisi della Varianza (ANOVA); a tal fine, nei casi in cui la concentrazione risultava inferiore al limite di rilevabilità, è stato utilizzato nel calcolo statistico un valore uguale alla metà del limite di rilevabilità. Le concentrazioni rilevate di metalli pericolosi sono state inoltre elaborate anche mediante il test statistico non parametrico di Kruskal-Wallis. I risultati delle elaborazioni statistiche sono riportati in allegato G.

Dall'esame della varianza e della statistica non parametrica risulta che la concentrazione di arsenico presso l'ultima stazione di controllo (bivio per Luriano) è significativamente superiore rispetto alle altre stazioni; allo stesso modo il nichel presenta un incremento in concentrazione a partire dalla stazione Merse a monte; le concentrazioni degli altri elementi pericolosi non differiscono in misura significativa lungo il segmento fluviale preso in esame (vedere allegato G).

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

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

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

Questo per monitorare le acque di drenaggio dei due livelli di gallerie, che presentano caratteristiche molto diverse tra loro: quella superiore (SER 1) risente delle piogge e varia notevolmente le sue caratteristiche durante l'anno, quella inferiore (SER 2), più acida, presenta caratteristiche più costanti nel tempo.

Le due sonde sono state posizionate rispettivamente: nell'ottobre 2004 la "SER 1" e nel novembre 2004 la "SER 2" e sono state programmate per effettuare una misura ogni ora dei seguenti dati: livello, temperatura, pH, conducibilità, potenziale redox, ossigeno disciolto.

ARPAT ha garantito la gestione delle sonde e l'elaborazione dati per il primo semestre come riportato nella relazione preliminare, i dati relativi al secondo semestre gestiti direttamente dalle strutture di consulenza al servizio del commissario.

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

4.1 Controllo delle caratteristiche delle sorgenti nell'area vasta

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

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

Dai risultati, riportati in tabella 4.a, risulta che la qualità di queste acque è generalmente buona; come riferimento sono stati considerati i limiti, per i parametri rilevati, della tabella in allegato 1, parti B e C del DLgs. 31/2001.

In ciascun punto sono state eseguite 6 misure nell'arco di un anno e mezzo, con cadenza trimestrale, ad eccezione della sorgente "Fonte di Niccolò" (FDN), inserita successivamente (allegato C – scheda 6), dove sono stati fatti 4 campioni. I risultati analitici completi sono riportati nelle schede relative a ciascun punto in allegato "C"; di seguito riportiamo le tabelle con i dati statistici (minimo, massimo, media, mediana, deviazione standard, 25° e 75° percentile) relativi ai parametri rilevati:

Nelle tabelle seguenti i punti monitorati sono indicati con le seguenti sigle:

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

pH		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite min - max DLgs. 31/2001	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
	Max	7,54	8,19	7,37	7,60	7,88	6,10	6,25	7,69	6,90	
	Media	7,24	7,29	7,04	7,10	7,40	5,92	6,03	7,34	6,74	
	Mediana	7,25	7,10	7,00	7,00	7,30	5,91	6,00	7,43	6,72	
	Min	7,00	6,80	6,80	6,70	6,90	5,70	5,80	6,80	6,50	
	SD	0,19	0,51	0,21	0,33	0,44	0,15	0,14	0,38	0,15	
	25° perc	7,13	7,03	6,90	6,93	7,10	5,90	5,97	7,22	6,70	
	75° perc	7,32	7,45	7,16	7,30	7,83	5,99	6,10	7,55	6,86	

Conducibilità µS/cm		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500
	Max	538,00	572,00	662,00	652,00	667,00	984,00	2500,00	727,00	1796,00	
	Media	516,50	550,50	631,50	618,50	621,00	838,60	2327,00	705,75	1693,17	
	Mediana	517,00	551,50	637,00	621,50	635,00	845,00	2310,00	701,50	1750,50	
	Min	493,00	524,00	574,00	577,00	561,00	605,00	2223,00	693,00	1350,00	
	SD	14,50	17,05	30,79	28,64	39,88	153,35	88,15	15,65	170,46	
	25° perc	514,00	542,50	629,25	600,75	606,00	793,00	2284,00	694,50	1727,00	
	75° perc	520,00	561,25	648,50	639,25	636,00	966,00	2344,00	712,75	1782,25	

Cloruri mg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	Max	18,00	17,00	16,00	21,00	24,00	19,00	37,00	18,00	29,00	
	Media	15,55	16,13	13,97	19,78	19,68	16,60	23,29	16,65	17,15	
	Mediana	15,50	16,00	14,40	20,00	18,50	17,00	22,00	16,80	16,50	
	Min	14,10	15,00	12,00	18,00	17,90	12,50	15,00	15,00	10,30	
	SD	1,46	0,77	1,64	1,11	2,56	2,48	6,87	1,33	6,85	
	25° perc	14,40	15,85	12,53	19,25	18,00	16,50	20,50	15,90	12,20	
	75° perc	16,00	16,75	14,93	20,53	20,00	18,00	24,00	17,55	19,00	

Solfati mg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	Max	16,00	21,00	39,00	47,00	31,00	16,00	194,80	25,00	994,80	
	Media	12,13	18,72	31,12	37,30	24,70	4,24	183,26	22,83	849,73	
	Mediana	12,00	19,50	29,75	36,00	24,00	1,90	182,00	22,30	845,50	
	Min	9,40	16,10	25,20	28,80	18,90	0,50	175,00	21,70	709,60	
	SD	2,29	2,09	5,08	6,40	4,33	6,62	8,15	1,50	95,57	
	25° perc	10,80	16,90	28,13	34,25	24,00	0,50	177,00	21,93	813,25	
	75° perc	12,75	20,00	34,00	40,75	25,60	2,30	188,50	23,20	886,75	

Alluminio µg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	Max	9,80	11,00	11,00	73,00	45,00	8,60	10610,00	21,00	170,00	
	Media	4,49	3,71	4,17	21,28	13,54	3,91	2165,28	10,06	36,23	
	Mediana	3,50	2,20	3,50	5,00	4,90	3,50	40,00	9,60	8,30	
	Min	0,05	0,05	0,05	2,00	1,60	0,05	1,20	0,05	4,10	
	SD	3,90	4,26	4,37	30,14	18,00	3,52	4721,27	10,49	65,81	
	25° perc	2,10	1,80	0,90	3,40	4,20	2,64	2,20	1,66	6,18	
	75° perc	7,00	3,50	5,40	23,00	12,00	4,78	173,00	18,00	18,00	

Arsenico µg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Max	1,30	1,20	0,50	2,70	1,00	438,80	1,30	0,50	3,70	
	Media	0,48	0,49	0,38	0,76	0,47	274,34	0,51	0,38	1,55	
	Mediana	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	342,00	0,50	0,40	1,25	
	Min	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,50	0,05	0,20	0,60	
	SD	0,46	0,40	0,20	0,97	0,35	168,51	0,39	0,15	1,09	
	25° perc	0,16	0,28	0,28	0,35	0,30	240,00	0,35	0,28	1,20	
	75° perc	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	350,40	0,50	0,50	1,30	

Bario µg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Max	4,70	12,00	37,20	69,00	31,00	1416,00	175,00	83,90	18,00	
	Media	2,59	5,78	31,90	51,53	28,68	1344,25	171,93	77,48	15,54	
	Mediana	2,80	5,00	31,20	47,10	28,35	1354,50	173,50	77,50	14,60	
	Min	0,05	1,10	28,00	42,90	27,00	1252,00	165,70	71,00	13,00	
	SD	1,91	4,54	3,96	11,92	1,76	68,14	4,38	5,99	2,32	
	25° perc	2,11	3,95	29,50	44,63	27,53	1324,75	170,43	73,25	14,10	
	75° perc	3,28	6,83	33,60	54,00	29,50	1374,00	175,00	81,73	18,00	

Boro µg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	Max	25,60	29,10	31,50	152,40	32,40	451,00	198,10	52,30	270,50	
	Media	20,74	22,50	18,96	42,94	19,94	157,43	97,46	40,90	229,62	
	Mediana	21,00	22,00	16,00	17,00	18,00	81,75	98,20	39,15	223,60	
	Min	16,10	17,40	15,00	10,30	14,30	15,20	43,00	33,00	182,00	
	SD	3,53	4,42	7,05	61,29	7,13	200,72	62,34	8,16	34,61	
	25° perc	19,00	20,00	15,30	15,00	17,00	36,05	48,00	36,98	212,50	
	75° perc	22,00	24,00	17,00	20,00	18,00	203,13	100,00	43,08	257,80	

Cadmio µg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Max	1,00	2,20	2,10	0,25	0,84	4,80	0,25	0,25	0,30	
	Media	0,28	0,52	0,50	0,13	0,25	1,29	0,17	0,15	0,19	
	Mediana	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,25	0,15	0,25	
	Min	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
	SD	0,41	0,94	0,90	0,11	0,34	2,34	0,11	0,12	0,11	
	25° perc	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	
	75° perc	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	1,39	0,25	0,25	0,25	

Cobalto µg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Max	1,00	0,87	0,73	0,93	0,72	37,00	2,50	0,88	1,10	
	Media	0,41	0,39	0,36	0,44	0,37	29,95	1,13	0,48	0,64	
	Mediana	0,20	0,20	0,30	0,30	0,30	29,40	1,10	0,49	0,67	
	Min	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	24,00	0,05	0,05	0,05	
	SD	0,44	0,40	0,33	0,43	0,34	5,43	0,97	0,37	0,39	
	25° perc	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	27,15	0,40	0,24	0,43	
	75° perc	0,75	0,76	0,69	0,86	0,72	32,20	1,60	0,73	0,90	

Cromo tot. µg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	Max	0,85	0,50	1,00	3,70	1,10	1,40	6,00	4,30	1,60	
	Media	0,56	0,50	0,67	1,28	0,62	0,68	1,29	2,03	0,87	
	Mediana	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	1,65	0,75	
	Min	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	
	SD	0,14	0,00	0,26	1,33	0,27	0,40	2,08	1,86	0,45	
	25° perc	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	
	75° perc	0,50	0,50	0,88	1,63	0,50	0,50	0,50	3,18	1,08	

Ferro µg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	Max	2295,00	623,60	66,00	2379,00	181,80	272300,00	940,10	161,20	97,00	
	Media	408,32	131,38	21,05	468,08	70,26	172026,00	710,64	74,63	44,47	
	Mediana	30,50	38,50	11,50	92,00	30,00	167600,00	659,00	67,50	34,00	
	Min	6,00	0,50	2,90	12,90	3,50	12430,00	509,00	2,30	12,30	
	SD	924,56	243,21	23,17	938,14	78,74	102671,89	159,50	69,41	33,25	
	25° perc	18,43	8,40	9,80	51,00	12,00	156000,00	602,50	29,83	20,50	
	75° perc	62,75	76,25	21,75	169,45	124,00	251800,00	830,70	112,30	63,63	

Manganese µg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	Max	2,30	7,00	3,20	36,00	2,90	2125,00	514,00	11,00	56,00	
	Media	1,35	2,45	1,53	8,58	1,24	1710,20	317,03	4,73	12,97	
	Mediana	1,25	1,15	1,25	2,90	0,90	1639,00	278,00	3,70	3,40	
	Min	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	1291,00	255,00	0,50	0,50	
	SD	0,82	2,66	1,10	13,79	1,00	365,96	92,41	5,16	21,68	
	25° perc	0,63	0,65	0,68	0,78	0,50	1448,00	263,50	0,50	0,88	
	75° perc	2,10	3,60	2,20	7,58	1,40	2048,00	322,60	7,93	11,70	

Nichel µg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Max	2,70	1,90	2,00	3,10	2,40	13,00	11,00	4,30	9,00	
	Media	1,03	0,77	1,00	1,35	1,34	9,24	3,39	2,68	4,22	
	Mediana	0,50	0,50	0,85	0,95	1,40	9,40	2,10	2,95	3,95	
	Min	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	3,90	0,50	0,50	0,50	
	SD	0,91	0,56	0,61	1,08	0,84	3,83	3,91	1,88	4,11	
	25° perc	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	7,20	0,50	1,40	0,50	
	75° perc	1,25	0,65	1,28	1,93	1,90	12,70	4,55	4,23	7,40	

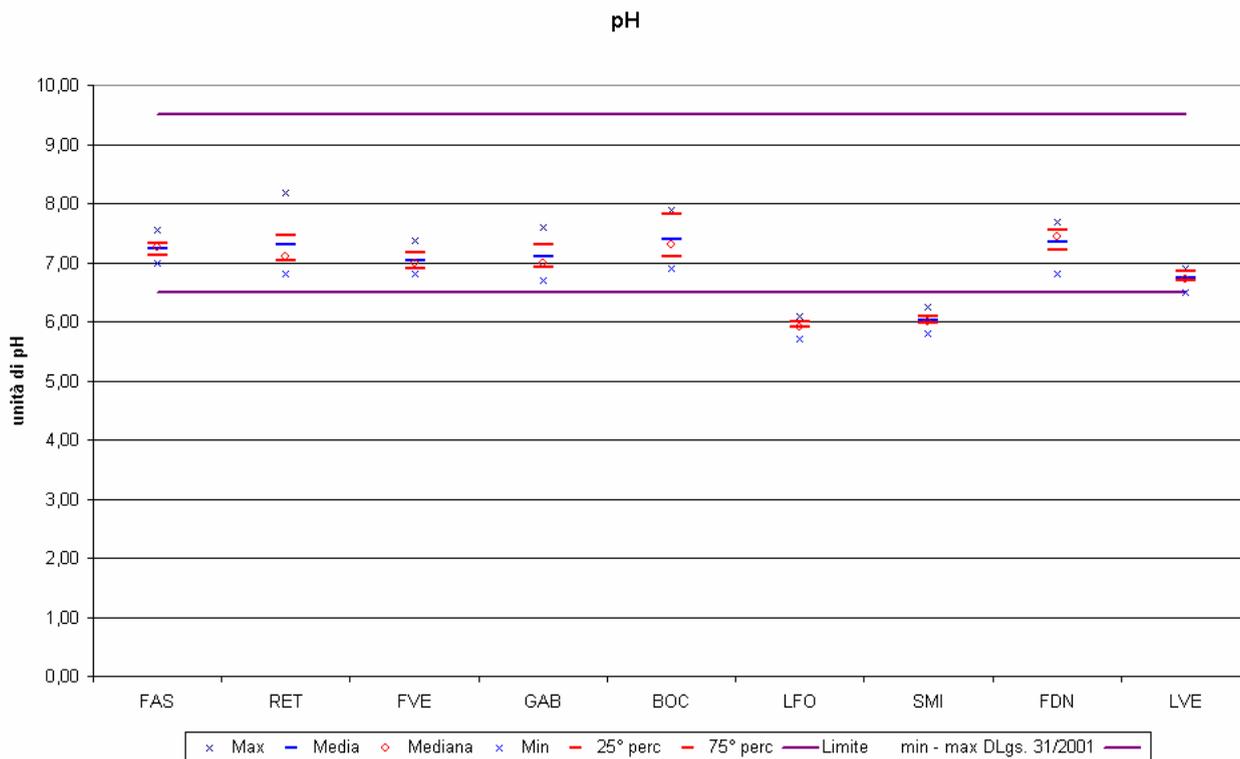
Piombo µg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Max	2,00	4,50	2,00	2,00	2,00	7,10	23,00	7,90	24,00	
	Media	1,12	1,58	1,32	1,38	1,45	2,24	4,44	2,50	5,02	
	Mediana	1,30	1,45	1,90	1,90	1,80	2,00	2,00	1,03	2,00	
	Min	0,05	0,05	0,05	0,10	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
	SD	0,99	1,67	0,98	0,89	0,82	2,89	8,23	3,72	9,35	
	25° perc	0,19	0,26	0,49	0,75	1,40	0,05	1,03	0,05	0,54	
	75° perc	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	3,48	2,00	

Rame µg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	Max	2,50	4,60	3,10	14,00	7,60	0,80	25,00	3,80	78,10	
	Media	1,29	1,79	1,14	3,99	3,14	0,47	5,58	1,94	20,55	
	Mediana	1,30	1,40	0,75	2,20	1,80	0,50	1,70	1,95	3,45	
	Min	0,05	0,05	0,05	0,05	0,40	0,05	0,05	0,05	0,50	
	SD	1,09	1,71	1,19	5,05	3,21	0,27	8,99	1,68	31,29	
	25° perc	0,43	0,58	0,28	1,75	0,50	0,50	0,40	0,84	1,80	
	75° perc	2,18	2,60	1,75	3,48	5,40	0,50	5,75	3,05	28,28	

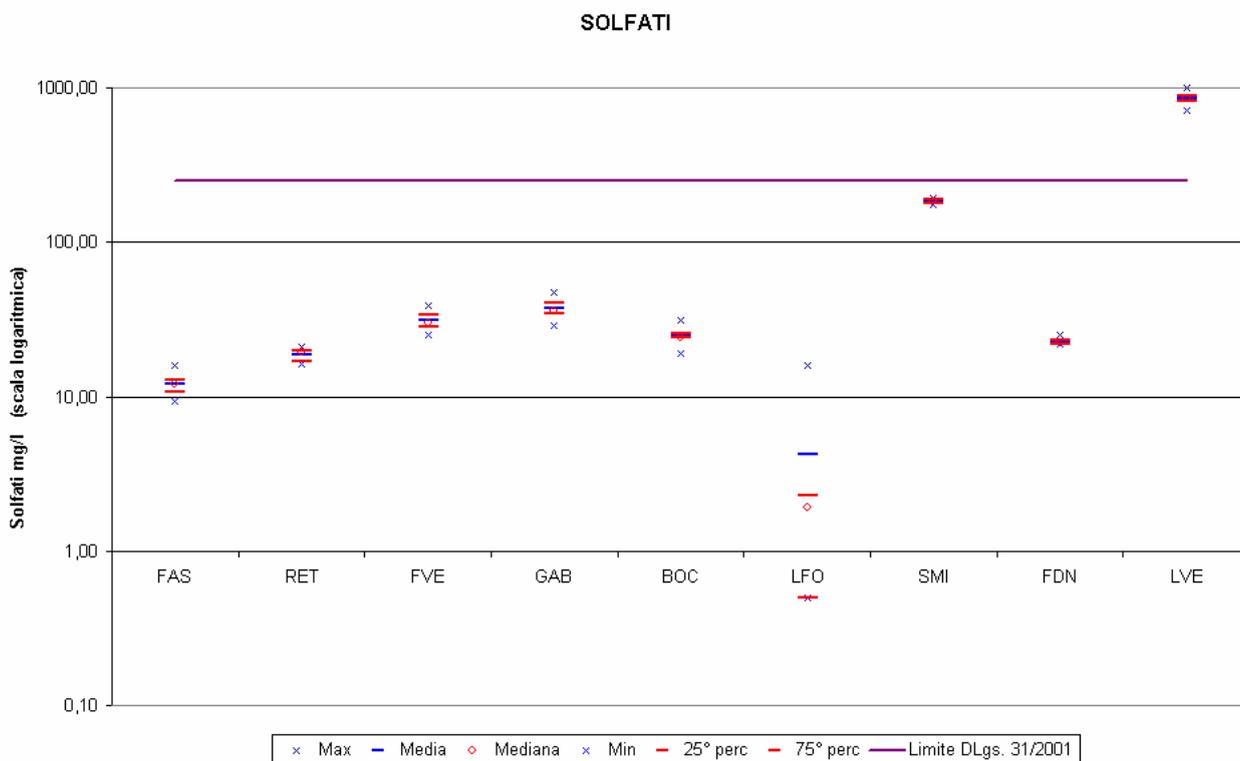
Vanadio µg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	Max	1,40	2,30	1,90	1,40	2,30	8,00	11,00	0,30	3,00	
	Media	0,53	0,57	0,56	0,49	0,64	2,40	3,09	0,21	2,09	
	Mediana	0,30	0,20	0,30	0,33	0,30	0,78	1,30	0,25	2,55	
	Min	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,30	0,05	0,25	
	SD	0,58	0,97	0,76	0,53	0,93	3,77	4,47	0,11	1,10	
	25° perc	0,05	0,05	0,25	0,25	0,25	0,20	0,83	0,20	1,55	
	75° perc	0,84	0,25	0,30	0,40	0,30	2,98	2,00	0,26	2,88	

Zinco µg/l		FAS	RET	FVE	GAB	BOC	LFO	SMI	FDN	LVE	
	Limite DLgs. 31/2001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Max	77,00	102,60	94,00	83,00	86,00	103,00	684,00	37,00	180,00	
	Media	21,00	43,03	44,30	41,60	29,46	70,86	124,60	16,78	87,87	
	Mediana	12,50	44,00	40,00	37,00	17,10	83,00	32,00	14,10	73,45	
	Min	1,00	2,60	19,90	16,40	2,20	29,60	2,70	1,90	16,30	
	SD	28,59	35,26	27,25	24,74	32,73	35,89	248,28	17,15	68,60	
	25° perc	3,50	19,50	24,93	24,15	16,00	35,70	13,75	2,88	33,00	
	75° perc	20,00	51,25	49,00	51,50	26,00	103,00	63,00	28,00	141,73	

Per i parametri, per i quali almeno un punto presenta valori superiori ai limiti del DLgs. 31/2001 abbiamo inserito, di seguito, una rappresentazione grafica che spiega meglio le anomalie rilevate:

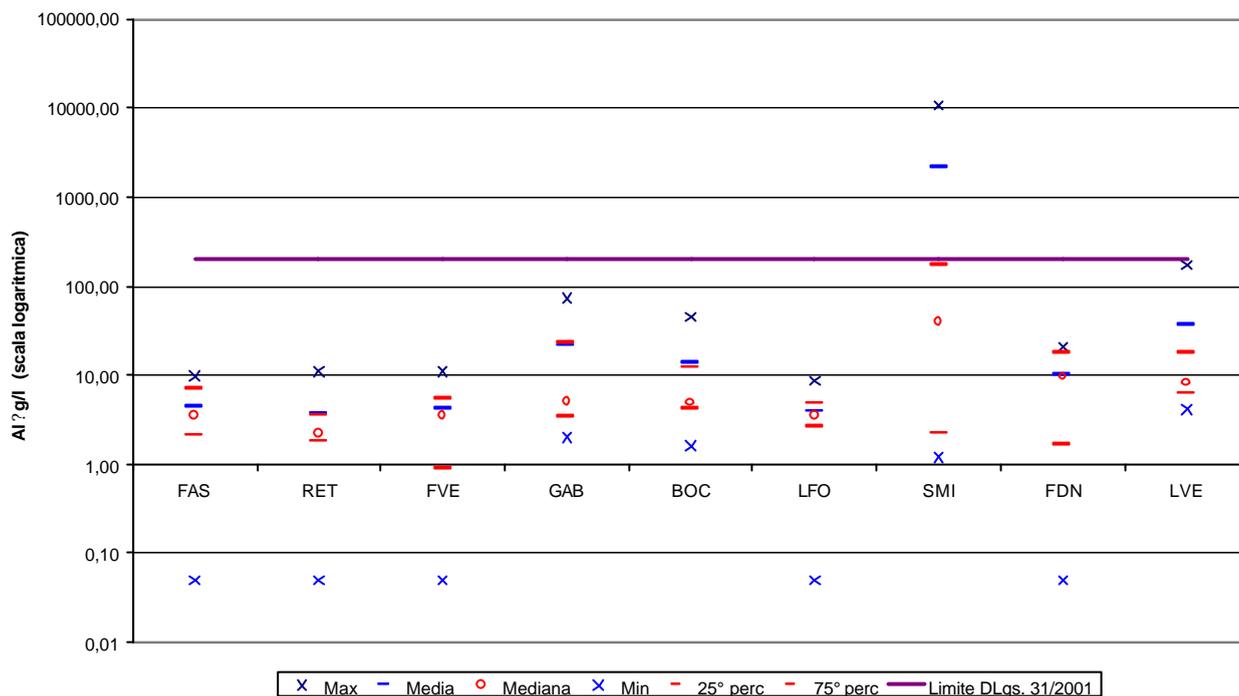


Dal grafico si rileva una variabilità piuttosto limitata per l'unità di pH. Fanno eccezione la sorgente "La Fontina" ed il "Sondaggio Minerario", legati a pregresse attività minerarie, che presentano valori inferiori al limite di riferimento.



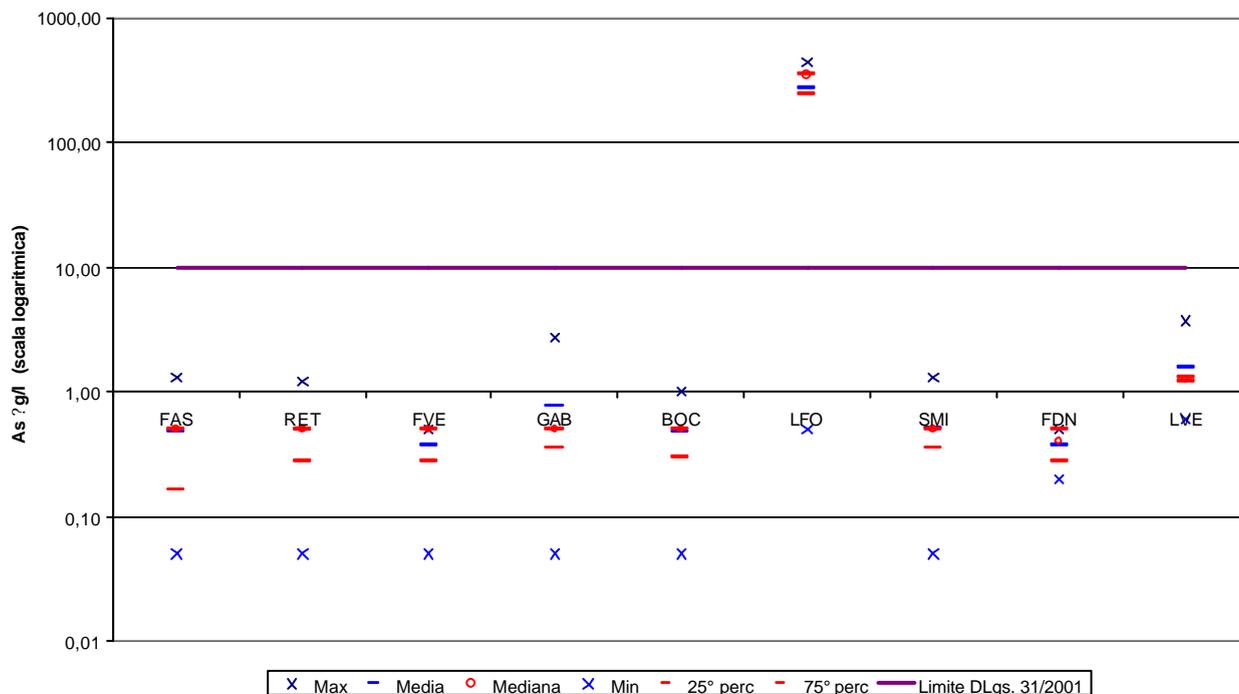
Anche i solfati non hanno mostrato grande variabilità per ogni punto nel periodo monitorato, eccezione della sorgente "La Fontina" dove la relativa variabilità è dovuta alle concentrazioni piuttosto basse (media attorno a 4 mg/l). Concentrazioni superiori ai limiti della norma di riferimento si riscontrano solo alle sorgenti "Le Vene" (media circa 850 mg/l).

ALLUMINIO

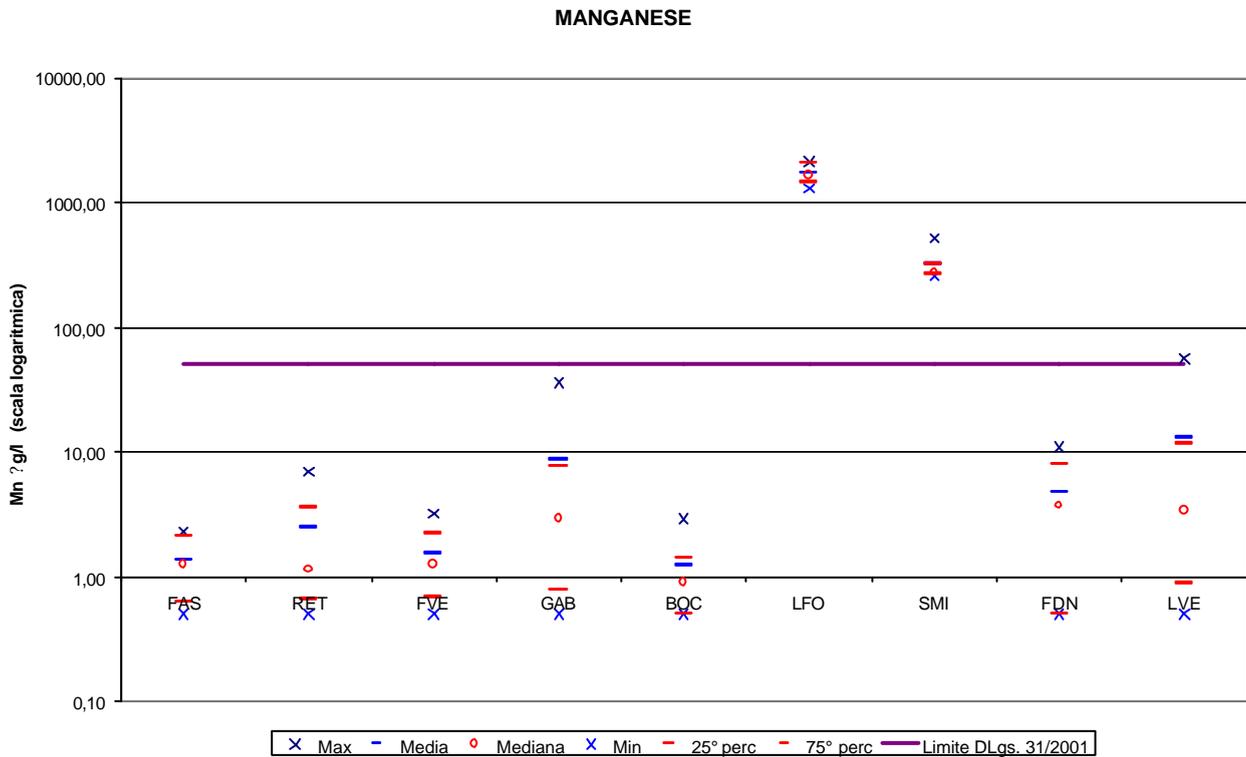
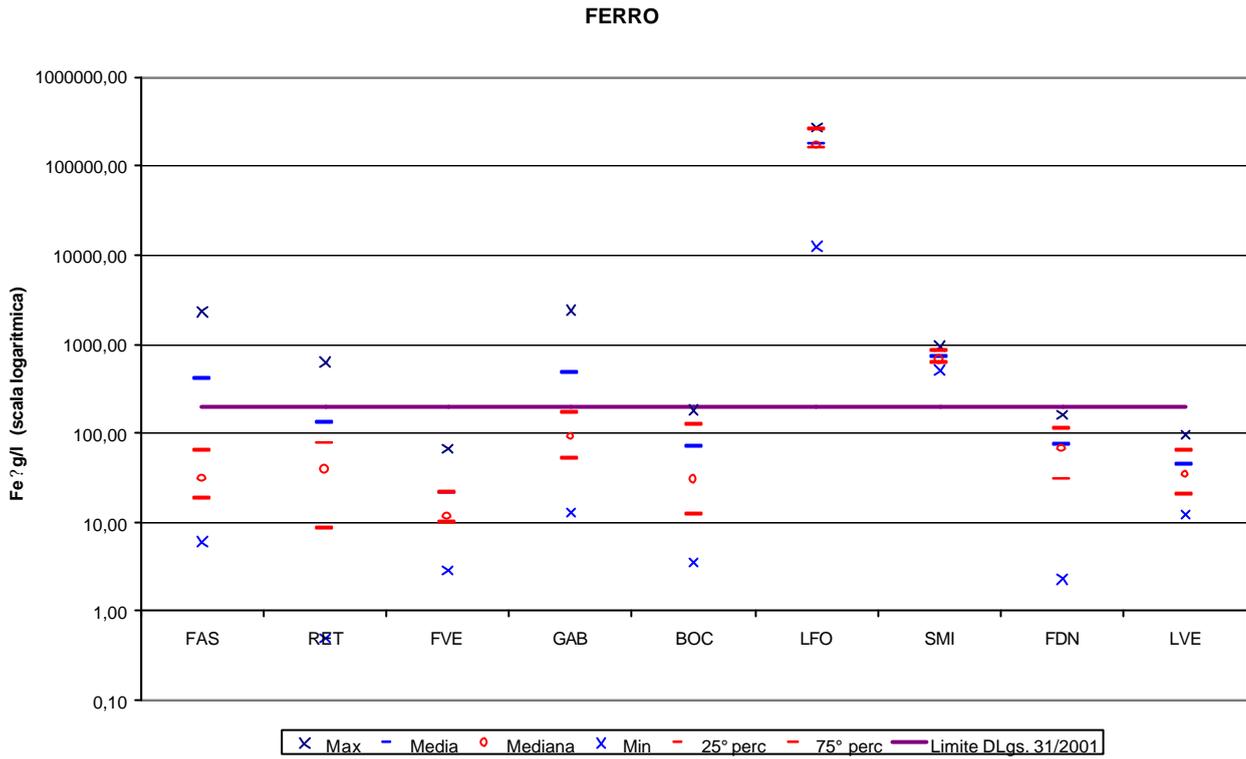


L'alluminio presenta una variabilità contenuta sia nel tempo che nelle varie stazioni. Solo un campione, prelevato al pozzo "Sondaggio minerario", supera i limiti normativi di riferimento; ciò fa presumere che si è trattato di una contaminazione dello stesso in fase di campionamento.

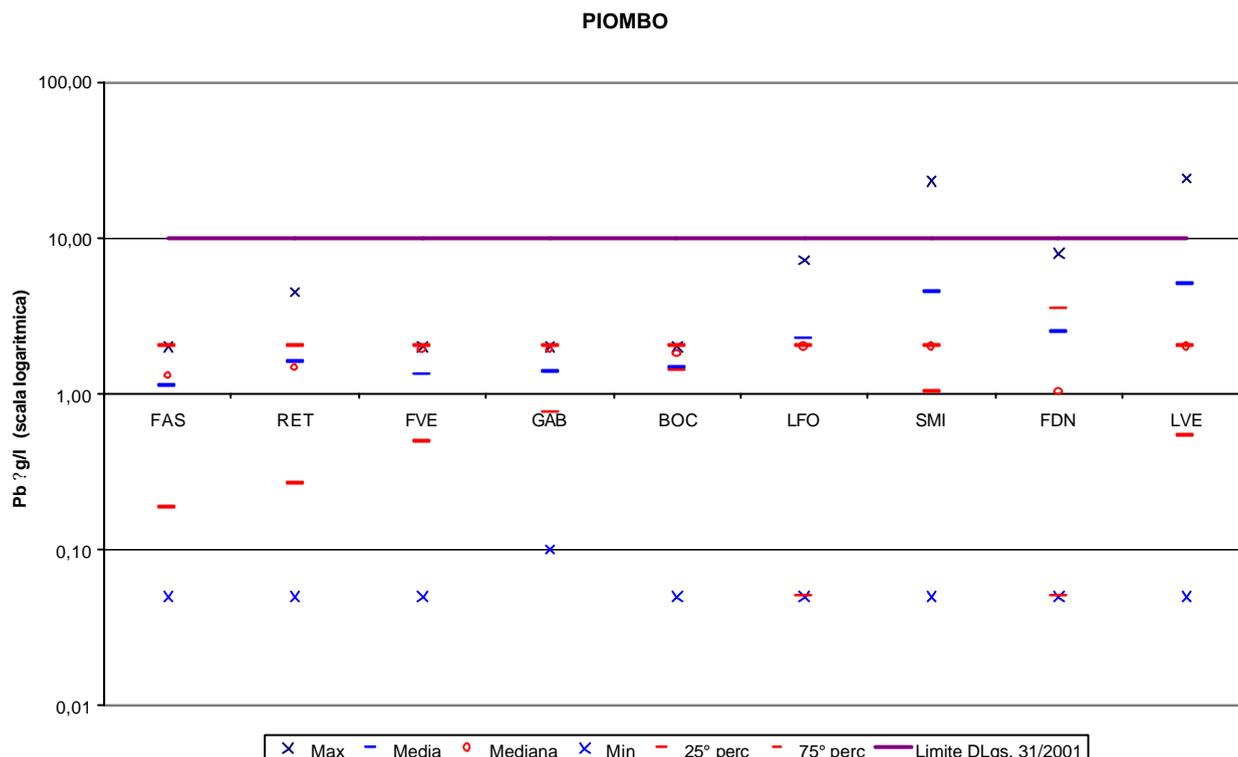
ARSENICO



L'arsenico presenta valori nettamente inferiori ai limiti normativi ad eccezione della sorgente "La Fontina" (media 274 g/l) che, come già detto, la sua origine è legata a pregresse attività minerarie.



Ferro e manganese hanno un andamento analogo; ad eccezione del pozzo “Sondaggio minerario” e la sorgente “La Fontina”, con concentrazioni sempre superiori ai limiti normativi. Per gli altri punti, a parte qualche campione che può considerarsi anomalo, le concentrazioni sono al di sotto dei limiti normativi.



Solo in qualche campione sono state rilevate concentrazioni di piombo superiori ai limiti di riferimento, probabilmente dovute a contaminazioni del campione, infatti la maggior parte delle misure effettuate (al di sotto del 75° percentile) è ben al di sotto del limite normativo.

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

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

Obiettivo 4.2. Controllo delle caratteristiche delle acque provenienti dalle gallerie di drenaggio delle aree minerarie

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

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

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

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

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

Presso ciascuna uscita sono state eseguite 6 misure nell'arco di un anno e mezzo con cadenza trimestrale.

La qualità di queste acque è abbastanza buona; come riferimento, per i parametri rilevati, abbiamo considerato i limiti della tabella 3, allegato 5, parte terza, D.Lgs. 152/06 relativa alle acque di scarico. Nella tabella seguente sono riportati i valori: massimo, minimo, media, mediana e deviazione standard, oltre al 25° e 75° percentile che indicano il range entro il quale sono compresi i valori più attendibili. Nelle tabelle sono evidenziati i valori che superano i limiti di riferimento.

pH		GB	GN	GF
	Limite min - max DLgs. 152/2006	5,5	5,5	5,5
		9,5	9,5	9,5
Max	7,63	7,63	7,64	
Media	7,26	7,26	7,29	
Mediana	7,30	7,30	7,35	
Min	6,88	6,88	6,86	
SD	0,26	0,26	0,34	
25° perc	7,13	7,13	7,01	
75° perc	7,38	7,38	7,58	

Conducibilità $\mu\text{S/cm}$		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	-	-	-
Max	2080,00	2080,00	2590,00	
Media	1993,00	1993,00	2062,50	
Mediana	1983,50	1983,50	2424,50	
Min	1938,00	1938,00	506,00	
SD	49,01	49,01	791,09	
25° perc	1967,25	1967,25	2080,50	
75° perc	2004,25	2004,25	2454,25	

Cloruri mg/l		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	1200	1200	1200
Max	131,00	131,00	38,00	
Media	37,40	37,40	29,12	
Mediana	22,00	22,00	36,00	
Min	11,20	11,20	9,10	
SD	46,36	46,36	12,22	
25° perc	12,90	12,90	22,95	
75° perc	26,75	26,75	36,75	

Solfati mg/l		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	1000	1000	1000
Max	1379,90	1379,90	1670,00	
Media	1174,47	1174,47	1251,17	
Mediana	1289,50	1289,50	1469,00	
Min	488,00	488,00	201,50	
SD	340,40	340,40	550,07	
25° perc	1247,50	1247,50	1184,38	
75° perc	1347,18	1347,18	1573,25	

Alluminio $\mu\text{g/l}$		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	1000	1000	1000
Max	973,60	973,60	68,40	
Media	345,52	345,52	27,33	
Mediana	92,50	92,50	19,80	
Min	19,00	19,00	2,50	
SD	443,98	443,98	28,39	
25° perc	45,75	45,75	3,50	
75° perc	672,13	672,13	46,53	

Arsenico $\mu\text{g/l}$		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	50	50	50
Max	1,80	1,80	12,00	
Media	0,75	0,75	6,40	
Mediana	0,50	0,50	5,75	
Min	0,50	0,50	1,70	
SD	0,52	0,52	4,02	
25° perc	0,50	0,50	3,53	
75° perc	0,65	0,65	9,25	

Bario $\mu\text{g/l}$		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	20000	20000	20000
Max	33,00	33,00	23,80	
Media	23,68	23,68	18,97	
Mediana	22,35	22,35	20,00	
Min	20,00	20,00	13,00	
SD	4,87	4,87	3,85	
25° perc	20,55	20,55	17,00	
75° perc	23,93	23,93	20,75	

Boro $\mu\text{g/l}$		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	2000	2000	2000
Max	46,00	46,00	935,20	
Media	20,88	20,88	449,43	
Mediana	25,80	25,80	454,15	
Min	0,70	0,70	0,25	
SD	17,37	17,37	455,77	
25° perc	7,15	7,15	28,43	
75° perc	26,00	26,00	838,25	

Cadmio µg/l		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	20	20	20
	Max	0,25	2,60	2,30
	Media	0,15	1,81	1,45
	Mediana	0,15	2,30	1,40
	Min	0,05	0,05	0,70
	SD	0,12	1,18	0,68
	25° perc	0,05	1,74	1,08
75° perc	0,25	2,38	1,78	

Cobalto µg/l		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	-	-	-
	Max	6,00	6,00	23,00
	Media	2,22	2,22	11,32
	Mediana	1,60	1,60	12,25
	Min	0,70	0,70	0,40
	SD	1,95	1,95	9,89
	25° perc	1,13	1,13	2,38
75° perc	2,23	2,23	18,75	

Cromo tot. µg/l		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	2000	2000	2000
	Max	1,70	1,70	1,20
	Media	0,83	0,83	0,62
	Mediana	0,50	0,50	0,50
	Min	0,50	0,50	0,50
	SD	0,53	0,53	0,29
	25° perc	0,50	0,50	0,50
75° perc	1,10	1,10	0,50	

Ferro µg/l		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	2000	2000	2000
	Max	10000,00	10000,00	7376,00
	Media	3836,00	3836,00	1352,93
	Mediana	1941,00	1941,00	165,00
	Min	34,00	34,00	105,60
	SD	4590,04	4590,04	2950,85
	25° perc	167,75	167,75	128,50
75° perc	7627,75	7627,75	183,50	

Manganese µg/l		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	2000	2000	2000
	Max	709,00	709,00	5325,00
	Media	264,77	264,77	3603,05
	Mediana	177,65	177,65	4508,50
	Min	128,30	128,30	262,30
	SD	219,95	219,95	1951,37
	25° perc	169,33	169,33	2774,50
75° perc	216,50	216,50	4740,25	

Nichel µg/l		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	2000	2000	2000
	Max	8,50	8,50	44,00
	Media	4,25	4,25	21,80
	Mediana	3,15	3,15	22,10
	Min	1,70	1,70	2,20
	SD	2,86	2,86	19,51
	25° perc	2,13	2,13	3,85
75° perc	6,20	6,20	37,50	

Piombo µg/l		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	200	200	200
	Max	22,00	22,00	7,80
	Media	5,20	5,20	4,53
	Mediana	2,00	2,00	2,90
	Min	1,20	1,20	2,90
	SD	8,24	8,24	2,83
	25° perc	2,00	2,00	2,90
75° perc	2,00	2,00	5,35	

Rame µg/l		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	100	100	100
	Max	17,90	17,90	34,90
	Media	8,55	8,55	11,93
	Mediana	5,50	5,50	4,85
	Min	2,90	2,90	3,10
	SD	6,82	6,82	15,35
	25° perc	3,50	3,50	3,93
75° perc	13,88	13,88	12,85	

Vanadio µg/l		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	-	-	-
	Max	2,70	2,70	48,00
	Media	1,48	1,48	12,45
	Mediana	1,10	1,10	0,65
	Min	1,00	1,00	0,50
	SD	0,82	0,82	23,70
	25° perc	1,00	1,00	0,50
75° perc	1,58	1,58	12,60	

Zinco µg/l		GB	GN	GF
	Limite DLgs. 152/2006	500	500	500
	Max	908,30	908,30	6159,00
	Media	647,17	647,17	2682,02
	Mediana	651,85	651,85	2522,90
	Min	377,00	377,00	139,30
	SD	196,99	196,99	2695,06
	25° perc	520,25	520,25	251,70
75° perc	776,18	776,18	4570,75	

Come si può notare c'è un generale eccesso in solfati e zinco, un superamento dei limiti per il ferro nei valori massimi delle tre gallerie e di manganese per le acque provenienti da Fenice Capanne.

CONCLUSIONI

I risultati relativi al monitoraggio annuale dell'area Merse-Campiano confermano le indicazioni emerse dal rapporto semestrale inviato con nota n. 5073 del 23 ottobre 2006.

Il monitoraggio regionale ai sensi della DGRT 225/03 indica che il fiume Merse, con un'asta fluviale di circa 72 Km, si immette nell'Ombrone con uno Stato Ecologico "buono".

Il tratto del fiume attualmente influenzato dall'area mineraria Merse-Campiano è limitato entro i primi 15 Km dalla sorgente, più precisamente il tratto in questione, dove lo Stato Ecologico risulta essere inferiore a "buono", ha un'estensione di 11 Km. All'interno di questo tratto è presente un segmento di circa 2-3 Km con uno stato di qualità "pessimo". In quest'ultimo segmento lo stato di qualità del fiume è influenzato prevalentemente dall'immissione del fosso Ribudelli, contenente il refluo depurato proveniente dalla miniera di Campiano, e dalla presenza della discarica mineraria definita "Le roste". E' prevedibile che un'eventuale interruzione del trattamento depurativo del refluo proveniente dalla miniera comporterebbe un'estensione verso valle del tratto di fiume con Stato Ecologico inferiore a "buono".

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

Il sistema depurativo attualmente in funzione risulta efficace nell'abbattere entro i limiti normativi la maggior parte dei parametri chimico-fisici con esclusione di solfati, fluoruri, alluminio e ferro. Il refluo finale presenta un debole effetto tossico contenuto entro i limiti di legge.

Le concentrazioni dello ione solfato rilevate nelle stazioni di prelievo lungo il Merse, considerando la variabilità stagionale, presentano variazioni significative, in particolare sono stati rilevati incrementi in corrispondenza della stazione Merse a valle del Ribudelli (a causa dello scarico trattato della miniera di Campiano) ed in corrispondenza della stazione Molino le Pile-bivio per Luriano (a causa dell'immissione delle sorgenti "Le vene di Ciciano"). Il parametro conducibilità ha un comportamento analogo a quello dei solfati.

Il pH rilevato nelle acque del Merse subisce variazioni significative. In particolare è da rilevare un incremento in corrispondenza dello scarico delle acque del Ribudelli, legato a elevati valori in uscita dell'impianto di trattamento, ed una riduzione di circa un'unità in corrispondenza dell'immissione delle sorgenti "Le Vene di Ciciano".

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

Le concentrazioni degli elementi pericolosi rilevati nei sedimenti della stazione a valle del fosso Ribudelli sono stati confrontati con i valori medi regionali. Le concentrazioni di arsenico, cadmio e piombo risultano superiori ai valori medi +Deviazione standard regionali; le concentrazioni di cromo, mercurio e nichel risultano, invece, inferiori.