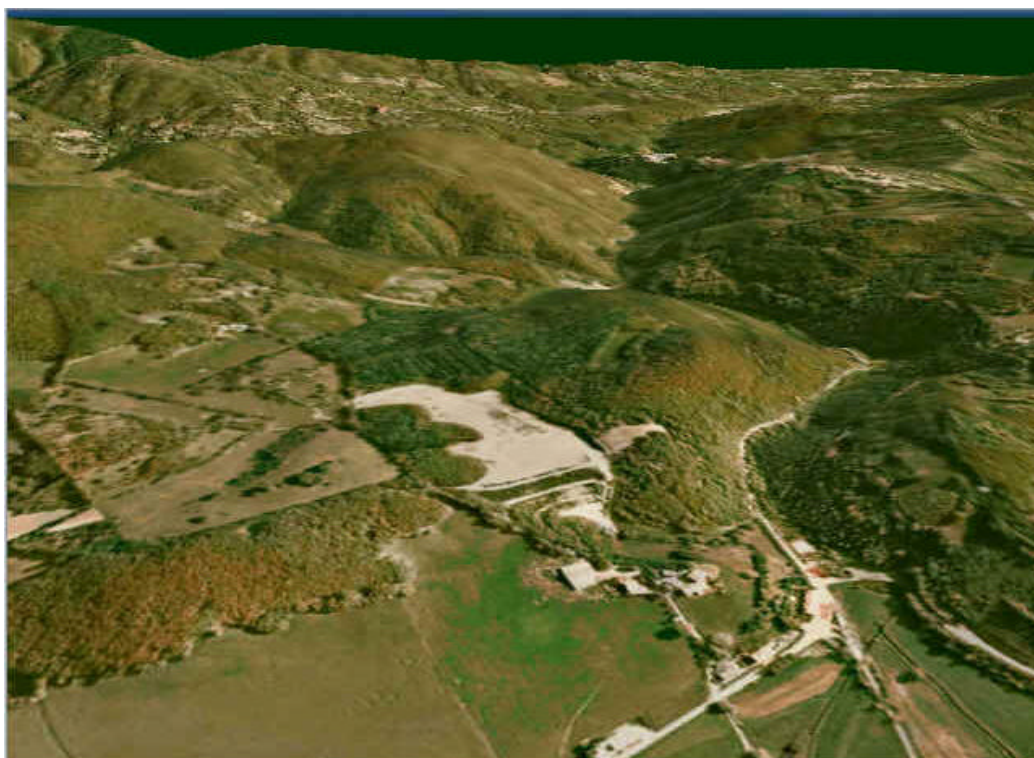


ARPAT - DIPARTIMENTO DI GROSSETO

MONITORAGGIO AMBIENTALE
DEL SISTEMA MERSE – CAMPIANO



RELAZIONE PRELIMINARE
SULLA BASE DEI DATI RELATIVI AL PRIMO SEMESTRE 2006

Ottobre 2006



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

DIPARTIMENTO DI GROSSETO

Via Fiume, 35 - 53100 GROSSETO

tel. 0564 422411 fax 0564 422460

Ottobre 2006

MONITORAGGIO AMBIENTALE DEL SISTEMA MERSE – CAMPIANO

RELAZIONE PRELIMINARE
SULLA BASE DEI DATI RELATIVI AL PRIMO SEMESTRE 2006

Relazione tecnica ed elaborazione dati	G. Sbrilli e D. Giannerini, con la collaborazione di C. Fagotti (*) e A. Becatti(*)
Elaborazioni grafiche e cartografia	D. Giannerini
Campionamenti, misure sul campo e gestione sonde	D. Giannerini, A. Becatti (*), L. Bartoletti,
Indagini biologiche, determinazione IBE	F. Martelli, M. Cruscanti (**), R. Pellegrini, C. Taddei (*)
Analisi chimiche	U.O. Laboratorio ARPAT Grosseto, responsabile R. Netti

(*) Dipartimento ARPAT di Siena;

(**) Area Mare



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. Mediante accordi successivi è stato stabilito che l'Agenzia avrebbe garantito il monitoraggio limitatamente al primo semestre.

In particolare gli obiettivi generali del monitoraggio sono i seguenti:

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

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

In data 1 febbraio, 23 febbraio, 15 marzo, 28 aprile, 30 maggio, 14 giugno, sono state eseguite 6 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.

Con cadenza mensile è stato effettuato il campionamento delle acque del fiume Merse; sono stati effettuati 6 campionamenti delle acque superficiali, nei cinque punti stabiliti, in data: 31 gennaio, 27 febbraio, 15 marzo, 20 aprile, 30 maggio, 14 giugno. Nel primo punto (M3), al Gabellino non è stato possibile effettuare il campionamento in aprile, maggio e giugno in quanto il fiume, in questo periodo, è completamente in secca.

I campionamenti dell'area vasta sono stati effettuati in data 31 marzo, in periodo di morbida, e in data 13 giugno in periodo di magra; in questo periodo la sorgente La Fontina (LFO) è risultata in secca.

Per quanto riguarda le gallerie di drenaggio, i campionamenti delle acque in uscita dalla galleria di Boccheggiano, di Niccioleta e di Fenice-Accesa sono stati effettuati il 4 aprile ed il 17 luglio.

In data 11 luglio, è stato prelevato un campione di sedimenti (LMI) dall'alveo del fiume Merse, subito dopo la confluenza del fosso Ribudelli, nello stesso punto dove è stato effettuato il campionamento delle acque del fiume (M2).

Alla presente relazione si allegano inoltre (allegato F) i grafici dei profili effettuati nel pozzo Serpieri relativi a pH e conducibilità e quelli relativi all'andamento in continua per le due sonde posizionate nel pozzo Serpieri dall'ottobre 2004 al giugno 2006.

Dal luglio 2006 il monitoraggio è effettuato dalla società BioChemie Lab, alla quale sono passate le consegne ed il materiale, proprietà della Regione, come da verbale di consegna (allegato G) del 19/07/2006

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.

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.

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-Accesa (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”.

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-Accesa (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 sono state le seguenti.

Pozzi e uscite gallerie:

pH: misura da eseguire preferibilmente in campo. Ove non fosse possibile, prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro, conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi entro 6 ore.

Conducibilità elettrica: misura da eseguire preferibilmente in campo. Ove non fosse possibile, prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro, conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi entro 24 ore.

Cloruri, solfati: non filtrare; prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro, conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Stabilizzante richiesto: nessuno. Analisi entro 1 mese.

As, Al, Ba, B, Cd, Co, Cr tot, Fe, Mn, Ni, Pb, Cu, V, Zn: non filtrare; prelevare il campione in contenitore di polietilene; acidificare immediatamente con HNO₃ a pH < 2; conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi entro 1 mese.

Acque di fiume e di fosso:

pH: misura da eseguire preferibilmente in campo. Ove non fosse possibile, prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro, conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi entro 6 ore.

Conducibilità elettrica: misura da eseguire preferibilmente in campo. Ove non fosse possibile, prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro, conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi entro 24 ore.

Cloruri, solfati: non filtrare; prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro, conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Stabilizzante richiesto: nessuno. Analisi entro 1 mese.

As, Al, Ba, B, Cd, Co, Cr tot, Fe, Mn, Ni, Pb, Cu, V, Zn: filtrare il campione su filtro da 0,45 µm costituito da materiale del quale sia stata verificata l'assenza di cessione degli analiti di interesse; prelevare il campione in contenitore di polietilene; acidificare immediatamente con HNO₃ a pH < 2; conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi entro 1 mese.

Ossigeno disciolto: misura da eseguire in campo. Ove non fosse possibile, prelevare il campione in contenitore di vetro, senza gorgogliamento, aggiungere solfato di manganese e ioduro-sodio azide per fissare l'ossigeno disciolto e conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi al massimo entro 24 ore.

BOD₅: non filtrare; prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro, conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi nel più breve tempo possibile e comunque entro 24 ore.

COD: non filtrare; prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro, acidificare immediatamente con H₂SO₄ a pH < 2; conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi da effettuare il prima possibile e comunque entro 1 settimana dal prelievo.

Fosforo totale: non filtrare; prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro, acidificare immediatamente con H₂SO₄ a pH < 2; conservare in condizioni di refrigerazione durante il

trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi da effettuare entro 1 mese dal prelievo. E' prevista la possibilità di congelare il campione a -20°C .

Azoto totale: non filtrare; prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro; conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi da effettuare il prima possibile e comunque entro 24 ore dal prelievo.

Azoto ammoniacale: non filtrare; prelevare il campione in contenitore preferibilmente di vetro; conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi da effettuare il prima possibile e comunque entro 24 ore dal prelievo. E' prevista la possibilità di congelare il campione a -20°C . In alternativa, filtrare su filtro da $0,45\ \mu\text{m}$, acidificare con acido concentrato a $\text{pH} < 2$ e conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi da effettuare comunque entro 24 ore dal prelievo.

Azoto nitroso: non filtrare; prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro; conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Evitare l'esposizione a luce e calore. Analisi da effettuare il prima possibile entro poche ore dal prelievo.

Azoto nitrico: non filtrare; prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro; conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi da effettuare entro 48 ore dal prelievo.

Escherichia coli: non filtrare; prelevare il campione in contenitore sterile di plastica o vetro; conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi da effettuare il prima possibile e comunque entro 24 ore dal prelievo.

Test di tossicità acuta: non filtrare; prelevare il campione in contenitore di plastica o vetro; conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi da effettuare il prima possibile e comunque entro 24 ore dal prelievo. In funzione dell'organismo test e del metodo di prova impiegato, può essere ammesso il congelamento a -20°C e l'esecuzione della prova in tempi successivi.

Campionamenti dei Punti a frequenza trimestrale

Acque di sorgente:

pH: misura da eseguire preferibilmente in campo. Ove non fosse possibile, prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro, conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi entro 6 ore.

Conducibilità elettrica: misura da eseguire preferibilmente in campo. Ove non fosse possibile, prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro, conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi entro 24 ore.

Cloruri, solfati: non filtrare; prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro, conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Stabilizzante richiesto: nessuno. Analisi entro 1 mese.

As, Al, Ba, B, Cd, Co, Cr tot, Fe, Mn, Ni, Pb, Cu, V, Zn: filtrare il campione su filtro da $0,45\ \mu\text{m}$ costituito da materiale del quale sia stata verificata l'assenza di cessione degli analiti di interesse; prelevare il campione in contenitore di polietilene; acidificare immediatamente con HNO_3 a $\text{pH} < 2$; conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi entro 1 mese.

Pozzi e uscite gallerie:

pH: misura da eseguire preferibilmente in campo. Ove non fosse possibile, prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro, conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi entro 6 ore.

Conducibilità elettrica: misura da eseguire preferibilmente in campo. Ove non fosse possibile, prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro, conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi entro 24 ore.

Cloruri, solfati: non filtrare; prelevare il campione in contenitore di polietilene o vetro, conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Stabilizzante richiesto: nessuno. Analisi entro 1 mese.

As, Al, Ba, B, Cd, Co, Cr tot, Fe, Mn, Ni, Pb, Cu, V, Zn: non filtrare; prelevare il campione in contenitore di polietilene; acidificare immediatamente con HNO₃ a pH < 2; conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi entro 1 mese.

Sedimenti

Prelievo del sedimento superficiale con vagliatura eseguita con setacci da 2 mm; conservare in condizioni di refrigerazione durante il trasporto e fino all'esecuzione della prova. Analisi entro 1 mese.

Procedure analitiche utilizzate dal Dipartimento di Grosseto

MATRICE ACQUE

Parametro	Metodo	Unità di misura
pH	APAT-IRSA CNR MET. 2060 MAN. 29/03: 2003	unità di pH
CONDUCIBILITÀ	UNI EN 27888 (1995)	µS/cm a 20°C
OSSIGENO	Metodo interno (potenziometrico)	mg/L
CLORURI	APAT-IRSA CNR MET. 4020 MAN. 29/03: 2003	mg/L
SOLFATI	APAT-IRSA CNR MET. 4020 MAN. 29/03: 2003	mg/L
NITRATI	APAT-IRSA CNR MET. 4020 MAN. 29/03: 2003	mg/L
AMMONIACA	APAT-IRSA CNR MET. 4030/A2 MAN. 29/03: 2003	mg/L
BOD5	MI/C/09/018 REV.0:2005 (APAT-IRSA CNR MET. 5120 MAN. 29/03:2003 Modificato)	mg/L O2
COD	ISO 15705:2002	mg/L O2
FOSFORO TOTALE	APAT-IRSA CNR MET. 4110/A2 MAN. 29/03: 2003	mg/L
AZOTO TOTALE	APAT-IRSA CNR MET. 4060 MAN. 29/03: 2003	mg/L
ALLUMINIO	EPA 200.8	µg/L
ARSENICO	EPA 200.8	µg/L
BARIO	EPA 200.8	µg/L
BORO	EPA 200.8	µg/L
CADMIO	EPA 200.8	µg/L
COBALTO	EPA 200.8	µg/L
CROMO TOTALE	EPA 200.8	µg/L
FERRO	EPA 200.8	µg/L
MANGANESE	EPA 200.8	µg/L
NICHEL	EPA 200.8	µg/L
PIOMBO	EPA 200.8	µg/L
RAME	EPA 200.8	µg/L
VANADIO	EPA 200.8	µg/L
ZINCO	EPA 200.8	µg/L
Prova di tossicità con <u>Daphnia magna</u>	UNI EN ISO 6341:1999	EC50%, % di immobilizzazione

MATRICE SEDIMENTI

ALLUMINIO	DM 13/09/99, capitolo XI.2, modificato (mineralizzazione con microonde e determinazione con ICP-OES)	mg/Kg
ARSENICO	“	mg/Kg
BARIO	“	mg/Kg
BORO	“	mg/Kg
CADMIO	“	mg/Kg
COBALTO	“	mg/Kg
CROMO TOTALE	“	mg/Kg
FERRO	“	mg/Kg
MANGANESE	“	mg/Kg
NICHEL	“	mg/Kg
PIOMBO	“	mg/Kg
RAME	“	mg/Kg
VANADIO	“	mg/Kg
ZINCO	“	mg/Kg

Procedure adottate per la gestione delle sonde multiparametriche del pozzo serpieri

Le attività svolte consistono nello scarico dei dati, manutenzione ordinaria e calibrazione di due sonde multiparametriche (vedasi specifiche tecniche allegate) esistenti e posizionate nel pozzo Serpieri a –35 e –70 m dal p.c.

La manutenzione delle sonde è stata svolta mensilmente, mentre la calibrazione è stata effettuata ogni due mesi.

Ogni mese sono stati scaricati i dati in continua dalle due sonde ed è stato effettuato un profilo verticale fino a –40 m dal pelo libero. I dati raccolti, sono stati riorganizzati in forma tabellare chiara e leggibile (in formato .xls), sono stati consegnati al Commissario, con cadenza mensile, via posta elettronica. Oltre alle attività sopradescritte è stato necessario provvedere alla fornitura di:

- N° 24 batterie (12 per ogni sonda) tipo AA (stilo) da sostituire ogni 2 mesi;
- Soluzioni per la taratura degli strumenti, pH 4 e pH 7, Conducibilità e Redox.

Procedura adottata per il MAPPAGGIO BIOLOGICO (IBE)

Con cadenza trimestrale è stato effettuato il mappaggio biologico delle acque superficiali del fiume Merse mediante il metodo IBE (Indice Biotico Esteso) in cinque stazioni in prossimità dei seguenti n.5 punti di campionamento:

- Merse al Gabellino;
- Merse a monte della confluenza con il fosso Ribudelli;
- Merse a valle della confluenza con il fosso Ribudelli;
- Merse al ponte della SS.441;
- Merse allo scivolo sulla strada per il Molino delle Pile.

Le modalità esecutive del Metodo IBE consistono nel prelevare un campione rappresentativo delle comunità di macroinvertebrati utilizzando un retino immanicato con rete a 21 maglie/cm e eseguire sul posto la determinazione preliminare. Conservare il campione in contenitore di plastica o vetro aggiungendo come conservante alcool etilico al 70% (V/V), tranne che per oligocheti e tricladi che devono essere mantenuti nell'acqua di origine. Per quanto non espressamente specificato nel presente capitolato si fa riferimento al: Manuale APAT-IRSA CNR 29/03:2003, Metodo 9010.

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-Accesa 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 del primo semestre 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)	7	410	3	sufficiente	giallo
Merse a valle della confluenza con il fosso Ribudelli	(M2)	1,8	360	5	pessimo	rosso
Merse al ponte della SS.441	(M4)	3	400	5	pessimo	rosso
Merse allo scivolo sulla strada per il Molino delle Pile	(M5)	7	460	3	sufficiente	giallo

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

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.

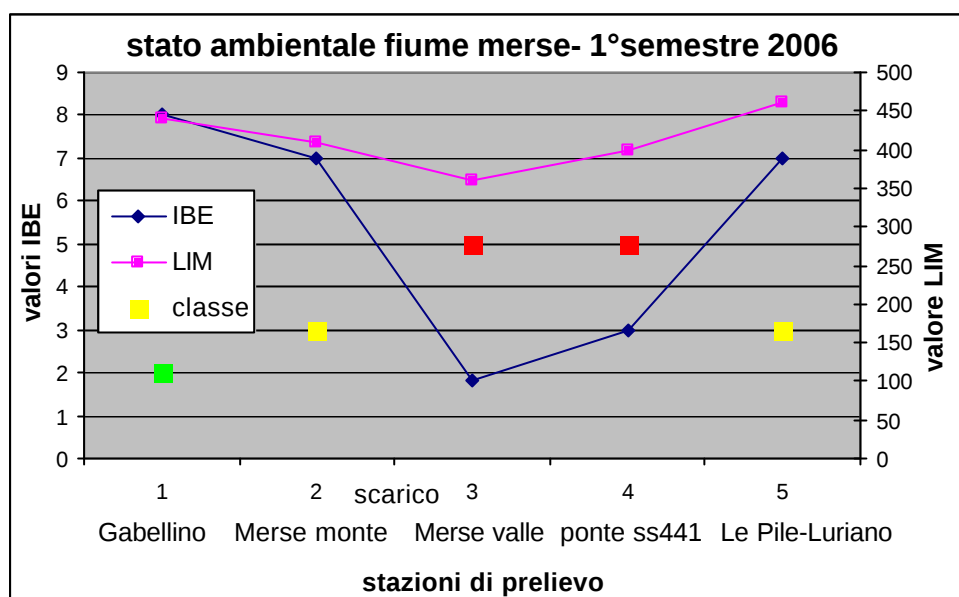


Grafico 1.a

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 per ciascun inquinante chimico considerato; i valori corrispondenti al 75° percentile 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 (espresse come 75° percentile) di cromo, nichel e piombo rilevate in corrispondenza delle stazioni a monte (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). 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 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 UdM valore limite DM 367/03 tab 1 valori limite DLgs152/06-tab 1A all 1, parte 3°	As µg/L VL 5	Cd µg/L VL 1	Cr µg/L VL 4	Ni µg/L VL 3	Pb µg/L VL 2	Hg µg/L VL 0,05
Merse al Gabellino	(M3)	75°percentile	1,100	<0,5	1,300	1,100	nd	< 0,05
		media	nc	nc	nc	nc	nc	nc
		DS	nc	nc	nc	nc	nc	nc
Merse a monte della confluenza con il fosso Ribudelli	(M1)	75°percentile	1,840	0,580	2,380	4,900	2,140	0,050
		media	1,767	0,500	2,300	7,000	2,225	nc
		DS	0,379	0,200	0,616	6,760	2,034	nc
Merse a valle della confluenza con il fosso Ribudelli	(M2)	75°percentile	1,420	0,240	2,600	11,000	3,160	< 0,05
		media	1,300	0,233	2,600	9,875	2,567	nc
		DS	0,300	0,058	nc	7,199	1,877	nc
Merse al ponte della SS.441	(M4)	75°percentile	1,560	0,130	5,150	9,010	1,480	< 0,05
		media	1,400	0,130	4,450	8,100	1,233	nc
		DS	0,566	nc	2,475	7,664	0,874	nc
Merse allo scivolo sulla strada per il Molino delle Pile	(M5)	75°percentile	2,600	0,184	2,562	8,880	1,760	< 0,05
		media	2,500	0,160	1,870	6,475	1,533	nc
		DS	1,920	0,085	2,447	6,537	1,193	nc

(1) valore < 0,05 in 1 campioni del 2002 ed < 0,1 in 3 campioni del 2001

nc - non calcolabile; nd – non determinato; DS – Deviazione Standard;

in **neretto** i valori superiori al limite riportato nel DM 367/03 tab 1

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)	pessimo	(1)	pessimo	pessimo
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 rimane “pessima”; le pressioni presenti nel tratto precedente continuano a determinare effetti negativi che potrebbero, tuttavia, essere mitigati dall’ingresso di affluenti con acque di buona qualità. A tal fine sarà necessario valutare i risultati del monitoraggio su scala annuale.

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

Tabella 2.a – Parametri fuori norma scarico miniera di Campiano non depurato (2005-2006)

	pH	solfati	alluminio	cadmio	ferro	manganese	piombo	rame	zinco
UdM		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
numero dati	17	15	13	14	17	17	17	17	17
media	4,2	3075	82,27	0,05	567,81	19,68	0,48	1,65	23,07
DS	0,8	288	18,86	0,02	87,72	2,88	0,14	0,79	3,74
min	3,0	2638	45,80	0,03	313,40	11,40	0,26	0,61	13,00
max	7,4	3664	114,70	0,09	733,60	24,42	0,72	3,20	27,87
valore limite(1)	5,5-9,5	1000	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

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, alluminio e ferro.

Tabella 2.b - Parametri relativi allo scarico impianto di trattamento chimico-fisico delle acque emergenti dalla miniera di Campiano (2005-2006)

	pH	solfati	alluminio	cadmio	ferro	manganese	piombo	rame	zinco
UdM		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
numero dati	11,0	11	9	7	10	11	3	11	11
media	8,5	2588	2,66	0,00089	2,64	0,33	0,01	0,05	0,13
DS	0,7	413	0,87	0,00032	2,02	0,23	0,01	0,03	0,07
min	7,3	1737	1,54	0,00050	0,68	0,11	0,00	0,01	0,01
max	9,1	2930	4,28	0,00130	7,85	0,82	0,01	0,08	0,31
valore limite(1)	5,5-9,5	1000	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

(2) in **neretto** 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 negli ultimi 2 anni risulta che l'impianto di trattamento chimico-fisico riduce i solfati che fuoriescono dalla miniera in misura significativa, anche se in misura insufficiente per garantire la conformità dello scarico alla norma.

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

	solfati uscita miniera	solfati uscita depuratore
UdM	mg/l	mg/l
numero dati	16	12
media	3075	2460
Deviazione Standard	288	595
differenza significativa		
test t student p= 0,001		

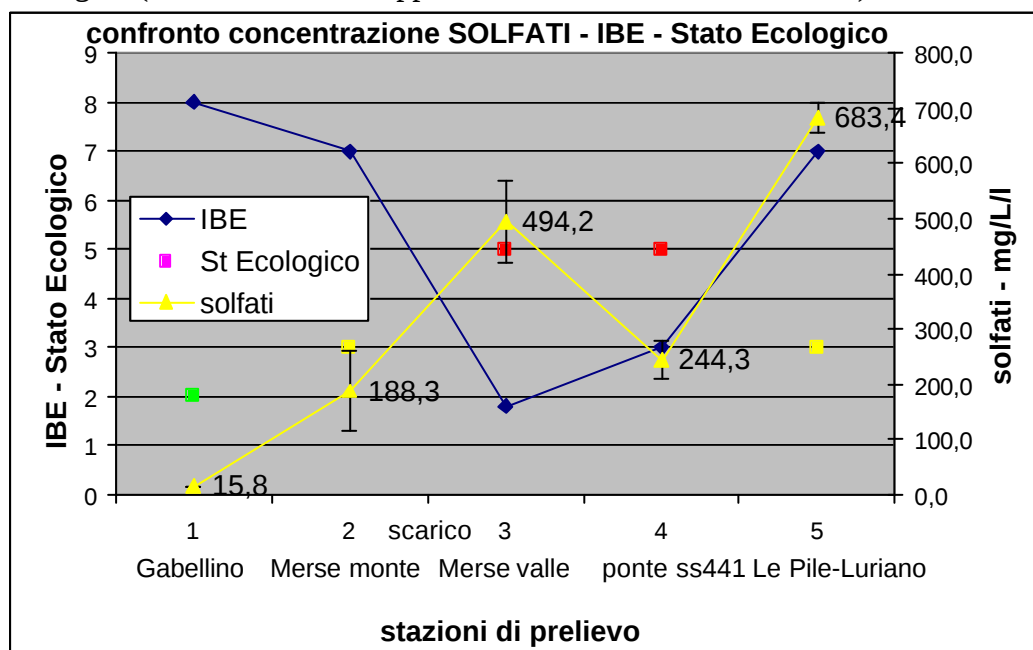
Le concentrazioni dello ione solfato rilevate nelle stazioni di prelievo lungo il Merse nel periodo 2005-2006, considerando la variabilità stagionale, secondo l'Analisi della Varianza (ANOVA) e il test di Kruskal-Wallis, presentano variazioni significative (tabella 2.d); in particolare sono stati rilevati incrementi in corrispondenza della stazione Merse a valle del Ribudelli (presumibilmente a causa dello scarico trattato della miniera di Campiano) ed in corrispondenza della stazione Molino le Pile-bivio per Luriano (presumibilmente a causa dell'immissione delle sorgenti "Le vene di Ciciano"). Nel grafico 2.a è mostrato l'andamento della concentrazione di solfati, dell'Indice Biotico Esteso e dello Stato Ecologico del corso d'acqua; 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: $r^2=0,2966$, p 0,05, n=5).

Il parametro conducibilità ha un comportamento analogo a quello dei solfati.

Tabella 2.d - Confronto concentrazioni ione solfato, conducibilità e pH determinati nelle stazioni Merse (2005-2006)

denominazione stazione	numero	solfati	conducibilità	pH	
	stazione	mg/l	µS/cm		
Merse al Gabellino	(M3)	numero campioni	4	4	4
		media	15,8	351	7,78
		Deviazione Standard	0,5	59	0,15
Merse a monte della confluenza con il fosso Ribudelli	(M1)	numero campioni	10	10	10
		media	188,3	659	7,72
		Deviazione Standard	71,7	133	0,27
Merse a valle della confluenza con il fosso Ribudelli	(M2)	numero campioni	9	9	9
		media	494,2	1186	7,99
		Deviazione Standard	73,8	326	0,19
Merse al ponte della SS.441	(M4)	numero campioni	6	6	6
		media	244,3	810	7,92
		Deviazione Standard	33,5	315	0,17
Merse allo scivolo sulla strada per il Molino delle Pile	(M5)	numero campioni	7	7	7
		media	683,4	1506	7,01
		Deviazione Standard	27,3	272	0,13
test ANOVA	F critico	2,68	2,68	2,68	
	F calcolato	28,17	20	26,96	
Risultato test ANOVA (significativo - non significativo)		sign	sign	sign	
Risultato test di Kruskal-Wallis (significativo - non significativo)		sign	sign	sign	

Grafico 2.a - Confronto tra le concentrazioni dello ione solfato, l'Indice Biotico Esteso e lo Stato Ecologico (le barre di errore rappresentano la Deviazione Standard)



Il pH rilevato nelle acque del Merse subisce, secondo l'Analisi della Varianza (ANOVA) e il test di Kruskal-Wallis, variazioni significative (tabella 2.d). 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: $r^2=0,57$, $p=0,05$, $n=5$).

2.4. Metalli pericolosi ai sensi del D.Lgs. 152/06: confronto tra le concentrazioni presenti nello scarico ed i livelli nel fiume Merse.

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.

Dall'esame della varianza e dalla statistica non parametrica risulta che le concentrazioni di ciascun elemento non differiscono in misura significativa lungo il segmento fluviale preso in esame (vedere tabella 2.e). Nessuna sorgente di contaminazione sembra apportare nel corso d'acqua alcun elemento in misura significativa.

Tabella 2.e - Concentrazioni di metalli pericolosi rilevate lungo le stazioni di controllo. Confronto mediante Analisi della Varianza (ANOVA) e test statistico non parametrico di Kruskal-Wallis.

denominazione stazione	numero stazione		arsenico µg/l	cadmio µg/l	cromo µg/l	nicel µg/l	piombo µg/l
Merse al Gabellino	(M3)	numero campioni	3	3	3	3	3
		media	0,70	0,02	0,77	0,70	2,00
		Deviazione Standard	0,35	0,00	0,46	0,35	0
Merse a monte della confluenza con il fosso Ribudelli	(M1)	numero campioni	6	6	6	5	6
		media	1,13	0,27	1,70	7,00	2,15
		Deviazione Standard	0,73	0,29	1,04	6,76	1,58
Merse a valle della confluenza con il fosso Ribudelli	(M2)	numero campioni	6	6	6	6	6
		media	0,90	0,13	0,85	6,75	2,28
		Deviazione Standard	0,48	0,12	0,86	7,38	1,23
Merse al ponte della SS.441	(M4)	numero campioni	6	6	6	6	5
		media	0,80	0,05	1,82	5,57	1,54
		Deviazione Standard	0,53	0,04	2,32	7,12	0,75
Merse allo scivolo sulla strada per il Molino delle Pile	(M5)	numero campioni	6	6	6	6	5
		media	2,17	0,07	0,96	4,48	1,72
		Deviazione Standard	1,90	0,08	1,30	5,93	0,88
test ANOVA		F critico	2,82	2,82	2,82	2,82	2,82
		F calcolato	1,84	2,09	0,65	0,56	0,40
Risultato test ANOVA (significativo - non significativo)			non sign	non sign	non sign	non sign	non sign
Risultato test di Kruskal-Wallis (significativo - non significativo)			non sign	non sign	non sign	non sign	non sign

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.

I dati riportati nel grafico in allegato F sono relativi al periodo ottobre 2004 - giugno 2006. Considerato che il numero di misure effettuate da ciascuna sonda sono oltre 11.000, per motivi di leggibilità, sono state riportate nel grafico le medie di ogni 100 misure (circa 4 giorni).

Ogni mese, da gennaio 2005 a giugno 2006, è stato eseguito, con le stesse sonde multiparametriche, un profilo verticale del pozzo.

Dall'Esame dei parametri misurati risulta quanto segue:

- pH: i valori misurati dalle due sonde tendono ad avvicinarsi nel periodo estivo, meno piovoso, mentre si distanziano in quello invernale, più umido. Nel Serpieri basso il valore è tendenzialmente costante, mentre in quello alto, più superficiale e quindi sensibile agli agenti atmosferici, varia con le stagioni.

Dalla linea di tendenza si nota una generale riduzione dei valori, più accentuata nel Serpieri alto dove, da un pH = 5,5 dell'ottobre 2004, è stato raggiunto un valore di pH = 3,2 del giugno 2006.

Anche nel Serpieri basso vi è tendenza alla riduzione anche se in modo meno accentuato (questo anche perché i valori sono già bassi), da un pH = 3,7 del novembre 2004 ad un pH = 2,5 del giugno 2006

- Conducibilità: i valori misurati nel Serpieri alto mostrano una certa costanza nel tempo attorno a valori di 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ mentre nel Serpieri basso si è notata una certa variabilità con tendenza ad un sensibile aumento da 4200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ del novembre 2004 a 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ del giugno 2006.

- Temperatura: i valori mostrano un andamento stagionalmente ciclico nei due livelli con una costante differenza di valori misurati dalle due sonde ed una tendenza generale alla diminuzione, più marcata nel Serpieri basso:

nel Serpieri alto siamo passati da una temperatura di 23,8 °C dell'ottobre 2004 ad una temperatura di 23,1 °C del giugno 2006;

mentre nel Serpieri basso da una temperatura di 25,8 °C del novembre 2004 ad una temperatura di 24,4 °C del giugno 2006.

- Potenziale Redox: piuttosto variabile e con forte tendenza all'aumento nel Serpieri alto, da valori di circa 190 mV a valori di 590 mV; sostanzialmente costante, attorno a 300 mV, nel Serpieri basso.

- Ossigeno disciolto: presenta valori molto variabili, di difficile interpretazione, si può dire che vi è una tendenza alla diminuzione del valore percentuale nel Serpieri alto mentre nel Serpieri basso la tendenza è all'aumento.

Dai profili effettuati mensilmente poco si aggiunge a quanto emerso dall'esame dei dati registrati con le misure in continuo; si può solo dire che i valori misurati dalle due sonde sono pressoché costanti per tutta la colonna d'acqua: i dati del Serpieri alto (SER 1) si mantengono costanti dal pelo libero fino ad una profondità di circa 17,40 m, al di sotto della quale si passa repentinamente ai

valori registrati dal Serpieri basso (SER 2) che si mantengono costanti fino alla profondità cui è posizionata la sonda, pochi metri sopra il fondo attualmente libero del pozzo.

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 D. Lgs. 31/2001.

In ciascun punto sono state eseguite 4 misure nell'arco di un anno, con cadenza trimestrale, ad eccezione della sorgente "Fonte di Niccolò" (FDN) (allegato C – scheda 6) dove sono stati fatti 2 campioni. Considerata la contenuta variabilità dei dati, sono stati riportati nella tabella seguente i valori medi rilevati, evidenziando quelli che superano i limiti.

Come si può notare, la peggiore tra le sorgenti monitorate è senz'altro "La Fontina" (LFO) (allegato C – scheda 5) che supera i limiti per il pH, l'arsenico, il ferro e il manganese. Questa sorgente 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.

Altra acqua che supera i limiti, per il ferro ed il manganese, è quella che sgorga dal "Sondaggio Minerario" (SMI) (allegato C – scheda 8): 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 durante 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 BOCCHEGGIANO (GB) - scavata tra il 1951 ed il 1955, ha una lunghezza di 9048 m ed una portata di 40-90 l/s, anch'essa scarica nel torrente Carsia, affluente del fiume Bruna;

Presso ciascuna uscita sono state eseguite 4 misure nell'arco di un anno con cadenza trimestrale; il dettaglio delle analisi è riportato in tabella 4.b.

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 riportate le medie dei valori rilevati evidenziando quelle che superano i limiti.

Tabella 4.a

		FAS	GAB	BOC	RET	FVE	LFO	SMI	FDN	LVE
	Limiti DLgs. 31/2001	Sorg. Fonte asciutta	Pozzo Gabellino	Sorg. Boccheggiano	Reticaggio	Sorg. Fonte Verdi	Sorg. La fontina	Sondaggio minerario	Sorg. Fonte di Niccolò	Le Vene
pH	6,5<9,5	7,2	6,9	7,2	7,0	6,9	5,9	6,0	7,2	6,7
Cond. µS/cm	2500	518	620	648	554	629	932	2325	711	1660
Cloruri mg/l	250	16,3	20,0	21,0	16,5	13,8	18,0	26,3	16,5	20,3
Solfati mg/l	250	13,3	40,0	26,8	20,0	33,3	6,3	179,8	23,5	848,5
Al µg/L	200	6,8	32,7	19,5	5,6	6,6	3,5	106,4	19,0	51,9
As µg/L	10	0,7	1,1	0,6	0,7	0,5	194,2	0,7	0,5	1,9
Ba µg/L	NP	3,8	59,0	29,0	8,6	29,0	1306,0	175,0	72,5	16,3
B µg/L	1000	20,7	17,3	17,7	22,0	16,0	247,0	63,7	36,5	220,8
Cd µg/L	5	0,4	0,2	0,4	0,8	0,8	2,5	0,3	0,3	0,3
Co µg/L	NP	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5	30,5	1,7	0,8	0,8
Cr tot µg/L	50	0,6	1,7	0,7	0,5	0,8	0,5	1,9	2,4	1,1
Fe µg/L	200	34,5	116,2	48,0	41,1	28,5	112010,0	624,8	67,5	46,3
Mn µg/L	50	1,8	12,6	1,8	3,4	2,1	1459,3	324,0	9,0	19,2
Ni µg/L	20	0,5	0,7	0,7	0,5	0,7	6,8	3,5	1,1	2,6
Pb µg/L	10	1,7	2,0	1,9	2,4	2,0	3,7	2,1	5,0	2,1
Cu µg/L	1000	1,8	5,6	3,0	2,5	1,7	0,5	8,8	3,3	10,9
V µg/L	50	0,8	0,7	1,0	0,9	0,8	4,1	4,6	0,3	1,7
Zn µg/L	NP	31,0	52,5	48,8	38,3	56,3	96,3	52,6	31,0	104,5

Tabella 4.b

	limite	GB	GF	GN
		Galleria Boccheggiano	Galleria Fenice Accesa	Galleria Niccioleta
pH	5,5-9,5	7,3	7,3	6,5
Conducibilità µS/cm	non pres	1995	2475	2032
Cloruri mg/l	1200	50,5	36,8	24,8
SOLFATI mg/l	1000	1077	1546	1207
Al µg/L	1000	60,8	14,9	70,9
As µg/L	50	0,5	7,7	9,0
Ba µg/L	20000	24,5	19,3	18,0
Be µg/L	non pres	40,0	1075,0	49,0
B µg/L	2000	18,4	413,3	31,4
Cd µg/L	20	2,0	2,5	0,3
Co µg/L	non pres	2,9	16,6	18,3
Cr tot µg/L	2000	0,7	0,7	0,5
Fe µg/L	2000	1021	159	10469
Mn µg/L	2000	322	4780	547
Ni µg/L	2000	3,7	31,6	5,8
Pb µg/L	200	2,0	3,5	1,6
Cu µg/L	100	4,2	2,4	3,6
V µg/L	non pres	0,7	12,3	1,4
Zn µg/L	500	571	3844	201