



VALUTAZIONE DELLO STATO AMBIENTALE NELL'AREA ANTISTANTE IL SITO ROSIGNANO-SOLVAY

By the Istituto per lo studio degli Impatti Antropici e Sostenibilità in ambiente marino

1. ABSTRACT

Il lavoro di ricerca descritto in questo documento ha come finalità ultima quella di rispondere in maniera efficace alle richieste di una delle prescrizioni AIA N.0000177 del 07/08/2015 (punto 3), recepite da Solvay S.p.A. di Rosignano e che testualmente recita: "...

1) il Gestore dovrà predisporre e presentare all'Autorità Competente entro 12 mesi dal rilascio del presente provvedimento AIA, uno studio ambientale aggiornato finalizzato alla verifica dello stato di salute dell'ambiente marino nell'area influenzata dalle attività dello stabilimento; tale studio dovrà considerare tutte le componenti biotiche e abiotiche del tratto di mare considerato ... Lo studio dovrà contenere anche un'analisi comparativa con lo stato originario dei luoghi prima degli effetti conseguenti alla presenza dello stabilimento Solvay e un'analisi di scenario presente e futuro;

2) Il gestore dovrà trasmettere, con cadenza biennale, gli esiti della verifica effettuata sulla base del sistema di monitoraggio nel precedente punto 1; 3) il Gestore dovrà predisporre e presentare all'Autorità Competente uno studio di fattibilità volto ad individuare la migliore soluzione progettuale per la rimozione o la messa in sicurezza dei depositi di mercurio giacenti nel tratto di mare antistante lo stabilimento, avendo cura di delineare i seguenti scenari di immissione dei solidi sospesi: a. stato attuale e massima capacità produttiva; b. riduzione (analisi al 70%, 50%, 30%) della produzione di soda nello stabilimento; d. interruzione di esercizio ed azzeramento della produzione di soda nello stabilimento".

Una risposta efficace a queste richieste è stata ottenuta dalla realizzazione di una complessa indagine ambientale che ha interessato uno specchio di mare di circa 100 km² antistante l'impianto industriale Solvay di Rosignano ed un'analisi di tutte le matrici ambientali (sedimenti, acqua di mare, biota, atmosfera) al fine di verificare sorgenti, pathways e destino del mercurio, considerato contaminante prioritario e il cui ciclo biogeochimico risulta tra i più complessi in natura.

E' stato innanzitutto acquisita (tramite indagine geofisica completa) una morfobatimetria ad alta risoluzione dell'area di indagine ed una chiara descrizione del sottofondo sedimentario.

Quindi, sono state prelevate 51 carote di sedimenti marini da cui sono stati ottenuti un numero importante di sub-campioni con risoluzione variabile tra i 2 e i 10 cm, analizzati dal punto di vista della composizione mineralogica, granulometrica, chimica (Hg, MeHg, e per metà del numero delle carote prelevate anche As, Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, V, Zn, Al, Fe e Mn). Sei delle carote di sedimento prelevate sono state anche analizzate, in termini di distribuzione verticale dei



radionuclidi, utili per una datazione puntuale dei record e per stimare le velocità di sedimentazione nelle diverse aree di indagine. Sono stati misurati i flussi di dal sedimento all'acqua di mare e i flussi di mercurio dall'acqua di mare all'atmosfera. Sono stati analizzati possibili fenomeni di contaminazione sulle 12 spiagge limitrofe all'impianto Solvay (le famose "spiagge bianche" di Rosignano, vera e propria attrazione turistica locale) tramite analisi chimica ed ecotossicologica. Sono stati anche misurati i valori di contaminanti sui solidi sospesi emessi dall'impianto Solvay direttamente sul comparto marino-costiero antistante. E' stato valutato lo stato di qualità delle acque e dei sedimenti.

Sono Stati misurati i tenori di concentrazione di Hg, As, Cd, Zn, Ni e Cu su un numero rilevante di campioni appartenenti a un gruppo di specie ittiche di particolare interesse commerciale al fine di valutare il potenziale trasferimento di questi metalli lungo la catena trofica marina. Sul fronte modellistico, sono state realizzate simulazioni numeriche relative alla dinamica delle correnti che insistono nell'area di interesse (suffragate da opportune misure correntometriche e idrografiche effettuate in diverse campagne di misura realizzate nell'area di indagine) e agli effetti di trasporto, deposizione ed erosione del sedimento presente al fondo in funzione anche di possibili riduzioni al 70, 50, 30 e 0% del flusso di solidi sospesi da parte dell'impianto industriale della Solvay di Rosignano.

La mole di dati è rilevante ed offre una chiara immagine dei processi sedimentologici e chimico- fisici che insistono nell'area di studio creando, anche una volta confrontati i dati ottenuti con le informazioni disponibili in bibliografia e relative a numerose campagne di misura effettuate nei diversi comparti ambientali nei trascorsi trent'anni, una matrice concettuale robusta e adeguata a rispondere alle esigenze conoscitive e di gestione poste dalla summenzionata prescrizione AIA.

2. Conclusions

In base a quanto elaborato nell'ambito del presente studio, è possibile rispondere in maniera puntuale ed adeguata ai quesiti posti dal punto 3 della prescrizione AIA N. 0000177 del 07/082015, in particolare in relazione agli eventuali fenomeni di impatto che sul sedimento potrebbe avere una diminuzione dei quantitativi di solidi sospesi immessi dall'impianto Solvay.

La rilevante quantità e tipologia di dati raccolti ha permesso di comprendere in profondità e in termini di variabilità spaziale e temporale, i processi e le dinamiche che caratterizzano l'area di interesse ed è pertanto possibile fornire informazioni chiare sui fenomeni chimico-fisici e biologici che la caratterizzano.

L'indagine ha permesso di verificare il progressivo ed inequivocabile miglioramento dello stato ambientale della zona indagata (sia per il comparto abiotico che biotico) rispetto al



periodo industriale precedente al 1976. Anche la comparazione con i risultati recentemente ottenuti da ARPAT (Agenzia Regionale per la Protezione dell' Ambiente Toscana) da indagini ambientali analoghe supporta tale evidenza.

In particolare, un ampio tratto di mare antistante le famose spiagge bianche di Rosignano appare caratterizzato da fenomeni di seppellimento efficace della coltre di sedimento sottostante. La restante area investigata (soprattutto la zona più esterna rispetto alla costa) appare influenzata da una dinamica sedimentaria complessa che, in alcuni casi, comporta l'esposizione di sedimento caratterizzato da contenuti di Hg (mercurio) superiori ai valori di SQA (Standard di Qualità Ambientale). Tuttavia, dell'intero volume di sedimento investigato soltanto 0.0177 km³ (circa il 18% del totale analizzato) risultano caratterizzati da contenuti di Hg > SQA.

Non sono invece presenti contaminazioni da metalli pesanti (compreso Hg) e composti organici sulla spiaggia di Rosignano Solvay (Ref. Tab. 1, All. 5, Parte IV, Titolo V, D, Lgs. 152 del 2006).

A seguire vengono riportate con maggiore dettaglio alcune delle evidenze maggiormente rilevanti tratte dallo studio effettuato:

1) Nell'area di interesse è presente, ad una profondità fino a 40 cm, uno strato di sedimento, con spessore variabile tra 5 e 20 cm, avente concentrazioni di Hg maggiori del valore SQA (0.3 mg/kg) stabilito dal DM 260/2010 e dal D. Lgs. 172/2015, per i sedimenti marini; in determinati punti le concentrazioni superano di un ordine di grandezza il suddetto limite e, in alcune zone, lo strato caratterizzato da contenuti di Hg > SQA è presente in superficie, all'interfaccia con l'acqua di mare. Processi di metilazione del Hg possono essere favoriti dalle condizioni chimico-fisiche del sedimento (soprattutto in funzione dei bassi valori di Eh- potenziale di ossidoriduzione- misurati). Le concentrazioni di MeHg (Metilmercurio) risultano generalmente proporzionali e ben correlate ai contenuti di mercurio totale, anche in superficie. Il sistema investigato è sostanzialmente caratterizzato dalla presenza di Hg di origine naturale sulla quale si sono andati ad aggiungere apporti di natura antropica di origine storica (riferita soprattutto al periodo antecedente l'entrata in vigore della legge Merli del 1976) che, per effetto di processi idrodinamici e della dinamica sedimentaria, interferiscono con gli attuali meccanismi di deposizione di materiale caratterizzato da concentrazioni di Hg < SQA, esponendo, all'interfaccia con l'acqua di mare, sedimento con tenori maggiori di Hg.

2) I flussi di Hg calcolati all'interfaccia atmosfera-mare risultano trascurabili se confrontati con misure effettuate in aree caratterizzate dalla presenza di variabili



concentrazioni di Hg nei sedimenti. I valori di flusso di Hg calcolati all'interfaccia sedimento-acqua, con tutti i limiti legati al ridotto numero di misure, sono risultati di 1.6 ± 0.3 e $3.4 \pm 0.4 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$ per i due punti investigati. Da ciò emerge che il trasferimento di Hg dal sedimento alla colonna d'acqua risulta in qualche modo attivo seppur ridotto come testimoniano i livelli di concentrazione di Hg misurato nella fase disciolta, sempre al di sotto dei livelli SQA-CMA (**Standard di Qualità-Concentrazione Massima Ammissibile**). Il valore del flusso di mercurio dal sedimento alla colonna d'acqua risulta limitato anche nella stazione con un contenuto di $\text{Hg} \gg \text{SQA}$ nella parte più superficiale il che suggerisce una ridotta potenzialità di trasferimento dell'elemento al comparto acquoso.

3) L'insieme dei fenomeni sedimentari indagati suggerisce una forte variabilità dei processi erosivo-deposizionali che insistono nell'area. I 5 diversi scenari analizzati su base modellistica idrodinamica, ognuno dei quali caratterizzato da una diversa portata dei solidi sospesi calcolati allo scarico del Fosso Bianco della Solvay (corrispondente ad un carico relativo al 100%, al 70%, al 50%, al 30% rispetto al valore attuale e alla totale assenza dello stesso), mostrano che: i) l'area in esame, ad eccezione del tratto di costa di fronte lo scarico della Solvay e l'abitato di Rosignano, è caratterizzata dalla presenza di fenomeni a predominanza erosiva (soprattutto durante il periodo autunnale-invernale), come anche confermato da diversi studi geologici e sedimentologici relativi allo stato dell'erosione delle coste della regione Toscana; ii) lo spessore di sedimento con concentrazioni di $\text{Hg} < \text{SQA}$ nel tratto di mare relativo a 1-1,5 km di costa antistante le spiagge bianche di Rosignano è spesso circa 40 cm e risulta efficace all'isolamento del sedimento sottostante; iii) la presenza di processi deposizionali nell'area antistante lo scarico della Solvay e l'abitato di Rosignano è da imputarsi per lo più al carico di sedimenti in uscita dallo stesso scarico; iv) una riduzione del carico solido in uscita (già con valori del 50% rispetto all'attuale) potrebbe avere come conseguenza immediata quella di a) ridurre gli spessori di sedimenti depositati non solo nell'area costiera antistante lo scarico ma anche nel dominio più esterno e quindi b) contrastare in maniera meno efficace i processi di erosione dei sedimenti del fondale. Nel caso di un'interruzione completa dell'immissione di solidi sospesi dallo scarico verrebbero progressivamente a mancare anche gli spessori di sedimenti depositati nell'area antistante lo scarico e l'abitato di Rosignano. Pertanto, l'emissione costante di solidi sospesi dall'impianto industriale Solvay di Rosignano in quantità simili a quelle attualmente riportate, rappresenta un elemento di sicurezza per l'ambiente marino-costiero in esame per effetto della produzione (soprattutto nell'area limitrofa alla costa) di uno spessore di sedimento non contaminato al di sopra dell'intervallo caratterizzato da $\text{Hg} > \text{SQA}$. Un'interruzione e/o una diminuzione di



questo flusso di particelle, cui fanno seguito i processi di deposizione, comporterebbe che fenomeni di erosione, risospensione e trasporto della parte più superficiale della coltre sedimentaria rischierebbero di ridurre ulteriormente lo spessore se non addirittura di esporre all'interfaccia acqua-sedimento areali più ampi caratterizzati da concentrazioni di Hg relativamente più elevate.

4) Al netto delle complesse dinamiche cui l'area indagata è sottoposta e della forte variabilità nei processi di deposizione nei diversi settori dell'area stessa, emerge che i valori di velocità di sedimentazione variano da 0.19 a 1.7 cm anno⁻¹. La tendenza ad un progressivo abbassamento dei valori di concentrazione del Hg nei sedimenti superficiali, processo che viene comunque complicato da tutte quelle dinamiche post-deposizionali legate alla dinamica oceanografica e sedimentaria proprie dell'area, rappresenta certamente un elemento di valutazione positivo.

5) Come per la maggior parte dei corpi idrici della Regione Toscana, le concentrazioni di arsenico (As), cadmio (Cd), cromo totale (Cr) e nichel (Ni) misurate nei sedimenti superano i valori di SQA nella quasi totalità degli intervalli sedimentari analizzati. Superamenti di tali limiti sono stati rilevati anche per il piombo (Pb) nella maggioranza dei livelli considerati. Tuttavia, si evidenzia che le concentrazioni di As, Ni e Cd risultano generalmente inferiori ai valori di fondo naturale (VFN; ARPAT, 2015), mentre i tenori di Pb sono inferiori o di poco superiori al VFN. Solo per il Cr si registra un superamento significativo del VFN nella maggior parte dei livelli analizzati; tuttavia si sottolinea che le concentrazioni più elevate sono state misurate negli intervalli sedimentari pre-industriali. In tali livelli, anche le concentrazioni di Cd e Ni sono risultate più alte rispetto a quelle misurate nei livelli industriali. D'altro canto, non sono state riscontrate differenze significative tra i livelli pre-industriali ed industriali per As e Pb. Tali evidenze, insieme alle correlazioni inverse misurate tra Cd, Cr, Ni, Pb ed il contenuto di calcite nei sedimenti, lasciano ipotizzare, per questi metalli, una sorgente differente dallo stabilimento Solvay. Va tuttavia sottolineato che concentrazioni di Cd superiori ai valori di SQA ma sempre inferiori ai VFN, sono state rilevate anche nei solidi sospesi dello scarico industriale. Questo può aver contribuito ai superamenti registrati nei sedimenti, superamenti presumibilmente connessi ad un'origine naturale di questi elementi. Relativamente all'As, che non risulta significativamente correlato con gli altri metalli né con le fasi mineralogiche presenti nei sedimenti, non si è registrato nessun arricchimento nei differenti intervalli sedimentari individuati (superficiali, industriali e pre-industriali). D'altro canto, le concentrazioni di As misurate nei solidi sospesi



dello scarico sono risultate <SQA, avvalorando l'ipotesi dell'esistenza di una sorgente differente dallo stabilimento Solvay anche per questo elemento.

6) In linea generale, i tenori di mercurio rilevati nel comparto biotico marino rispettano il limite imposto dalla normativa vigente in materia di prodotti destinati al consumo alimentare (Reg. CE 1881/2006). Sono stati tuttavia osservati superamenti del suddetto limite in alcuni esemplari appartenenti alle specie *Mullus spp.*, *Scorpaena porcus*, *Diplodus spp.* e *Torpedo marmorata* prelevati presso Rosignano-Vada. I tenori di Hg rilevati nella polpa dei mitili risultano in eccesso rispetto al valore di SQA previsto dal DM 260/2010. E' opportuno sottolineare che superamenti analoghi, o addirittura superiori, sono stati riscontrati in esemplari prelevati in aree di pesca non influenzati dallo scarico dello stabilimento Solvay.

Va inoltre sottolineato che, ad eccezione dell'arsenico, l'andamento delle concentrazioni dei metalli nel tempo nella polpa dei mitili impiantati a Vada, ha evidenziato un fenomeno di bioaccumulo nella specie investigata. Questi risultati individuano nella contaminazione storica da Hg dell'area investigata la sorgente primaria nei processi di trasferimento del contaminante dall'ambiente al comparto biotico.

7) Il monitoraggio effettuato ai fini della valutazione dello stato chimico (DM 260/2010; D. Lgs. 172/2015) ha mostrato il mancato raggiungimento dello stato chimico "Buono" (NB), sia per l'acqua, che per i sedimenti, nel tratto di mare antistante lo stabilimento. I dati relativi alla matrice sedimento hanno confermato la tendenza degli anni precedenti (2010-2015), registrando un superamento dei limiti per Ni, Hg ed esaclorobenzene. Per la matrice acqua, rispetto al passato, si registra il superamento dei valori SQA per Cd, Ni, Pb ed un miglioramento rispetto ai parametri TBT-tributilstagno- (<SQA) e Hg. Tuttavia, i valori misurati sono risultati al disotto dei valori di fondo naturale riportati da ARPAT (2015). Qualora tali valori venissero recepiti dalla normativa ambientale, secondo le direttive del DM 260/2010 relative alle Regioni Geochimiche che presentano livelli di fondo naturale superiori agli SQA, la valutazione dello stato chimico dell'area-studio cambierebbe in STATO BUONO.

8) In accordo a quanto previsto dalla normativa vigente (D.M. 260/2010 [p.to](#) A3.6) e a valle dell'indagine ambientale realizzata, viene suggerita l'attivazione di un "monitoraggio di indagine" che permetta di approfondire il reale rischio per l'ambiente e l'ecosistema marino potenzialmente derivante dal superamento dei valori di Standard di Qualità Ambientale, nel caso specifico individuato per il Hg. Risulta pertanto raccomandabile un'analisi di rischio appropriata in grado di



approfondire e verificare il reale effetto che tale contaminante può avere sull'ambiente marino e sul suo ecosistema, anche in funzione degli incoraggianti risultati ottenuti nell'ambito dell'indagine sul comparto biologico nell'area di interesse. Soltanto a valle di tale approfondimento sarà possibile valutare la necessità di un intervento di eventuale recupero ambientale che tuttavia si configurerebbe assai complesso alla luce delle specifiche caratteristiche geologiche ed idrodinamiche dell'area (elevate batimetrie, elevata dinamicità della zona, etc.). Inoltre, la limitatissima disponibilità di dati sperimentali su casi di intervento analoghi rende la scelta di eventuali soluzioni progettuali assai complessa e spinge a valutazioni estremamente prudenti in merito al reale beneficio che il sistema ambientale considerato potrebbe effettivamente registrare.
