



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE DELLA TERRA

CICLO XXVII

COORDINATORE Prof. LORENZO ROOK

Il mercurio gassoso (Hg^0) nella ex-zona mineraria di Abbadia
San Salvatore (Mt. Amiata, Siena) ed in aree vulcaniche
attive e quiescenti: distribuzione e comportamento in
relazione ad altri inquinanti atmosferici

Settore Scientifico Disciplinare GEO/08

Dottorando

Dott. JACOPO CABASSI

Tutore

Dott. FRANCO TASSI

Coordinatore

Prof. LORENZO ROOK

Anni 2012/2014

Sommario

1. INTRODUZIONE E SCOPI	4
2. IL MERCURIO: CICLO GEOCHIMICO E CARATTERISTICHE DELLA FASE GASSOSA. 7	
2.1 IL MERCURIO: GENERALITÀ.....	7
2.2 CENNI SUL CICLO BIOGEOCHIMICO DEL MERCURIO	9
2.3 IL MERCURIO GASSOSO: Hg ⁰	12
2.3.1 Il mercurio gassoso: normativa	14
3. ALTRI INQUINANTI ATMOSFERICI.....	16
3.1 H ₂ S	16
3.2 SO ₂	17
3.3 CO ₂	19
4. AREE DI STUDIO	20
4.1 LA ZONA MINERARIA E GEOTERMICA DEL MONTE AMIATA	20
4.1.1 Inquadramento.....	20
4.1.2 L'area mineraria di Abbadia San Salvatore	21
4.1.3 Gli stabilimenti geotermoelettrici di Piancastagnaio.....	24
4.2 AREE VULCANICHE ATTIVE E QUIESCENTI.....	27
4.2.1 La Solfatara di Pozzuoli (Campania, Italia)	27
4.2.2 Il Mt. Etna (Sicilia, Italia)	28
4.2.3 Isola di Vulcano (Sicilia, Italia)	30
4.2.4 Areale di Grotte Santo Stefano (Lazio, Italia).....	32
4.2.5 Isola di Nisyros (Egeo, Grecia)	33
4.2.6 Isola di Santorini (Egeo, Grecia).....	35
5. MATERIALI E METODI.....	37
5.1 LA MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI Hg ⁰ IN ARIA	37
5.1.1 Confronto tra le principali metodologie in uso	37
5.1.2 La strumentazione utilizzata: Lumex [®] RA-915M.....	39
5.2 TECNICA DI MISURA COMBINATA DI Hg ⁰ E DI ALTRI SELEZIONATI COMPOSTI GASSOSI.....	42
5.2.1 La strumentazione Thermo Scientific Model 450i Analyzer e Multi-GAS (INGV).....	42
5.2.2 Transetti.....	46
5.2.3 Punti fissi.....	47
5.2.4 Elaborazione dei dati acquisiti	49

5.3 MISURA DEI FLUSSI DI Hg ⁰ DAL SUOLO	50
5.3.1 Stato dell'arte	50
5.3.2 Misure tramite camera d'accumulo connessa al Lumex in circuito chiuso	52
5.3.3 Proposta per una nuova metodica di misura dei flussi di Hg ⁰	54
5.4 LA MISURA DI Hg ⁰ IN POZZI CALDI.....	59
5.5 MOSS-BAGS	60
6. RISULTATI	64
6.1 MISURE DI Hg ⁰ CON LUMEX.....	64
6.1.1 Maggio 2011: area mineraria di Abbadia San Salvatore e zone limitrofe.....	64
6.1.2 Ottobre 2013: camini minerari di Ermeta ed Acquapassante	67
6.2 MISURE COMBinate DI Hg ⁰ E DI ALTRI COMPOSTI GASSOSI.....	68
6.2.1 Settembre 2012: Mt. Etna, Torre del Filosofo.....	69
6.2.2 Giugno 2013: Nisyros, Caldera di Lakki.....	71
6.2.3 Settembre 2013: Solfatara di Pozzuoli	74
6.2.4 Aprile 2014: Solfatara di Pozzuoli	76
6.2.5 Giugno 2014: zona amiatina presso Piancastagnaio	79
6.2.6 Settembre 2014: Isola di Vulcano	83
6.3 MISURE CON CAMERA D'ACCUMULO CONNESSA AL LUMEX	87
6.3.1 Giugno 2012, Isola di Vulcano.....	87
6.3.2 Maggio 2013, Lotto 6, ex-miniera di Abbadia San Salvatore	89
6.4 MISURE DISCRETE COL METODO DELLE AREE DEI PICCHI	92
6.4.1 Settembre 2013, Solfatara di Pozzuoli	92
6.4.2 Maggio 2014, Grotte Santo Stefano	94
6.5 MISURAZIONI DI Hg ⁰ IN POZZI CALDI	95
6.5.1 Giugno 2012, Vulcano	95
6.5.2 Luglio 2012, Santorini.....	96
6.6 MISURE DI Hg TRAMITE MOSS-BAGS: OTTOBRE 2013, MT. AMIATA.....	98
7. DISCUSSIONE.....	103
7.1 MISURE DI Hg ⁰ ESEGUITE TRAMITE LUMEX	103
7.1.1 Ex-miniera di Abbadia San Salvatore ed aree limitrofe	103
7.1.2 Mappatura delle emissioni dei camini di Ermeta ed Acquapassante.....	109
7.2 MISURE COMBinate DEI COMPOSTI GASSOSI.....	111
7.2.1 Transetti presso Torre del Filosofo, Mt. Etna: Hg ⁰ vs. SO ₂ e CO ₂	111
7.2.2 Misure presso Lakki (Nisyros): Hg ⁰ vs. H ₂ S (continuo e cumulato) e CO ₂	115

7.2.3 Distribuzione di Hg ⁰ , H ₂ S e CO ₂ nella Solfatara di Pozzuoli (settembre 2013).....	119
7.2.4 Distribuzione di Hg ⁰ , H ₂ S, CO ₂ e H ₂ nella Solfatara di Pozzuoli (aprile 2014).....	124
7.2.5 Distribuzione di Hg ⁰ , H ₂ S e SO ₂ presso le centrali di Piancastagnaio.....	127
7.2.6 Distribuzione di Hg ⁰ , H ₂ S e SO ₂ presso l'Isola di Vulcano	138
7.3 MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI H ₂ S TRAMITE RADIELLO.....	148
7.3.1 Nisyros	152
7.3.2 Solfatara (settembre 2013 e aprile 2014)	153
7.3.3 Vulcano	155
7.4 MISURA DEL VALORE MASSIMO DI Hg ⁰ DAL SUOLO.....	156
7.4.1 Misure presso l'Isola di Vulcano	156
7.4.2 Misure presso il Lotto 6, ex-miniera di Abbadia San Salvatore.....	157
7.5 MISURE TRAMITE IL CALCOLO DELLE AREE DEI PICCHI.....	160
7.5.1 Solfatara di Pozzuoli	160
7.5.2 Grotte Santo Stefano	161
7.6 PROFILI VERTICALI DI Hg ⁰ IN POZZI CON ANOMALIA TERMICA.....	163
7.7 MISURA DELL'ACCUMULO DI MERCURIO TRAMITE MOSS-BAGS.....	165
8. CONCLUSIONI.....	170
9. RINGRAZIAMENTI	174
10. BIBLIOGRAFIA.....	175
10.1 COLLEGAMENTI INTERNET	195

1. INTRODUZIONE E SCOPI

Il lavoro svolto nell'ambito del dottorato è stato indirizzato allo studio e alla comprensione del comportamento geochimico e delle modalità di dispersione di inquinanti in aria, rivolgendosi alla valutazione della qualità dell'aria, con particolare riferimento alla mobilità del mercurio e di altri composti gassosi, quali le specie dello zolfo (e.g. H_2S e SO_2), ad elevato impatto ambientale.

In quest'ottica si inquadra la stima delle concentrazioni di mercurio nell'ambiente che, nel momento in cui queste eccedono una soglia di attenzione, costituiscono un problema di particolare importanza per gli esseri umani e per gli ecosistemi, in quanto è noto come il mercurio inorganico possa presentarsi in forme tossiche e dannose per la salute umana. Questi aspetti di salvaguardia dell'ambiente e della salute umana sono quanto mai presenti nelle aree minerarie a mercurio, come ad esempio quella di Abbadia San Salvatore (Mt. Amiata, Siena), dedita fino al 1976 all'estrazione del cinabro e situata nelle immediate vicinanze del centro urbano della medesima cittadina (Unità di Progetto Bonifica, 2014). Le strutture ed i dintorni degli ex-edifici minerari, dove il cinabro veniva convertito a mercurio liquido e dove sono tuttora presenti accumuli di materiale di scarto di lavorazione, presentano ancora oggi una fonte d'inquinamento che va ad interessare tutte le componenti dell'ambiente circostante (Vaselli et al., 2013).

Particolare interesse in questo senso riveste la forma elementare gassosa del mercurio (Hg^0), la quale è altamente volatile, facilmente mobilizzabile con la minima variazione delle condizioni meteorologiche e con un tempo di residenza in atmosfera di circa 1 anno (Lindqvist and Rodhe, 1985; Schroeder and Munthe, 1998). Questa specie viene rilasciata (i) da sorgenti antropiche, quali appunto ex-miniere, o, più in generale, dalla combustione di combustibili fossili e (ii) da sorgenti naturali (e.g. Mason et al., 1994; Porcella et al., 1997; Fitzgerald and Lamborg, 2007; Mason, 2009; Pacyna et al., 2010). In questo ultimo caso, le aree vulcaniche e idrotermali hanno un ruolo cruciale nell'immissione in atmosfera di mercurio gassoso a livello globale (Varekamp and Buseck, 1986; Pyle and Mather, 2003; Bagnato et al., 2007). Al fine quindi di una più completa e dettagliata comprensione del comportamento geochimico e delle modalità di dispersione in aria del mercurio gassoso, sono state condotte campagne di misura sia presso la ex-miniera di Abbadia San Salvatore e nell'areale del Mt. Amiata (compresa la zona circostante le centrali

geotermoelettriche di Piancastagnaio), sia in contesti ambientali totalmente differenti, quali appunto aree vulcaniche attive e quiescenti, note per essere importanti sorgenti di questo contaminante nell'atmosfera nonostante la peculiare composizione delle emissioni di ciascuna di esse. In particolare, sono state selezionate le aree corrispondenti alla Solfatara di Pozzuoli (Campania), al Mt. Etna e all'Isola di Vulcano (Sicilia), all'areale di Grotte Santo Stefano (Lazio), alle isole di Santorini e Nisyros (Grecia).

La determinazione delle concentrazioni di Hg^0 , in modo simile a quella di altri contaminanti gassosi (e.g. H_2S), è spesso eseguita con tecniche di campionamento passivo. Nel caso specifico del mercurio, sono state utilizzate per lungo tempo le trappole ad oro (Ferrara et al., 1994; Ebinghaus et al., 1999; Nakagawa, 1999; Bagnato et al., 2007), solitamente analizzate post-campionamento tramite spettrometria di fluorescenza atomica a vapori freddi (CVAFS; EPA, 1999). Queste tecniche escludono il monitoraggio istantaneo delle distribuzioni del contaminante in aria, in quanto misurano le concentrazioni integrando sul tempo totale di esposizione del campionatore. Pertanto, non rendono sufficientemente conto dell'elevata variabilità, sia nel tempo che nello spazio, di un ambiente dinamico come quello delle masse d'aria. Per determinare con precisione le concentrazioni in aria e quindi valutare le distribuzioni sono perciò necessarie misurazioni continuative ed in tempo reale.

L'utilizzo di uno strumento portatile dedicato alle misure in continuo del mercurio elementare gassoso (Lumex[®] RA-915M; Sholupov and Ganeyev, 1995; Sholupov et al., 2004) ha reso possibile eseguire un monitoraggio puntuale dell'aria nei luoghi di interesse. Lo strumento, basato sulla tecnica spettrometrica di assorbimento atomico con effetto Zeeman, è in grado in particolare di eseguire per ciascun punto misure in tempo reale di concentrazione del mercurio gassoso, immediatamente visualizzabili e con altissima frequenza di acquisizione. In parallelo alle misure di Hg^0 , e con particolare evidenza alle zone vulcaniche, sono state misurate le concentrazioni di selezionati composti, quali ad esempio H_2S , SO_2 , CO_2 e H_2 , per valutarne il comportamento rispetto al mercurio e per meglio caratterizzare le sorgenti di emissione. Questo è stato possibile affiancando alla strumentazione Lumex analizzatori specifici, quali il Multi-GAS portatile fabbricato nei laboratori dell'INGV-Palermo (Aiuppa et al., 2005, 2009 e riferimenti ivi contenuti) e l'analizzatore $\text{H}_2\text{S-SO}_2$ Thermo Scientific[®] Modello 450i (Thermo Scientific, 2012), ed acquisendo dati in continuo, previa opportuna sincronizzazione anche con un dispositivo

GPS. Contemporaneamente sono state registrate le condizioni atmosferiche al momento del prelievo (focalizzandosi su direzione e velocità del vento), al fine di creare un archivio di dati meteo da poter confrontare con i dati di concentrazione. Le variazioni delle condizioni climatiche hanno infatti una forte influenza sulla distribuzione atmosferica dei possibili contaminanti. In parallelo e come confronto con le misure in continuo, sono stati inoltre utilizzati dei campionatori passivi, posti in selezionati punti di controllo.

Il fine del presente lavoro è stato quello di valutare e confrontare le metodologie e i dati analitici prodotti nei diversi ambienti, per stimare l'impatto degli inquinanti atmosferici rilevati sull'ambiente circostante (tramite un confronto tra il mercurio gassoso e le specie gassose associate). Tutto ciò riveste particolare utilità per testare e approfondire le nuove e specifiche tecniche di campionamento ed analisi utilizzate nel presente studio, considerati i differenti approcci sperimentali comunemente in uso in merito alla problematica trattata e a seconda della specie gassosa. Inoltre, dal momento che le emissioni di inquinanti in atmosfera non possono prescindere anche da eventuali sorgenti diffuse, oltre alle nuove tecniche adottate è stato testato e qui proposto un nuovo metodo di misura dei flussi di Hg dal suolo.

2. IL MERCURIO: CICLO GEOCHIMICO E CARATTERISTICHE DELLA FASE GASSOSA

2.1 IL MERCURIO: GENERALITÀ

Il mercurio (Hg), il cui nome deriva dal greco hydràrgyros che significa "argento liquido", è un elemento raro nella crosta terrestre che appartiene all'insieme dei metalli pesanti. Allo stato elementare è un metallo di colore bianco-argento, praticamente inalterabile e insolubile, ed è l'unico ad essere liquido e notevolmente volatile in condizioni standard e a temperatura ambiente (WHO, 1989; UNEP/WMO, 1998; Fitzgerald and Lamborg, 2007). Il grado di evaporazione aumenta con l'incremento della temperatura, provocando il diffondersi nell'aria del vapore. Hg presenta elevate densità ($13,534 \text{ kg/m}^3$) e tensione superficiale (0.56 N/m), mentre le conducibilità termica (8.3 W/mK) ed elettrica ($1.04 \times 10^6 \text{ /m ohm}$) risultano essere notevolmente inferiori rispetto a quelle degli altri metalli. Il mercurio può presentarsi, oltre che allo stato metallico elementare, anche negli stati di ossidazione +1 e +2. Il mercurio bivalente è lo stato più reattivo e la maggior parte dei composti naturali nei quali esso si presenta si ritrovano sotto questa forma. Lo stato di ossidazione +1 si presenta invece come dimero (Hg_2^{2+}).

La capacità di formare amalgama con alcuni metalli (e.g. piombo, zinco, cadmio, gallio, sodio, potassio, calcio, magnesio), ed in modo particolare con Au, Ag, Pt e Pd, è una delle caratteristiche peculiari del mercurio. L'amalgamazione con oro ha fornito per molto tempo la base per la pre-concentrazione in campioni di Hg prima della determinazione analitica (Schroeder and Munthe, 1998).

I prodotti della lavorazione del mercurio, quali, ad esempio, termometri, termostati, batterie, interruttori, elettrodi, pile, etc, così come le sue più svariate applicazioni (e.g. produzione di cloro-alcali, odontoiatria, industria farmaceutica, etc), costituiscono a tutt'oggi strumenti fondamentali della società moderna.

Il mercurio ha un'ottima affinità con lo zolfo (i.e. calcofilo) ed è estremamente attivo a livello biologico. Viene facilmente mobilitato in sistemi naturali caratterizzati da tettonica attiva, per cui depositi mineralizzati significativi si trovano in zone di subduzione (Gustin et al., 2000; Fitzgerald and Lamborg, 2007) ed associati a rocce magmatiche intrusive. La crosta terrestre contiene in media $50 \text{ } \mu\text{g/kg}$ di Hg, soprattutto sottoforma di solfuri (e.g. Bagnato, 2007). In particolare, il principale composto mineralizzato del mercurio (cinabro,

HgS) è conosciuto da migliaia di anni, basti pensare che la miniera di Almaden in Spagna (nota per essere la sorgente di cinabro più importante a livello globale) è stata attiva per più di 2,500 anni (Fitzgerald and Lamborg, 2007 e riferimenti ivi contenuti). L'estrazione del cinabro è oggi fortemente ridotta rispetto al secolo scorso, anche perché la gran parte delle miniere che in Italia, Slovenia, Stati Uniti e Messico contribuivano alla produzione mondiale non sono più coltivate in quanto antieconomiche (Parsons and Percival, 2005). L'Italia ha svolto in questo senso un ruolo determinante grazie alle miniere del Monte Amiata in Toscana, ponendosi come il 4° distretto mondiale per la produzione di mercurio (Rimondi et al., 2012 e riferimenti ivi contenuti).

Il mercurio è un elemento altamente tossico, che presenta tutte le caratteristiche di un inquinante globale (Mason et al., 1994; Schroeder and Munthe, 1998) ed il cui accumulo può causare effetti indesiderati sulla salute umana e sugli ecosistemi (EU, 2001). Conseguenze deleterie sono infatti note da tempo, basti pensare alle sindromi indotte in operai delle fabbriche di cappelli causa esposizione al nitrato di mercurio (“Sindrome del Cappellaio Matto”) o all'intossicazione da amalgama dentale al mercurio (il cui utilizzo è stato proibito solo negli ultimissimi anni). Ad oggi, le fonti primarie di inquinamento da mercurio inorganico su scala globale sono i combustibili fossili ed i processi di combustione ad alta temperatura (e.g. carbone), gli impianti di trattamento di cloro-alcali e l'incenerimento dei rifiuti urbani (ca. 4,000 t/a totali; Porcella et al., 1997; Bagnato, 2007). Questi stessi processi hanno provocato, a partire dalla metà del XIX secolo, l'aumento in atmosfera della CO₂, con un andamento del tutto simile a quello del mercurio (Fitzgerald and Lamborg, 2007), ed hanno particolare rilevanza per quanto riguarda i paesi emergenti a livello industriale (Pacyna and Pacyna, 2002; Pacyna et al., 2010). Non va comunque tralasciata la componente di mercurio derivante da fonti puramente naturali, che consta di circa 2,000 t/a totali (Varekamp and Buseck, 1986; Mason et al., 1994; Pyle and Mather, 2003; Bagnato, 2007) e che comprende sorgenti di emissione quali suoli, foreste, specchi d'acqua, oceani e, soprattutto, vulcani attivi (che rappresentano circa il 78% delle emissioni naturali; Bagnato et al., 2009a). Inoltre, i contributi provenienti da aree che sono naturalmente arricchite in Hg, facenti parte della cosiddetta cintura mercurifera, possono essere assai significativi (e.g. Llanos et al., 2011).

La regolamentazione ambientale relativa all'inquinamento da mercurio ha avuto inizio negli anni '70 negli Stati Uniti e in Canada, per effetto di studi specifici condotti da

ricercatori quali, ad esempio, Turner and Southworth (1999) e Parsons and Percival (2005). Queste indagini hanno evidenziato come il mercurio inorganico possa evolvere nella sua forma organica più tossica (monometilmercurio, MMHg), che è la più dannosa per pesci e predatori e, di riflesso, per la salute umana (malattia di Minamata) (e.g. National Research Council, 2000; The Social Scientific Study Group on Minamata Disease, 2001; Fitzgerald and Lamborg, 2007; Rimondi et al., 2012). La metilazione, processo molto veloce in ambiente acquatico, è favorita da specie batteriche quali, ad esempio, i solfato-riduttori e porta ad un bioaccumulo sempre maggiore del metilmercurio nei tessuti degli organismi (biomagnificazione) andando verso i livelli più alti della catena trofica (e.g. Wiener et al., 2002; Fitzgerald and Lamborg, 2007 e riferimenti ivi contenuti).

2.2 CENNI SUL CICLO BIOGEOCHIMICO DEL MERCURIO

La presenza e la distribuzione globale del mercurio sono regolate da un ciclo geochimico assai complesso che comprende una miriade di possibili fonti di emissione (puntuali e diffuse) e dipendente da numerosi parametri ambientali a scala anche locale (e.g. Morel et al., 1998). Alla base di questo ciclo vi è la conversione tra le diverse specie chimiche del mercurio fondata sulle reazioni intercorrenti tra la coppia redox $\text{Hg}(0) - \text{Hg}(\text{II})$, che è del tutto simile a quella $\text{Fe}(\text{II}) - \text{Fe}(\text{III})$ con potenziale di ossido-riduzione nell'intervallo delle comuni condizioni redox ambientali (Fitzgerald and Lamborg, 2007). Il periodo di permanenza del mercurio in questo complesso sistema geo-idro-atmosferico è compreso tra 3,000 e 10,000 anni (Selin, 2009; Rimondi, 2012).

In generale, una volta che viene immesso nell'atmosfera (come vapore elementare, metilmercurio oppure in legame con il particolato atmosferico; Morel et al., 1998), il mercurio viene disperso e trasportato in aria, depositato a terra e ridistribuito tra acqua, suolo e aria, per poi essere successivamente rimobilizzato (Zahir et al., 2005; Fitzgerald and Lamborg, 2007). In Fig. 1 è riportato uno schema semplificato dei rapporti intercorrenti tra atmosfera, idrosfera e geosfera all'interno del ciclo del mercurio.

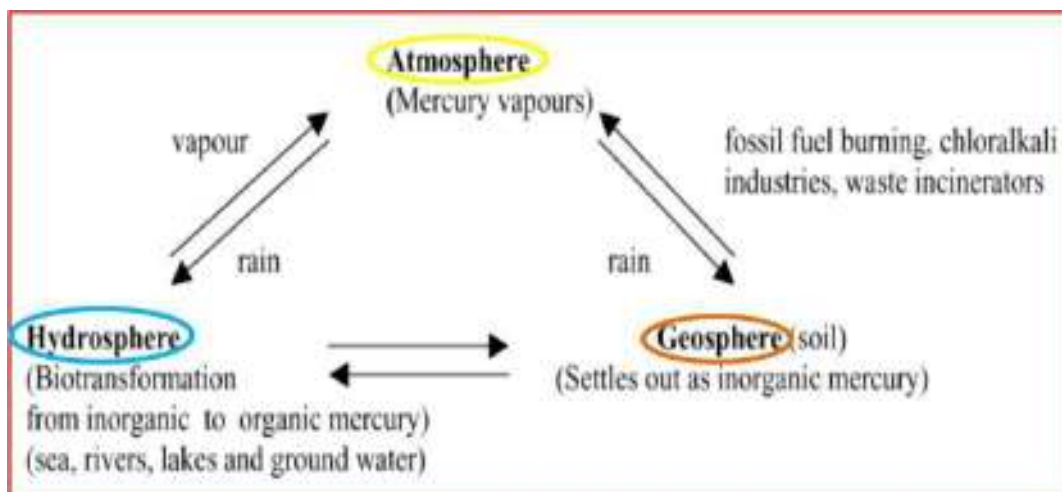


Figura 1. Relazioni tra atmosfera, idrosfera e geosfera rispetto al ciclo del mercurio. Immagine tratta e modificata da Zahir et al. (2005).

I meccanismi di trasporto e deposizionali dipendono in modo sostanziale dallo stato di ossidazione, tenendo comunque in considerazione che la deposizione umida (soprattutto tramite le piogge) costituisce il principale metodo di trasferimento di Hg dall'atmosfera agli ambienti acquatici e terrestri (Fitzgerald and Lamborg, 2007; Bagnato, 2007; Selin, 2009). Nel suolo e nell'acqua il mercurio inorganico divalente (Hg^{2+}) viene ridotto a mercurio elementare (Hg^0), per via microbica o per fotoreduzione, e/o dimetilmercurio $[(\text{CH}_3)_2\text{Hg}, \text{DMHg}]$, che data la loro estrema volatilità possono quindi ritornare facilmente in atmosfera (Lindqvist, 1994) andando a costituire il cosiddetto mercurio "riciclato" (Schroeder and Munthe, 1998). L'evasione del mercurio dai sistemi acquatici è favorita dalle condizioni di sovrassaturazione in mercurio che esse presentano (Mason et al., 1994; Morel et al., 1998; Schroeder and Munthe, 1998). L'evasione dagli oceani costituisce in particolare il principale processo di "riciclaggio" del mercurio a scala globale (Mason et al., 1994; Mason, 2009; Pirrone et al., 2010). Il passaggio successivo è l'ossidazione in atmosfera del mercurio elementare, che viene quindi nuovamente trasferito alle superfici acquatiche e terrestri attraverso deposizioni secche e umide (Mason et al., 1994; Selin, 2009).

Il ciclo biogeochimico naturale del mercurio è però fortemente condizionato dalle attività antropiche, che hanno potenziato fortemente gli apporti di Hg grazie alla lavorazione ed al successivo rilascio in atmosfera del mercurio di origine naturale (Selin et al., 2008; Pirrone

et al., 2010) e che al giorno d'oggi sono giunte a dominare il ciclo stesso (Fitzgerald and Lamborg, 2007). Una delle conseguenze è che i flussi di Hg tra atmosfera e geo-idrosfera sono largamente aumentati rispetto al periodo preindustriale (Selin, 2009). La stima dei flussi attuali e preindustriali di mercurio, provenienti sia da sorgenti naturali che antropiche, è comunque di difficile definizione e può variare anche di ordini di grandezza (Selin, 2009 e riferimenti ivi contenuti). Per maggior chiarezza, in Fig. 2 viene riportata la quantificazione schematica dei principali apporti costituenti il ciclo biogeochimico del mercurio.

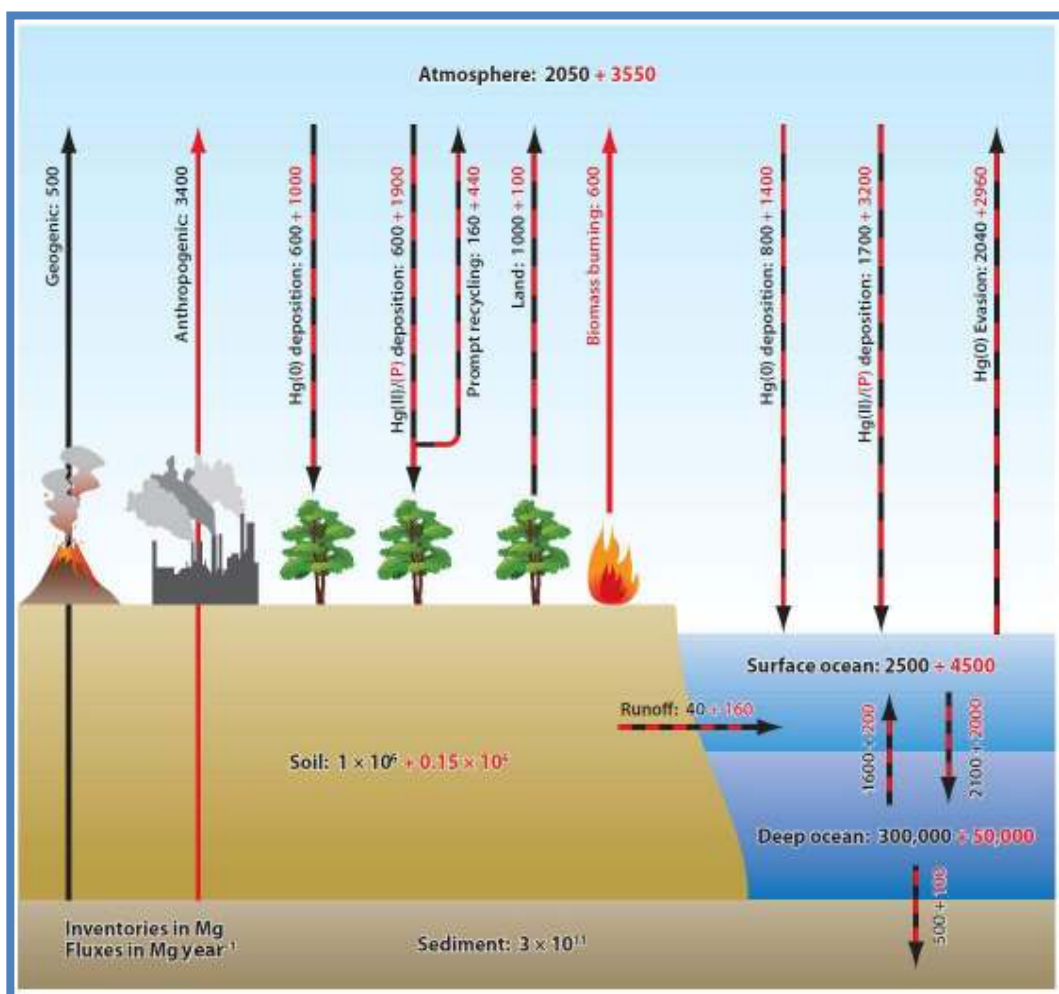


Figura 2. Ciclo biogeochimico globale del mercurio. I flussi naturali (in Mg/a) e i serbatoi geologici (in Mg) sono in nero. I contributi antropogenici sono invece in rosso. I flussi naturali potenziati dalle attività antropiche sono riportati in linee rosse e nere punteggiate. Modificata da Selin, 2009.

2.3 IL MERCURIO GASSOSO: Hg^0

La forma dominante di Hg in atmosfera (per il 95-98%) è il mercurio gassoso elementare (Hg^0 o *gaseous elemental mercury*: GEM), il quale è caratterizzato da elevata stabilità e volatilità, bassa solubilità e tempo di residenza di 1-2 anni a causa della sua inerzia chimica (Schroeder and Munthe, 1998; Fitzgerald and Lamborg, 2007). Oltre al GEM sono presenti in atmosfera anche la fase gassosa reattiva, corrispondente allo stato di ossidazione +2 (*reactive gaseous mercury*: RGM), e la fase aderente al particolato (*total particulate mercury*: TPM) (Schroeder and Munthe, 1998; Morita et al., 1998; Munthe et al., 2001). Queste ultime due specie sono definite solo operativamente, cioè a dire sono caratterizzabili esclusivamente in base alle loro proprietà fisico-chimiche e non in base a metodi sperimentali, a differenza di Hg^0 che è stato inizialmente identificato con metodi spettroscopici (Edner et al., 1989; Munthe et al., 2001). In particolare RGM è costituito da specie di mercurio idrosolubili (e.g. HgCl_2) ed eventualmente da altri composti di mercurio bivalente, quali HgO , HgSO_3 e dimetilmercurio (cfr. Fig. 3; Galperin et al., 1996), dotati di sufficiente pressione di vapore per esistere nella fase gassosa (Munthe et al., 2001).

Nonostante possieda un lungo tempo di residenza, negli strati più alti dell'atmosfera ha luogo la conversione del mercurio elementare in forme divalenti (da Hg^0 a Hg^{2+}) tramite processi di ossidazione, i quali possiedono però una cinetica lenta e dipendono soprattutto dalla presenza di molecole come ozono (Fig. 3) e radicali ossidrilici (Hall, 1995; Schroeder and Munthe, 1998; Fitzgerald and Lamborg, 2007). Studi recenti (Sommar et al., 2001; Ariya et al., 2002) hanno però dimostrato che l'ossidazione del mercurio può avvenire anche in modo più rapido, riducendo il tempo medio di residenza del mercurio elementare in atmosfera da più di un anno a pochi mesi. Il tasso di ossidazione del mercurio elementare è inoltre fondamentale per la comprensione approfondita della chimica atmosferica del mercurio, in quanto i composti prodotti dall'ossidazione (come HgO e HgCl_2), essendo assai più solubili e meno volatili, tendono a far aumentare sia i flussi di deposizione secca e umida che la deposizione tramite particolato (Munthe et al., 1991, 2001). Appare comunque evidente da recenti misurazioni che le concentrazioni di RGM aumentano con l'altitudine mentre quelle di GEM diminuiscono, riflettendo in questo modo la conversione di Hg^0 a Hg^{2+} in quota, in quanto il mercurio totale rimane costante (Selin, 2009).

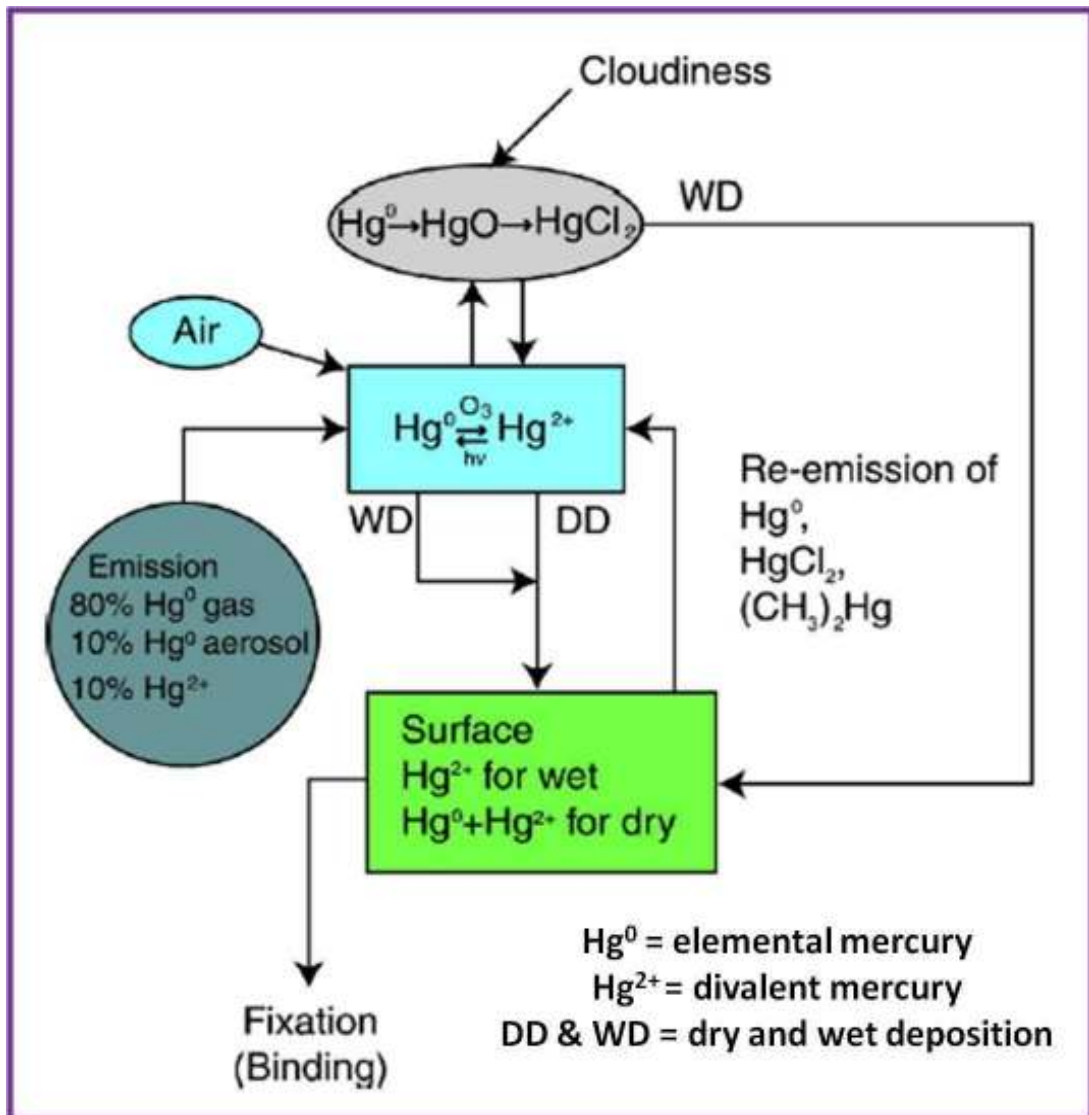


Figura 3. Modello di interazione tra le specie del mercurio in atmosfera. Modificata da Galperin et al. (1996).

La differente forma chimico-fisica con cui si presenta il mercurio in atmosfera ha inoltre una forte incidenza sulla capacità di trasporto e dispersione della specie stessa (Fig. 4). Hg^0 è in grado di essere trasportato per distanze molto lunghe (decine di migliaia di chilometri), Hg^{2+} in fase gassosa può essere disperso per alcune decine fino ad alcune centinaia di chilometri dalla sorgente emissiva, mentre il mercurio particolato è solitamente depositato a distanze intermedie, a seconda del diametro e della massa dell'aerosol (Schroeder and Munthe, 1998; UNEP, 2013).

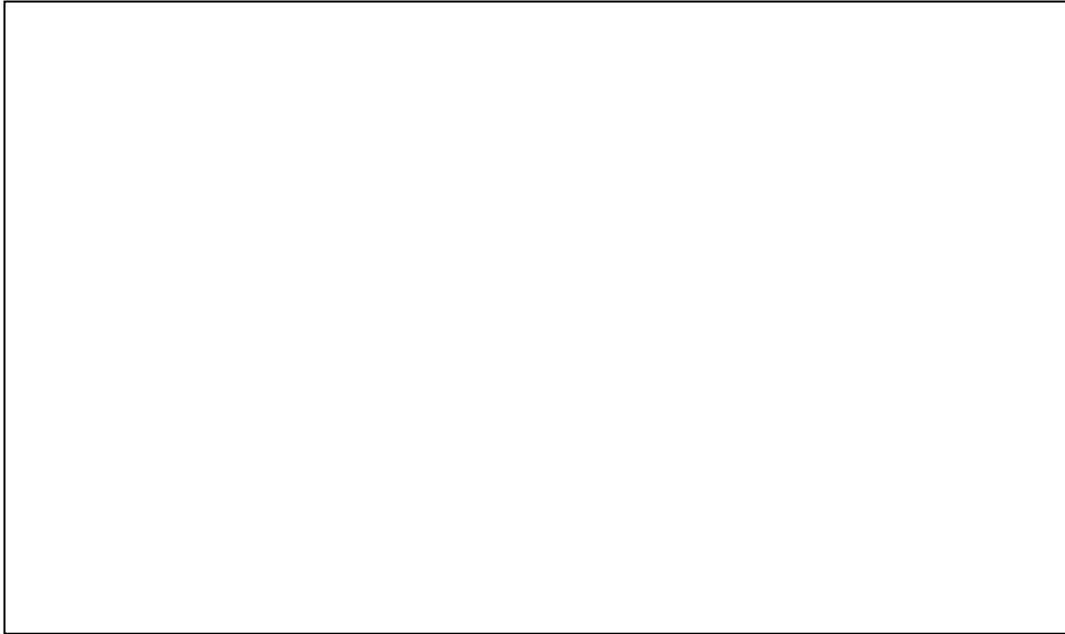


Figura 4. Differenze nel trasporto e nella dispersione del mercurio gassoso e del mercurio particolato a scala globale. Modificata da UNEP (2013).

Le concentrazioni del mercurio gassoso totale (*total gaseous mercury*: TGM), comprendente mercurio elementare, ionico e le forme alchilate gassose (e.g. DMHg), in aree remote sono in genere nell'ordine di 1-2 ng/m³, mentre valori più elevati si osservano spesso in aree urbane e suburbane (Fitzgerald and Lamborg, 2007; Selin, 2009). Misure effettuate negli Stati Uniti hanno evidenziato come la concentrazione media di mercurio nell'aria sia compresa tra 10 e 20 ng/m³, con concentrazioni più elevate in zone industrializzate (US EPA, 1980). In Svezia, invece, la concentrazione di mercurio elementare in aria è più bassa, in media tra 2 e 6 ng/m³ (Brosset and Lord, 1991). In generale, i livelli più elevati (10-15 µg/m³) sono stati rilevati nell'aria presso miniere di mercurio, raffinerie e campi agricoli trattati con fungicidi contenenti mercurio (WHO, 2003).

2.3.1 Il mercurio gassoso: normativa

Il mercurio atmosferico presuppone due tipi di rischi per la salute umana: (i) di tipo diretto, legato alla inalazione di mercurio gassoso (presso il luogo di lavoro od in ambiente domestico), con una conseguente diversità di effetti sulla fisiologia umana (Clarkson and

Magos, 2006; WHO, 2000; Higuera et al., 2014 e riferimenti ivi contenuti); (ii) di tipo collaterale, legato alla speciazione del mercurio, ad esempio da GEM in RGM, o da RGM in metilmercurio, con gli inevitabili crescenti rischi per la salute umana (Higuera et al., 2014 e riferimenti ivi contenuti). Da qui nascono le motivazioni per le quali sono stati proposti e promossi con grande impeto programmi internazionali per il monitoraggio del mercurio atmosferico (Selin et al., 2007; Pacyna et al., 2010; Sprovieri et al., 2010; Fu et al., 2012; Pirrone et al., 2013; Higuera et al., 2014).

Sia a livello europeo che italiano non esistono livelli massimi di concentrazione di mercurio in atmosfera. Vi sono però dei riferimenti e delle linee guida a livello mondiale, ovvero quelli stabiliti negli USA dall'EPA (Environmental Protection Agency) e dall'ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Nel primo caso il limite per l'esposizione cronica al mercurio è di 300 ng/m^3 , nel secondo di 200 ng/m^3 (Le Donne and Ciafani, 2008 e riferimenti ivi contenuti). Il valore di concentrazione medio annuo raccomandato dall'OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità) è invece di $1,000 \text{ ng/m}^3$ (WHO, 2000). L'EPA (2001) definisce inoltre 3 livelli di azione in risposta alla concentrazione di mercurio misurata in aria: 1) $\geq 10,000 \text{ ng/m}^3$ (in tempo reale), i residenti devono essere trasferiti immediatamente; 2) tra $>1,000 \text{ ng/m}^3$ e $<10,000 \text{ ng/m}^3$, il trasferimento deve essere programmato al più presto possibile; 3) $\leq 1,000 \text{ ng/m}^3$ (8 ore come tempo medio di esposizione), nessuna azione è necessaria. Rispetto alla media sulle 8 ore all'interno del luogo di lavoro, negli Stati Uniti bisogna attenersi al valore-soglia cumulativo di $25,000 \text{ ng/m}^3$ (Le Donne and Ciafani, 2008 e riferimenti ivi contenuti).

3. ALTRI INQUINANTI ATMOSFERICI

Questa sezione è dedicata ad un breve inquadramento descrittivo, riguardante l'origine e, se presente, la normativa vigente, dei tre principali inquinanti gassosi (H_2S , SO_2 , CO_2) misurati in questo studio parallelamente a Hg^0 .

3.1 H_2S

Il solfuro di idrogeno (H_2S) è naturalmente presente in aree vulcaniche e geotermiche ed ha una particolare importanza, perché rappresenta quantitativamente, insieme a SO_2 , la terza specie gassosa emessa dai sistemi vulcanici/geotermici attivi dopo H_2O e CO_2 (e.g. D'Alessandro et al., 2013). È inoltre prodotto dalla degradazione batterica di proteine animali e vegetali ed è un coprodotto indesiderato nei processi di produzione in alcune attività industriali, quali, ad esempio, la raffinazione del petrolio, la rifinitura di oli grezzi, la concia delle pelli, la produzione di fertilizzanti, coloranti e pigmenti, il trattamento delle acque di scarico (<http://www.arpat.toscana.it/...idrogeno-solfurato-h2s>).

Questo gas debolmente acido è una sostanza estremamente tossica in quanto è irritante e soffocante ed è immediatamente rilevabile a concentrazioni molto basse a causa del suo odore caratteristico e sgradevole di uova marce (Thorsteinsson et al., 2013 e riferimenti ivi contenuti). Gli effetti sull'uomo di una contaminazione da H_2S sono riportati in Fig. 5.

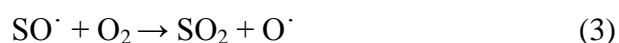
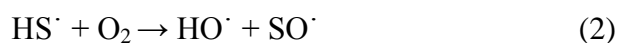
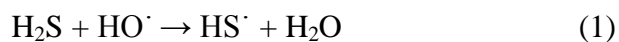
Hydrogen sulfide concentration		Effect
mg/m ³	ppm	
1400–2800	1000–2000	Immediate collapse with paralysis of respiration
750–1400	530–1000	Strong central nervous system stimulation, hyperpnoea followed by respiratory arrest
450–750	320–530	Pulmonary oedema with risk of death
210–350	150–250	Loss of olfactory sense
70–140	50–100	Serious eye damage
15–30	10–20	Threshold for eye irritation

Figura 5. H_2S : relazione tra concentrazione ed effetto sull'uomo. Tratta e modificata da WHO (2000).

La normativa europea e quella nazionale non stabiliscono valori limite, soglie di allarme e/o valori obiettivo di qualità dell'aria. In mancanza di riferimenti normativi è quindi prassi consolidata, a livello nazionale ed internazionale, riferirsi ai valori guida indicati dalla OMS-WHO (<http://www.arpat.toscana.it/...idrogeno-solfurato-h2s>). Quasi tutti i soggetti esposti possono distinguere l'odore caratteristico in corrispondenza di $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (~5 ppb), per cui questa soglia non dovrebbe essere superata al fine di evitare reclami della popolazione circa il fastidio provocato dall'odore (WHO, 2000). Tuttavia, l'OMS raccomanda come valore guida per H_2S la concentrazione di $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (~107 ppb), con un tempo medio di 24 ore (WHO, 2000).

3.2 SO_2

L'anidride solforosa (SO_2) viene rilasciata in grandi quantità dai vulcani caratterizzati da attività a condotto aperto (e.g. D'Alessandro et al., 2013 e riferimenti ivi contenuti) e, se le condizioni meteorologiche lo consentono, può diffondersi nell'atmosfera ed interessare territori situati anche a grandi distanze. Può inoltre essere prodotta da processi ossidativi a partire da H_2S , come riportato dalla sequenza di reazioni (Vallero, 2014):



Da notare come la reazione iniziale (1) sia avviata dalla presenza del radicale ossidrilico. Quest'ultimo è prodotto principalmente in atmosfera dalla fotolisi di O_3 , che avviene principalmente per assorbimento della radiazione ultravioletta (e.g. Finlayson-Pitts and Pitts, 1999).

Le fonti di emissione antropiche principali riguardano la produzione di energia, gli impianti termici, i processi industriali e il traffico, in quanto SO_2 si forma nel processo di combustione per ossidazione dello zolfo presente nei combustibili solidi e liquidi, quali, ad esempio, carbone, olio combustibile e gasolio (<http://www.arpat.toscana.it/...biossido-di-zolfo>). Il biossido di zolfo svolge anche un'azione indiretta nei confronti della fascia di

ozono stratosferico, in quanto reagisce con il vapore acqueo producendo acido solforico, costituente principale delle cosiddette "piogge acide".

È un gas incolore, dall'odore pungente e fortemente irritante, soprattutto per gli occhi e il tratto respiratorio, a basse concentrazioni, mentre a concentrazioni superiori può dar luogo a irritazioni delle mucose nasali, bronchiti e malattie polmonari. WHO (2000) raccomanda che, a seconda del periodo di esposizione, non vengano superate le seguenti concentrazioni in aria: i) $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.175 ppm) per un periodo medio di 10 minuti; ii) $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04 ppm) sulla media delle 24 ore; iii) $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (17.5 ppb) su media annuale. Il valore guida per la media delle 24 ore è stato aggiornato da WHO (2006) a $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (~7 ppb).

La normativa italiana (Decreto 2 aprile 2002 n.60) prevede invece un valore limite orario ($350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superarsi più di 24 volte per anno civile) ed un valore limite sulle 24 ore ($125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superarsi più di 3 volte per anno civile) (http://cmsarpa.regione.fvg.it/...biossido_zolfo.html). Un quadro schematico dei limiti normativi nazionali per il biossido di zolfo, comprendente anche il D.Lgs 155/2010, è riportato in Fig. 6 (<http://www.arpat.toscana.it/...biossido-di-zolfo>).

Limiti normativi per il biossido di zolfo			
Limiti	Periodo di mediazione	Valore limite	Termine previsto per il raggiungimento del limite
Valore limite orario per la protezione della salute umana	1 ora	$350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 24 volte per l'anno civile.	In vigore dal 1.1.2005
Valore limite di 24 ore per la protezione della salute umana	24 ore	$125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 3 volte per anno civile	In vigore dal 1.1.2005
Valore limite annuale per la protezione degli ecosistemi	Anno civile e inverno (1° Ottobre – 31 Marzo)	$20 \mu\text{g}/\text{m}^3$	Non determinato
Soglia di allarme	Anno civile Superamento di 3 ore consecutive	$500 \mu\text{g}/\text{m}^3$	In vigore dal 1.1.2010

Figura 6. SO₂: limiti normativi italiani. Tratta e modificata da <http://www.arpat.toscana.it/...biossido-di-zolfo>.

3.3 CO₂

L'anidride carbonica (CO₂) è un componente fondamentale dell'atmosfera terrestre, seppur il suo contenuto sia solamente di 0.04 % in volume (<http://co2now.org/Current-CO2...>). I vulcani ne rilasciano in atmosfera milioni di tonnellate ogni anno, ma questa quantità è circa 1% di quella liberata in atmosfera dalle attività umane. Il suo studio è fondamentale per determinare lo stato di attività dei vulcani, nonché per stimare l'impatto dei gas vulcanici sul bilancio globale del carbonio (e.g. Aiuppa et al., 2008; Rizzo et al., 2014).

La CO₂ è una sostanza fondamentale nei processi vitali delle piante e degli animali, è ritenuta uno dei principali gas serra presenti nell'atmosfera terrestre ed è quindi legata al riscaldamento globale, in quanto, insieme al vapore acqueo ed al metano, intrappola la radiazione infrarossa della luce solare riflettendola nuovamente verso la superficie terrestre.

Il biossido di carbonio viene prodotto principalmente, a livello antropico, da impianti di produzione di ammoniaca e idrogeno (in cui CH₄ è convertito in CO₂), da combustione di petrolio e carbone fossile, da centrali termoelettriche e da autoveicoli, come sottoprodotto della fermentazione, da decomposizione termica di CaCO₃, dai pozzi naturali di CO₂ (Pierantozzi, 2001).

Il riferimento normativo principale riguardante le emissioni di CO₂ in atmosfera è la Convenzione sui Cambiamenti Climatici - UNFCCC, che si esplica con il successivo Protocollo di Kyoto, ratificato dall'Italia con Legge n. 120/2002, che recava per l'Italia l'obiettivo di ridurre entro il 2012 le emissioni di CO₂ rispetto ai valori del 1990, attraverso interventi specifici definiti all'interno del piano nazionale di riduzione (<http://www.arpa.veneto.it/...emissioni-in-atmosfera-di-gas-ad-effetto-serra-co2>). Bisogna comunque notare come l'obiettivo non sia stato ancora raggiunto, anche probabilmente per la sopravvenuta crisi economica. Esistono inoltre dei limiti regolamentari e normativi vigenti per gli ambienti chiusi e di lavoro che, a seconda dei paesi (in Italia non sono presenti), variano tra 1,000 e 1,500 ppm (ARPAT, 2013b).

4. AREE DI STUDIO

4.1 LA ZONA MINERARIA E GEOTERMICA DEL MONTE AMIATA

4.1.1 Inquadramento

Il Vulcano del Monte Amiata, originatosi tra 300 e 190 ka (Ferrari et al., 1996), è l'apparato vulcanico più recente e il più grande della Provincia Magmatica Toscana (Ferrari et al., 1996; Conticelli et al., 2004), la cui attività è legata alla messa in posto nel Pliocene di un corpo magmatico. Un plutone, sito a profondità di circa 6-7 km e non completamente raffreddato, è responsabile dell'alto flusso di calore nella zona (e.g. Calamai et al., 1970; Vaselli et al., 2013 e riferimenti ivi contenuti). Due serbatoi geotermici, situati rispettivamente nelle formazioni sedimentarie (200-230 °C, profondità di 500-1,000 metri) e nel complesso basale metamorfico (fino a 350 °C; profondità >3000 m), sono sfruttati a Piancastagnaio e Bagnore (SW del Monte Amiata) per la produzione di energia elettrica da ENEL (Ente Nazionale per l'Energia Elettrica) (Bacci et al., 2000; Vaselli et al., 2013). I fluidi geotermici sono caratterizzati da livelli anomali di mercurio, che sono direttamente correlabili con i depositi epitermali del complesso amiatino (Vaselli et al., 2013 e riferimenti ivi contenuti), formatisi per mobilitazione di antimonio e mercurio nel Plio-Pleistocene (processo tuttora attivo; Morteani et al., 2010). Questi depositi, ed in massima parte quelli che contengono cinabro (HgS), sono stati sfruttati fin dai tempi degli Etruschi e hanno raggiunto un massimo estrattivo nel '900, tanto da fare del Monte Amiata uno dei primi distretti al mondo per produzione di mercurio (Rimondi et al., 2012 e riferimenti ivi contenuti; Vaselli et al., 2013). Nel 1925, in particolare, più del 50% del mercurio su scala globale era fornito dal distretto amiatino (Cipriani and Tanelli, 1983), di cui circa il 70% proveniente direttamente dalla zona di Abbadia San Salvatore, localizzata sul fianco orientale dell'edificio vulcanico (Vaselli et al., 2013).

I valori di fondo di mercurio gassoso riportati per il Monte Amiata sono di 3-5 ng/m³ (Ferrara et al., 1998), in accordo con il livello di fondo in aria misurato in Toscana (~3.5 ng/m³; Bargagli, 1990). A questo proposito, la legge della Regione Toscana che regola il recupero di aree estrattive e/o metallurgiche impone che la concentrazione di mercurio al di sopra di suoli contaminati sia <300 ng/m³. Inoltre, il decreto regionale n. 1447 (1998) prevede che la concentrazione di Hg⁰ al termine di un qualsiasi programma di bonifica sia

<300 ng/m³ (a 20 °C e 100 cm da terra) in luoghi all'aperto e <500 ng/m³ (a 20 °C e 150 cm da terra) in siti interni (Vaselli et al., 2013).

4.1.2 L'area mineraria di Abbadia San Salvatore

La miniera di Abbadia San Salvatore, la cui attività è iniziata nel 1899, è stata costituita dalla Società Mineraria "Monte Amiata", che avviò nell'area lo sfruttamento industriale del cinabro. L'apertura della miniera ebbe un forte impatto sul tessuto socio-economico della zona, poiché l'occupazione industriale assorbì gran parte della popolazione, sostituendosi a quella agricola (Unità di Progetto Bonifica, 2014). L'attività fu regolare fino al 1930 quando, a causa della grande crisi economica mondiale, vi fu una forte contrazione delle vendite ed un sensibile calo dei prezzi sul mercato mondiale. Si arrivò quindi al 1932, anno in cui la Società Monte Amiata fu autorizzata a cessare i lavori, con annessa drastica riduzione del personale lavoratore; il salvataggio economico della miniera fu possibile grazie all'intervento dell'IRI, con trasferimento della Monte Amiata all'industria di Stato e, negli anni a seguire, all'ENI (www.museominerario.it). La chiusura repentina e definitiva del 1982 pose, oltre al grave problema occupazionale, anche quello della bonifica delle aree e degli immobili dell'intero stabilimento, in quanto la cessazione delle attività avvenne senza una base programmata.

Negli anni '90 ENI (Ente Nazionale Idrocarburi) - Divisione Agip S.p.A. - presentò un progetto di bonifica per procedere alla definitiva chiusura della progressa attività estrattiva ed industriale. In esso era prevista: 1) demolizione totale e/o parziale di alcuni degli edifici; 2) costruzione di un canale idraulico per il convogliamento delle acque superficiali provenienti da monte dello stabilimento; 3) realizzazione di un sito di messa in sicurezza per lo smaltimento dei materiali e terreni contaminati (Unità di Progetto Bonifica, 2014). Il successivo accordo (2008) per la cessione da parte di ENI al Comune di Abbadia San Salvatore della concessione mineraria relativa alla miniera e dei relativi oneri di bonifica, costituisce un vero e proprio progetto "pilota" a livello mondiale, dal momento che l'insediamento industriale è situato a ridosso del centro urbano. In questo quadro, il Comune di Abbadia ha avviato una revisione del progetto di bonifica iniziale, con l'obiettivo di ridurre l'impatto delle opere e valutare opzioni di bonifica meno invasive e più funzionali per la futura programmazione urbanistica, quali la riconversione a zona museale o a verde pubblico (Fig. 7). L'opera di bonifica riguarda comunque circa 65 ha,

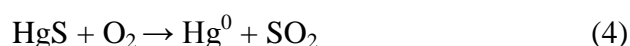
comprende 90 tra edifici e strutture e, nonostante sia partita nel 2011, a tutt'oggi deve ancora interessare le aree più intensamente contaminate da mercurio (Vaselli et al., 2013).



Figura 7. Limiti della bonifica prevista da ENI e della nuova bonifica prevista dal Comune all'interno della concessione della miniera di Abbadia San Salvatore, Mt. Amiata. Immagine tratta e modificata da Unità di Progetto Bonifica (2014).

Ai fini del progetto di bonifica della miniera, il Comune di Abbadia San Salvatore ha chiesto la suddivisione in lotti dell'intero areale interessato, proposta approvata dalla Conferenza dei Servizi con atto n° 13 del 29/03/2010. In tale atto viene di fatto accettata la modalità di realizzazione degli interventi di bonifica in base alla suddivisione in lotti, ciascuno comprendente più immobili, individuati per omogeneità di inquinamento e caratterizzati da interventi analoghi. In ciascun lotto, il Comune ha diritto a procedere secondo progettazione e lavori separati e quindi secondo un'esecutività, un collaudo ed un monitoraggio post-operam distinti, al fine di giungere alla certificazione finale di avvenuta bonifica in modo autonomo (Cabassi et al., 2014). In particolare, il Lotto 6 comprende i principali edifici in cui il cinabro estratto nella miniera di Abbadia San Salvatore veniva trattato per la produzione di mercurio liquido, ed è quindi da considerarsi come la principale area inquinata della zona.

Aree di escavazione mineraria attiva o inattiva, come quella di Abbadia San Salvatore, o come quelle del Siele e del Morone (localizzate nella parte meridionale dell'edificio vulcanico amiatino e chiuse senza opportuna bonifica nei primi anni '80), contribuiscono infatti in modo significativo alla dispersione del mercurio nell'ambiente (Ferrara et al., 1998). L'estrazione del mercurio liquido dal cinabro è generalmente effettuata in muffola o nel forno rotante, all'interno dei quali la reazione con O₂ produce anidride solforosa, come riportato nella reazione seguente (Vaselli et al., 2013):



A temperature superiori a 350 °C, il mercurio tende a vaporizzare e poi viene condensato nel suo stato naturale liquido a temperatura ambiente, per essere successivamente imbottigliato. Per eliminare eventuali impurità rimanenti si può inoltre procedere ad una ulteriore distillazione a temperature superiori. I vari processi di estrazione e di successiva elaborazione e raffinamento del prodotto mercurifero possono quindi avere un forte impatto sul territorio circostante, aumentando i rischi per l'ambiente (Vaselli et al., 2013). Nello specifico, presso la miniera di Abbadia sono state prodotte più di 100,000 tonnellate di mercurio liquido dal 1850 fino alla chiusura, e più del 10% della produzione totale è stato rilasciato come fumi di Hg durante i processi di arrostitimento del cinabro (Bombace et al., 1973; Ferrara et al., 1998; Vaselli et al., 2015). Riassumendo, le principali sorgenti di

Hg^0 in questi ambienti sono: i) terreni contaminati (e.g. Kocman et al., 2011); ii) processi metallurgici (e.g. Wilson et al., 2006); iii) strutture e complessi minerari abbandonati (e.g. Grönlund et al., 2005); iv) resti e scarti della produzione industriale di mercurio (e.g. Hylander and Meili, 2003).

Esistono inoltre sorgenti puntuali di contaminanti gassosi, quali ad esempio pozzi minerari come quelli di Ermeta ed Acquapassante (1,079 e 1,048 m s.l.m.; Nisi et al., 2014a), perforati al di sopra della zona mineraria di Abbadia San Salvatore e profondi 116 e 298 m, rispettivamente (Fig. 8). Attualmente, i gas di questi pozzi sono scaricati al culmine di due camini costruiti per ridurre al minimo gli effetti sgradevoli, derivanti da H_2S , e di rischio, per la presenza di CO_2 , sulla zona circostante. Dal trasferimento al Comune di Abbadia della concessione mineraria, è stato deciso di provvedere al monitoraggio periodico dei gas emessi dai due camini (Unità di Progetto Bonifica, 2014), per quantificare anche la concentrazione di Hg^0 .

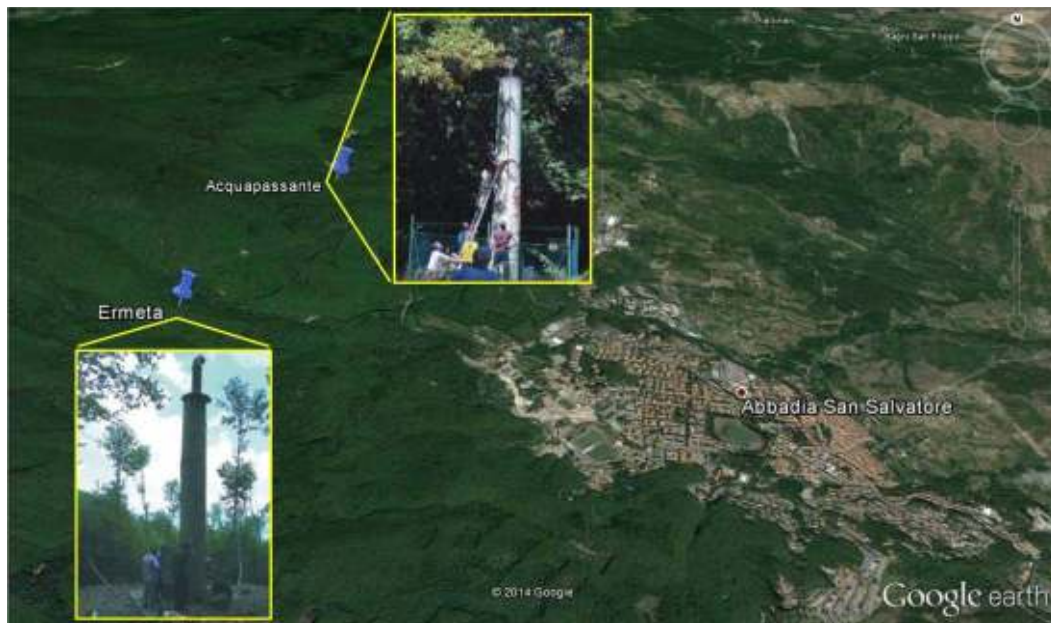


Figura 8. Locazione dei camini minerari di Ermeta ed Acquapassante. Immagini dei camini tratte e modificate da Nisi et al. (2014a).

4.1.3 Gli stabilimenti geotermoelettrici di Piancastagnaio

Lo sfruttamento dell'energia geotermica è un'altra importante fonte di mercurio gassoso in atmosfera della zona del Monte Amiata. Attualmente, cinque centrali geotermiche sono presenti a Piancastagnaio, cittadina pochi km a sud di Abbadia San Salvatore, anche se solo quattro sono in esercizio e solo tre (PC3, PC4 e PC5; Fig. 9) presentano torri di

raffreddamento con emissione continua di vapore e gas. Il primo impianto è stato costruito nel 1959, con una capacità installata di 8 MW, mentre negli anni '80 sono stati costruiti gli altri quattro impianti modulari da 20 MW ciascuno (Ferrara et al., 1998; Bacci et al., 2000; http://sira.arpat.toscana.it/sira/Efesto/ZONA_AMIATA.htm).



Figura 9. Localizzazione delle centrali geotermiche PC3, PC4 e PC5 nell'area limitrofa a Piancastagnaio.

La frazione gassosa emessa dagli impianti geotermici consiste principalmente di CO_2 (94-98%), H_2S (~1%) e Hg^0 (concentrazioni fino a 1-10 mg/Nm^3 ; Bacci et al., 2000). I tassi di emissione di mercurio sono intorno ai 300-400 g/h, in associazione con 7-8 kg/h di idrogeno solforato (Bacci et al., 2000). I fumi di scarico delle centrali sono quindi probabilmente responsabili delle concentrazioni di mercurio misurate (fino a 1,000 ng/m^3) a 20-30 m dal suolo (Ferrara et al., 1998). Le concentrazioni di Hg^0 diminuiscono bruscamente (fino a raggiungere un *background* di circa 10 ng/m^3) con l'aumentare della distanza dalla centrale geotermica ed a seconda dell'intensità e della direzione prevalente del vento (Ferrara et al., 1998). Dato che Hg^0 è la forma prevalente di mercurio emesso dalle suddette centrali e non essendo normato, ne consegue che gli impianti possono emettere qualunque quantità di mercurio in atmosfera e che lo stesso vale per altre sostanze quali arsenico, ammoniaca, acido borico, metano, anidride solforosa. Le variazioni di

concentrazione del mercurio nell'aria seguono quelle dell'acido solfidrico, indicando la probabile provenienza dei due inquinanti dalla medesima sorgente (Borgia, 2007).

Bisogna comunque precisare che gli impianti di cui sopra sono tutti dotati di AMIS, acronimo di impianto di Abbattimento del Mercurio e dell'Idrogeno Solforato (Regione Toscana, 2010). Il sistema AMIS prevede che la linea degli incondensabili non vada più direttamente alla torre di refrigerazione (come accadeva per le centrali di vecchia generazione), ma che sia inviata all'AMIS stesso, che rimuove efficacemente acido solfidrico e mercurio, senza modificare sostanzialmente la concentrazione delle altre sostanze. Lo scarico dell'AMIS è quindi convogliato alla base della torre. La rimozione del mercurio avviene tramite un filtro costituito da una massa porosa ceramica con deposito di selenio sulla superficie dei pori o, alternativamente, da carbone attivo solforizzato. L'abbattimento di H_2S avviene invece tramite ossidazione selettiva in un reattore in cui si ha la conversione a SO_2 . Questo contaminante indotto dal processo AMIS viene rimosso in modo pressoché totale da un abbattitore ad umido (*scrubber*), costituito da una torre con corpi di riempimento, dove la corrente gassosa viene trattata con condensa geotermica alcalina, provocando la rimozione di SO_2 dal fluido gassoso per assorbimento nella condensa (Regione Toscana, 2010). La rappresentazione schematica dell'impianto AMIS (modificata da ARPAT, 2013a) è riportata in Fig. 10.

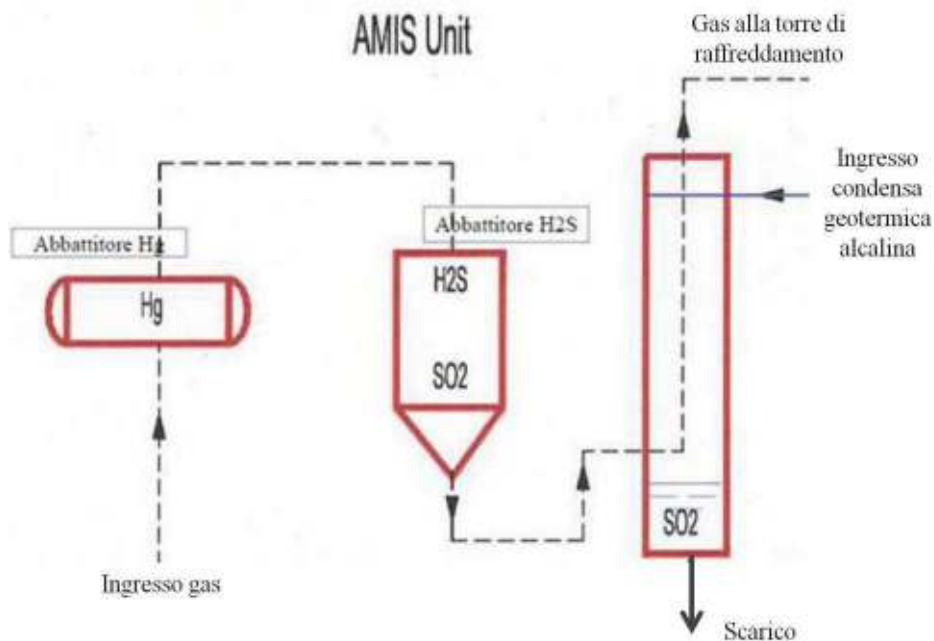


Figura 10. Schema di un impianto AMIS. Tratto e modificato da ARPAT, 2013a.

4.2 AREE VULCANICHE ATTIVE E QUIESCENTI

4.2.1 La Solfatarata di Pozzuoli (Campania, Italia)

Il Cratere della Solfatarata (da qui in poi Solfatarata) è un cratere vulcanico generatosi circa 4 ka (Caliro et al., 2007 e riferimenti ivi contenuti), le cui emissioni fumaroliche rappresentano le principali manifestazioni idrotermali all'interno della Caldera dei Campi Flegrei (Tedesco and Scarsi, 1999; Bagnato et al., 2007; Tassi et al., 2013a, 2015 e riferimenti ivi contenuti). La forma e la morfologia di quest'ultima sono state prodotte da una eruzione verificatasi tra 12 e 15 ka (Orsi et al., 1996). Dopo questa enorme eruzione, episodi eruttivi ricorrenti hanno interessato questa zona, dando origine a vulcani monogenici quali, ad esempio, il Monte Nuovo (prodotto dall'ultima eruzione del 1538 d.C.; Di Vito et al., 1987).

I fluidi rilasciati dalle fumarole Bocca Grande (BG, 160 °C) e Bocca Nuova (BN, 145 °C) (Fig. 11) rappresentano un processo di mescolamento tra componenti magmatiche e idrotermali di origine meteorica (Chiodini et al., 2001; Caliro et al., 2007; Caliro et al., 2014), con H₂O, CO₂ e H₂S come componenti principali, seguite da N₂, H₂, CH₄, He, Ar e CO (Caliro et al., 2007; Federico et al., 2010).



Figura 11. Localizzazione del Cratere della Solfatarata nella Baia di Pozzuoli, con la posizione delle fumarole Bocca Grande (BG) e Bocca Nuova (BN).

La fonte di calore che interessa la falda acquifera idrotermale sottostante la zona calderica, il cui punto di ebollizione è responsabile dell'attività fumarolica, è una camera magmatica superficiale, che si trova ad una profondità di 3-5 km (Armienti et al., 1983).

Nell'intero cratere avviene l'emissione di vapore e vi è degassamento diffuso, con un flusso di CO₂ totale di 1,500 t/g (Chiodini et al., 2001). Carapezza et al. (1984) riportano che le concentrazioni di CO₂ e H₂S nell'aria sono entro i limiti di sicurezza, ma che tuttavia le condizioni e il tasso emissivo di gas possono cambiare nel tempo. Tuttavia, le concentrazioni di H₂S tipicamente superano 150 ppm all'interno dei pennacchi fumarolici (Aiuppa et al., 2013), e persistono al di sopra dei livelli tipici in aria pulita (da 10⁻³ a 10⁻¹ ppm) in tutta l'area. La concentrazione di mercurio gassoso totale (TGM) misurata da Bagnato et al. (2009b) nel plume della Bocca Grande è 295 ng/m³, mentre il valore medio di TGM al di fuori dell'area fumarolica è 18 ng/m³ (i valori in aria pulita sono ~2 ng/m³; Ebinghaus et al., 2002).

4.2.2 Il Mt. Etna (Sicilia, Italia)

L'Etna è uno strato-vulcano basaltico alto circa 3,300 m, con una superficie di circa 1,200 km² e situato nel NE della Sicilia (Martin et al., 2011, 2012), in prossimità della città di Catania (Fig. 12). La sua formazione è legata al regime collisionale tra la placca africana e quella europea e dipende dall'intersezione tra sistemi di faglie vergenti NNW e NNE (Barberi et al., 1974; Tassi et al., 2012 e riferimenti ivi contenuti). L'attività vulcanica dell'Etna, assai variabile riguardo a numero, lunghezza e intensità degli episodi eruttivi, è comunemente caratterizzata da degassamento quiescente. I quattro crateri sommitali (Bocca-Nuova, Voragine, cratere di nord-est e cratere di sud-est) sono interessati da occasionali eruzioni stromboliane e colate laviche e da sporadiche eruzioni laterali, che si traducono in flussi di lava e/o intense fontane laviche con produzione di una significativa quantità di cenere (Allard et al., 2006; Martin et al., 2011). Un enorme pennacchio fuoriesce continuamente dalla parte sommitale del vulcano, arricchendo fortemente la troposfera regionale di gas reattivi e di metalli in tracce, soprattutto verso i quadranti orientali verso cui spirano i venti prevalenti (Calabrese et al., 2014a e riferimenti ivi contenuti).

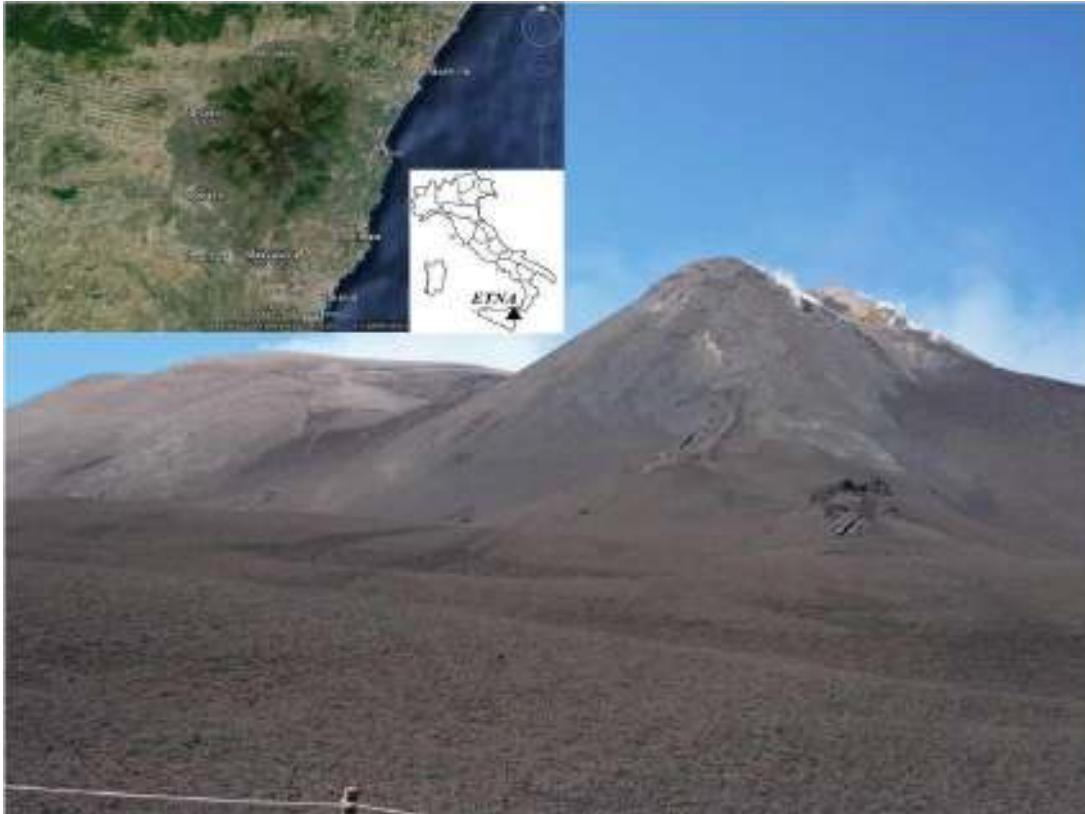


Figura 12. Localizzazione del Mt. Etna e visuale dalla "Torre del Filosofo" del nuovo cratere di sud-est.

La morfologia dell'area sommitale è strettamente dipendente dal regime eruttivo e dai sistemi di fratture orientate N-S, principalmente relativi a stress estensionale prodotto dal magma in risalita (Neri et al., 2004; Tassi et al., 2012 e riferimenti ivi contenuti). Secondo Liotta et al. (2010), i fluidi rilasciati dal sistema magmatico vengono immessi in atmosfera sia dai crateri sommitali che dalle fumarole che bordano il cratere. L'emissione della componente gassosa magmatica è però "mascherata" dall'effetto combinato della contaminazione d'aria, a causa della elevata permeabilità delle fratture di alimentazione, e del contributo di fluidi provenienti da un serbatoio idrotermale periferico (Tassi et al., 2012).

I componenti gassosi più abbondanti emessi dall'Etna sono, nell'ordine, H_2O , CO_2 , SO_2 , H_2S , HF , HCl , HBr e HI (Aiuppa et al., 2008; Martin et al., 2011 e riferimenti ivi contenuti). I tassi di emissione annuali di CO_2 e SO_2 sono rispettivamente di circa 12 e 2 Mt, rispettivamente (Aiuppa et al., 2006), rendendo l'Etna uno dei maggiori emettitori

naturali di sostanze volatili sulla Terra (Bagnato et al., 2007). Data la comprensione relativamente dettagliata del regime di degassamento dell'Etna, sono state condotte molte ricerche relativamente alle emissioni dei composti metallici, anche se non molte riportano dati specifici sul mercurio. Bagnato et al. (2007) riferiscono di un dato di flusso di Hg emesso dal vulcano pari a 5.4 Mg/a, del tutto paragonabile a quello di altri metalli quali, ad esempio, As, Cd e Tl (Martin et al., 2011). Recenti misurazioni al bordo del cratere dell'Etna indicano un rapporto di $\text{Hg(II)}/\text{Hg}_{\text{tot}}$ di circa $\sim 10^{-2}$, con un valore medio misurato di $\text{GEM}+\text{RGM} = 277 \text{ ng/m}^3$, mentre il valore di background di $\text{GEM}+\text{RGM}$ è di 3 ng/m^3 (Bagnato et al., 2007; Martin et al., 2011).

4.2.3 Isola di Vulcano (Sicilia, Italia)

Vulcano è l'isola più meridionale dell'arco vulcanico delle Isole Eolie nel Mar Tirreno meridionale. Ospita due centri vulcanici attivi, La Fossa e Vulcanello (Fig. 13), che hanno prodotto diverse eruzioni in tempi storici, e si estende al di sotto del livello del mare per oltre 1,000 m (Carapezza et al., 2011; Granieri et al., 2014). L'isola si è formata negli ultimi 120 ka con una migrazione delle bocche eruttive da SE a NW (Arrighi et al., 2006) ed è caratterizzata strutturalmente da una faglia transtensiva destra, correlata con il processo di subduzione, che si estende in direzione SE-NW fino alla costa della Sicilia (De Astis et al., 2006). Persistono comunque anche linee tettoniche vergenti NE-SW, direzione lungo la quale è avvenuta la migrazione nel tempo del cratere La Fossa (Granieri et al., 2014).

La Fossa, noto per le eruzioni esplosive di tipo vulcaniano, è un cono vulcanico quiescente la cui ultima eruzione è avvenuta nel 1888-1890. È caratterizzato dalla presenza di fumarole nella zona del cratere, che risentono delle periodiche crisi del sistema mostrando innalzamenti repentini di temperatura (fino a circa $700 \text{ }^\circ\text{C}$), associati con un forte aumento del vapore, dei gas magmatici e del gas diffuso dal suolo (in maggior parte CO_2) (Granieri et al., 2006, 2014 e riferimenti ivi contenuti). La composizione dei gas fumarolici craterici presenta caratteristiche tipiche di fluidi magmatici di alta temperatura: da 100 a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2O e CO_2 come componenti gassosi più abbondanti (più del 99 vol%), mentre SO_2 , H_2S , N_2 , HCl , HF , H_2 , CO , He e CH_4 sono presenti in frazioni percentuali (Capecchiacci, 2012 e riferimenti ivi contenuti). Aiuppa et al. (2007) riportano che la concentrazione media di GEM (rilevato presso la fumarola F0 con un Lumex) è di 111 ng/m^3 (min: 4.8 ng/m^3 ; max:

339 ng/m³), valore in accordo con la misurazione effettuata con una trappola ad oro (108 ng/m³).

Le altre zone dell'isola in cui sono presenti emissioni gassose sono (Fig. 13): i) la Spiaggia di Levante, prossima al centro abitato di Vulcano Porto, che presenta le tipiche caratteristiche dei fluidi idrotermali di bassa temperatura (circa 100 °C, alte concentrazioni di CO₂, CH₄ ed H₂S, bassi contenuti di CO ed assenza di SO₂) (Chiodini et al., 1991; Capaccioni et al., 2001; Carapezza et al., 2011; Capecciacci, 2012; Granieri et al., 2014 e riferimenti ivi contenuti); ii) le aree corrispondenti alla Forgia Vecchia, posta sul fianco settentrionale del cono vulcanico, al Vecchio Faraglione, situato presso l'area portuale e alla Valle della Roia, localizzata alle pendici meridionali dell'edificio de La Fossa, tutte caratterizzate da una anomala emissione diffusa di gas dal suolo (Granieri et al., 2014 e riferimenti ivi contenuti). In queste stesse aree si trovano anche pozzi caratterizzati da anomalie termiche e geochemiche (Capasso and Inguaggiato, 1998), a testimoniare percorsi ascendenti preferenziali per i fluidi profondi attraverso linee di debolezza strutturale.



Figura 13. L'isola di Vulcano, con indicati i due centri eruttivi presenti (La Fossa e Vulcanello) e le altre zone in cui sono presenti emissioni gassose fumaroliche (Spiaggia di Levante) o diffuse (Forgia Vecchia, Vecchio Faraglione, Valle della Roia).

4.2.4 Areale di Grotte Santo Stefano (Lazio, Italia)

Tra gli abitati di Grotte Santo Stefano e Ferento (Viterbo, Lazio), in località Vallecontina, vicino al torrente Vezza, è localizzata una solfatara, caratterizzata dalla fuoriuscita di gas (soprattutto CO₂) sia come polle gorgoglianti che come gas diffuso. La zona si trova all'interno del Distretto Vulcanico Vicano-Cimino (VCVD), facente parte di una zona termicamente anomala che si estende dalla Toscana meridionale fino alle aree vulcaniche campane (Campi Flegrei e Vesuvio), caratterizzata da serbatoi profondi contenenti CO₂ in pressione sviluppati in un ambiente geodinamico complesso (Barberi et al., 1994 e riferimenti ivi contenuti; Cinti et al., 2014). Questo settore ha infatti subito una estensione post-collisionale plio-quadernaria, che ha portato allo sviluppo di sistemi di faglie ad andamento NW-SE e NE-SW, ad un pronunciato assottigliamento crostale ed infine ad un elevato flusso di calore associato ad un magmatismo di subduzione (Barberi et al., 1994; Cinti et al., 2014 e riferimenti ivi contenuti). La risalita di gas è quindi direttamente favorita e controllata dalla presenza di direttrici strutturali relative ad un regime tettonico estensionale (Minissale, 2004 e riferimenti ivi contenuti). Nella zona di interesse, il degassamento è associato alla presenza di una faglia ad alto angolo diretta NW-SE, probabilmente ad andamento regionale, che abbassa i circostanti depositi vulcanici del Pleistocene (Cinti et al., 2014) e favorisce la risalita di fluidi profondi in pressione. Il rilascio del gas si manifesta come anomalo degassamento diffuso dal suolo o, presso la forra del torrente Vezza, con forte gorgoglio di gas da diversi punti di emissione, spesso costituiti da depressioni ampie anche 2-3 metri (polle gorgoglianti) ai lati del corso d'acqua. In Fig. 14 è riportata la localizzazione della zona e i punti principali di emissione di gas.

La composizione chimica dei gas gorgoglianti è dominata da CO₂ (994 mmol/mol di gas secco). La concentrazione di azoto è di 5.0 mmol/mol, mentre quella di CH₄ è di 0.23 mmol/mol. Le concentrazioni di O₂, Ar, H₂S e H₂ sono, rispettivamente, di 0.05, 0.07, 0.21 e 0.07 mmol/mol (Cinti et al., 2014).



Figura 14. L'areale di Grotte Santo Stefano con i punti di emissione di gas (vedi testo).

4.2.5 Isola di Nisyros (Egeo, Grecia)

L'Isola di Nisyros, interamente di origine vulcanica, fa parte dell'arcipelago greco del Mar Egeo (Dodecaneso) ed è situata a circa 10 km dalle coste della Turchia, rappresentando l'isola più orientale dell'Arco Vulcanico Egeo (Vougioukalakis, 1993; Capecchiacci, 2012 e riferimenti ivi contenuti). Nisyros è costituita da un cono vulcanico residuale e una caldera centrale (Caldera di Lakki). All'interno della caldera, da E a W, possono essere riconosciute tre aree attive principali (dalla più vecchia alla più giovane), tutte caratterizzate da campi fumarolici: i) il cratere di Kaminakia; ii) il cratere di Stefanos (il più grande); iii) l'area dove si trova il duomo post-calderico di Lofos e che comprende i crateri di Flegeton, Polybotes Megalos e Polybotes Micros (Caliro et al., 2005; Capecchiacci, 2012; D'Alessandro et al., 2013) (Fig. 15). I vari crateri all'interno della caldera sono da ricondursi ad una attività di tipo freatico, avvenuta alla fine del 19° secolo ed a seguito della formazione dei duomi lavici (Chiodini et al., 2002; D'Alessandro et al., 2013).

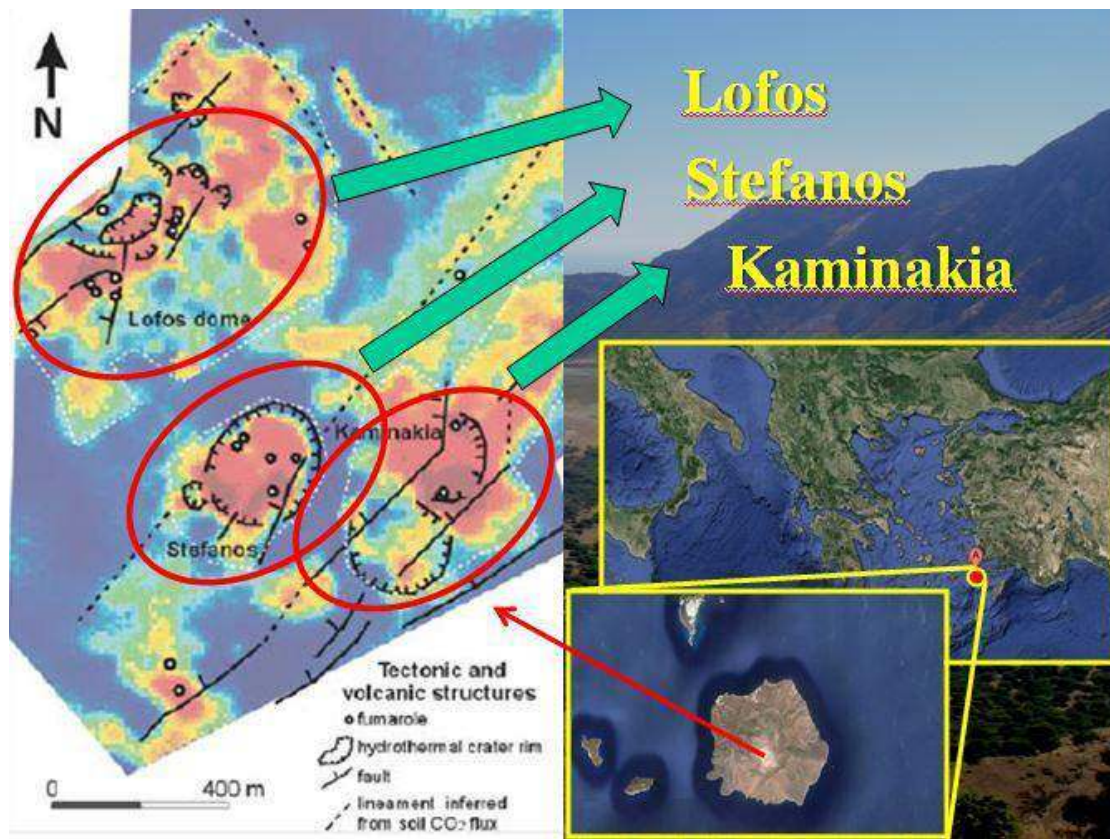


Figura 15. Mappa dell'isola di Nisyros, con indicate le tre aree fumarolizzate attive principali (Kaminakia, Stefanos e Lofos). Immagine tratta e modificata da Caliro et al. (2005).

Le emissioni fumaroliche all'interno dell'area calderica hanno temperature di ebollizione dell'acqua (99 °C). I gas rilasciati hanno come componente principale H₂O (91-99%), seguito da CO₂, H₂S (8-26% della fase gassosa secca; Brombach et al., 2003; D'Alessandro et al., 2013), N₂, H₂, CH₄, CO, Ar e He, e sono del tutto carenti di componenti acidi quali SO₂, HCl e HF. Questa composizione, insieme ad un elevato valore del rapporto CH₄/CO (Caliro et al., 2005), testimonia la forte interazione dei gas magmatici con un sistema idrotermale, la cui temperatura (circa 340 °C) è stata valutata da perforazioni geotermiche (Brombach et al., 2003; D'Alessandro et al., 2013). L'*output* totale di CO₂ è di circa 1 kg/s, mentre quello di H₂S può essere stimato come <0.3 kg/s (Caliro et al., 2005; D'Alessandro et al., 2013).

4.2.6 Isola di Santorini (Egeo, Grecia)

Santorini rappresenta il sistema vulcanico più attivo del Arco Vulcanico del Sud Egeo, che si estende dalla penisola di Methana a W fino all'isola di Nisyros a E e che si è formata in risposta alla subduzione della Placca africana sotto la microplacca egea (Papazachos and Panagiotopoulos, 1993; Vougioukalakis and Fytikas, 2005; Tassi et al., 2013b e riferimenti contenuti). Santorini è attualmente costituita da un piccolo arcipelago di 5 isole (Fig. 16): Thera, Thirasia e Aspronisi, che costituiscono una struttura ad anello che borda la caldera di Santorini, e Palea e Nea Kameni, che emergono nel centro della caldera.



Figura 16. Mappa della caldera di Santorini, con indicate le cinque isole (Thera, Thirasia, Aspronisi, Palea Kameni e Nea Kameni) costituenti l'arcipelago.

La caldera di Santorini si è evoluta negli ultimi 400 ka tramite oltre un centinaio di eruzioni esplosive ed almeno quattro collassi calderici (e.g. Druitt and Francaviglia, 1992), mentre negli ultimi 0.6 ka si sono verificate nove grandi eruzioni (e.g. Fytikas et al., 1984). L'attuale forma della caldera deriva dall'enorme eruzione esplosiva avvenuta nel 17 a.C. (eruzione minoica; e.g. Bond and Sparks 1976; Tassi et al., 2013b e riferimenti ivi contenuti), mentre Palea Kameni e Nea Kameni si sono formate per estrusione di duomi

dacitici e flussi di lava tra il 197 a.C. e il 1950 d.C. Le ultime eruzioni a Nea Kameni sono datate 1926, 1940 e 1950 (Georgalas, 1953).

Lungo le coste di Palea e Nea Kameni sono presenti diverse sorgenti termali caratterizzate da acque ricche in Fe e Mn, di cui le più importanti (Agios Nikolaos e Agios Giorgios) sono situate, rispettivamente, nella parte nord-orientale di Palea e di Nea Kameni (Tassi et al., 2013b). Anche a Thera si trovano sorgenti termali, di cui le 3 più importanti (Plaka, Anthermi Christou, Vlychada), localizzate sul lato occidentale, presentano temperature, rispettivamente, di 34, 56 e 32 °C, presumibilmente alimentate da un serbatoio idrotermale con temperature comprese tra 130 e 160 °C (Dotsika et al., 2009; Tassi et al., 2013b).

Sull'isola di Nea Kameni è presente un debole campo fumarolico permanente, le cui emissioni hanno temperature variabili tra 60 a 97 °C, rappresentando la principale manifestazione idrotermale di tutto l'arcipelago di Santorini (Tassi et al., 2013b). La composizione chimica è caratterizzata dalla predominanza di H₂O e CO₂, da concentrazioni relativamente elevate di H₂S, H₂ e CH₄ e dalla forte contaminazione di gas atmosferici (Chiodini et al., 1998a; Bagnato et al., 2013a; Tassi et al., 2013b). Bagnato et al. (2013) riportano concentrazioni di GEM nei plume fumarolici di Nea Kameni comprese tra 4.5 e 121 ng/m³, con un valore di background di ~4 ng/m³, e stimano nei gas fumarolici dei rapporti GEM/CO₂ e GEM/H₂S pari, rispettivamente, a ~10⁻⁹ e ~10⁻⁵ ed un flusso di mercurio di 2.56 × 10⁻⁷ t/a.

5. MATERIALI E METODI

5.1 LA MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI Hg⁰ IN ARIA

5.1.1 Confronto tra le principali metodologie in uso

Le tecniche per la misura di mercurio in aria possono attualmente essere ricondotte a due metodologie principali: 1) CVAFS (Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry) e 2) ZAAS-HFMLP (Zeeman Atomic Absorption Spectrometry – High Frequency Modulated Light Polarization).

L'approccio CVAFS (e.g. Kim et al., 2006; Aiuppa et al., 2007) è teso alla determinazione del Total Gaseous Mercury (TGM), a differenza del ZAAS-HFMLP (Sholupov and Ganeyev, 1995; Sholupov et al., 2004) che è invece esclusivamente riferito al GEM (Gaseous Elemental Mercury).

La metodica CVAFS prevede l'impiego di trappole ad oro, sulle quali l'aria viene trasferita ad un flusso di circa 0.4-0.5 L/min per un periodo di campionamento compreso fra 1 e 4 ore, sulla base della concentrazione di TGM stimata. Successivamente al prelievo, le trappole d'oro vengono sigillate, poste all'interno di tubi di plastica e trasferite in contenitori di plastica. I tubi vengono mantenuti a temperatura di +4 °C sino al momento dell'analisi. Il mercurio contenuto nell'amalgama viene liberato tramite riscaldamento e trasferito in un'apposita cella di adsorbimento, dove viene analizzato alla lunghezza d'onda di 253.7 nm. Lo strumento viene calibrato tramite il riscaldamento di mercurio liquido in ambiente chiuso. I bianchi sono generalmente inferiori di alcuni ordini di grandezza rispetto a quelli comunemente registrati nei campioni. Il limite di sensibilità è dettato dal tempo di prelievo. Gli svantaggi principali di questa metodologia sono quelli insiti nella tecnica di prelievo stessa e nella limitata disponibilità di trappole d'oro che non permette di: a) raccogliere campioni multipli; b) verificare l'andamento temporale (ogni trappola d'oro racchiude un tempo di misura integrato rispetto a quello di prelievo); c) valutare le variazioni climatiche (e.g. cambiamenti della direzione e della velocità del vento, variazioni della temperatura e dell'irradiazione solare) durante il processo di amalgamazione (Vaselli, 2012).

La tecnica ZAAS-HFMLP consiste nel determinare la concentrazione di mercurio gassoso elementare per mezzo della spettrometria di assorbimento atomico con correzione dell'assorbimento di background tramite effetto Zeeman. L'effetto Zeeman è un processo

che consiste nella separazione delle linee spettrali dovuta alla presenza di un campo magnetico esterno permanente, all'interno del quale viene posizionata la sorgente di radiazione (lampada a Hg). La linea di risonanza del mercurio a $\lambda=254$ nm viene scomposta in 3 componenti polarizzate Zeeman (rispettivamente, p, r e r+). Quando la radiazione si propaga lungo le direzioni del campo magnetico, un foto-*detector* riconosce solamente la radiazione della componente "r", una ricade entro il profilo della linea di assorbimento e l'altra viene scaricata. Quando non siamo in presenza di vapori di mercurio nella cella analitica, le intensità delle radiazioni dei componenti "r" sono uguali. Quando gli atomi di assorbimento compaiono nella cella, la differenza tra le intensità dei componenti "r" aumenta al crescere dei vapori di Hg. Le componenti "r" sono quindi separate dal modulatore di polarizzazione. Lo *shift* spettrale dei componenti "r" è significativamente più piccolo delle ampiezze delle bande di assorbimento molecolare e dello spettro di *scattering* (ampia classe di fenomeni in cui onde o particelle vengono deflesse a causa della collisione con altre particelle o onde in modo casuale). Quindi, l'assorbimento di *background* dei componenti interferenti non risulta essere interessato dai *reading* dell'analizzatore. Grazie alla correzione Zeeman ad alta frequenza per l'assorbimento di *background*, l'analizzatore permette di realizzare una procedura relativamente semplice e facile da interpretare per la misura di GEM. Questa tecnica analitica è alla base della strumentazione utilizzata nel presente lavoro, la quale verrà presentata e descritta nel dettaglio nel prossimo paragrafo.

Confronti fra il sistema CVAFS e quello ZAAS-HFMLP sono stati condotti in ambienti particolarmente ostili, come quello vulcanico (Aiuppa et al., 2007), od in ambiente urbano (Kim et al., 2006). Nonostante l'incertezza analitica che caratterizza le due metodologie impiegate, i dati ottenuti in questi studi risultano essere in buon accordo. In particolare, risulta di particolare interesse lo studio condotto da Kim et al. (2006) e relativo ad un'indagine sulla distribuzione di Hg nella città di Seoul (Corea del Sud), utilizzando in accoppiata le tecniche CVAFS e ZAAS-HFMLP. I risultati evidenziano come esista una forte correlazione fra le due metodologie adottate, espressa tramite l'equazione (5) e riportata in forma grafica in Fig. 17:

$$\text{Trappole-Au (TGM)} = 1.29 (\text{GEM}) + 0.49 \text{ ng/Hg m}^3 \quad (5)$$

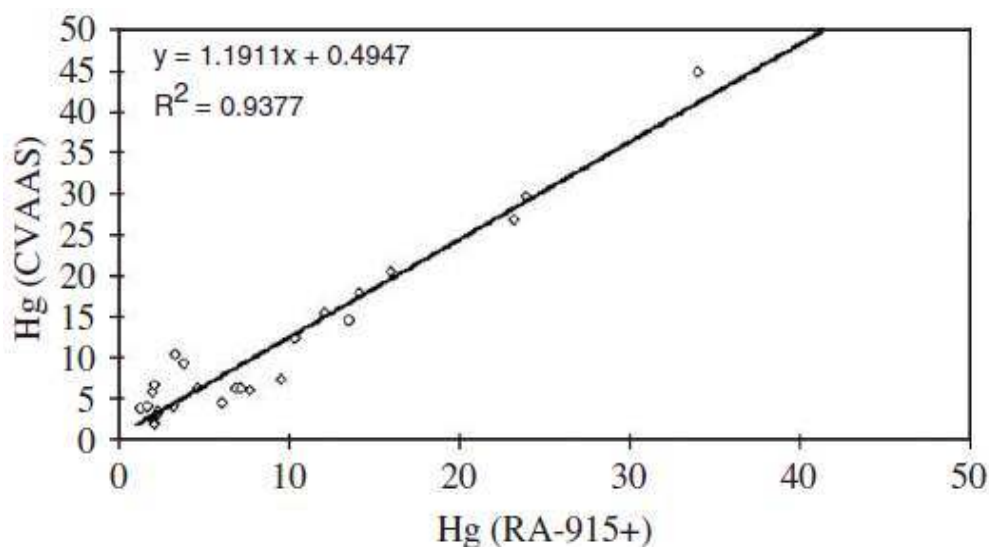


Figura 17. Confronto fra le tecniche CVAAS (asse y) e ZAAS-HFMLP (asse x) per lo studio condotto da Kim et al. (2006), da cui è tratta la figura. Le concentrazioni sono in ng/m^3 .

Sulla base di quanto sopra riportato, l'impiego della tecnica ZAAS-HFMLP, oltre ad evidenziare una chiara correlazione positiva e significativa con quella CVAAS, suggerisce come i dati fra di loro siano decisamente comparabili. Inoltre, la metodologia ZAAS-HFMLP è caratterizzata da una maggior flessibilità, in quanto permette di acquisire dati in continuo e di valutare in tempo reale le concentrazioni di Hg in aria, oltre a garantire una maggiore sicurezza dell'operatore in aree soggette ad elevata emittività di mercurio gassoso (Vaselli, 2012).

5.1.2 La strumentazione utilizzata: Lumex® RA-915M

L'analizzatore portatile RA-915M (Fig. 18) è uno spettrometro ad assorbimento atomico Zeeman con modulazione ad alta frequenza (ZAAS-HFM) studiato per determinare il contenuto di Hg^0 in varie matrici, tra cui l'aria ambientale e i gas naturali. Lo strumento ha incorporato un compressore e può funzionare con la propria batteria interna.

Specifiche tecniche (http://www.nuovatecnogalenica.it/ra-915m_38.html):

- La determinazione della concentrazione di Hg^0 (intervallo: 2-50,000 ng/m^3) è immediata.
- E' l'unico strumento in commercio che non richiede una pre-concentrazione con amalgama d'oro e susseguenti fasi di rigenerazione.

- La raccolta e la registrazione dei dati avvengono in tempo reale e memorizzate in file separati.
- Lo strumento ha bassissimi limiti di rilevabilità e una elevata selettività, grazie alla presenza combinata di una cella ottica multipasso (*multi-path*) con un cammino ottico totale di 10 metri e dello spettrometro ad assorbimento atomico.
- L'applicazione della correzione Zeeman elimina le interferenze di fondo.
- Tutte le funzioni dello strumento sono controllate da un microprocessore e attivate da una tastiera portatile o da un PC.
- E' possibile controllare in ogni momento la calibrazione dello strumento mediante una cella standard interna a vapori di mercurio con correzione della temperatura.
- Lo strumento soddisfa i parametri dell'EPA Method 1631 e delle richieste OSHA e FDA.



Figura 18. L'analizzatore portatile Lumex® RA-915M. Immagine tratta e modificata dal sito www.nuovatecnogalenica.it.

Lo strumento raccoglie il campione di aria ad un tasso di 10 L/min direttamente nell'*inlet* di campionamento dello strumento (ca. 3 cm di diametro). Il campione viene trasferito a temperatura ambiente nella cella *multi-path*, che ha un volume di circa 0.7 L. Lo strumento è corredato di un filtro per la polvere con una porosità di 5-10 μm in aggiunta ad un altro

filtro con porosità più grossolana (100 μm). Il limite di sensibilità è di circa 2 ng/m^3 (con un'accuratezza del 20%) per un tempo di misura medio di 5 secondi e di circa 0.3 ng/m^3 per un tempo di misura medio di 30 secondi. Un sistema di correzione dello "0" controlla la linea di base durante il campionamento. Il sistema di acquisizione dati permette di eliminare dal computo complessivo quei valori raccolti 20 secondi prima e dopo l'azzeramento. La cella interna di calibrazione deve subire un controllo dalla casa madre a livello semestrale o annuale, in base al tempo di utilizzo (Vaselli, 2012; Vaselli et al., 2013).

Lo strumento è dotato di una porta USB che permette la connessione con un computer portatile dotato del pacchetto *software* dedicato (*Data Logger Viewer + Rapid*) per l'acquisizione in continuo dei dati, con la possibilità di produrre curve di lavoro specifiche, di memorizzare, stampare e trasmettere tutti i dati relativi alle analisi effettuate. Il vantaggio più evidente di questa strumentazione è quello di poter osservare le variazioni indotte dalla dinamicità del sistema atmosfera in continuo, permettendo così di verificare contributi derivanti non necessariamente dal sito ove viene svolta la misura. La connessione alla alimentazione elettrica o ad un generatore favorisce altresì la misurazione in continuo, evidenziando così le eventuali variazioni diurne e quelle notturne ed evitando problemi di integrazione temporale della concentrazione di mercurio. Altri vantaggi riguardano l'operatore che, grazie al controllo immediato delle quantità di Hg^0 in aria e alla conseguente riduzione del tempo di esposizione in caso di elevata contaminazione, risulta essere maggiormente salvaguardato.

Lo svantaggio principale è che si possono avere effetti memoria qualora si operi in ambienti caratterizzati da concentrazioni elevate di Hg. Questo presuppone la necessità di avere a disposizione parti di ricambio, che si traducono essenzialmente nel tubo di connessione allo strumento ed ai filtri di abbattimento delle polveri (Vaselli, 2012).

Le campagne di misura col Lumex sono state svolte tramite (Vaselli et al., 2013):

- Transetti, eseguiti utilizzando un'automobile o a piedi, con controllo GPS per ogni punto di misura. Il percorso da percorrere è stato previamente programmato lungo le strade/tracciati più idonei.
- Misurazioni areali, eseguite in un allineamento predeterminato di siti prossimi all'area di emissione di Hg^0 e ripetute ad intervalli di tempo variabili.

- Misurazioni in punti fissi situati in zone di interesse, registrando le variazioni per un periodo di tempo predeterminato.

Contemporaneamente, sono stati misurati i parametri meteorologici relativi a temperatura dell'aria, intensità e direzione del vento per mezzo di una stazione meteorologica automatica Davis® Vantage Vue (Fig. 19), situata in una posizione fissa, con lo scopo di ottenere un archivio di dati meteo e di verificare soprattutto quale sia l'effetto del vento sulla dispersione del mercurio in aria da determinate sorgenti. La stazione è composta da una *console* e da una suite di sensori connesse in *wireless*, che possono comunicare anche da una distanza di 300 m l'una dall'altra. È inoltre schermata dalle radiazioni solari ed autoalimentata da un pannello solare (<http://www.vantagevue.com/products/index.asp>). I dati registrati da un *datalogger* sono poi scaricabili direttamente su di un foglio Excel®. La frequenza di acquisizione è di 5 minuti.



Figura 19. Davis Vantage Vue (*console* + sensori). Modificato da <http://www.vantagevue.com>.

5.2 TECNICA DI MISURA COMBINATA DI Hg⁰ E DI ALTRI SELEZIONATI COMPOSTI GASSOSI

5.2.1 La strumentazione Thermo Scientific Model 450i Analyzer e Multi-GAS (INGV)

La misura della concentrazione di mercurio gassoso è stata abbinata a quella di selezionati e caratterizzanti contaminanti atmosferici, presenti nell'aria a seconda del luogo in cui venivano effettuati i campionamenti. A tal fine, in parallelo alla strumentazione Lumex, gli strumenti utilizzati sono stati essenzialmente due: i) Thermo® Scientific Model 450i Analyzer e ii) Multi-GAS.

Lo strumento Thermo Scientific Model 450i Analyzer (Fig. 20) utilizza la fluorescenza a pulsazione per misurare le concentrazioni di H_2S e SO_2 (e.g. Thorsteinsson et al., 2013).



Figura 20. Thermo Scientific Model 450i Analyzer. Immagine tratta e modificata da Thermo Scientific (2012).

Il principio di base è quello della ossidazione di H_2S per determinare la concentrazione di SO_2 (Thermo Scientific, 2012). Le molecole di SO_2 assorbono raggi ultravioletti (UV) e diventano eccitate a una determinata lunghezza d'onda, per poi decadere ad uno stato energetico inferiore emettendo luce UV a lunghezza d'onda diversa. L'intensità ottica è aumentata dalla pulsazione della lampada sorgente UV, in modo che vengano raggiunte una maggiore produttività di energia UV e una migliore rilevabilità della concentrazione di SO_2 (Thermo Scientific, 2012). Il limite di rilevabilità dello strumento è di 1-2 ppb (60 secondi di tempo medio) con una portata di 1 L/min, la precisione è 1% della lettura strumentale o di 1 ppb con una efficienza del convertitore $>80\%$ (H_2S trasformato in SO_2) e l'intervallo dinamico varia da 0-0.05 a 10 ppm (Thermo Scientific, 2012).

Il Multi-GAS (Multi-sensor Gas Analyzer System; Aiuppa et al., 2005, 2009 e riferimenti ivi contenuti), sviluppato presso l'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (INGV), Sezione di Palermo, è in grado di misurare in tempo reale le concentrazioni di CO_2 , SO_2 , H_2S o H_2 (in dipendenza del sensore installato) in un qualsiasi *plume* di gas (Fig. 21).

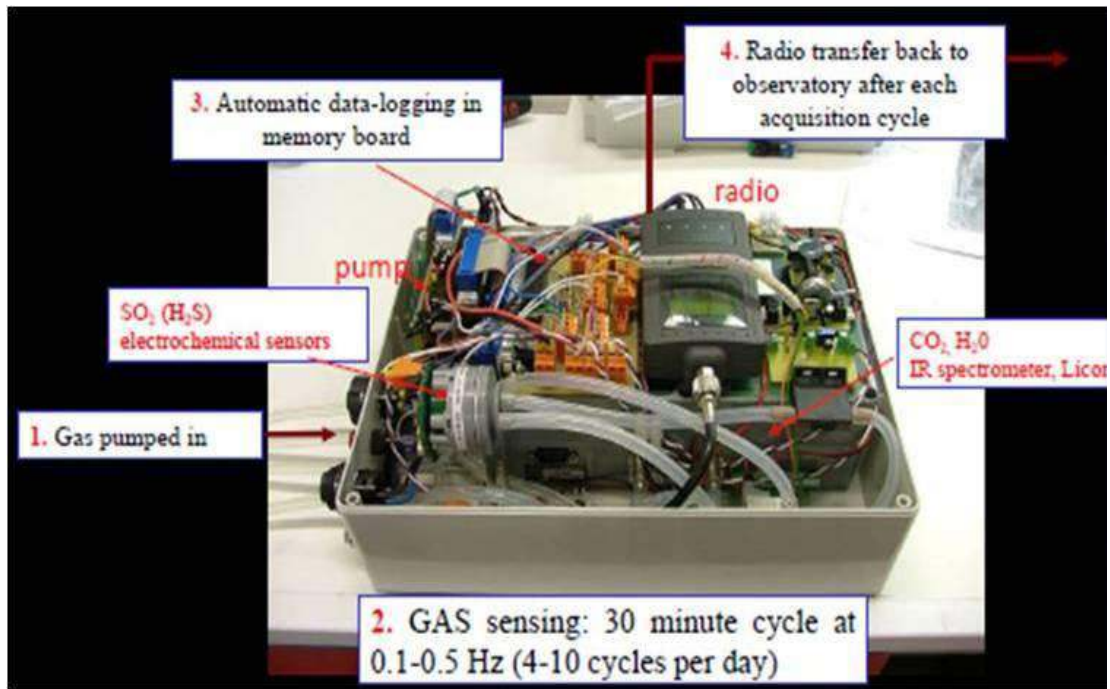


Figura 21. Multi-GAS (Multi-sensor Gas Analyzer System). Immagine tratta e modificata da Aiuppa et al. (2013).

Lo strumento integra al suo interno uno spettrometro ad infrarossi per la determinazione della CO_2 (modello Gascard II, intervallo di calibrazione 0-4000 ppmv, precisione $\pm 2\%$, risoluzione 0.8 ppmv) e un sensore elettrochimico specifico per SO_2 (modello $\text{SO}_2\text{-S-100}$ Membrapor[®], intervallo di calibrazione 0-200 ppmv, precisione 2%, risoluzione 0.5 ppmv), per H_2S (modello $\text{H}_2\text{S-S-50}$ Membrapor[®], intervallo di calibrazione 0-50 ppmv, precisione 2%, risoluzione 0.05 ppmv) oppure per H_2 (EZT3HYT electrochemical sensor “Easy Cal” City Technology Ltd., intervallo di calibrazione 0-200 ppm) (Aiuppa et al., 2005, 2009; Bagnato et al., 2013a). Il gas viene pompato attivamente durante le misurazioni (ad una portata media di 0.6 L/min) all'interno delle cellule ad infrarossi e elettrochimiche (che lavorano in serie). Entrambi i sensori sono collegati ad un *datalogger* che consente l'acquisizione e la registrazione dei dati (Aiuppa et al., 2009). Test di laboratorio hanno dimostrato un intervallo lineare di calibrazione per entrambi i sensori elettrochimici fino a 200 ppmv. Tutti i componenti del sistema si trovavano all'interno di una scatola stagna di 3 kg (dimensioni complessive del dispositivo: 30x20x15cm; Aiuppa et al., 2005).

Al fine di indagare il grado di sensibilità dei due strumenti sopra descritti, viene riportato in Fig. 22 un confronto, relativo al solo sensore del solfuro di idrogeno, tra le concentrazioni registrate durante la misura combinata eseguita presso la Solfatarà di Pozzuoli nei giorni 16 e 17 aprile 2014.

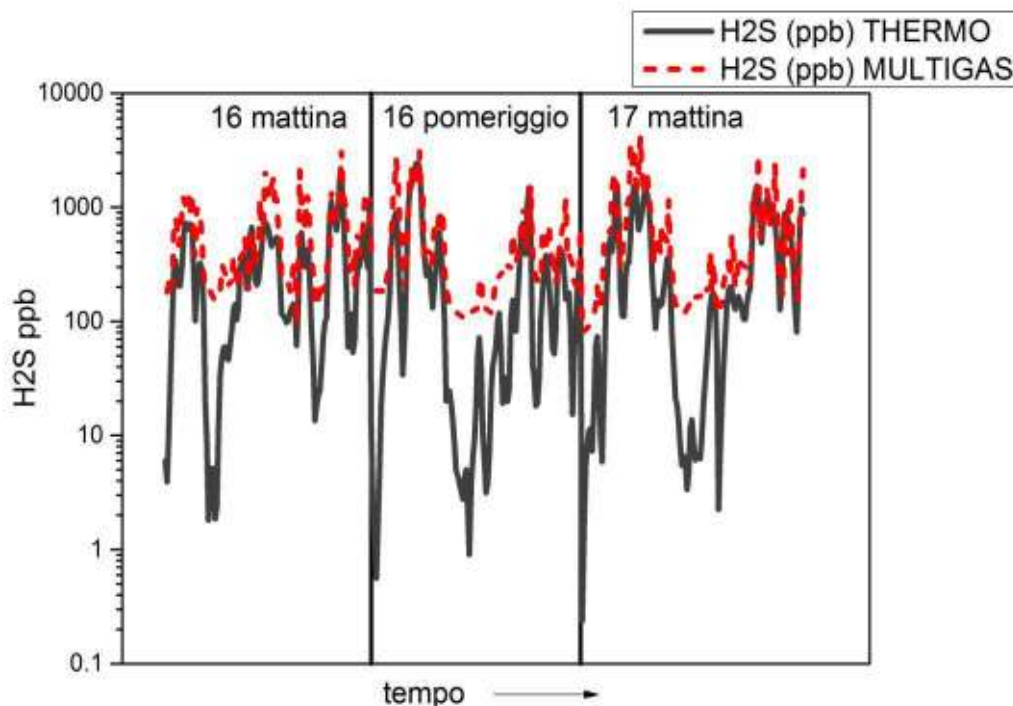


Figura 22. Confronto Thermo - Multi-GAS sulle misure di H_2S eseguite alla Solfatarà di Pozzuoli nei giorni 16 e 17 aprile 2014.

Dall'analisi dell'andamento nel tempo di H_2S , risulta evidente come i due strumenti risultino paragonabili a livello di concentrazioni massime registrate, anche se i picchi più elevati non sempre sono sovrapponibili, probabilmente a causa di una sovrastima da parte del Multi-GAS. Vi è invece una netta differenza per le basse concentrazioni: il Multi-GAS non è in grado di rilevare al di sotto di 100 ppb, quando al contrario il Thermo riesce a misurare concentrazioni anche <1 ppb. La maggior sensibilità del Thermo permette, oltre ad una più corretta valutazione delle basse concentrazioni, di stimare il fondo naturale, fondamentale anche per definire le massime concentrazioni presso i punti di emissione.

5.2.2 Transetti

La tecnica di misura combinata (Lumex+Thermo o Lumex+Multi-GAS) richiede la sincronizzazione dei due strumenti e l'acquisizione coincidente dei dati ad alta frequenza. Poiché, per ogni punto di misura, il tempo di risposta del Thermo è di 110 secondi e la concentrazione è la media dei valori misurati in 1 minuto, i dati ottenuti con il Lumex, che ha un tempo di acquisizione dell'ordine di pochi secondi (o anche di 1 secondo), sono successivamente mediati per poter essere accoppiati con quelli del Thermo. Il Multi-GAS ha invece un tempo di acquisizione del tutto simile a quello del Lumex, anche se non vi è la possibilità di visualizzare il valore misurato su di un *display* ed è quindi necessario attendere il *download* dei dati a campionamento ultimato. Va inoltre sottolineato come, a differenza di Lumex e Multi-GAS, il Thermo necessita, ai fini dell'alimentazione, di una batteria elettrica di supporto ad alta capacità, connessa allo strumento tramite un *inverter*.

L'acquisizione dei dati è avvenuta procedendo lungo percorsi (fino a 12 km) ad una velocità media <10 km/h. Le vie da percorrere sono state pianificate in precedenza valutando le più opportune strade praticabili (in macchina o a piedi) a seconda delle fonti di contaminanti. Una volta selezionato un percorso fisso, questo è stato ripetuto in giorni diversi, per la stessa durata, e partendo da circa lo stesso momento, al fine di meglio apprezzare le variazioni giornaliere nella distribuzione delle sostanze inquinanti. In alcuni casi si è anche deciso di ripetere il percorso all'interno di uno stesso giorno, acquisendo i dati alla mattina e al pomeriggio, ma con una durata sempre coincidente. La registrazione simultanea del segnale GPS (con un Garmin® GPSMAP 62), con un *set-up* pari allo stesso periodo di acquisizione del Lumex, permette quindi di ottenere le coordinate spaziali per ogni valore di concentrazione misurato. I dati meteo sono stati registrati nello stesso modo descritto in § 5.1.2.

5.2.3 Punti fissi

La tecnica di misura suddetta, e particolarmente per la coppia Lumex+Thermo, è stata utilizzata anche in punti fissi, localizzati sia in prossimità delle sorgenti emissive sia in zone distali e presumibilmente non contaminate. L'acquisizione dei dati avviene nel medesimo modo, ma in questo caso non vi è spostamento lungo un tracciato e non è quindi necessaria la registrazione continua del dato GPS. La stazione meteo è stata stavolta posizionata in stretta prossimità di ciascun punto fisso, al fine di localizzare i dati meteorologici il più possibile. La durata del prelievo è dipesa dalle condizioni al contorno, dalla vicinanza alla sorgente emissiva e dal meteo.

In alcuni selezionati punti sono stati posizionati campionatori passivi atti a controllare l'accumulo integrato nel tempo di H₂S, con lo scopo di eseguire un confronto con le contemporanee misure istantanee. I campionatori utilizzati, di tipo radiale, sono i SUPELCO Radiello[®] for Hydrogen Sulfide (Fig. 23). La geometria cilindrica risulta in un tasso di assorbimento più elevato e quindi un limite di rilevazione più basso. H₂S è assorbito da acetato di zinco e trasformato in solfuro di zinco stabile, che viene estratto con acqua e analizzato mediante spettrometria visibile. I limiti di sensibilità di questo metodo sono 30 e 1 ppb per rispettivamente 1 e 24 ore di esposizione, mentre l'incertezza è 8.7% nell'intervallo di esposizione consentito (da 1 ora fino a 30 giorni) (Fondazione Maugeri, 2007; D'Alessandro et al., 2013).

Secondo quanto indicato da Fondazione Maugeri (2007), la capacità di diffusione, identificata come portata di campionamento, a 298 K (25 °C) e 1013 hPa è 0.096±0.005 ng/ppb/min. Questa varia con la temperatura secondo la relazione:

$$Q_K = 0.096 \times (K/298)^{3.8} \quad (6)$$

dove Q_K è la portata di campionamento alla temperatura K (in gradi kelvin) nell'intervallo 268-313 K (da -5 a 40 °C). La portata è invariante con l'umidità relativa fra 10 e 90% e con la velocità dell'aria fra 0.1 e 10 m/s. Conseguentemente, la concentrazione C (in ppb) dovrebbe essere calcolata tramite:

$$C = (1000 \times m)/(Q_K \times t) \quad (7)$$

dove m è la massa di ione solfuro (in μg) trovata nella cartuccia e t è il tempo di esposizione in minuti.

La misura della concentrazione di H_2S tramite Radiello dipende quindi fortemente dalla temperatura dell'aria, sulla quale viene calcolato il fattore di diffusione, e dal tempo di esposizione, in base al quale varia la massa accumulata sulla cartuccia. Intensità e direzione del vento hanno inoltre un sicuro impatto sulla misura, influenzando in modo decisivo la dispersione dei contaminanti attorno al punto di campionamento.

Contemporaneamente ai Radiello e in selezionate zone (e.g. Solfatara di Pozzuoli e zona amiatina tra Abbadia San Salvatore e Piancastagnaio) sono stati esposti anche dei campionatori passivi SKC[®] Inorganic Mercury Passive Sampler (Fig. 23), consistenti in capsule assorbenti cilindriche per la rilevazione di Hg^0 . I vapori di mercurio entrano nel campionatore per diffusione controllata, in modo che si ottenga un volume di campione noto per un determinato periodo di tempo. Il mercurio è completamente assorbito sul sorbente solido. La capsula sorbente viene poi disciolta in acido e analizzata mediante assorbimento atomico senza fiamma. I limiti di sensibilità di questo metodo è di $0.01 \mu\text{g}$, mentre l'incertezza è 8.6% nel *range* di esposizione consentito (fino a 120 ore) (SKC, 2011). A causa della non buona riuscita del campionamento tramite questi campionatori, dovuta a problemi riguardanti sia la contaminazione che i tempi di esposizione, i dati prodotti non saranno presentati e discussi in questo lavoro di tesi.



Figura 23. SUPELCO Radiello[®] for H_2S e SKC[®] Inorganic Hg Passive Sampler.

5.2.4 Elaborazione dei dati acquisiti

Al fine di velocizzare la successiva elaborazione dei molti dati acquisiti, e per meglio "accoppiare" i valori di concentrazione prodotti dai due strumenti per ciascun punto geografico battuto, è stato utilizzato un file di calcolo della piattaforma Excel[®] (sviluppato presso il Dipartimento di Scienze della Terra e del Mare dell'Università di Palermo) appositamente congeniato, con il quale è stato anche possibile correggere la discrepanza legata alla mancata acquisizione di dati a cui è soggetto il Lumex (un dato "saltato" ogni 17 secondi di misura con tempo di acquisizione di un secondo). All'interno del file, i dati scaricati sono stati inseriti in uno specifico foglio per ciascuno strumento (compreso il GPS), e quindi processati in un foglio finale comunicante con gli altri e contenente delle formule di calcolo, partendo semplicemente dall'orario di *start* della misura. Il calcolo permette di escludere le righe corrispondenti a valori mancanti e consente di decidere in partenza quale sarà l'intervallo temporale sul quale verrà eseguito l'accoppiamento dei dati (solitamente un minuto per quanto detto precedentemente riguardo al Thermo).

I dati finali possono poi essere ulteriormente processati per definire i rapporti specifici tra le specie e comprenderne la distribuzione spaziale all'interno dell'areale di interesse. Per quest'ultimo scopo, è stato utilizzato il *software* ESRI[®] ArcGis Desktop 9.3. Il file contenente i dati di concentrazione delle specie viene georeferenziato utilizzando le coordinate già presenti in esso e trasformato in uno *shapefile*, che può essere letto ed elaborato dal *software*. Si possono quindi ottenere, per ciascun contaminante: i) *dot-maps*, organizzabili per classi di concentrazione a seconda della specie chimica che si vuole visualizzare e a seconda delle concentrazioni di *background* della specifica zona; ii) *Inverse Distance Weighted (IDW) maps*, create a partire dalla distribuzione spaziale osservata nelle *dot-maps* ed anch'esse caratterizzabili per classi di concentrazione, anche considerando i valori massimi e minimi dell'insieme dei dati. Da notare come l'uso della statistica con questo metodo sia limitato, in quanto la distribuzione dei dati è in partenza molto uniforme all'interno dell'areale e il metodo di interpolazione spaziale scelta (IDW) tiene in considerazione principalmente la distanza tra i singoli punti, che è assai ridotta, data l'elevata frequenza di acquisizione con la strumentazione utilizzata.

5.3 MISURA DEI FLUSSI DI Hg⁰ DAL SUOLO

5.3.1 Stato dell'arte

La misura dei flussi di mercurio gassoso ha visto un interesse crescente nel mondo scientifico negli ultimi anni. Al fine di comprendere nel dettaglio la distribuzione in aria di questo importante contaminante è infatti richiesta la misurazione accurata dello scambio tra superfici terrestri (e acquatiche) arricchite in Hg e l'atmosfera, siano esse soggette ad una contaminazione di tipo antropico (superfici urbane, discariche industriali, suoli con fanghi di depurazione, rifiuti minerari; e.g. Xin et al., 2006; Eckley and Branfireun, 2008; Eckley et al., 2010 e riferimenti ivi contenuti; Fantozzi et al., 2013) che ad una puramente naturale (aree geotermiche e vulcaniche, paludi, foreste decidue, substrati naturalmente arricchiti; e.g. Boudala et al., 2000; Gustin, 2003; Kuiken et al., 2008; Bagnato et al., 2013a). A differenza delle fonti puntuali, la caratterizzazione delle emissioni provenienti da fonti non puntuali quali i suoli è di difficile risoluzione a causa della variabilità spaziale e temporale di quest'ultime, nonché delle condizioni al contorno. In particolare, vari studi hanno dimostrato che presenza di vegetazione e materia organica, irraggiamento solare, variazioni repentine di temperatura, turbolenza e precipitazioni possono far variare il flusso emissivo anche di ordini di grandezza (Gustin et al., 2002, 2008; Eckley et al., 2010).

I due metodi più comunemente applicati per la misurazione delle emissioni superficiali dal suolo sono: i) *dynamic flux chambers* (DFCs; Zhang et al., 2002; Lindberg et al., 2002; Eckley et al., 2010 e riferimenti ivi contenuti); ii) metodi micrometeorologici (e.g. Kim et al., 1995; Fritsche et al., 2008a). Il primo metodo è senza dubbio quello che al momento è più accettato, in quanto è indipendente dai rigidi vincoli sui dati meteorologici imposti dal secondo metodo, che richiede inoltre la stima dei parametri di scambio tra superficie e aria basati su modelli di calcolo del flusso (Zhang et al., 2002). Inoltre, la camera è preferibile in quanto meglio trasportabile e modificabile nella forma, che può essere, ad esempio, circolare (e.g. Eckley et al., 2010) o rettangolare (e.g. Fantozzi et al., 2013).

La misura del flusso di mercurio effettiva che si ottiene tramite DFC rappresenta un flusso operativo stimato misurando il cambiamento nella quantità di Hg⁰ emessa all'interno della camera per unità di tempo. Un flusso di aria (comunemente aria libera dell'ambiente esterno, teoricamente non contaminata) passa continuamente attraverso la DFC ad una data portata, tramite aperture predisposte sul bordo (Eckley et al., 2010). Le concentrazioni di Hg⁰ sono quindi misurate sia entrata che in uscita dalla camera da un analizzatore

automatico (e.g. Tekran[®] Analyzer, Zhang et al., 2001; Lumex[®], Fantozzi et al., 2013) o da trappole assorbenti (e.g. trappole ad oro, Carpi and Lindberg, 1998) e se ne valuta quindi la differenza, tenendo in considerazione la superficie della camera stessa e il tempo trascorso (Zhang et al., 2002). Una rappresentazione grafica schematica di questo tipo di camera è visualizzabile in Fig. 24.

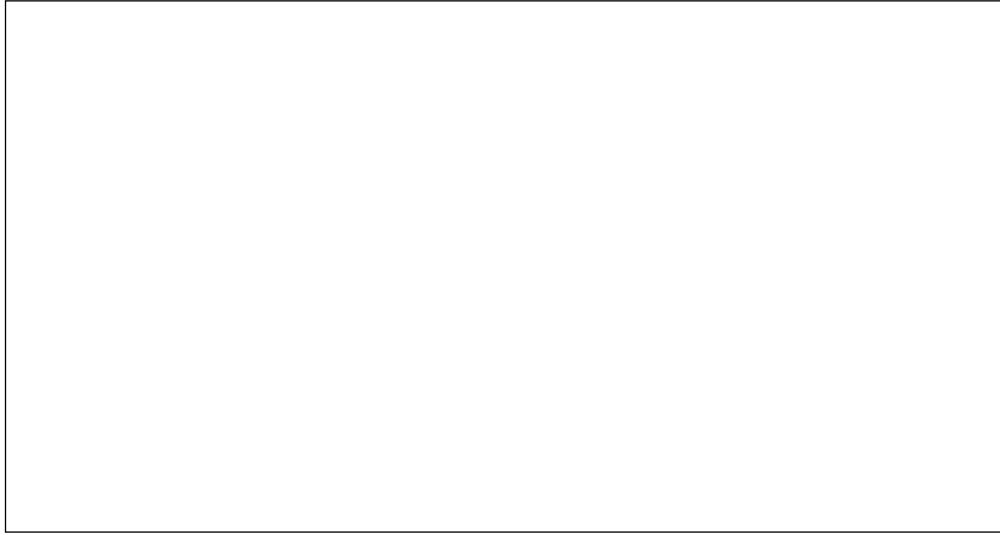


Figura 24. Rappresentazione schematica di una tipica DFC. Modificata da Zhang et al. (2002).

Il flusso di Hg^0 viene calcolato con la metodologia della DFC come (Zhang et al., 2002 e riferimenti ivi contenuti):

$$F = Q \frac{Co - Ci}{A} \quad (8)$$

in cui F è il flusso di Hg^0 ((ng/m²)/h), Q è la portata dell'aria attraverso la camera (m³/h), Ci e Co sono, rispettivamente, la concentrazione di mercurio in entrata e in uscita dalla camera (ng/m³) e A è la superficie di base della camera (m²).

Questa metodologia, proprio per il fatto che la misura della concentrazione e quindi del flusso risente sia dell'*input* proveniente dal suolo che dell'aria esterna alla camera di accumulo, rischia di portare a considerevoli errori di misurazione e non è stata quindi applicata nel presente studio, considerando principalmente che (Cabassi et al., 2014):

- 1) in zone ad elevata contaminazione di mercurio, come ad esempio l'area della ex-miniera di Abbadia San Salvatore, vi sono, in qualsiasi condizione meteorologica,

concentrazioni elevate di Hg^0 , per effetto della stretta vicinanza della sorgente inquinante; l'aria esterna, che dovrebbe penetrare all'interno della camera, non è quindi da considerarsi incontaminata e può quindi tradursi in considerevoli errori sulla stima del flusso;

- 2) l'elevata portata della pompa dello strumento Lumex (10 L/min), teoricamente utilizzato per misurare la variazione di concentrazione di Hg^0 , può indurre essa stessa, all'interno di un circuito aperto con accesso libero di aria esterna, un potenziale flusso proveniente dal suolo, inficiando la misura del reale flusso ottenibile in condizioni indisturbate.

5.3.2 Misure tramite camera d'accumulo connessa al Lumex in circuito chiuso

Sulla base delle considerazioni suddette, sono state eseguite prove di misura dei flussi di Hg^0 dal suolo connettendo direttamente allo strumento Lumex, in un circuito rigorosamente chiuso (quindi con re-immissione dell'aria campionata), una camera d'accumulo circolare (Land Box HV30, Lab Service Analytica® srl), appositamente costruita, da posizionare a terra (diametro=70 cm; altezza=8 cm). In Fig. 25 è riportata una immagine della strumentazione utilizzata e della geometria di prelievo.



Figura 25. Geometria adottata per la misura dei flussi di Hg , rappresentante il Lumex connesso alla camera di accumulo in un circuito chiuso. Modificata da Cabassi et al. (2014).

Il principio sul quale viene misurato il flusso di Hg^0 con questa metodologia non è dissimile da quanto introdotto da Baubron et al. (1990, 1991) ed esplicitato da altri autori, e.g. Chiodini et al. (1998b), per il flussi di CO_2 dal suolo (Fig. 26), relativamente al quale è stato riportato il funzionamento in Nisi et al. (2014b) (Cabassi et al., 2014).

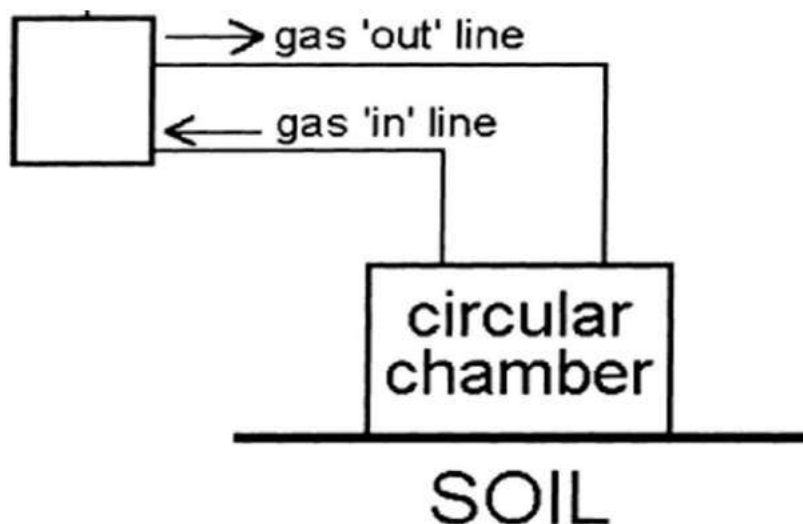


Figura 26. Rappresentazione schematica della strumentazione usata per la misura dei flussi (immagine modificata da Chiodini et al., 1998).

La camera è posta a terra in modo tale che i bordi combacino perfettamente con il suolo, onde evitare l'ingresso nella camera di aria esterna, che può portare a considerevoli errori di misura soprattutto in condizioni di vento forte. Nel caso di morfologia irregolare del terreno, si è provveduto tramite una cazzuola a rendere pianeggiante, per quanto possibile, la superficie. Il gas del suolo viene continuamente estratto dalla camera sfruttando la pompa dello strumento di misura ed inviato al Lumex per mezzo di tuberia in plastica. Il gas viene quindi re-iniettato all'interno dello spazio di testa della camera, sfruttando la geometria a circuito chiuso (Cabassi et al., 2014). Tramite la funzione "datalogger" del Lumex, per ciascun punto di prelievo vengono registrati i dati acquisiti di concentrazione di mercurio con una frequenza di 1 dato/sec. Dall'analisi del grafico risultante Hg^0 (ng/m^3)-secondi, si può quindi risalire al coefficiente α , che rappresenta l'incremento del tratto iniziale della retta concentrazione-tempo e che costituisce il parametro chiave nella valutazione del flusso, in modo analogo a quanto proposto e attuato per i flussi di CO_2 (cfr. Chiodini et al., 1998b).

Questa metodologia è stata scelta ed adottata perché corrispondente alle conoscenze pregresse ed in base alla strumentazione in dotazione. Nonostante la tecnica dinamica permetta di esprimere il parametro di riferimento α , questo è però soggetto sia alla grande variabilità della concentrazione di Hg^0 che è possibile raggiungere, sia ad uno sviluppo quasi mai uniforme della curva concentrazione-tempo, non consentendo dunque di calcolare un flusso vero e proprio. Vi è quanto mai la necessità di realizzare, tramite prove di laboratorio, un protocollo di taratura, al fine di calibrare lo strumento Lumex prima di ogni campagna di misura, procedura fondamentale per una corretta stima dei flussi indipendentemente dalla tecnica di misura scelta.

5.3.3 Proposta per una nuova metodica di misura dei flussi di Hg^0

Date le problematiche riscontrate nella stima del flusso di Hg^0 con la metodologia adottata e qui sopra descritta, cioè collegando direttamente al Lumex una camera d'accumulo da posizionare a terra in circuito chiuso, sono stati svolti test di laboratorio specifici presso il Dipartimento di Scienze della Terra e del Mare (DiSTeM) dell'Università di Palermo, al fine di porre le basi di una metodica diversa per la misura dei flussi di mercurio, da basarsi sul principio non più della camera d'accumulo, ma su quello della camera statica (e.g. Hutchinson and Mosier, 1981; Anthony et al., 1995; Tassi et al., 2013a e riferimenti ivi contenuti).

Si è inizialmente provveduto alla calibrazione del Lumex seguendo le linee guida riportate in EPA (1999) ed utilizzando il metodo originariamente perfezionato per calibrare la strumentazione CVAFS.

La curva di calibrazione viene generata mediante iniezione di diversi volumi di aria satura in mercurio all'interno dell'*inlet* di aspirazione del Lumex. Le quantità di mercurio iniettato per la curva di taratura devono ovviamente essere adattate al valore atteso dei possibili campioni di aria da analizzare (EPA, 1999). In Fig. 27 viene riportata l'immagine di una tabella-tipo per la realizzazione di una curva di calibrazione per iniezioni discrete, composte da cinque diverse quantità di Hg in fase di vapore: 0, 0.2, 0.4, 0.8 e 1.6 ng Hg.

Volume of Hg Saturated Air Injected (μL)	Amount of Hg Injected (ng)
0	0
20	0.198
40	0.396
80	0.793
160	1.586

Figura 27. Esempio delle quantità di Hg iniettate rispetto al volume per una tipica curva di calibrazione della fase di vapore. Modificato da EPA (1999).

Per ottenere le aliquote di aria satura in mercurio, è stato inserito all'interno di un contenitore in vetro del mercurio in fase liquida (Fig. 28), mantenuto rigorosamente ad una temperatura costante di 16.6 °C all'interno di un bagno termostato (EPA, 1999).



Figura 28. Tipologia di contenitore in vetro utilizzato per prelevare i vapori saturi di mercurio.

Si è poi provveduto a prelevare la fase gassosa satura in Hg dallo spazio di testa tramite siringhe di vario volume (Hamilton[®], in μL), attraverso un setto poroso posto nella parte sommitale del contenitore, e ripetendo la procedura ad intervalli di tempo prefissati.

Al fine di non inserire direttamente nell'*inlet* dello strumento l'aliquota arricchita in mercurio, è stato connesso al Lumex un tubo in plastica, all'estremità del quale è stato posto un rubinetto a tre vie (Fig. 29): attraverso una via è stata eseguita l'iniezione, mentre attraverso la via rimanente è stata fatta fluire continuamente allo strumento l'aria esterna, non contaminata, al fine di non provocare cadute di pressione e tenendo ovviamente conto della concentrazione di Hg^0 presente come *background* all'interno del laboratorio in cui sono state svolte le prove.



Figura 29. Tubo in plastica e rubinetto a 3 vie connessi direttamente al Lumex, per facilitare la procedura di iniezione.

Al momento dell'iniezione, è stata selezionata la modalità *datalogger*, registrando i dati di concentrazione con tempo di acquisizione anche di un solo secondo. Ad ogni nuova aliquota, la registrazione mostra un picco dovuto all'arrivo dell'aria satura in mercurio. Ciascun picco ha un'area che è proporzionale al volume di aria, che è a sua volta, come visto precedentemente, proporzionale alla quantità di ng di Hg iniettati. Aumentando il volume della siringata, si registra un aumento dell'area sotto la curva del picco, che a sua volta tende a massimi di concentrazione più elevati. Se si mantiene il volume costante, i picchi tendono ad una forma simile ed hanno circa la stessa area (cfr. Fig. 30).

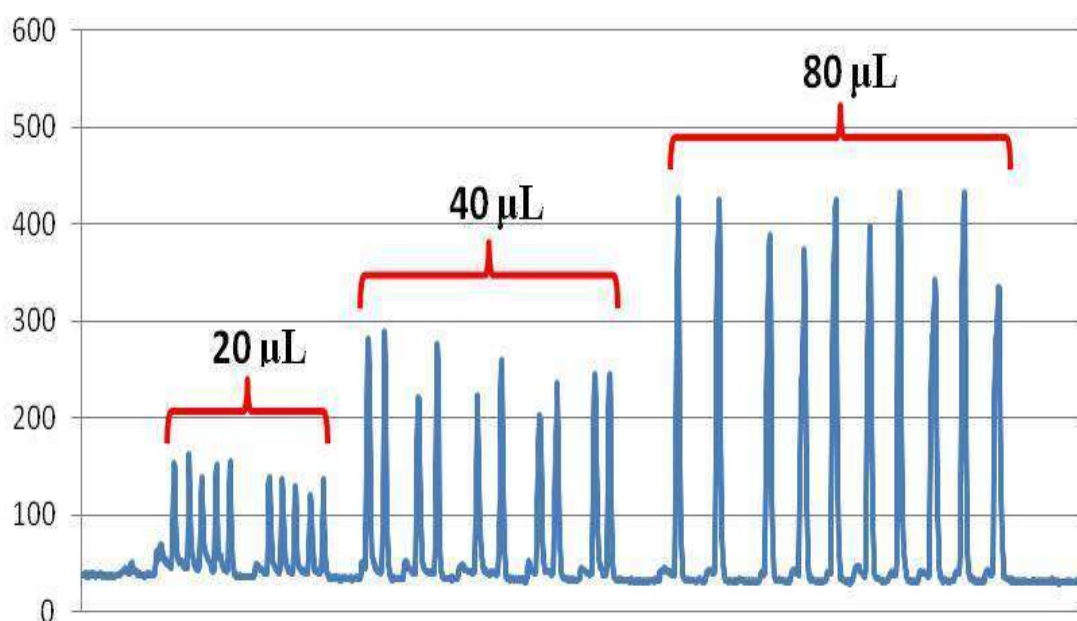


Figura 30. Rappresentazione grafica di 3 set da 10 iniezioni a differente volume (20, 40 e 80 µL), eseguite durante la fase di calibrazione.

La relazione tra la quantità iniettata in ng di Hg e l'area calcolata sotto la curva del corrispondente picco costituisce la vera e propria retta di calibrazione (Fig. 31). Il valore del coefficiente di determinazione R^2 ottenuto (0.9973) indica chiaramente un'ottima correlazione lineare tra i due parametri. È importante ricordare che l'area dei picchi deve essere calcolata a meno della concentrazione di *background*, che deve essere sempre misurata anteriormente alla calibrazione strumentale per assicurarsi riguardo alla sua stabilità nel tempo.

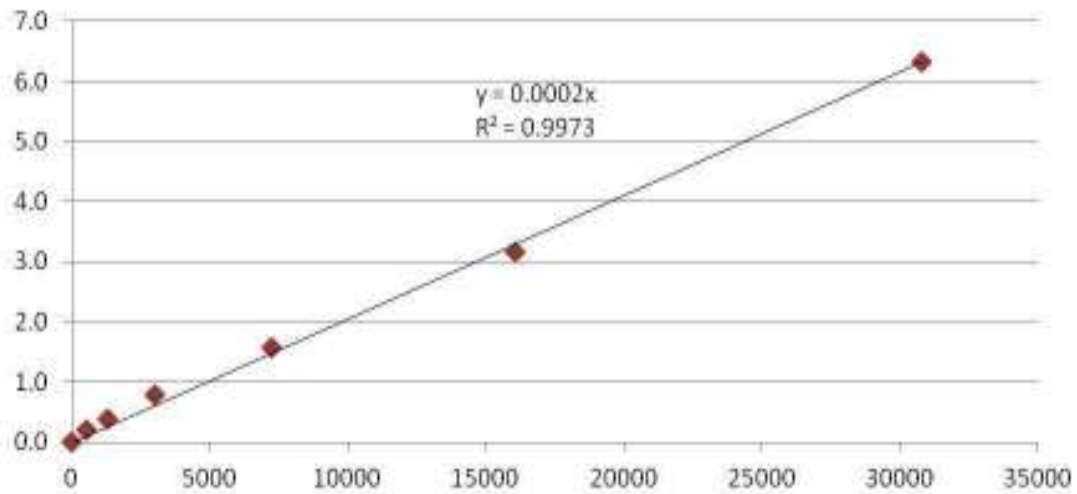


Figura 31. Retta di calibrazione del Lumex col metodo delle iniezioni discrete. In ascisse l'area dei picchi, in ordinate la quantità iniettata in ng Hg.

Il metodo delle iniezioni discrete può costituire un utile strumento di misura diretta in campagna e può potenzialmente essere applicato al fine di stimare il flusso di mercurio proveniente da un suolo. Schematicamente, si propone di procedere come segue (Cabassi et al., 2014):

- posizionamento di una camera statica, di forma cilindrica (a volume e superficie nota), dotata nella parte superiore di una uscita alla quale connettere un rubinetto a tre vie oppure di un setto poroso penetrabile con una siringa;
- prelievo di un'aliquota pre-definita (fino a 60 cc) di gas del suolo, accumulatasi all'interno della camera statica, ad intervalli prefissati di tempo, utilizzando una siringa che non abbia avuto alcun contatto con l'esterno;
- analisi di ciascun campione prelevato dalla camera statica tramite iniezione all'interno della strumentazione Lumex, acquisendo i dati in modalità "datalogger";
- stima del flusso di Hg^0 dal suolo, misurando l'area sotto alla curva del picco di concentrazione prodotto dall'iniezione e, utilizzando come riferimento la retta di calibrazione prodotta in laboratorio, calcolando i ng di Hg contenuti nella siringa, da rapportare poi all'incremento di tempo ed alla geometria della camera statica.

Parte di questa metodologia sopra descritta è stata sperimentata con prove sul campo, svolte presso la Solfatarà di Pozzuoli e l'area di Grotte Santo Stefano. Tali prove si sono

basate però esclusivamente sul calcolo dei ng di mercurio, tramite la misura delle aree dei picchi di concentrazione, questi ultimi ottenuti sia tramite iniezioni discrete (Solfatarà) che connettendo direttamente il Lumex a fioretti inseriti in profondità nel terreno (Grotte Santo Stefano). Nel caso specifico dei fioretti, conoscendo il tempo totale di aspirazione, si possono stimare i ng di Hg emessi rispetto al tempo da ciascun punto di emissione.

5.4 LA MISURA DI Hg⁰ IN POZZI CALDI

Il mercurio, come precedentemente ricordato, ha una elevatissima volatilità e conseguente mobilità, soprattutto al variare di un parametro in particolare, cioè la temperatura. Il rilascio di mercurio in forma gassosa si verifica anche dalle superficie acquose (soprattutto gli oceani), a condizione che vi sia presente in condizioni di soprassaturazione rispetto all'atmosfera sovrastante (e.g. Kim and Fitzgerald, 1986; Bagnato et al., 2013b e riferimenti ivi contenuti). Al fine di verificare questo processo, è stato sviluppato un metodo, sempre sfruttando la tecnologia Lumex, in grado di misurare la concentrazione di Hg⁰ presente nello spazio di aria libera posto al di sopra di una lama d'acqua. In particolare, sono stati selezionati dei pozzi, presso Vulcano e Santorini, delle cui acque è nota l'anomalia termica.

La misura è stata possibile connettendo al Lumex, per mezzo di un rubinetto a 3 vie, un tubo di materiale plastico a sezione costante (diametro di 6 mm). Il costituente del tubo è il Rilsan[®], che ha le caratteristiche di essere impermeabile alle fasi gassose, flessibile per poter essere trasportato sottoforma di rotoli, con riduzione ulteriore dell'ingombro, ma comunque non eccessivamente deformabile (Fig. 32). Per raggiungere la profondità desiderata, è stato posto, al fine di garantire la posizione verticale, un peso di qualche kg all'estremità inferiore del tubo. Quest'ultimo è diviso in un numero di setti di lunghezza nota, opportunamente metrati e collegati tra loro attraverso delle connessioni a morsetto a tenuta stagna. In contemporanea alla calata del tubo verso la superficie dell'acqua, il Lumex è stato settato in modalità di acquisizione *datalogger*, al fine di registrare e di verificare in tempo reale se ci fossero cambiamenti di concentrazione del mercurio nell'aria all'interno dell'incavo del pozzo. Il fine è quello di valutare possibili "stratificazioni", caratterizzate da masse d'aria che, a meno della concentrazione di *background* (misurata anteriormente alla calata), presentano incrementi di Hg⁰ rispetto all'aria sovrastante.



Figura 32. Lumex connesso ad un tubo Rilsan per la misura della concentrazione di Hg^0 all'interno di pozzi caldi.

Presso i pozzi di Santorini sono state inoltre prelevate delle aliquote di acqua (previamente acidificate con 1% di HNO_3 65% Suprapur), al fine di misurare le concentrazioni di Hg disciolto e di paragonarle alle misure di mercurio gassoso condotte col Lumex. La misura è stata perfezionata mediante ICP-MS (Agilent 7500CE) presso i laboratori del Gruppo CSA Ltd. di Rimini (Italia), senza ulteriori pre-trattamenti e seguendo le procedure riportate dalla US Environmental Protection Agency (EPA): EPA 6020A (e.g. Vaselli et al., 2015).

5.5 MOSS-BAGS

La dispersione di mercurio in aree ad alta emissione, quali zone minerarie o vulcaniche/geotermiche, ha un impatto immediato sull'ambiente circostante. Uno dei metodi di monitoraggio più sensibili, economici e facili da applicare in questo senso, valido per tutti i metalli azionabili da una fonte inquinante, è costituito dal bio-monitoraggio (Arndt et al., 2014). Quest'ultimo è definibile come l'impiego di organismi e bio-materiali (bio-indicatori) per ottenere informazioni su determinate caratteristiche dell'ambiente, purché quantitativamente ne riflettano le condizioni (Goodman and Roberts, 1971; Calabrese et al., 2014a e riferimenti ivi contenuti). In particolare i muschi, per le loro

caratteristiche morfologiche e fisiologiche uniche, hanno la capacità di accumulare in modo efficiente grandi quantità di metalli in tracce e sono quindi utilissimi per riconoscere le fonti di inquinamento, per stimare la distribuzione spaziale dell'inquinamento da metalli a scala locale e per valutare possibili trend temporali delle deposizioni atmosferiche (Steinnes, 1995; Steinnes et al., 2003; Harmens et al., 2007; Calabrese et al., 2014a e riferimenti ivi contenuti). Il principio di questa tecnica si basa sull'accumulo passivo da parte dei muschi degli elementi presenti in atmosfera, sia tramite deposizione secca che umida, senza che questo dipenda dalla vitalità dell'organismo (Adamo et al., 2007; Tretiach et al., 2007) e tralasciando l'assorbimento intracellulare, che è trascurabile quando l'esposizione non è troppo duratura (1-3 mesi, e.g. Tretiach et al., 2011; Calabrese et al., 2014a e riferimenti ivi contenuti).

La specie di muschio utilizzata è lo *Sphagnum* (*Sphagnum fuscum* e *Styloidium tenellum*), proveniente da una zona non contaminata in Svezia e caratterizzato da eccellenti caratteristiche di ritenzione idrica, bagnabilità superficiale e capacità di scambio cationico (Ares et al., 2012; Calabrese et al., 2014a) (Fig. 33).



Figura 33. Specie di muschio (*Sphagnum fuscum*) utilizzata nel presente lavoro.

I muschi utilizzati sono stati ripetutamente lavati con acqua MilliQ (circa 18.3 M Ω /cm), al fine di garantire bassi livelli iniziali di elementi in tracce, e poi essiccati a temperatura ambiente sotto una cappa laminare. Circa 2 g di muschio sono stati quindi confezionati in sacchetti di nylon (previamente lavati in soluzione leggermente acida) con maglia di 2 mm, a formare una sfera di circa 5 cm di diametro. Aliquote di muschio sono state separate prima e dopo le procedure di pulizia per valutare il loro effetto e per ottenere le

concentrazioni di *background* prima dell'esposizione nel campo (muschio bianco) (Calabrese et al., 2014a).

Una volta sul campo, presso ciascun punto di misura è stato infisso nel terreno un palo di legno alto circa 1.5 metri, a cui sono stati collegati i *moss-bags* mediante corde in nylon affisse ad un'asta di legno montata sulla parte superiore del palo (Calabrese et al., 2014a). In ogni sito, si è deciso di esporre un campione di muschio direttamente all'aria esterna (*uncovered*), mentre un secondo campione veniva coperto con una protezione di plastica (*covered*). Lo scopo è quello di valutare il differente impatto delle deposizioni secche rispetto a quelle umide, a cui il secondo campione non dovrebbe teoricamente essere soggetto (Fig. 34).



Figura 34. Palo in legno utilizzato come supporto per *covered* e *uncovered moss-bags*.

In contemporanea all'esposizione dei muschi, è stata inoltre misurata la concentrazione di Hg^0 presente originariamente in aria per mezzo di una acquisizione continua in modalità *datalogger* con la strumentazione Lumex. Dopo il campionamento, i *moss-bags* sono stati confezionati in contenitori di polipropilene, trasportati in laboratorio ed essiccati in forno a 40 °C per 48 ore. Quindi i muschi sono stati rimossi dalla rete, pesati ed infine ridotti completamente in polvere tramite un mortaio di agata per evitare contaminazioni. La polvere è stata successivamente essiccata a 40 °C per 24 ore.

L'analisi del mercurio (Hg_{tot}) sulla polvere dei muschi è stata eseguita tramite tecnica spettrometrica ad assorbimento atomico con uno strumento Hydra C (INGV-Palermo), che si basa sul metodo 7473 US EPA. Questa metodica permette la determinazione del contenuto di mercurio operando direttamente sul campione solido, evitando perdite o contaminazioni. Il mercurio viene liberato dalla matrice mediante decomposizione termica, quindi è ossidato e separato dagli altri componenti e successivamente intrappolato in una amalgama d'oro da cui viene determinato (S. Calabrese, comunicazione personale).

I *moss-bags* saranno utilizzati anche per comprendere il comportamento e la distribuzione in aria di altri elementi in traccia (e.g. As, Ba, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, I, Li, Mo, Mn, Pb, S, Sb, Se, Sr, Tl, W, Zn), previa mineralizzazione e analisi mediante ICP-MS e ICP-OES presso i laboratori INGV di Palermo. I risultati saranno oggetto di un articolo dedicato (Calabrese et al., 2015, in preparazione).

6. RISULTATI

Durante le indagini nelle varie aree di studio, utilizzando le metodiche descritte e sfruttando la versatilità degli strumenti adoperati, sono state prodotte decine di migliaia di dati. Questo è l'effetto della acquisizione ad altissima frequenza tipica della strumentazione utilizzata e delle numerose campagne di campionamento eseguite. Al fine di sintetizzare al meglio questo enorme database, i risultati sono stati riassunti in base a parametri statistici, ove necessario, e suddivisi secondo la metodologia di misura utilizzata e quindi secondo le diverse aree studiate.

6.1 MISURE DI Hg⁰ CON LUMEX

La misurazione delle concentrazioni di Hg⁰ presenti nell'atmosfera, condotta con il metodo specificato in § 5.1.2, è stata sviluppata in due distinte campagne, entrambe svolte nella zona amiatina afferente alla ex-miniera di mercurio di Abbadia San Salvatore e nei suoi dintorni, la prima nel maggio del 2011 e la seconda nell'ottobre 2013.

6.1.1 Maggio 2011: area mineraria di Abbadia San Salvatore e zone limitrofe

In questa campagna è stato eseguito un campionamento diffuso, comprendente l'area urbana e mineraria di Abbadia San Salvatore, le aree minerarie del Siele e del Morone, l'area idrotermale di Bagni San Filippo e le strade di collegamento reciproco. Le tecniche di misura hanno compreso transetti, misurazioni areali (*indoor* e *outdoor*) e misurazioni in un punto fisso, quest'ultimo localizzato accanto ad una delle ex-fornaci della miniera di Abbadia. Il fine è stato quello di verificare l'impatto del mercurio gassoso proveniente dalla zona mineraria sulla cittadina di Abbadia e valutarne l'emissione nelle adiacenti zone minerarie e termali.

I dati relativi a questa campagna di misura, sintetizzati tramite alcuni parametri statistici di rilievo e divisi secondo le differenti zone di misura, sono riportati in Tab. 1. Questi risultati sono tratti e selezionati da Vaselli et al. (2013).

	Area	N	Media	Dev. St.	Massimo
Amiata maggio 2011 (Vaselli et al., 2013)	Totale	35589	325	1470	21320
	Bagni San Filippo	4473	12	6.5	68
	Area urbana Abbadia San Salvatore	7056	450	1652	21320
	Area mineraria Abbadia San Salvatore	3644	735	2230	21320
	Area mineraria Siele	2422	239	650	8159
	Area mineraria Morone	1073	2758	4009	18461
	Itinerario Abbadia San Salvatore-Siele-Morone	3362	13	15	402
	Punto fisso	1935	2710	3295	29841

Tabella 1. Dati relativi alle misure di Hg⁰ nella zona amiatina nel maggio 2011. N = numero di misure; Dev. St. = deviazione standard. Risultati tratti e selezionati da Vaselli et al. (2013).

Durante l'indagine sono state prodotte 35,589 misurazioni di mercurio atmosferico. Il valore medio totale (325 ng/m³), che tiene conto di tutte le misure eseguite, è leggermente superiore a quanto imposto per i valori esterni di Hg⁰ dalla regolazione della Regione Toscana (<300 ng/m³). Il valore mediano totale corrisponde a 18 ng/m³ (Vaselli et al., 2013). Come previsto, i più alti valori di Hg⁰ si riscontrano presso la zona mineraria di Abbadia San Salvatore e le aree minerarie del Siele e del Morone, con massimi di 21,320, 8,159 e 18,461 ng/m³, rispettivamente. Bisogna comunque precisare che all'interno e vicino alle zone dei forni della miniera di Abbadia, e in generale in tutto il Lotto 6, il Lumex è incorso in condizioni di saturazione, indicando valori >50,000 ng/m³ (Vaselli et al., 2013).

Dall'esame dell'istogramma in Fig. 35, si può notare come esistano almeno quattro possibili sottopopolazioni di dati, separate da valori di soglia di 40, 160, 500 e 1,260 ng/m³ e probabilmente derivanti dalle grandi differenze di concentrazione riscontrate nei diversi siti di prelievo indagati (Vaselli et al., 2013).

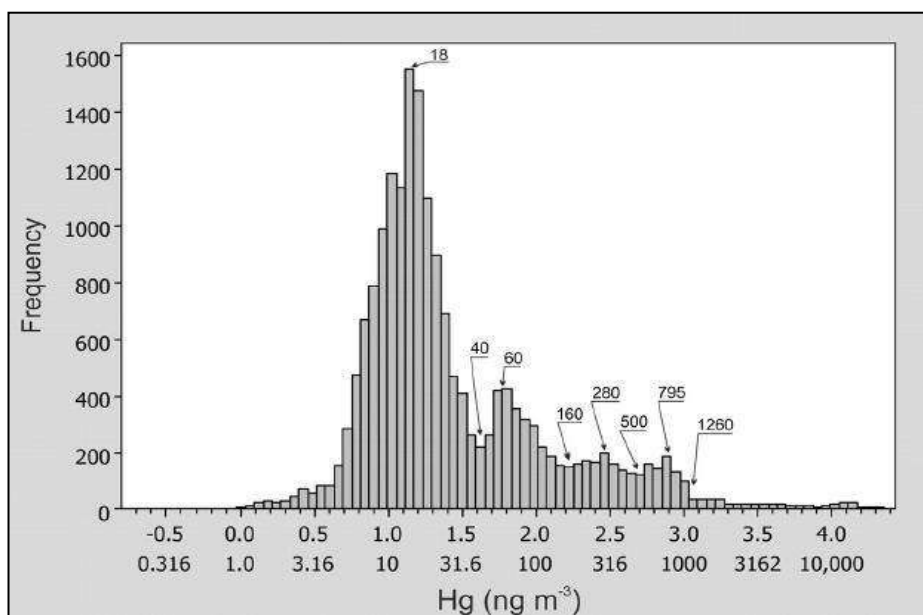


Figura 35. Istogramma in scala semi-logaritmica di tutte le misurazioni GEM effettuate nel distretto minerario di Abbadia San Salvatore e dintorni. In l'asse x sono riportati i valori logaritmici (riga superiore) ed i corrispondenti valori reali (riga inferiore). Modificato da Vaselli et al. (2013).

Nelle zone prospicienti gli ex-impanti di estrazione e verso il centro di Abbadia San Salvatore sono stati raggiunti valori simili a quelli registrati all'interno delle zone minerarie in disuso. All'interno del perimetro urbano la concentrazione di Hg⁰ si è però sempre mantenuta <100 ng/m³. È interessante notare come l'area idrotermale di Bagni San Filippo mostri le concentrazioni più basse, con un massimo di 68 ng/m³ e una media di 12 ng/m³. Valori analoghi sono stati inoltre riscontrati durante le misurazioni negli itinerari stradali da Abbadia San Salvatore alle zone minerarie di Siele e Morone, con un valore medio di 13 ng/m³ ed un massimo misurato di 402 ng/m³ (Vaselli et al., 2013).

Le misure di Hg⁰ condotte all'interno degli edifici (compresi quelli in cui veniva effettuata la lavorazione del cinabro e veniva condensato il mercurio liquido) hanno evidenziato concentrazioni molto variabili, da <200 ng/m³ fino a >10,000 ng/m³. In data 11 maggio 2011 è stata inoltre eseguita una registrazione continua con il Lumex per circa 5.5 ore all'interno dell'area di bonifica vicino ai forni Gould, dove il materiale minerale veniva abitualmente arrostito. La media dei valori è stata di 2,710 ng/m³, rispettivamente, anche se il massimo valore registrato è stato di 29,841 ng/m³.

6.1.2 Ottobre 2013: camini minerari di Ermeta ed Acquapassante

Nella campagna svolta nei giorni 2 e 3 ottobre 2013 sono stati registrati i dati di concentrazione di Hg^0 nei pressi dei due camini minerari di Ermeta ed Acquapassante. I dati di Hg^0 e della temperatura, sintetizzati tramite parametri statistici e divisi a seconda dell'areale di misura e della data, sono riportati in Tab. 2.

	Area	Parametro	N	Media	Mediana	Dev. St.	Massimo	Minimo
Amiata ottobre 2013	Acquapassante 2 ottobre	Hg^0 (ng/m^3)	1407	33	29	17	219	17
		T ($^{\circ}\text{C}$)		23.7	23.6	0.6	24.7	22.8
	Salita Ermeta 3 ottobre	Hg^0 (ng/m^3)	1682	158	97	213	1675	39
		T ($^{\circ}\text{C}$)		16.9	16.9	0.1	17.2	16.7
	Discesa Ermeta 3 ottobre	Hg^0 (ng/m^3)	695	112	63	132	797	42
		T ($^{\circ}\text{C}$)		17.8	17.8	0.05	17.8	17.7

Tabella 2. Dati relativi alle misure di Hg^0 e T presso i camini di Ermeta ed Acquapassante nell'ottobre 2013. N = numero di misure; Dev. St. = deviazione standard.

I transetti, eseguiti attorno al camino di Acquapassante e in salita e discesa dal poggio su cui è posto il camino di Ermeta, hanno prodotto, rispettivamente, 1,407, 1,682 e 695 misurazioni di mercurio atmosferico e temperatura (anch'essa misurata tramite Lumex). I valori di temperatura sono stati riportati in tabella allo scopo di evidenziare possibili influenze sugli incrementi di concentrazione del mercurio gassoso, ma sono risultati essere assai poco variabili all'interno della stessa misurazione (come testimonia la deviazione standard), con solo 2 $^{\circ}\text{C}$ di massima differenza tra temperatura più alta e più bassa nel transetto di Acquapassante. I massimi raggiunti nei tre transetti sono, rispettivamente, di 24.7, 17.2 e 17.8 $^{\circ}\text{C}$.

Il valore medio di mercurio gassoso è in linea con la normativa regionale per quanto riguarda Acquapassante (219 ng/m^3), anche se una precedente misura, di cui non è però stata eseguita alcuna registrazione, aveva evidenziato valori >300 ng/m^3 . La normativa non è invece rispettata nel caso dei due transetti di Ermeta, i cui massimi valori sono, rispettivamente, 1,675 e 797 ng/m^3 . I valori minimi (rispettivamente, 17, 39 e 42 ng/m^3) sono comunque più alti del fondo naturale amiatino (3-5 ng/m^3 ; Bargagli, 1990), indicando una chiara anomalia nell'areale attorno ai camini. La somiglianza tra i valori di media e mediana nel transetto di Acquapassante (33 e 29 ng/m^3) indica una distribuzione dei dati quasi simmetrica; stessa cosa non può essere detta per i transetti di Ermeta. In Fig. 36 sono riportati gli istogrammi di frequenza dei 3 transetti, da cui è possibile evidenziare come la

gran parte dei dati di Acquapassante e Discesa Ermeta sia $<100 \text{ ng/m}^3$, mentre Salita Ermeta, registrando mediamente concentrazioni di mercurio più elevate, presenta una maggior frequenza relativa ai dati compresi tra 39 e 300 ng/m^3 .

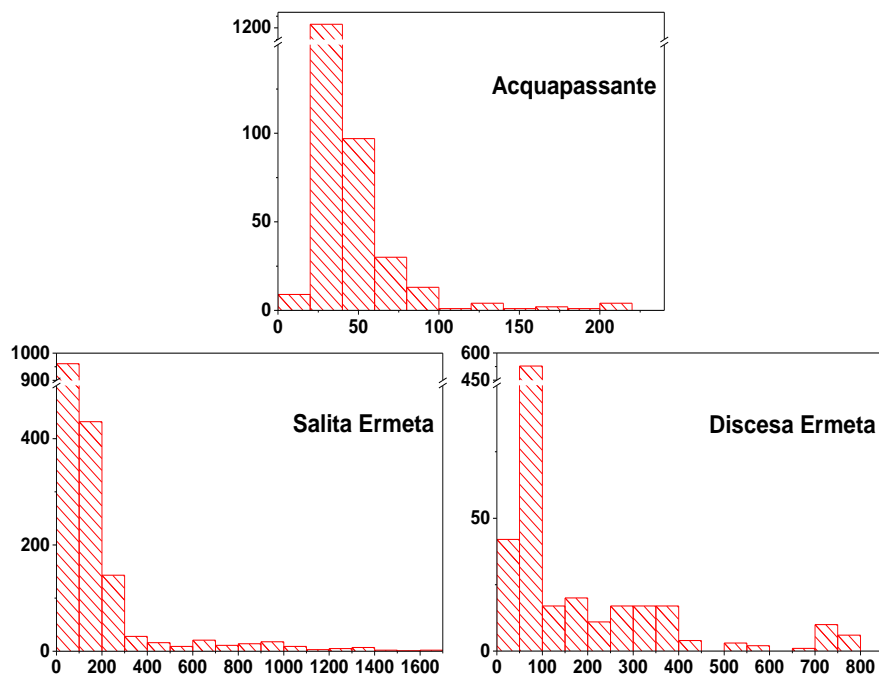


Figura 36. Istogrammi delle misurazioni GEM effettuate presso i camini di Acquapassante ed Ermeta (salita e discesa). In l'asse x sono riportati i valori di Hg^0 in ng/m^3 , in asse y la frequenza dei dati.

6.2 MISURE COMBinate DI Hg^0 E DI ALTRI COMPOSTI GASSOSI

La contemporanea misurazione delle concentrazioni di Hg^0 e di altri selezionati composti gassosi, condotta con il metodo specificato in § 5.2.2 e 5.2.3, è stata testata e approfondita in varie campagne svolte in diversi contesti, di seguito elencate in ordine temporale e quindi di sviluppo della tecnica:

- Zona sommitale dell'Etna presso "Torre del Filosofo", settembre 2012. Transetti con misura combinata Lumex - Multi-GAS.
- Area calderica di Nisyros, giugno 2013. Transetti con misura combinata Lumex - Multi-GAS e punti fissi con misura cumulata di H_2S tramite Radiello.

- Area craterica della Solfatara di Pozzuoli, settembre 2013. Transetti con misura combinata Lumex - Multi-GAS e punti fissi con misura cumulata di H₂S tramite Radiello.
- Area craterica della Solfatara di Pozzuoli, aprile 2014. Transetti con misura combinata Lumex - Thermo e punti fissi con misura cumulata di H₂S tramite Radiello.
- Zona amiatina presso le centrali geotermoelettriche di Piancastagnaio, giugno 2014. Transetti e punti fissi con misura combinata Lumex - Thermo.
- Areale circostante l'edificio di Vulcano, settembre 2014. Transetti con misura combinata Lumex - Thermo e punti fissi con misura cumulata di H₂S tramite Radiello accoppiata alla misura Lumex - Thermo.

I risultati delle misure eseguite con i Radiello saranno quivi presentati, anche se saranno oggetto di una discussione dedicata, al fine di confrontare i dati ottenuti con quelli relativi alle misure in tempo reale a partire dalla campagna di Vulcano, l'unica in cui i punti fissi dei passivi sono coincisi con quelli della misura combinata Lumex - Thermo.

6.2.1 Settembre 2012: Mt. Etna, Torre del Filosofo

Lo studio è stato effettuato il 12 settembre 2012 presso l'area sommitale del Mt. Etna ed è stato incentrato sulla misura delle concentrazioni di mercurio gassoso in una zona che risente direttamente del pennacchio vulcanico, Torre del Filosofo. In contemporanea all'acquisizione dei dati tramite Lumex, è stata effettuata anche la misurazione delle concentrazioni di specie gassose tipicamente vulcaniche, SO₂ e CO₂, tramite Multi-GAS. I dati prodotti di Hg⁰, SO₂ e CO₂ per i due transetti eseguiti nell'areale di interesse, sintetizzati tramite parametri statistici e riportati con le unità di misura strumentali, sono visualizzabili in Tab. 3.

	Misura	Gas	N	Media	Mediana	Dev. St.	Massimo	Minimo
Etna settembre 2012	Transetto 1 (salita)	Hg ⁰ (ng/m ³)	551	15	14	8.4	59	4.0
		SO ₂ (ppm)		0.90	0.86	0.36	2.0	0.28
		CO ₂ (ppm)		645	626	104	1326	535
	Transetto 2 (discesa)	Hg ⁰ (ng/m ³)	565	15	14	7.1	75	5.7
		SO ₂ (ppm)		1.1	0.95	0.62	3.1	0.16
		CO ₂ (ppm)		518	510	49	933	249

Tabella 3. Dati relativi alle misure di Hg⁰, SO₂ e CO₂ presso Torre del Filosofo (Mt. Etna) il 12 settembre 2012. N = numero di misure; Dev. St. = deviazione standard.

Sulla base delle 1,116 misurazioni, le concentrazioni medie di mercurio gassoso all'interno del *plume* diluito, registrate nei due transetti effettuati, risultano pari a 15 ng/m^3 . I massimi di concentrazione di Hg^0 (59 e 75 ng/m^3) sono assai inferiori ai valori misurati al bordo del cratere (mediamente $200\text{-}300 \text{ ng/m}^3$, Bagnato et al., 2007; Fig. 37). In contrasto, i valori minimi (4 e 5.7 ng/m^3) misurati al di fuori del pennacchio sono in linea con i valori di fondo naturali (3 ng/m^3 ; Bagnato et al., 2007).

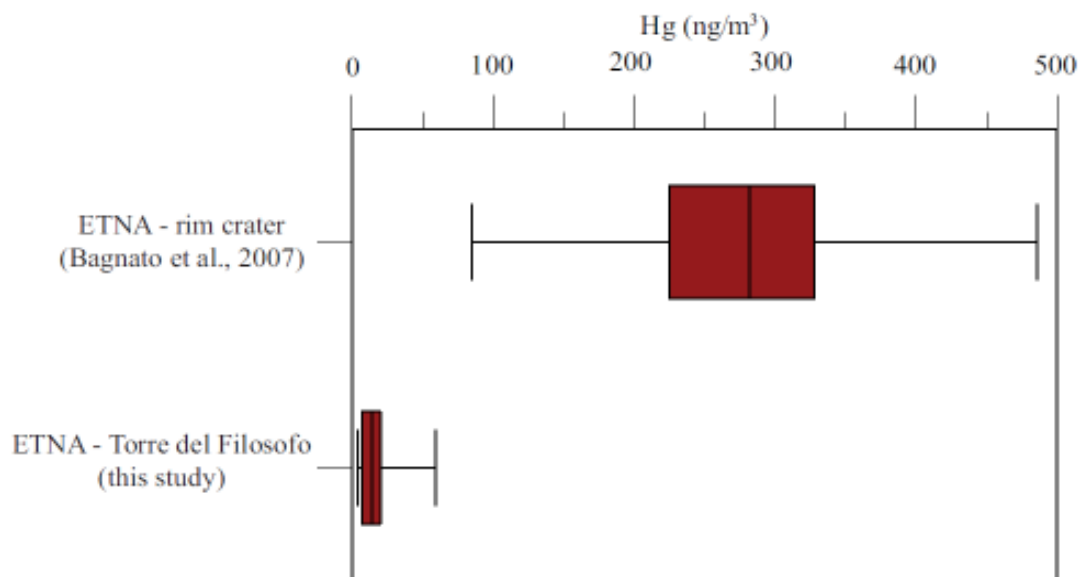


Figura 37. *Box-plot* riportante il confronto tra le concentrazioni di Hg^0 misurate in questo lavoro presso Torre del Filosofo e quelle misurate presso il cratere da Bagnato et al. (2007). Immagine tratta e modificata da Calabrese et al. (2013).

Le concentrazioni di SO_2 e CO_2 variano tra un minimo ed un massimo di 0.2 e 3 ppm e 250 e $1,300 \text{ ppm}$, con valori medi rispettivamente di $\sim 1 \text{ ppm}$ e tra 500 e 600 ppm . Per quanto riguarda SO_2 si ha quindi un superamento dei valori suggeriti da WHO (2000, 2006) (cfr. § 3.2). I valori di CO_2 sono invece in linea con quanto riportato in Rizzo et al. (2014) in riferimento a misure continue presso Torre del Filosofo. La quasi coincidenza tra i valori di media e mediana per le misure effettuate di ciascuna specie gassosa indica inoltre una discreta simmetria della distribuzione dei dati. In Fig. 38 sono riportati gli istogrammi di frequenza delle specie gassose misurate nei due transetti. Da essi risulta che Hg^0 , SO_2 e CO_2 presentano, rispettivamente, una maggior frequenza relativa ai dati $< 20 \text{ ng/m}^3$, a quelli compresi tra 0.2 e 2 ppm e tra 500 e 700 ppm .

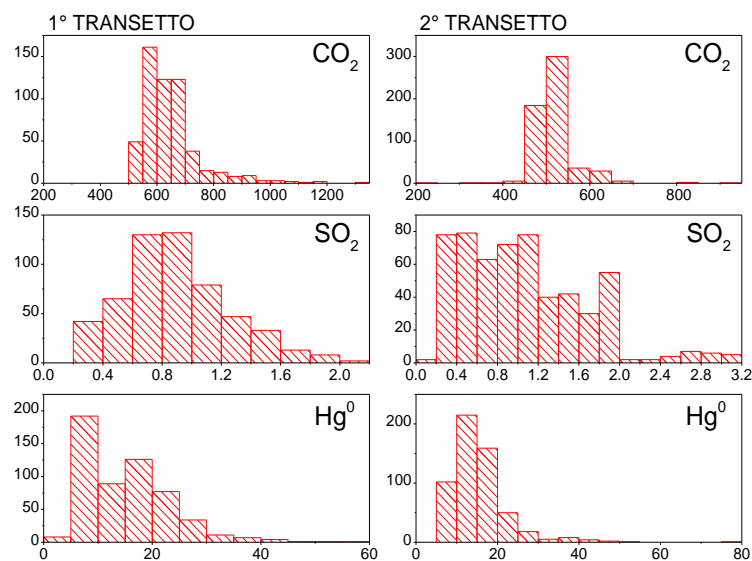


Figura 38. Istogrammi delle misurazioni di Hg^0 , SO_2 e CO_2 (dal basso in alto) effettuate presso Torre del Filosofo (Mt. Etna). In asse x i valori di Hg^0 in ng/m^3 e di SO_2 e CO_2 in ppm, in asse y la frequenza.

6.2.2 Giugno 2013: Nisyros, Caldera di Lakki

Le misurazioni effettuate all'interno dell'area calderica di Nisyros sono state svolte tramite transetti a piedi in tre giorni distinti (4-5-6 giugno 2013), che hanno interessato le aree fumaroliche del cratere di Stefanos, della zona del duomo di Lofos e del cratere di Kaminakia. Per meglio abbinare i dati registrati ad altissima frequenza da Lumex + Multi-GAS, si è deciso di mediarli con un periodo di 10 secondi. La seconda strumentazione è stata dedicata, in particolare, alla misurazione dei dati di concentrazione di H_2S e CO_2 . Sono stati inoltre posizionati dei campionatori passivi Radiello in selezionati punti fissi, per verificare l'accumulo di H_2S da paragonare con le misure continue. I dati di Hg^0 , H_2S e CO_2 , sintetizzati tramite parametri statistici e riportati con le unità di misura strumentali, sono riportati in Tab. 4. I dati di campagna e di laboratorio dei campionatori Radiello esposti nell'area calderica sono invece riportati in Tab. 5. Per i punti N6 e N10 (Fig. 39), localizzati in stretta vicinanza ad aree fumaroliche ad alta emissione di H_2S , si è deciso di ridurre i normali tempi di esposizione (~48 ore), ma di campionare tre Radiello.

	Misura	Gas	N	Media	Mediana	Dev. St.	Massimo	Minimo
Nisyros giugno 2013	Transetto Stefanos	Hg ⁰ (ng/m ³)	128	36	30	35	350	14
		H ₂ S (ppm)		3.5	2.1	3.7	21	0.87
		CO ₂ (ppm)		419	416	13	461	401
	Transetto Lofos	Hg ⁰ (ng/m ³)	203	27	26	19	236	5.7
		H ₂ S (ppm)		5.6	3.0	9.0	57	1.5
		CO ₂ (ppm)		442	425	67	1118	412
	Transetto Kaminakia	Hg ⁰ (ng/m ³)	584	21	18	35	493	3.2
		H ₂ S (ppm)		3.2	1.2	6.3	58	0.2
		CO ₂ (ppm)		449	427	93	1604	400

Tabella 4. Dati relativi alle misure di Hg⁰, H₂S e CO₂ nella caldera di Lakki (Nisyros) nel giugno 2013. N = numero di misure; Dev. St. = deviazione standard.

	Punto Fisso	Coordinate UTM	Ore	T (°C)	H ₂ S (µg)	H ₂ S (ppb)
Nisyros giugno 2013	N1	35 S 514790 4047801	48	21	17	65
	N2	35 S 514901 4048044	48	21	33	127
	N3	35 S 516644 4049722	49	21	6.9	26
	N4	35 S 515200 4048964	49	21	37	138
	N5	35 S 515623 4049080	49	21	12	43
	N6	35 S 515162 4048654	15	20	109	1343
			4	25	51	2216
			8	26	46	974
	N7	35 S 515558 4048429	48	21	28	105
	N8	35 S 514823 4047486	48	21	6.3	24
N9	35 S 514054 4047656	46	21	4.3	17	
N10	35 S 515150 4048118	14	20	96	1272	
		4	25	66	2850	
		7	26	33	810	

Tabella 5. Dati relativi alle misure di H₂S tramite Radiello nella caldera di Lakki (Nisyros) nel giugno 2013. Ore = tempo di esposizione; T = temperatura media dell'aria nel periodo; µg = accumulo di H₂S sul campionatore; ppb = concentrazione calcolata col metodo di Fondazione Maugeri (2007).



Figura 39. Localizzazione dei punti fissi presso l'Isola di Nisyros nel giugno 2013.

Il numero di misure per i transetti di Stefanos, Lofos e Kaminakia è stato, rispettivamente, di 128, 203 e 584. La concentrazione media di Hg^0 è variata tra 21 e 36 ng/m^3 , con un valore massimo assoluto di 493 ng/m^3 (Kaminakia) e valori minimi in linea con il *background* naturale misurato al di fuori del recinto calderico ($<15 \text{ ng/m}^3$; Calabrese et al., 2014b). I valori medi e mediani, facendo riferimento a tutti i dati prodotti in ciascun transetto, sono molto simili, indicando una distribuzione simmetrica sostanziale dei dati ottenuti (Fig. 40). I valori massimi di H_2S e CO_2 (58 e 1,604 ppm, rispettivamente) sono stati raggiunti nel transetto di Kaminakia, che è in effetti il più lungo e quello che ha interessato la più vasta area fumarolica. Si ha quindi un costante superamento del valore guida per H_2S suggerito da WHO (2000) (107 ppb con un tempo medio di 24 ore). A livello di ricorrenza, risultano maggiormente frequenti i valori $<50 \text{ ng/m}^3$ per Hg^0 , <10 ppm per H_2S e compresi tra 400 e 500 ppm per CO_2 (Fig. 40).

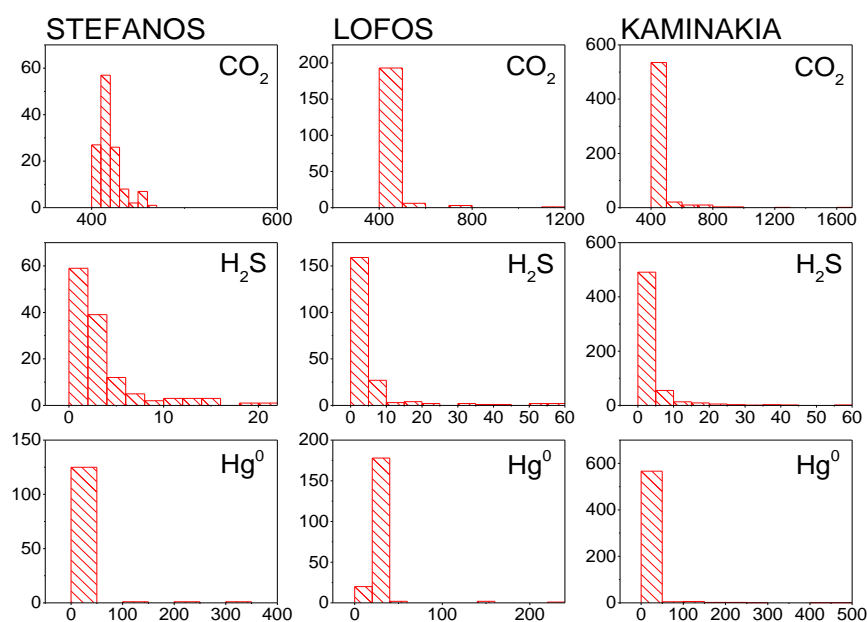


Figura 40. Istogrammi delle misurazioni di Hg^0 , H_2S e CO_2 (dal basso in alto) effettuate a Nisyros. In asse x sono riportati i valori di Hg^0 in ng/m^3 e di H_2S e CO_2 in ppm, in asse y la frequenza.

Per quanto riguarda i campionatori passivi per H_2S (Fig. 39), i valori massimi, come previsto e nonostante le sole 4 ore di campionamento, si registrano presso i punti N6 (51 μg e 2,216 ppb) e N10 (66 μg e 2,850 ppb), mentre il valore più basso corrisponde al punto fisso N9 (4.3 μg e 17 ppb). La temperatura media dell'aria è variata tra 20 e 26 °C.

6.2.3 Settembre 2013: Solfatarata di Pozzuoli

Le misurazioni all'interno della Solfatarata di Pozzuoli sono state effettuate nei giorni 2-3-4 settembre 2013 tramite transetti a piedi, che hanno interessato l'intero areale craterico. In particolare, sono state ripercorse le stesse tratte in tempi e giorni diversi, per meglio caratterizzare l'intera zona di emissione fumarolica e valutare la quantità di gas diffusi dal suolo. I dati registrati ad altissima frequenza dall'abbinamento di Lumex e Multi-GAS sono stati mediati con un periodo di 10 secondi. Il Multi-GAS è stato dedicato alla misurazione delle concentrazioni di H₂S e CO₂, naturalmente rilasciati in tutto l'areale (Chiodini et al., 2001; Aiuppa et al., 2013). Come precedentemente testato a Nisyros, sono stati posizionati dei campionatori passivi Radiello in distinti punti fissi, per verificare la concentrazione cumulata nel tempo di H₂S da paragonare con le misure continue.

I dati (mediati a 10 secondi) di Hg⁰, H₂S e CO₂, sintetizzati tramite parametri statistici e riportati con le unità di misura strumentali, sono riportati in Tab. 6. I dati di campagna e di laboratorio dei campionatori Radiello esposti sono invece riportati in Tab. 7. Per i punti PR2 e PR9, localizzati in prossimità di zone ad alta emissione di H₂S (Fig. 41), è stato deciso di posizionare, rispettivamente, tre e due campionatori passivi, riducendo i tempi di esposizione (normalmente di circa 50 ore).

	Misura	Gas	N	Media	Mediana	Dev. St.	Massimo	Minimo
Solfatarata settembre 2013	Transetto 2_1	Hg ⁰ (ng/m ³)	218	82	50	57	305	26
		H ₂ S (ppm)		4.2	0.57	5.7	17	0
		CO ₂ (ppm)		971	471	794	3305	165
	Transetto 2_2	Hg ⁰ (ng/m ³)	208	64	46	73	628	29
		H ₂ S (ppm)		2.2	0.36	4.4	21	0
		CO ₂ (ppm)		696	527	455	3190	247
	Transetto 3_1	Hg ⁰ (ng/m ³)	339	280	50	937	9523	15
		H ₂ S (ppm)		4.0	1.8	5.0	23	0
		CO ₂ (ppm)		1002	764	623	3181	162
	Transetto 3_2	Hg ⁰ (ng/m ³)	339	94	45	162	1317	34
		H ₂ S (ppm)		3.0	0.33	5.3	23	0
		CO ₂ (ppm)		800	517	545	3201	261
	Transetto 3_3	Hg ⁰ (ng/m ³)	269	56	29	79	607	18
		H ₂ S (ppm)		2.6	0.39	4.7	23	0.25
		CO ₂ (ppm)		708	488	446	2859	419
	Transetto 4_1	Hg ⁰ (ng/m ³)	353	40	32	36	300	22
		H ₂ S (ppm)		1.9	0.86	2.5	14	0.44
		CO ₂ (ppm)		753	594	437	2867	449
	Transetto 4_2	Hg ⁰ (ng/m ³)	179	55	42	40	203	18
		H ₂ S (ppm)		3.2	2.4	3.3	16	0.13
		CO ₂ (ppm)		1027	866	547	3118	472

Tabella 6. Dati relativi alle misure di Hg⁰, H₂S e CO₂ presso la Solfatarata di Pozzuoli nel settembre 2013. N = numero di misure; Dev. St. = deviazione standard.

	Punto Fisso	Coordinate UTM	Ore	T (°C)	H ₂ S (µg)	H ₂ S (ppb)
Solfatarata settembre 2013	PR1	33 S 427344 4520084	51	23	39	137
	PR2	33 S 427639 4519935	50	23	143	513
			25	23	111	788
			21	24	99	814
	PR3	33 S 427556 4520059	50	23	77	274
	PR4	33 S 427512 4519950	50	23	150	538
	PR5	33 S 427440 4519819	50	23	100	357
	PR6	33 S 427383 4519876	50	23	99	353
	PR7	33 S 427276 4519899	50	23	42	150
	PR8	33 S 427381 4519999	50	23	44	159
	PR9	33 S 427623 4519915	31	24	59	332
31			24	71	403	

Tabella 7. Dati relativi alle misure di H₂S tramite Radiello presso la Solfatarata di Pozzuoli nel settembre 2013. Ore = tempo di esposizione; T = temperatura media dell'aria nel periodo; µg = accumulo di H₂S sul campionatore; ppb = concentrazione calcolata col metodo di Fondazione Maugeri (2007).



Figura 41. Localizzazione dei punti fissi presso la Solfatarata di Pozzuoli nel settembre 2013.

I transetti effettuati sono stati in totale 7, nello specifico due svolti il 2 settembre (rinominati 2_1 e 2_2 in Tab. 7), tre il 3 settembre (3_1, 3_2 e 3_3) e due il 4 settembre (4_1 e 4_2). Il numero complessivo di misure in tutto il periodo è stato 1,905. La concentrazione massima di Hg⁰ è variata tra 203 (transetto 4_2) e 9,523 (transetto 3_1) ng/m³, quella minima tra 15 e 34 ng/m³ (in linea con i 18 ng/m³ fuori dall'area fumarolica; Bagnato et al., 2009b), mentre la media è variata tra 40 e 280 ng/m³. La marcata differenza tra i valori medi e mediani delle concentrazioni delle specie gassose in ciascun transetto testimonia la grande disomogeneità delle fonti emmissive e delle condizioni al contorno riscontrate nei giorni di misura.

Le concentrazioni massime di H₂S e CO₂ sono variate, rispettivamente, tra 14 e 23 ppm e tra 2,859 e 3,305 ppm, quelle minime, rispettivamente, tra 0 e 0.4 ppm e tra 162 e 472 ppm, mentre la media è variata, rispettivamente, tra 1.9 e 4.2 ppm e tra 696 e 1,027 ppm. Vi è quindi un costante superamento del valore guida per H₂S suggerito da WHO (2000) (107 ppb su una media di 24 ore). A livello di ricorrenza, come mostrato negli istogrammi complessivi di Fig. 42, risultano maggiormente frequenti i valori <500 ng/m³ per Hg⁰, <2 ppm per H₂S e compresi tra 400 e 700 ppm per CO₂.

Per quanto riguarda i campionatori passivi per H₂S, i valori massimi di accumulo e di concentrazione sono stati registrati, rispettivamente, ai punti PR4 (150 µg) e PR2 (814 ppb), mentre il valore più basso corrisponde al punto fisso PR1 (39 µg e 137 ppb). La temperatura media dell'aria è variata tra 23 e 24 °C.

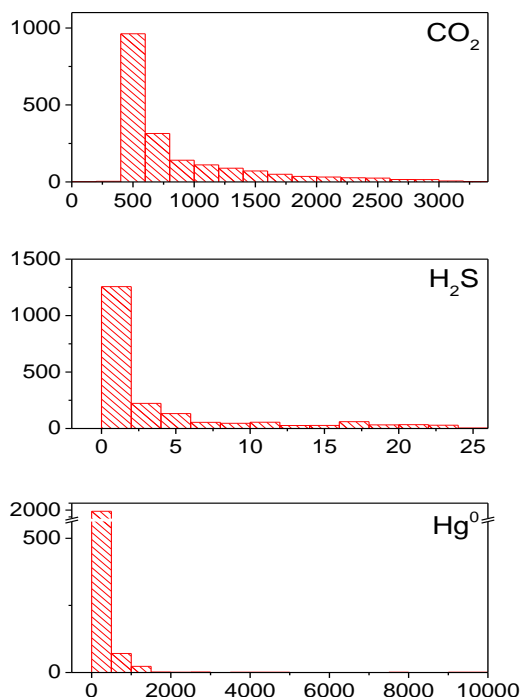


Figura 42. Istogrammi delle misurazioni complessive di Hg⁰, H₂S e CO₂ (dal basso in alto) effettuate alla Solfatara di Pozzuoli nel settembre 2013. In asse x sono riportati i valori di Hg⁰ in ng/m³ e di H₂S e CO₂ in ppm, in asse y la frequenza.

6.2.4 Aprile 2014: Solfatara di Pozzuoli

Nei giorni 16 e 17 aprile 2014, all'interno del cratere della Solfatara di Pozzuoli sono stati eseguiti dei transetti (in auto) con misure abbinate di Lumex e Multi-GAS, come nel settembre 2013, corredate con quelle ottenute con il Thermo 450i. Nel paragrafo 5.2.1 è già

stato mostrato il confronto tra i dati di H₂S registrati durante la misura combinata: essendo indubbiamente più sensibile il Thermo (vedesi successivi dati di H₂S), sono state considerate solamente le misure prese con questa strumentazione. Il Multi-GAS è stato invece dedicato alla misurazione delle concentrazioni di CO₂ e, grazie all'installazione del sensore dedicato, anche di H₂. I dati registrati in continuo e ad altissima frequenza con l'abbinamento delle tre strumentazioni sono stati mediati con un periodo di 1 minuto, a causa dell'impossibilità del Thermo di acquisire con un periodo minore. In punti fissi selezionati sono stati inoltre posizionati campionatori Radiello, per valutare la misura cumulata di H₂S e paragonarla alle misure continue.

I dati (mediati a 1 minuto) di Hg⁰, H₂S, CO₂ e H₂, sintetizzati tramite parametri statistici e riportati con le unità di misura strumentali, sono riportati in Tab. 8. I dati di campagna e di laboratorio dei campionatori Radiello nei punti fissi (Fig. 43) sono riportati in Tab. 9.

	Misura	Gas	N	Media	Mediana	Dev. St.	Massimo	Minimo
Solfatara aprile 2014	Transetto 16 mattina	Hg ⁰ (ng/m ³)	124	27	25	5.8	51	19
		H ₂ S (ppm)		0.32	0.22	0.34	2.0	0.002
		CO ₂ (ppm)		508	480	90	972	408
		H ₂ (ppm)		0.21	0.19	0.13	0.61	0.01
	Transetto 16 pomeriggio	Hg ⁰ (ng/m ³)	124	28	25	10	77	17
		H ₂ S (ppm)		0.30	0.10	0.50	2.4	0.001
		CO ₂ (ppm)		479	442	114	1138	395
		H ₂ (ppm)		0.12	0.02	0.19	0.74	0.01
	Transetto 17 mattina	Hg ⁰ (ng/m ³)	130	25	22	9.5	70	12
		H ₂ S (ppm)		0.36	0.15	0.43	1.6	0.0002
		CO ₂ (ppm)		512	463	133	1040	396
		H ₂ (ppm)		0.17	0.06	0.22	1.2	0.01

Tabella 8. Dati relativi alle misure di Hg⁰, H₂S, CO₂ e H₂ alla Solfatara di Pozzuoli nell'aprile 2014. N = numero di misure; Dev. St. = deviazione standard.

	Punto Fisso	Coordinate UTM	Ore	T (°C)	H ₂ S (µg)	H ₂ S (ppb)
Solfatara aprile 2014	S1	33 S 427613 4519968	27	12	16	122
	S2	33 S 427514 4519944	27	12	21	160
	S3	33 S 427422 4520061	26	12	0.6	5
	S4	33 S 427370 4519850	27	12	13	99
	S5	33 S 427379 4519994	26	12	2.1	16
	S6	33 S 427341 4519930	27	12	15	118
	S7	33 S 427434 4519884	27	12	20	150
	S8	33 S 427530 4520093	27	12	4.1	31
	S9	33 S 427474 4520034	26	12	3.4	26
	S10	33 S 427275 4519905	27	12	1.9	15

Tabella 9. Dati relativi alle misure H₂S tramite Radiello presso la Solfatara di Pozzuoli nell'aprile 2014. Ore = tempo di esposizione; T = temperatura media dell'aria nel periodo; µg = accumulo di H₂S sul campionario; ppb = concentrazione calcolata col metodo di Fondazione Maugeri (2007).

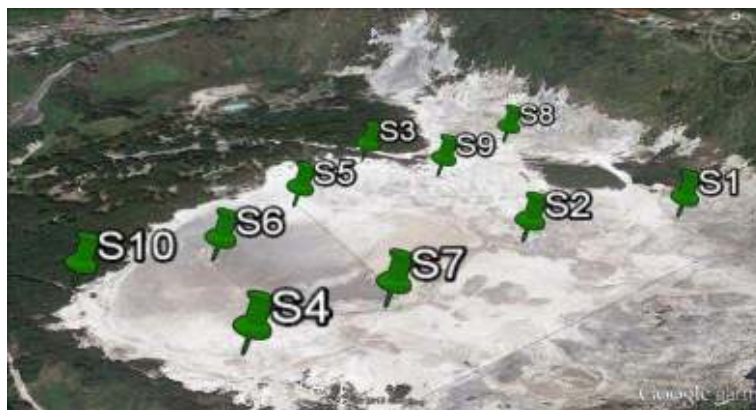


Figura 43. Localizzazione dei punti fissi presso la Solfatara di Pozzuoli nell'aprile 2014.

I transetti effettuati sono stati in totale 3, nello specifico due svolti il 16 aprile (mattina e pomeriggio) e uno il 17 aprile (mattina). Il numero complessivo di misure in tutto il periodo è stato di 378, considerando sempre 1 minuto come periodo su cui sono stati mediati i dati. La concentrazione massima di Hg^0 è variata tra 51 e 77 ng/m^3 (transetto 16 mattina vs. 16 pomeriggio), quella minima tra 12 e 19 ng/m^3 (sempre in linea con i 18

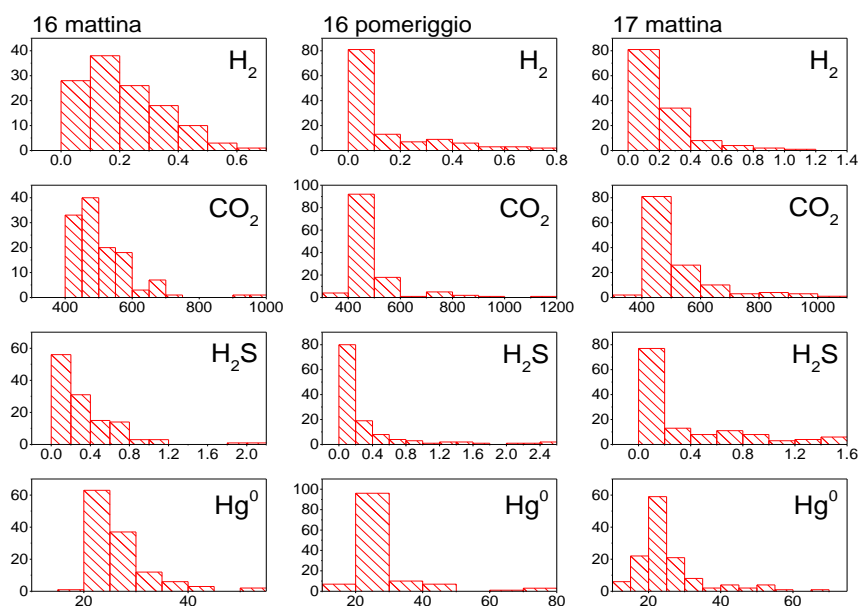


Figura 44. Istogrammi di Hg^0 , H_2S , CO_2 e H_2 (dal basso in alto) alla Solfatara di Pozzuoli nell'aprile 2014. In asse x sono riportati i valori di Hg^0 in ng/m^3 e di H_2S , CO_2 e H_2 in ppm, in asse y la frequenza.

ng/m³ misurati precedentemente fuori dall'area fumarolica; Bagnato et al., 2009b), mentre la media è variata tra 25 e 28 ng/m³. Il mercurio è il componente gassoso che presenta la maggior similitudine tra i valori di media e mediana, indicando una distribuzione sostanzialmente simmetrica dei dati, mentre le altre specie presentano una marcata differenza, che, come già sottolineato in precedenza, dipende ragionevolmente dalla disomogeneità delle fonti emissive (Fig. 44).

Le concentrazioni massime di H₂S, CO₂ e H₂ sono variate nei tre transetti, rispettivamente, tra 1.6 e 2.4 ppm (> del valore guida per H₂S suggerito da WHO, 2000), tra 972 e 1,138 ppm e tra 0.6 e 1.2 ppm, quelle minime, rispettivamente, tra 0.0002 e 0.002 ppm per H₂S e tra 395 e 408 ppm per CO₂ (minima di H₂ ~ 0.01 ppm), mentre la media è variata, rispettivamente, tra 0.3 e 0.36 ppm per H₂S, tra 479 e 512 ppm per CO₂ e tra 0.1 e 0.2 ppm per H₂. Come mostrato in Fig. 44, risultano maggiormente frequenti i valori <30 ng/m³ per Hg⁰, <0.2-0.4 ppm per H₂S, compresi tra 400 e 600 ppm per CO₂ e <0.2-0.4 ppm per H₂.

I campionatori passivi per H₂S hanno registrato i valori massimi presso i punti S7 (20 µg e 150 ppb) e S2 (21 µg e 160 ppb) (Fig. 43), mentre il valore più basso corrisponde al punto fisso S3 (0.6 µg e 5 ppb). La temperatura media dell'aria è stata di 12 °C.

6.2.5 Giugno 2014: zona amiatina presso Piancastagnaio

Un'intera settimana (23-29 giugno 2014) è stata dedicata a misure combinate Hg⁰-H₂S tramite la coppia Lumex - Thermo presso la zona compresa e limitrofa alle cittadine di Abbadia San Salvatore e Piancastagnaio (Mt. Amiata, Siena). Le misurazioni hanno riguardato sia tracciati, percorsi in auto e ripetuti in giorni diversi, sia punti fissi, localizzati nell'areale circostante a quello dei transetti. In particolare, si è cercato di indagare l'impatto sulla zona circostante delle centrali geotermoelettriche in attività di Piancastagnaio (PC3, PC4 e PC5), monitorando la frazione gassosa emessa, costituita principalmente da CO₂, H₂S e Hg⁰ (Bacci et al., 2000). Si è inoltre deciso di misurare tramite il Thermo la concentrazione di SO₂, per verificare l'effettiva efficienza dell'intera filiera di processi afferenti al sistema AMIS delle centrali (cfr. § 4.1.3) e per indagare l'azione di processi fotochimici di ossidazione dell'H₂S.

I dati (mediati a 1 minuto per via dei tempi di acquisizione del Thermo, cfr. § 5.2.2) di Hg⁰, H₂S e SO₂ riguardanti i tracciati e i punti fissi di misura, sintetizzati tramite parametri

statistici e riportati con le unità di misura strumentali, sono listati, rispettivamente, in Tab. 10 e Tab. 11.

	Misura	Gas	N	Media	Mediana	Dev. St.	Massimo	Minimo
Amiata giugno 2014	Transetto 24 giugno (giorno)	Hg ⁰ (ng/m ³)	127	50	45	20	194	24
		H ₂ S (ppb)		12	2.0	54	495	0.1
		SO ₂ (ppb)		2.9	2.5	1.4	11	1.1
	Transetto 25 giugno (giorno)	Hg ⁰ (ng/m ³)	53	27	24	16	115	21
		H ₂ S (ppb)		7.6	1.2	24	133	0.1
		SO ₂ (ppb)		2.2	1.8	1.5	7.0	0.11
	Transetto 25 giugno (notte)	Hg ⁰ (ng/m ³)	117	63	43	89	625	23
		H ₂ S (ppb)		16	4.9	98	1061	0.46
		SO ₂ (ppb)		0.83	0.55	0.93	3.9	0.1
	Transetto 26 giugno (giorno)	Hg ⁰ (ng/m ³)	126	40	40	5.1	51	22
		H ₂ S (ppb)		3.4	1.8	5.2	31	0.1
		SO ₂ (ppb)		1.0	0.82	0.82	3.9	0.1
	Transetto 27 giugno (giorno)	Hg ⁰ (ng/m ³)	126	57	59	15	100	22
		H ₂ S (ppb)		19	18	14	73	0.44
		SO ₂ (ppb)		1.6	1.5	0.79	3.6	0.1
Transetto 27 giugno (notte)	Hg ⁰ (ng/m ³)	73	39	40	7.1	57	18	
	H ₂ S (ppb)		7.7	7.3	5.6	22	0.82	
	SO ₂ (ppb)		0.28	0	0.53	2.7	0.1	
Transetto 28 giugno (giorno)	Hg ⁰ (ng/m ³)	119	51	49	12	83	23	
	H ₂ S (ppb)		15	8.6	17	78	0.42	
	SO ₂ (ppb)		0.63	0.28	0.81	3.9	0.1	

Tabella 10. Dati relativi alle misure di Hg⁰, H₂S e SO₂ nei tracciati presso la zona amiatina nel giugno 2014. N = numero di misure; Dev. St. = deviazione standard.

	Misura	UTM	Gas	N	Media	Mediana	Dev. St.	Massimo	Minimo
Amiata giugno 2014	PF1	32 T	Hg ⁰ (ng/m ³)	121	36	34	5.4	53	28
		719138	H ₂ S (ppb)		1.4	1.4	0.56	3.6	0.1
		4748777	SO ₂ (ppb)		0.76	0.72	0.61	3.0	0.1
	PF2	32 T	Hg ⁰ (ng/m ³)	119	24	23	1.2	29	22
		720390	H ₂ S (ppb)		0.49	0.44	0.39	1.6	0.1
		4747929	SO ₂ (ppb)		0.74	0.59	0.63	2.7	0.1
	PF3	32 T	Hg ⁰ (ng/m ³)	50	41	42	4.5	54	27
		719590	H ₂ S (ppb)		0.16	0	0.32	1.2	0.1
		4747846	SO ₂ (ppb)		0.71	0.67	0.62	2.4	0.1
	PF4	32 T	Hg ⁰ (ng/m ³)	68	35	32	11	80	22
		718434	H ₂ S (ppb)		0.34	0.06	0.48	2.2	0.1
		4751111	SO ₂ (ppb)		0.42	0.24	0.50	2.0	0.1
	PF5	32 T	Hg ⁰ (ng/m ³)	121	53	53	6.7	80	27
		718836	H ₂ S (ppb)		0.43	0.19	0.60	2.9	0.1
		4749037	SO ₂ (ppb)		3.7	1.8	5.5	32	0.1
	PF6	32 T	Hg ⁰ (ng/m ³)	124	43	43	5.0	57	23
		720223	H ₂ S (ppb)		0.32	0	0.53	3.0	0.1
		4747078	SO ₂ (ppb)		2.3	1.6	2.2	8.8	0.1

Tabella 11. Dati relativi alle misure di Hg⁰, H₂S e SO₂ nei punti fissi presso la zona amiatina nel giugno 2014. UTM = coordinate UTM; N = numero di misure; Dev. St. = deviazione standard.

I transetti effettuati sono stati in totale 7, nello specifico cinque svolti la mattina di ogni giorno di misura, svolgendo lo stesso percorso prefissato e partendo circa allo stesso orario, e due dopo il tramonto nei giorni 25 e 27. Il transetto diurno del 25 giugno presenta un numero inferiore di misurazioni a causa di sopraggiunti imprevisti problemi di alimentazione del Thermo. Il numero complessivo di misure in tutto il periodo è stato di 741. La concentrazione massima di Hg^0 è variata tra 51 (26 giorno) e 625 (25 notte) ng/m^3 (superamento della normativa amiatina di $300 \text{ ng}/\text{m}^3$ in aria aperta), quella minima tra 18 e $24 \text{ ng}/\text{m}^3$ (in linea con il *background* naturale di circa $10 \text{ ng}/\text{m}^3$; Ferrara et al., 1998), mentre la media è variata tra 27 e $63 \text{ ng}/\text{m}^3$. In generale, le differenze talvolta riscontrate tra i valori medi e mediani di tutte le specie gassose testimoniano la variabilità delle condizioni al contorno riscontrate nei giorni di misura. Le concentrazioni massime di H_2S e SO_2 sono variate, rispettivamente, tra 22 e 1,061 ppb (> di 107 ppb su 24 ore suggerite da WHO, 2000) e tra 2.7 e 11 ppb (> di 7 ppb su 24 ore suggerite da WHO, 2006), quelle minime, rispettivamente, tra 0.1 e 0.8 ppb e tra 0.1 e 1.1 ppb, mentre la media è variata, rispettivamente, tra 3.4 e 19 ppb e tra 0.3 e 2.9 ppb. Come mostrato negli istogrammi complessivi di Fig. 45, risultano maggiormente frequenti i valori $<100 \text{ ng}/\text{m}^3$ per Hg^0 , <100 ppb per H_2S e <3 ppb per SO_2 .

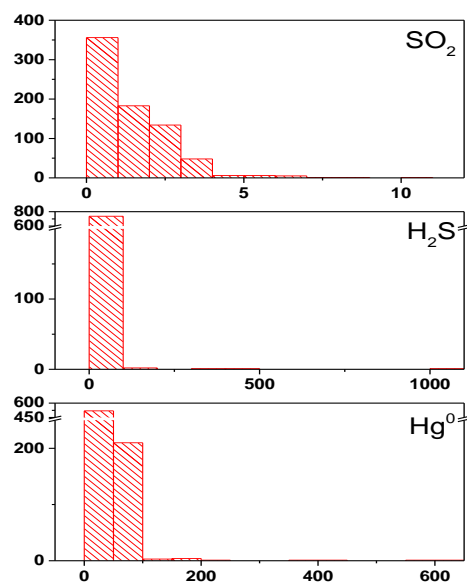


Figura 45. Istogrammi delle misurazioni complessive di Hg^0 , H_2S e SO_2 (dal basso in alto) effettuate nei tracciati presso la zona amiatina nel giugno 2014. In asse x sono riportati i valori di Hg^0 in ng/m^3 e di H_2S e SO_2 in ppb, in asse y la frequenza.

I punti fissi di misura combinata sono stati in totale 6 (Fig. 46), svolti all'interno della settimana in momenti diversi, solitamente posteriormente alla realizzazione dei tracciati. I punti PF3 e PF4 presentano un numero inferiore di misurazioni, in quanto queste ultime sono state interrotte per via delle avverse condizioni meteo. Il numero complessivo di misure in tutti i punti fissi è stato di 603. La concentrazione massima di Hg^0 è variata tra 29 (PF2) e 80 (PF4-PF5) ng/m^3 , quella minima tra 22 e 28 ng/m^3 , mentre la media è variata tra 24 e 53 ng/m^3 . La media e la mediana di Hg^0 sono quasi coincidenti, mentre spesso si diversificano per H_2S e SO_2 . Le concentrazioni massime di H_2S e SO_2 sono variate, rispettivamente, tra 1.2 e 3.6 ppb e tra 2 e 32 ppb (> di 7 ppb su 24 ore suggerite da WHO, 2006), le minime sono sempre state di ~ 0.1 ppb, mentre la media è variata, rispettivamente, tra 0.2 e 1.4 ppb e tra 0.4 e 3.7 ppb. Come mostrato negli istogrammi complessivi di Fig. 46, risultano maggiormente frequenti i valori tra 20 e 60 ng/m^3 per Hg^0 , <0.2 ppb per H_2S e <3 ppb per SO_2 .

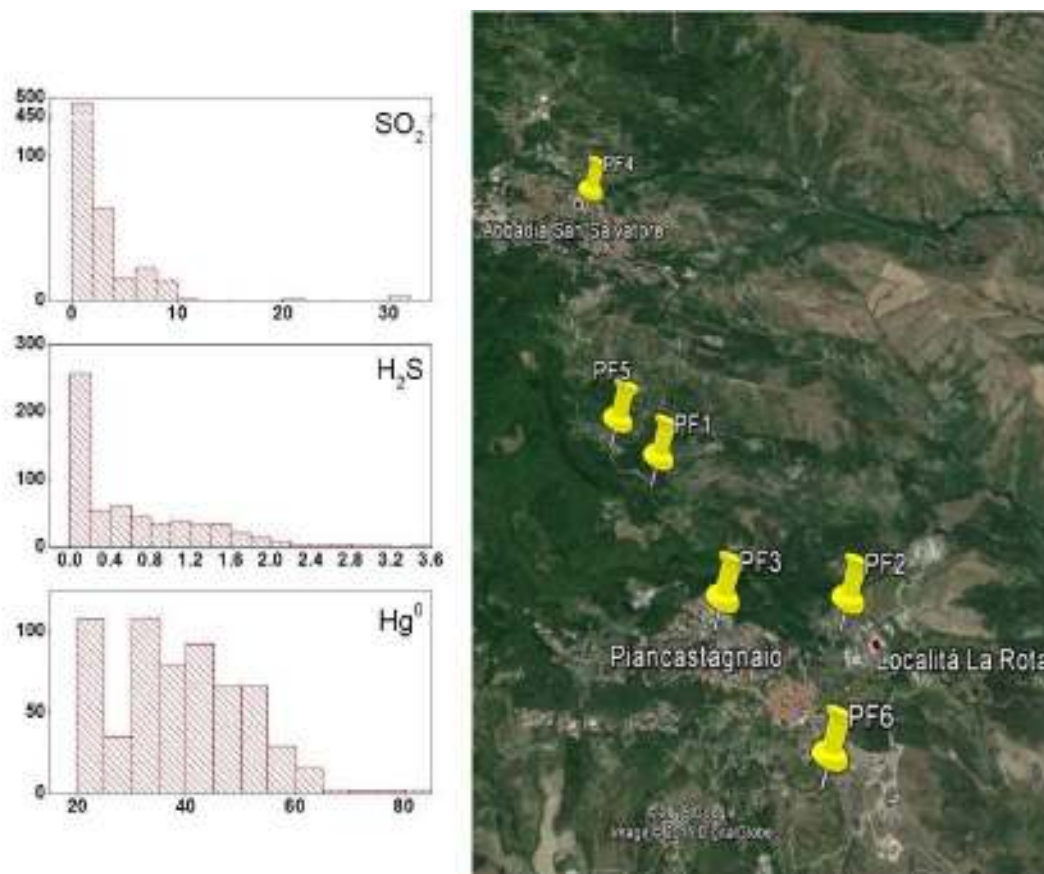


Figura 46. Istogrammi delle misurazioni complessive di Hg^0 , H_2S e SO_2 (dal basso in alto) effettuate nei punti fissi presso la zona amiatina nel giugno 2014 e localizzazione di questi ultimi. In asse x sono riportati i valori di Hg^0 in ng/m^3 e di H_2S e SO_2 in ppb, in asse y la frequenza.

6.2.6 Settembre 2014: Isola di Vulcano

Nei giorni 7-11 settembre 2014 è stata eseguita una campagna di misura combinata Hg^0 - H_2S tramite l'utilizzo della strumentazione Lumex - Thermo presso l'Isola di Vulcano, impiegata sia per eseguire tracciati che punti fissi, localizzati nell'areale circostante a quello dei transetti. Le misurazioni hanno interessato le zone in cui sono presenti emissioni gassose dirette o diffuse (Spiaggia di Levante, Forgia Vecchia, Vecchio Faraglione, Valle della Roia), ma anche aree più distali rispetto al cono vulcanico e alle emissioni, quali Vulcanello, Capo Grillo e Gelso Porto, per indagarne l'impatto sull'intera superficie dell'isola e verificare la possibile presenza di altre sorgenti di contaminanti. Di pari passo è stata misurata la concentrazione di SO_2 , con lo scopo di individuare la possibile presenza di una emissione diretta dal campo fumarolico di La Fossa e di evidenziare l'azione di processi fotochimici di ossidazione dell' H_2S . Nei punti fissi sono stati anche posizionati dei campionatori passivi Radiello per verificare l'accumulo nel tempo di H_2S .

I dati (mediati a 1 minuto) di Hg^0 , H_2S e SO_2 , riguardanti i tracciati e i punti fissi di misura, sintetizzati tramite parametri statistici e riportati con le unità di misura strumentali, sono riportati, rispettivamente, in Tab. 12 e Tab. 13. I dati dei Radiello sono in Tab. 14.

	Misura	Gas	N	Media	Mediana	Dev. St.	Massimo	Minimo
Vulcano settembre 2014	Transetto 8 settembre (mattina)	Hg^0 (ng/m ³)	138	13	13	0.86	15	11
		H_2S (ppb)		8.2	1.2	37	257	0.1
		SO_2 (ppb)		2.9	2.4	2.2	19	0.74
	Transetto 9 settembre (mattina)	Hg^0 (ng/m ³)	136	10	10	1.1	15	7.8
		H_2S (ppb)		6.7	2.1	21	191	0.1
		SO_2 (ppb)		4.6	3.4	3.1	17	0.80
	Transetto 9 settembre (sera)	Hg^0 (ng/m ³)	71	8.7	8.8	1.2	14	6.9
		H_2S (ppb)		16	1.5	44	254	0.1
		SO_2 (ppb)		3.6	1.6	6.0	34	0.1
	Transetto 10 settembre (mattina)	Hg^0 (ng/m ³)	133	9.3	9.0	1.8	22	7.3
		H_2S (ppb)		20	3.3	65	392	0.1
		SO_2 (ppb)		5.3	3.7	3.6	16	1.5
	Transetto 10 settembre (sera)	Hg^0 (ng/m ³)	70	8.1	8.0	2.3	20	5.4
		H_2S (ppb)		14	1.2	50	331	0.1
		SO_2 (ppb)		7.5	6.5	3.3	20	3.5

Tabella 12. Dati relativi alle misure di Hg^0 , H_2S e SO_2 nei tracciati presso Vulcano nel settembre 2014.

N = numero di misure; Dev. St. = deviazione standard.

	Misura	UTM	Gas	N	Media	Mediana	Dev. St.	Massimo	Minimo
Vulcano settembre 2014	V1	33S	Hg ⁰ (ng/m ³)	141	18	19	4.4	24	7.1
		496597	H ₂ S (ppb)		2.9	2.9	0.96	5.6	0.82
		4251624	SO ₂ (ppb)		2.5	2.6	0.54	3.8	1.3
	V2	33S	Hg ⁰ (ng/m ³)	124	13	13	1.6	21	10
		496618	H ₂ S (ppb)		103	99	27	164	50
		4251916	SO ₂ (ppb)		4.7	4.7	0.70	6.4	2.7
	V3	33S	Hg ⁰ (ng/m ³)	140	18	18	4.6	31	12
		496478	H ₂ S (ppb)		1.6	1	1.2	4.7	0.1
		4252303	SO ₂ (ppb)		2.1	1.9	0.7	3.9	0.1
	V4	33S	Hg ⁰ (ng/m ³)	123	13	13	1.4	25	11
		496451	H ₂ S (ppb)		22	16	18	80	1.6
		4252180	SO ₂ (ppb)		2.1	2.2	0.55	3.9	0.70
	V5	33S	Hg ⁰ (ng/m ³)	88	12	12	3.1	20	7.6
		496428	H ₂ S (ppb)		333	333	102	566	121
		4251980	SO ₂ (ppb)		8.1	8.0	2.1	12	3.8
	V6	33S	Hg ⁰ (ng/m ³)	119	11	11	0.78	16	10
		498943	H ₂ S (ppb)		1.9	1.6	1.4	5.7	0.1
		4249839	SO ₂ (ppb)		3.9	3.8	2.4	8.2	0.1
	V7	33S	Hg ⁰ (ng/m ³)	94	10	10	0.93	13	8.5
		495560	H ₂ S (ppb)		3.3	1.8	3.9	20	0.1
		4250081	SO ₂ (ppb)		1.7	1.3	1.4	5.8	0.1
	V8	33S	Hg ⁰ (ng/m ³)	181	11	11	1.9	17	8.0
		499305	H ₂ S (ppb)		1.0	0.83	0.99	3.8	0.1
		4246548	SO ₂ (ppb)		11	10	2.7	18	5.3
	V9	33S	Hg ⁰ (ng/m ³)	184	8.8	8.8	0.51	11	7.8
		496732	H ₂ S (ppb)		0.91	0.91	0.64	2.5	0.1
		4253460	SO ₂ (ppb)		0.53	0.44	0.47	2.0	0.1

Tabella 13. Dati relativi alle misure di Hg⁰, H₂S e SO₂ nei punti fissi presso Vulcano nel settembre 2014. UTM = coordinate UTM; N = numero di misure; Dev. St. = deviazione standard.

	Punto Fisso	Coordinate UTM	Ore	T (°C)	H ₂ S (µg)	H ₂ S (ppb)
Vulcano settembre 2014	V1	33S 496597 4251624	2	27	0.4	30
	V2	33S 496618 4251916	2	25	2.7	225
	V3	33S 496478 4252303	2	28	0.3	24
	V4	33S 496451 4252180	2	27	0.2	18
	V5	33S 496428 4251980	2	25	9.7	864
	V6	33S 498943 4249839	2	29	0.2	13
	V7	33S 495560 4250081	2	27	0.4	44
	V8	33S 499305 4246548	3	29	0.2	12
	V9	33S 496732 4253460	3	28	0.5	27

Tabella 14. Dati relativi alle misure di H₂S tramite Radiello presso Vulcano nel settembre 2014. Ore = tempo di esposizione; T = temperatura media dell'aria nel periodo; µg = accumulo di H₂S sul campionario; ppb = concentrazione calcolata col metodo di Fondazione Maugeri (2007).

I transetti effettuati sono stati in totale 5, uno nella giornata dell'8 settembre e gli altri nei giorni 9 e 10 settembre in versione sia diurna che pomeridiana. In particolare, i transetti serali presentano un numero inferiore di misurazioni in quanto sono stati percorsi con una velocità doppia rispetto alle misure mattutine. Il numero complessivo di misure in tutto il periodo è stato di 548. La concentrazione massima di Hg^0 è variata tra 14 (9 sera) e 22 (10 mattina) ng/m^3 , quella minima tra 5.4 e 11 ng/m^3 (in linea con il *background* naturale di circa 4.8 ng/m^3 misurato da Aiuppa et al., 2007), mentre la media è variata tra 8.1 e 13 ng/m^3 . Il minimo intervallo di variazione riscontrato nelle concentrazioni di mercurio gassoso è confermato dalla quasi coincidenza dei valori di media e mediana e dal basso valore della deviazione standard. Al contrario, le talvolta ampie differenze tra i valori medi e mediani di H_2S e SO_2 evidenziano una più marcata variabilità relativa alle sorgenti di questi composti gassosi. Le concentrazioni massime di H_2S e SO_2 sono variate, rispettivamente, tra 191 e 392 ppb ($>$ di 107 ppb sulle 24 ore suggerite da WHO, 2000) e tra 16 e 34 ppb ($>$ di 7 ppb su 24 ore suggerite da WHO, 2006), quelle minime, rispettivamente, sono state coincidenti con ~ 0.1 ppb per H_2S e comprese tra ~ 0.1 e 3.5 ppb per SO_2 , mentre la media è variata, rispettivamente, tra 6.7 e 20 ppb (H_2S) e tra 2.9 e 7.5 ppb (SO_2). Come mostrato negli istogrammi complessivi di Fig. 47, risultano maggiormente frequenti i valori compresi tra 5 e 15 ng/m^3 per Hg^0 , <50 ppb per H_2S e compresi tra ~ 0.1 e 10 ppb per SO_2 .

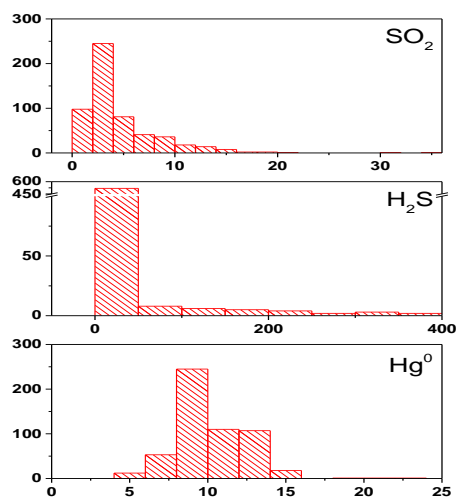


Figura 47. Istogrammi delle misurazioni di Hg^0 , H_2S e SO_2 (dal basso in alto) effettuate nei traccati presso Vulcano nel settembre 2014. In asse x sono riportati i valori di Hg^0 in ng/m^3 e di H_2S e SO_2 in ppb, in asse y la frequenza.

I punti fissi di misura combinata sono stati in totale 9 (Fig. 48), svolti solitamente in giorni diversi e posteriormente alla realizzazione dei tracciati. Il numero di misurazioni al minuto in ciascun punto dipende dalla vicinanza rispetto alla sorgente contaminante e dalle condizioni meteo. Il numero complessivo di misure in tutti i punti fissi è stato di 1,194. La concentrazione massima di Hg^0 è variata tra 11 (V9) e 31 (V3) ng/m^3 , quella minima tra 7.1 e 12 ng/m^3 , mentre la media è variata tra 8.8 e 18 ng/m^3 . La media e la mediana di Hg^0 sono quasi coincidenti, mentre hanno spesso valori diversi per H_2S e SO_2 . Le concentrazioni massime di H_2S e SO_2 sono variate, rispettivamente, tra 2.5 (V9) e 566 (V5) ppb ($>$ di 107 ppb sulle 24 ore suggerite da WHO, 2000) e tra 2 (V9) e 18 (V8) ppb ($>$ di 7 ppb su 24 ore suggerite da WHO, 2006), le minime sono variate, rispettivamente, tra ~ 0.1 e 121 ppb e tra ~ 0.1 e 5.3 ppb, mentre la media è variata, rispettivamente, tra 0.9 e 333 ppb e tra 0.5 e 11 ppb. Come mostrato negli istogrammi complessivi di Fig. 48, risultano più frequenti i valori tra ~ 7 e 15 ng/m^3 (Hg^0), <150 ppb (H_2S) e <5 ppb (SO_2). I campionatori passivi per H_2S hanno registrato i valori massimi presso il punto V5 (9.7 μg e 864 ppb), mentre il valore più basso corrisponde al punto fisso V8 (0.2 μg e 12 ppb). La temperatura media dell'aria è variata tra 25 e 29 $^\circ\text{C}$.

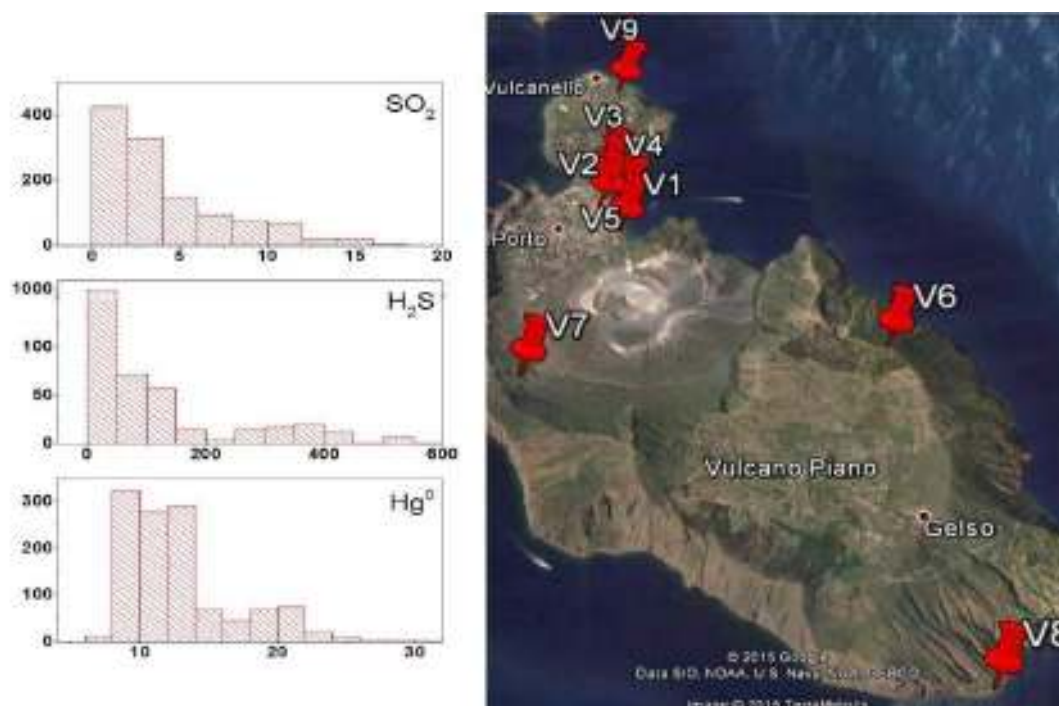


Figura 48. Istogrammi delle misurazioni complessive di Hg^0 , H_2S e SO_2 (dal basso in alto) effettuate nei punti fissi presso Vulcano nel settembre 2014 e localizzazione di questi ultimi. In asse x sono riportati i valori di Hg^0 in ng/m^3 e di H_2S e SO_2 in ppb, in asse y la frequenza.

6.3 MISURE CON CAMERA D'ACCUMULO CONNESSA AL LUMEX

Le problematiche riscontrate nell'eseguire misurazioni con il metodo illustrato in § 5.3.2, connettendo direttamente allo strumento Lumex in circuito chiuso una camera d'accumulo circolare, e l'impossibilità di poter giungere, allo stato attuale, ad una misura appropriata del flusso di Hg^0 dal suolo, hanno portato ad adottare, per le campagne svolte nel giugno 2012 a Vulcano e nel maggio 2013 presso il Lotto 6 della ex-miniera di Abbadia San Salvatore, la tecnica del valore massimo di Hg^0 misurato all'interno della camera mentre il Lumex è in aspirazione.

La seconda campagna di misura ha visto uno sviluppo della tecnica in quanto è stata misurata, per ogni punto di campionamento, anche la temperatura all'interno del terreno prima che la camera d'accumulo vi fosse posizionata sopra. Questo parametro è infatti di estrema importanza per comprendere le dinamiche di mobilizzazione del mercurio gassoso dai suoli.

6.3.1 Giugno 2012, Isola di Vulcano

Le misure hanno riguardato le principali zone emmissive dell'isola, escludendo il cratere, e alcune aree più distali. In particolare sono state interessate dal campionamento le zone limitrofe alla Spiaggia di Levante, al Vecchio Faraglione, alla Valle della Roia, ma anche Vulcanello, Gelso Porto e la zona più interna del paese di Vulcano Porto. Le misurazioni sono da considerarsi solo indicative, in quanto la campagna è stata volta principalmente a testare la metodica applicata.

Tutti i dati, ordinati rispetto alla data e all'ora di campionamento e riportati con la rispettiva posizione geografica (coordinate UTM), sono mostrati in Tab. 15. Le massime concentrazioni di Hg^0 (in ng/m^3) sono state paragonate alla *baseline* misurata per ogni punto di campionamento, ed è stato indicato, per semplicità, laddove non è risultata alcuna differenza (simbolo \approx). Con una *baseline* media compresa tra 5 e 20 ng/m^3 , i massimi valori di Hg^0 (circa 480 ng/m^3) sono stati registrati presso i punti Istmo 6 e Dietro Vasca Ippopotami. In 47 punti di campionamento su 64 non è stata registrata una sostanziale differenza tra concentrazione massima e di *background*.

ID	Data e ora	Coordinate UTM	Baseline	max Hg ⁰
CENTRO CARAPEZZA	09/06/2012 09:57	33 S 495802 4252120		≈
FARAGLIONE	09/06/2012 10:24	33 S 495844 4252250	14	39
BUNGALOWS	09/06/2012 10:49	33 S 495979 4252156		≈
BAIA NEGRA	09/06/2012 10:58	33 S 496235 4252298		≈
ISTMO 1	09/06/2012 11:04	33 S 496307 4252332		≈
ISTMO 2	09/06/2012 11:09	33 S 496330 4252383	13	33
ISTMO 3	09/06/2012 11:23	33 S 496441 4252351	19	25
ISTMO 4	09/06/2012 11:34	33 S 496470 4252311		≈
ISTMO 5	09/06/2012 11:38	33 S 496468 4252286	15	119
ISTMO 6	09/06/2012 12:05	33 S 496464 4252273	8	479
TOGO TOGO	09/06/2012 14:43	33 S 496179 4252580		≈
SPIAGGIA TOGO TOGO	09/06/2012 14:52	33 S 496182 4252555		≈
ACCANTO TOGO TOGO	09/06/2012 14:58	33 S 496244 4252517		≈
ISTMO FUMAROLA 1	09/06/2012 15:20	33 S 496439 4252196		≈
ISTMO FUMAROLA 2	09/06/2012 15:30	33 S 496449 4252155		≈
VULCANELLO 1	10/06/2012 09:14	33 S 496551 4252768		≈
VULCANELLO 2	10/06/2012 09:26	33 S 496586 4253106		≈
VULCANELLO 3	10/06/2012 09:42	33 S 496530 4253205		≈
VULCANELLO 4	10/06/2012 09:53	33 S 496670 4253373	10	38
VULCANELLO 5	10/06/2012 10:01	33 S 496732 4253455		≈
VULCANELLO 6	10/06/2012 10:06	33 S 496733 4253487	10	19
VULCANELLO 7	10/06/2012 10:17	33 S 496752 4253521		≈
VULCANELLO 8	10/06/2012 10:32	33 S 496823 4253528		≈
VULCANELLO 9	10/06/2012 11:05	33 S 496575 4253414		≈
VULCANELLO 10	10/06/2012 11:48	33 S 496278 4252697		≈
DIETRO BAIA NEGRA 1	10/06/2012 12:04	33 S 496244 4252461		≈
DIETRO BAIA NEGRA 2	10/06/2012 12:19	33 S 496284 4252416	15	40
VALLE 1	10/06/2012 14:52	33 S 496318 4249936		≈
VALLE 2	10/06/2012 15:10	33 S 496272 4249943		≈
VALLE 3	10/06/2012 15:16	33 S 496202 4249950		≈
VALLE 4	10/06/2012 15:28	33 S 496129 4249999		≈
VALLE 5	10/06/2012 15:34	33 S 496071 4250045		≈
VALLE 6	10/06/2012 15:41	33 S 495971 4250109		≈
VALLE 7	10/06/2012 15:50	33 S 496003 4250178		≈
VALLE 8	10/06/2012 15:56	33 S 495880 4250269		≈
VALLE 9	10/06/2012 16:03	33 S 495807 4250518		≈
VALLE 10	10/06/2012 16:14	33 S 495808 4250652		≈
VALLE 11	11/06/2012 10:00	33 S 497317 4249896		≈
VALLE 12	11/06/2012 10:26	33 S 497427 4250113		≈
VALLE 13	11/06/2012 10:50	33 S 497453 4249947		≈
VALLE 14	11/06/2012 11:12	33 S 497281 4249827		≈
VALLE 15	11/06/2012 11:21	33 S 497159 4249814		≈
VALLE 16	11/06/2012 11:29	33 S 497088 4249788		≈
VALLE 17	11/06/2012 11:38	33 S 497190 4249836		≈
VALLE 18	11/06/2012 11:46	33 S 496968 4249787		≈
VALLE 19	11/06/2012 11:53	33 S 496810 4249816		≈
VALLE 20	11/06/2012 12:05	33 S 496666 4249802		≈
DIETRO VASCA IPPOPOTAMI	11/06/2012 15:38	33 S 496445 4252059	40	480
BAIA	11/06/2012 16:25	33 S 496468 4252226		≈
MARINA VULCANELLO	11/06/2012 16:33	33 S 496537 4252407		≈
CAMPO SPORTIVO 1	12/06/2012 09:27	33 S 495654 4251241	14	21
CAMPO SPORTIVO 2	12/06/2012 09:41	33 S 495709 4251308		≈
POMPA IP	12/06/2012 10:04	33 S 495618 4251553	7	14
ACCANTO POMPA IP	12/06/2012 10:17	33 S 495657 4251498		≈
CAMPO SPORTIVO 3	12/06/2012 10:26	33 S 495599 4251302	8	11
FARO GELSO	12/06/2012 11:42	33 S 499302 4246539		≈
CHIESA GELSO	12/06/2012 11:53	33 S 499407 4246672		≈
GELSO PORTO	12/06/2012 12:05	33 S 499467 4246744	5	29
VASCA IPPOPOTAMI 1	12/06/2012 16:57	33 S 496417 4252007		≈
VASCA IPPOPOTAMI 2	12/06/2012 17:19	33 S 496447 4252067	11	87
VASCA IPPOPOTAMI 3	12/06/2012 17:55	33 S 496467 4252061	9	45
VASCA IPPOPOTAMI 5	12/06/2012 18:02	33 S 496468 4252084		≈
VASCA IPPOPOTAMI 4	12/06/2012 18:25	33 S 496442 4252123	11	60
VASCA IPPOPOTAMI 6	12/06/2012 19:08	33 S 496461 4252277	17	51

Tabella 15. Data e ora, coordinate GPS (UTM), *baseline* e massima concentrazione del mercurio gassoso (in ng/m³) per ciascun punto di misura della campagna effettuata nel giugno 2012 presso Vulcano. ≈ = coincidenza tra *baseline* e massima concentrazione di Hg⁰.

6.3.2 Maggio 2013, Lotto 6, ex-miniera di Abbadia San Salvatore

La campagna è stata effettuata presso punti selezionati posti all'interno dell'areale del Lotto 6 della ex-miniera di Abbadia San Salvatore, al fine di verificare e localizzare possibili accumuli di materiale contaminato sepolto sotto il terreno e in grado di rilasciare in aria mercurio gassoso.

Per ciascun punto di misura sono state registrate (in modalità *datalogger* del Lumex) le concentrazioni di mercurio vs. tempo, a partire dal momento in cui la camera è stata posta a terra. Alcuni esempi di grafici relativi alle misure effettuate sono riportate in Fig. 49, nella quale, a scopo indicativo e di miglior visualizzazione, è indicato il valore massimo di concentrazione raggiunto (Cabassi et al., 2014).

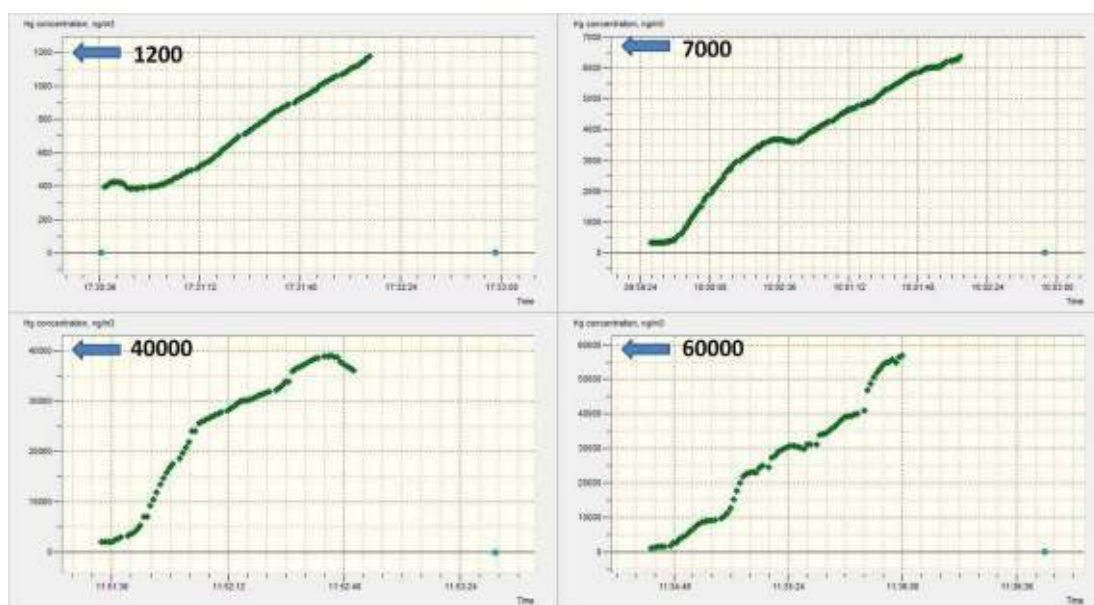


Figura 49. Esempi di grafici Hg^0 (ng/m^3) - tempo (secondi) registrati con il Lumex durante le misure effettuate nel Maggio 2013 presso il Lotto 6 della ex-miniera di Abbadia San Salvatore, con indicato il massimo di concentrazione raggiunto. Modificata da Cabassi et al. (2014).

I dati registrati dal Lumex (espressi come massima concentrazione di Hg^0 in ng/m^3), insieme a quelli relativi alla posizione geografica (coordinate Monte Mario) e alla temperatura del suolo di ciascun punto di misura selezionato all'interno del Lotto 6, sono riportati in Tab. 16. Non è stata riportata la *baseline* del luogo (mediamente attorno ai $100\text{-}200 \text{ ng}/\text{m}^3$) in quanto le misure sono risultate avere valori assai più elevati, e quindi superiori alla normativa regionale prevista per i luoghi aperti ($300 \text{ ng}/\text{m}^3$). La localizzazione del Lotto 6 è indicata in Fig. 50.

ID	Data	E Monte Mario	N Monte Mario	T °C	max_Hg ⁰
5	09/05/2013	1717627.27	4751227.44	23	1178
18	09/05/2013	1717796.75	4751072.67	24	10148
20	09/05/2013	1717824.75	4751038.67	24	2174
21	09/05/2013	1717841.75	4751017.67	24	1682
22	09/05/2013	1717814.75	4751011.67	25	2383
23	09/05/2013	1717805.75	4751026.67	25	12497
24	09/05/2013	1717783.75	4751042.67	25	94534
25	09/05/2013	1717778.75	4751068.67	21	39095
27	09/05/2013	1717771.75	4751033.67	25	106593
28	09/05/2013	1717786.75	4751013.67	24	34729
29	09/05/2013	1717797.75	4750996.67	25	16029
30	09/05/2013	1717771.75	4750985.67	25	58923
31	09/05/2013	1717764.75	4751000.67	25	85992
32	09/05/2013	1717753.75	4751023.67	24	102306
33	09/05/2013	1717740.75	4751039.67	22	76923
34	09/05/2013	1717712.58	4751058.50	26	2144
36	09/05/2013	1717672.72	4751103.82	26	85751
42	09/05/2013	1717606.64	4751228.23	23	940
50	09/05/2013	1717587.72	4751203.73	23	1612
54	09/05/2013	1717671.75	4751101.67	20	10953
55	09/05/2013	1717671.07	4751091.32	26	1905
56	09/05/2013	1717684.01	4751057.15	26	65208
57	09/05/2013	1717693.28	4751048.11	25	16850
58	09/05/2013	1717715.75	4751025.67	22	56946
60	09/05/2013	1717749.75	4750991.67	25	63292
61	09/05/2013	1717756.75	4750972.67	25	2708
62	09/05/2013	1717742.75	4750962.67	26	2598
63	09/05/2013	1717730.75	4750982.67	25	10939
64	09/05/2013	1717714.75	4750994.67	25	6342
72	09/05/2013	1717592.75	4751051.67	21	130224
84	09/05/2013	1717586.75	4751043.67	23	959
85	09/05/2013	1717615.75	4751061.67	22	4929
87	09/05/2013	1717633.43	4751050.30	22	6389
88	09/05/2013	1717644.85	4751170.64	25	9914
90	09/05/2013	1717678.75	4750998.67	23	1847
94	09/05/2013	1717642.32	4751005.36	25	1691
100	09/05/2013	1717587.89	4751120.81	22	7544
115	09/05/2013	1717609.97	4751030.13	23	1452
116	09/05/2013	1717611.00	4751010.60	25	3203
117	09/05/2013	1717628.56	4750998.26	25	1937
118	09/05/2013	1717638.75	4750982.67	25	1431
121	09/05/2013	1717589.17	4751015.91	23	542
140	09/05/2013	1717566.63	4751004.63	23	661
141	09/05/2013	1717537.75	4751009.67	23	1881
89 (66)	09/05/2013	1717677.54	4751034.27	23	8745
38	10/05/2013	1717645.60	4751218.40	20	74111
51	10/05/2013	1717594.40	4751241.80	21	5416
52	10/05/2013	1717609.00	4751222.80	21	8681

Tabella 16. Coordinate GPS, temperatura del suolo e massima concentrazione del mercurio gassoso (in ng/m³) per ciascun punto di misura della campagna effettuata nel Maggio 2013 presso il Lotto 6 della ex-miniera di Abbadia San Salvatore (da Cabassi et al., 2014).



Figura 50. Localizzazione del Lotto 6 all'interno della ex-miniera di Abbadia San Salvatore. Tratto e modificato da Unità di Progetto Bonifica (2014).

Dall'esame dei grafici e della tabella, risultano evidenti (Cabassi et al., 2014):

- la grande variabilità nello sviluppo della curva concentrazione-tempo (cfr. Fig. 49), che quindi non permette la corretta valutazione del parametro α (coefficiente angolare del tratto iniziale della retta concentrazione-tempo, e.g. Chiodini et al., 1998);
- il raggiungimento quasi istantaneo in alcuni punti delle condizioni di "over-range" dello strumento Lumex con superamento del limite di rilevabilità massima (concentrazione di Hg^0 superiore a $50,000 \text{ ng/m}^3$, dati solo indicativi), senza quindi la possibilità di eseguire una registrazione grafica;
- l'ampia variabilità dei dati di concentrazione massima riscontrati all'interno della camera (dalle decine di ng/m^3 fino a valori $>50,000 \text{ ng/m}^3$), corrispondente però ad una variazione di temperatura molto ridotta all'interno dell'intervallo $20-26 \text{ }^\circ\text{C}$)

A livello di ricorrenza, come mostrato nell'istogramma di Fig. 51, risultano maggiormente frequenti i valori di Hg^0 compresi tra 0 e $20,000 \text{ ng/m}^3$.

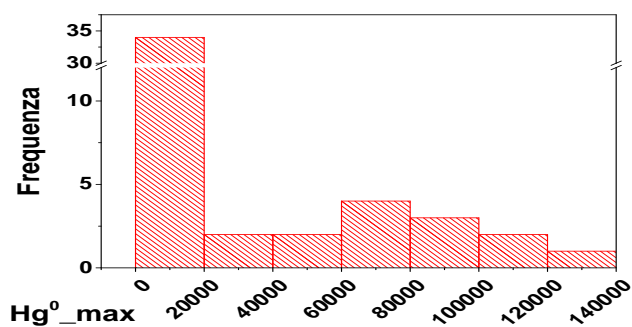


Figura 51. Istogramma delle misurazioni complessive di Hg^0 (in ng/m^3) registrate con il Lumex nel Maggio 2013 presso il Lotto 6 della ex-miniera di Abbadia San Salvatore.

6.4 MISURE DISCRETE COL METODO DELLE AREE DEI PICCHI

La proposta per una nuova metodica di misura dei flussi di Hg^0 (cfr. § 5.3.3), basata sulla combinazione di una camera statica e del calcolo dei ng Hg tramite l'area del picco di concentrazione, ha visto una prima fase di sperimentazione svolta sul campo presso la Solfatara di Pozzuoli (settembre 2013) e l'area di Grotte Santo Stefano (maggio 2014). In particolare, come già detto in precedenza, le prove si sono focalizzate sul calcolo dei ng di mercurio, tramite una iniezione discreta nel Lumex nella prima campagna e tramite una misura diretta all'interno di fioretti inseriti in profondità nel terreno nella seconda campagna.

6.4.1 Settembre 2013, Solfatara di Pozzuoli

In totale, i punti di campionamento sono stati 23, uniformemente distribuiti nell'areale craterico della Solfatara (Fig. 52). In ciascun punto è stato inserito nel terreno un fioretto, ad una profondità variabile tra 20 e 50 cm a seconda della tipologia di terreno, all'uscita del quale, per mezzo di un tubo di plastica di connessione, è stato posto un rubinetto a 3 vie, da cui è stata quindi prelevata una aliquota discreta (100 mL) di gas del suolo tramite siringa. Il gas è stato quindi iniettato all'interno dell'*inlet* del Lumex in modo graduale, al fine di non provocare cadute di pressione capaci di inficiare la corretta misura della concentrazione. Lo strumento ha registrato la variazione di concentrazione rispetto alla *baseline* producendo un picco, che è successivamente stato integrato e rapportato alla curva di calibrazione standard prodotta in laboratorio. La formula per il calcolo dei ng Hg contenuti nella siringata, derivante dalla calibrazione eseguita, è (cfr. § 5.3.3):

$$y = 0.0002 \times x \quad (9)$$

in cui x è l'area di ciascun picco e y è il corrispondente valore di ng Hg.

I dati sulla posizione geografica (coordinate UTM), l'area dei picchi derivanti dalle iniezioni e i ng di Hg calcolati per ciascun punto di misura sono riportati in Tab. 17.

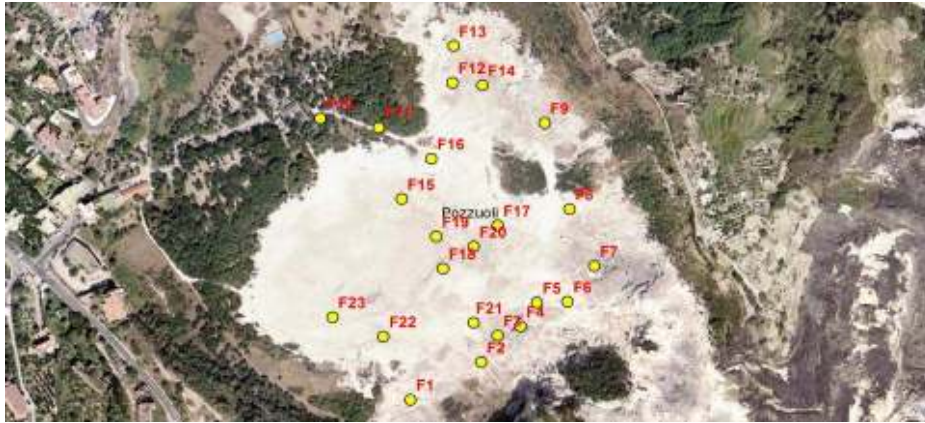


Figura 52. Punti di misura della campagna effettuata nel settembre 2013 presso la Solfatara di Pozzuoli.

sito	coord. UTM (est)	coord. UTM (nord)	aree picchi	Hg (ng)
F1	427452	4519786	7607	1.5
F2	427526	4519827	5425	1.1
F3	427543	4519856	1192	0.24
F4	427567	4519866	94384	19
F5	427584	4519892	16442	3.3
F6	427616	4519893	8038	1.6
F7	427644	4519932	3675	0.73
F8	427618	4519994	322	0.064
F9	427592	4520088	13623	2.7
F10	427358	4520093	68	0.014
F11	427419	4520083	65	0.013
F12	427496	4520132	735	0.15
F13	427497	4520172	16101	3.2
F14	427527	4520129	34875	7.0
F15	427443	4520005	690	0.14
F16	427474	4520049	101	0.020
F17	427543	4519976	5969	1.2
F18	427486	4519929	109	0.022
F19	427479	4519964	8613	1.7
F20	427518	4519953	5397	1.1
F21	427518	4519870	637	0.13
F22	427424	4519855	6036	1.2
F23	427371	4519876	2745	0.55

Tabella 17. Coordinate GPS, aree dei picchi derivanti dalle iniezioni e ng di Hg calcolati per ciascun punto di misura della campagna effettuata nel settembre 2013 presso la Solfatara di Pozzuoli.

Dall'esame della tabella è evidente come la quantità di mercurio, proporzionale all'area del corrispondente picco di concentrazione, vari in un ampio intervallo compreso tra un minimo di ~0.01 ng (F10-F11) ed un massimo di 19 ng (F4). Media, mediana e deviazione standard corrispondono, rispettivamente, a 2.0, 1.1 e 4.0 ng di Hg.

6.4.2 Maggio 2014, Grotte Santo Stefano

La tecnica di misura sperimentata alla Solfatarina di Pozzuoli è stata ripetuta anche nella campagna di Grotte Santo Stefano. L'unica differenza è costituita nell'aspirazione diretta del gas, tramite un tubo di connessione, dal fioretto posto nel terreno ad una profondità variabile tra 20 e 50 cm, senza quindi ricorrere ad iniezioni discrete. In questo specifico caso, conoscendo il tempo totale di aspirazione, si possono stimare i ng/ora di Hg emessi da ciascun punto (considerato come ipotetico emettitore continuo).

I dati sulla posizione geografica (coordinate UTM), evidenziata anche in Fig. 53, l'area dei picchi derivanti dalle iniezioni, i ng di Hg calcolati, la durata di aspirazione (in secondi) e i ng/ora emessi per ciascun punto di misura sono riportati in Tab. 18. Sono stati indicati anche i siti nei quali non è stata registrata una sostanziale differenza tra la *baseline* e la concentrazione di Hg⁰ misurata all'interno del fioretto.

sito	coord. UTM (E)	coord. UTM (N)	aree picchi	Hg (ng)	durata (sec)	Hg (ng/ora)
G1	4709903	264768	15344	3.1	98	113
G2	4709913	264784	24087	4.8	110	158
G3	4709895	264752	13522	2.7	86	113
G4	4709906	264743	38961	7.8	204	138
G5	4709962	264744	/	/	/	/
G6	4709953	264737	20169	4.0	99	147
G7	4709953	264730	7072	1.4	64	80
G8	4709943	264716	60613	12	200	218
G9	4709958	264755	26682	5.3	176	109
G10	4709945	264748	/	/	/	/
G11	4709926	264746	33713	6.7	162	150
G12	4709927	264740	7091	1.4	54	95
G13	4709917	264752	18525	3.7	74	180
G14	4709934	264768	13198	2.6	68	140
G15	4709908	264778	3374	0.67	79	31
G16	4709907	264793	/	/	/	/
G17	4709885	264777	4669	0.93	101	33
G18	4709962	264731	3150	0.63	92	25
G19	4709958	264753	571	0.11	27	15
G20	4709937	264781	/	/	/	/
P3	4709910	264728	3734	0.75	43	63
P4	4709898	264737	2037	0.41	58	25

Tabella 18. Coordinate GPS, aree dei picchi derivanti dalle iniezioni, ng di Hg calcolati, durata di aspirazione (in secondi) e ng/ora emessi per ciascun punto di misura della campagna effettuata nel maggio 2014 presso l'areale di Grotte Santo Stefano. / = nessuna differenza con la *baseline*.

La quantità di mercurio, proporzionale all'area del corrispondente picco di concentrazione, varia in un ampio intervallo compreso tra un minimo di ~0.01 ng (G19) ed un massimo di 12 ng (G8). Media, mediana e deviazione standard corrispondono, rispettivamente, a 3.3,

2.7 e 3.2 ng Hg. La misura della quantità di mercurio rispetto al tempo è variata tra 15 (G19) e 218 (G8) ng/ora di Hg, in modo proporzionale all'originale quantità di mercurio, con valori di media, mediana e deviazione standard pari, rispettivamente, a 102, 111 e 60 ng/ora.



Figura 53. Punti di misura della campagna effettuata nel maggio 2014 presso Grotte Santo Stefano.

6.5 MISURAZIONI DI Hg⁰ IN POZZI CALDI

La misura diretta della concentrazione di Hg⁰ all'interno di pozzi caratterizzati da una anomalia termica delle acque è stata svolta con la procedura descritta in § 5.4 in due distinte campagne di test e misure, condotte a Vulcano nel giugno 2012 e a Santorini nel luglio dello stesso anno. In entrambe si è provveduto a raggiungere la profondità necessaria tramite un peso connesso all'estremità del tubo di Rilsan. L'acquisizione continuativa dei dati in modalità *datalogger* del Lumex ha permesso di ricostruire l'andamento verticale della concentrazione di Hg⁰ in ciascun pozzo.

6.5.1 Giugno 2012, Vulcano

Uno dei risultati più importanti ottenuti mediante questo approccio è relativo ad uno studio di dettaglio effettuato al pozzo Chantal, localizzato nella parte più interna di Vulcano Porto (coordinate UTM: 33 S 496139 4251390; Fig. 54). Le acque hanno una temperatura di 51 °C e pH neutro (7.06), con una soggiacenza di circa 15 metri. Queste caratteristiche permettono di considerare il pozzo Chantal un ottimo caso di studio, considerando anche la buona accessibilità presso la proprietà in cui si trova.

In Tab. 19 sono mostrati i dati statistici di base (valori minimo, massimo e medio) delle concentrazioni di Hg⁰ al di fuori e lungo il profilo verticale del pozzo, in quest'ultimo caso suddivisi a seconda della profondità.

Sulla base di 284 misure totali, frutto dell'acquisizione con periodo di 1 secondo, è evidente come le concentrazioni misurate vedano un aumento con la profondità, riscontrabile nei valori minimi, massimi e medi, che variano, rispettivamente, tra 9.2 e 65 ng/m³, tra 39 e 73 ng/m³ e tra 14 e 68 ng/m³.

	Misura	N	Minimo	Massimo	Media
Hg⁰ Chantal giugno 2012	superficie	58	9.2	39	14
	0-3 m	43	11	50	35
	3-6 m	46	51	60	56
	6-9 m	47	59	64	62
	9-12 m	46	62	66	64
	12-15 m	44	65	73	68

Tabella 19. Dati relativi alle misure di Hg⁰ (in ng/m³) in superficie e lungo il profilo verticale del pozzo Chantal (Vulcano), il 13 giugno 2012. N = numero di misure.



Figura 54. Localizzazione del pozzo Chantal (Isola di Vulcano).

6.5.2 Luglio 2012, Santorini

Nella campagna svolta a Santorini nel luglio 2012, sono state eseguite delle prove di misura di Hg⁰ in 4 pozzi selezionati seguendo lo stesso metodo utilizzato a Vulcano. Questi pozzi differiscono però in modo sostanziale da Chantal, in quanto sono meno profondi e caratterizzati da una anomalia termica meno accentuata. Sono stati condotti anche dei prelievi per la misura in situ di pH e temperatura e per la determinazione del mercurio disciolto (previa filtrazione a 0.45 mm), per meglio comprendere l'apporto di fluidi profondi al quale possono essere soggetti.

In Tab. 20 sono mostrati i dati relativi ad ubicazione geografica, profondità, pH, temperatura e mercurio disciolto per i 4 pozzi analizzati.

Pozzo	Coordinate UTM	Profondità (m)	pH	T (°C)	Hg disciolto (µg/L)
Belongas	35 S 358836 4036957	9	7.4	16	9.9
Mesa Pigadia	35 S 354333 4024514	7.5	7.34	16	4
Santo	35 S 363584 4030909	5	8.04	15.5	3.9
Vlychada	35 S 359370 4022784	13	7.83	25.5	7.1

Tabella 20. Dati relativi alle coordinate UTM, alla profondità, al pH, alla temperatura ed al mercurio disciolto per i 4 pozzi analizzati a Santorini nel luglio 2012.

La profondità varia da 5 (Santo) a 13 (Vlychada) m, il pH da 7.3 (Mesa Pigadia) a 8 (Santo), mentre la temperatura da 15.5 (Santo) a 25.5 (Vlychada) °C. Vi è dunque una relazione diretta tra la profondità del pozzo e l'incremento di temperatura, che non sembra però valere per quanto riguarda il mercurio disciolto, che presenta la più alta concentrazione presso il pozzo Belongas (9.9 µg/L), mentre la minima (3.9 µg/L) corrisponde al pozzo Santo.

In Tab. 21 sono invece riportati i parametri statistici di base (valori minimo, massimo e medio) delle concentrazioni di Hg^0 a diversa profondità nei 4 pozzi analizzati, la cui posizione geografica è mostrata in Fig. 55.

	Misura	N	Minimo	Massimo	Media
Belongas	0-3 m	92	36	88	49
	3-6 m	92	30	90	57
	6-9 m	91	28	54	38
Mesa Pigadia	0-2.5 m	39	48	113	76
	2.5-5 m	40	58	74	63
	5-7.5 m	50	55	71	63
Santo	0-2.5 m	62	39	118	75
	2.5-5 m	62	45	95	68
Vlychada	0-3 m	30	68	77	72
	3-6 m	31	78	120	100
	6-9 m	31	80	98	89
	9-13 m	40	62	79	67



Figura 55. Localizzazione dei pozzi selezionati presso l'Isola di Santorini.

Tabella 21. Dati relativi alle misure di Hg^0 (in ng/m^3), a diverse profondità, dei pozzi analizzati a Santorini nel luglio 2012. N = numero di misure.

Il totale delle misure per ciascun pozzo è stato, rispettivamente e nell'ordine in Tab. 21, di 275, 129, 124 e 132, grazie all'acquisizione con periodo di 1 secondo. Al contrario del pozzo Chantal a Vulcano, i pozzi analizzati a Santorini non sono caratterizzati dallo stesso andamento di aumento con la profondità della concentrazione di Hg^0 , che piuttosto presenta oscillazioni lungo i profili verticali, come risulta evidente dall'esame della tabella di cui sopra. Come conferma, il valore minimo misurato ($28 ng/m^3$) è stato rinvenuto in corrispondenza del fondo del pozzo Belongas (concentrazione in superficie di $36 ng/m^3$). I massimi valori ($118-120 ng/m^3$) corrispondono invece, rispettivamente, ai primi 2.5 m del pozzo Santo e alla profondità compresa tra 3 e 6 m del pozzo Vlychada, abbassandosi in entrambi i casi verso il fondo pozzo (rispettivamente, 95 e $79 ng/m^3$). I valori medi variano tra un minimo di $38 ng/m^3$ (fondo pozzo Belongas) ed un massimo di $100 ng/m^3$ (Vlychada 3-6 metri).

6.6 MISURE DI Hg TRAMITE MOSS-BAGS: OTTOBRE 2013, MT. AMIATA

La misura dell'accumulo di mercurio tramite *moss-bags* è stata svolta con la procedura descritta in § 5.5 in una campagna di misura nell'areale amiatino dell'ottobre 2013, che ha interessato in particolare la zona del Lotto 6 della ex-miniera di Abbadia San Salvatore e le vicinanze dei camini minerari di Ermeta ed Acquapassante, per un totale di 10 punti di misura. Sono state incluse anche zone più distali (Primo Rifugio Amiatino, zona più distale del paese di Abbadia) per avere una stima del *background* e valutare l'estensione dell'areale di dispersione dell'inquinante. La durata dell'esposizione è stata di circa due mesi. In tutti i punti è stato misurato il *background* di concentrazione di Hg⁰ tramite Lumex.

In Tab. 22 sono riportati i dati relativi alla posizione geografica e alla locazione dei punti fissi ("pali"; Fig. 56) e alle ore di esposizione dei muschi.

Punto Fisso	Coordinate UTM	Localizzazione	Esposizione muschi (ore)
PALO 1	32 T 717627 4751082	Lotto 6 ex-miniera	1459
PALO 2	32 T 717612 4751045	Lotto 6 ex-miniera	1459
PALO 3	32 T 717501 4751191	Lotto 6 ex-miniera	1459
PALO 4	32 T 717456 4751211	Lotto 6 ex-miniera	1459
PALO 5	32 T 718255 4750750	Campi Sportivi Abbadia	1459
PALO 6	32 T 716157 4751463	Camino Ermeta	1440
PALO 7	32 T 716125 4751378	Camino Ermeta	1440
PALO 8	32 T 716527 4752534	Camino Acquapassante	1440
PALO 9	32 T 716552 4752465	Camino Acquapassante	1440
PALO 10	32 T 715116 4753543	Primo Rifugio Amiatino	1441

Tabella 22. Dati relativi alle coordinate UTM, alla localizzazione e alle ore di esposizione dei muschi nei 10 punti fissi selezionati nell'ottobre 2013 nell'areale amiatino.



Figura 56. Punti fissi selezionati nell'ottobre 2013 nell'areale amiatino.

In Tab. 23 sono riportati i dati statistici di base (in ng/g) relativi alle misure di Hg sui muschi, suddividendo tra *covered* e *uncovered* (C e U) e utilizzando come riferimento un muschio non campionato (bianco). Ciascun campione è stato infatti analizzato più volte, al fine di escludere contaminazioni. Vi sono riportati anche i valori relativi al calcolo del fattore di accumulo, ottenuto dividendo il valore mediano di ciascun muschio per la mediana del campione bianco. Il muschio 3-U è andato distrutto durante il campionamento.

Muschio	Media	Mediana	Dev. St.	Massimo	Minimo	Fattore di accumulo
bianco	91	85	28	130	64	1.0
1-C	369	363	49	421	323	4.3
2-C	476	497	154	653	277	5.8
3-C	179	179	39	207	151	2.1
4-C	355	303	91	463	269	3.6
5-C	143	143	13	153	134	1.7
6-C	257	268	48	299	205	3.1
7-C	179	179	24	196	163	2.1
8-C	122	130	19	136	101	1.5
9-C	140	140	11	148	132	1.6
10-C	137	137	8.8	144	131	1.6
1-U	55186	55186	1546	56279	54092	647
2-U	16523	16523	735	17043	16003	194
3-U	/	/	/	/	/	/
4-U	75893	82317	37674	133842	30142	966
5-U	535	473	280	923	209	5.6
6-U	6560	6258	2474	9197	4046	73
7-U	2744	3042	1190	4238	1365	36
8-U	5647	5960	1678	7036	3634	70
9-U	4805	5128	1241	5990	3441	60
10-U	11162	11203	1310	12776	9498	131

Tabella 23. Dati statistici di base (in ng/g) e fattore di accumulo relativi alle misure di mercurio sui muschi (*covered* e *uncovered*) dei 10 punti fissi selezionati nell'ottobre 2013 nell'areale amiatino e del bianco di laboratorio. / = muschio non presente.

Dall'esame della Tab. 23 è evidente come risulti molto più elevato l'accumulo di mercurio nei muschi direttamente esposti agli agenti atmosferici (*uncovered*), come confermato anche dai valori più elevati del fattore di accumulo, che raggiunge il massimo di 966 in corrispondenza del campione 4-U. Il minimo, il massimo e la media per i muschi *covered* sono variati, rispettivamente, tra 101 e 323 ng/g, tra 136 e 653 ng/g e tra 122 e 476 ng/g, mentre per i muschi *uncovered* sono variati, rispettivamente, tra 209 e 54,092 ng/g, tra 923 e 133,842 ng/g e tra 535 e 75,893 ng/g. Per meglio visualizzare le differenze di accumulo per ciascun punto tra muschio C e U, sono stati realizzati i diagrammi di Fig. 57.

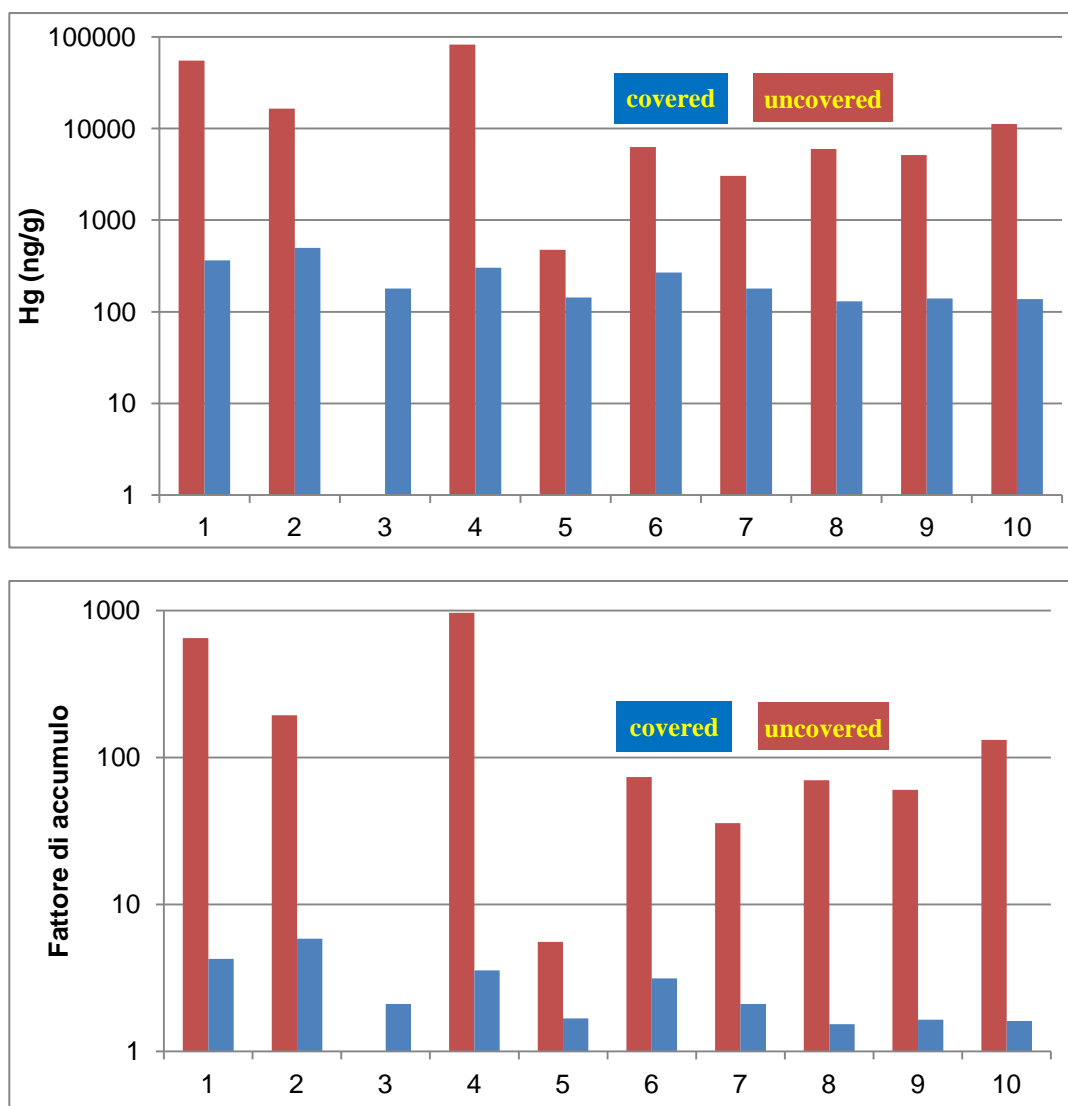


Figura 57. Diagrammi a barre rappresentanti la variazione del valore medio di mercurio (in ng/g) ed il fattore di accumulo dei muschi *covered* e *uncovered* dei 10 punti fissi selezionati nell'ottobre 2013 nell'areale amiatino.

I diagrammi evidenziano chiaramente le differenze tra le coppie di muschi C e U, in modo particolare per quanto riguarda i punti 1, 2 e 4 che, essendo posti all'interno della zona più contaminata da mercurio del Lotto 6 della ex-miniera di Abbadia San Salvatore, registrano anche le maggiori concentrazioni di Hg. Il fattore di accumulo conferma questo andamento. Da notare inoltre come il punto 10, nonostante sia posto a discreta distanza dalle probabili fonti inquinanti, sia comunque soggetto ad un elevato apporto di mercurio relativamente al muschio *uncovered* (fattore di accumulo di 131).

In Tab. 24 sono visualizzabili le misure di concentrazione di Hg^0 eseguite presso ogni punto con il Lumex in modalità *datalogger* (tempo di acquisizione di 1 secondo).

Punto Fisso	N	Media	Mediana	Dev. St.	Massimo	Minimo
PALO 1	612	3467	2018	3500	14761	160
PALO 2	453	3927	2861	2979	18594	709
PALO 3	691	662	495	377	2154	281
PALO 4	783	5325	4785	3589	19927	47
PALO 5	480	24	24	2.6	39	19
PALO 6	721	75	68	15	105	53
PALO 7	648	200	83	278	1302	67
PALO 8	353	50	53	20	90	17
PALO 9	386	57	57	20	122	24
PALO 10	571	17	16	3.0	31	10

Tabella 24. Dati statistici relativi alle misure di Hg^0 (in ng/m^3) presso i 10 punti fissi (pali) selezionati nell'ottobre 2013 nell'areale amiatino. N = numero di misure.

Il totale delle misurazioni effettuate complessivamente nei 10 punti fissi è stato di 5,698. Le massime concentrazioni misurate, come evidenziato anche dai muschi, sono state riscontrate presso i punti 1, 2 e 4, con valori, rispettivamente, di 14,761, 18,594 e 19,927 ng/m^3 . Similmente, negli stessi punti sono stati registrati anche i più alti valori medi, pari, rispettivamente, a 3,467, 3,927 e 5,325 ng/m^3 . I valori più bassi corrispondono, invece, sia per quanto riguarda il minimo (10 ng/m^3), che il massimo (31 ng/m^3), che la media (17 ng/m^3), al palo 10, che sembra quindi rappresentare per il mercurio gassoso una sorta di bianco, nonostante l'elevato accumulo di Hg evidenziato dal muschio 10-U. In Fig. 58 è rappresentato l'istogramma delle misure complessive eseguite presso i punti fissi.

Dall'esame della Fig. 58 si evidenzia come la gran parte dei dati ricada all'interno dell'intervallo di concentrazione compreso tra <2 e 1,000 ng/m^3 (circa 4,000 misurazioni). Al crescere della concentrazione di Hg^0 , tende a decrescere la frequenza dei dati acquisiti: al superamento della soglia dei 10,000 ng/m^3 , la frequenza è infatti inferiore a 100, mentre solo poche decine di dati raggiungono le concentrazioni massime riportate in Tab. 24.

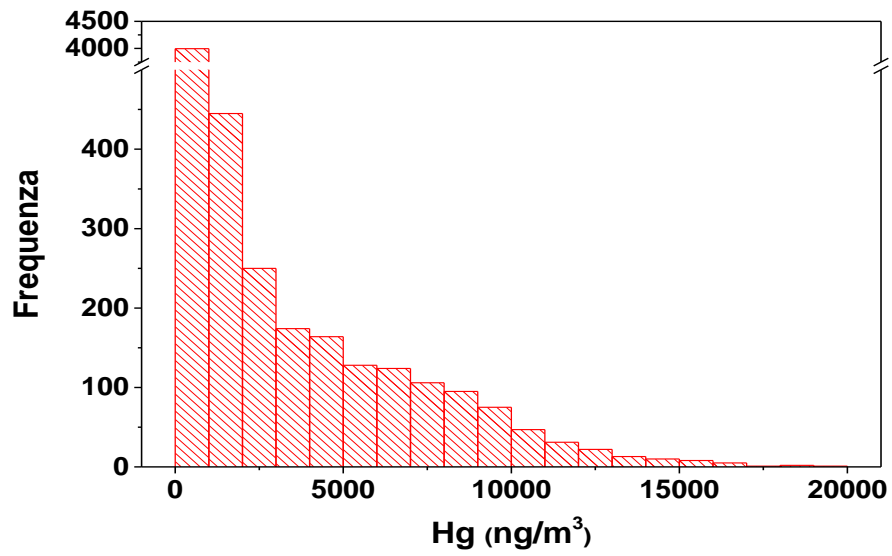


Figura 58. Istogramma delle misurazioni di Hg⁰ complessive effettuate nei 10 punti fissi selezionati nell'ottobre 2013 nell'areale amiatino.

7. DISCUSSIONE

La struttura adottata per il capitolo dei risultati è stata utilizzata anche in fase di discussione. Quest'ultima è stata pertanto organizzata sulla base dello stesso ordine con i quali sono stati presentati i dati (ad esclusione della trattazione sui Radiello), suddividendo le varie sezioni a seconda della metodologia di campionamento ed analisi e quindi a seconda dell'area di studio entro la quale le rispettive metodiche sono state applicate.

7.1 MISURE DI Hg⁰ ESEGUITE TRAMITE LUMEX

7.1.1 Ex-miniera di Abbadia San Salvatore ed aree limitrofe

I dati presentati in questo studio evidenziano con maggior dettaglio la distribuzione del mercurio gassoso nella zona mineraria di Abbadia San Salvatore e zone circostanti, anche se va sottolineato come le misurazioni effettuate siano limitate ad un breve periodo di tempo (maggio 2011). La tecnica ZAAS-HFM, in grado di produrre dati affidabili e comparabili con quelli ottenuti mediante CVAFAS (Kim et al., 2006; Aiuppa et al., 2007), ha permesso tuttavia di indagare aree *indoor* e *outdoor* acquisendo un gran numero di dati, fornendo un quadro maggiormente esaustivo rispetto a quanto effettuato in precedenza nell'area (Vaselli et al., 2013).

Gli edifici e le zone ancora contenenti residui di cinabro e/o mercurio liquido presentano concentrazioni nettamente superiori (fino a 50,000 ng/m³) a quelle riportate da altri autori. In particolare, Ferrara et al. (1991) rilevarono come i valori di Hg⁰ all'interno del distretto amiatino fossero compresi tra 10 e 500 ng/m³, con le concentrazioni più elevate misurate in prossimità degli impianti di ventilazione del complesso minerario di Abbadia San Salvatore. Studi più recenti (e.g. Edner et al., 1993; Ferrara et al., 1998; Bacci et al., 2000) riportarono concentrazioni più elevate, seppur non superiori a 1,500 ng/m³. È da sottolineare come i valori più alti si ubicassero soprattutto nella parte settentrionale della miniera di Abbadia al di sopra di depositi di rosticci. Tali indagini furono condotte mediante tecnica di campionamento con trappole d'oro, attraverso le quali, grazie ad una pompa, veniva convogliata aria alla portata costante di 0.5-1 L/min, seguita da desorbimento termico dell'amalgama di mercurio e determinazione mediante AAS (spettrofotometria ad assorbimento atomico), senza avere la possibilità di accedere all'interno di molti edifici dell'ex-area mineraria (Vaselli et al., 2013).

In Fig. 59 è riportata una mappa dei principali edifici afferenti alla ex-miniera di Abbadia, evidenziati in base a classi di concentrazione di Hg^0 .

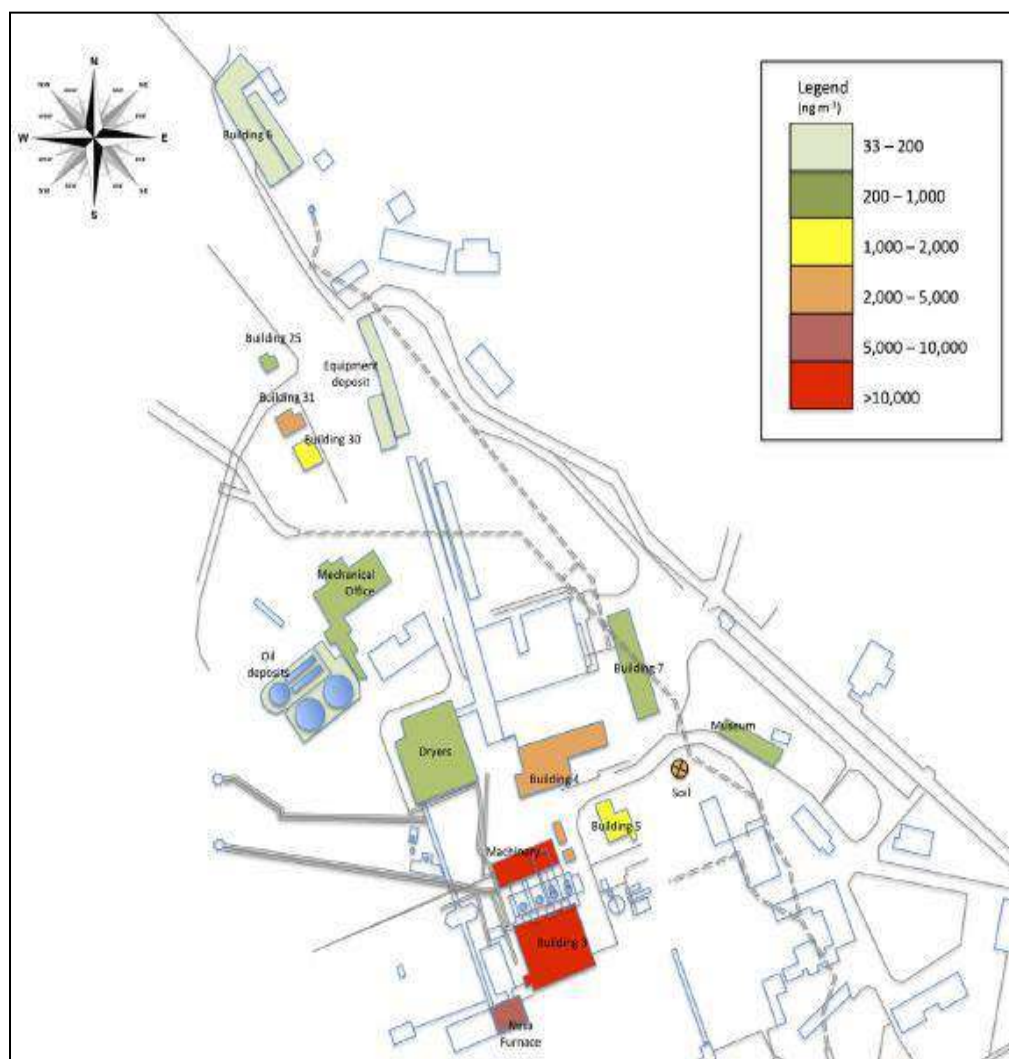


Figura 59. Mappa schematica degli edifici nella ex-zona mineraria di Abbadia San Salvatore. I diversi colori si riferiscono agli intervalli GEM misurati in ciascun sito. Modificato da Vaselli et al. (2013).

Nella maggior parte degli edifici sono state riscontrate concentrazioni abbondantemente superiori rispetto ai valori limite raccomandati dalle normative locali in termini di ambiente esterno (fino a 300 ng/m^3) ed interno (fino a 500 ng/m^3). Solamente alcuni edifici più distali rispetto ai forni e alle zone in cui veniva trattato il cinabro o i prodotti di lavorazione presentano concentrazioni $<200 \text{ ng/m}^3$. I valori più elevati sono da relazionare con la presenza di mercurio liquido ancora percolante dai vecchi condensatori (Vaselli et al., 2013).

In Fig. 60 è mostrata la variazione delle concentrazioni di Hg^0 nel lasso di tempo di 5.5 ore presso il punto fisso in prossimità dell'edificio dei forni (*building 3* in Fig. 59). L'andamento delle concentrazioni è molto eterogeneo, con picchi che raggiungono circa $30,000 \text{ ng/m}^3$ partendo da una *baseline* di poche decine di ng/m^3 . La media mobile corrispondente a 30 secondi evidenzia una certa periodicità nei valori di Hg^0 , la cui causa è da ricercarsi nelle continue oscillazioni del vento che è in grado di mobilitare agevolmente il mercurio a partire dalle molteplici fonti di tale elemento che sono presenti nell'areale circostante (Vaselli et al., 2013).

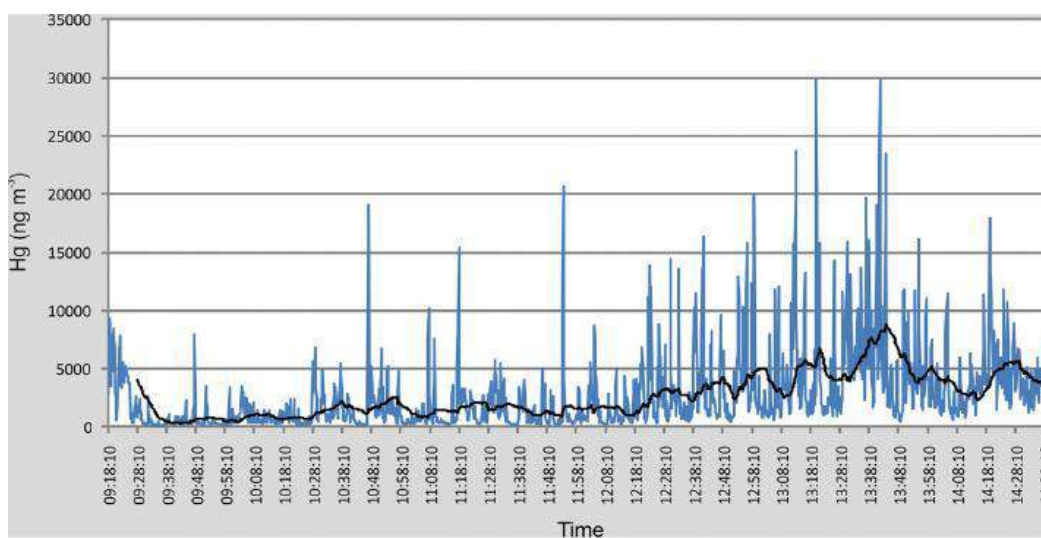


Figura 60. Concentrazioni di Hg^0 vs. tempo registrate nel punto fisso presso il forno Nesa della ex-miniera di Abbadia San Salvatore. La linea nera si riferisce alla media mobile corrispondente a 30 secondi. Tratto e modificato da Vaselli et al. (2013).

Per quanto riguarda le misure in continuo eseguite muovendosi con un'auto su di un percorso prestabilito, i valori di *background* riportati da Ferrara et al. (1998) per la zona amiatina ($3\text{-}5 \text{ ng/m}^3$) vengono solo parzialmente raggiunti, come dimostrano i transetti effettuati tra Abbadia San Salvatore e Bagni San Filippo (Fig. 61) e tra Abbadia San Salvatore e i siti minerari di Siele e Morone (Fig. 62). Nel primo caso, le concentrazioni di Hg^0 sono variate tra 10 e 68 ng/m^3 . L'aumento significativo dei valori misurati nella zona di Bagni San Filippo è presumibilmente da ricondursi alla presenza di locali manifestazioni termali, caratterizzate dall'elevata presenza di CO_2 (Tassi et al., 2009) e dalla precipitazione di travertino. Una volta al di fuori dell'areale interessato dalle emissioni naturali, la concentrazione di Hg^0 tende a diminuire, a confermare come la fonte di mercurio debba essere individuata in queste manifestazioni (Vaselli et al., 2013). Inoltre,

nelle vicinanze di Bagni San Filippo è presente la vecchia entrata di una miniera di cinabro attiva fino agli anni settanta, la cui galleria principale è stata areata per mezzo di tubi che rilasciano in atmosfera una fase gassosa ricca in H_2S e CO_2 , costituendo quindi un'altra probabile sorgente di Hg^0 nella zona (Vaselli et al., 2006).

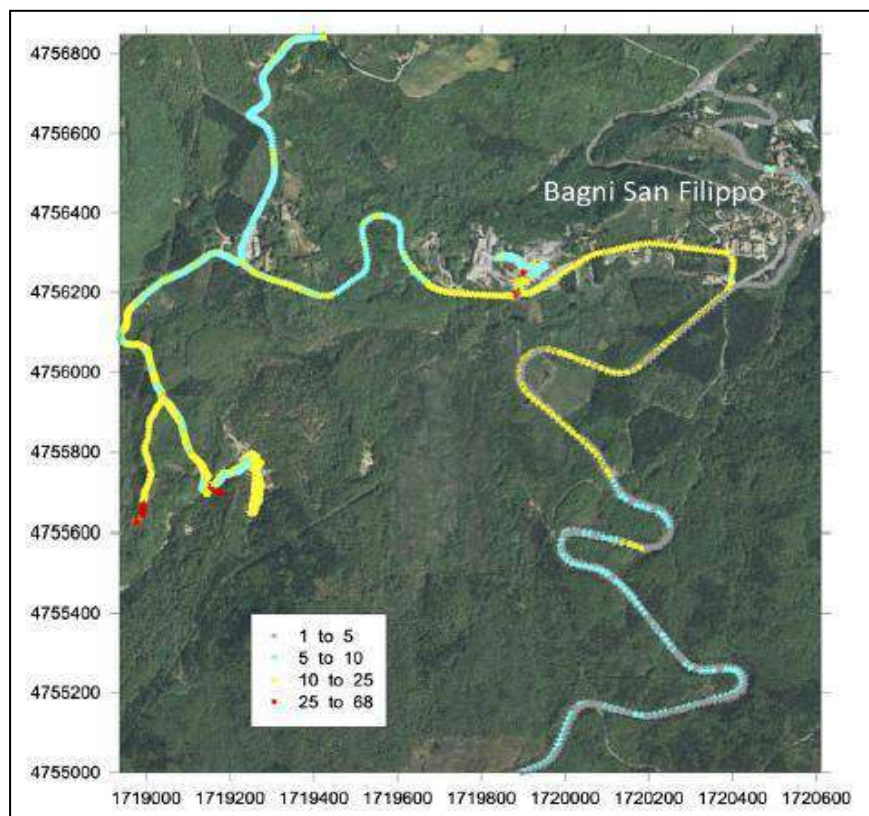


Figura 61. Transetto lungo la strada principale che collega Abbadia San Salvatore a Bagni San Filippo. Le concentrazioni in legenda sono in ng/m^3 . Tratto e modificato da Vaselli et al. (2013).

Il transetto Abbadia San Salvatore-Siele-Morone (Fig. 62) ha mostrato risultati significativamente differenti rispetto a quanto evidenziato fra Abbadia San Salvatore e Bagni San Filippo. Le concentrazioni di Hg^0 sono risultate essere infatti, per la maggior parte, dello stesso ordine di grandezza dei valori di fondo del Mt. Amiata, i.e. $<10 ng/m^3$. Incrementi di mercurio (fino a circa $150 ng/m^3$) si osservano intorno al paese di Piancastagnaio, a causa dei fumi di scarico provenienti dai locali impianti geotermoelettrici, che sono responsabili di un diffuso inquinamento da mercurio (fino a $1,000 ng/m^3$ ad un'altezza di 20-30 m dal suolo; Ferrara et al., 1998). I valori più elevati sono stati registrati approssimandosi alle aree minerarie di Siele e Morone, dove sono state raggiunte concentrazioni di circa $400 ng/m^3$ (Vaselli et al., 2013).

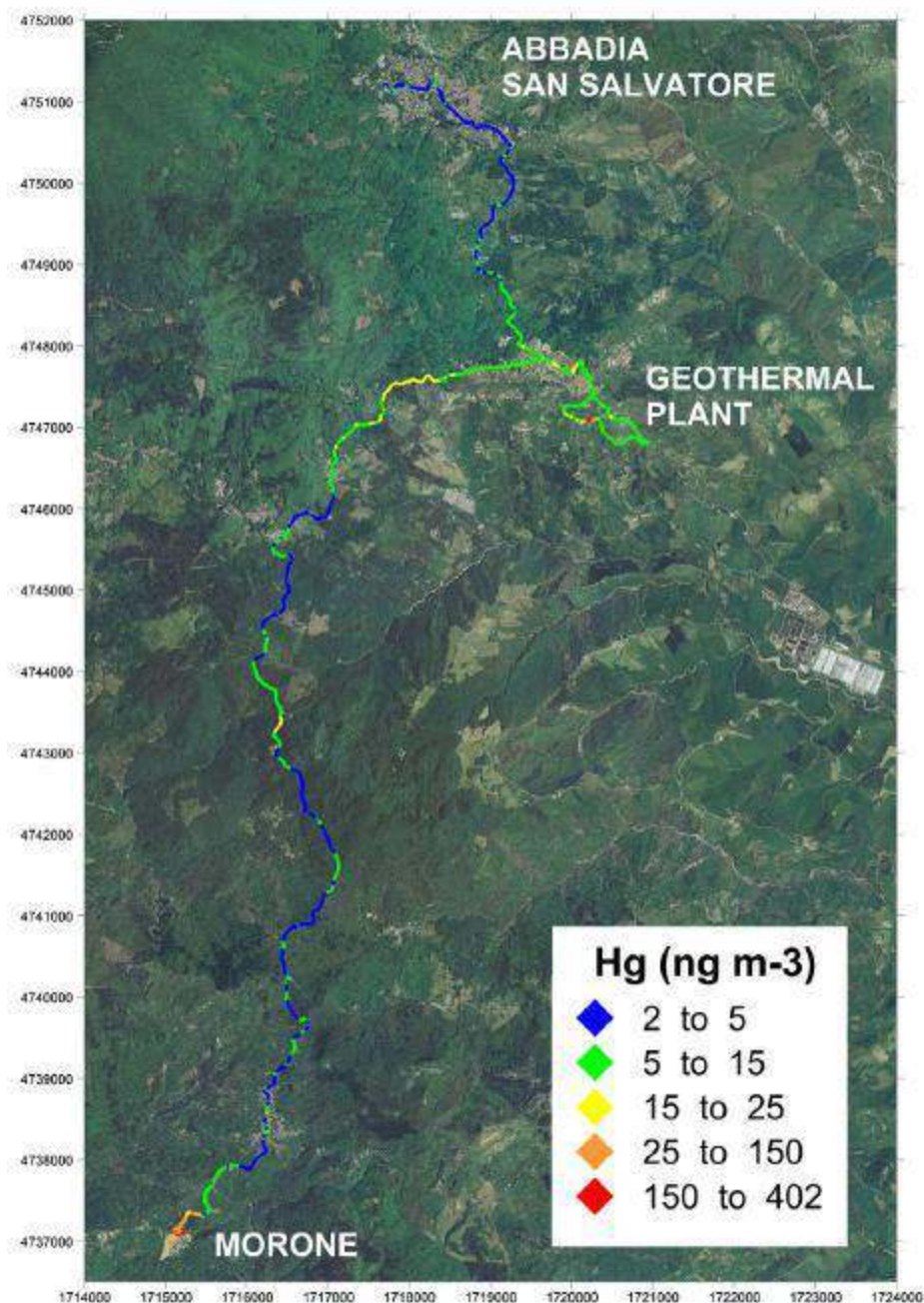


Figura 62. Transetto lungo la strada principale che collega Abbazia San Salvatore alla miniera di Morone. Le concentrazioni in legenda sono in ng/m³. Tratto e modificato da Vaselli et al. (2013).

Al fine di caratterizzarne più nel dettaglio la distribuzione nell'areale corrispondente alla zona mineraria di Abbazia San Salvatore, è stata realizzata una mappa delle concentrazioni di Hg⁰, comprendente le zone prospicienti al primo blocco minerario e la cittadina medesima (Fig. 63) e basata sull'inverso della distanza al quadrato (r^2). Dall'esame della

mappa appare evidente come il centro urbano di Abbadia San Salvatore risulti scarsamente influenzato dalle emissioni provenienti dall'ex-area mineraria ed in particolare dagli edifici contenenti dei forni, dei condensatori e degli essiccatori (Fig. 59). Nonostante ciò, sono state misurate in paese livelli di mercurio tra 10 e 50 ng/m³. Concentrandosi invece esclusivamente sull'area mineraria, è possibile evidenziare in mappa una sorta di *plume* di Hg⁰ (>1,000 ng/m³), che si sviluppa a partire dai locali e dagli edifici più contaminati (cfr. Fig. 59) e che si distribuisce verso SE, con concentrazioni che comunque tendono ad abbassarsi sensibilmente (<300 ng/m³) allontanandosi di circa 500 m dal centro di emissione (Vaselli et al., 2013).

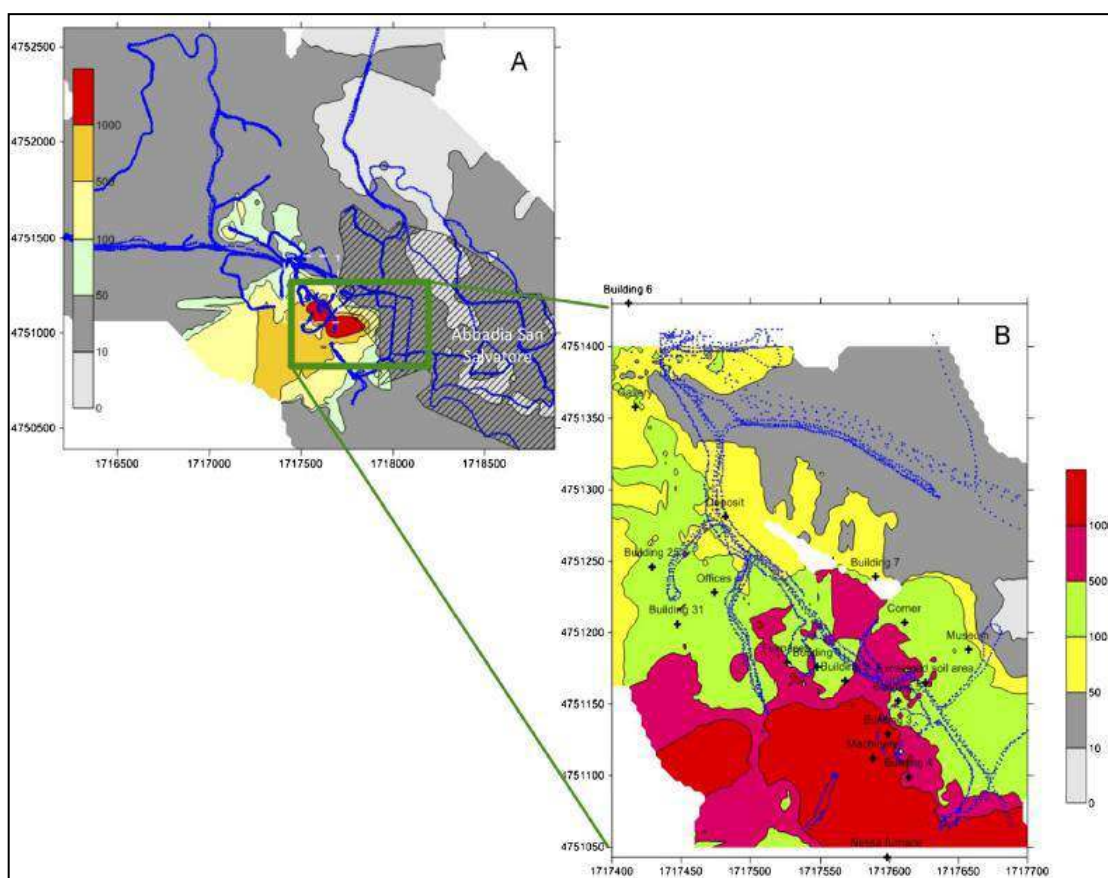


Figura 63. *Contour map* di Hg⁰ per (A) Abbadia San Salvatore, compresa l'area urbana (griglia ombreggiata), e (B) la zona mineraria. Le linee blu sono le vie e le strade principali. Le concentrazioni in legenda sono in ng/m³. Tratto e modificato da Vaselli et al. (2013).

Un simile andamento e distribuzione delle concentrazioni di mercurio gassoso è stato osservato in modo analogo in altri distretti minerari di mercurio, quali Almadén (Spagna) (e.g. Higuera et al., 2006) e Idrija (Slovenia) (e.g. Kocman et al., 2011). Anche in questi siti si osservano valori elevati di Hg⁰ nelle immediate vicinanze delle ex-strutture

minerarie, che tendono comunque a diminuire bruscamente allontanandosi dalle aree sorgenti. Conseguentemente, un rischio immediato di contaminazione da mercurio può essere riscontrato esclusivamente per la popolazione che vive o lavora all'interno del perimetro del distretto minerario, valutando il superamento dei limiti di legge e conducendo, se necessario, studi epidemiologici di dettaglio (e.g. Bellander et al., 1998).

7.1.2 Mappatura delle emissioni dei camini di Ermeta ed Acquapassante

Le misure condotte col Lumex muovendosi lungo transetti a piedi presso i camini minerari di Acquapassante ed Ermeta hanno avuto lo scopo di valutare la dispersione del mercurio gassoso rilasciato nell'atmosfera circostante. L'areale circostante i camini è infatti meta di turismo, in quanto poche decine di metri a N del primo camino è presente un'area pic-nic, utilizzata, soprattutto nel fine settimana, da passanti ed abitanti locali, mentre nei pressi del secondo camino è situata la chiesa di Santa Maria dell'Ermeta, meta religiosa molto frequentata durante tutto l'anno. Come citato nei risultati, la scarsa variazione di temperatura non determina sostanziali cambiamenti nella distribuzione del contaminante.

In Fig. 64 è presentata la mappa di concentrazione di Hg^0 attorno al camino di Acquapassante (2 ottobre 2013), ottenuta muovendosi ripetutamente a piedi lungo i sentieri e le aree boschive circostanti.

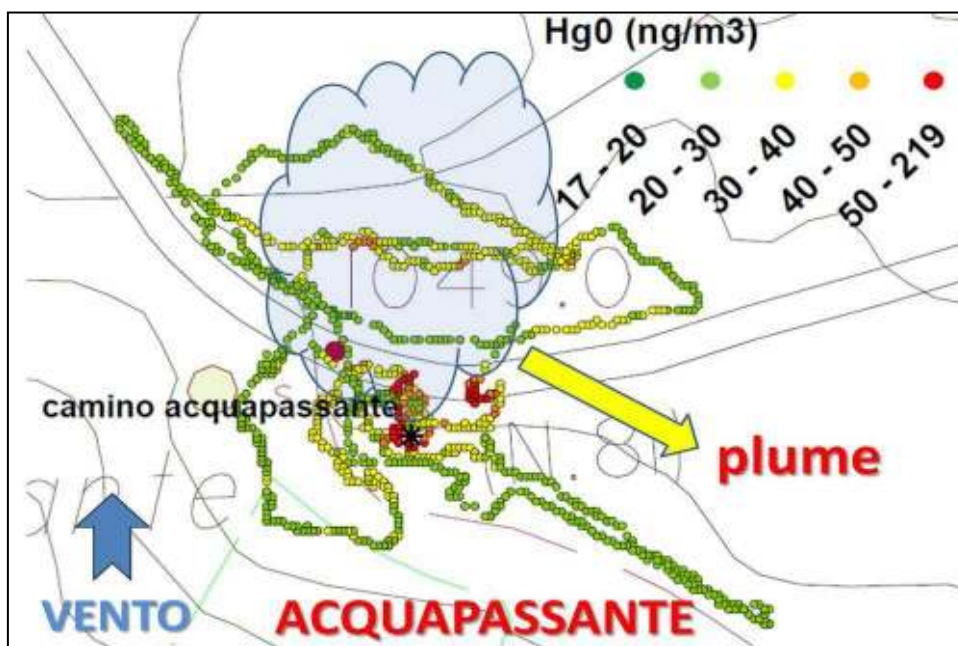


Figura 64. Concentrazioni di Hg^0 attorno al camino di Acquapassante. Sono riportate la direzione prevalente del vento e, a livello indicativo, la distribuzione prevalente del contaminante (*plume*).

Le concentrazioni sono state divise in 5 classi, per meglio evidenziarne le differenze. L'effetto diretto dell'emissione del camino è evidente, in quanto la gran parte dei valori è compresa tra 17 e 30 ng/m³, quindi ben al di sopra del fondo naturale amiatino (3-5 ng/m³; Bargagli, 1990). La classe di concentrazione >50 ng/m³ corrisponde alle immediate vicinanze del camino, ma interessa anche il vicino tratto di carreggiata stradale (Strada Provinciale Vetta dell'Amiata). Considerando la direzione del vento prevalente (dati non riportati), che durante la misura è spirato da S verso N, è possibile definire in modo indicativo un *plume* di distribuzione del mercurio in direzione dell'areale posto al di là della sopraddetta carreggiata stradale, che interessa quindi la zona predisposta a pic-nic. Quivi, nonostante la normativa regionale per ambiente esterno sia rispettata (Hg⁰ <300 ng/m³), si registra comunque una anomalia diffusa con valori fino a 50 ng/m³. I dati di concentrazione di Hg⁰ derivanti dai due transetti eseguiti in salita ed in discesa dal camino di Ermeta sono invece mappati in Fig. 65.

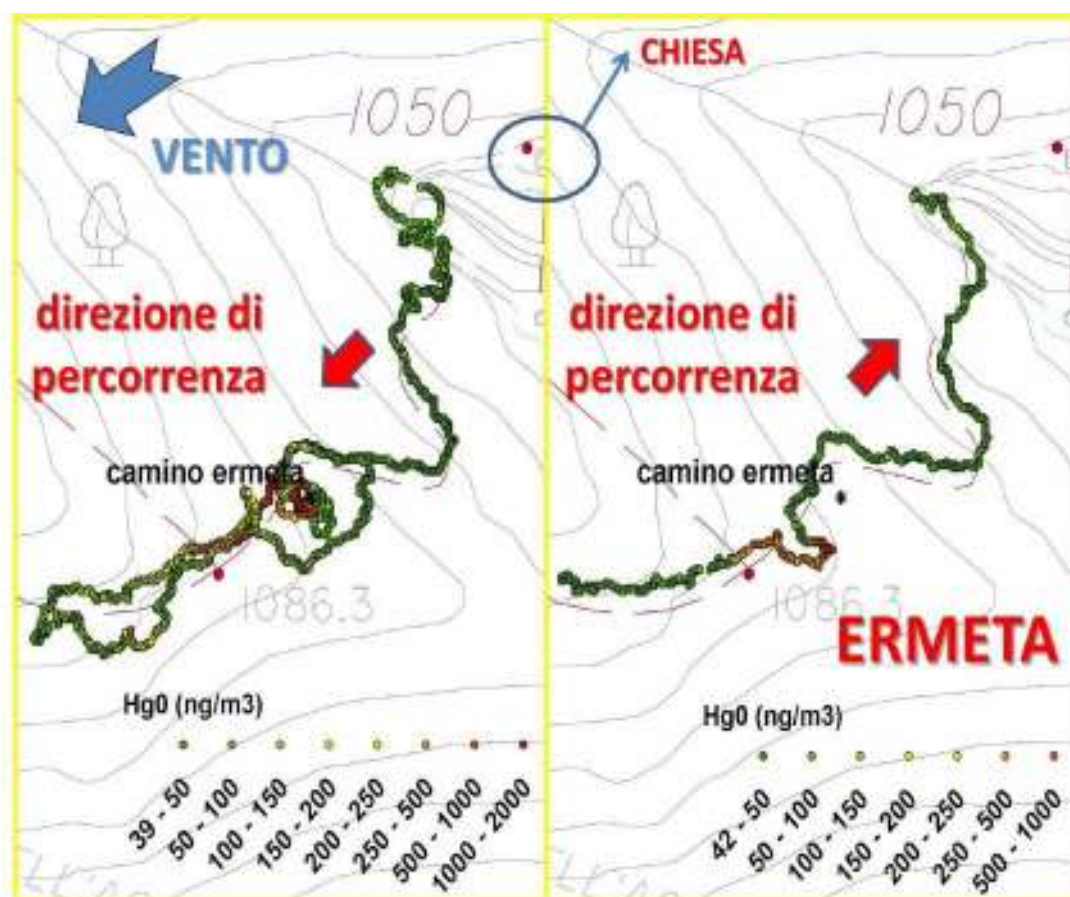


Figura 65. Concentrazioni di Hg⁰ misurate attorno al camino di Ermeta. È indicata la direzione prevalente del vento e il senso di percorrenza del tracciato.

I percorsi hanno avuto origine, rispettivamente, dal parcheggio presso la chiesa di Ermeta e dalla zona posta a monte del camino minerario, ed hanno entrambi interessato l'area boschiva posta attorno al sentiero che porta al camino. Dato il massimo di concentrazione raggiunto nei due transetti ($>1,000 \text{ ng/m}^3$), i valori sono stati stavolta divisi in 8 distinte classi, di cui l'ultima (tra $1,000$ e $2,000 \text{ ng/m}^3$) raggiunta esclusivamente nel percorso in salita. In entrambi i casi il *background* di concentrazione tipico del Monte Amiata è stato superato, in quanto il valore minimo si è attestato attorno ai 40 ng/m^3 . Le concentrazioni superiori ai 500 ng/m^3 sono state riscontrate soprattutto in un raggio di poche decine di metri dalla posizione del camino, eccedendo quindi il limite normativo di 300 ng/m^3 . Ciononostante, l'effetto del *plume* gassoso emesso in atmosfera si risente per diverse centinaia di metri addentrandosi nel bosco, a quote più elevate rispetto a quella del camino ($1,079 \text{ m s.l.m.}$), con concentrazioni fino a 500 ng/m^3 . Questo avviene anche grazie alla direzione prevalente del vento (dati non riportati), che durante le misurazioni è stata verso SW. Le concentrazioni più basse misurate nel transetto in discesa rispetto a quello in salita dipendono probabilmente da una variazione in quota della distribuzione del *plume*, e quindi da un cambiamento momentaneo nella direzione del vento o da una oscillazione della sua intensità.

La caratterizzazione della dispersione del mercurio gassoso dai camini studiati è di grande utilità non solo per valutare il rischio relativo al superamento dei limiti consentiti per legge in aria aperta, ma anche per comprendere quale sia l'andamento in aria del *plume* emesso. In quest'ultimo caso ed in mancanza di strumenti dedicati in grado di fornire una misura in continuo, si possono ottenere importanti informazioni anche riguardo alla distribuzione di CO_2 e H_2S , comunemente emessi in grande quantità dai camini (attualmente, $\sim 15,000 \text{ t}$ di CO_2 e 8 t di H_2S sono emesse annualmente dai camini di Ermeta e Acquapassante; Nisi et al., 2014a).

7.2 MISURE COMBinate DEI COMPOSTI GASSOSI

7.2.1 Transetti presso Torre del Filosofo, Mt. Etna: Hg^0 vs. SO_2 e CO_2

L'area in cui è stato eseguito lo studio (località Torre del Filosofo) è posta presso la zona sommitale del Mt. Etna. È visitata da centinaia di turisti ogni giorno, trovandosi alla base dei crateri principali a $2,900 \text{ m s.l.m.}$, a circa 1.5 km dalle bocche attive, ed è spesso raggiunta dal *plume* vulcanico essendo sottovento rispetto ai venti dominanti, con frequenti

alti livelli di SO_2 e CO_2 (Calabrese et al., 2013; Rizzo et al., 2014). I due transetti eseguiti sono stati effettuati muovendosi a piedi, vista anche l'irregolarità del terreno che è costituito principalmente da cenere vulcanica e scorie laviche, acquisendo in simultanea i dati con Lumex e Multi-GAS. In Fig. 66 è riportata l'ubicazione del luogo di misura e il percorso coperto durante il *survey*, con indicati i soli valori di Hg^0 divisi in classi di concentrazione tenendo conto della loro distribuzione complessiva.

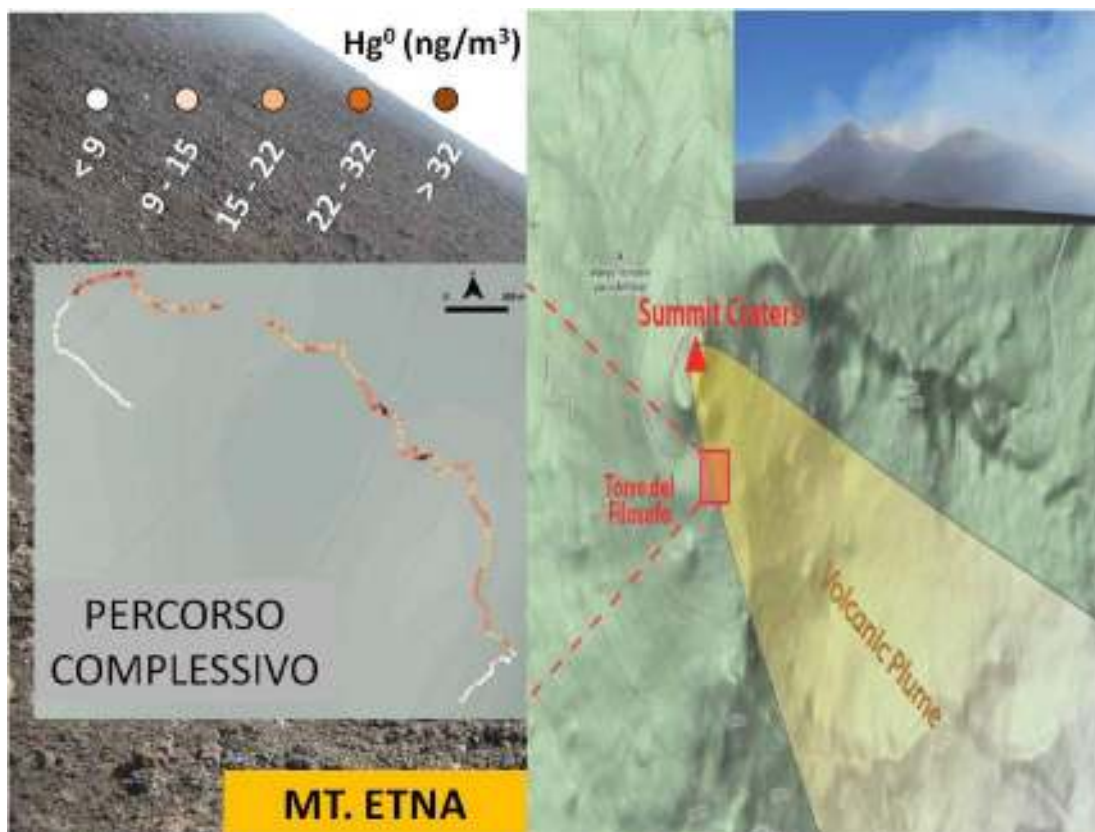


Figura 66. Concentrazioni di Hg^0 misurate presso Torre del Filosofo, Mt. Etna. È indicato l'andamento prevalente del *plume* vulcanico emesso dai crateri sommitali. Modificato da Calabrese et al. (2013).

Come è possibile osservare dal tracciato eseguito, le concentrazioni di Hg^0 registrate evidenziano chiaramente l'effetto del *plume* vulcanico. I valori minimi ($<9 \text{ ng/m}^3$, in linea con i valori di fondo naturali; Bagnato et al., 2007) si riscontrano nella parte iniziale e finale del percorso complessivo, mentre i valori $>15 \text{ ng/m}^3$ nella parte centrale individuano una anomalia diffusa di mercurio. Le concentrazioni massime registrate sono comunque inferiori a quelle riscontrate sul bordo dei crateri sommitali e variabili in un intervallo compreso tra 100 e 500 ng/m^3 (Bagnato et al., 2007; cfr. Fig. 37), ad indicare un evidente processo di diluizione, che avviene grazie all'intensità dei venti prevalenti nel momento in

cui una parte del *plume* gassoso, perdendo quota, si incanala nell'areale circostante Torre del Filosofo.

L'andamento delle concentrazioni di mercurio gassoso vs. tempo di misura evidenzia dei picchi di concentrazione, che emergono chiaramente rispetto ai valori minimi ($<9 \text{ ng/m}^3$) ed in particolare modo nella parte centrale dei transetti, come mostrato anche dal *trend* della media mobile a 30 secondi, nonostante lo smorzamento dei picchi più elevati (Fig. 67). La variabilità ad alta frequenza nel segnale continuo dipende probabilmente sia dall'effetto del vento sia dall'effetto diluitivo a cui è soggetto il *plume* vulcanico (Calabrese et al., 2013).

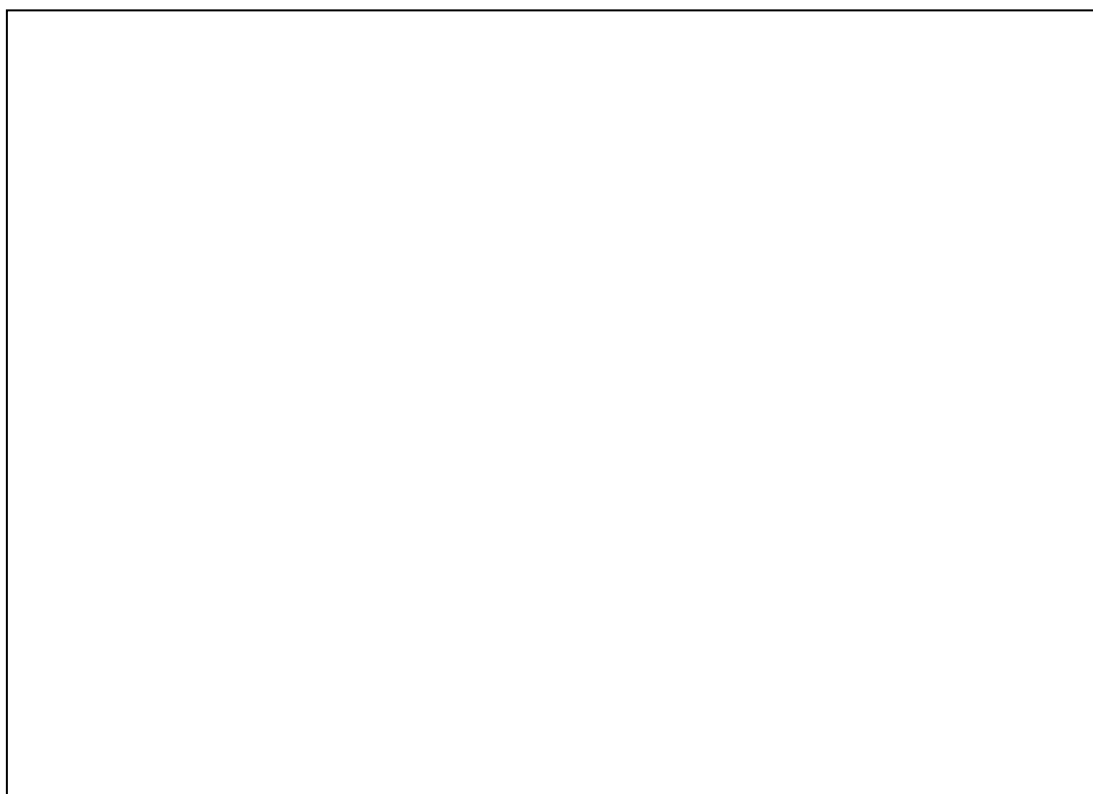


Figura 67. Concentrazioni di Hg^0 , rapporto Hg^0/CO_2 e rapporto Hg^0/SO_2 rispetto al tempo, misurati per i due transetti effettuati presso Torre del Filosofo, Mt. Etna. Le linee colorate si riferiscono alla media mobile corrispondente a 30 secondi. Tratto e modificato da Calabrese et al. (2013).

Paragonando l'andamento delle concentrazioni di Hg^0 ai rapporti nel tempo tra Hg^0 e, rispettivamente, CO_2 e SO_2 , si possono riscontrare delle corrispondenze nell'andamento della curva, soprattutto nel primo caso ed in relazione ai picchi a più alta concentrazione (Fig. 67). Questo pare confermare che l'anomalia di mercurio gassoso sia direttamente connessa con il *plume* diluito, anche se gli andamenti non sempre mostrano una

correlazione significativa, come risulta evidente dallo sviluppo della media mobile. Comunque, la buona corrispondenza tra i picchi più elevati del mercurio gassoso e del rapporto Hg^0/CO_2 permette di evidenziare l'interdipendenza tra queste due fasi gassose (e.g. Witt et al., 2008). La relazione esistente fra Hg^0 e CO_2 è inoltre evidenziata in Fig. 68, in cui sono distinti i dati di *background* locale (cfr. Rizzo et al., 2014) rispetto a quelli imputabili direttamente al *plume* vulcanico. Il valore del coefficiente R^2 (0.74) della linea di tendenza dei dati complessivi indica infatti una buona correlazione lineare tra i due parametri, che peggiora comunque con l'incremento delle concentrazioni, per effetto probabilmente delle oscillazioni e della diluizione costante a cui è soggetto il *plume* dell'Etna.

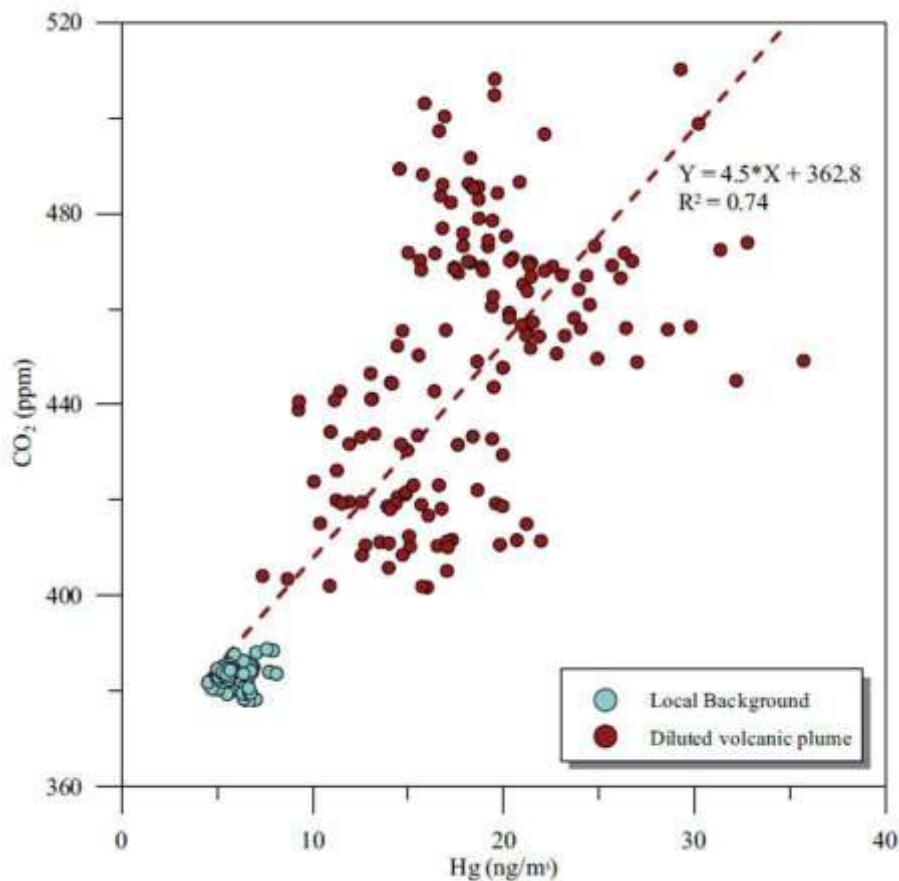


Figura 68. Grafico riportante le concentrazioni di Hg^0 vs. CO_2 misurate per i due transetti effettuati presso Torre del Filosofo, Mt. Etna. È mostrata la linea di tendenza dei dati e la rispettiva equazione. Vedi testo per ulteriori dettagli. Tratto e modificato da Calabrese et al. (2013).

7.2.2 Misure presso Lakki (Nisyros): Hg^0 vs. H_2S (continuo e cumulato) e CO_2

Le aree crateriche di Stefanos, Lofos e Kaminakia sono caratterizzate dall'abbondanza di H_2S e CO_2 , rilasciati dalle emissioni idrotermali sia attraverso le fumarole che in modo diffuso attraverso il suolo (D'Alessandro et al., 2013). Lo scopo della misura combinata tramite Lumex e Multi-GAS è stato principalmente quello di comprendere la relazione tra le distribuzioni spaziali di mercurio gassoso (misurato in modo diffuso nell'areale per la prima volta) e dei due principali composti gassosi emessi naturalmente nell'area. In Fig. 69 sono mappati i dati di Hg^0 ottenuti dalle misurazioni nei tre transetti.

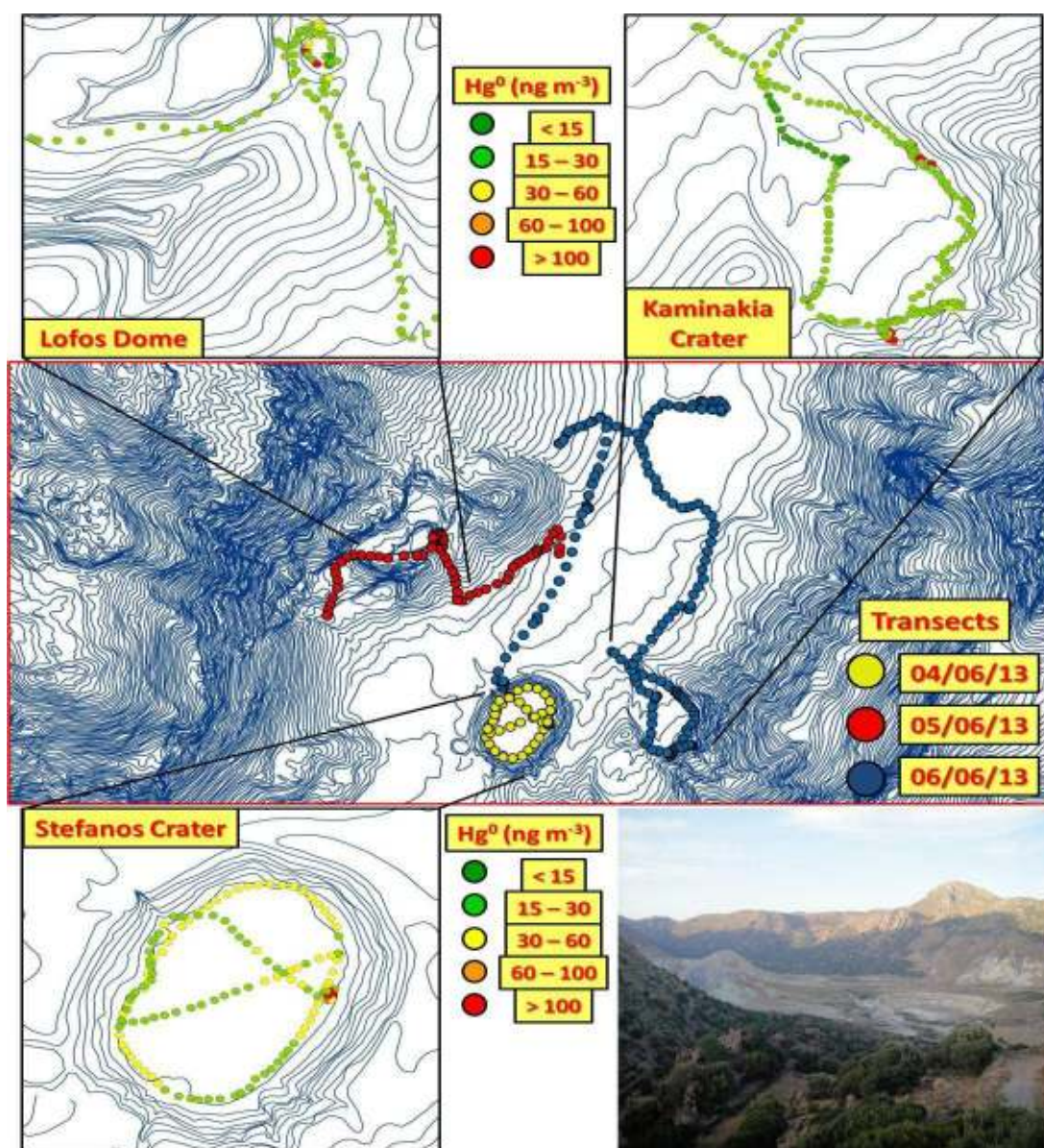


Figura 69. Mappa riportante i traccati eseguiti (4-5-6 giugno 2013) e il dettaglio delle concentrazioni di Hg^0 (media a 10 secondi) misurate presso le zone di Stefanos, Lofos e Kaminakia nella piana di Lakki, Nisyros. Vedi il testo per ulteriori dettagli. Tratto e modificato da Calabrese et al. (2014b).

Le concentrazioni sono state divise, per una miglior visualizzazione, in 5 classi, che tengono conto del *background* naturale misurato nell'areale ($<15 \text{ ng/m}^3$; Calabrese et al., 2014b) e dei massimi valori raggiunti. Nella figura suddetta sono evidenziati, in particolare, le zone di Stefanos, Lofos e Kaminakia, presso cui sono state misurate le concentrazioni di Hg^0 più elevate. Al di fuori di questi areali, i valori sono prossimi al *background* naturale o di poco superiori ($15\text{-}30 \text{ ng/m}^3$, non mostrato in mappa). Dall'esame dei tracciati, sono chiaramente visibili le principali emissioni fumaroliche presenti all'interno delle zone crateriche, caratterizzate dal repentino e puntuale aumento delle concentrazioni ($>100 \text{ ng/m}^3$) rispetto alle masse d'aria circostanti ($<30 \text{ ng/m}^3$). All'interno del cratere di Stefanos, e a differenza delle zone di Lofos e Kaminakia, è inoltre presente una emissione diffusa proveniente dal suolo, evidenziata dall'anomalia di Hg^0 ($30\text{-}60 \text{ ng/m}^3$) nella parte centrale.

I transeiti completi riportanti le concentrazioni di H_2S e CO_2 (medie a 30 secondi per miglior visualizzazione su mappa) sono visibili, rispettivamente, in Fig. 70 e Fig. 71.

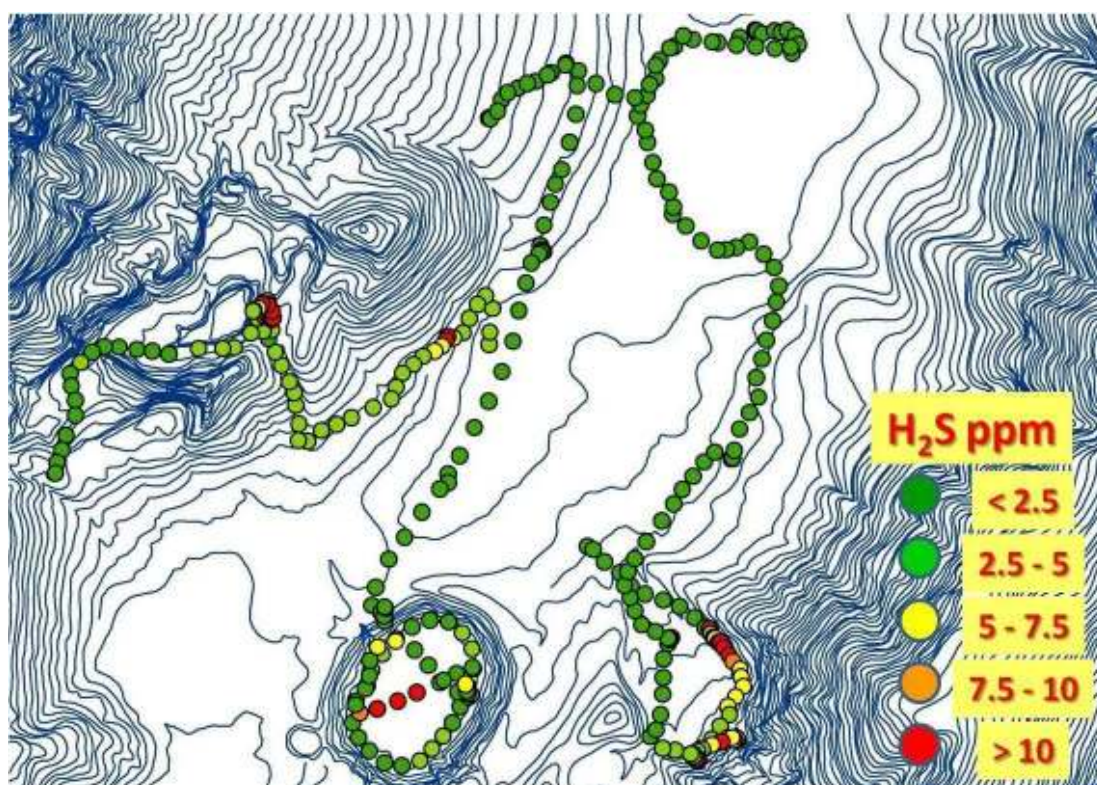


Figura 70. Mappa riportante i tracciati eseguiti (4-5-6 giugno 2013) con le concentrazioni di H_2S (media a 30 secondi) misurate presso le zone di Stefanos, Lofos e Kaminakia nella piana di Lakki, Nisyros. Vedi testo per ulteriori dettagli.

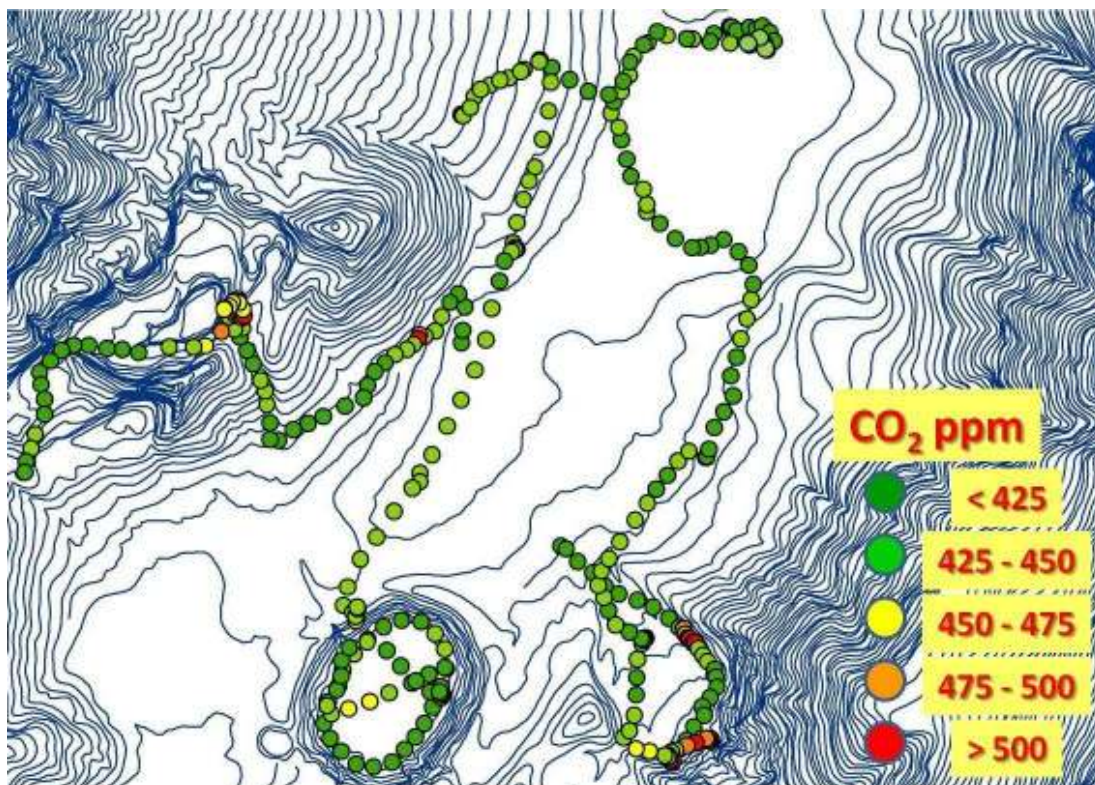


Figura 71. Mappa riportante i traccati eseguiti (4-5-6 giugno 2013) con le concentrazioni di CO₂ (media a 30 secondi) misurate presso le zone di Stefanos, Lofos e Kaminakia nella piana di Lakki, Nisyros. Vedi testo per ulteriori dettagli.

La distribuzione di H₂S e CO₂ nei transetti evidenzia, come nel caso del mercurio gassoso, il *background* naturale della piana di Lakki e le principali zone di emissione incontrate lungo il percorso totale. Si notano, in particolare, a differenza di Hg⁰:

- la presenza di una anomalia sia di CO₂ che una più evidente di H₂S nella parte iniziale del tracciato di Lofos, che individua una piccola zona emissiva alla base del duomo di Lofos;
- la maggior diffusione all'interno del cratere di Kaminakia di H₂S e CO₂ rispetto ad Hg⁰, risultante in una maggiore distribuzione areale dei due composti, con concentrazioni, rispettivamente, da 5 a >10 ppm e da 450 a >500 ppm;
- l'anomalia sia di CO₂ che di H₂S nella parte centrale del cratere di Stefanos (rispettivamente, tra 450 e 475 ppm e >10 ppm), non corrispondente ad una analoga di Hg⁰ (presente invece presso i bordi craterici), imputabile ad una emissione diretta di gas attraverso alcune voragini presenti nel suolo.

Le differenze tra le distribuzioni di concentrazione delle varie specie chimiche misurate, in particolare quelle tra Hg^0 e H_2S , sono imputabili ai diversi meccanismi di rilascio, che hanno un effetto diretto sulla dispersione in atmosfera (e.g. Witt et al., 2008). È inoltre possibile che parte del mercurio emesso sia subito ritenuto all'interno del suolo, dove tende a formare complessi organo-metallici (e.g. Landa, 1978). I suoli in prossimità delle zone a più alta emissione presentano infatti forti incrementi del contenuto di mercurio (Calabrese et al., 2014b). La buona corrispondenza tra i picchi di concentrazione registrati per le tre specie, insieme alle suddette dissomiglianze, è evidenziata nei grafici concentrazione - numero di misure nel tempo di Fig. 72. In particolare si notano, inoltre, l'anomalia di mercurio gassoso nel tratto finale del transetto di Stefanos, non corrispondente con un simile andamento di H_2S e CO_2 , il diverso sviluppo dei picchi di Hg^0 nel transetto di Kaminakia rispetto alle altre due specie e, sempre all'interno di questo ultimo tracciato, una anomalia di CO_2 non rilevata per Hg^0 e H_2S .

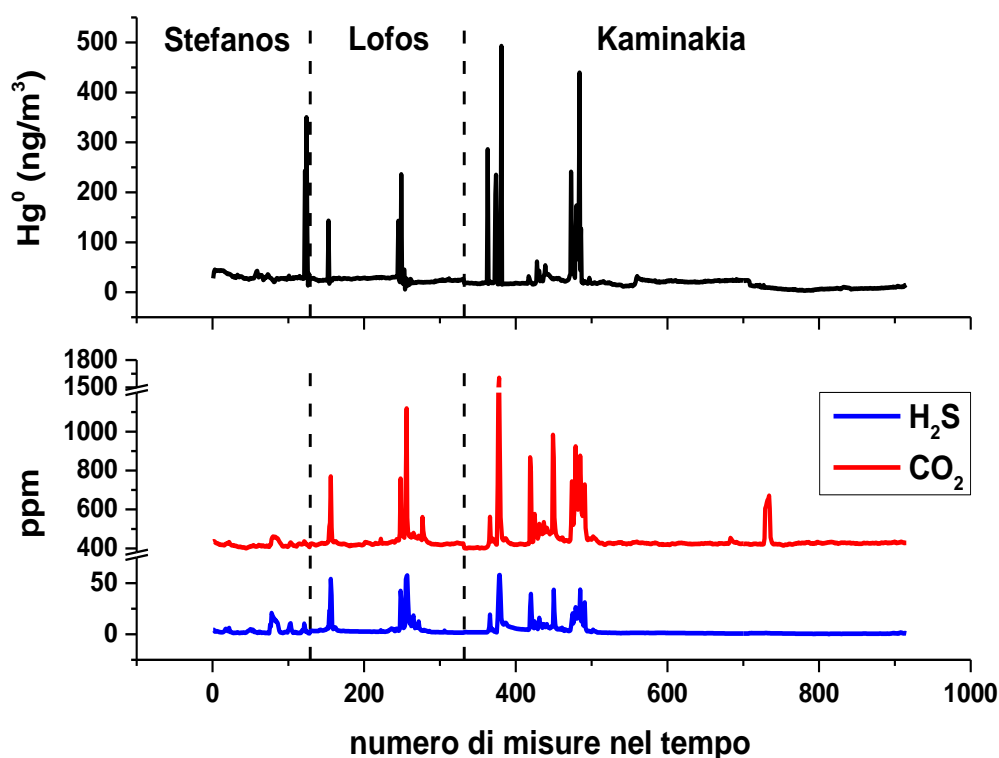


Figura 72. Concentrazioni di Hg^0 , CO_2 e H_2S rispetto al numero di misure nel tempo per i tre transetti effettuati presso le zone di Stefanos, Lofos e Kaminakia nella piana di Lakki, Nisyros. Vedi testo per ulteriori dettagli.

La variabilità del segnale continuo riscontrata nell'andamento delle tre specie analizzate dipende probabilmente sia dall'effetto del vento che dalla diluizione a cui sono soggetti i *plume* emessi direttamente dai singoli condotti fumarolici intercettati dalle misure. La buona corrispondenza tra i picchi più elevati del mercurio gassoso e di H₂S e CO₂ permette inoltre di confermare l'interdipendenza tra questi composti gassosi.

7.2.3 Distribuzione di Hg⁰, H₂S e CO₂ nella Solfatarata di Pozzuoli (settembre 2013)

La misura combinata tramite Lumex e Multi-GAS applicata alla Solfatarata di Pozzuoli ha avuto come obiettivo principale quello di mappare i dati registrati nei transetti tramite una successiva elaborazione spaziale, in grado di evidenziare le relazioni reciproche tra Hg⁰ e H₂S e CO₂, cioè i due principali composti gassosi emessi all'interno del cratere per mezzo delle fumarole e della diffusione attraverso il suolo. Questo approccio ha permesso di evidenziare quale sia l'effettiva distribuzione dei contaminanti in atmosfera e l'impatto che questi possono avere sui turisti che affollano quotidianamente il vulcano flegreo.

I transetti sono stati percorsi all'interno dell'intera zona craterica e sono stati ripetuti in giorni diversi per meglio comprendere quale sia l'effettiva emissione dei contaminanti nell'areale di studio. I grafici concentrazione - numero di misure di Fig. 73 riportano l'andamento complessivo nel tempo delle tre specie gassose misurate.

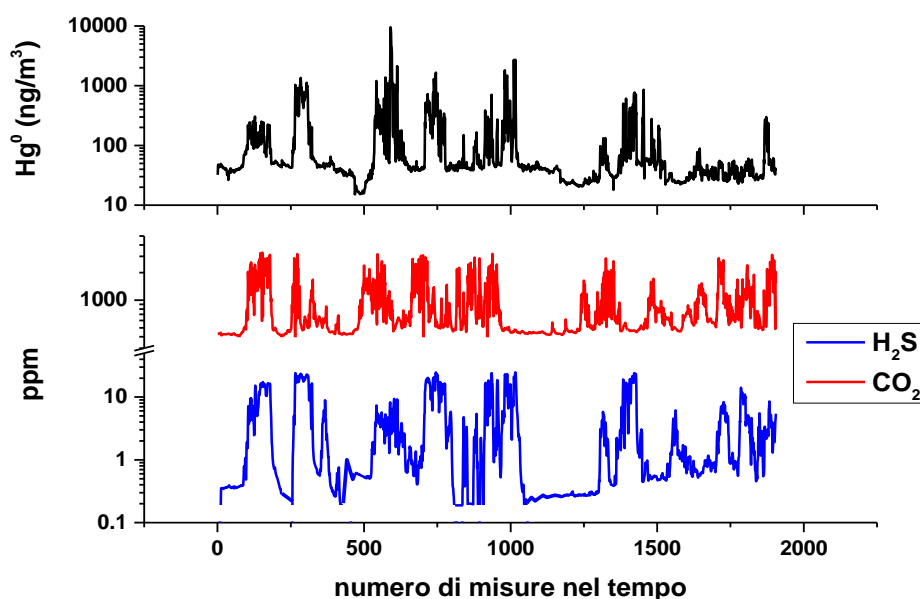


Figura 73. Concentrazioni di Hg⁰, CO₂ e H₂S rispetto al numero di misure nel tempo per i transetti effettuati nel settembre 2013 all'interno della Solfatarata di Pozzuoli. Vedi il testo per ulteriori dettagli.

Dall'esame del grafico di cui sopra, si osserva come non sia stata sempre riscontrata un'evidente correlazione significativa tra le specie e che l'andamento di ciascun gas sia stato soggetto ad una grande variabilità (se paragonata ad esempio con quanto osservato a Nisyros). Ciò dipende probabilmente dalle molteplici sorgenti emissive presenti nell'areale della Solfatarata. Queste comprendono sia le aree fumarolizzate che il fondo craterico il cui suolo è caratterizzato da assenza di vegetazione a causa della diffusione ed il rilascio in atmosfera di gas idrotermali, in particolare CO₂ (Cardellini et al., 2003; Tassi et al., 2013a). Sulla base delle indagini svolte da Tassi et al. (2013a), il suolo della Solfatarata di Pozzuoli emette infatti circa 79×10^3 kg/giorno di CO₂. Vi è inoltre un forte condizionamento sulla distribuzione dei gas in aria da parte del movimento delle masse d'aria (vedi di seguito). Un'esemplificazione dell'andamento complessivo dei traccianti percorsi a piedi, riportante le concentrazioni registrate di Hg⁰ e suddivise, per miglior visualizzazione, in 5 classi, è rappresentata in Fig. 74, insieme alla direzione di provenienza prevalente dei venti.



Figura 74. Ricostruzione su carta dei transetti effettuati nel settembre 2013 all'interno della Solfatarata di Pozzuoli, riportante la concentrazione di Hg⁰ misurata, divisa per semplicità in 5 classi. È indicata anche la direzione di provenienza prevalente dei venti.

Nonostante le sovrapposizioni tra alcuni punti, derivante dal ripercorrere lo stesso tragitto in momenti diversi, risulta evidente come le più alte concentrazioni misurate di Hg^0 ($>100 \text{ ng/m}^3$), indipendentemente dal transetto che le ha prodotte, siano quelle corrispondenti alle principali emissioni fumaroliche, ed in particolare all'area attorno a Bocca Grande e Bocca Nuova e alla zona più orientale del cratere. A queste si aggiungono le Stufe, due antiche grotte rivestite di muratura, scavate alla fine del '800 sul bordo a N per realizzare sudatori naturali (<http://www.solfatara.it>), e la Fangaia, posta nella zona centrale del cratere e costituita da polle di fango prodotte da un mixing di acque piovane, condensazione di fluidi fumarolici e materiale argilloso di superficie (Capecchiacci 2012; Tassi et al., 2013a e riferimenti ivi contenuti). I restanti punti risentono delle emissioni a seconda della vicinanza a tali zone e dell'andamento dei venti, la cui provenienza prevalente è da SW, cioè dal Golfo di Pozzuoli. Questo potrebbe spiegare le concentrazioni relativamente elevate registrate a NW esternamente al recinto craterico e le varie interne ($45\text{-}60 \text{ ng/m}^3$). In generale, al di fuori del cratere e nelle zone corrispondenti al campeggio e all'area boscosa, i dati si attestano attorno a valori inferiori o compresi tra 20 e 45 ng/m^3 . Questo dipende probabilmente dalla presenza di vegetazione che, alterando lo spessore, l'esposizione al sole, l'umidità e la temperatura del suolo, condiziona fortemente il rilascio di mercurio gassoso in atmosfera (e.g. Carpi and Lindberg, 1998; Gustin et al., 2004; Bagnato et al., 2014).

La *dot-map* corrispondente al tracciato è stata ulteriormente raffinata tramite una *Inverse Distance Weighted map*, interpolando quindi i dati in funzione della sola distanza tra i singoli punti di misura. Questo è stato eseguito per ciascuna singola specie gassosa misurata, producendo mappe di concentrazione che sono state organizzate per classi, tenendo in considerazione il *background* naturale e i picchi di emissione più elevati, e che forniscono un quadro più esaustivo della dispersione in atmosfera dei contaminanti. Le mappe delle concentrazioni di Hg^0 , H_2S e CO_2 all'interno dell'areale del cratere della Solfatara, relative al complessivo periodo di campionamento, sono riportate in Fig. 75. È importante sottolineare come queste mappe siano state costruite sulla base di misure eseguite in più giorni, minimizzando per quanto possibile gli effetti e variazioni esclusivamente giornaliere (principalmente legate alla variabilità delle condizioni meteorologiche a contorno) a cui la dispersione in atmosfera dei gas può essere soggetta.

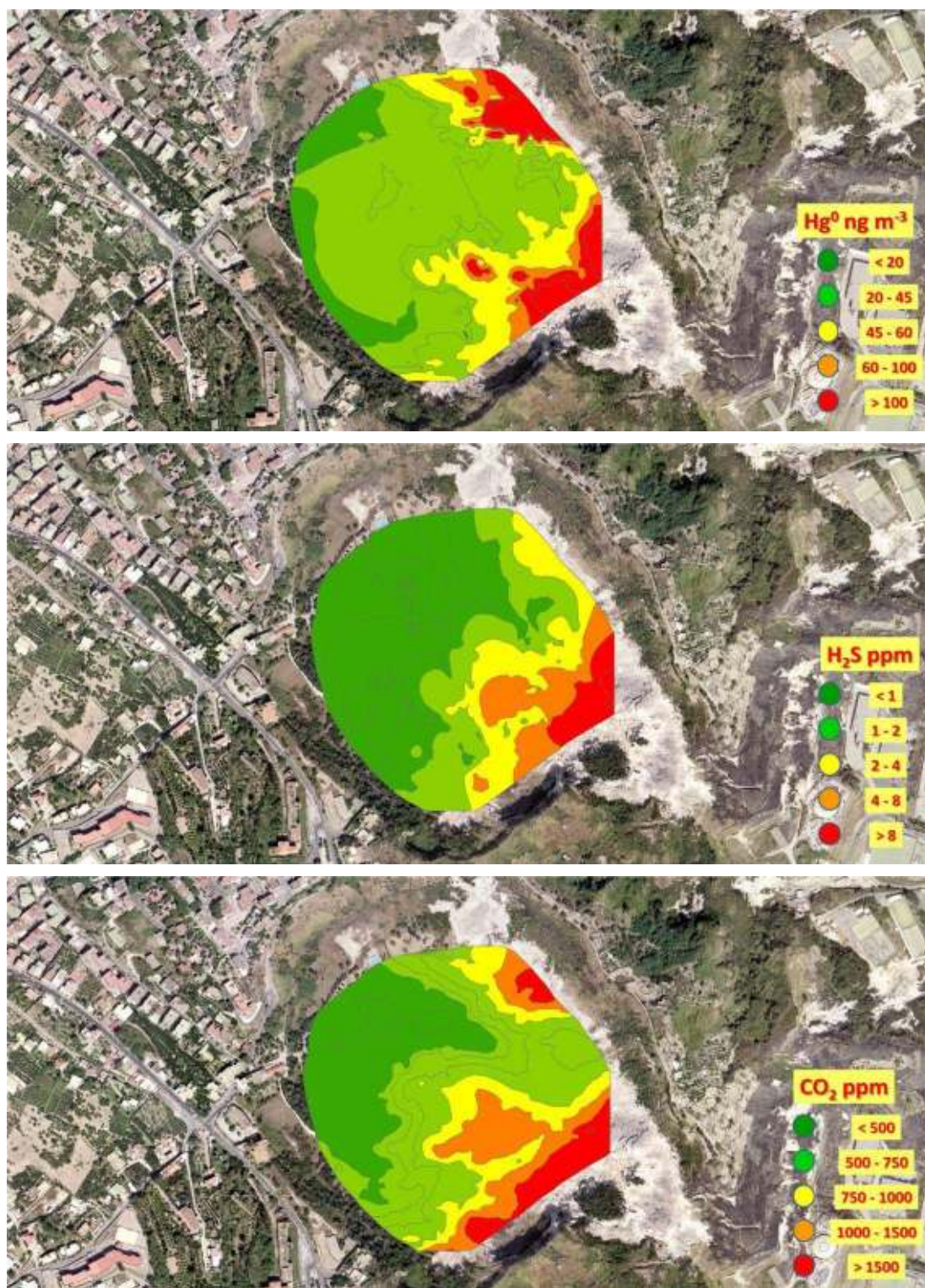


Figura 75. Mappe di concentrazione di Hg⁰, H₂S e CO₂ (divise in classi) all'interno del cratere della Solfatara nel settembre 2013, ottenute tramite interpolazione spaziale (IDW) dei dati registrati dal totale dei transetti eseguiti.

La Fig. 75 mostra in modo dettagliato la distribuzione in aria e i principali centri di emissione di Hg^0 , H_2S e CO_2 nella Solfatara. Per tutti e tre i gas, la sorgente principale si trova nella zona altamente fumarolizzata posta nel lato sud-orientale del cratere, comprendente Bocca Grande e Bocca Nuova. In questa zona si registrano infatti le massime concentrazioni di Hg^0 , H_2S e CO_2 (valori, rispettivamente, $>100 \text{ ng/m}^3$, $>8 \text{ ppm}$ e $>1,500 \text{ ppm}$) e, secondo Bagnato et al. (2014), i flussi più elevati di mercurio dal suolo. L'area caratterizzata da vegetazione (localizzata nella zona nord-occidentale del cratere) corrisponde invece ai valori più bassi registrati (e.g. Bagnato et al., 2014 e riferimenti ivi contenuti). Risulta inoltre evidente l'emissione proveniente dalla zona della Fangaia e da quelle delle Stufe, in cui sono state raggiunte concentrazioni di Hg^0 , H_2S e CO_2 , rispettivamente, di $>100 \text{ ng/m}^3$, tra 4 e 8 ppm e tra 1,000 e 1,500 ppm nella prima, e di $>100 \text{ ng/m}^3$, tra 2 e 4 ppm e $>1,500 \text{ ppm}$ nella seconda. Rispetto a tali zone, è da evidenziare l'andamento simile nella distribuzione in atmosfera di Hg^0 e CO_2 , a confermare la stretta interdipendenza in ambiente idrotermale tra questi due composti gassosi (e.g. Bagnato et al., 2009b). L'andamento di H_2S presenta invece alcune differenze, in quanto le Stufe sembrano risultare come sorgente emissiva minore rispetto alla fascia compresa tra le fumarole principali e la Fangaia. Va comunque ricordato che le concentrazioni di H_2S sono probabilmente soggette ad una sovrastima derivante dall'analizzatore dedicato del Multi-GAS (cfr. § 5.2.1). La grande variabilità spaziale riscontrabile nelle concentrazioni di tutte e tre le specie gassose è inoltre dipendente dalla continua diffusione di gas attraverso il suolo della Solfatara (Chiodini et al., 2001; Tassi et al., 2013a). Il rilascio di Hg^0 , in particolare, è probabilmente favorito anche dalla temperatura del suolo stesso (e.g. Moore and Carpi, 2005), dalla radiazione solare (e.g. Gustin et al., 2002) o dalla stessa concentrazione di mercurio totale presente nel terreno (e.g. Gustin et al., 2000).

I picchi di concentrazione raggiunti da Hg^0 e H_2S hanno anche delle implicazioni potenziali per quanto riguarda l'esposizione a questi gas dei soggetti visitanti la Solfatara. Il mercurio gassoso, nella zona nord e sud-orientale, supera spesso la soglia-limite di cronicità prevista da EPA (300 ng/m^3) e da ATSDR (200 ng/m^3), nonché il valore medio annuo raccomandato dall'OMS ($1,000 \text{ ng/m}^3$; WHO, 2000). Di pari passo, il valore guida per H_2S previsto da WHO (2000), corrispondente a $\sim 107 \text{ ppb}$ sulle 24 ore, è superato in quasi tutto l'areale, ad esclusione delle zone boschive più distali.

7.2.4 Distribuzione di Hg^0 , H_2S , CO_2 e H_2 nella Solfatarata di Pozzuoli (aprile 2014)

La nuova campagna di misura svolta nell'aprile 2014 all'interno del cratere della Solfatarata di Pozzuoli, a differenza della precedente del settembre 2013, è stata incentrata su transetti eseguiti non più a piedi ma in auto e sull'utilizzo combinato delle tre strumentazioni dedicate alle misure in continuo (Lumex, Multi-GAS e Thermo). H_2S è stato misurato tramite la strumentazione Thermo, data la sua maggior sensibilità rispetto al Multi-GAS (cfr. § 5.2.1), mentre quest'ultimo è stato dedicato alla misura delle concentrazioni di CO_2 e, per confronto con le altre specie, H_2 . Anche in questo caso si è inteso indagare la distribuzione degli inquinanti gassosi all'interno dell'areale in condizioni stagionali diverse dalla precedente campagna e di verificare e confrontare le misure di concentrazione di H_2S ottenute nelle due campagne con due diversi strumenti.

La Fig. 76 riporta l'andamento complessivo nel tempo delle quattro specie gassose misurate nei tre transetti eseguiti.

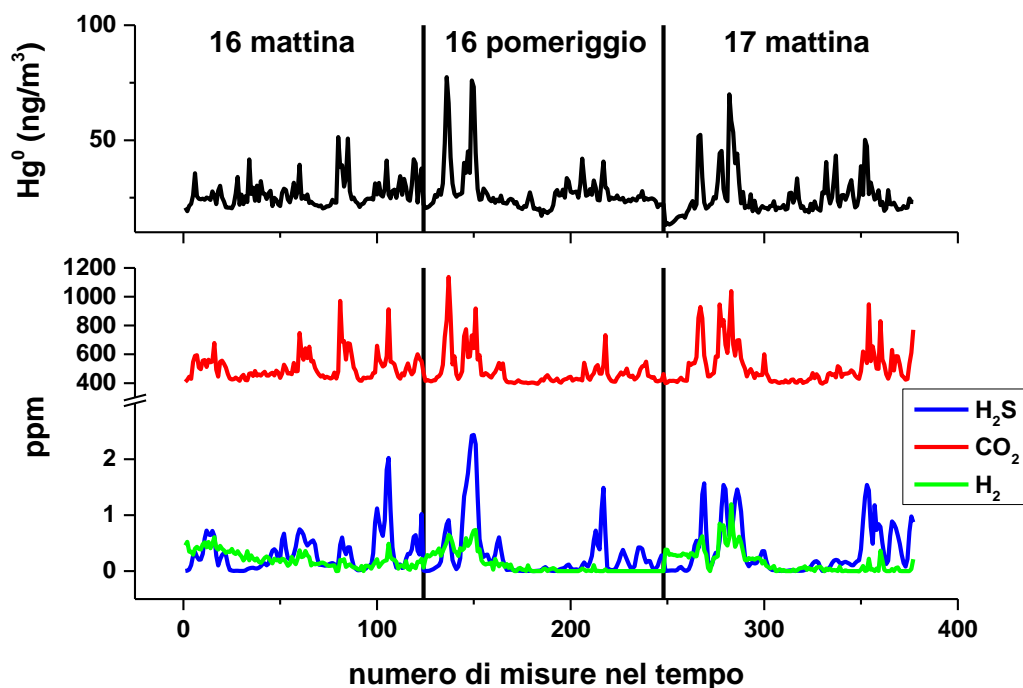


Figura 76. Concentrazioni di Hg^0 , CO_2 , H_2S e H_2 rispetto al numero di misure nel tempo per i transetti effettuati nell'aprile 2014 all'interno della Solfatarata di Pozzuoli. Vedi testo per ulteriori dettagli.

Il grafico soprastante testimonia, come già osservato nella precedente campagna, la generale buona corrispondenza tra i picchi massimi di concentrazione delle varie specie, con l'ampia variabilità dei valori che indica ancora una volta la molteplicità dei punti di emissione (fumarole e diffusione dal suolo; Tassi et al., 2013a) e la differenza di questi ultimi rispetto al *background* naturale. Più nel dettaglio, la quasi specularità degli andamenti di Hg^0 e CO_2 , ancor più evidentemente che nella campagna precedente, suggerisce che il mercurio gassoso venga emesso attraverso il suolo e le fumarole in modo simile a quanto avviene per la CO_2 , come già ipotizzato per le emissioni del campo vulcanico di Tatun a Taiwan (Witt et al., 2008) e per le stesse emissioni diffuse della Solfatarata di Pozzuoli (Bagnato et al., 2009b). H_2S e, soprattutto, H_2 , pur sempre nell'ambito di una chiara correlazione, presentano alcune disomogeneità nel *trend* ad alta frequenza rispetto alle altre due specie, ad indicare un diverso meccanismo di emissione. La talvolta mancata correlazione tra Hg^0 e gli altri gas vulcanici può anche indicare la presenza di alti livelli di mercurio sulla superficie del terreno, che viene rimobilizzato da una varietà di processi in presenza di acqua, calore e luce solare (e.g. Landa, 1978; Lindberg et al., 1999; Gustin et al., 2000; Witt et al., 2008). Le concentrazioni di H_2S , come nella campagna del settembre 2013, persistono al di sopra dei livelli tipici in aria pulita (da 10^{-3} a 10^{-1} ppm) in tutta l'area (Aiuppa et al., 2013), così come i picchi di concentrazione più elevati di H_2 superano il normale quantitativo presente in aria (0.5 ppm; Aiuppa et al., 2013). I valori di *background* del mercurio gassoso, nonché le massime concentrazioni misurate, si approssimano a quelle riportate in Bagnato et al. (2009b). Le massime concentrazioni di CO_2 , H_2S e H_2 sono comunque molto inferiori a quelle riportate da Aiuppa et al. (2013) (rispettivamente, >30,000, >150 e >50 ppm) e riferite alla misurazione diretta del *plume* gassoso emesso dalle principali fumarole della zona della Solfatarata di Pozzuoli.

Le mappe delle concentrazioni di Hg^0 , H_2S , CO_2 e H_2 all'interno dell'areale della Solfatarata, relative al complessivo periodo di campionamento e prodotte dall'interpolazione spaziale (IDW) dei dati di tutti i transetti effettuati, sono riportate in Fig. 77.

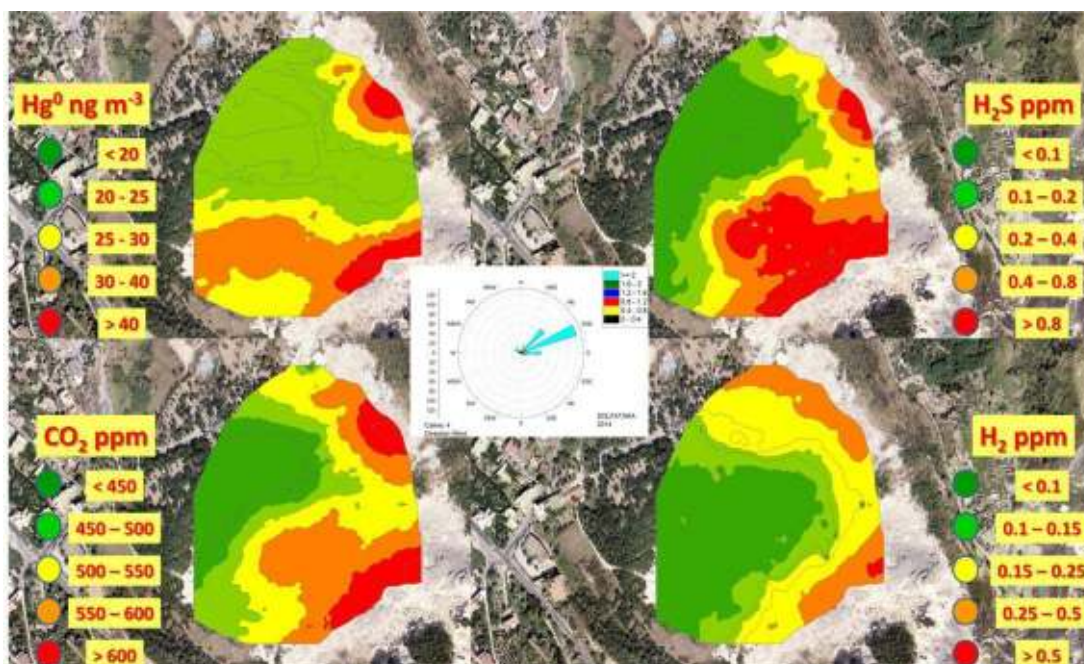


Figura 77. Mappe di concentrazione di Hg^0 , H_2S , CO_2 e H_2 (divise in classi) all'interno del cratere della Solfatara nell'aprile 2014, ottenute tramite interpolazione spaziale (IDW) dei dati registrati durante tutti i transesti eseguiti nel periodo di misura. È indicata anche la direzione e intensità prevalente dei venti dell'intero periodo.

Dall'esame delle mappe, emergono alcune discrepanze rispetto alle misure eseguite nel settembre 2013. In particolare, le concentrazioni di Hg^0 , H_2S , CO_2 , che ancora una volta individuano in modo chiaro le sorgenti di emissione principali (la zona fumarolizzata comprendente Bocca Grande e Bocca Nuova, le Stufe, la Fangaia) rispetto alle zone distali e vegetate, risultano mediamente inferiori nella campagna del 2014. Per quanto riguarda Hg^0 e CO_2 , la cui classe rappresentante i valori più elevati è passata dal 2013 al 2014, rispettivamente, da >100 a >40 ng/m^3 e da $>1,500$ a >600 ppm, questo cambiamento, non essendo dovuto ad una variazione strumentale, è probabilmente riconducibile ad un mutamento delle condizioni al contorno, quale ad esempio, a parità di intensità, la direzione del vento (proveniente da ENE invece che da SW), in grado di distribuire diversamente in atmosfera e di diluire il *plume* emesso dalle principali sorgenti di emissione. Inoltre, con la tecnica di misura tramite automezzo, data l'impossibilità di uscire da percorsi carreggiabili e di avvicinarsi troppo alle fumarole, tendono a non essere

misurate le concentrazioni più elevate prossime al punto emissivo. La misura di H₂S, oltre che dalle suddette condizioni meteorologiche, è stata invece influenzata soprattutto dal cambio di strumentazione (Thermo), in quanto le concentrazioni del settembre 2013 hanno probabilmente risentito di un forte effetto di sovrastima del dato derivante dall'analizzatore del Multi-GAS (cfr. § 5.2.1). Il risultato, dipendente anche dalla maggior sensibilità del Thermo soprattutto verso le concentrazioni inferiori, è stata la diminuzione di un ordine di grandezza dei valori di H₂S, la cui classe rappresentante i valori più elevati è passata dal 2013 al 2014, rispettivamente, da >8 a >0.8 ppm. Le nuove misure di questa campagna non hanno dunque registrato valori superiori ai limiti consigliati per quanto riguarda il mercurio gassoso, mentre avvicinandosi alla zona nord e sud-orientale H₂S supera il valore guida previsto da WHO (2000) (~107 ppb sulle 24 ore). H₂ presenta invece una distribuzione peculiare all'interno dell'areale, in quanto sembra essere associato esclusivamente alle zone fumaroliche (che registrano concentrazioni >0.5 ppm) e non dalle polle gorgoglianti della Fangaia, in corrispondenza delle quali pare quindi impedito un apprezzabile rilascio in atmosfera di questo gas, probabilmente a causa di processi ossidativi all'interno della fase liquida. La grande variabilità spaziale delle concentrazioni di tutte le specie gassose, come riscontrato anche nella precedente campagna, è imputabile alla continua diffusione di gas attraverso il suolo (Chiodini et al., 2001; Tassi et al., 2013a).

7.2.5 Distribuzione di Hg⁰, H₂S e SO₂ presso le centrali di Piancastagnaio

Le misurazioni di Hg⁰, H₂S e SO₂ nelle zone prossimali e distali rispetto alle centrali geotermoelettriche ubicate presso il paese amiatino di Piancastagnaio hanno avuto come scopo principale quello di evidenziare la distribuzione del *plume* gassoso emesso dai camini e di caratterizzarne la composizione, distinguendola dal *background* naturale. Questo è stato possibile sia eseguendo transetti pianificati in automobile, ripetuti metodicamente in giorni diversi ma con stessa durata e partendo circa alla medesima ora del mattino, sia registrando in continuo e ad alta frequenza i dati di concentrazione da punti fissi, localizzati in modo strategico rispetto alle presunte fonti emissive.

7.2.5.1 Tracciati

I grafici che mettono in relazione le concentrazioni di Hg^0 , H_2S e SO_2 vs. il numero di misure come andamento complessivo nel tempo delle specie gassose misurate in tutti i transetti eseguiti nel periodo considerato (Giugno 2014) sono riportati in Fig. 78.

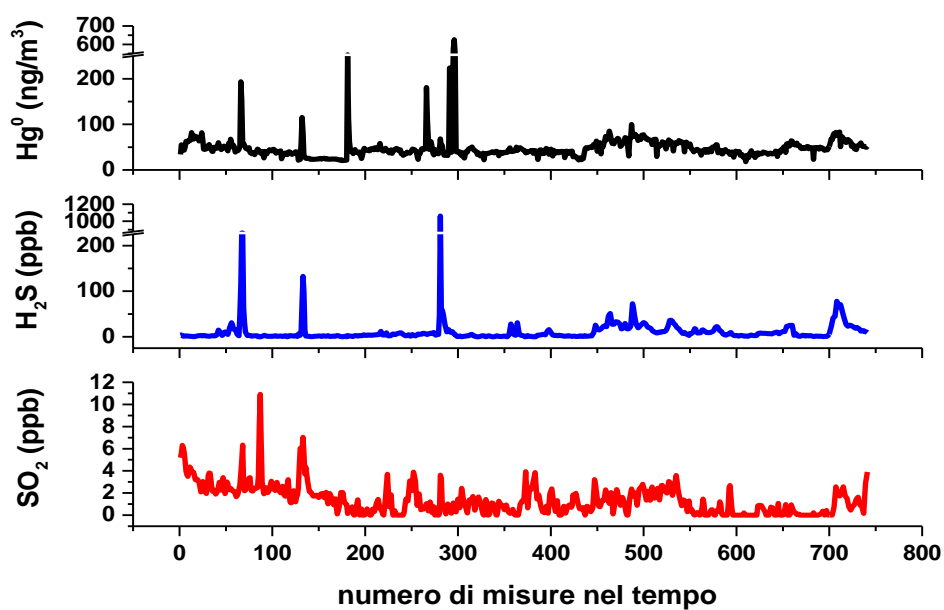


Figura 78. Concentrazioni di Hg^0 , H_2S e SO_2 rispetto al numero di misure nel tempo per i transetti effettuati nel giugno 2014 presso Piancastagnaio (Mt. Amiata). Vedi testo per ulteriori dettagli.

L'ampia variabilità delle misure nel tempo di tutte e tre le specie, nonostante si tratti dello stesso percorso eseguito in giorni diversi, dipende dal differente sviluppo del *plume* gassoso una volta che questo viene rilasciato dai camini delle centrali geotermoelettriche. Le variazioni giornaliere delle condizioni meteorologiche assumono in questo caso un ruolo determinante nella distribuzione dei contaminanti, che vengono o meno intercettati durante il transetto in dipendenza della direzione di dispersione in quota della fase gassosa rilasciata in atmosfera. Ciononostante, vi è comunque una buona, anche se non costante, corrispondenza tra i picchi di concentrazione di Hg^0 e H_2S , componenti associati al vapore geotermico (Bacci et al., 2000), ad indicare la provenienza dei due inquinanti dalla medesima sorgente (Borgia, 2007). L'anidride solforosa presenta invece un andamento più irregolare e non sempre correlabile con le altre due specie, in quanto è principalmente prodotta da processi fotochimici ossidativi su H_2S (e.g. Finlayson-Pitts and Pitts, 1999;

Vallero, 2014; cfr. § 3.2) e, solo marginalmente, dal mancato abbattimento di SO₂ prodotta all'interno del sistema AMIS (cfr. 4.1.3).

Gli andamenti complessivi dei tracciati percorsi in auto, riportanti le concentrazioni registrate di Hg⁰, H₂S e SO₂ e suddivise, per miglior visualizzazione, in 5 classi, sono rappresentati, rispettivamente, in Fig. 79a-b (trasetti diurni Hg⁰ e H₂S, trasetti diurni SO₂ e rose dei venti) e in Fig. 80 (trasetti notturni). I dati meteo, resi disponibili dall'Aeronautica Militare Italiana e relativi alla stazione fissa del vicino paese di Radicofani, si riferiscono solo al periodo giornaliero (dalle ore 6 alle 18), e sono mancanti per il giorno sabato 28 giugno 2014. Il transetto diurno del giorno 25 giugno non è stato completato nella sua interezza non avendo raggiunto la centrale PC3, a causa di problemi di alimentazione strumentale del Thermo 450i.

L'andamento lungo il tracciato delle classi di concentrazione delle tre specie gassose evidenzia l'ampia variabilità che si riscontra tra un giorno e l'altro di misura. La distribuzione di Hg⁰ e H₂S osservata nei primi tre trasetti diurni (24-25-26 giugno 2014), caratterizzati da venti prevalentemente provenienti dai quadranti meridionali e da intensità media compresa tra 10 e 15 m/s, indica che la massima concentrazione delle specie si registra in prossimità delle centrali geotermoelettriche, raggiungendo valori anche >100 ng/m³ per Hg⁰ e >25 ppm per H₂S. La dispersione è in generale concorde con la direzione del vento, ed in maniera più evidente per la centrale PC3, il cui *plume*, soprattutto per quanto riguarda il primo transetto (Fig. 79a), si distribuisce chiaramente verso N, arrivando anche ad intercettare la zona orientale del paese di Piancastagnaio. Ciò è reso possibile anche dal fatto che il *plume*, emesso dai camini ad una altitudine inferiore rispetto a quella del paese (più elevato rispetto alle centrali), viene preso in carico dai venti in quota e trasportato fino alle aree abitate. La presenza di *spot* a concentrazione più elevata in tutti i trasetti può essere presumibilmente imputabile a questo effetto. Una considerevole diminuzione dell'intensità (tra 5 e 10 m/s), unita ad un cambiamento della direzione prevalente dei venti, può portare ad una distribuzione in aria del *plume* non più incanalata verso una sola direttrice, ma dispersa tutto attorno alla sorgente emissiva e nelle zone limitrofe: questo è probabilmente ciò che si osserva nelle giornate del 27 e 28 giugno, caratterizzate da una diffusa anomalia sia di Hg⁰ che di H₂S. In particolare, le concentrazioni più elevate (fino a 100 ng/m³ per Hg⁰ e oltre 25 ppb per H₂S) si registrano in questo caso in zone distali rispetto ai camini e all'interno dello stesso centro abitato.

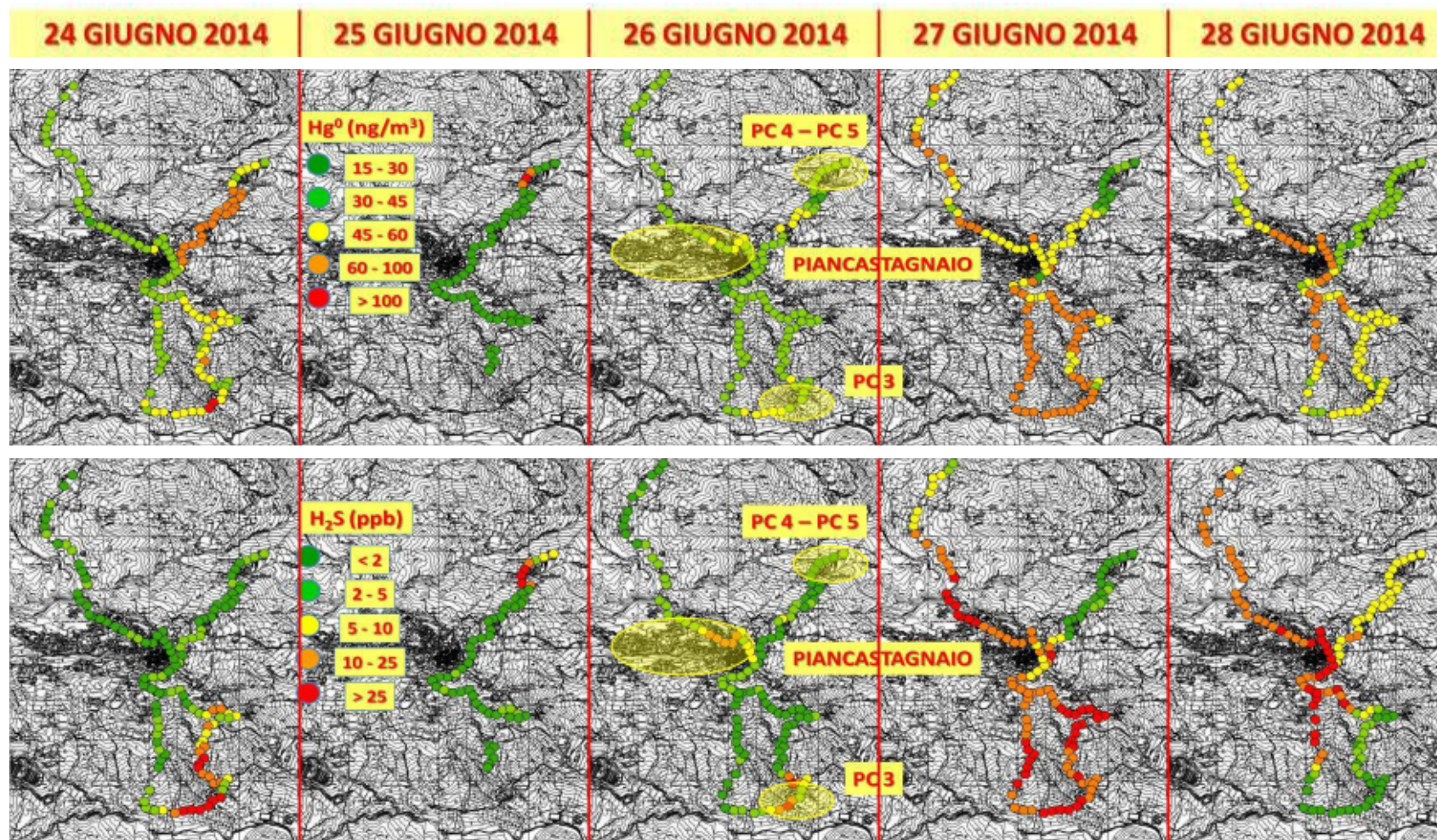


Figura 79a. Ricostruzione su carta dei transetti diurni effettuati nel giugno 2014 presso Piancastagnaio (Mt. Amiata), riportante le concentrazioni registrate di Hg^0 e H_2S , divise per semplicità in 5 classi. È indicata anche la localizzazione del paese e delle centrali geotermoelettriche (PC3, PC4 e PC5).

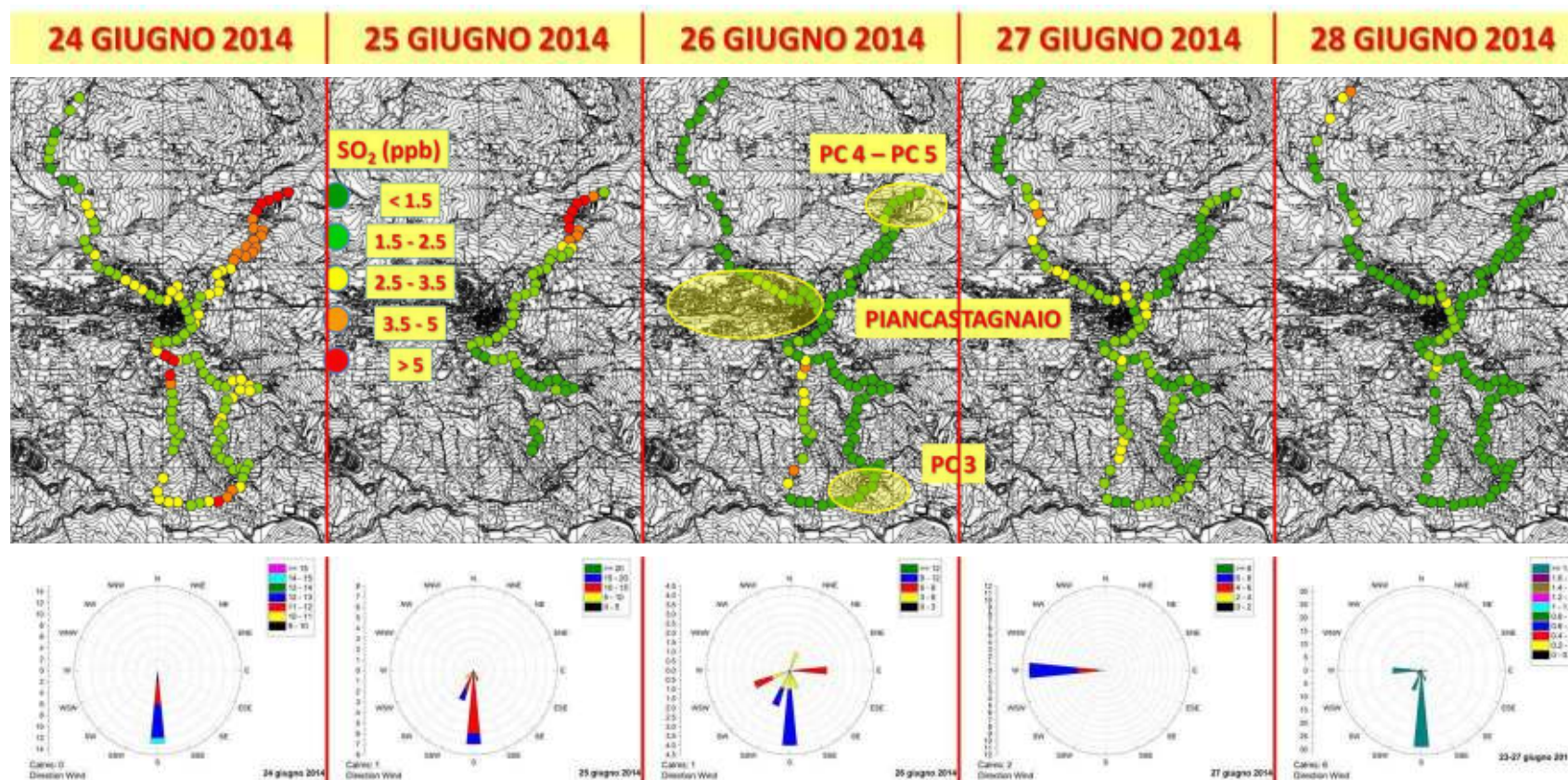


Figura 79b. Ricostruzione su carta dei transetti diurni effettuati nel giugno 2014 presso Piancastagnaio (Mt. Amiata), riportante le concentrazioni registrate di SO₂, divise per semplicità in 5 classi. È indicata anche la direzione di provenienza prevalente dei venti per ciascun giorno. In assenza di dati meteo per il giorno 28 giugno, la corrispondente rosa è stata sostituita con quella del periodo complessivo di misura degli altri giorni (24-27 giugno 2014).

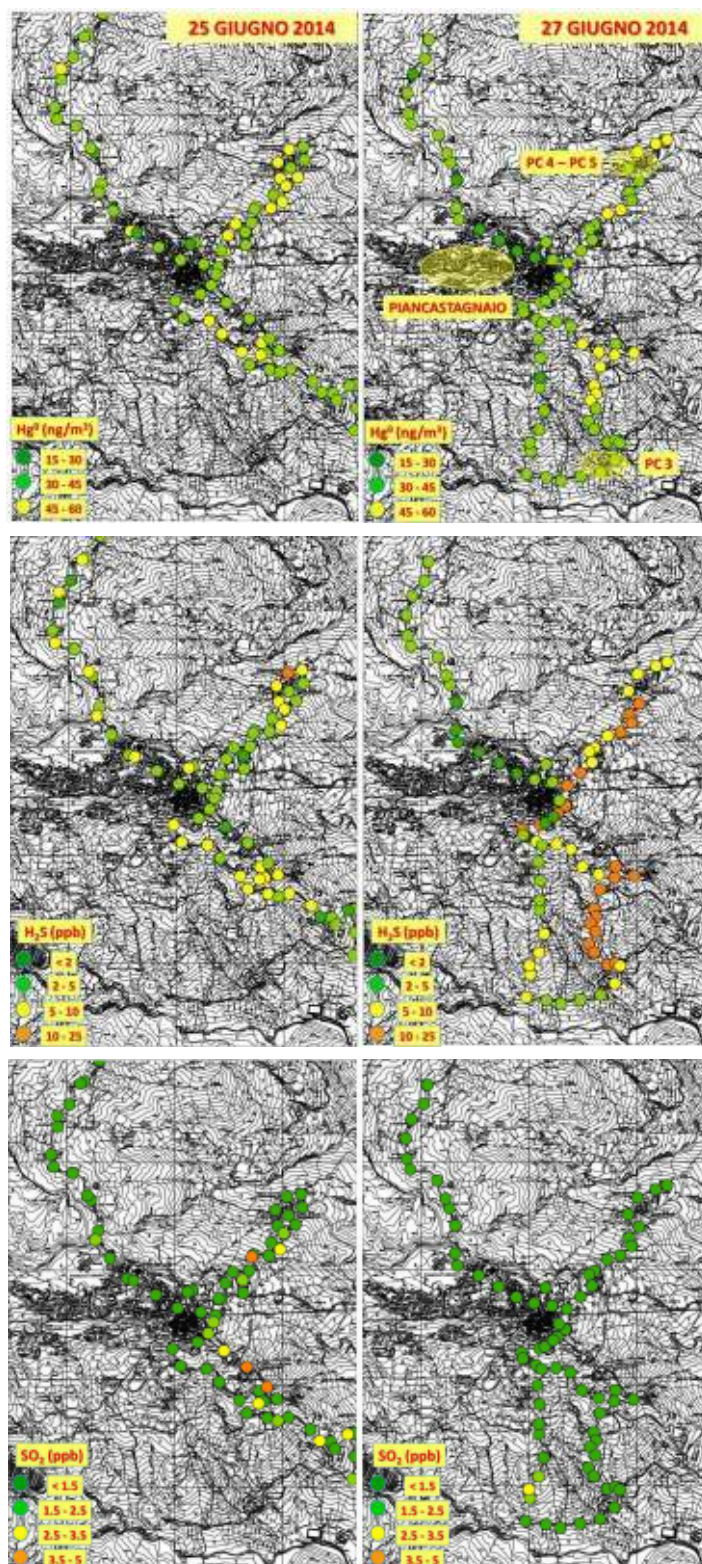


Figura 80. Ricostruzione su carta dei transetti notturni effettuati nel giugno 2014 presso Piancastagnaio (Mt. Amiata), riportante le concentrazioni registrate di Hg^0 , H_2S e SO_2 , divise in classi come i transetti precedenti. È indicata anche la localizzazione del paese e delle centrali (PC3, PC4 e PC5).

Il fenomeno è probabilmente accentuato dallo stazionamento in quota del *plume*, favorito dalle condizioni meteorologiche (umidità, coltre nuvolosa che impedisce ai raggi solari di disperdere il *plume* per riscaldamento) e dall'assenza di movimenti delle masse d'aria.

Le massime concentrazioni emesse di mercurio gassoso (fino a 625 ng/m³) sono compatibili con quelle riportate da Ferrara et al. (1998) (fino a 1,000 ng/m³ a 20-30 metri dal suolo), così come quelle di *background*, che diminuiscono in funzione della distanza dall'emissione. Nel primo caso, le concentrazioni superano abbondantemente i valori limite raccomandati dalle normative locali in termini di ambiente esterno (fino a 300 ng/m³). La stessa considerazione può essere estesa all'H₂S, le cui massime concentrazioni (anche >1,000 ppb) superano il valore guida di 150 µg/m³ (~107 ppb, con un tempo medio di 24 ore) suggerito da WHO (2000). Questi due composti sembrano invece presentare concentrazioni medie inferiori nei transetti notturni, a causa del probabile effetto combinato dell'inattività di alcuni processi produttivi delle centrali e dell'effetto di diluizione dell'aria pulita sulle masse d'aria contaminate. Ciononostante, una anomalia evidente (soprattutto di H₂S) è riscontrabile nel transetto notturno del 27 giugno, rispecchiando il brusco incremento di concentrazioni osservato nel transetto mattutino del medesimo giorno.

Le anomalie di SO₂ osservate sono probabilmente da ricondursi a:

- ridotta efficacia del processo di abbattimento di questo gas da parte del sistema AMIS, riscontrabile nei transetti diurni del 24 e 25 giugno; in questo caso, le concentrazioni registrate di SO₂ sono state anche >10 ppb, comunque superiori al limite suggerito da WHO (2006) sulle 24 ore;
- processi ossidativi di origine fotochimica, che interessano le molecole di H₂S presenti in aria (e.g. Vallero, 2014; cfr. § 3.2): l'effetto che si origina sono degli spot locali a concentrazione più elevata rispetto al background (SO₂ <1.5 ppb), presenti in tutti i transetti sia diurni che notturni ed in modo particolare nei giorni che presentano una più evidente anomalia di H₂S.

7.2.5.2 Punti fissi

I grafici che mettono in correlazione la concentrazione di Hg⁰, H₂S e SO₂ ed il numero di misure sono presentati in Fig. 81 e riportano l'andamento complessivo nel tempo delle

specie gassose misurate presso ciascuno dei 6 punti fissi selezionati all'interno e in prossimità dell'areale in cui sono stati eseguiti i transetti.

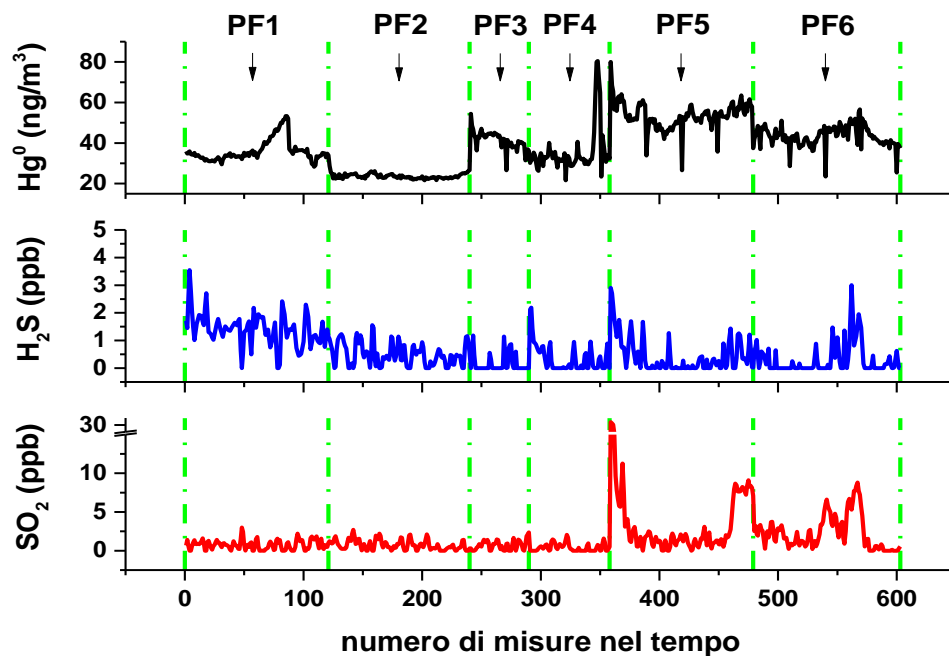


Figura 81. Concentrazioni di Hg^0 , H_2S e SO_2 rispetto al numero di misure nel tempo per i punti fissi selezionati nel giugno 2014 presso Piancastagnaio (Mt. Amiata). Vedi il testo per ulteriori dettagli.

Per meglio comprendere l'evidente variabilità tra un punto e l'altro delle misure nel tempo di tutte e tre le specie, è necessario riferirsi anche alle Fig. 82a-b, nelle quali sono riportate le localizzazioni e le quote dei punti fissi rispetto alle sorgenti di emissione, la durata di ciascuna misura e la corrispondente rosa dei venti, ottenuta registrando i dati meteo contemporaneamente ai dati di concentrazione.

La differenza delle condizioni meteorologiche, ed in particolare le variazioni del vento tra un giorno e l'altro e anche tra la mattina e la sera dello stesso giorno (PF3 vs. PF4 e PF5 vs. PF6) rappresentano, come nel caso dei transetti, il fattore dominante che regola la distribuzione dei contaminanti, che raggiungono il punto fisso di misura a seconda della direzione lungo la quale avviene la dispersione in aria del contaminante rilasciato dalle centrali, della diluizione che subisce il *plume* nel tragitto e della differente volatilità del composto gassoso. Questa risulta anche in una generale non buona corrispondenza tra gli andamenti delle concentrazioni di Hg^0 , H_2S e SO_2 , che appaiono correlate solo per i picchi più elevati (e.g. PF5 e PF6 in Fig. 81).

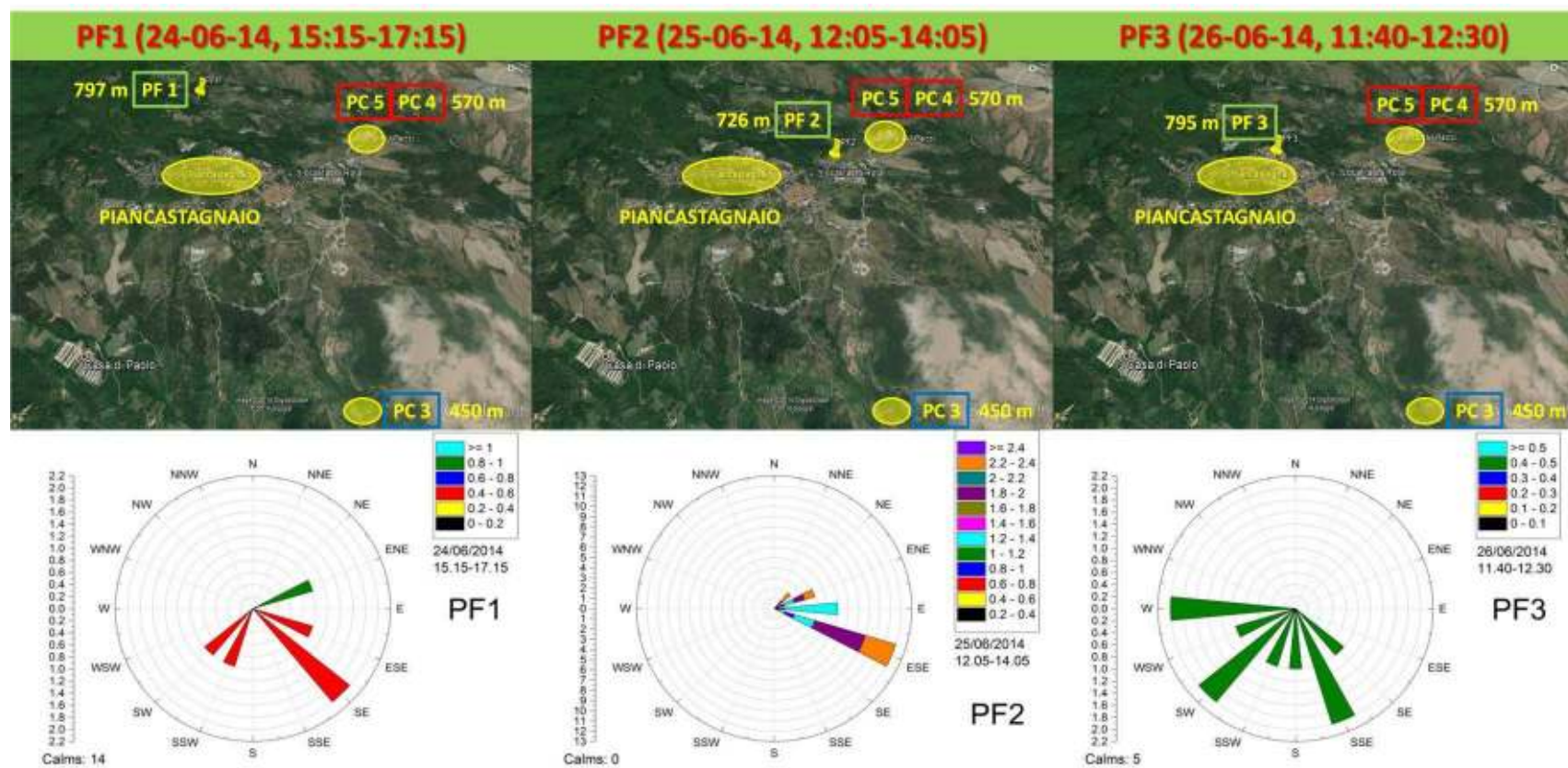


Figura 82a. Localizzazione e quota su carta dei punti fissi PF1, PF2 e PF3, selezionati nel giugno 2014 presso Piancastagnaio (Mt. Amiata). È riportata anche la direzione di provenienza prevalente dei venti per ciascun punto, insieme alla scala di intensità (in m/s) e al tempo totale di misura. È inoltre indicata la localizzazione del paese e delle centrali (PC3, PC4 e PC5), insieme alla quota di queste ultime.

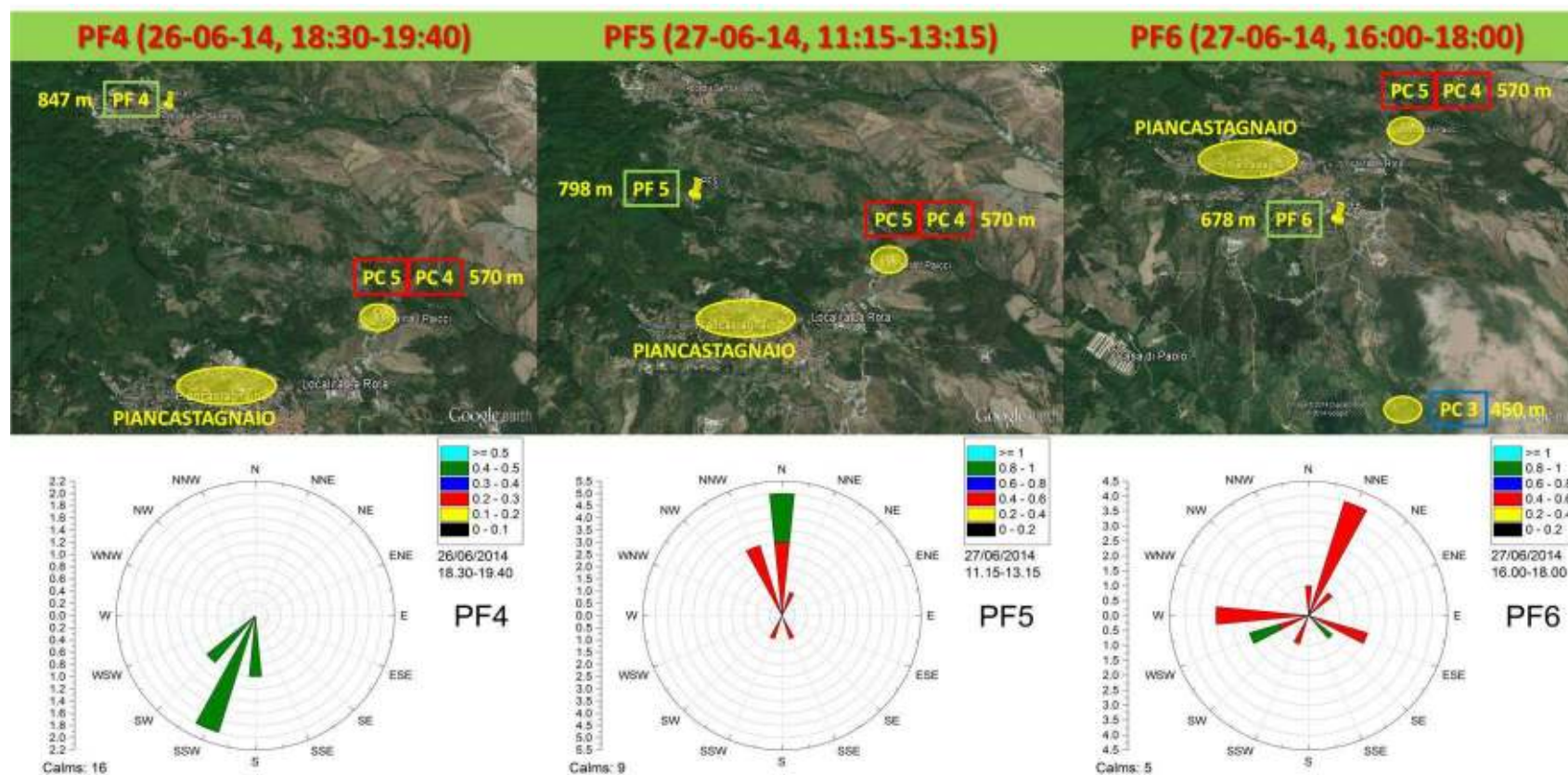


Figura 82b. Localizzazione e quota su carta dei punti fissi PF4, PF5 e PF6, selezionati nel giugno 2014 presso Piancastagnaio (Mt. Amiata). È riportata anche la direzione di provenienza prevalente dei venti per ciascun punto, insieme alla scala di intensità (in m/s) e al tempo totale di misura. È inoltre indicata la localizzazione del paese e delle centrali (PC3, PC4 e PC5), insieme alla quota di queste ultime.

Anche la quota a cui sono posti i punti fissi è un elemento da considerare per comprendere al meglio la distribuzione dei contaminanti. Le centrali geotermoelettriche si trovano infatti ad una altezza s.l.m. inferiore rispetto a quella dei punti fissi e dello stesso paese di Piancastagnaio. Presupponendo dunque un iniziale sviluppo verticale del *plume* emesso dai camini, questo viene successivamente preso in carico dai venti a quote più elevate rispetto alla sorgente e trasportato in senso orizzontale. In questo modo può raggiungere luoghi altimetricamente più elevati ed intercettare i punti fissi od il paese, nella circostanza in cui i venti spirano però in senso favorevole. Un esempio particolarmente evidente è il punto PF6, presso cui si registra una anomalia delle concentrazioni delle tre specie gassose (Fig. 81 e 82b) derivante, con tutta probabilità, direttamente dalle centrali PC4 e PC5, per mezzo del vento con direzione prevalente di provenienza NNE. Inoltre, la topografia della zona, caratterizzata da aree collinari e montuose intervallate da valli, assume una importanza decisiva, basti pensare ai picchi di concentrazione di Hg^0 e H_2S registrati al punto PF4 (Fig. 81 e 82b), posizionato nel centro di Abbadia San Salvatore e quindi ad alcuni chilometri di distanza dalle sorgenti emissive. In questo caso specifico, infatti, la depressione presente al di sotto della strada congiungente Piancastagnaio ad Abbadia costituisce una via preferenziale attraverso cui il *plume* emesso dalle centrali PC4 e PC5 viene incanalato e trasportato, grazie al vento proveniente dai quadranti meridionali.

È necessario puntualizzare che le differenze evidenti che si riscontrano tra i dati meteorologici disponibili relativi ai transetti rispetto a quelli dei punti fissi dipendono essenzialmente dal fatto che i primi sono stati prodotti da una stazione fissa regionale distante alcuni chilometri dall'areale di misura e si riferiscono ad una media oraria giornaliera, mentre i secondi rappresentano le condizioni locali contemporanee alla misura delle concentrazioni, sono mediati sui minuti e si riferiscono ad un lasso di tempo di solo poche ore. Queste differenze non influiscono però in modo considerevole sulla valutazione della distribuzione prevalente dei contaminanti.

La concentrazione di Hg^0 presenta tra un punto e l'altro di misura oscillazioni piuttosto importanti, variando da un *background* $<30 \text{ ng/m}^3$ fino a circa 80 ng/m^3 . La scarsa correlazione con le specie dello zolfo dipende probabilmente dalla sua più elevata volatilità, che risulta, ad esempio, nella coincidenza tra il valore massimo registrato e il punto di misura più distante (PF4; Fig. 81 e 82b). La buona corrispondenza tra i picchi di concentrazione di H_2S e SO_2 , che normalmente presentano un *background* $<1 \text{ ppb}$, indica

una origine comune e deprime quindi a favore dell'azione di processi ossidativi, che trasformano le molecole di H_2S presenti in aria in SO_2 (Vallero, 2014). Il picco di SO_2 (>30 ppb) del punto PF5 (Fig. 81 e 82b) risente probabilmente anche di un abbattimento non del tutto efficace da parte del sistema AMIS delle centrali PC4 e PC5.

7.2.6 Distribuzione di Hg^0 , H_2S e SO_2 presso l'Isola di Vulcano

Come nel caso delle misure eseguite presso Piancastagnaio, quelle relative a Hg^0 , H_2S e SO_2 a Vulcano sono state condotte sia in zone prossimali che distali rispetto al cono vulcanico principale e alle circostanti emissioni naturali, con lo scopo di analizzare lo sviluppo spaziale e la distribuzione del *plume* gassoso emesso dalle varie sorgenti e di distinguerne e caratterizzarne la composizione rispetto alla *baseline* locale. I transetti, eseguiti in automobile, sono stati ripetuti in giorni diversi lungo un percorso pianificato, in modo che la durata complessiva e l'ora mattutina di partenza fossero approssimativamente le stesse. Lungo il tragitto, sono stati selezionati dei punti fissi, in cui è stata eseguita la misura combinata Lumex - Thermo per la determinazione delle concentrazioni dei tre gas.

7.2.6.1 Tracciati

L'andamento complessivo delle specie gassose nel tempo di tutti i transetti eseguiti nel periodo considerato è riportato nei grafici concentrazione - numero di misure di Fig. 83.

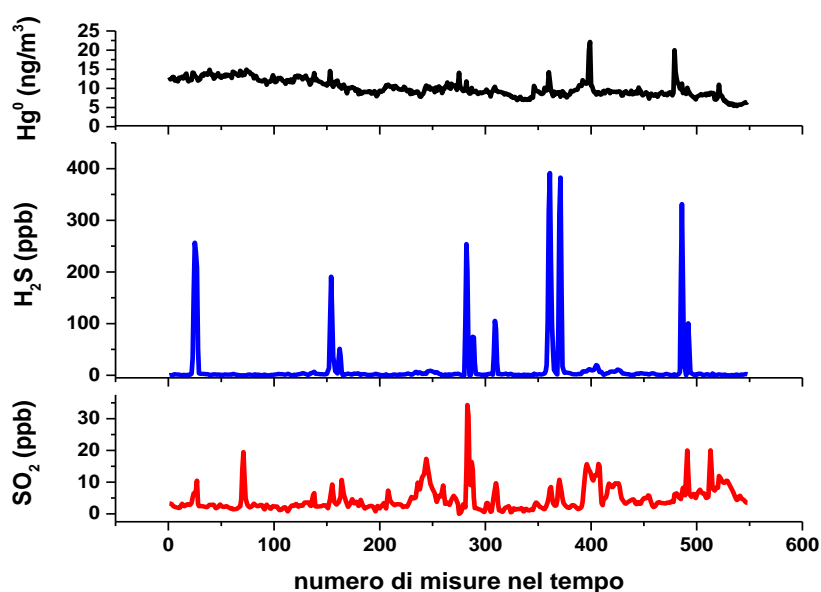


Figura 83. Concentrazioni di Hg^0 , H_2S e SO_2 rispetto al numero di misure nel tempo per i transetti effettuati nel settembre 2014 presso l'Isola di Vulcano. Vedi testo per ulteriori dettagli.

Il mercurio gassoso presenta un andamento che si diversifica in maniera abbastanza evidente da quello delle specie dello zolfo. Si evidenziano solo sporadiche oscillazioni, con valori sempre $<25 \text{ ng/m}^3$, rispetto ad una *baseline* che si attesta in tutta l'area tra 5 e 10 ng/m^3 . Il non apprezzabile rilascio in atmosfera di Hg^0 è forse da imputare a previi processi ossidativi all'interno della fase liquida del sistema idrotermale (e.g. Varekamp and Buseck, 1984). Interagendo con la falda, Hg^0 è infatti parzialmente ossidato a Hg^{2+} . Una parte non trascurabile delle forme ossidate derivanti da questo processo può eventualmente essere adsorbita sulla fase particolata (colloidale) (Bagnato et al., 2009c). La corrispondenza tra i picchi di H_2S e SO_2 indica che il secondo è prodotto da processi ossidativi agenti sul primo, mentre la presenza di alcuni picchi di SO_2 non correlati con altrettanti di H_2S denota un possibile apporto diretto dall'area vulcanica sommitale. Il principale fattore di controllo della distribuzione dei contaminanti nell'aria è, oltre al vento, noto alle Eolie per la sua variabilità anche giornaliera o addirittura oraria, anche la molteplicità delle sorgenti di emissione, costituite da aree fumaroliche (lungo costa o presso la zona sommitale di La Fossa), da zone ad emissione diffusa e da *boiling* e *bubbling* pool, che condizionano la dispersione e la quantità dei contaminanti naturali in atmosfera. Nelle figure successive sono rappresentati, rispettivamente, i grafici delle rose dei venti relative ai transetti (Fig. 84, distinguendo tra mattina e sera) e gli andamenti complessivi dei tracciati, riportanti le concentrazioni registrate di H_2S e SO_2 suddivise, per miglior visualizzazione, in 5 classi (Fig. 85a-b, distinguendo tra mattina e sera). Data la quasi assenza di una significativa variazione delle concentrazioni di Hg^0 , i corrispondenti dati non sono riportati su mappa.

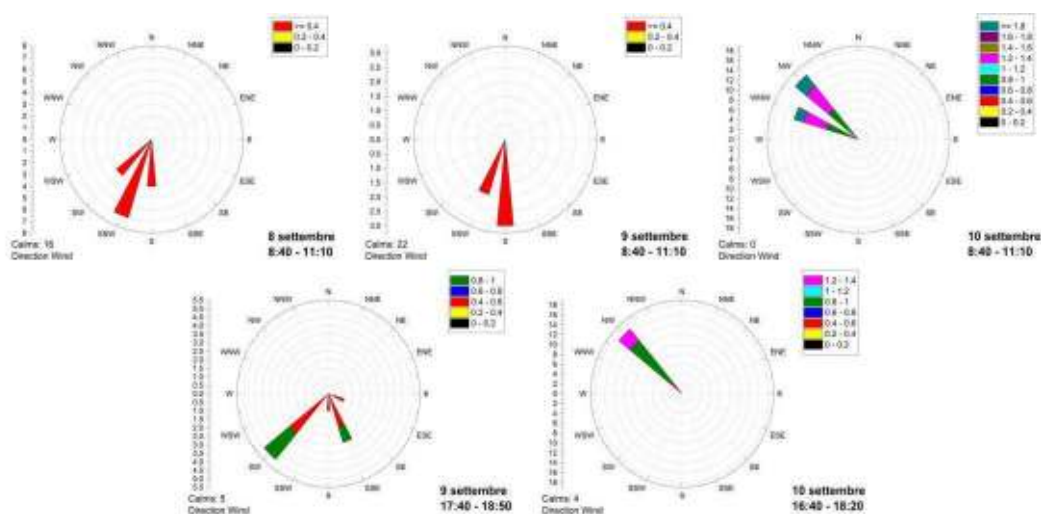


Figura 84. Rose dei venti riportanti la direzione di provenienza prevalente dei venti per ciascun transetto eseguito presso Vulcano, insieme alla scala di intensità (in m/s) e al tempo totale di misura.

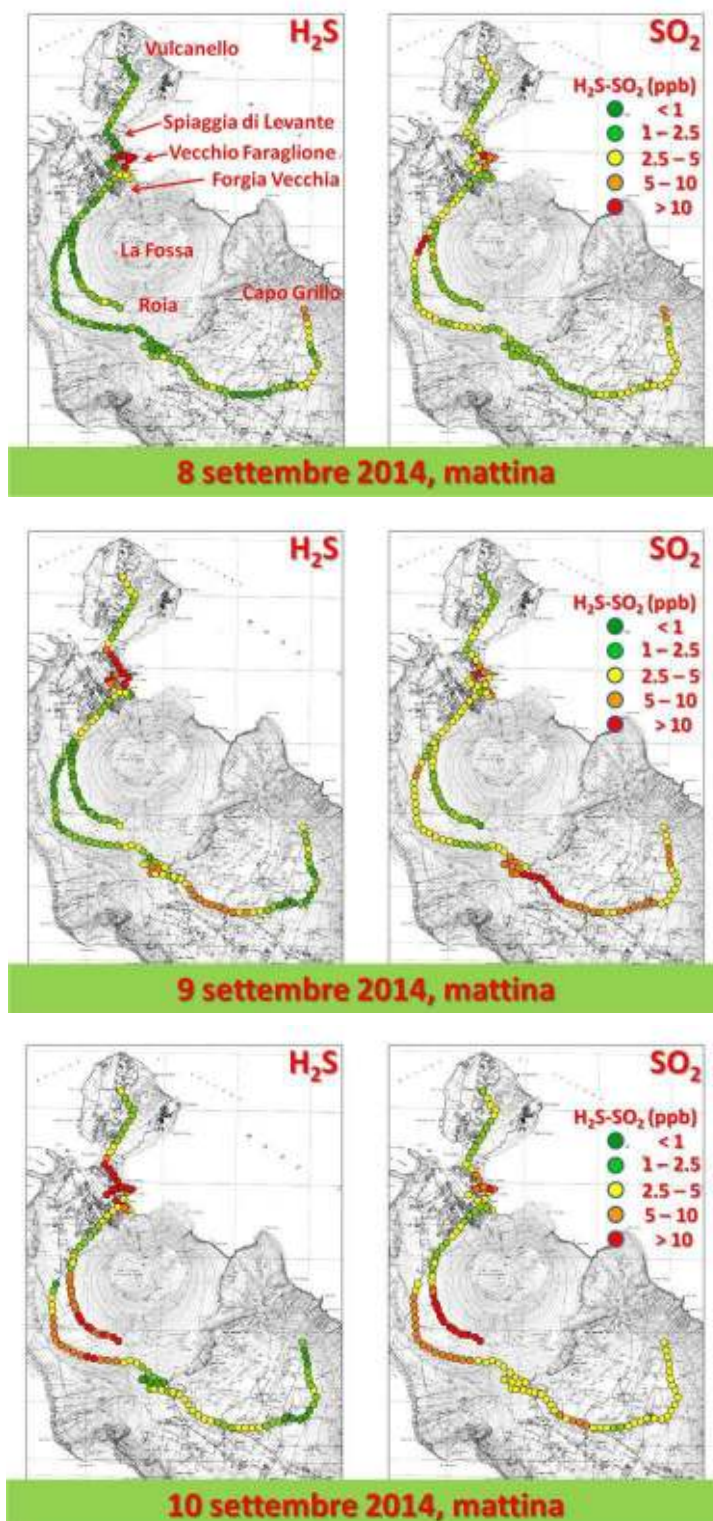


Figura 85a. Ricostruzione su carta dei transetti mattutini effettuati nel settembre 2014 presso l'Isola di Vulcano, riportante le concentrazioni registrate di H_2S e SO_2 , divise in 5 classi. È indicata anche la localizzazione delle principali zone interessate dal percorso.

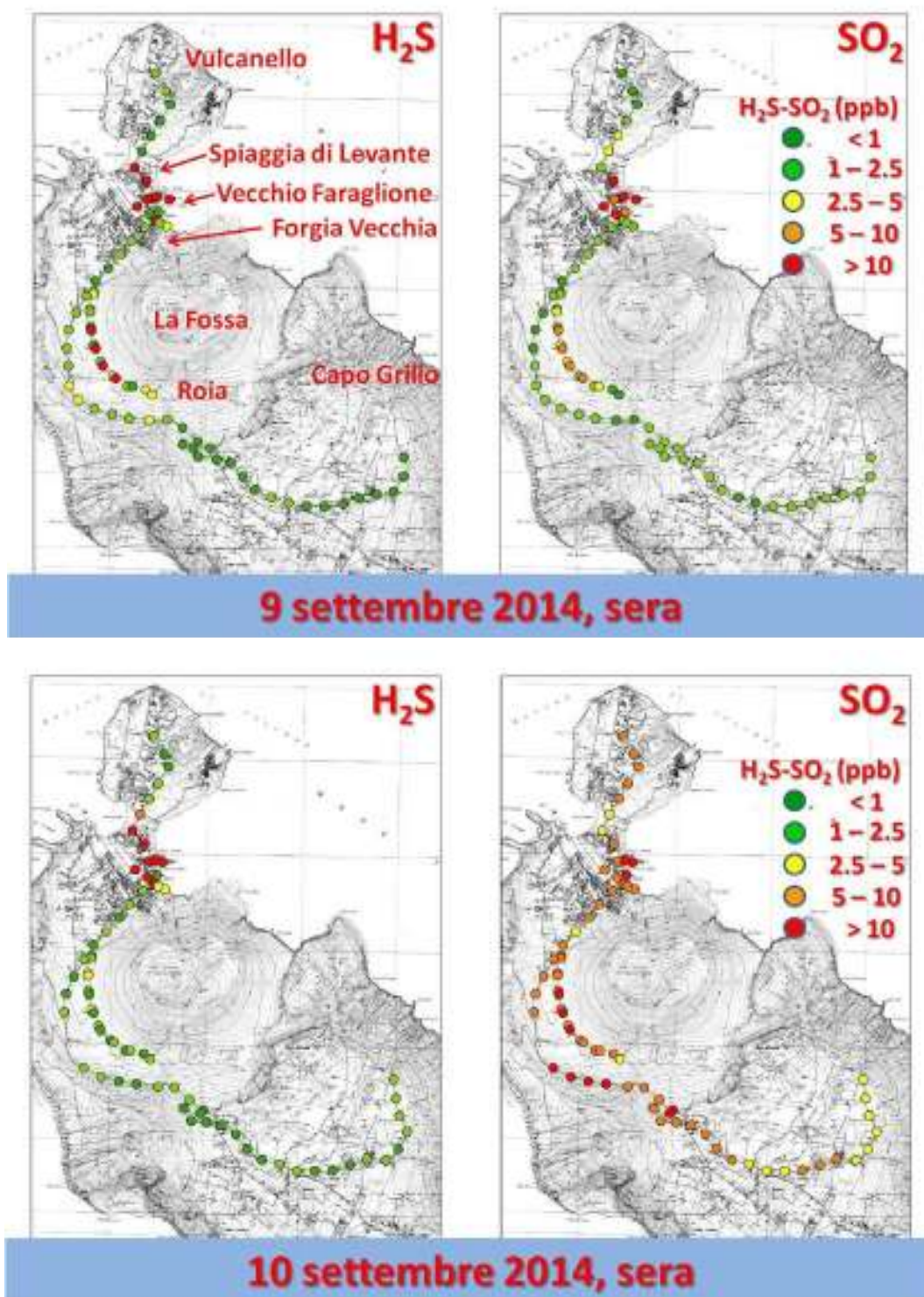


Figura 85b. Ricostruzione su carta dei transetti serali effettuati nel settembre 2014 presso l'Isola di Vulcano, riportante le concentrazioni registrate di H_2S e SO_2 , divise in 5 classi. È indicata anche la localizzazione delle principali zone interessate dal percorso.

In un quadro generale che denota una estrema variabilità giornaliera nella distribuzione degli inquinanti in tutta l'isola, dall'analisi delle mappe risulta evidente come la zona compresa tra la Spiaggia di Levante e il Vecchio Faraglione sia interessata praticamente in tutti i transetti da una evidente anomalia di H_2S , prodotta direttamente dalle fumarole a mare e dalle varie emissioni (compresa la Vasca degli Ippopotami) presenti nell'areale. In questa zona si raggiungono concentrazioni di H_2S anche >300 ppb, quindi superiori al valore guida (~ 107 ppb) con tempo medio di 24 ore suggerito da WHO (2000), come testimoniato dal percepibile persistente e sgradevole odore. Anche Carapezza et al. (2011) individuano la zona di Vulcano Porto prossima alle emissioni e quella della Spiaggia di Levante come potenzialmente pericolose per la salute umana, considerando anche il contemporaneo rilascio in aria di elevate quantità di CO_2 (per un totale di 80 t/giorno). Le corrispondenti concentrazioni di SO_2 (anche >10 ppb) in questa zona sono correlabili a quelle di H_2S , in quanto l'anidride solforosa ha come origine principale l'ossidazione del solfuro di idrogeno (Vallero, 2014). La specularità tra le concentrazioni delle due specie dello zolfo è evidente, oltre che in prossimità della zona a mare, ed in particolare in alcuni transetti (e.g. 9 sera e 10 mattina, Fig. 85a-b), presso le pendici occidentali del cratere di La Fossa. Queste elevati valori misurati, insieme a limitati *spot* a più alta concentrazione sia di H_2S che di SO_2 in zone normalmente caratterizzate da valori di *background* (e.g. Vulcanello), dipendono dalla presa in carico e dal trasporto a distanza del contaminante da parte del vento che, intercettando il *plume* delle emissioni, ne determina lo sviluppo e la distribuzione nel senso della direzione prevalente verso cui soffia. In questo senso, il posizionamento della stazione meteo diventa critico, in quanto una corretta misura della direzione prevalente del vento è cruciale per definire la distribuzione atmosferica.

L'effetto determinante del vento va considerato anche per spiegare le diffuse anomalie di H_2S ma soprattutto di SO_2 che si registrano in zone distali rispetto alle sorgenti inquinanti, quali ad esempio l'area di Vulcano Piano fino a Capo Grillo, e in zone più prossimali, come la Valle della Roia e la parallela strada che collega Vulcano Porto a Piano. Si può ipotizzare in questo caso che i picchi di concentrazione siano prodotti dall'emissione atmosferica del campo fumarolico presente in cima al cono di La Fossa, che presenta infatti nella sua parte centrale rapporti $SO_2/H_2S \sim 3$ (Aiuppa et al., 2005). Questa, trasportata e diluita dal vento con la distanza, giunge ed è misurabile anche ad alcuni km dalla sorgente, in particolare modo salendo a quote comparabili con quelle dell'edificio

vulcanico principale dell'isola. Il vento la distribuisce poi diffusamente su tutta l'isola (come testimonia il transetto serale eseguito il 10 settembre; Fig. 85b). I dati registrati in questa campagna sono quindi utili per dimostrare l'esistenza e determinare la distribuzione in aria di un *plume* emesso direttamente da La Fossa, fino ad adesso misurato esclusivamente tramite tecniche di remote *sensing* quali il sistema DOAS (Vita et al., 2012), in quanto non visibile ad occhio nudo.

7.2.6.2 Punti fissi

I grafici concentrazione - numero di misure di Fig. 86 riportano l'andamento complessivo nel tempo delle specie gassose (Hg^0 , H_2S e SO_2) presso ciascuno dei 9 punti fissi posti in prossimità dell'areale in cui sono stati eseguiti i transetti ed in zone più distali.

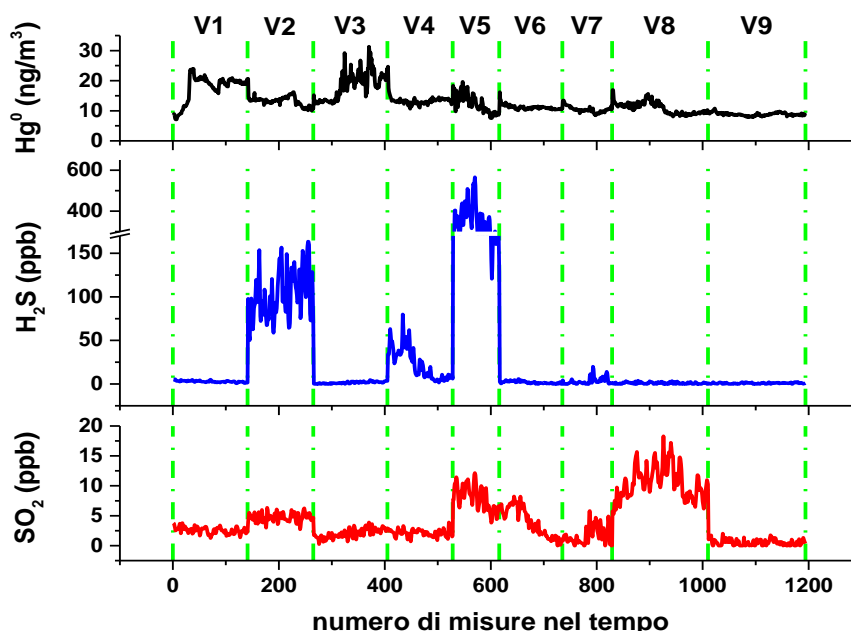


Figura 86. Concentrazioni di Hg^0 , H_2S e SO_2 rispetto al numero di misure nel tempo per i punti fissi selezionati nel settembre 2014 presso l'Isola di Vulcano. Vedi il testo per ulteriori dettagli.

Anche per quanto riguarda i punti fissi, si assiste ad un sostanziale disaccoppiamento tra il mercurio gassoso e le specie dello zolfo. Il GEM è infatti compreso in un intervallo ridotto di concentrazioni, compreso tra una *baseline* $<10 \text{ ng/m}^3$ e punte di tenore $>30 \text{ ng/m}^3$ presso il punto V3, senza presentare particolari differenze tra un punto di misura e l'altro. H_2S e SO_2 , i cui valori minimi misurati sull'isola sono $<5 \text{ ppb}$, sono direttamente correlati in alcuni punti, come V2, V5 e V7, mentre non presentano una relazione diretta in altri punti, in cui si osserva, ad esempio, solo un picco di H_2S (V4) o solo un incremento di SO_2 (V8).

Per indagare la variabilità tra un punto fisso e l'altro delle concentrazioni di Hg^0 , H_2S e SO_2 , è necessario riferirsi alla Fig. 87a-b-c, nella quale sono riportate le localizzazioni dei punti fissi rispetto alle sorgenti di emissione, la durata di ciascuna misura e la corrispondente rosa dei venti, ottenuta registrando i dati meteo contemporaneamente a quelli di concentrazione. Per ciascun punto fisso è inoltre rappresentato l'andamento nel tempo di H_2S e SO_2 , tralasciando quello di Hg^0 , che non presenta variazioni sostanziali. I dati sono espressi (su scala logaritmica) in ng/m^3 , per meglio evidenziare le variazioni reciproche delle due specie, e tenendo come riferimento misurato un valore di concentrazione di aria non contaminata (*background*), corrispondente a circa $100 \text{ ng}/\text{m}^3$.

Dall'analisi di Fig. 87, risultano evidenti quali siano le ubicazioni dei punti fissi più soggette ad un impatto diretto dei composti dello zolfo presenti in aria, anche in dipendenza della direzione prevalente del vento contemporanea alle misure. Il punto V9 (Valle dei Mostri presso Vulcanello) presenta i valori più bassi, in quanto la media dei valori di H_2S e SO_2 si è attestata in tutto il periodo attorno a $1,000 \text{ ng}/\text{m}^3$, anche considerando il vento prevalente da W. I punti V1 (spiaggia sottostante la Forgia Vecchia), V3 (Spiaggia di Levante), V6 (Capo Grillo) e V7 (stazione di polizia lungo la strada Vulcano Porto - Piano) presentano concentrazioni che si assestano al di sotto di $10,000 \text{ ng}/\text{m}^3$, quindi ben al di sotto dei limiti previsti da WHO (2000) come soglia di attenzione per le due specie e come limite odorifero per H_2S . Gli andamenti dei due composti gassosi sono abbastanza conformi l'uno con l'altro. Tuttavia, presso V1 e V3 (in cui si registrano anche i massimi valori di Hg^0) le concentrazioni di SO_2 sono nettamente superiori a quelle di H_2S a causa della prevalenza di processi ossidativi (e.g. Vallero, 2014), che hanno probabilmente interessato masse d'aria precedentemente arricchite in H_2S (aree prossime alle emissioni della Forgia Vecchia, del Vecchio Faraglione e della Spiaggia di Levante). D'altro canto, presso V7 e, soprattutto, V6, la presenza di elevate concentrazioni di SO_2 è probabilmente collegata alle emissioni derivanti dal campo fumarolico di La Fossa, posto ad una quota simile rispetto a Capo Grillo e in stretta vicinanza con la stazione di polizia. Presso V6, in particolare, il valore medio del rapporto Hg^0/SO_2 ($\sim 2.5 \times 10^{-3}$) sembra confermare un processo diluitivo soprattutto a carico di SO_2 , in quanto il medesimo rapporto presenta valori nell'ordine di 10^{-6} presso il cratere di La Fossa (Aiuppa et al., 2007).



Figura 87a. Localizzazione dei punti fissi V1, V2 e V3, selezionati nel settembre 2014 sull'Isola di Vulcano. È riportata anche la direzione di provenienza prevalente dei venti, insieme alla scala di intensità (in m/s) e al tempo totale di misura. È inoltre indicato il *trend* nel tempo di H₂S e SO₂, riferito al *background* locale di aria pulita.

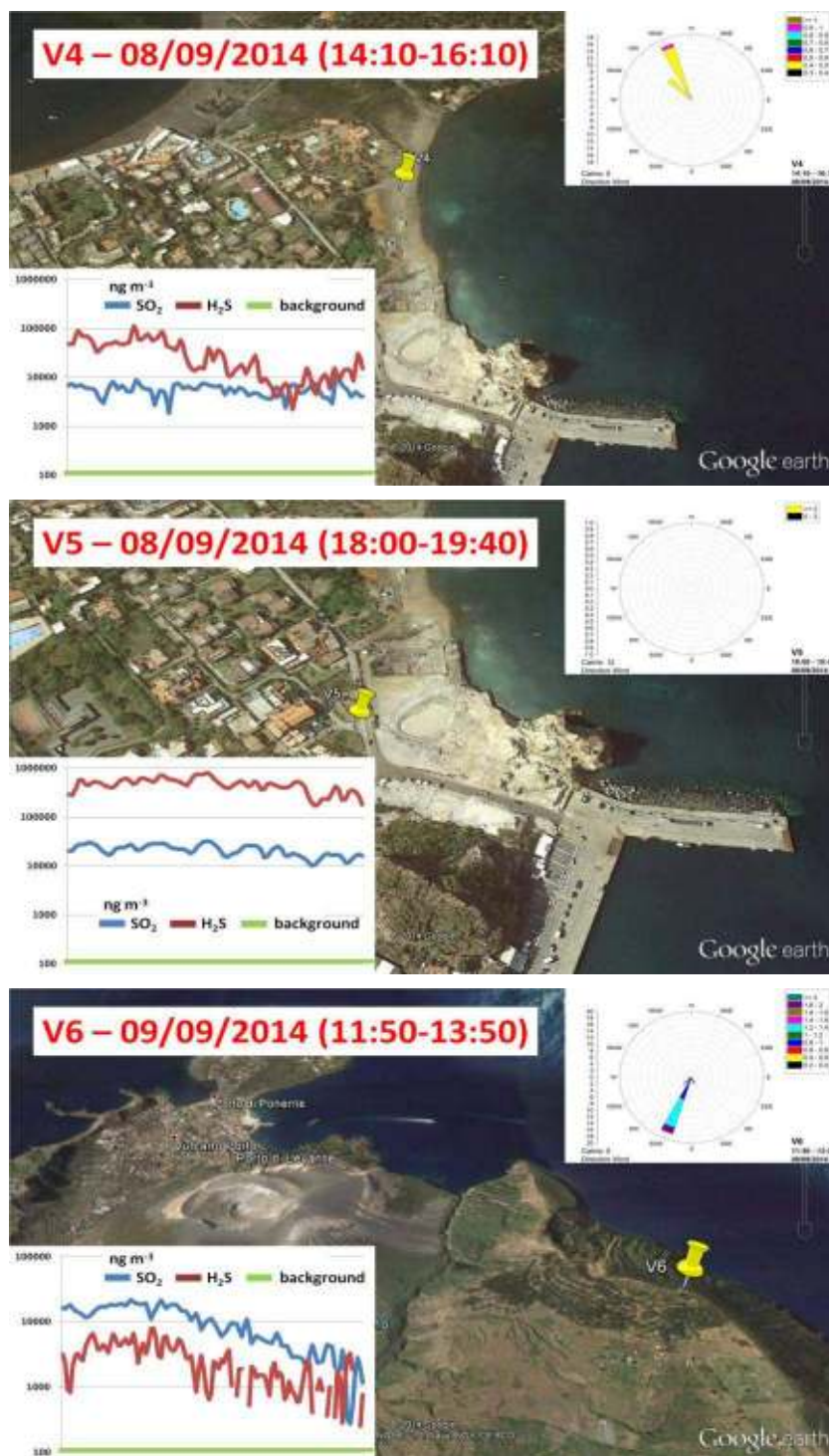


Figura 87b. Localizzazione dei punti fissi V4, V5 e V6, selezionati nel settembre 2014 sull'Isola di Vulcano. È riportata anche la direzione di provenienza prevalente dei venti, insieme alla scala di intensità (in m/s) e al tempo totale di misura. È inoltre indicato il *trend* nel tempo di H₂S e SO₂, riferito al *background* locale di aria pulita.

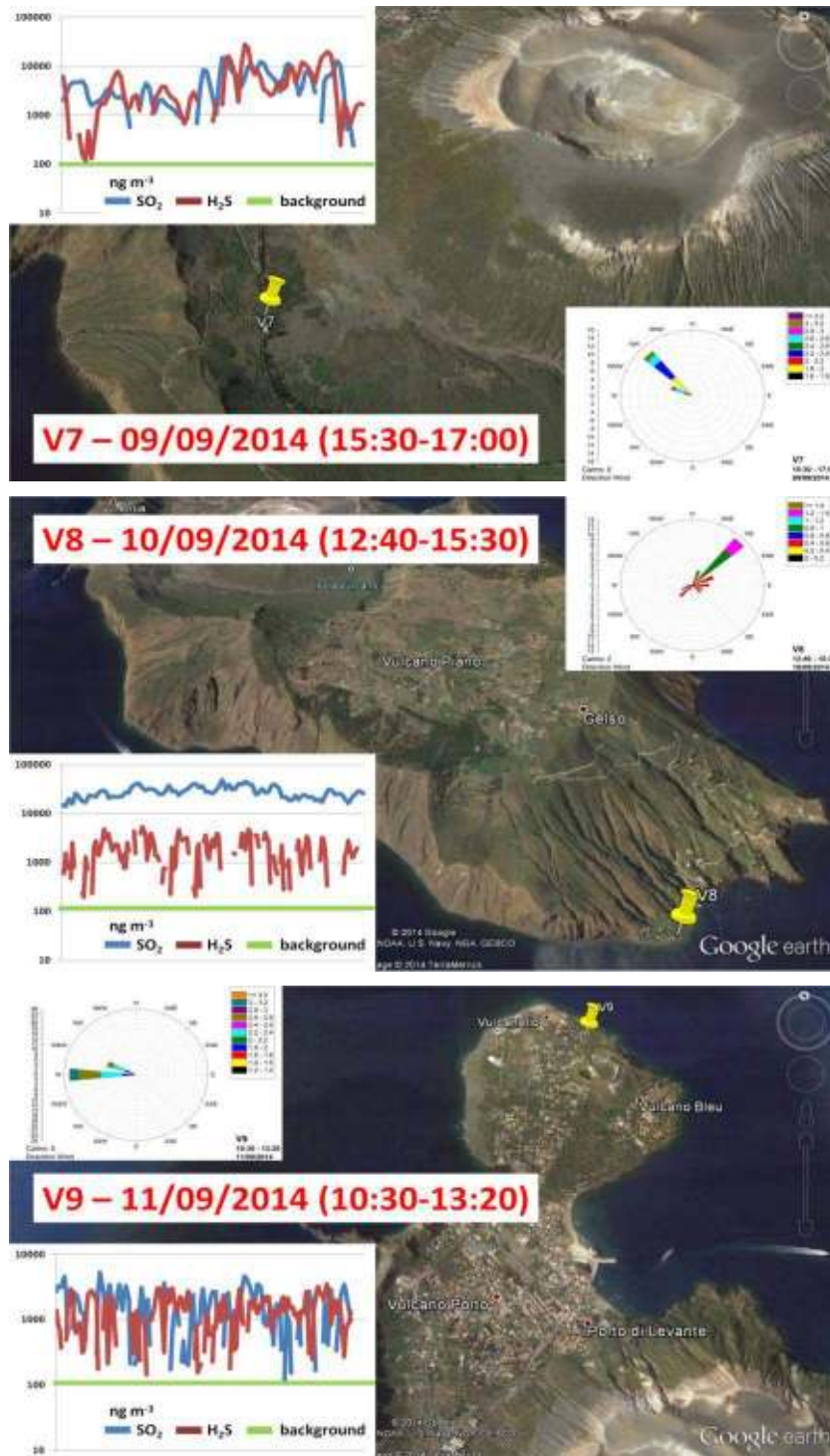


Figura 87c. Localizzazione dei punti fissi V7, V8 e V9, selezionati nel settembre 2014 sull'Isola di Vulcano. È riportata anche la direzione di provenienza prevalente dei venti, insieme alla scala di intensità (in m/s) e al tempo totale di misura. È inoltre indicato il *trend* nel tempo di H₂S e SO₂, riferito al *background* locale di aria pulita.

Queste considerazioni sono valide anche indipendentemente dai dati meteo, in quanto la direzione ed intensità prevalente del vento registrate rappresentano solamente un ridotto lasso di tempo e non tengono quindi conto delle condizioni meteorologiche antecedenti il campionamento.

I punti V2 (presso il molo del porto in prossimità del Vecchio Faraglione), V4 (Spiaggia di Levante) e V5 (presso la Vasca degli Ippopotami) sono invece caratterizzati da una componente gassosa che risente molto delle vicine emissioni fumaroliche e diffuse e che è quindi dominata da H₂S, con SO₂ che è originato per la gran parte da processi ossidativi agenti sulle masse d'aria. Le concentrazioni di H₂S in questi punti arrivano a superare anche abbondantemente i 100,000 ng/m³ (~70 ppb) e quindi il limite consigliato da WHO (2000), costituendo perciò (ed indipendentemente dai venti dominanti) un rischio riguardo ad una esposizione prolungata dei molti turisti che affollano queste zone dell'isola durante l'anno (cfr. Carapezza et al., 2011). Un caso a parte è costituito invece dal punto fisso V8 (Gelso Porto), selezionato come ideale luogo distale a scarsa contaminazione, e che invece ha registrato per tutto il periodo di campionamento concentrazioni di SO₂ superiori a 10,000 ng/m³ (~7 ppb, limite per le 24 ore secondo WHO, 2006): questa anomalia, disaccoppiata dal corrispondente *trend* di H₂S, non è forse da imputare ad un effetto diretto del cratere di La Fossa (il porto è posto alla base dell'altopiano che caratterizza la parte meridionale dell'isola), quanto alla contaminazione prodotta dalle raffinerie e dalle industrie presenti sulla costa siciliana presso Milazzo (distante poche decine di chilometri), il *plume* delle quali può forse lambire, grazie al vento favorevole, l'Isola di Vulcano.

7.3 MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI H₂S TRAMITE RADIELLO

I dati relativi ai campionatori passivi (Radiello) per H₂S possono risultare di estrema utilità se paragonati alle misure continue ed in tempo reale, perché possono fornire ulteriori informazioni sulla distribuzione spaziale di acido solfidrico nei vari areali di studio entro i quali è avvenuta l'esposizione delle cartucce assorbenti (e.g. D'Alessandro et al., 2013). In questo senso, è stato eseguito un test mirato a Vulcano nel settembre 2014, che ha permesso di misurare le concentrazioni di H₂S abbinando, in selezionati punti, il sistema di misura in continuo (strumentazione Thermo) con il passivo Radiello (cfr. Tab. 13 e 14). La misura con le due metodologie è stata contemporanea in ciascun punto, presso cui è stata anche posizionata la stazione meteo, al fine di registrare i dati relativi al vento ed alla

temperatura, quest'ultima fondamentale per il calcolo della concentrazione di H_2S secondo il procedimento descritto in Fondazione Maugeri (2007) per le cartucce assorbenti.

Nel grafico di Fig. 88 è rappresentato il confronto tra la concentrazione media di H_2S misurata con il Thermo e la concentrazione riferita ai Radiello e calcolata tramite l'equazione (7) (cfr. § 5.2.3) per i 9 punti fissi selezionati a Vulcano.

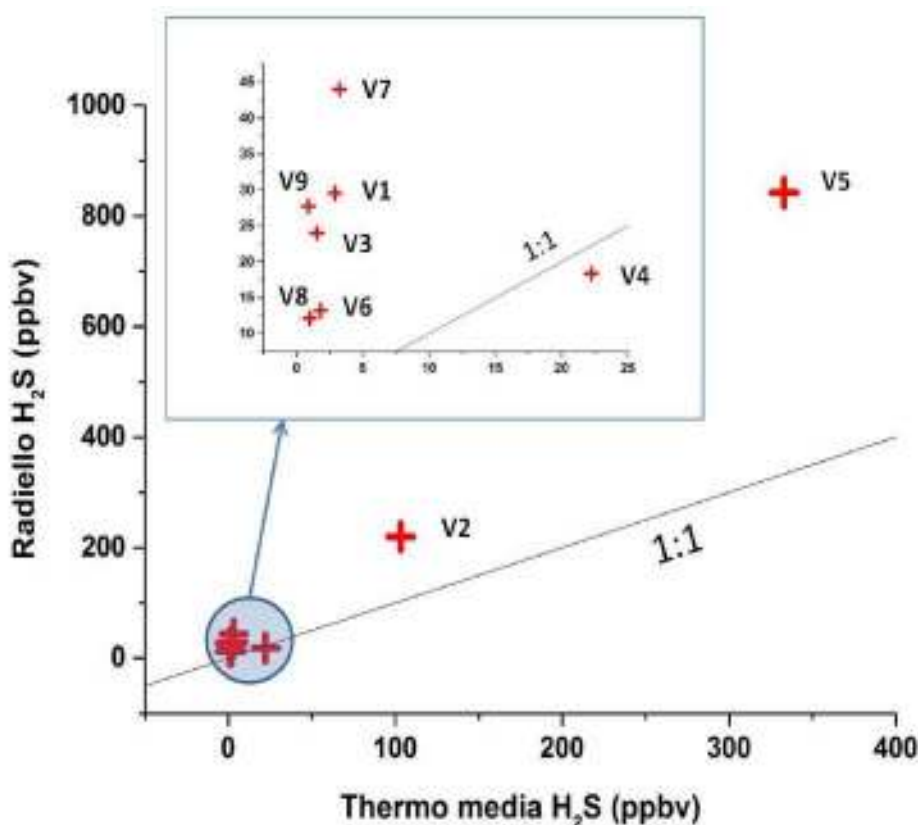


Figura 88. Confronto tra le concentrazioni di H_2S (ppbv) misurate tramite Thermo (ascisse) e Radiello (ordinate) per i 9 punti fissi selezionati a Vulcano nel settembre 2014. La retta rappresenta il rapporto 1:1 tra le concentrazioni.

Risulta subito evidente la discrepanza tra i valori di H_2S ottenuti con i due distinti metodi, in quanto i punti rappresentati sul grafico si discostano tutti dalla retta che rappresenta il rapporto 1:1 tra le concentrazioni, ovvero la condizione ideale in cui le distinte misure coincidono nel risultato. La differenza appare accentuata per i valori più elevati, ma risulta molto evidente anche focalizzandosi sul riquadro che rappresenta le concentrazioni più basse (Fig. 88). Se si considera anche l'errore percentuale, ottenuto dividendo la differenza tra il valore Radiello e quello Thermo per il valore Thermo ed infine moltiplicando per 100

(%), e lo si paragona con i dati prodotti dal Thermo, si ha un quadro più chiaro della discrepanza intercorrente tra le due metodologie, che appare più accentuata a basse concentrazioni di H_2S , che sono fra l'altro di estremo interesse per quanto riguarda le applicazioni ambientali e la valutazione della qualità dell'aria (Fig. 89).

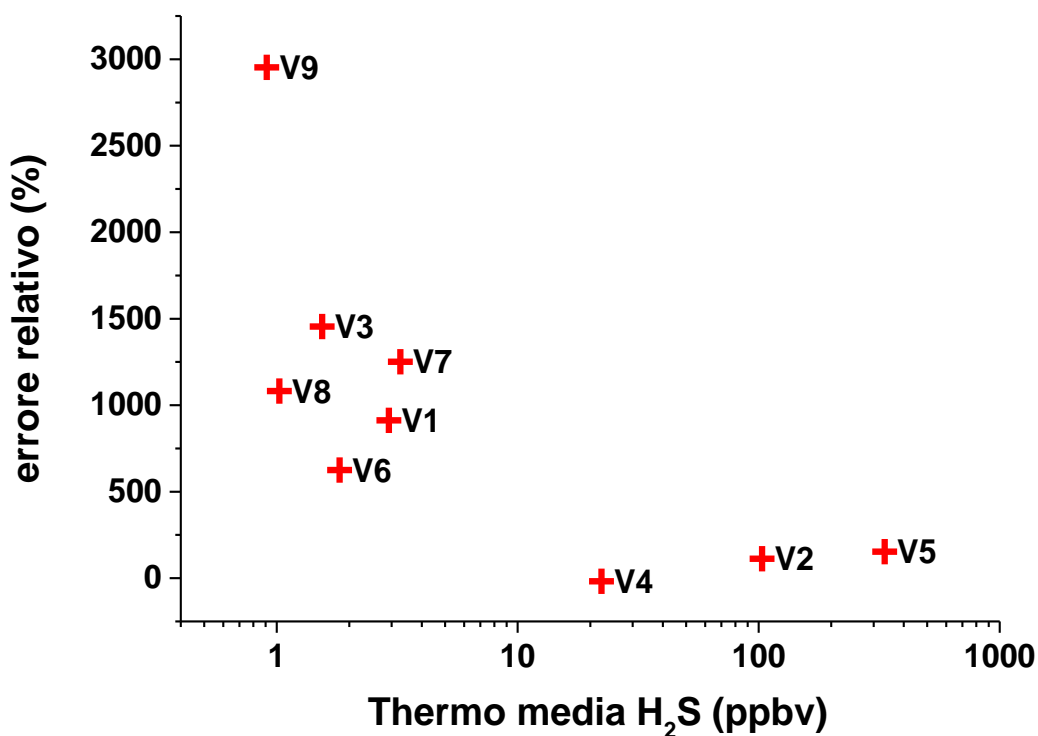


Figura 89. Confronto tra le concentrazioni medie di H_2S (ppbv) misurate tramite Thermo (ascisse) e l'errore relativo in % (ordinate) per i 9 punti fissi selezionati a Vulcano nel settembre 2014. Vedi il testo per ulteriori dettagli.

Alla luce del confronto eseguito, si possono dunque trarre le seguenti considerazioni:

- Le due metodologie utilizzate (Thermo e Radiello) non producono risultati comparabili, in quanto è elevata la differenza, rispettivamente, tra i valori misurati con le misure continue e i valori calcolati per le cartucce assorbenti (Fondazione Maugeri, 2007). Questa diversità è esaltata dalla stima dell'errore relativo tra i valori di concentrazione prodotti secondo le due metodiche, che risulta nella maggior parte dei casi molto elevato.

- La misura tramite Thermo, seppur mediata sull'intero periodo di campionamento, risulta preferibile in quanto eseguita in tempo reale. L'acquisizione dei dati ad alta frequenza consente poi di avere un quadro chiaro dell'andamento delle concentrazioni nel tempo presso ciascun punto fisso. È inoltre possibile paragonare e collegare le variazioni quasi istantanee delle concentrazioni alla variabilità delle condizioni meteo, tramite la registrazione dei dati presso la stazione associata.
- La misura tramite Radiello, essendo relativa ad un accumulo, la cui durata corrisponde all'intero periodo di campionamento, risente probabilmente in modo differente delle variazioni nella distribuzione di H₂S nei pressi del punto fisso, provocate dal variare delle condizioni atmosferiche (e.g. intensità e direzione del vento). Questo può dipendere dal diverso sistema di campionamento, che prevede appunto una diffusione all'interno della cartuccia, senza che vi sia un pompaggio dell'aria esterna come avviene per il Thermo.
- Il calcolo eseguito secondo la procedura di Fondazione Maugeri (2007) può inoltre portare ad una valutazione errata della concentrazione di H₂S, in quanto dipende in modo sostanziale dalla geometria stessa del campionatore, dalla capacità assorbente della cartuccia, dalla temperatura media dell'aria ed infine dalla durata stessa dell'esposizione (cfr. § 5.2.3). In particolare, il considerare un valore medio di temperatura corrispondente all'intero periodo di accumulo non permette di tenere conto delle variazioni repentine alle quali tale parametro è soggetto durante il giorno o al passaggio giorno-notte.

In base a quanto precedentemente riportato e ai risultati ottenuti nel test combinato eseguito presso Vulcano, sono stati riesaminati in modo critico tutti i dati Radiello delle campagne precedenti. Si è pertanto deciso di valutare esclusivamente l'accumulo (in µg) prodotto dai campionatori, riferendolo all'effettivo tempo di esposizione di ciascuno di essi (µg/ora).

7.3.1 Nisyros

I punti fissi all'interno della Caldera di Lakki (Tab. 5; Fig. 39) sono stati posizionati in modo da essere uniformemente distribuiti rispetto alle emissioni fumaroliche e diffuse dell'area. Come evidente in Fig. 90, vi è una netta differenza tra i punti fissi distali (sia interni che esterni ai bordi calderici) e quelli prossimali alle emissioni.

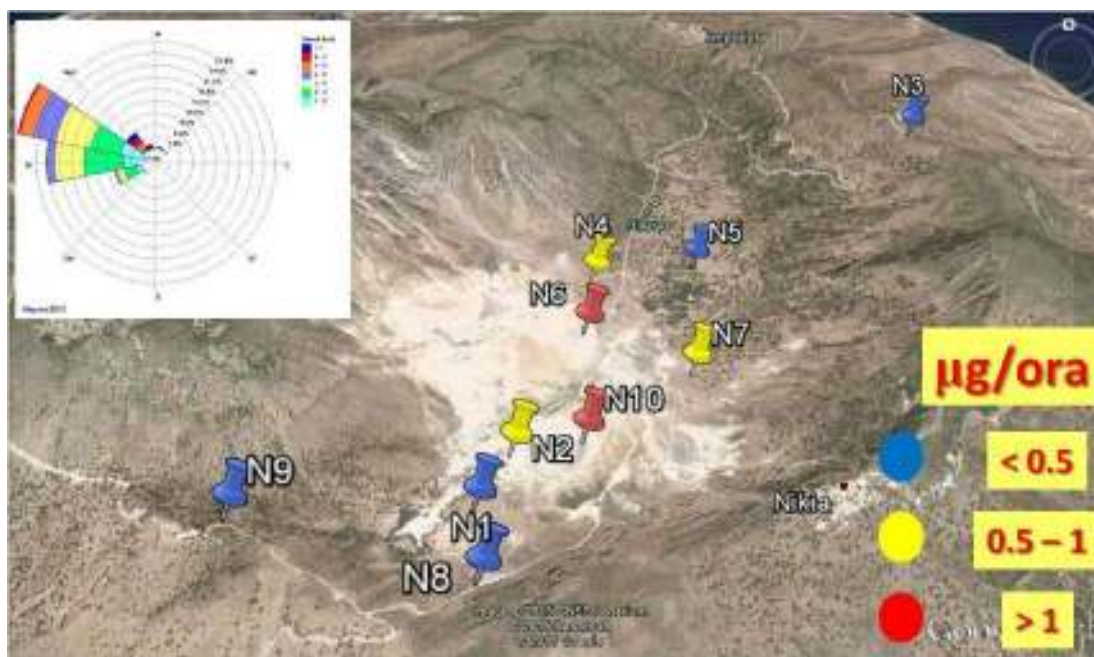


Figura 90. Punti fissi corrispondenti ai campionatori passivi Radiello presso Nisyros, evidenziati con diverso colore in funzione della misura di H_2S in $\mu g/ora$: blu ($<0.5 \mu g/ora$), giallo ($0.5 \div 1 \mu g/ora$), rosso ($>1 \mu g/ora$). È riportata anche la rosa dei venti corrispettiva del periodo di misura.

I punti fissi che risultano più contaminati, con valori di H_2S superiori a $1 \mu g/ora$, corrispondono alle zone di Stefanos (N10) e Lofos (N6), mentre non è disponibile un punto fisso all'interno del cratere di Kaminakia. Nel secondo caso, le concentrazioni cumulate risentono probabilmente dell'effetto dei venti prevalenti (direzione principale di provenienza: NW), che trasportano il *plume* delle emissioni poste presso il domo di Lofos direttamente verso il punto fisso N6. Allontanandosi dai principali centri emissivi, le concentrazioni di H_2S tendono sensibilmente a diminuire, passando da punti che ancora risentono dell'anomalia di H_2S (N2, N4 e N7, $0.5 \div 1 \mu g/ora$) alle zone distali, che registrano i valori minimi (N1, N3, N5, N8 e N9, $<0.5 \mu g/ora$). Questa distribuzione è comunque comparabile con quella evidenziata da D'Alessandro et al. (2013), ottenuta anch'essa tramite misure con campionatori passivi Radiello.

7.3.2 Solfatarata (settembre 2013 e aprile 2014)

Relativamente alla campagna di campionamento eseguita alla Solfatarata di Pozzuoli nel settembre 2013 (Tab. 7; Fig. 41), si riportano in mappa (Fig. 91) i risultati delle analisi dei Radiello posti in selezionati punti fissi uniformemente distribuiti all'interno del cratere. I dati sono evidenziati con una colonna blu a diversa altezza in funzione del valore di H₂S in µg/ora.

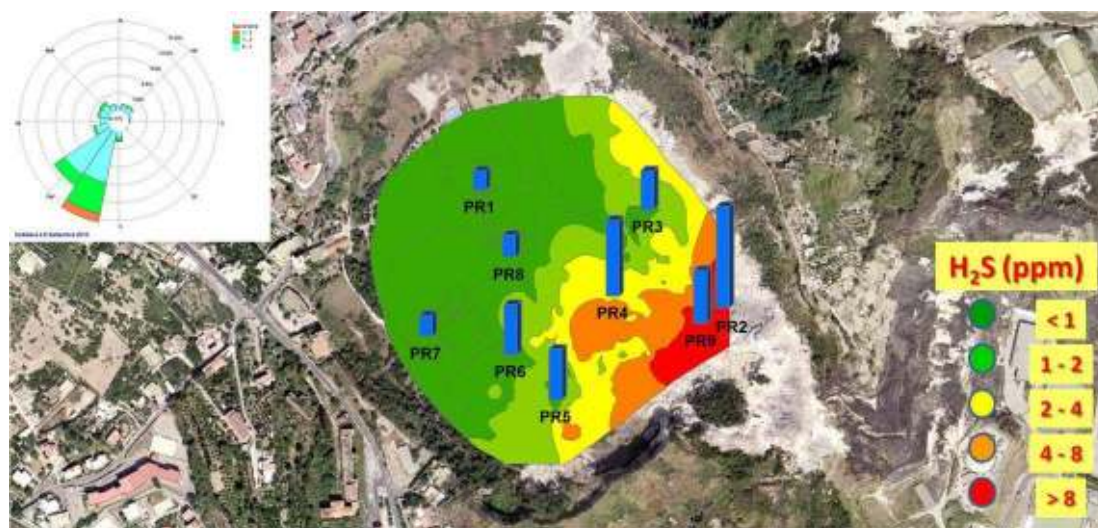


Figura 91. Punti fissi corrispondenti ai campionatori passivi Radiello presso la Solfatarata (settembre 2013), evidenziati con una colonna blu a diversa altezza in funzione del valore di H₂S in µg/ora. Come confronto, è riportata la mappa della distribuzione spaziale di H₂S (in ppm) ottenuta con le misure continue lungo transetti. È riportata anche la rosa dei venti corrispettiva del periodo di misura.

I valori dei Radiello presso i punti PR4 e, soprattutto, PR2 e PR9, posti in prossimità delle fumarole principali o nelle immediate vicinanze, risultano essere quelli più elevati (>2 µg/ora), in modo analogo a quanto evidenziato dai transetti tramite le misure Multi-GAS (mappa di concentrazione in ppm di Fig. 91). Allontanandosi dalla principale sorgente emissiva, si assiste ad una progressiva diminuzione dei valori, che variano da 1 ÷ 2 µg/ora nella zona della Fangaia e delle Stufe (PR3, PR5 e PR6), a <1 µg/ora verso l'area nord-occidentale vegetata (PR1, PR7 e PR8), ove si registrano anche le minori concentrazioni nei transetti. Il vento, proveniente principalmente dal quadrante di SW, condiziona probabilmente l'accumulo in punti non adiacenti alle emissioni principali, quali PR5 e PR6. Nella campagna dell'aprile 2014, il vento risulta ancor più chiaramente il fattore condizionante della distribuzione di H₂S registrata dai Radiello. Come evidenziato in Fig. 92, in cui sono rappresentati i dati dei Radiello presso punti fissi selezionati (Tab. 9; Fig.

43) in ugual modo alla campagna precedente (colonne blu ad altezza proporzionale ai $\mu\text{g}/\text{ora}$), risulta buona la corrispondenza con la sottostante mappa della distribuzione di H_2S (transetti col Thermo).

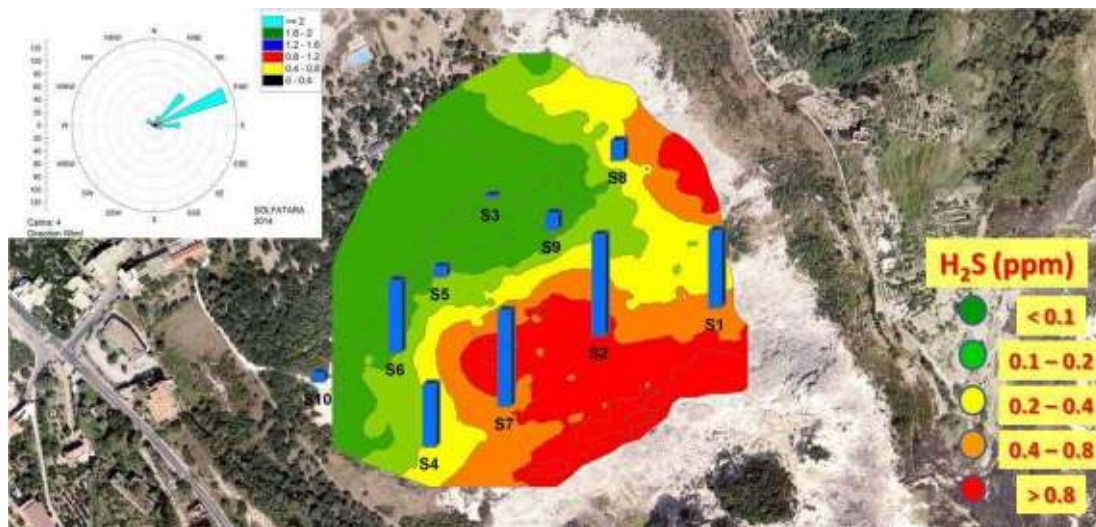


Figura 92. Punti fissi corrispondenti ai campionatori passivi Radiello presso la Solfatara (aprile 2014), evidenziati con una colonna blu a diversa altezza in funzione del valore di H_2S in $\mu\text{g}/\text{ora}$. Come confronto, è riportata la mappa della distribuzione spaziale di H_2S (in ppm) ottenuta con le misure continue lungo transetti. È riportata anche la rosa dei venti corrispettiva del periodo di misura.

Nel dettaglio, la distribuzione dell'anomalia prodotta dalla zona ad alta emissione posta nel lato sud-orientale del cratere si riflette in un più elevato tasso di accumulo dei Radiello posti in adiacenza (S2 e S7, 0.78 e 0.74 $\mu\text{g}/\text{ora}$, rispettivamente), in dipendenza soprattutto della direzione di provenienza del vento, che durante la misura è spirato principalmente da ENE. L'effetto di questa dispersione è evidenziato anche da Radiello posti in posizione più distale (S6 e S4 con, rispettivamente, 0.56 e 0.48 $\mu\text{g}/\text{ora}$). La diminuzione delle concentrazioni di H_2S misurate tramite Thermo rispetto al settembre 2013 (cfr. § 7.2.4) si riflette in una analoga diminuzione dei valori riferiti all'accumulo dei Radiello, a conferma di una differente distribuzione in atmosfera dei contaminanti e di una maggiore effetto diluitivo del vento sulle emissioni principali. Spostandosi verso la zona a più bassa emissione e a più elevata copertura vegetata, si assiste ad una diminuzione sia dei valori Thermo che di quelli Radiello (<math>< 0.15</math> $\mu\text{g}/\text{ora}$ presso S3, S5, S9 e S10).

7.3.3 Vulcano

I risultati dei punti fissi presso l'Isola di Vulcano nel settembre 2014 (Tab. 14; Fig. 48) sono riportati in Fig. 93.

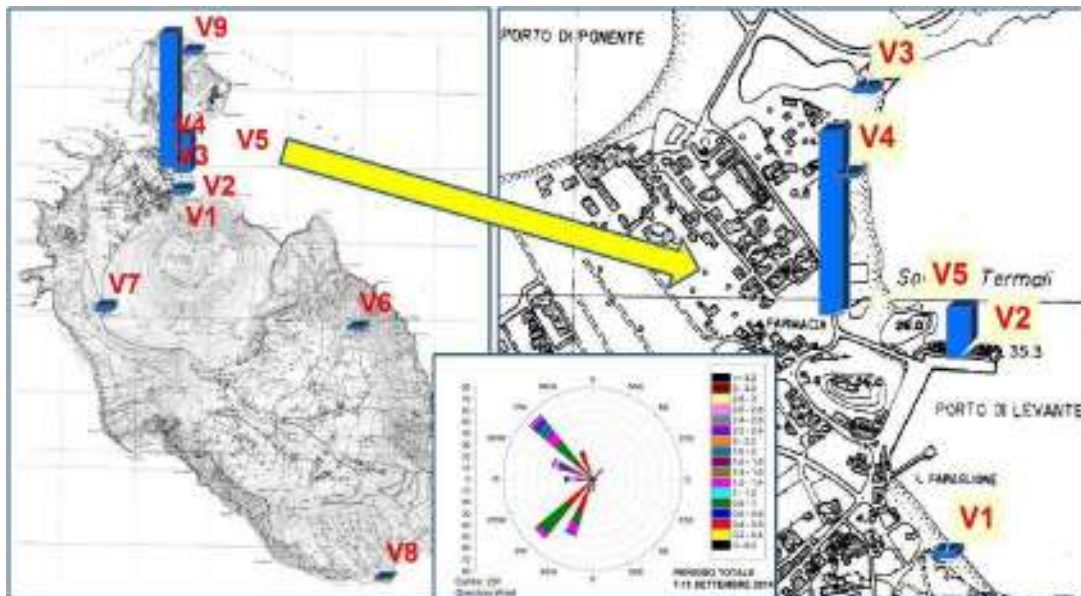


Figura 93. Punti fissi corrispondenti ai campionatori passivi Radiello presso Vulcano (settembre 2014), evidenziati con una colonna blu a diversa altezza in funzione del valore di H_2S in $\mu g/ora$. È riportata anche la rosa dei venti corrispettiva del periodo di misura.

Indipendentemente dalla direzione di provenienza (NW e SW) e dalla intensità del vento durante il periodo di riferimento (7-11 settembre 2014), la zona posta tra il Porto di Levante e quello di Ponente risulta la più contaminata. In particolare, l'area a più alta concentrazione di H_2S risulta quella compresa tra il Vecchio Faraglione (V2, $1.4 \mu g/ora$) e la Vasca degli Ippopotami (V5, $4.9 \mu g/ora$), dove infatti si concentrano molte fonti emissive. V1 e V7 ($0.2 \mu g/ora$) con buona probabilità risentono, rispettivamente, dell'emissione di gas presso la Forgia Vecchia e dell'apporto diretto del *plume* di La Fossa. Gli altri punti presentano invece valori $<0.2 \mu g/ora$, essendo localizzati in posizioni distali rispetto alle principali sorgenti di emissione (V6, V8, V9) o non avendo intercettato durante il periodo di esposizione le fonti inquinanti nelle vicinanze (V3 e V4 presso la Spiaggia di Levante).

7.4 MISURA DEL VALORE MASSIMO DI Hg^0 DAL SUOLO

7.4.1 Misure presso l'Isola di Vulcano

Le massime concentrazioni di Hg^0 (in ng/m^3), risultanti dalle prove eseguite in zone prossimali e distali alle principali sorgenti di emissione extra-crateriche dell'Isola di Vulcano nel giugno 2012, sono riportate in Fig. 94, divisa in 4 immagini che rappresentano le zone principali in cui sono state effettuate le misure. I valori, classificati in legenda in 5 classi al fine di una miglior visualizzazione, corrispondono in realtà alla differenza tra la misura effettuata e la *baseline*, che è $<2 ng/m^3$ per la gran parte dei punti di campionamento (1° classe, rappresentante 47 punti su un totale di 64; cfr. Tab. 15).

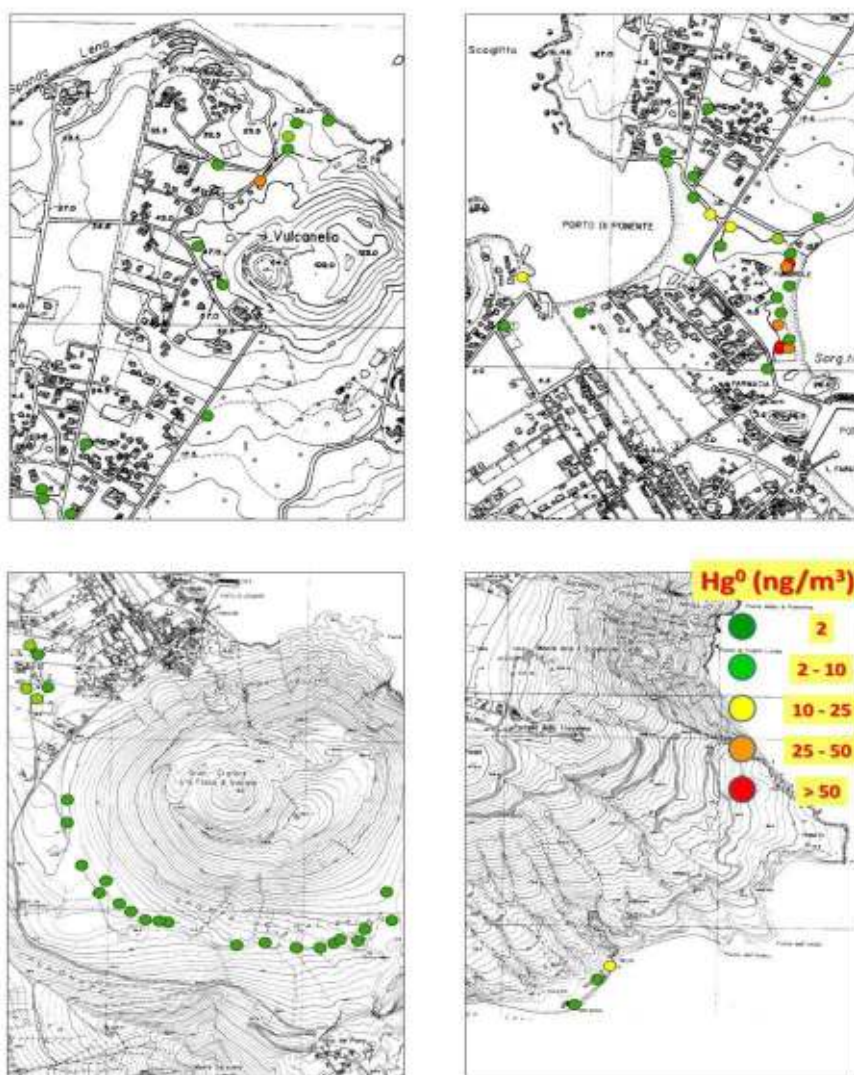


Figura 94. Mappa dei massimi valori di Hg^0 , rappresentati come differenza tra la misura effettuata e la *baseline*, presso le 4 zone interessate dal campionamento sull'Isola di Vulcano nel giugno 2012. Vedi il testo per ulteriori dettagli.

Come atteso, i massimi valori registrati dal Lumex in questa campagna ($>50 \text{ ng/m}^3$) sono localizzati nell'area compresa tra il Vecchio Faraglione, inclusa la Vasca degli Ippopotami, la Spiaggia di Levante e il Porto di Ponente, cioè in corrispondenza delle principali emissioni (fumaroliche e diffuse) alimentate dal sottostante sistema idrotermale di bassa temperatura (Chiodini et al., 1991; Capaccioni et al., 2001). Questo areale risulta l'unico in cui vi sia una chiara evidenza di un effettivo rilascio di Hg^0 dal suolo. La Valle della Roia e la zona presso i campi sportivi del paese di Vulcano Porto, note per essere caratterizzate da intenso degassamento diffuso, non registrano in pratica alcun tipo di anomalia, così come la maggior parte dei punti presso Vulcanello. Alcuni particolari punti, nello specifico Vulcanello 4 e Gelso Porto, più che essere soggetti ad una reale emissione di Hg^0 , hanno probabilmente risentito, al momento della misura, di un riscaldamento derivante dalla radiazione solare che, all'interno della camera d'accumulo, posta su di un terreno sabbioso già molto caldo, ha favorito il raggiungimento di temperature $>40 \text{ }^\circ\text{C}$ con una probabile e conseguente mobilizzazione di mercurio già presente nel *top-soil*, condizionandone quindi la misura.

La campagna di misura ha comunque permesso di testare la tecnica, la quale, dati anche i risultati ottenuti, può essere applicata per individuare in tempo reale zone ad alta emissione diffusa di Hg^0 da parte del suolo.

7.4.2 Misure presso il Lotto 6, ex-miniera di Abbadia San Salvatore

La mappa di Fig. 95 è stata generata al fine di poter meglio visualizzare la collocazione spaziale dei punti di misura, posti all'interno dell'areale del Lotto 6 presso la ex-miniera di cinabro di Abbadia San Salvatore, e di ottenere una classificazione di questi in base alla massima concentrazione di Hg^0 registrata in ciascuno di essi accoppiando il Lumex alla camera d'accumulo. In base alle concentrazioni misurate, tutte superiori alla normativa regionale prevista per i luoghi aperti (300 ng/m^3), i valori sono stati divisi in 5 classi: 1) da 2 a $1,000 \text{ ng/m}^3$; 2) da $1,000$ a $5,000 \text{ ng/m}^3$; 3) da $5,000$ a $10,000 \text{ ng/m}^3$; 4) da $10,000$ a $50,000 \text{ ng/m}^3$ e 5) da $50,000$ a $150,000 \text{ ng/m}^3$. L'ultima classe rappresenta una concentrazione estrapolata, poiché corrispondente ai punti di misura in cui si sono raggiunte le condizioni di saturazione dello strumento (Cabassi et al., 2014).

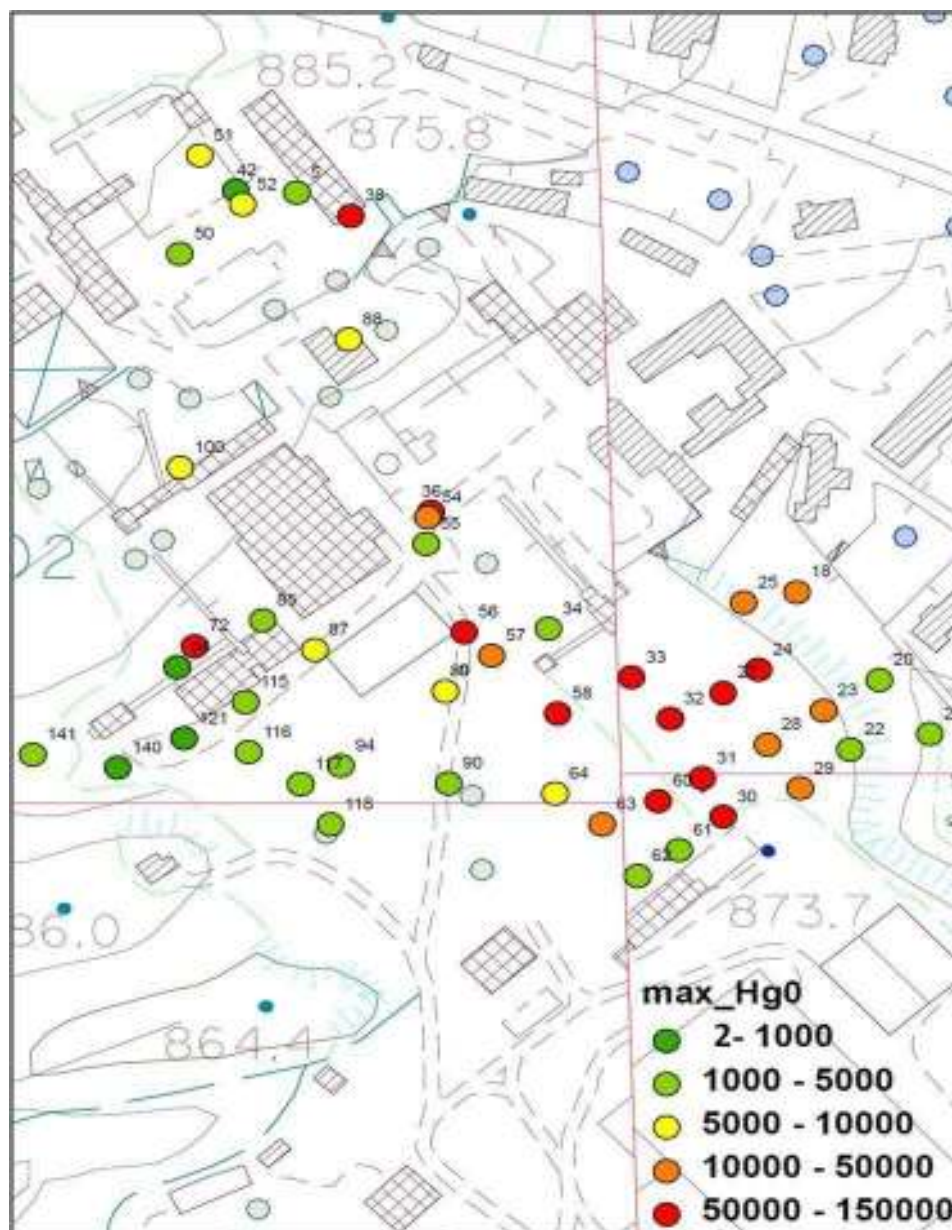


Figura 95. Mappa dei punti di misura, selezionati nel maggio 2013 presso il Lotto 6 della ex-miniera di Abbazia San Salvatore e classificati in base alla massima concentrazione di Hg^0 rilevata (in ng/m^3). Vedi il testo per ulteriori dettagli. Modificata da Cabassi et al. (2014).

L'esame della mappa evidenzia l'ampio intervallo dei valori di concentrazione raggiunti, con variazioni considerevoli anche per punti collocati a pochi metri di distanza l'uno dall'altro e indipendentemente dalla temperatura misurata, testimoniando l'elevata eterogeneità della contaminazione dei suoli all'interno del Lotto 6. Le massime

concentrazioni registrate corrispondono principalmente a zone antistanti ai forni, dove in anni passati siano stati posizionati terreni sia di riporto che relativi a prodotti intermedi della lavorazione del cinabro, quali ad esempio scorie o affini, caratterizzati da assemblaggi mineralogici stabili e, più presumibilmente, metastabili di mercurio. È da sottolineare come nei medesimi terreni siano inoltre state rinvenute delle minute gocce di mercurio liquido (Vaselli et al., 2013, 2015). La notevole variabilità in termini di concentrazioni di Hg^0 dipende in generale dal più o meno elevato grado di contaminazione di tutti i terreni presenti nel Lotto 6, come confermato dai dati di distribuzione della concentrazione di mercurio nei suoli (Fig. 96; Cabassi et al., 2014). Dalla figura risultano infatti concentrazioni comprese fra 300 e >2,000 mg/kg, con valori occasionalmente superiori anche a qualche punto percentuale di Hg , ed è evidente la buona corrispondenza spaziale con le misure di concentrazione massima di Hg^0 eseguite tramite Lumex - camera d'accumulo.

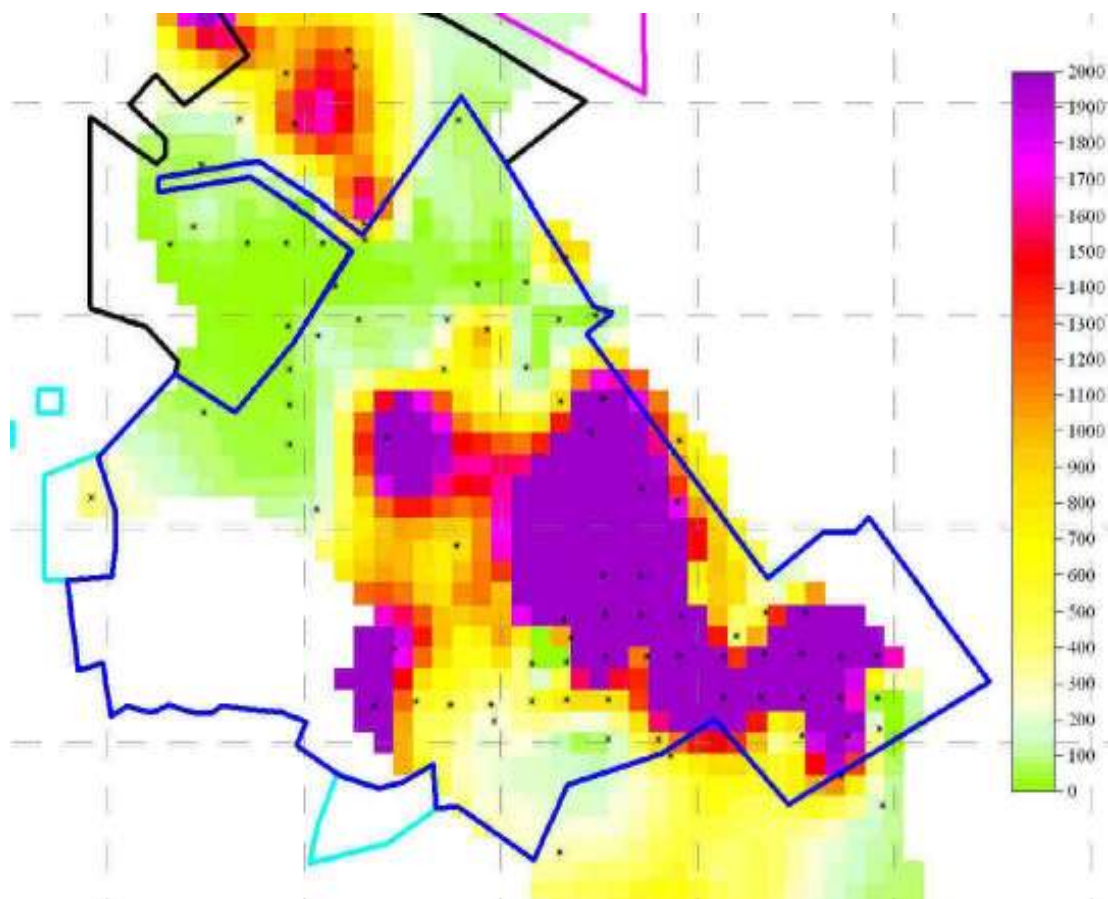


Figura 96. Distribuzione della concentrazione di mercurio (in mg/kg) nei suoli del Lotto 6. Vedi il testo per ulteriori dettagli. Modificata da Cabassi et al. (2014).

È necessario puntualizzare che il rilascio di Hg^0 dal suolo avviene soprattutto per mezzo di processi di volatilizzazione che riducono le fasi (meta)stabili del mercurio (e.g. Rundgren et al., 1992; Schlüter, 2000). I fattori principali che controllano il tasso di emissione di Hg^0 dal suolo sono temperatura, umidità, luce solare, interazioni con la vegetazione, adsorbimento alla superficie del suolo ed attività microbica (e.g. Zhang and Lindberg, 1999; Fritsche et al., 2008b e riferimenti ivi contenuti), a cui si devono aggiungere anche quelli relativi alla produzione di Hg^0 derivante dalla deposizione di Hg atmosferico che, nell'area di studio, seppur non siano state condotte indagini specifiche, è probabilmente non trascurabile.

7.5 MISURE TRAMITE IL CALCOLO DELLE AREE DEI PICCHI

7.5.1 Solfatara di Pozzuoli

I test, propedeutici ad una successiva applicazione relativa alla misura dei flussi tramite camera statica (cfr. § 5.3.3 e 6.4), si sono basati su una iniezione discreta all'interno del Lumex, a cui è seguito il calcolo dei ng di mercurio.

La mappa di Fig. 97 evidenzia la distribuzione dei punti di campionamento (23 fioretti) all'interno del cratere della Solfatara e i risultati delle misure, rappresentati come colonne nere la cui altezza è proporzionale alle concentrazioni di Hg^0 registrate in ciascun punto.

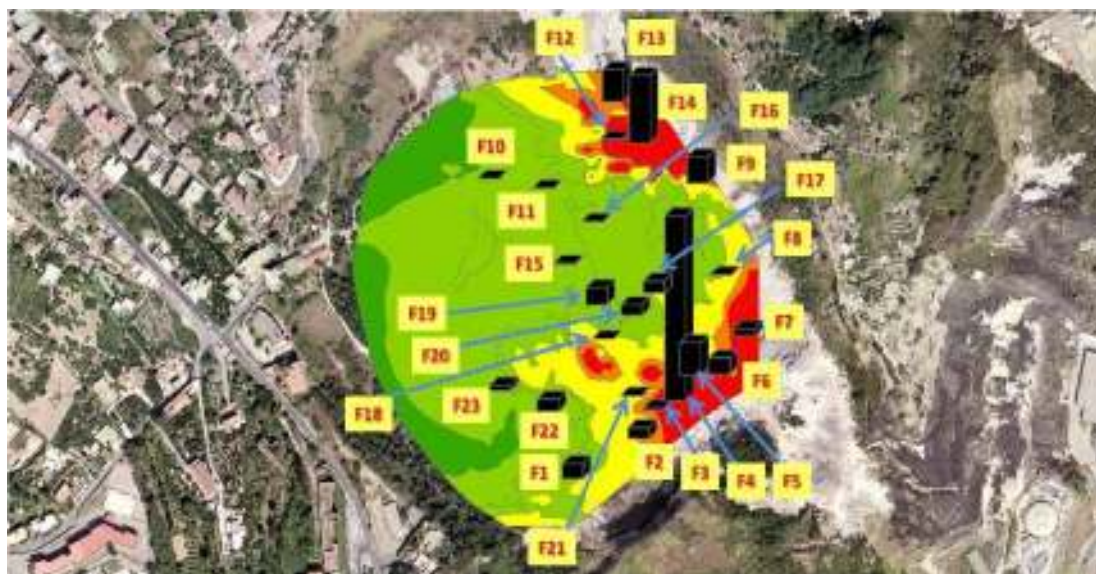


Figura 97. Localizzazione dei fioretti e risultati delle misure eseguite alla Solfatara nel giugno 2013 tramite iniezioni discrete (colonne nere), confrontati con la sottostante mappa della distribuzione areale di Hg^0 . Vedi il testo per ulteriori spiegazioni.

Se si paragona la localizzazione e l'altezza delle suddette colonne alla sottostante mappa della distribuzione areale di Hg^0 , classificato secondo 5 classi di concentrazione (<20, 20-45, 45-60, 60-100, >100 ng/m³; cfr. Fig. 75), si nota una corrispondenza tra le principali zone di emissione fumarolica e la quantità di mercurio calcolata tramite l'area del picco prodotto dall'iniezione discreta con la siringa. I punti con i valori più elevati (e.g. F4) si trovano infatti in corrispondenza della zona altamente fumarolizzata presso il lato sud-orientale del cratere e in prossimità della zona delle Stufe. Di pari passo, i valori più bassi sono corrispondenti a fioretti posti in posizione distale rispetto alle emissioni e verso l'area boscosa (cfr. § 7.2.3). La correlazione non è però sempre rispettata, in quanto, mentre i dati dei fioretti forniscono una stima dell'anomalia di mercurio prodotta tramite diffusione attraverso il suolo, come evidenziato anche per altri composti (Tassi et al., 2015), la distribuzione di Hg^0 ottenuta dall'elaborazione dei transetti è influenzata principalmente dalla quantità di gas immesso in atmosfera dalle principali aree fumaroliche e da come esso si disperde a seconda dei venti prevalenti. È inoltre importante evidenziare che le differenze nella tipologia di suolo intercettato durante l'inserimento dei fioretti condizionano fortemente la diffusione e la fuoriuscita del gas (e.g. Tassi et al., 2015 e riferimenti ivi contenuti). In alcune zone, infatti, la presenza di una sorta di carapace fortemente competente risulta in una emissione praticamente nulla (e.g. F12) o scarsa (e.g. F7), nonostante la stretta vicinanza con le zone fumaroliche.

7.5.2 Grotte Santo Stefano

A differenza delle prove eseguite presso la Solfatara, le misure nella zona di Grotte Santo Stefano sono consistite in una misura diretta all'interno di fioretti inseriti in profondità nel terreno, da cui è stato possibile calcolare le concentrazioni di mercurio nel tempo, espresse in ng/ora, rilasciate in atmosfera da ciascuno di essi, ipotizzando una emissione continua.

Dall'esame della Fig. 98, riportante la localizzazione dei fioretti all'interno della zona a degassamento diffuso e la classificazione delle misure eseguite in 5 categorie (0-50, 50-100, 100-150, 150-200, >200 ng/ora), non risulta una distribuzione omogenea delle emissioni nell'areale. Se da una parte i fioretti nei quali non è stata registrata o è minima la differenza tra la baseline e la concentrazione misurata all'interno del fioretto tendono a trovarsi ai lati dell'area alterata, è inoltre vero che anche il punto di massima anomalia (G8) è in posizione distale. Anche i fioretti con valori intermedi, pur compresi all'interno della

zona ad alta emissione, non sono disposti omogeneamente rispetto ai valori in ng/ora misurati.

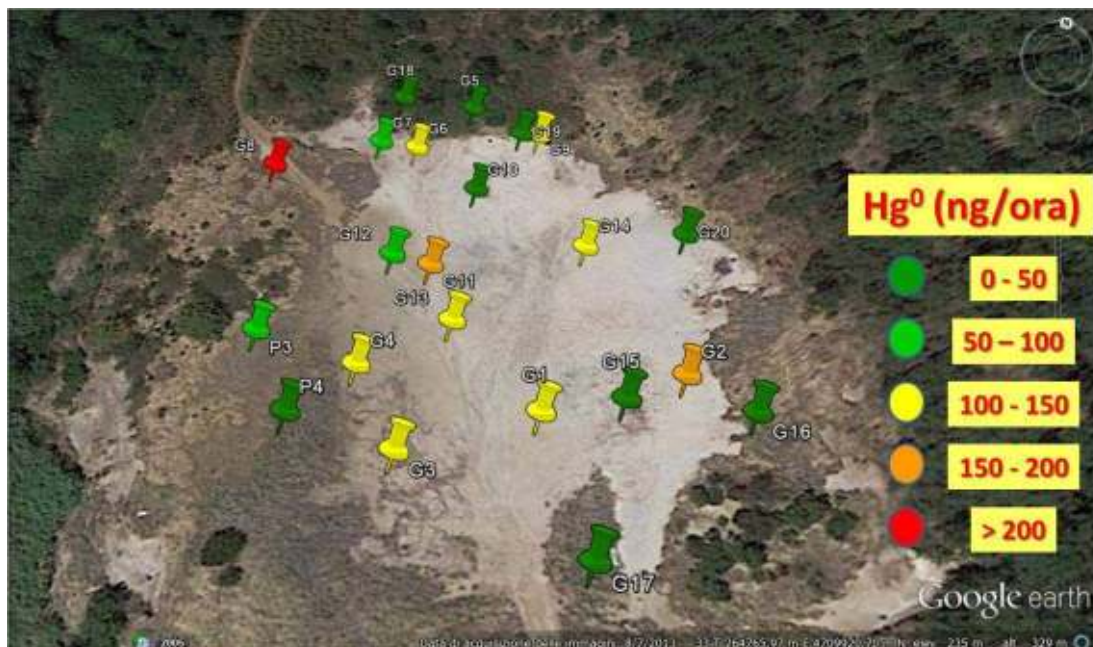


Figura 98. Localizzazione dei fioretti e risultati delle misure eseguite all'interno della zona a degassamento diffuso di Grotte Santo Stefano nel maggio 2014 (divisi in 5 classi secondo i ng/ora di Hg). Vedi il testo per ulteriori spiegazioni.

È probabile che i tassi di emissione in questa zona, più che essere legati ad una unica sorgente, dipendano dalla concomitanza e dall'interdipendenza di più processi. Nelle aree a più alta copertura vegetale hanno la predominanza fenomeni che impediscono il rilascio di mercurio gassoso, in relazione alla probabile presenza di sostanza organica nel terreno (Carpi and Lindberg, 1998; Zhang and Lindberg, 1999; Gustin et al., 2004; Bagnato et al., 2014). Nelle aree più centrali, caratterizzate da intensa pedogenizzazione e alterazione del preesistente substrato, e presso i fioretti che hanno registrato le concentrazioni più elevate, è invece probabilmente favorita la volatilizzazione, anche incrementata da processi che riducono le fasi metastabili del mercurio già presenti nel terreno (Schlüter, 2000). Inoltre, come nel caso della Solfatara, la diffusione del gas del sistema idrotermale sottostante attraverso il suolo è controllata dal differente grado di fratturazione del terreno roccioso presente.

7.6 PROFILI VERTICALI DI Hg⁰ IN POZZI CON ANOMALIA TERMICA

Le prove eseguite nelle due distinte campagne di misura presso Vulcano e Santorini, volte a ricostruire l'andamento verticale della concentrazione di Hg⁰, hanno prodotto risultati assai diversi. Viene quindi proposto un confronto tra i profili del Pozzo Chantal (Vulcano Porto) e quelli dei 4 pozzi selezionati nell'isola greca.

In Fig. 99 è rappresentato il profilo verticale di Hg⁰ registrato all'interno del pozzo Chantal (elaborazione effettuata da Sergio Calabrese).

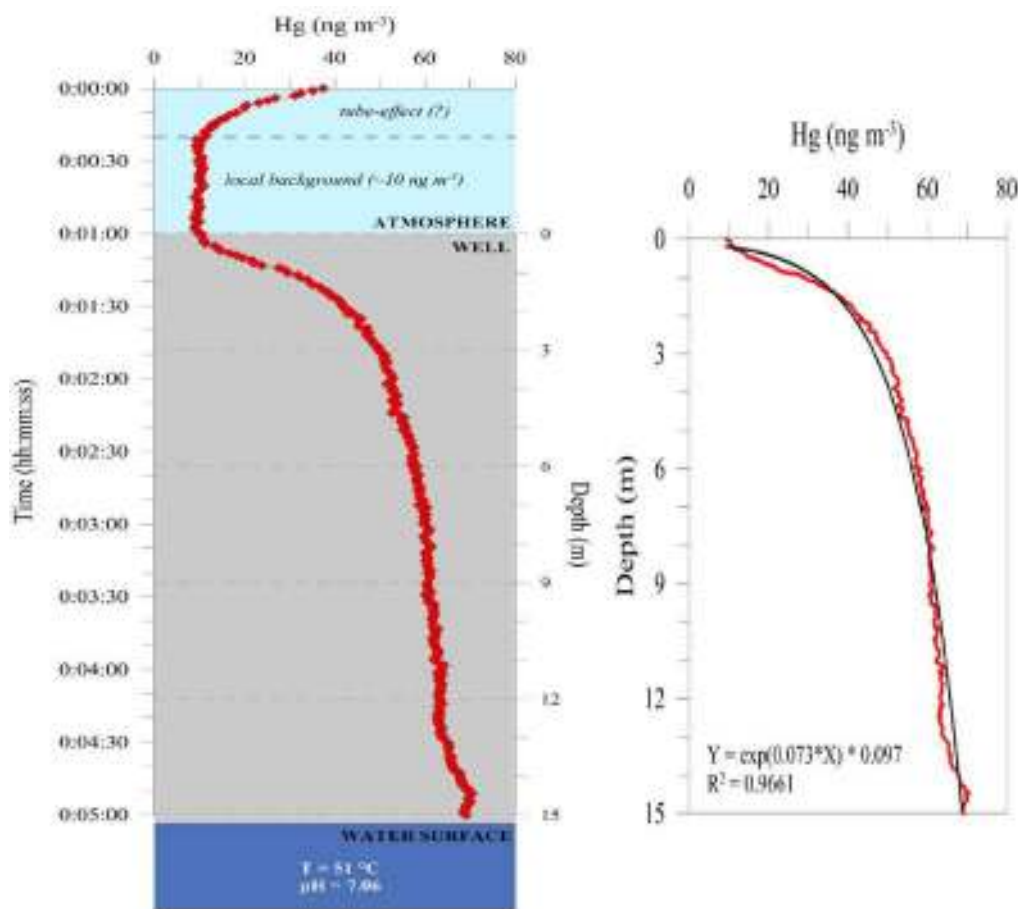


Figura 99. Profilo verticale della concentrazione di Hg⁰ all'interno del pozzo Chantal a Vulcano e caratterizzazione matematica dell'incremento di concentrazione. Vedi il testo per ulteriori spiegazioni.

Il profilo è divisibile in 3 parti. Vi è inizialmente un primo momento in cui il Rilsan è stato connesso al Lumex, in cui si registra una sorta di "effetto tubo", provocato dalla differenza di pressione alla bocca dello strumento e da un leggero effetto memoria. Il ristabilirsi di concentrazioni circa costanti ha permesso la misura dei probabili valori locali di *background* del mercurio gassoso (~10 ng/m³). A seguire, vi è la terza fase, costituita dalla calata del tubo all'interno del pozzo, in cui si registra un evidente aumento delle

concentrazioni verso il basso, partendo dalla *baseline* fino a raggiungere i valori massimi ($>70 \text{ ng/m}^3$) in prossimità dell'interfaccia tra aria e livello della falda, dove l'acqua staziona ad una temperatura di $\sim 51 \text{ }^\circ\text{C}$ (pH ~ 7). Come riportato ulteriormente in figura, la caratterizzazione matematica (*best fitting*) del *trend* di variazione di Hg^0 con la profondità ha prodotto un'equazione che rappresenta un incremento puramente esponenziale ($R^2 \sim 0.97$).

In Fig. 100 sono invece riportati gli andamenti col tempo della concentrazione di Hg^0 misurata all'interno dei quattro pozzi sull'Isola di Santorini. L'inizio della misura corrisponde all'incirca alla bocca del pozzo, così come la parte terminale è stata registrata in prossimità del fondo.

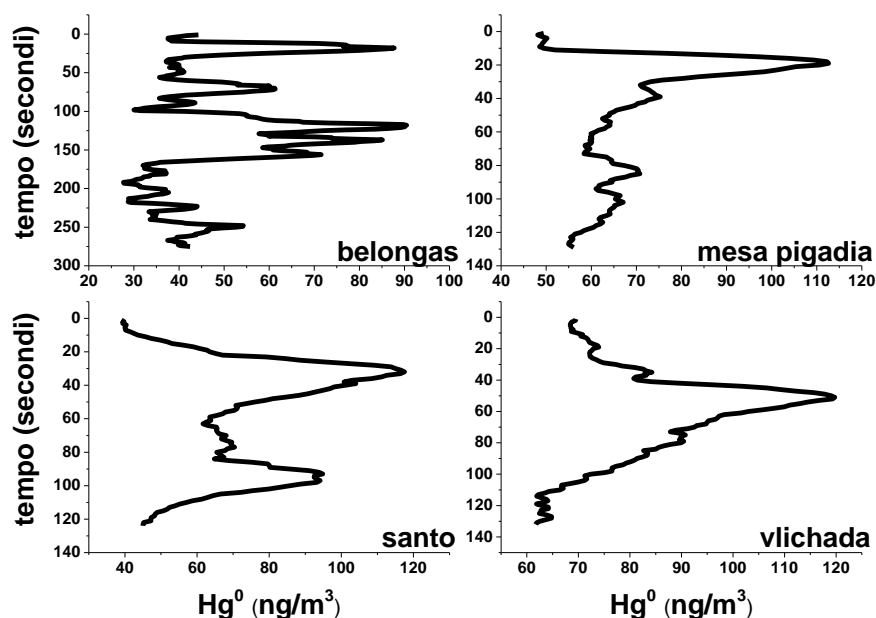


Figura 100. Grafici concentrazione di Hg^0 (ng/m^3) vs. tempo (secondi) di misura all'interno dei 4 pozzi selezionati a Santorini. Vedi il testo per ulteriori spiegazioni.

Gli andamenti osservati per i 4 pozzi di Santorini si diversificano nettamente da quello di Chantal, in quanto presentano tutti un profilo altamente irregolare, caratterizzato da continue oscillazioni. Queste ultime, più che essere prodotte da presunte stratificazioni delle masse d'aria all'interno di ciascun pozzo, risultanti eventualmente in variazioni dei valori di mercurio gassoso, sono da ricollegarsi a iniezioni di aria esterna (a varie profondità ed anche dalla superficie) che contamina/diluisce l'aria già presente all'interno

dello spazio di testa del pozzo. Quest'effetto è presumibilmente imputabile ad una minor profondità dei pozzi di Santorini rispetto al pozzo Chantal. Il profilo più regolare appare quello del pozzo Vlichada, che è caratterizzato dalla maggior temperatura (25.5 °C) fra le acque analizzate. Non è stata invece osservata alcuna correlazione tra mercurio gassoso, mercurio disciolto e pH.

Si può dunque sostenere che lo stabilirsi e il perdurare di masse d'aria a diverso contenuto di Hg^0 all'interno dello spazio compreso tra la superficie atmosferica e il fondo di un pozzo dipenda, anche a parità di una sorgente gassosa profonda di alimentazione, dalla temperatura che le acque posseggono. Una anomalia di temperatura permette e alimenta il rilascio e la volatilizzazione del mercurio presente, probabilmente anche tramite processi di riduzione di fasi divalenti (e.g. Bagnato et al., 2009b, 2009c e riferimenti ivi contenuti). Al contrario, processi ossidativi possono impedire il rilascio in atmosfera di Hg^0 (Bagnato et al., 2009c). Come testimoniato dai 4 pozzi greci, le variazioni del contenuto di Hg disciolto, così come del pH, non sembrano avere, almeno per questi campioni, un ruolo rilevante. La stratificazione dell'aria si stabilisce con più facilità se il pozzo è sufficientemente profondo e con scarsa comunicazione con le masse d'aria esterne: la concomitanza di queste caratteristiche, unite ad una costante anomalia termica, fa di Chantal un caso unico del presente studio per valutare il tasso di rilascio di Hg^0 da parte di una massa d'acqua.

7.7 MISURA DELL'ACCUMULO DI MERCURIO TRAMITE MOSS-BAGS

La campagna di misura tramite la tecnica dei *moss-bags*, eseguita presso l'area amiatina prospiciente al paese e alla ex-zona di Abbadia San Salvatore e in vicinanza dei camini di Acquapassante ed Ermeta, ha evidenziato il livello di contaminazione da mercurio a cui sono soggetti i muschi se esposti per lungo tempo all'aria e agli agenti atmosferici.

In Fig. 101 è illustrata la localizzazione di ciascuno dei sostegni ("pali") su cui sono stati esposti i muschi nel periodo tra ottobre e dicembre 2013. È inoltre evidenziato l'andamento della concentrazione di Hg^0 rispetto al tempo presso ogni sostegno, misurato tramite Lumex per stimare il *background* locale, con indicata la massima concentrazione verso cui hanno teso i valori. I 2 numeri riportati accanto agli indicatori dei sostegni rappresentano: 1) il fattore di accumulo dei muschi *covered* (colore blu); 2) il fattore di accumulo dei muschi *uncovered* (colore rosso).

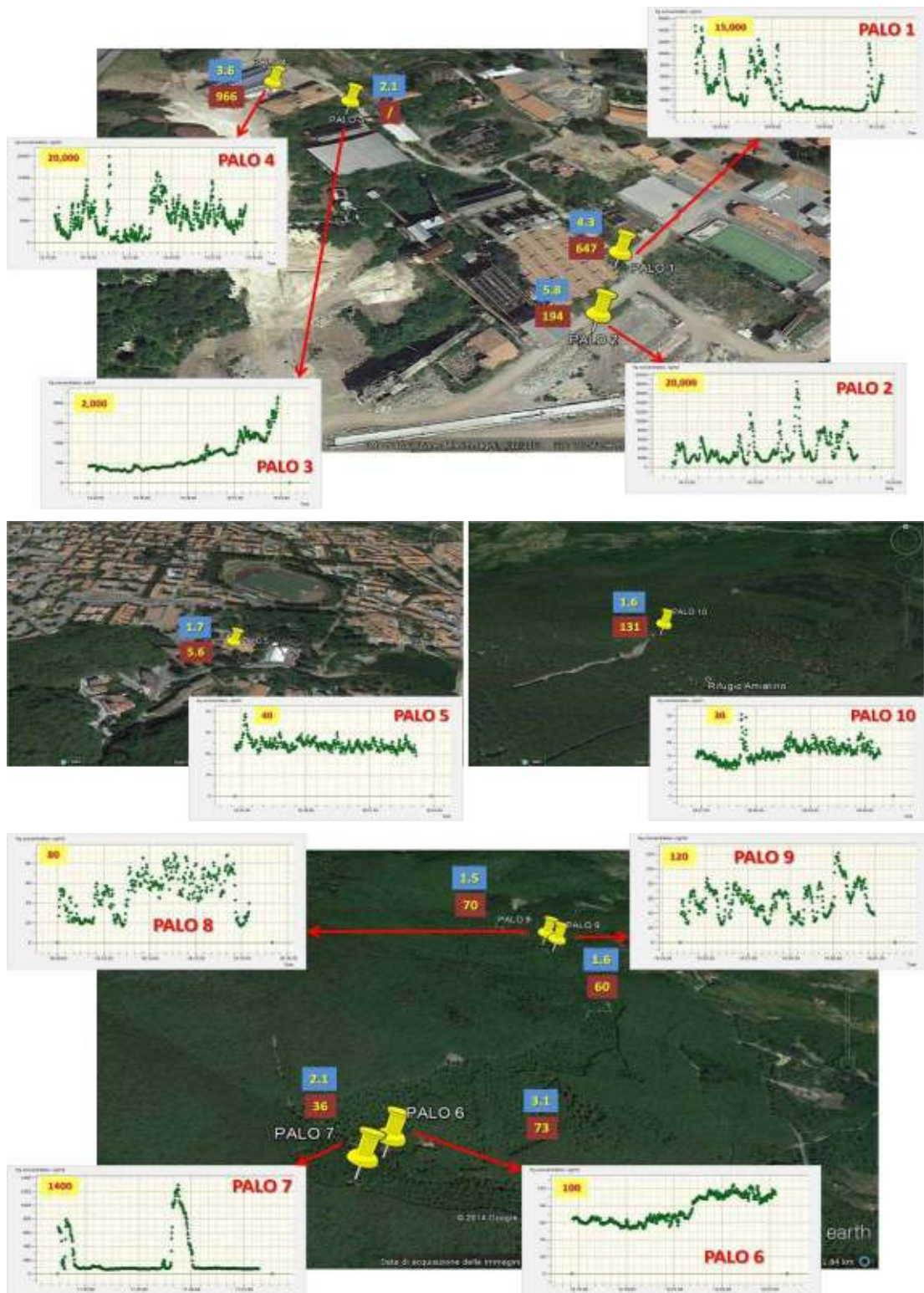


Figura 101. Localizzazione dei sostegni ("pali") su cui sono stati posti i muschi e risultati delle misure relative eseguite nella zona del Monte Amiata compresa tra Abbadia San Salvatore e Primo Rifugio Amiantino, insieme al *trend* nel tempo di Hg⁰ per ciascuno punto. Vedi il testo per ulteriori spiegazioni.

I sostegni da 1 a 4 si trovano all'interno del Lotto 6 della ex-miniera di Abbadia San Salvatore. In particolare, i punti 1 e 2 sono ubicati nelle immediate vicinanze dell'edificio che ospita i forni, il 3 davanti agli asciugatoi, mentre il punto 4 è posizionato di fronte all'edificio della vecchia officina meccanica. I grafici concentrazione di Hg^0 vs. tempo testimoniano la forte contaminazione a cui è soggetta quest'area e trovano una buona corrispondenza nelle quantità di mercurio accumulate sia dai muschi *covered* che da quelli *uncovered*. Presso i sostegni 1, 2 e 4 si registrano concentrazioni che quasi raggiungono, pur variando molto nel tempo, $20,000 \text{ ng/m}^3$ (permanendo quasi sempre al di sopra di $2,000 \text{ ng/m}^3$), in buon accordo con i muschi, il cui fattore di accumulo, come atteso, raggiunge quivi i valori misurati più elevati (5.8 per i *covered* presso il palo 2 e 966 per gli *uncovered* presso il sostegno 4). Questi valori dipendono indubbiamente dalla continua immissione in aria di mercurio gassoso, che viene successivamente rimosso dall'atmosfera grazie a processi di deposizione secca più che umida (Lodenius, 1998). È necessario ricordare che la deposizione umida risulta dalla presa in carico di RGM e dalla precipitazione del mercurio particolato grazie alle gocce di pioggia (e.g. Lindberg et al., 2007; Adamo et al., 2008; Fu et al., 2010), mentre la deposizione secca si riferisce alla deposizione diretta di queste specie e di Hg^0 nel suolo, nei corpi idrici e sulle piante. Accanto alla fase puramente gassosa, è infatti probabile che persista in aria anche del mercurio particolato (e.g. Zhang and Lindberg, 1999; Tretiach et al., 2011), anch'esso in grado di aderire alla massa spugnosa dei muschi. È inoltre doveroso precisare che la zona del Lotto 6 è ancora in fase di bonifica e che le sorgenti contaminanti sono molteplici, a cominciare dagli stessi edifici abbandonati accanto ai quali sono stati posti i sostegni con i licheni e dal terreno eterogeneo su cui questi ultimi sono stati posizionati, soggetto in passato a deposizioni di materiali di scarto della lavorazione del cinabro (Vaselli et al., 2013). In questo senso, i muschi presso il sostegno 3 (nonostante l'assenza di dati *uncovered*) sono meno soggetti al continuo apporto di mercurio, come confermato dalle minori concentrazioni di Hg^0 misurate (max $\sim 2,000 \text{ ng/m}^3$), grazie alla posizione meno esposta al vento e meno prossima alle sorgenti emittenti.

I sostegni 5 e 10, posti, rispettivamente, all'interno del centro sportivo nella zona meridionale di Abbadia San Salvatore e nell'abitato di Primo Rifugio Amiatino, sono distali rispetto alle fonti contaminanti, come confermato dalle massime concentrazioni di Hg^0 in aria (rispettivamente, 40 e 30 ng/m^3), tanto che il punto 10 era stato originariamente

selezionato come bianco di campagna. Come previsto, i muschi esposti presso il palo 5 presentano valori del fattore di accumulo tra i più bassi fra quelli calcolati ed il minore in assoluto per gli *uncovered* (5.6). Nonostante l'accumulo relativamente al muschio *covered* sia stato basso (1.6), al punto 10 corrisponde un fattore di accumulo del muschio *uncovered* piuttosto elevato (131). Risulta in questo caso un apporto di mercurio, da collegare probabilmente ad un processo di deposizione umida (e.g. Lodenius, 1998), derivante dalle precipitazioni meteoriche, quali pioggia, abbondante nella zona nel periodo tra ottobre e dicembre, e neve. Per quanto riguarda le precipitazioni nevose, alcuni studi (e.g. Krastinyte et al., 2013) hanno infatti evidenziato come, in zone caratterizzate da inquinamento atmosferico, le concentrazioni di metalli pesanti nella neve siano elevate e di molto superiori a quelle presenti nell'acqua di scioglimento della neve stessa.

I sostegni 6-7 e 8-9 sono stati installati, rispettivamente, presso i camini di Ermeta ed Acquapassante. Le concentrazioni di Hg^0 , anche se meno elevate di quelle misurate presso il Lotto 6 della ex-miniera di Abbadia, sono comunque anomale, con i valori massimi registrati che variano tra $\sim 80 \text{ ng/m}^3$ presso il sostegno 8 e $\sim 1,400 \text{ ng/m}^3$ presso il sostegno 7 (superamento del limite di 300 ng/m^3 previsto dalla normativa per la zona amiatina). Anche in questo caso, i punti più prossimi al camino (sostegni 7 e 9) sono più facilmente raggiunti dai gas del *plume* immesso in atmosfera. Il fattore d'accumulo dei muschi *covered* non presenta valori molto elevati (massimo di 3.1 presso il sostegno 6), al contrario dei valori per i muschi *uncovered* (che variano, rispettivamente, tra 36 e 73 presso i sostegni 7 e 6). Il maggior accumulo evidenziato dai muschi non coperti sembra, come nei casi precedenti, deporre a favore di un maggior apporto di mercurio a carico delle deposizioni umide (tramite pioggia o neve), a cui i muschi *covered* sono teoricamente non soggetti. Il fatto che l'accumulo sugli *uncovered* sia più elevato presso i sostegni più distali dai camini (6 e 8) rappresenta una possibile conferma di quanto detto, in quanto questi punti risentono forse maggiormente della ricaduta dei contaminanti rilasciati in aria dai camini.

Le evidenze prodotte dall'analisi dei tassi di accumulo di mercurio permettono di evidenziare come la tecnica di misura tramite muschi adottata in questa campagna sia stata di estrema utilità per comprendere le modalità di dispersione e trasporto del mercurio nell'areale amiatino rispetto alle sorgenti principali di emissione, quali appunto i camini di Ermeta ed Acquapassante (Nisi et al., 2014a) e l'areale corrispondente alla ex-miniera di Hg di Abbadia San Salvatore (Ferrara et al., 1998; Vaselli et al., 2013). In particolare,

sembrerebbero predominanti le deposizioni umide rispetto a quelle secche, come indicano i valori più elevati del fattore di accumulo dei muschi *uncovered*. Ciononostante, le deposizioni secche risultano comunque importanti veicoli di trasporto soprattutto laddove (come nel Lotto 6) è presente una costante e abbondante sorgente di mercurio gassoso (Lodenus, 1998 e riferimenti ivi contenuti; Steinnes et al., 2003). È inoltre probabile che, grazie al clima freddo riscontrato durante il periodo di misura, la maggior parte del mercurio gassoso adsorbito dai muschi non sia andato perso a causa di processi di ri-volatilizzazione post-deposizione (e.g. Steinnes et al., 2003).

8. CONCLUSIONI

Il presente lavoro di dottorato si è incentrato sullo studio della distribuzione e del comportamento geochimico del mercurio gassoso elementare (Hg^0) nel momento in cui viene immesso nel sistema atmosferico da una sorgente. Hg^0 corrisponde alla forma dominante di mercurio in aria ed è per questo da considerarsi come un inquinante globale, in grado di causare effetti indesiderati alla salute umana e agli ecosistemi. L'impatto del mercurio gassoso sulla salute umana è relativo alla inalazione diretta e, come effetto secondario, alla speciazione a cui può andare incontro. Il fiorire di programmi internazionali atti a programmare il monitoraggio del mercurio e a stabilirne delle linee guida a livello mondiale rende evidente quanto possa essere pericolosa questa sostanza.

Come la maggior parte delle sostanze tossiche, le sorgenti di Hg sono di natura sia antropica che naturale. Riguardo alla prima tipologia, il caso di studio proposto in questo lavoro è stato quello relativo alla ex-zona mineraria di Abbadia San Salvatore e, in generale, al comprensorio del Monte Amiata, noto per essere stato uno dei primi distretti al mondo per produzione di mercurio. Questa area di escavazione ormai inattiva, ma soggetta ad un progetto di bonifica da parte del Comune di Abbadia, contribuisce in modo significativo alla dispersione del mercurio nell'ambiente, essendo ancora molteplici le possibili sorgenti di questo contaminante, sia in-door (e.g. edifici non bonificati) che out-door (e.g. terreni contaminati). All'interno dell'areale amiatino, Hg^0 viene immesso in atmosfera anche dalle centrali geotermoelettriche localizzate presso il paese di Piancastagnaio, dedite allo sfruttamento dell'energia del sottostante serbatoio geotermico, e da pozzi e camini minerari, quali ad esempio Ermeta ed Acquapassante.

Come confronto con questo particolare ambiente ad alto impatto antropico, sono state selezionate aree naturali, caratterizzate da vulcanismo attivo o quiescente, localizzate in Italia (Solfatara di Pozzuoli, Mt. Etna, Isola di Vulcano, zona emissiva presso Grotte Santo Stefano) ed in Grecia (Santorini e Nisyros). Tutte queste aree presentano emissioni di gas derivanti da sistemi magmatico/idrotermali, con modalità variabili dalla pura fumarola all'emissione diffusa attraverso il suolo, e concentrazioni più o meno elevate di Hg^0 in aria. Lo scopo è stato quello di paragonare le sorgenti, le modalità di distribuzione e di trasporto ed il comportamento geochimico del mercurio gassoso in tutti questi ambienti, misurando e valutandone le concentrazioni come indicatore della qualità dell'aria.

Il confronto tra le diverse sorgenti inquinanti non ha riguardato solo il mercurio gassoso, ma anche altre specie gassose emesse dalle medesime, misurate parallelamente ad Hg^0 laddove presenti e a seconda della disponibilità strumentale. H_2S e SO_2 , in particolare, sono composti ad elevato impatto ambientale naturalmente presenti in queste aree, rappresentando quantitativamente la terza specie gassosa emessa dai sistemi vulcanici/geotermici attivi dopo H_2O e CO_2 . Sono entrambi gas irritanti e soffocanti, le cui concentrazioni in aria sono soggette anch'esse a normativa e linee guida, a cura delle organizzazioni mondiali della sanità, alle quali sarebbe opportuno attenersi per non incorrere in disagi olfattivi o rischi effettivi per la salute, soprattutto relativamente agli apparati respiratori umani. Sono state inoltre effettuate misure di CO_2 , componente fondamentale e abbondante dei fluidi emessi in tutte le aree idrotermali e vulcaniche, e, in una circostanza (campagna presso la Solfatarà), di H_2 . La comprensione delle modalità di dispersione di queste specie è stata di grande utilità per caratterizzare l'emissione in atmosfera del mercurio gassoso, in quanto presentano correlazioni reciproche spesso significative. L'anidride carbonica, in particolare, può costituire un carrier per Hg^0 .

Il metodo scelto per valutare in maniera accurata il comportamento ambientale e la distribuzione di Hg^0 in varie condizioni climatiche è stato quello di descrivere le sue variazioni in senso temporale e quindi spaziale. A tal fine, è stato necessario utilizzare una strumentazione dedicata, impiegabile sia in ambienti aperti che chiusi, costituita da un sensore in grado di acquisire un elevato numero di valori visualizzabili in tempo reale, da abbinare con un GPS ed una stazione meteo, che registrino in continuo la posizione geografica e le variazioni climatiche, soprattutto relative al vento. Il vantaggio più evidente di questa strumentazione è quello di poter osservare le variazioni indotte dalla dinamicità del sistema atmosfera in continuo. Il funzionamento dello strumento in questione (Lumex[®] RA-915M) è basato sulla tecnica spettrometrica di assorbimento atomico con effetto Zeeman, a cui possono inoltre essere affiancati, ove opportuno, altri *device* in grado di misurare le concentrazioni di H_2S , SO_2 , CO_2 e H_2 ad altissima frequenza ed in tempo reale (Multi-GAS ed analizzatore $\text{H}_2\text{S-SO}_2$ Thermo Scientific[®] Modello 450i).

I risultati delle varie campagne di misura in cui è stata applicata la metodica di cui sopra hanno permesso di ricostruire e di caratterizzare le sorgenti di emissione, puntuali e diffuse, antropiche o naturali, e di modellizzare da luogo a luogo la distribuzione del mercurio gassoso e degli altri inquinanti rilasciati in atmosfera. Questo è stato possibile sia

eseguendo transetti lungo percorsi prefissati e ad una velocità circa costante, utilizzando una automobile o muovendosi a piedi, sia realizzando misurazioni continue da punti fissi selezionati, da paragonare successivamente con quelle dei tracciati. Il principale fattore condizionante il trasporto e la distribuzione atmosferica dei gas è risultato essere il vento, in quanto capace di controllare la direzione e il verso di dispersione dei *plume* emessi dalle sorgenti inquinanti. Laddove possibile, i dati acquisiti sono stati convertiti in una interpolazione spaziale capace di rappresentare un modello di dispersione areale di ciascuno dei contaminanti misurati. La metodologia è risultata quindi utile a fornire dati di concentrazione con errore relativamente contenuto e con alta riproducibilità, analizzando i quali è possibile distinguere e quantificare il contributo di ogni singola emissione e di individuare contributi derivanti non necessariamente dal sito ove viene svolta la misura.

Il confronto di questi dati con quelli prodotti esponendo all'aria aperta dei campionatori passivi (Radiello® per H₂S) ha costituito poi una ulteriore implementazione, che ha permesso, laddove possibile, di avere ulteriori informazioni sulla dispersione degli inquinanti. Tuttavia, la discrepanza tra i valori di concentrazione di H₂S derivanti dalle misure in tempo reale e quelli basati sull'accumulo dei Radiello, che può dipendere da una non corretta valutazione dei fattori ambientali (e.g. temperatura) in fase di misura e soprattutto di calcolo dei secondi, oppure dalla diversa geometria dei due sistemi di campionamento (pompaggio vs. accumulo), od ancora da una non corretta diffusione sulla cartuccia del passivo, conferma come le misure in tempo reale e ad alta frequenza risultino preferibili rispetto a quelle cumulate. Questa comparazione fra i due metodi evidenzia quindi l'inadeguatezza dei passivi Radiello per le misure in aria nel rispetto delle normative e/o delle linee guida relative alla salute umana, in quanto non permettono di ottenere un elevato grado di accuratezza e precisione del dato.

La strumentazione Lumex è stata anche utilizzata per applicare il metodo della camera d'accumulo alla misura del flusso diffuso di Hg⁰ dal suolo. La difficoltà nello stimare in modo corretto l'incremento di concentrazione, parametro fondamentale per una qualsiasi stima di flusso, ha evidenziato l'importanza di una calibrazione strumentale su iniezioni discrete di gas nello strumento di misura (generalmente funzionante in aspirazione continua), che ha fornito le basi per misure di flusso diffuso con uso di camera statica. I risultati preliminari hanno permesso di misurare l'effettiva quantità di mercurio presente nelle aliquote iniettate e di stimare la quantità di mercurio emessa nel tempo da fioretti

infissi nel terreno. La misurazione tramite camera d'accumulo ha comunque prodotto delle mappature di massima concentrazione di Hg^0 misurata sul suolo, utili ad esempio per individuare zone di terreno particolarmente contaminate in aree (e.g. Lotto 6 presso la ex-miniera di Abbadia San Salvatore) ad alto inquinamento da mercurio.

Un'ulteriore applicazione della strumentazione Lumex ha riguardato la misura, lungo un profilo verticale, della concentrazione di Hg^0 all'interno di pozzi caratterizzati da una anomalia termica delle acque poste sul fondo. Tali misure sono state effettuate calando un tubo di materiale plastico, connesso allo strumento, all'interno dei pozzi. Con tale semplice approccio è stato possibile verificare la presenza di una stratificazione delle masse d'aria a seconda della diversa concentrazione di Hg^0 (e.g. pozzo Chantal) e comprendere come questa sia strettamente dipendente dalla temperatura dell'acqua e dalla profondità stessa del pozzo. L'andamento del mercurio gassoso in profondità potrebbe essere quindi utilizzato come parametro indicativo delle variazioni dei sistemi profondi sottostanti i pozzi.

Infine, presso la zona amiatina è stata testata la capacità di accumulo del mercurio presente in atmosfera da parte di selezionati muschi (*moss-bags*), esponendoli o meno all'effetto delle diverse deposizioni atmosferiche. I risultati evidenziano innanzitutto l'estensione dell'areale di dispersione di Hg nella zona compresa tra Abbadia San Salvatore e il Monte Amiata, caratterizzano ciascuna sorgente emittente e dimostrano come le deposizioni umide costituiscano il veicolo principale attraverso cui avviene l'accumulo, in particolare sui muschi non coperti.

In conclusione, tramite il lavoro svolto si è potuto stimare l'impatto dei selezionati inquinanti atmosferici sull'ambiente circostante, per mezzo di un confronto tra le concentrazioni e le modalità di dispersione del mercurio gassoso (Hg^0) anche rispetto alle specie gassose di volta in volta associate (H_2S , SO_2 , CO_2 e H_2). In particolare, tramite l'acquisizione in tempo reale è stata riprodotta, previa opportuna elaborazione dei molti dati acquisiti e registrati, una mappatura delle sorgenti di emissione che evidenzia la distribuzione dei singoli contaminanti. Questo è stato possibile nonostante la difficoltà di eseguire delle misure in relazione ad un sistema altamente dinamico e quindi mutevole nel tempo (in termini non solo giornalieri ma anche orari) come quello delle masse d'aria. Nelle aree investigate sono comunque necessari ulteriori approfondimenti, ad esempio tramite sistemi di misurazione fissa che segnalino in *real-time* e con allarmi il superamento di soglie di concentrazione definite per la salute umana.

9. RINGRAZIAMENTI

Ringrazio innanzitutto e sinceramente i miei co-tutori, il dott. Franco Tassi ed il prof. Orlando Vaselli, per la pazienza e la disponibilità con cui mi hanno seguito in questo lungo e tortuoso percorso, per gli insegnamenti in campagna, in laboratorio ed in fase di "scribazione", per gli utili suggerimenti e correzioni, per le idee condivise e messe in pratica e per avermi introdotto approfonditamente al mondo della geochimica, fornendomi un bagaglio enorme di conoscenze ed una grande passione per il lavoro scientifico.

Un ulteriore ringraziamento a tutti coloro che hanno contribuito allo sviluppo scientifico del lavoro da me sostenuto in questi anni. Grazie al dott. geol. Daniele Rappuoli per il supporto e per avermi dato la possibilità di studiare l'area mineraria di Abbadia San Salvatore, e a Marcello Niccolini e Andrea Esposito per avermi sempre aiutato sul campo. Grazie al dott. Sergio Calabrese, per l'ospitalità, il costante brain-storming di idee reciproche e il supporto in fase di campionamento, di "appattamento" dati e di laboratorio, e al dott. Walter D'Alessandro e ai colleghi siciliani, per la grande disponibilità e cordialità dimostrata. Grazie alla dott.ssa Barbara Nisi e a Luciano Giannini (detto "Lo Zio"), per la costante presenza e il supporto datomi con i loro consigli e suggerimenti. Grazie al dott. Georges Vougioukalakis, per avermi permesso di conoscere le bellezze delle isole greche.

Un ringraziamento speciale ai ragazzi e colleghi tutti (attuali e passati) del gruppo geochimico, Cape, Stefania (Strapu), Gabriele (Secco), Matte, Caterina (Little), Tardaniele, Roberta, etc.... Con loro abbiamo condiviso tutto, dalle grandi missioni al "manicomio assoluto", e li ringrazio per l'amicizia, l'aiuto e la simpatia che mi hanno sempre dedicato. Per la compagnia, la presenza e l'amicizia, un grazie alle persone (stabili o di passaggio) della stanza dottorandi accanto al museo di mineralogia, agli amici e colleghi del Dipartimento di Scienze della Terra e di altre università italiane o estere: Valentina, Andrea (Nonno), Bob, Giovanni Orazio, Pietro, Martina, Tiziano, Daiman, Giovanni, ...e tutti gli altri che non elenco ma non dimentico!!!

Grazie ad Elisa, il mio supporto più grande, per avermi sempre sostenuto, aiutato e sopportato nei momenti difficili e per avermi regalato la sua fiducia incondizionata, il suo enorme affetto, la sua sincerità e la serenità per superare le avversità. Abbiamo ancora molta strada da fare insieme...

Grazie ai miei genitori e alla mia famiglia, per avermi dato grande fiducia, la possibilità di fare quello che mi piaceva e per l'affetto totale e l'aiuto costante e continuo. Devo a loro tutto, senza di loro non avrei fatto nulla.

Grazie inoltre agli amici "esterni" all'università, come Federico, Cosimo, Lucia, Matteo, ...e tutti gli altri (che non elenco ma non dimentico) con i quali ho passato il mio tempo libero in allegria e spensieratezza.

10. BIBLIOGRAFIA

- Adamo P, Crisafulli P, Giordano S, Minganti V, Modenesi P, Monaci F, Pittao E, Tretiach M, Bargagli R (2007). Lichen and moss bags as monitoring device in urban areas. Part II: Trace element content in living and dead biomonitors and comparison with synthetic materials. *Environ. Pollut.* 146, 392–399.
- Adamo P, Giordano S, Naimo D, Bargagli R (2008). Geochemical properties of airborne particulate matter (PM10) collected by automatic device and biomonitors in a Mediterranean urban environment. *Atm. Environ.* 42, 346–357.
- Aiuppa A, Federico C, Giudice G, Gurrieri S (2005). Chemical mapping of a fumarolic field: La Fossa Crater, Vulcano Island (Aeolian Islands, Italy). *Geophysical Research Letters* 32(13). doi: 10.1029/2005GL023207.
- Aiuppa A, Federico C, Giudice G, Gurrieri S, Liuzzo M, Shinohara H, Favara R, Valenza M (2006). Rates of carbon dioxide plume degassing from Mount Etna volcano. *Journal of Geophysical Research* 111 (B9), B09207.
- Aiuppa A, Bagnato E, Witt MLI, Mather TA, Parello F, Pyle DM, Martin RS (2007). Real-time simultaneous detection of volcanic Hg and SO₂ at La Fossa Crater, Vulcano (Aeolian Islands, Sicily). *Geophys. Res. Lett.* 34, L21307, <http://dx.doi.org/10.1029/2007GL030762>.
- Aiuppa A, Giudice G, Gurrieri S, Liuzzo M, Burton M, Caltabiano T, McGonigle AJS, Salerno G, Shinohara H, Valenza M (2008). The total volatile flux from Mount Etna. *Geophysical Research Letters* 35, L24302.
- Aiuppa A, Federico C, Giudice G, Giuffrida G, Guida R, Guerrieri S, Liuzzo M, Moretti R, Papale P (2009). The 2007 eruption of Stromboli volcano: insights from real-time measurement of the volcanic gas plume CO₂/SO₂ ratio. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 182, 221–230.
- Aiuppa A, Tamburello G, Di Napoli R, Cardellini C, Chiodini G, Giudice G, Grassa F, Pedone M (2013). First observations of the fumarolic gas output from a restless caldera: implications for the current period of unrest (2005-2013) at Campi Flegrei. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 14. <http://dx.doi.org/10.1002/ggge.20261>.

- Allard P, Behncke B, D'Amico S, Neri M, Gambino S (2006). Mt Etna 1993–2005: anatomy of an evolving eruptive cycle. *Earth Science Reviews* 78, 85–114.
- Anthony WH, Hutchinson GL, Livingston GP (1995). Chamber measurement of soil-atmosphere gas exchange: linear vs. diffusion-based flux models. *Soil Science Society of America Journal* 59, 1308–1310.
- Ares A, Aboal JR, Carballeira A, Giordano S, Adamo P, Fernandez J (2012). Moss bag biomonitoring: a methodological review. *Sci. Total Environ.* 432, 143–158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.087>.
- Ariya PA, Ghalizov A, Gidas A (2002). Reactions of gaseous mercury with atomic and molecular halogens: Kinetics, products studies and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry-A* 106, 7310–7320.
- Armienti P, Barbieri F, Bizouard H, Clocchiatti R, Innocenti F, Metrich N, Rosi M, Sbrana A (1983). The Phlegrean Fields: magma evolution within a shallow chamber. *Explosive Volcanism*. In: Sheridan MF, Barberi F (Eds.), *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 17, 289–312.
- Arndt J, Calabrese S, D'Alessandro W, Planer-Friedrich B (2014). Active moss monitoring allows to identify and track distribution of metal(loid)s emitted from fumaroles on Vulcano Island, Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 280, 30–39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2014.04.016>.
- ARPAT (2013a). Il controllo delle centrali geotermiche in Toscana. ARPATnews 114 - Venerdì 31 Maggio 2013. Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana.
- ARPAT (2013b). L'anidride carbonica (CO₂) negli ambienti interni. ARPATnews 219 - Mercoledì 23 Ottobre 2013. Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana.
- Arrighi S, Tanguy J, Rosi M (2006). Eruptions of the last 2200 years at Vulcano and Vulcanello (Aeolian Islands, Italy) dated by high accuracy archeomagnetism. *Phys. Earth. Planet. Inter.* 159, 225–233. doi:10.1016/j.pepi.2006.07.010.
- Bacci E, Gaggi C, Lanzillotti E, Ferrozzi S, Valli L (2000). Geothermal power plants at Mt. Amiata (Tuscany–Italy): mercury and hydrogen sulphide deposition revealed by vegetation. *Chemosphere* 40, 907–911.

- Bagnato E (2007). Estimates of mercury emission rates in active volcanic systems. Ph.D Thesis, University of Palermo.
- Bagnato E, Aiuppa A, Parello F, Calabrese S, D'Alessandro W, Mather TA, McGonigle AJS, Pyle DM, Wängberg I (2007). Degassing of gaseous (elemental and reactive) and particulate mercury from Mount Etna volcano (Southern Italy). *Atmos. Environ.* 41, 7377–7388. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.060.
- Bagnato E, Allard P, Parello F, Aiuppa A, Calabrese S, Hammouya G (2009a). Mercury gas emissions from La Soufrière Volcano, Guadeloupe Island (Lesser Antilles). *Chem. Geol.* 266, 267–273.
- Bagnato E, Parello F, Valenza M, Caliro S (2009b). Mercury content and speciation in the Phlegrean Fields volcanic complex: Evidence from hydrothermal system and fumaroles. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 187, 250–260.
- Bagnato E, Aiuppa A, Parello F, D'Alessandro W, Allard P, Calabrese S (2009c). Mercury concentration, speciation and budget in volcanic aquifers: Italy and Guadeloupe (Lesser Antilles). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 179(1–2), 96–106.
- Bagnato E, Tamburello G, Aiuppa A, Sprovieri M, Vougioukalakis GE, Parks M (2013a). Mercury emissions from soils and fumaroles of Nea Kameni volcanic centre, Santorini (Greece). *Geochemical Journal* 47(4), 437–450.
- Bagnato E, Sprovieri M, Barra M, Bitetto M, Bonsignore M, Calabrese S, Di Stefano V, Oliveri E, Parello F, Mazzola S (2013b). The sea-air exchange of mercury (Hg) in the marine boundary layer of the Augusta basin (southern Italy): concentrations and evasion flux. *Chemosphere* 93(9), 2024–2032. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.025.
- Bagnato E, Barra M, Cardellini C, Chiodini G, Parello F, Sprovieri M (2014). First combined flux chamber survey of mercury and CO₂ emissions from soil diffuse degassing at Solfatara of Pozzuoli crater, Campi Flegrei (Italy): Mapping and quantification of gas release. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 289, 26–40.
- Barberi F, Civetta L, Gasparini P, Innocenti F, Scandone R, Villari L (1974). Evolution of a section of the Africa-Europe plate boundary: paleomagnetic and

- volcanological evidence from Sicily. *Earth Planet. Sci. Lett.* 22, 123–132. doi:10.1016/0012-821X(74)90072-7.
- Barberi F, Buonasorte G, Cioni R, Fiordalisi A, Foresi L, Iaccarino S, Laurenzi MA, Sbrana A, Vernia L, Villa IM (1994). Plio–Pleistocene geological evolution of the geothermal area of Tuscany and Latium. *Mem. Descr. della Carta Geologica d'Italia* 49, 77–134.
 - Bargagli R (1990). Mercury emission in an abandoned mining area: assessment by epiphytic lichens. In: Cheremisinoff PN (Ed.), *Encyclopedia of Environmental Control Technology: vol. 4. Hazardous Waste Containment and Treatment*. Gulf Publications, Houston, TX, USA, pp. 613–640.
 - Baubron JC, Allard P, Toutain JP (1990). Diffuse volcanic emissions of carbon dioxide from Vulcano Island, Italy. *Nature* 344, 51–53.
 - Baubron JC, Allard P, Toutain JP (1991). Gas hazard on Vulcano Island. *Nature* 350, 27. doi:10.1038/350027a0.
 - Bellander T, Merler E, Ceccarelli F, Boffetta P (1998). Historical exposure to inorganic mercury at the smelter works of Abbadia San Salvatore, Italy. *Ann. Occup. Hyg.* 42, 81–90.
 - Bombace MA, Cigna Rossi L, Clemente GF, Zuccaro Labellarte G, Allegrini M, Lanzola L, Gatti L (1973). Ricerca ecologica sulle zone mercurifere del Monte Amiata. *Igiene Sanità Pubblica* 29, 191–237.
 - Bond A, Sparks RSJ (1976). The Minoan eruption of Santorini, Greece. *J. Geol. Soc. London* 132, 1–16.
 - Borgia A (2007). Lettura dati ARPAT 2004 relativi al Monitoraggio delle Aree Geotermiche dell'Amiata. EDRA, 41 pp.
 - Boudala FS, Folkins I, Beauchamp S, Tordon R, Neima J, Johnson B (2000). Mercury flux measurements over air and water in Kejimikujik National Park, Nova Scotia. *Water, Air, and Soil Pollution* 122, 183–202.
 - Brombach T, Caliro S, Chiodini G, Fiebig J, Hunziker J, Raco B (2003). Geochemical evidence for mixing of magmatic fluids with seawater, Nisyros hydrothermal system, Greece. *Bulletin of Volcanology* 65(7), 505–516. <http://dx.doi.org/10.1007/s00445-003-0278-x>.

- Brosset C, Lord E (1991). Mercury in precipitation and ambient air: A new scenario. *Water, Air, and Soil Pollution* 56, 493–506.
- Cabassi J, Vaselli O, Nisi B, Tassi F (2014). Relazione sulle prove di misura di flussi di mercurio all'interno del Lotto 6 in data 09/05/2013. Relazione per il Comune di Abbadia San Salvatore in relazione al contributo di ricerca “Ermes-Abba”, p. 18.
- Calabrese S, Cabassi J, Bitetto M, Capecchiacci F, Benavente Zolezzi OM, Tassi F, D'Alessandro W, Parello F, Vaselli O (2013). Real-time measurements of gaseous elemental mercury at the summit area of Mt. Etna volcano (Italy): preliminary results. *Proceedings of the International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP 2013)*, Edimburgh, 07/2013.
- Calabrese S, D'Alessandro W, Bellomo S, Brusca L, Martin RS, Saiano F, Parello F (2014a). Characterization of the Etna volcanic emissions through an active biomonitoring technique (moss-bags): Part 1 – Major and trace element composition. *Chemosphere*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.086>.
- Calabrese S, Daskalopoulou K, Cabassi J, Bitetto M, Milazzo S, D'Alessandro W, Brusca L, Bellomo S, Tassi F, Vaselli O, Capecchiacci F, Kyriakopoulos K, Parello F (2014b). Mercury's Distribution in the Atmosphere, Soils and Plants of the Active Hydrothermal Area of Nisyros (Greece). *Conferenza A. Rittmann, Nicolosi (Catania), Miscellanea INGV Anno 2014 Numero 25*.
- Calamai A, Cataldi R, Squarci P, Taffi L (1970). *Geology, Geophysics and Hydrogeology of the Monte Amiata Geothermal Fields*. *Geothermics*, v. 1, 150 pp.
- Caliro S, Chiodini G, Galluzzo D, Granieri D, La Rocca M, Saccorotti G, Ventura G (2005). Recent activity of Nisyros volcano (Greece) inferred from structural, geochemical and seismological data. *Bulletin of Volcanology* 67, 358–369. <http://dx.doi.org/10.1007/s00445-004-0381-7>.
- Caliro S, Chiodini G, Moretti R, Avino R, Granieri D, Russo M, Fiebig J (2007). The origin of the fumaroles of La Solfatara (Campi Flegrei, South Italy). *Geochim Cosmochim Acta* 71, 3040–3055.
- Caliro S, Chiodini G, Paonita A (2014). Geochemical evidences of magma dynamics at Campi Flegrei (Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 132, 1–15.

- Capaccioni B, Tassi F, Vaselli O (2001). Organic and inorganic geochemistry of low temperature gas manifestations at the Baia di Levante beach, Vulcano Island (Aeolian archipelago, southern Italy). *J. Volcanol. Geoth. Res.* 108, 173–185.
- Capasso G, Inguaggiato S (1998). A simple method for the determination of dissolved gases in natural waters. An application to thermal waters from Vulcano Island. *Applied Geochemistry* 13(5), 631–642.
- Capecchiacci (2012). *Geochimica dei fluidi vulcanici e idrotermali: origine delle componenti organiche e loro impatto ambientale*. Ph.D Thesis, University of Florence.
- Carapezza M, Gurrieri S, Nuccio PM, Valenza M (1984). CO₂ and H₂S concentrations in the atmosphere at the Solfatara of Pozzuoli. *Bulletin Volcanologique* 47(2), 287–293.
- Carapezza ML, Barberi F, Ranaldi M, Ricci T, Tarchini L, Barrancos J, Fischer C, Perez N, Weber K, Di Piazza A, Gattuso A (2011). Diffuse CO₂ soil degassing and CO₂ and H₂S air concentration and related hazard at Vulcano Island (Aeolian arc, Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 207, 130–144. doi:10.1016/j.jvolgeores.2011.06.010.
- Cardellini C, Chiodini G, Frondini G (2003). Application of stochastic simulation to CO₂ flux from soil: mapping and quantification of gas release. *J. Geophys. Res.* 108, 2425. <http://dx.doi.org/10.1029/2002JB002165>.
- Carpi A, Lindberg SE (1998). Application of a Teflon dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: tests and results over background soil. *Atmospheric Environment* 32, 873–882.
- Chiodini G, Cioni R, Raco B, Taddeucci G (1991). Gas geobarometry applied to evaluate phreatic explosion hazard at Vulcano Island (Sicily, Italy). *Acta Vulcanol.* 1, 193–197.
- Chiodini G, Cioni R, Di Paola GM, Dotsika E, Fytikas M, Guidi M, Leonis C, Lyberopoulou V, Magro G, Marini L, Meletlidis S, Michelot JL, Poutoukis D, Raco B, Russo M, Virgili G (1998a). Geochemistry of Santorini fluids. In: Casale R, Fytikas M, Sigvaldasson G, Vougioukalakis GE (Eds.), *The European laboratory volcanoes. Proceedings of the 2nd Workshop, Santorini, Greece, 2–4 May 1996*, EUR 18161 EN, European Commission, Luxembourg, pp. 193–232.

- Chiodini G, Cioni R, Guidi M, Marini L, Raco B (1998b). Soil CO₂ flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Applied Geochemistry* 13, 543–552.
- Chiodini G, Frondini F, Cardellini C, Granieri D, Marini L, Ventura G (2001). CO₂ degassing and energy release at Solfatara volcano, Campi Flegrei, Italy. *J. Geophys. Res.* 106, 16213–16221.
- Chiodini G, Brombach T, Caliro S, Cardellini C, Marini L, Dietrich V (2002). Geochemical evidences of an ongoing volcanic unrest at Nisyros Island (Greece). *Geophysical Research Letters* 29. <http://dx.doi.org/10.1029/2001GL014355>.
- Cinti D, Tassi F, Procesi M, Bonini M, Capecchiacci F, Voltattorni N, Vaselli O, Quattrocchi F (2014). Fluid geochemistry and geothermometry in the unexploited geothermal field of the Vicano–Cimino Volcanic District (Central Italy). *Chemical Geology* 371, 96–114.
- Cipriani C, Tanelli G (1983). Risorse minerarie ed industria estrattiva in Toscana. Note storiche ed economiche. *Atti e Memorie Accademia di Scienze e Lettere La Colombaria* 28, 241–283.
- Clarkson TW, Magos L (2006). The toxicology of mercury and its chemical compounds. *Critical Reviews in Toxicology* 36, 609–662.
- Conticelli S, Melluso L, Perini G, Avanzinelli R, Boari E (2004). Petrologic, geochemical and isotopic characteristics of potassic and ultrapotassic magmatism in Central-Southern Italy: inferences on its genesis and on the nature of mantle sources. *Per. Mineral.* 73, 135–164.
- D'Alessandro W, Aiuppa A, Bellomo S, Brusca L, Calabrese S, Kyriakopoulos K, Liotta M, Longo M (2013). Sulphur-gas concentrations in volcanic and geothermal areas in Italy and Greece: characterizing potential human exposures and risks. *Journal of Geochemical Exploration* 131, 1–13.
- De Astis G, Dellino P, La Volpe L, Lucchi F, Tranne CA (2006). Geological Map of the Vulcano Island (Aeolian Islands), Scale 1:10.000, edited by La Volpe L and De Astis G, University of Bari, University of Bologna and INGV, LAC (Litografica Artistica Cartografica), Firenze, Italy.
- Di Vito MA, Lirer L, Mastrolorenzo G, Rolandi G (1987). The Monte Nuovo eruption (Campi Flegrei, Italy). *Bull. Volcanol.* 49, 608–615.

- Dotsika E, Poutoukis D, Michelot JL, Raco B (2009) Natural tracers for identifying the origin of the thermal fluids emerging along the Aegean volcanic arc (Greece): evidence of arc-type magmatic water (ATMW) participation. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 179, 19–32.
- Druitt TH, Francaviglia V (1992). Caldera formation on Santorini and the physiography of the islands in the late Bronze Age. *Bull. Volcanol.* 54, 484–493.
- Ebinghaus R, Jennings SG, Schroeder W, Berg T, Donaghy T, Guentzel J, Kenny C, Kock HH, Kvietskus K, Landing W, Munthe J, Prestbo EM, Schneeberger D, Slemr F, Sommar J, Urba A, Wallsschlager D, Xiao Z (1999). International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace head, Ireland. *Atmospheric Environment* 33, 3063–3073. doi:10.1016/S1352-2310(98)00119-8.
- Ebinghaus R, Kock HH, Coggins AM, Spain TG, Jennings SG, Temme C (2002). Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head, Irish west coast, between 1995 and 2001. *Atmospheric Environment* 36, 5267–5276.
- Eckley CS, Branfireun B (2008). Gaseous mercury emissions from urban surfaces: controls and spatiotemporal trends. *Applied Geochemistry* 23, 369–383.
- Eckley CS, Gustin M, Lin C-J, Li X, Miller MB (2010). The influence of dynamic chamber design and operating parameters on calculated surface-to-air mercury fluxes. *Atmospheric Environment* 44, 194–203.
- Edner H, Faris GW, Sunesson A, Svanberg S (1989). Atmospheric atomic mercury monitoring using differential absorption LIDAR technique. *Applied Optics* 28, 921.
- Edner H, Ragnarson P, Svanberg S, Wallinder E, Ferrara R, Maserti BE, Bargagli R (1993). Atmospheric mercury mapping in a cinnabar mining area. *Sci. Total Environ.* 133, 1–15.
- EPA (1999). Sampling and Analysis for Atmospheric Mercury. In: *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air*. Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268, June 1999. EPA/625/R-96/010a.
- EPA (2001). Mercury response guidebook. Washington, DC: Author, Region 5.

- EU (2001). A position paper on mercury for the directive of the European parliament and of the council relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel, and polycyclic aromatic hydrocarbons EU: in ambient air. Brussels, Belgium.
- Fantozzi L, Ferrara R, Dini F, Tamburello L, Sprovieri F (2013). Study on the reduction of atmospheric mercury emissions from mine waste enriched soils through native grass cover in the Mt. Amiata region of Italy. *Environ. Res.* 125, 69–74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2013.02.004i>.
- Federico C, Corso PP, Fiordilino E, Cardellini C, Chiodini G, Parello F, Pisciotta A (2010). CO₂ degassing at La Solfatara volcano (Phlegrean Fields): processes affecting $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of soil CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 3521–3538.
- Ferrari L, Conticelli S, Burlamacchi L, Manetti P (1996). New geologic and volcanological data on the Mt. Amiata silicic complex. *Acta Vulcanol.* 8, 41–56.
- Ferrara R, Maserti BE, Breder R (1991). Mercury in abiotic and biotic compartments of an area affected by a geochemical anomaly (Mt. Amiata, Italy). *Water Air Soil Pollut.* 56, 219–233.
- Ferrara R, Maserti BE, De Liso A, Cioni R, Raco B, Taddeucci G, Edner H, Ragnarson P, Svanberg S, Wallinder E (1994). Atmospheric mercury emission at La Solfatara volcano (Pozzuoli, Phlegrean Fields—Italy). *Chemosphere* 29, 1421–1428.
- Ferrara R, Mazzolai UB, Edner H, Svanberg S, Wallinder E (1998). Atmospheric mercury sources in the Mt. Amiata area, Italy. *Sci. Total Environ.* 213, 12–23.
- Finlayson-Pitts BJ, Pitts JN Jr. (1999). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press, 969 pp.
- Fitzgerald W, Lamborg C (2007). Geochemistry of mercury in the environment. In: Holland H, Turekian K (Eds.), *Environmental Geochemistry, Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 1–47.
- Fondazione Maugeri (2007). Instruction Manual for Radiello Sampler. http://www.radiello.com/english/index_en.html.
- Fritsche J, Obrist D, Zeeman MJ, Conen F, Eugster W, Alewell C (2008a). Elemental mercury fluxes over a sub-alpine grassland determined with two micrometeorological methods. *Atmospheric Environment* 42, 2922–2933.

- Fritsche J, Obrist D, Alewell C (2008b). Evidence of microbial control of Hg⁰ emissions from uncontaminated terrestrial soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 171, 200–209.
- Fu X, Feng X, Zhu W, Rothenberg S, Yao H, Zhang H (2010). Elevated atmospheric deposition and dynamics of mercury in a remote upland forest of southwestern China. *Environ. Poll.* 158, 2324–2333.
- Fu X, Feng X, Sommar J, Wang S (2012). A review of studies on atmospheric mercury in China. *Science of the Total Environment*, 421–422, 73–81.
- Fytikas M, Innocenti F, Manetti P, Mazzuoli R, Peccerillo A, Villari L (1984). Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region. In: Dixon JE, Robertson AHF (Eds.), *The geological evolution of the Eastern Mediterranean*. Special Publ. Geol. Soc. 17, 687–699.
- Galperin M, Sofiev M, Mantseva E, NSC-E (1996). A model of the chemical transformation of mercury and its long-range atmospheric transport. In: Baeyens W, Ebinghaus R, Valiliev O (Eds.), *Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances*. NATO ASI Series, 2. Environment - Vol. 21. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Georgalas G (1953). L'éruption du volcan de Santorini en 1950. *Bull. Volcanol.* 13, 39–55.
- Goodman GT, Roberts TM (1971). Plants and soils as indicators of metals in the air. *Nature* 231, 287–292.
- Granieri D, Carapezza ML, Chiodini G, Avino R, Caliro S, Ranaldi M, Ricci T, Tarchini L (2006). Correlated increase in CO₂ fumarolic content and diffuse emission from La Fossa crater (Vulcano, Italy): Evidence of volcanic unrest or increasing gas release from a stationary deep magma body?. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L13316. doi:10.1029/2006GL026460.
- Granieri D, Carapezza ML, Barberi F, Ranaldi M, Ricci T, Tarchini L (2014). Atmospheric dispersion of natural carbon dioxide emissions on Vulcano Island, Italy. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 119. doi:10.1002/2013JB010688.
- Grönlund R, Edner H, Svanberg S, Kotnik J, Horvat M (2005). Mercury emissions from the Idrija mercury mine measured by differential absorption lidar techniques and a point monitoring absorption spectrometer. *Atm. Environ.* 39, 4067–4074.

- Gustin MS, Lindberg SE, Austin K, Coolbaugh M, Vetter A, Zhang Z (2000). Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets. *Sci. Total Environ.* 25, 961–971.
- Gustin MS, Biester H, Kim CS (2002). Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates. *Atmospheric Environment* 36, 3241–3254.
- Gustin MS (2003). Are mercury emissions from geologic sources significant? A status report. *Science of the Total Environment* 304, 153–167.
- Gustin MS, Ericksen JA, Schorran DE, Johnson DW, Lindberg SE, Coleman JS (2004). Application of controlled mesocosms for understanding mercury air-soil-plant exchange. *Environ. Sci. Technol.* 2004 (38), 6044–6050.
- Gustin MS, Kolker A, Gardfeldt K (2008). Transport and fate of mercury in the environment. *Applied Geochemistry* 23, 343–344.
- Hall B (1995). The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone. *Water Air and Soil Pollution* 80, 1069–1077.
- Harmens H, Norris DA, Koerber GR, Buse A, Steinnes E, Ruhling A (2007). Temporal trends in the concentration of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe between 1990 and 2000. *Atmos. Environ.* 41(31), 6673–6687.
- Higuera P, Oyarzun R, Lillo J, Sanchez-Hernandez JC, Molina JA, Esbrí JM, Lorenzo S (2006). The Almaden district (Spain): anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated sites. *Sci. Total Environ.* 236, 112–124.
- Higuera P, Oyarzun R, Kotnik J, Esbrí JM, Martínez-Coronado A, Horvat M et al. (2014). A compilation of field surveys on gaseous elemental mercury (GEM) from contrasting environmental settings in Europe, South America South Africa and China: Separating fads from facts. *Environmental Geochemistry and Health*, doi:10.1007/s10653-013-9591-2.
- Hutchinson GL, Mosier AR (1981). Improved soil cover method for field measurement of nitrous oxide fluxes. *Soil Science Society of America Journal* 45, 311–316.
- Hylander LD, Meili M (2003). 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *Sci. Tot. Environ.* 304,

- 13–27.
- Kim JP, Fitzgerald WF (1986). Sea-air partitioning of mercury in the equatorial Pacific Ocean. *Science* 231, 311–330.
 - Kim KH, Lindberg SE, Meyers TP (1995). Micrometeorological measurements of mercury-vapor fluxes over background forest soils in Eastern Tennessee. *Atmospheric Environment* 29, 267–282.
 - Kim Ki-H, Mishra VK, Hong S (2006). The rapid and continuous monitoring of gaseous elemental mercury (GEM) behavior in ambient air. *Atmos. Environ.* 40, 3281–3293.
 - Kocman D, Vreča P, Fajon V, Horvat M (2011). Atmospheric distribution and deposition of mercury in the Idrija Hg mine region, Slovenia. *Environ. Res.* 111, 1–9.
 - Krastinyte V, Baltreinaite E, Lietuvninkas A (2013). Analysis of snow-cap pollution for air quality assessment in the vicinity of an oil refinery. *Environ Technol.* 34(5-8). 757–763.
 - Kuiken T, Zhang H, Gustin M, Lindberg SE (2008). Mercury emission from terrestrial background surfaces in the eastern USA. Part I: air/surface exchange of mercury within a southeastern deciduous forest (Tennessee) over one year. *Applied Geochemistry* 23, 345–355.
 - Landa ER (1978). The retention of metallic mercury vapour by soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 1407–1411.
 - Le Donne K, Ciafani S (2008). Monitoraggio dell'inquinamento atmosferico da mercurio nei principali impianti cloro-soda italiani. *IA Ingegneria Ambientale* vol. XXXVII n. 1–2.
 - Lindberg SE, Zhang H, Gustin M, Vette A, Marsik F, Owens J, Casimir A, Ebinghaus R, Edwards G, Fitzgerald C, Kemp J, Kock HH, London J, Majewski M, Poissant L, Pilote M, Rasmussen P, Schaedlich F, Schneeberger D, Sommar J, Turner R, Wallschlager D, Xiao Z (1999). Increases in mercury emissions from desert soils in response to rainfall and irrigation. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 104, 21879–21888.
 - Lindberg SE, Zhang H, Vette AF, Gustin MS, Barnett MO, Kuiken T (2002). Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over

- soils: part 2 – effect of flushing flow rate and verification of a two resistance exchange interface simulation model. *Atmospheric Environment* 36, 847–859.
- Lindberg SE, Bullock R, Ebinghaus R, Engstrom D, Feng XB (2007). A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *AMBIO* 36, 19–32.
 - Lindqvist O (1994). Atmospheric cycling of mercury: an overview. In: Watras CJ, Huckabee JW (Eds.), *Mercury Pollution: Integration and Synthesis*. Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 181–185.
 - Lindqvist O, Rodhe H (1985). Atmospheric mercury—a review. *Tellus* 27B, 136–159.
 - Liotta M, Paonita A, Caracausi A, Martelli M, Rizzo A, Favara R (2010). Hydrothermal processes governing the geochemistry of the crater fumaroles at Mount Etna volcano (Italy). *Chem. Geol.* 278, 92–104. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.09.004.
 - Llanos W, Kocman D, Higuera P, Horvat M (2011). Mercury emission and dispersion models from soils contaminated by cinnabar mining and metallurgy. *J. Environ. Monitor.* 13, 3460–3468.
 - Lodenius M (1998). Dry and wet deposition of mercury near a chlor-alkali plant. *The Science of the Total Environment* 213, 53–56.
 - Martin RS, Witt MLI, Pyle DM, Mather TA, Watt SFL, Bagnato E, Calabrese S (2011). Rapid oxidation of mercury (Hg) at volcanic vents: Insights from high temperature thermodynamic models of Mt Etna's emissions. *Chemical Geology* 283, 279–286.
 - Martin RS, Witt MLI, Sawyer GM, Thomas HE, Watt SFL, Bagnato E, Calabrese S, Aiuppa A, Delmelle P, Pyle DM, Mather TA (2012). Bioindication of volcanic mercury (Hg) deposition around Mt. Etna (Sicily). *Chem. Geol.* 310–311, 12–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.03.022>.
 - Mason RP, Fitzgerald WF, Morel FMM (1994). The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim Cosmochim Acta* 58, 3191–3198.
 - Mason RP (2009). Mercury emissions from natural processes and their importance in the global mercury cycle. In: Pirrone N, Mason RP (Eds.), *Mercury Fate and*

Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models, Chap. 7. Springer, New York (USA), pp.173–191.

- Minissale A (2004). Origin, transport and discharge of CO₂ in Central Italy. *Earth-Sci. Rev.* 66, 89–141.
- Moore C, Carpi A (2005). Mechanisms of the emission of mercury from soil: role of UV radiation. *J. Geophys. Res.* 110, D24302.
- Morel FMM, Kraepiel AML, Amyot M (1998). The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Rev. Ecol. Syst.* 29, 543–566.
- Morita M, Yoshinaga J, Edmonds J (1998). The determination of mercury species in environmental and biological samples. *Pure and Appl. Chem.* 70, 1585–1615.
- Morteani G, Ruggieri G, Möller P, Preinfalk C (2010). Geothermal mineralized scales in the pipe system of the geothermal Piancastagnaio power plant (Mt. Amiata geothermal area): a key to understand the stibnite, cinnabarite and gold mineralization of Tuscany (central Italy). *Miner. Dep.* 46, 197–210.
- Munthe J, Xiao ZF, Lindqvist O (1991). The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite. *Water, Air and Soil Pollution* 56, 621–630.
- Munthe J, Wängberg I, Pirrone N, Iverfeldt A, Ferrara R, Costa P, et al. (2001). Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. *Atmos. Environ.* 35, 3007–3017.
- Nakagawa R (1999). Estimation of mercury emissions from geothermal activity in Japan. *Chemosphere* 38, 1867–1871. doi:10.1016/S0045-6535(98)00401-9.
- National Research Council Committee on the Toxicological Effects of Methylmercury (2000). *Toxicological Effects of Methylmercury*. National Academy Press, Washington, DC.
- Neri M, Acocella V, Behncke B (2004). The role of the Pernicana Fault System in the spreading of Mt. Etna (Italy) during the 2002–2003 eruption. *Bull. Volcanol.* 66, 417–430. doi:10.1007/s00445-003-0322-x.
- Nisi B, Vaselli O, Tassi F, de Elio J, Ortega M, Caballero J, Rappuoli D, Mazadiego LF (2014a). Origin of the gases released from the Acqua Passante and Ermeta wells (Mt. Amiata, central Italy) and possible environmental implications for their closure. *Annals of Geophysics* 57(4), p. S0438. doi:10.4401/ag-6584.

- Nisi B, Vaselli O, Raco B, Caporali L, Battaglini R, Cabassi J, Tassi F (2014b). Relazione sulle misure dei flussi di CO₂ nell'ex-area mineraria di Abbadia San Salvatore con particolare riferimento al Lotto 6. Relazione per il Comune di Abbadia San Salvatore in relazione al contributo di ricerca "Ermes-Abba", p. 34.
- Orsi G, de Vita S, Di Vito M (1996). The restless, resurgent Campi Flegrei nested caldera (Italy): constraints on its evolution and configuration. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 74, 179–214.
- Pacyna EG, Pacyna JM (2002). Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water Air Soil Pollut.* 137, 149–165.
- Pacyna EG, Pacyna JM, Sundseth K, Munthe J, Kindbom K, Wilson S, Steenhuisen F, Maxson P (2010). Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmos. Environ.* 44, 2487–2499.
- Papazachos BC, Panagiotopoulos DG (1993). Normal faults associated with volcanic activity and deep rupture zones in the southern Aegean volcanic arc. *Tectonophysics* 220, 301–308.
- Parsons MB, Percival JB (2005). Geogenic and mining sources of mercury in the environment. In: Parsons MB and Percival JB (Eds.), *Mercury: sources, cycles and effects*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, Vol. 34. Halifax, Nova Scotia, pp. 1–20.
- Pierantozzi R (2001). Carbon Dioxide. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley Inc. doi:10.1002/0471238961.0301180216090518.a01.pub2.
- Pirrone N, Cinnirella S, Feng X, Finkelman RB, Friedli HR, Leaner J, Mason R, Mukherjee AB, Stracher GB, Streets DG, Telmer K (2010). Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 5951–5964.
- Pirrone N, Aas W, Cinnirella S, Ebinghaus R, Hedgecock IM, Pacyna J, et al. (2013). Toward the next generation of air quality monitoring: Mercury. *Atmospheric Environment* 80, 599–611.
- Porcella DB, Ramel C, Jernelov A (1997). Global mercury pollution and the role of gold mining: an overview. *Water Air and Soil Pollution* 97, 205–207.

- Pyle DM, Mather TA (2003). The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. *Atmospheric Environment* 37, 5115–5121.
- Regione Toscana (2010). Criteri direttivi per il contenimento delle emissioni in atmosfera delle centrali geotermoelettriche (D.G.R. 22 marzo 2010 n°344, Allegato A). Supplemento al Bollettino Ufficiale della Regione Toscana n. 13 del 31.3.2010.
- Rimondi V, Gray JE, Costagliola P, Vaselli O, Lattanzi P (2012). Concentration, distribution, and translocation of mercury and methylmercury in mine-waste, sediment, soil, water, and fish collected near the Abbadia San Salvatore mercury mine, Monte Amiata district, Italy. *Sci. Total Environ.* 414, 318–327.
- Rimondi V (2012). Distribution of Mercury and Other Trace Elements in the Mt. Amiata Region (Southern Tuscany, Italy). Ph.D Thesis, University of Florence.
- Rizzo AL, Jost H-J, Caracausi A, Paonita A, Liotta M, Martelli M (2014). Real-time measurements of the concentration and isotope composition of atmospheric and volcanic CO₂ at Mount Etna (Italy). *Geophys. Res. Lett.* 41. doi:10.1002/2014GL059722.
- Rundgren S, Rühling A, Schlüter A, Tyler G (1992). Mercury in Soil: Distribution, Speciation and Biological Effects. Nordic Council of Ministers, Copenhagen.
- Schlüter K (2000). Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. *Environmental Geology* 39, 249–271.
- Schroeder WH, Munthe J (1998). Atmospheric mercury – an overview. *Atm. Environ.* 32, 809–822.
- Selin NE et al. (2007). Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 112. Article no. D02308.
- Selin NE, Jacob DJ, Yantosca RM, Strode S, Jaeglé L, Sunderland EM (2008). Global 3-D land-ocean atmosphere model for mercury: present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition. *Glob. Biogeochem. Cycles* 22, GB2011, 13 pp.
- Selin N (2009). Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annu. Rev. Env. Resour.* 34, 43–63.

- Sholupov SE, Ganeyev AA (1995). Zeeman atomic absorption spectrometry using high frequency modulated light polarization. *Spectrochim. Acta, Part B* 50, 1227–1236.
- Sholupov S, Pogarev S, Ryzhov V, Mashyanov N, Stroganov A (2004). Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. *Fuel Process. Technol.* 85, 473–485.
- SKC (2011). Inorganic Mercury Passive Sampler - Validated by OSHA Method ID-140. Publication 1096 Rev 1103. <http://www.skinc.com/instructions/1096.pdf>.
- Sommar J, Gårdfeldt K, Strömberg D, Feng X (2001). A kinetic study of the gas phase reaction between the hydroxyl radical and atmospheric mercury. *Atmospheric Environment* 35, 3049–3054.
- Sprovieri F, Pirrone N, Ebinghaus R, Kock H, Dommergue A (2010). A review of worldwide atmospheric mercury measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 8245–8265.
- Steinnes E (1995). A critical evaluation of the use of naturally growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals. *Sci. Total Environ.* 160(161), 243–249.
- Steinnes E, Berg T, Sjøbakk TE (2003). Temporal and spatial trends in Hg deposition monitored by moss analysis. *The Science of the Total Environment* 304, 215–219.
- Tassi F, Vaselli O, Cuccoli F, Buccianti A, Nisi B, Lognoli E, Montegrossi G (2009). A geochemical multi-methodological approach in hazard assessment of CO₂-rich gas emissions at Mt. Amiata volcano (Tuscany, central Italy). *Water Air Soil Pollut. Focus* 9, 117–127.
- Tassi F, Capecciacci F, Cabassi J, Calabrese S, Vaselli O, Rouwet D, Pecoraino G, Chiodini G (2012). Geogenic and atmospheric sources for volatile organic compounds in fumarolic emissions from Mt. Etna and Vulcano Island (Sicily, Italy). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117, D17.
- Tassi F, Nisi B, Cardellini C, Capecciacci F, Donnini M, Vaselli O, Avino R, Chiodini G (2013a). Diffuse soil emission of hydrothermal gases (CO₂, CH₄, and C₆H₆) at Solfatara crater (Campi Flegrei, southern Italy). *Appl Geochem* 35, 142–153.

- Tassi F, Vaselli O, Papazachos CB, Giannini L, Chiodini G, Vougioukalakis GE, Karagianni E, Vamvakaris D, Panagiotopoulos D (2013b). Geochemical and isotopic changes in the fumarolic and submerged gas discharges during the 2011–2012 unrest at Santorini caldera (Greece). *Bull. Volcanol.* 75:711. doi: 10.1007/s00445-013-0711-8.
- Tassi F, Venturi S, Cabassi J, Capecchiacci F, Nisi B, Vaselli O (2015). Volatile Organic Compounds (VOCs) in soil gases from La Solfatara crater (Campi Flegrei, southern Italy): geogenic source(s) vs. biogeochemical processes. Articolo sottomesso e in attesa di pubblicazione.
- Tedesco M, Scarsi P (1999). Chemical (He, H₂, CH₄, Ne, Ar, N₂) and isotopic (He, Ne, Ar, C) variations at the Solfatara crater (Southern Italy): mixing of different sources in relation to seismic activity. *Earth and Planetary Science Letters* 171, 465–480.
- The Social Scientific Study Group on Minamata Disease (2001). In the Hope of Avoiding Repetition of a Tragedy of Minamata Disease (What We Have Learned from the Experience). National Institute for Minamata Disease, Minamata, Japan, 140pp.
- Thermo Fisher Scientific Inc, 2012. Thermo Scientific Model 450i Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide Analyzer Manual. Link: <https://www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/ATG/EPD/EPD%20Documents/Product%20Manuals%20and%20Specifications/Air%20Quality%20Instruments%20and%20Systems/Ambient%20Gas/D19731~.pdf>.
- Thorsteinsson T, Hackenbruch J, Sveinbjörnsson E, Jóhannsson T (2013). Statistical assessment and modeling of the effects of weather conditions on H₂S plume dispersal from Icelandic geothermal power plants. *Geothermics* 45, 31–40.
- Tretiach M, Adamo P, Bargagli R, Baruffo L, Carletti L, Crisafulli P, et al. (2007). Lichen and moss-bags as monitoring devices in urban areas. Part I: Influence of exposure on sample vitality. *Environ. Pollut.* 146, 380–391.
- Tretiach M, Pittao E, Crisafulli P, Adamo P (2011). Influence of exposure sites on trace element enrichment in moss-bags and characterization of particles deposited on the biomonitor surface. *Sci. Total Environ.* 409, 822–830.

- Turner RR, Southworth GR (1999). Mercury-contaminated industrial and mining sites in North America: an overview with selected case studies. In: Ebinghaus R, Turner RR, de Lacerda LD, Vasiliev O and Salomons W (Eds.), *Mercury Contaminated Sites, Characterization, Risk Assessment and Remediation*, Springer Publishing, New York, NY, 89–112.
- UNEP/WMO (1998). *Atmospheric Input of Mercury to the Mediterranean Sea*. MAP Technical Reports Series No. 122, United Nations Environment Programme. Athens, Greece.
- UNEP (2013). *Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland.
- Unità di Progetto Bonifica (2014). *Programmazione e attività svolte fino a gennaio 2014*. Relazione del Comune di Abbadia San Salvatore, 26 pp.
- US EPA (1980). *Ambient water quality criteria for mercury*. Washington, DC, US Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards (Document No. EPA440/5-80-058).
- Vallero D (2014). *Fundamentals of Air Pollution, Fifth Edition*. Academic Press, 996 pp.
- Varekamp JC, Buseck PR (1984). The speciation of mercury in hydrothermal systems, with applications for ore deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 177–186.
- Varekamp JC, Buseck PR (1986). Global mercury flux from volcanic and geothermal sources. *Applied Geochemistry* 1, 65–73.
- Vaselli O, Cuccoli F, Buccianti A, Nisi B, Lognoli E, Lombardi L, Moretti S, Capannesi L, Ramaldi E, Tassi F, Montegrossi G, Capaccioni B, Minissale A (2006). *Le emanazioni gassose nel Comune di Castiglione d'Orcia*. Relazione finale della Convenzione tra il Dipartimento della Protezione Civile della Regione Toscana e il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze, Luglio 2006, p. 120.
- Vaselli O (2012). *Proposta di equivalenza fra le misure in continuo di Hg in aria come TGM (Total Gaseous Mercury) e GEM (Gaseous Elemental Mercury): confronto fra CVAFAS (Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry) e ZAAS-HFMLP (Zeeman Atomic Absorption Spectrometry – High Frequency Modulated*

Light Polarization). Relazione per ARPAT e per il Comune di Abbadia San Salvatore in relazione al contributo di ricerca “Ermes-Abba”, p. 5.

- Vaselli O, Higuera P, Nisi B, María Esbrí J, Cabassi J, Martínez-Coronado A, Tassi F, Rappuoli D (2013). Distribution of gaseous Hg in the Mercury mining district of Mt. Amiata (Central Italy): A geochemical survey prior the reclamation project. *Environmental Research* 125, 179–187.
- Vaselli O, Nisi B, Rappuoli D, Bianchi F, Cabassi J, Venturi S, Tassi F, Raco B (2015). Geochemical characterization of the ground waters from the former Hg-mining area of Abbadia San Salvatore (Mt. Amiata, central Italy): criticalities and perspectives for the reclamation process. *Italian Journal of Geosciences*, articolo revisionato e accettato per la pubblicazione.
- Vita F, Inguaggiato S, Bobrowski N, Calderone L, Galle B, Parello F (2012). Continuous SO₂ flux measurements for Vulcano Island, Italy. *Annals of Geophysics* 55(2). doi: 10.4401/ag-5759.
- Vougioukalakis G (1993). Volcanic stratigraphy and evolution of Nisyros Island. *Bull. Geol. Soc. Greece* 28, 239–258.
- Vougioukalakis GE, Fytikas M (2005). Volcanic hazards in the Aegean area, relative risk evaluation, monitoring and present state of the active volcanic centers. In: Fytikas M, Vougioukalakis G (Eds.), *The South Aegean active volcanic arc: present knowledge and future perspectives. Developments in Volcanology*, vol 7. Elsevier, Amsterdam, pp. 161–183.
- Xin M, Gustin MS, Ladwig K, Pflughoeft-Hassett DF (2006). Air-substrate mercury exchange associated with landfill disposal of coal combustion products. *Journal of the Air and Waste Management Association* 56, 1167–1176.
- WHO (1989). *Mercury – Environmental Aspects, Environmental Health Criteria* 86. World Health Organization, Geneva Switzerland.
- WHO (2000). *Air quality guidelines for Europe. WHO Regional Publications European Series* 91, World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, 288 pp.
- WHO (2003). *Elemental Mercury and Inorganic Mercury Compounds: Human Health Aspects (Concise International Chemical Assessment Documents)*. World Health Organization, Geneva (Switzerland), 65 pp.

- WHO (2006). WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment. World Health Organization, Geneva (Switzerland), 22 pp.
- Wiener JG, Krabbenhoft DP, Heinz GH, Scheuhammer AM (2002). Ecotoxicology of Mercury. In: Hoffman DJ, Rattner BA (Eds.), Handbook of Ecotoxicology. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Wilson SJ, Steenhuisen F, Pacyna JM, Pacyna EG (2006). Mapping the spatial distribution of global anthropogenic mercury atmospheric emission inventories. *Atm. Environ.* 40, 4621–4632.
- Witt MLI, Fischer TP, Pyle DM, Yang TF, Zellmer GF (2008). Fumarole compositions and mercury emissions from the Tatun Volcanic field, Taiwan: results from multi-component gas analyser, portable mercury spectrometer and direct sampling techniques. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 178, 636–643.
- Zahir F, Rizwi SJ, Haq SK, Khan RH (2005). Low dose mercury toxicity and human health. *Environ Toxicol Pharmacol.* 20(2), 351–360.
- Zhang H, Lindberg SE (1999). Processes influencing the emission of mercury from soils: a conceptual model. *Journal of Geophysical Research* 104, 21889–21896.
- Zhang H, Lindberg SE, Marsik FJ, Keeler GJ (2001). Mercury air/soil exchange kinetics of background soils of the Tahquamenon River watershed in the Michigan Upper Peninsula. *Water, Air and Soil Pollution* 126, 151–169.
- Zhang H, Lindberg SE, Barnett MO, Vette AF, Gustin MS (2002). Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils. Part 1: simulation of gaseous mercury emissions from soils using a two-resistance exchange interface model. *Atmospheric Environment* 36, 835–846.

10.1 COLLEGAMENTI INTERNET

- <http://www.museominerario.it> - Storia di una Miniera
- http://sira.arpat.toscana.it/sira/Efesto/ZONA_AMIATA.htm
- http://www.nuovatecnogalenica.it/ra-915m_38.html
- <http://www.arpat.toscana.it/temi-ambientali/aria/sistema-di-rilevamento/rete-regionale-di-rilevamento/inquinanti-monitorati/idrogeno-solfurato-h2s>

- <http://www.arpat.toscana.it/temi-ambientali/aria/sistema-di-rilevamento/rete-regionale-di-rilevamento/inquinanti-monitorati/biossido-di-zolfo>
- http://cmsarpa.regione.fvg.it/cms/tema/aria/stato/Qualita_dell_aria/biossido_zolfo.html
- <http://co2now.org/Current-CO2/CO2-Now/global-co2-board.html>
- http://www.arpa.veneto.it/arpavinforma/indicatori-ambientali/indicatori_ambientali/atmosfera/emissioni/emissioni-in-atmosfera-di-gas-ad-effetto-serra-co2-ch4-n2o/view
- <http://www.vantagevue.com/products/index.asp>
- <http://www.solfataro.it>