

**REGIONE  
TOSCANA**



**INDIVIDUAZIONE DI MARKER SPECIFICI E  
VALUTAZIONE DEL CONTRIBUTO AI LIVELLI  
DI PARTICOLATO FINE DI NATURA  
SECONDARIA DELLE EMISSIONI DERIVANTI  
DALLE CENTRALI GEOTERMoeLETTRICHE**

**RESPONSABILE**

**Simone Tommasini<sup>1</sup>**

**COMPONENTI**

**Francesco Capecchiacci<sup>1</sup>, Matteo Zoppi<sup>1,2</sup>, Jacopo Cabassi<sup>1</sup>, Sara Marchionni<sup>1</sup>, Franco Tassi<sup>1</sup>, Orlando Vaselli<sup>1</sup>, Giovanni Pratesi<sup>2</sup>, Luciano Giannini<sup>1</sup>, Stefania Venturi<sup>1</sup>, Stanislav Strekopytov<sup>4</sup>, Maurizio Ulivi<sup>1</sup>, Eleonora Braschi<sup>3</sup>, Antonella Buccianti<sup>1</sup>**

1 - Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Firenze

2 - Museo di Storia Naturale, Università degli Studi di Firenze

3 - CNR – Istituto di Geoscienze e Georisorse, sezione di Firenze

4 - Department of Science Facilities, the Natural History Museum, London

**Febbraio 2015**

## Indice

1. Premessa	2
2. Metodologie di campionamento e analisi	2
2.1 Strategia di campionamento	2
2.2 Campionamento e analisi del PM10	4
2.2.1 Metodologia di prelievo PM10	4
2.2.2 Procedura per la dissoluzione dei filtri in Teflon per analisi ICP-AES, ICP-MS e TIMS	6
2.2.3 Analisi mineralogica su filtri in policarbonato: Spettroscopia micro-Raman e analisi SEM	9
2.3 Campionamento e analisi COV in aria	10
2.4 Misure di H <sub>2</sub> S - SO <sub>2</sub> e Hg <sup>0</sup> in aria	12
2.5 Campionamento del fluido geotermico ed emissioni dalla centrale PC5	14
2.5.1 Fluido geotermico primario (pre-AMIS)	15
2.5.2 Emissioni post AMIS	17
3. Risultati analitici	19
3.1 Composizione chimica ed isotopica del PM10 di Piancastagnaio	19
3.1.1 Concentrazioni PM10	19
3.1.2 Elementi normati	20
3.1.3 Marker specifici delle emissioni in atmosfera della centrale geotermoelettrica di Piancastagnaio	20
3.1.4 Gli isotopi radiogenici di Sr, Nd e Pb	23
3.1.5 Elementi con EF >10	26
3.2 COV in aria	30
3.3 Distribuzione di H <sub>2</sub> S e Hg <sup>0</sup> in aria	32
3.4 Isotopi dello Zolfo e particolato atmosferico	39
3.4.1 Risultati preliminari	43
3.5 Componente mineralogica del PM10	45
3.5.1 Composizione mineralogica del PM10 di Piancastagnaio	45
3.5.2 Composizione chimica del PM10 di Piancastagnaio	51
3.5.3 Composizione mineralogica del PM10 di Arezzo	53
4. Individuazione di marker specifici delle emissioni in atmosfera della centrale geotermoelettrica di Piancastagnaio PC5	55
4.1 Il segnale geochimico rilevato nel PM10	55
4.2 Il segnale dei Composti Organici Volatili (COV)	56
4.3 Il segnale mineralogico rilevato nel PM10	59
4.4 Considerazioni conclusive	62
Bibliografia	66
Appendice	69

## 1. Premessa

Il particolato atmosferico è un tema di studio di notevole interesse e negli ultimi cinquant'anni la sua conoscenza e il numero di pubblicazioni scientifiche sono progrediti in maniera esponenziale. Oltre all'interesse prettamente scientifico per quanto riguarda la natura, la formazione, il trasporto, e l'influenza sul clima del particolato atmosferico, grande attenzione è stata rivolta all'impatto sulla salute umana. Questo è un problema rilevante soprattutto per le grandi aree metropolitane del pianeta sia del mondo occidentale che orientale, a forte sviluppo industriale. In queste zone le sorgenti di particolato sono fondamentalmente dovute alla produzione di energia per la quale si impiega petrolio, carbone, gas naturale e, a livello tecnico-scientifico, è in corso un intenso dibattito sull'individuazione delle possibili azioni che potrebbero favorire la riduzione delle emissioni. L'impiego delle energie rinnovabili sembra rappresentare una parziale soluzione del problema, anche se devono essere presi in considerazione alcuni potenziali effetti sull'ambiente. Oltre all'utilizzo dell'energia eolica e solare, la natura offre altre tipologie di risorse come lo sfruttamento dei fluidi endogeni (geotermia). Pur non essendo un fenomeno comunemente diffuso, l'utilizzo delle risorse geotermiche, principalmente indirizzato alla produzione di energia elettrica, è invece rilevante in alcune aree del pianeta, e importanti impianti industriali per il loro sfruttamento sono presenti in Islanda, Stati Uniti, Colombia e Cile. Nel nostro Paese, le aree di Larderello, Travale e Mt. Amiata (Toscana meridionale) vedono la presenza di alcuni impianti industriali dedicati alla produzione di energia elettrica e termica derivata dallo sfruttamento della geotermia tramite l'estrazione della risorsa mediante pozzi che raggiungono profondità anche di 4000 m. Le manifestazioni fluide (acque e gas) superficiali e da pozzi di campi geotermici sono state molto studiate in termini di composizione chimica ed isotopica e di equilibri di fase, mentre la natura delle frazioni solide e cristalline e delle specie gassose emesse in atmosfera ha ricevuto sino ad ora scarsa attenzione. È importante rilevare che le emissioni naturali di gas, tipiche degli ambienti geotermici, sono presenti nella zona circostante il Monte Amiata, fuoriuscendo attraverso sistemi di faglie e di fratture e spesso accompagnano la risalita di acque fredde e/o termali.

Lo studio oggetto della presente indagine pone l'attenzione sulle caratteristiche composizionali ed isotopiche delle emissioni (solide e gassose) nel territorio del comune di Piancastagnaio (SI), dove sono presenti impianti industriali di ENEL S.p.A. per la produzione di energia da centrali geotermoelettriche. Contestualmente a tale attività è stato accoppiato uno studio, utilizzando le stesse tecniche di campionamento e di analisi impiegate nell'area amiatina, in una postazione fissa ubicata in prossimità del centro urbano di Arezzo (zona urbana fondo).

Questo lavoro rappresenta uno studio pilota volto a caratterizzare e comprendere le caratteristiche chimiche, isotopiche e mineralogiche del particolato atmosferico di natura secondaria oltre ad un'indagine specifica dei composti organici volatili (COV), legate alle emissioni in atmosfera dalle centrali geotermoelettriche.

## 2. Metodologie di campionamento e analisi

### 2.1 Strategia di campionamento

La scelta del sito di campionamento e l'ubicazione della stazione di prelievo sono state strettamente dettate dalle finalità, nell'ambito del progetto PATOS-2, della linea di ricerca che coinvolge il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze e che ha riguardato l'individuazione di traccianti specifici utili a valutare il contributo delle emissioni derivanti dalle centrali geotermoelettriche ai livelli di materiale particolato fine in atmosfera. In accordo con la Regione Toscana è stato quindi scelto il paese di Piancastagnaio (SI), dove sono presenti tre centrali geotermiche di ENEL. La scelta di Piancastagnaio è stata ritenuta la più idonea in quanto, a differenza di altri siti geotermici (e.g. Larderello), non sono presenti, nella zona adiacente alle centrali, emissioni naturali che avrebbero potuto influenzare i risultati del presente studio, andando potenzialmente a mascherare quanto strettamente connesso all'attività geotermica.

Per avere un termine di confronto del particolato atmosferico in zone distali dalle emissioni geotermiche sono stati scelti anche altri siti di campionamento e precisamente: Arezzo, rappresentativo di una zona urbana fondo e Firenze, rappresentativo di una zona urbana traffico. È da sottolineare che è stato prelevato un campione di zolfo "nativo" dalla centrale E.N.I. di Livorno derivante dall'estrazione di H<sub>2</sub>S durante il processo di raffinamento del petrolio ed utilizzato solamente per l'indagine isotopica dello zolfo.

Per una completa caratterizzazione del contributo che le centrali geotermiche possono fornire in termini di impatto ambientale, sono state condotte le seguenti analisi specifiche riguardanti:

- 1) Composti Organici Volatili (COV), tra le cui specie vi sono alcuni dei più importanti traccianti geochimici utilizzati nello studio dei sistemi idrotermali;
- 2) misure in continuo in aria di H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> e Hg<sup>0</sup> lungo transetti nei dintorni delle centrali geotermiche, allo scopo di ottenere mappe di distribuzione utili a delineare l'areale d'impatto degli impianti;
- 3) caratterizzazione chimica (inorganica, organica ed isotopica), del fluido geotermico primario e delle emissioni post AMIS (Abbattimento Mercurio ed Idrogeno Solforato) rilasciate dagli impianti delle centrali

geotermiche.

Tra ottobre 2013 e novembre 2014 sono state condotte 8 settimane di campionamento per il PM10 nel sito di Piancastagnaio e 8 settimane nel sito di Arezzo, per un totale di 16 settimane di campionamento (Tabella 1, Appendice), a cui vanno aggiunti due campioni di confronto relativi alla zona urbana traffico di Firenze prelevati presso il nostro dipartimento (Via la Pira).

Per quanto riguarda l'ottimizzazione del sito di campionamento a Piancastagnaio, in un primo momento alcuni aspetti legati alla logistica ed alla fattibilità dell'esecuzione del campionamento, avevano portato, dietro indicazione della Regione Toscana, alla decisione di collocare i campionatori nell'immediata vicinanza della sede della Comunità Montana di Piancastagnaio (Strada Provinciale del Monte Amiata), dove è presente anche una delle stazioni della rete di rilevamento atmosferico gestita da ARPAT (Fig. 2.1).

Tuttavia, i risultati ottenuti dopo la prima settimana di prelievi (ottobre 2013), hanno messo in luce come l'ubicazione non fosse ottimale in quanto troppo influenzata dal traffico veicolare.

Grazie alla collaborazione con il Comune di Piancastagnaio è stato possibile individuare un sito più idoneo per i nostri scopi: l'amministrazione locale ha infatti concesso l'utilizzo della struttura dei vecchi macelli (Macellaccio) (42°51'08.0" N; 11°41'50.6" E) in località "La Rota", denominata successivamente "Stazione Macellaccio", distante ~800 m dalle centrali PC4 e PC5 situate a NE in località "I Paicci" e a ~ 2 km dalla centrale PC3 ubicata a S (Fig. 2.1).

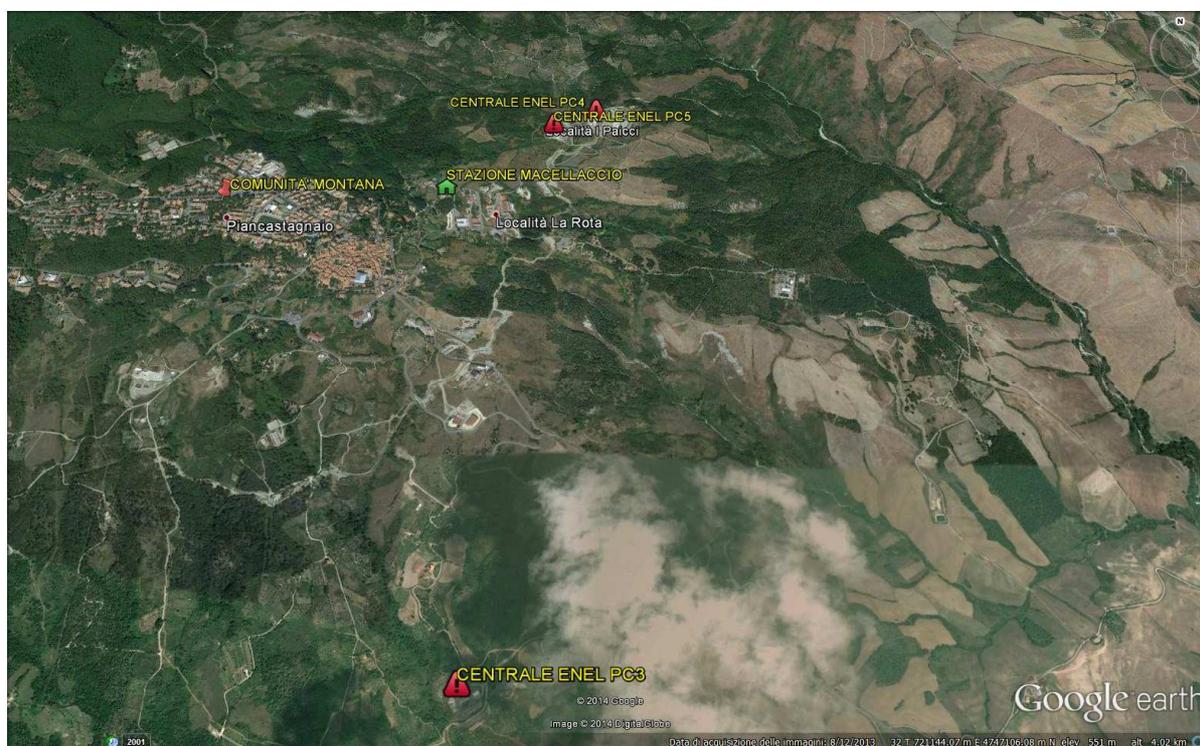


Figura 2.1 - Mappa dell'area di Piancastagnaio con l'ubicazione delle tre centrali geotermoelettriche di Enel e delle postazioni di misura.

Per quanto riguarda la zona urbana fondo di Arezzo abbiamo operato, su richiesta della Regione Toscana, all'interno della città di Arezzo, installando la stazione di campionamento presso la centralina ARPAT "Acropoli" (Fig. 2.2) . La zona, ubicata a est della stazione ferroviaria ed in prossimità dello Stadio Comunale "Città Di Arezzo", è rappresentativa di un'area mediamente trafficata, come è possibile trovare in ogni città. La richiesta della Regione è stata anche rivolta al completamento della raccolta dati sul PM10, intrapresa con il precedente progetto PATOS-1.

## 2.2 Campionamento e analisi del PM10

### 2.2.1 Metodologia di prelievo PM10

In base alla tipologia di studio che si desidera effettuare, i filtri più comunemente usati sono quelli in teflon, composti da carbone e fluorina disposti in modo da formare una struttura a maglia che permetta una buona cattura delle particelle (Casuccio et al., 2004). Altre tipologie di filtri sono in quarzo e in policarbonato. I primi sono formati da fibre di quarzo disposte in modo caotico e sono usati per la determinazione della frazione carboniosa (organica e inorganica); i secondi, invece, sono formati da un'unica superficie liscia che riesce a catturare particelle minimizzando al massimo il contatto con essa (Casuccio et al., 2004), per questo motivo questi filtri sono stati prevalentemente usati per analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) ed analisi in Spettroscopia RAMAN.



Figura 2.2 - Mappa dell'area urbana di Arezzo con l'ubicazione della postazione di misura presso la centralina ARPAT "Acropoli".

Per le indagini svolte nel presente progetto il PM10 è stato raccolto su due tipologie di filtri:

- 1) TEFLON (Millipore™) (diametro filtro 47 mm, diametro dei pori di 0.8  $\mu\text{m}$ ) secondo la Direttiva Europea 96/62/CE e il DM n° 60 del 2 Aprile 2002, per analisi gravimetrica e chimico-isotopiche;
- 2) POLICARBONATO per analisi in Spettroscopia RAMAN e SEM.

Per i prelievi sono stati usati 2 campionatori TECORA ECO PM conformi alla normativa europea EN 12341 con testa LVS PM10 (2.3 m<sup>3</sup>/h) ad impatto inerziale (Fig. 2.3).

Questo ha permesso di costituire due linee di prelievo indipendenti, in modo da poter campionare autonomamente il numero stabilito di filtri in TEFLON e POLICARBONATO.

I parametri per il campionamento sono pre-impostati tramite il software della strumentazione impiegata. Il sistema memorizza ad intervalli regolari i dati di: portata di aspirazione, flusso e tempo trascorso e i parametri ambientali come temperatura, pressione, direzione e velocità del vento che vengono costantemente misurati grazie ai sensori meteorologici in dotazione. Le condizioni ambientali, ed in modo particolare il vento, hanno una notevole importanza nell'interpretazione dei dati (Meyer et al., 1996), per questo motivo è preferibile accoppiare una stazione meteorologica indipendente al campionatore. Il filtro viene inserito all'interno di un porta-filtro scomponibile, costituito da due anelli di teflon tra i quali è presente un retino microforato di acciaio inossidabile, ubicato nella testa LVS. Le teste di prelievo dove vengono immessi i filtri sono in connessione diretta con la centralina (pompa) tramite un tubo in PVC (Fig. 2.4).



Figura 2.3 - Campionatore per particolato atmosferico TECORA (ECHO PM Ambient Sampler) con testa LVS PM10 2.3 m<sup>3</sup>/h.



Figura 2.4 - Campionamento PM 10 con teste LVS presso Stazione Macellaccio. Sullo sfondo le emissioni delle centrali PC5 e PC4.

Prima del campionamento, i filtri in teflon devono essere sottoposti, in accordo con le norme EN 12341, ad un periodo di condizionamento pre-pesata di 24 ore, a temperatura di  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  e umidità relativa di  $50 \pm 5\%$ , all'interno di essiccatori con gel di silice, in modo da eliminare l'umidità in eccesso presente nei filtri. Successivamente all'espletamento di tale procedura, si procede con la pesata di precisione del filtro, tramite una bilancia SARTORIUS CUBIS a 6 cifre decimali. La procedura di pesata deve essere ripetuta per tre volte, ed i rispettivi valori vengono essere mediati in modo da avere una misura più attendibile.

I filtri in polycarbonato sono stati sottoposti, prima della raccolta del campione, a metallizzazione ad oro effettuata sotto-vuoto solo sulla metà della loro superficie, in modo che per ciascun campione sia stato possibile effettuare analisi micro-Raman sulla metà di superficie rivestita in oro ed analisi SEM sulla metà dell'area di polycarbonato vergine.

Terminate le operazioni preliminari si procede con il prelievo in campagna, immettendo con attenzione i filtri all'interno delle teste di prelievo ed impostando i vari parametri di campionamento. In ottemperanza alla norma EN12341, la portata di aspirazione è stata fissata in 2.3 m<sup>3</sup>/h. La durata dei prelievi è stata così stabilita: 24 ore continue per i filtri in Teflon (secondo normativa) e 6-8 ore spalmate nell'arco delle 24 ore con la modalità di pompaggio sequenziale per i filtri in policarbonato. Per questi ultimi è stata adottata tale strategia in modo da prevenire l'accumulo eccessivo di particelle sulla superficie del policarbonato.

Al termine del campionamento, i filtri in teflon sono stati nuovamente condizionati in essiccatore per 24 ore, nelle stesse condizioni di temperatura ed umidità dell'andata, a cui sono seguite nuovamente tre pesate, registrando poi il valore medio.

### **2.2.2 Procedura per la dissoluzione dei filtri in Teflon per analisi ICP-AES, ICP-MS e TIMS**

I campioni giornalieri prelevati su supporto di Teflon, dopo le pesate necessarie alla gravimetrica, sono stati cumulati insieme fino a raggiungere una quantità di materiale  $\geq 4-5$  mg prima di procedere con l'analisi chimica per ICP-MS, ICP-AES e TIMS (Tabella 1, Appendice). Questo è stato reso necessario in quanto, oltre agli elementi normati (D.Lgs. n°155 del 13 agosto 2010) è stata condotta un'indagine geochimica ed isotopica (Sr, Nd, Pb) ad ampio spettro per poter individuare marker geochimici specifici delle emissioni delle centrali geotermoelettriche di Piancastagnaio. In sintesi, ciascuno dei campioni analizzati rappresenta una media variabile da 3 a 8 giorni in funzione della concentrazione di PM10 misurata che comunque è sempre stata di scarsa entità (PM10 medio =  $15.7 \pm 6.9$   $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Il dato medio annuale si riferisce ad un periodo di 56 giorni corrispondente alle 8 settimane di campionamento.

La preparazione dei filtri in teflon per l'analisi è stata effettuata presso le strutture del Laboratorio degli Isotopi Radiogenici del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Firenze. Il laboratorio di preparazione dei campioni è posto in una serie di locali protetti attraverso un sistema di areazione forzata e filtrata che permette di poter operare in un ambiente in "Classe 1000", cioè con un massimo di 1000 particelle per m<sup>3</sup> d'aria. All'interno del laboratorio una serie di cappe e banchi di lavoro a flusso laminare permettono di svolgere le operazioni di digestione e purificazione del campione in ambienti a purezza superiore (classe 100). Per mantenere livelli di contaminazioni contenuti sono stati, inoltre, utilizzati reagenti chimici ad elevata purezza ed acqua deionizzata MilliQ water ( $18.2$   $\text{M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ). La digestione dei filtri è stata effettuata in beaker da 60 ml puliti con acidi UpA. Il beaker è stato pesato vuoto con il tappo, e poi pieno con i filtri. I filtri all'interno del beaker sono stati inseriti tagliati con forbici di ceramica, questo per permettere a tutta la superficie del filtro di venire bagnata dall'acido. Le forbici ogni volta che si cambiava filtro venivano pulite con acetone e MilliQ e asciugate con un Kimtech. La prima fase dell'attacco prevede l'aggiunta di 20 ml di HNO<sub>3</sub> 1N UpA a caldo su piastra a 140°C overnight.

Il giorno seguente il beaker è stato passato in ultrasuoni per 30 minuti, poi sciacquato manualmente e posto nuovamente in bagno ad ultrasuoni per ulteriori 30 minuti. Successivamente si è proceduto ad evaporare la frazione liquida rimasta. La seconda fase ha previsto l'aggiunta di 4 ml di HNO<sub>3</sub> concentrato UpA e 12 ml di HF concentrato UpA, il beaker è stato chiuso e lasciato 3-4 giorni su piastra a 140°C. L'acido è stato poi fatto evaporare. Nella terza fase sono stati aggiunti 2 ml di HNO<sub>3</sub> UpA concentrato per nitrificare. Il beaker è stato posto su piastra scaldante a 140°C per 1 h e poi evaporato. Al residuo secco finale è stata aggiunta un'opportuna quantità di acido HNO<sub>3</sub> 4.5% calcolando che 5 ml con 2-3 mg circa di campione servono per le analisi ICP-AES e ICP-MS, e il rimanente per le analisi TIMS.

Le analisi in ICP sono state effettuate grazie alla collaborazione instaurata con il Dr. Stanislav Strekopytov del Museo di Storia Naturale di Londra. Si tratta di una strumentazione con limiti di rivelabilità dell'ordine dei ppt (ng/l) per molti elementi della tavola periodica. Questa tecnica interfaccia una sorgente a plasma induttivamente accoppiato con uno spettrometro ad emissione (ICP-AES) o con uno spettrometro di massa a quadrupolo (ICP-MS). Il principio di funzionamento prevede che un flusso di argon trasporti il campione vaporizzato in una torcia ICP, dove viene raggiunta la temperatura di 6000-8000°C e abbiano luogo i processi di ionizzazione ed atomizzazione. Il plasma risultante viene aspirato e trasportato al rivelatore. Nel caso di un ICP-MS è lo spettrometro di massa a rilevare i vari elementi in funzione della massa. L'ICP-AES non è in pratica che un ICP ottico o ICP-OES (Optical Emission Spectrometry). Il vantaggio principale della tecnica ICP è relativo alla sua efficacia rispetto agli effetti matrice. Il campione liquido viene pompato nel sistema d'introduzione costituito da una camera spray e da un nebulizzatore. L'aerosol viene così iniettato alla base del plasma: durante l'attraversamento del plasma nella torcia l'aerosol passa in zone a temperatura crescenti in cui si asciuga, si vaporizza, si atomizza e infine si ionizza. Il campione quindi si trasforma da aerosol liquido in particelle solide e infine in un gas. Quando raggiunge la zona analitica del plasma ad una temperatura approssimativa di 6000-8000°C, sarà in forma di atomi e ioni eccitati rappresentanti la composizione elementare del campione. L'eccitazione degli elettroni esterni produce fotoni di luce a lunghezze d'onda specifiche (emissione atomica). Nel plasma è comunque presente energia sufficiente a rimuovere anche gli elettroni esterni dai vari orbitali atomici per generare ioni che vengono trasportati e rilevati dallo spettrometro di massa: ciò rende l'ICP-MS capace di rilevare

elementi in ultratracce. Questo non è valido per ioni negativi (quali gli alogeni) per cui l'estrazione ed il trasporto sono differenti. Una bobina di metallo alimentata da un generatore di radiofrequenze (RF) raffreddata ad acqua, genera un intenso campo magnetico. Nel centro di questo avvolgimento è posta la torcia che consiste di 3 tubi in quarzo concentrici che contengono 3 flussi separati di gas Ar. Il plasma è indotto dal flusso di Ar. La ionizzazione del gas viene innescata da una scintilla. Quando la scintilla passa attraverso il gas, alcuni atomi di Ar vengono ionizzati e i risultanti cationi ed elettroni sono accelerati dal campo magnetico delle radiofrequenze. Attraverso una serie di collisioni tra le particelle cariche ( $\text{Ar}^+$  e elettroni) e atomi di argon, si genera un plasma stabile ad altissima temperatura. Il flusso di Ar più esterno serve invece come gas di raffreddamento per proteggere il quarzo dalla fusione. Il flusso di gas ausiliare, che passa nel tubo di mezzo, serve a mantenere il plasma caldo lontano dall'estremità del capillare centrale di iniezione. Il laboratorio di Londra è dotato di un Thermo iCap 6500 Duo ICP-AES (Fig. 2.5) che ha permesso l'analisi degli elementi maggiori e minori; e di un Agilent 7700x ICP-MS (Fig. 2.6) che ha permesso l'analisi degli elementi in tracce.



Figura 2.5 - Thermo iCap 6500 Duo ICP-AES



Figura 2.6 - Agilent 7700x ICP-MS

Per le analisi TIMS, il campione viene preparato per procedere al passaggio della soluzione ottenuta in specifiche colonne cromatografiche a scambio ionico. La procedura di passaggio in colonna varia a seconda dell'elemento di interesse; per la purificazione di Pb e Sr vengono usate le resine Sr-SPEC (100-150  $\mu\text{m}$ , Eichrom<sup>®</sup>), mentre per il Nd si usa un doppio passaggio, prima con resine AG50Wx8 cation (200-400 mesh, Bio-Rad<sup>®</sup>) e successivamente con resine Ln-Resin (100-150  $\mu\text{m}$ , Eichrom<sup>®</sup>). Una volta raccolto l'elemento di interesse questo viene caricato su un filamento di Re e allocato in una torretta porta-campioni all'interno dello Spettrometro di Massa a Ionizzazione Termica (TIMS), in dotazione al Dipartimento di Scienze della Terra di Firenze. Attraverso uno specifico programma di misura e analisi, viene quindi determinato il valore dei rapporti isotopici di

Sr, Nd e Pb. La procedura analitica, appena descritta, è stata appositamente messa a punto per i campioni di particolato analizzati.

Il TIMS è un strumento utilizzato per separare atomi o molecole cariche sulla base della loro energia cinetica, durante il passaggio all'interno di un campo magnetico, equipaggiato con 9 collettori, o gabbie di Faraday, capaci di lavorare in modalità dinamica, ruotando la loro posizione in modo da utilizzare a rotazione un diverso amplificatore e minimizzare gli errori di calibrazione (Fig. 2.7). Lo spettrometro di massa consiste essenzialmente in 3 parti tenute in condizioni di alto vuoto (Fig. 2.8): i) una sorgente di ioni mono-energetici a carica positiva o negativa; ii) un magnete; iii) un collettore di ioni. Il filamento su cui viene caricato il campione, detto di evaporazione, viene montato nella sorgente singolarmente (configurazione a filamento singolo) per quanto riguarda Sr e Pb, oppure con filamento doppio per quanto riguarda Nd. Nella sorgente il filamento viene riscaldato elettricamente fino a temperature sufficienti per la volatilizzazione dell'elemento in esame. Si forma così una nuvola di atomi che poi viene ionizzata dall'alta temperatura del filamento di evaporazione. Si hanno quindi degli ioni che vengono accelerati da un alto voltaggio (10 kV) e collimati in un fascio tramite una serie di fenditure e di lenti elettromagnetiche, per poi entrare nel campo magnetico, generato dal magnete in modo tale che le linee del campo stesso siano perpendicolari alla direzione del fascio.



Figura 2.7 - TRITON TI ThermoFisher del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Firenze.

Il campo magnetico deflette gli ioni in traiettorie curve, in relazione all'energia cinetica ( $1/2 mv^2$ ), il cui raggio sarà quindi inversamente proporzionale alla radice quadrata della massa. I diversi fasci di ioni, costituiti da ioni di uguale massa (più precisamente ad uguale energia cinetica), viaggiano poi in un tubo di volo mantenuto ad alto vuoto per minimizzare le collisioni ed arrivano al collettore (gabbia di Faraday). Il collettore è costituito da una gabbia di grafite posta alle spalle di una fenditura, ed il campo magnetico è aggiustato in modo che il singolo fascio di interesse (ed es.  $^{87}\text{Sr}$ ) sia indirizzato attraverso la fenditura ed entri nel collettore, mentre tutti gli altri fasci vadano a collidere con la placca o con il tubo di volo. All'interno del collettore il fascio di ioni viene neutralizzato da elettroni che fluiscono da terra verso il collettore stesso tramite una resistenza; la differenza di voltaggio generata agli estremi di questa resistenza viene poi amplificata e misurata tramite un voltmetro digitale per dare un segnale di intensità leggibile. Un'importante caratteristica di questo tipo di strumento, che deve essere tenuta in considerazione, è costituita dalle condizioni a cui avviene la ionizzazione del campione e dai fenomeni di frazionamento isotopico che ne conseguono. Infatti il processo di evaporazione e ionizzazione del campione sul filamento richiede la rottura di legami chimici la cui forza è dipendente dalla massa. La differenza nell'energia di legame tra due isotopi dello stesso elemento, implica che il legame chimico dell'isotopo più leggero sia più debole di quello dell'isotopo più pesante, e quindi che l'isotopo più leggero sia rilasciato dal filamento più facilmente, producendo frazionamento isotopico. Il campione è caricato sul filamento in una quantità finita, quindi la composizione isotopica complessiva del campione evaporato risulterà in un eccesso iniziale dell'isotopo più leggero, per poi diventare progressivamente più pesante, una volta che il campione sul filamento inizia a consumarsi. Questo effetto è stato largamente studiato e diverse teorie sono state sviluppate per descrivere l'andamento del frazionamento isotopico durante le misure su spettrometri di massa di questo tipo (e.g., Wasserburg et al., 1981; Thirwall, 1991). Per correggere i dati dall'influenza di questo frazionamento isotopico, che può produrre errori fino all'1% sui rapporti isotopici misurati, sono stati proposti diversi tipi di correzione (legge lineare, legge di potenza, legge esponenziale).

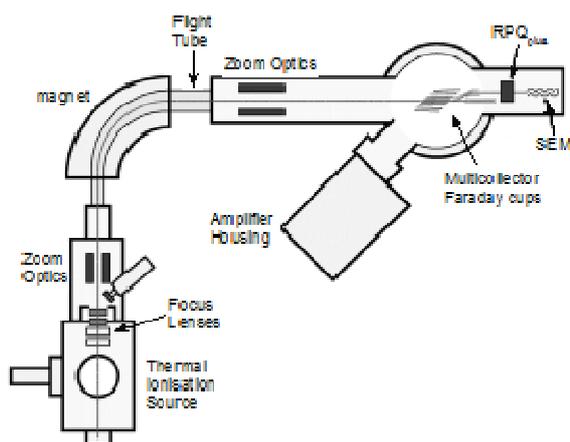


Figura 2.8 - Schema della Spettrometro di massa ThermoFischer.

Lo spettrometro di massa usato per questo studio è uno spettrometro multicollettore di ultima generazione progettato per operare in controllo remoto sia con ioni positivi che negativi. Questo strumento è equipaggiato con 9 gabbie di Faraday, 8 delle quali possono essere posizionate liberamente, tramite controllo remoto ad alta precisione, in modo da raccogliere contemporaneamente 9 masse diverse. Una caratteristica peculiare di questo strumento è la presenza di una “Zoom Optics”, costituita da lenti elettromagnetiche poste prima e dopo il magnete principale, che permettono di collimare il segnale in modo da ottenere una forma ottimale ed un perfetto allineamento dei fasci delle masse misurate nelle diverse gabbie di Faraday. Il segnale generato da ogni singola gabbia di Faraday è raccolto da una serie di amplificatori posti in un ambiente climatizzato e sottovuoto. Un’ulteriore innovazione di questo strumento è l’assenza di una connessione fissa tra gabbie di Faraday ed amplificatori; l’assegnazione di un amplificatore ad una determinata gabbia di Faraday può essere variato durante la misura al termine di ogni gruppo di raccolta di letture (blocco), così che tutte le gabbie di Faraday possano utilizzare a rotazione tutti gli amplificatori (Virtual Amplifier), in modo da minimizzare errori nella calibrazione del gain (differenza tra le diverse risposte degli amplificatori ad un dato segnale) e da minimizzare la propagazione dell’errore.

### 2.2.3 Analisi mineralogica su filtri in policarbonato: Spettroscopia micro-Raman e analisi SEM

L’analisi mineralogica è stata orientata alla caratterizzazione delle fasi solide presenti nel PM10 di aerosol ambiente di natura secondaria riscontrabile sia nelle aree vicine alle centrali geotermoelettriche che in area urbana.

Le analisi micro-Raman sono state effettuate utilizzando uno spettrometro Raman confocale, Horiba Jobin-Yvon LabRam-IR, accoppiato con un microscopio ottico e dotato di una sorgente laser He-Ne ( $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$ ), un monocromatore con filtro notch olografico, uno spettrometro con reticolo di diffrazione 1800 gr/mm, e un rivelatore CCD ( $1024 \times 256 \text{ pixel}$ ) con raffreddamento Peltier. Gli spettri Raman sono stati raccolti, con apertura della “slit” e “hole” di  $200 \mu\text{m}$ , nella regione compresa tra  $120$  e  $1160 \text{ cm}^{-1}$  e, solo per l’identificazione delle particelle di natura carboniosa (soot), nella regione compresa tra  $920$  e  $1843 \text{ cm}^{-1}$ . È stato scelto un tempo di integrazione variabile da 5 a 15 secondi, per un numero di cicli di accumulo compreso tra i 4 e gli 8. Tutti gli spettri sono stati raccolti utilizzando il fascio laser incidente di potenza inferiore o pari a  $5 \text{ mW}$  con diametro dello spot laser alla superficie del campione di circa  $1 \mu\text{m}$ , utilizzando un obiettivo a  $100\times$ . La risoluzione spettrale ottenuta è di  $1 \text{ cm}^{-1}$  e lo strumento è stato calibrato con il segnale Stokes Raman del silicio a  $520.7 \text{ cm}^{-1}$ . Le bande di secondo ordine non sono state analizzate. Il controllo dello strumento e l’acquisizione dei dati, così come l’elaborazione degli spettri Raman, sono stati eseguiti con il software LabSpec 5 (Horiba Jobin-Yvon). Per questo tipo di analisi è necessario raccogliere l’aerosol ambiente su filtri di policarbonato poiché questo materiale presenta una superficie piana orizzontale, mentre quella dei filtri in teflon è scabrosa ed ondulata e non permette di individuare facilmente le particelle micrometriche. Inoltre il rivestimento della superficie con oro, prima del campionamento, è necessario per evitare di raccogliere il segnale Raman del policarbonato riducendo praticamente a zero il contributo del fondo, essendo i metalli non Raman-attivi. Per ciascun campione sono stati raccolti gli spettri di 40 particelle selezionate in modo random applicando la seguente procedura: per ciascuno dei quattro settori di  $45^\circ$  che compongono l’area semicircolare rivestita in oro è stata seguita una linea retta radiale, ideale, e analizzata la prima particella incontrata ad ogni millimetro di distanza. In tal modo sono state analizzate 10 particelle per ogni settore circolare, misurandone inoltre le due dimensioni principali, e procedendo all’identificazione della fase mineralogica dopo aver rimosso, tramite software, il contributo della curva di fondo.

Le analisi SEM sono state effettuate con un microscopio elettronico a scansione Zeiss EVO MA15, dotato di rivelatore a dispersione di energia Oxford Inca 250, utilizzando le seguenti condizioni operative: working distance 10 mm, tensione di accelerazione di 20 kV e corrente del fascio 40  $\mu$ A, operando ad ingrandimenti variabili da 2000 a 15000 $\times$ . I filtri utilizzati per le analisi sono stati sottoposti a metallizzazione con grafite prima dell'indagine. Per questa operazione sono stati adottati due tipi di strategia. La prima, che consiste nell'analisi random di un elevato numero di particelle, circa 2.000 per ciascun campione, è stata eseguita in modalità automatica su una superficie approssimativamente quadrata di circa 8 mm di lato. La superficie è stata idealmente suddivisa in una griglia regolare di circa 700 campi, e le prime tre particelle di ogni campo sono state analizzate. L'individuazione delle particelle è stata effettuata in base ai valori di grigio dell'immagine ottenuta per mezzo di elettroni secondari. L'analisi chimica EDS è stata effettuata con tempo di acquisizione di 3 secondi, con altri 7 secondi aggiuntivi nel caso che fosse rilevata un'energia associata ad elementi più pesanti del carbonio ( $Z>6$ ). Sono state analizzate solo quelle particelle con un diametro circolare equivalente (ECD) nell'intervallo di 0.3-10  $\mu$ m. Sono inoltre state effettuate analisi EDS su materiali standard di mascagnite, nitrammite, letovicite, koktaite, darapskite, boussingaultite, nitratina, salammuniac, calcite, barite, quarzo, e gesso deposti su un filtro in policarbonato, al fine di avere dati di riferimento.

### 2.3 Campionamento e analisi COV in aria

Parallelamente ai prelievi di particolato, nei medesimi siti sono stati svolti campionamenti specifici per la determinazione dei Composti Organici Volatili (COV) in aria. Questi hanno visto l'utilizzo di Trappole Solide (ST) mentre lo strumento analitico utilizzato per la determinazione dei COV è un gas-massa (GC-MS) Thermo Trace GC Ultra accoppiato con desorbitore termico DANI Master TD e rivelatore a spettrometro quadrupolare Thermo DSQ (Fig. 2.9). Il prelievo di un campione giornaliero per ogni giorno di campagna in ognuno dei due siti, ha determinato un totale di 112 trappole.



Figura 2.9 - GC-MS Thermo Trace GC Ultra accoppiato con desorbitore termico DANI Master TD e rivelatore a spettrometro quadrupolare Thermo DSQ.

La trappola ST è un tubo di acciaio inox imballato con 3 fasi di materiale assorbente (Carbosieve 111, Carboxen B, Carboxen C), dotata di tappi sigillanti in teflon che garantiscono lo stoccaggio e la stabilizzazione dell'aliquota (Fig. 2.10). Carbopack C e Carbopack B sono fasi costituite da microcristalli di grafite, assemblati in modo da ottenere una struttura porosa dall'ampia superficie specifica che ben si presta al campionamento di idrocarburi leggeri (C2-C6), tra cui specie ossigenate e idrocarburi alogenati. Carbopack B è in grado di trattenere quelle specie dotate di punto di ebollizione inferiore rispetto a Carbopack C; la combinazione delle due fasi

garantisce il recupero di una vasta gamma di composti volatili. Carbosieve S111 è un filtro molecolare in carbonio, caratterizzato da una struttura sferica, macroporosa, che permette un facile recupero dei composti assorbiti. E' adatto alla raccolta di specie altamente volatili (caratterizzate da un punto di ebollizione compreso tra -15 e 120 °C), relativamente non polari. Il filtro Carbosieve S111 è posizionato a valle delle altre due fasi ed implementa notevolmente il potenziale assorbente della trappola.

I dispositivi di campionamento sono stati posizionati ad un'altezza di 180 cm dal suolo, avvalendosi anche dell'ausilio di una stazione meteo portatile Davis Vantage Vue per monitorare le condizioni meteo locali: in particolare vento, temperatura e umidità. Le trappole destinate al campionamento vengono prima sottoposte a condizionamento esponendole ad una temperatura di 230°C per un periodo di 20 minuti: tale operazione è necessaria per scongiurare eventuali contaminazioni dovute a sostanze presenti all'interno della sezione assorbente prima del prelievo.



Figura 2.10 - Trappola solida ST.

Il prelievo è avvenuto facendo fluire una cospicua quantità di aria (120 L) con un basso flusso (250 cc/min) per 8 ore utilizzando una pompa portatile TECORA AYRON 5 (Fig. 2.11). Questo tipo pompe permette il mantenimento automatico del flusso che rimane perciò costante per tutta la durata del prelievo senza necessità di intervenire da parte dell'operatore.



Figura 2.11 - Sistema di campionamento trappola ST con pompa portatile

Terminata l'operazione di prelievo la trappola viene collocata all'interno del desorbitore termico (TD) e portata ad una temperatura di 250°C, mantenuta costante per 20 minuti. Durante questo intervallo di tempo i COV

adsorbiti vengono rilasciati dal dispositivo. Poiché l'iniezione degli analiti all'interno del gas cromatografo non può avvenire in termini così dilazionati nel tempo, le sostanze desorbite vengono intrappolate nuovamente in una trappola trifasica a - 5 °C, e successivamente rilasciate a 250°C in due minuti. La linea che collega l'apparecchio desorbitore allo spazio di testa del GC-MS è mantenuta a 230°C.

Il gas-cromatografo è munito di colonna capillare TRV-MS (lunghezza di 30 m, diametro di 0.25 mm) e di porta d'ingresso split-splitless, regolata in modo splitless.

Il gas carrier impiegato è elio ad elevato grado di purezza con flusso di eluizione mantenuto a 1.3 mL/min in regime di pressione costante. La separazione cromatografica degli analiti viene ottenuta sottoponendo la colonna di separazione a temperatura regolata dalla seguente programmata: 10 min a 35°C; rampa di 5.5°C/min fino a 180°C (per 3 min); rampa di 20°C/min fino a 230°C (per 6 min). La linea di trasferimento tra gas-cromatografo e rivelatore quadrupolare è mantenuta a 230°C. L'analizzatore quadrupolare opera generalmente in modalità full-scan, nell'intervallo di 25-400 u.m.a (unità massa atomica), anche se è possibile analizzare lo spettro focalizzando su una singola massa. La sorgente di elettroni, con energia di ionizzazione di 70 eV, è mantenuta a 250°C (Capecchiacci, 2012; Tassi et al., 2012)

## 2.4 Misure di H<sub>2</sub>S - SO<sub>2</sub> e Hg<sup>0</sup> in aria

Durante le settimane di campionamento effettuate a Piancastagnaio, sono state condotte nei dintorni delle centrali geotermoelettriche ENEL di Piancastagnaio anche numerose misure in continuo dei tenori di H<sub>2</sub>S-SO<sub>2</sub> in atmosfera tramite THERMO 450i, uno strumento ad alta sensibilità per la rilevazione di queste specie in aria anche a bassissime concentrazioni (1ppb) (Fig. 2.12).



Figura 2.12 - Analizzatore H<sub>2</sub>S-SO<sub>2</sub> Thermo 450i.

Utilizzando la tecnologia della fluorescenza a pulsazione il 450i opera sul principio che H<sub>2</sub>S possa essere convertito in SO<sub>2</sub>. Le molecole di SO<sub>2</sub> assorbono la luce ultravioletta (UV) e si eccitano a una certa lunghezza d'onda, poi decadono ad uno stato di energia minore emettendo luce UV ad una diversa lunghezza d'onda:



Come riportato in Figura 2.13, l'aria viene prima pompata attraverso un filtro per polveri, mentre reattori chimici (hydrocarbon kicker) sono in grado di rimuovere gli idrocarburi dal campione e lasciare passare e molecole di SO<sub>2</sub> inalterate. Il campione entra nella camera a fluorescenza dove luce UV pulsata eccita le molecole di SO<sub>2</sub>. Le lenti focalizzano la luce UV verso uno specchio. Questo contiene 4 superfici riflettenti che riflettono esclusivamente le lunghezze d'onda che eccitano le molecole di SO<sub>2</sub>. Quando le molecole eccitate di SO<sub>2</sub> decadono allo stato energetico inferiore, emettono luce UV proporzionale alla concentrazione di SO<sub>2</sub>. Un filtro a banda passante permette la trasmissione delle sole lunghezze d'onda emesse dal decadimento delle molecole di SO<sub>2</sub> che raggiungono un tubo fotomoltiplicatore (PMT). Un detector rileva in continuo la luce UV pulsata ed è collegato ad un circuito che compensa le fluttuazioni dell'intensità della lampada UV. Il campione passa poi attraverso un sensore di flusso, un capillare e attraverso la parete esterna del kicker. Quando il campione passa attraverso il converter, la risposta dello strumento rappresenta la lettura dello zolfo combinato (CS), cioè la somma di SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S e qualsiasi altra specie dello zolfo residuale. Al contrario quando si esclude il passaggio del

campione nel convertitore, lo strumento legge solo SO<sub>2</sub>. La differenza tra i due segnali è la lettura di H<sub>2</sub>S.

Lo strumento visualizza sul display la concentrazione di SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e CS e le rende disponibili sulle uscite analogiche, sulla porta seriale e sulla connessione Ethernet.

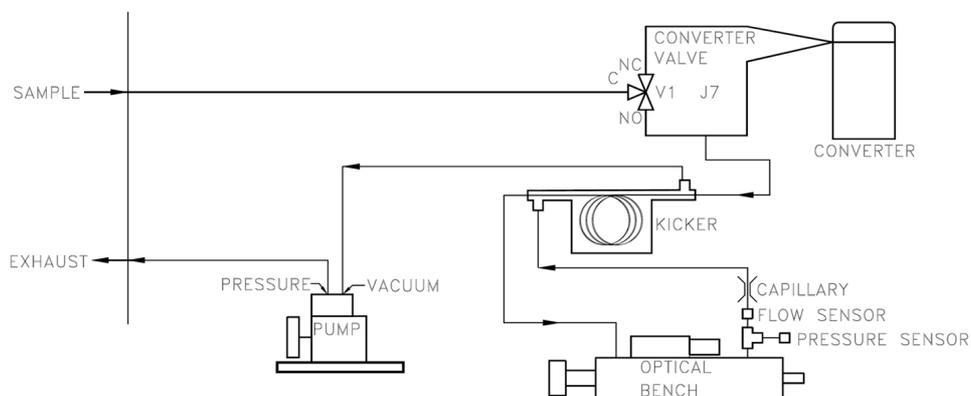


Figura 2.13 - Rappresentazione schematica del THERMO 450i.



Figura 2.14 - Analizzatore mercurio gassoso LUMEX RA915 M.

Contemporaneamente alle misure con Thermo 450i, tramite l'utilizzo dell' analizzatore di mercurio elementare in aria (LUMEX RA915 M) (Fig. 2.14), si sono rilevate le concentrazioni di Hg<sup>0</sup> presenti in atmosfera. Questo strumento si basa sulla spettrometria ad assorbimento atomico differenziale utilizzando la modulazione ad alta frequenza di polarizzazione della luce (ZAAS-HFM) (Sholupov et al., 2004). Il limite di rilevabilità dello strumento per l'aria ambiente, gas naturali e industriali è di 2 ng m<sup>-3</sup> ad una velocità di flusso attraverso lo strumento di 20 L min<sup>-1</sup>. L'accuratezza del metodo è del 20% (Sholupov e Ganeyev, 1995). Lo strumento consente la determinazione del mercurio in aria in tempo reale e con un bassissimo limite di rilevabilità. Questo limite di rilevazione è disciplinato dal rumore sparato e uguale CADL = 2 ng m<sup>-3</sup> (tempo di misura media = 5s) e CADL = 0.3 ng m<sup>-3</sup> (tempo di misura media = 30s) per la determinazione del mercurio in aria. La gamma dinamica comprende quattro ordini di grandezza (2-50,000 ng m<sup>-3</sup>). Le vere misure di tempo sono state fatte con la

visualizzazione del processo su un display digitale. La registrazione on-line dei dati è stata fatta collegando lo strumento a un computer lap-top dotato di software dedicato (Vaselli et al., 2013).

I due strumenti sono stati sincronizzati e impostati per l'acquisizione ad alta frequenza. Le misurazioni sono state effettuate lungo un percorso sistematico predeterminato a passo d'uomo e sono stati ripetuti per diversi giorni, al fine di valutare l'influenza delle condizioni meteorologiche sulla distribuzione in aria delle specie selezionate. Il percorso selezionato, partendo dalle centrali PC4 e PC5, passa dall'abitato di Piancastagnio, raggiunge la centrale PC3 per poi ritornare attraverso la campagna di nuovo verso Piancastagnio e terminare infine lungo la strada che porta ad Abbadia San Salvatore (Fig. 2.15)

L'acquisizione simultanea del segnale GPS ha fornito le coordinate spaziali per i valori di concentrazione gassosi, mentre i parametri meteorologici sono stati continuamente misurati utilizzando una stazione meteo Davis Vantage Vue, posizionata lungo il percorso di misura.

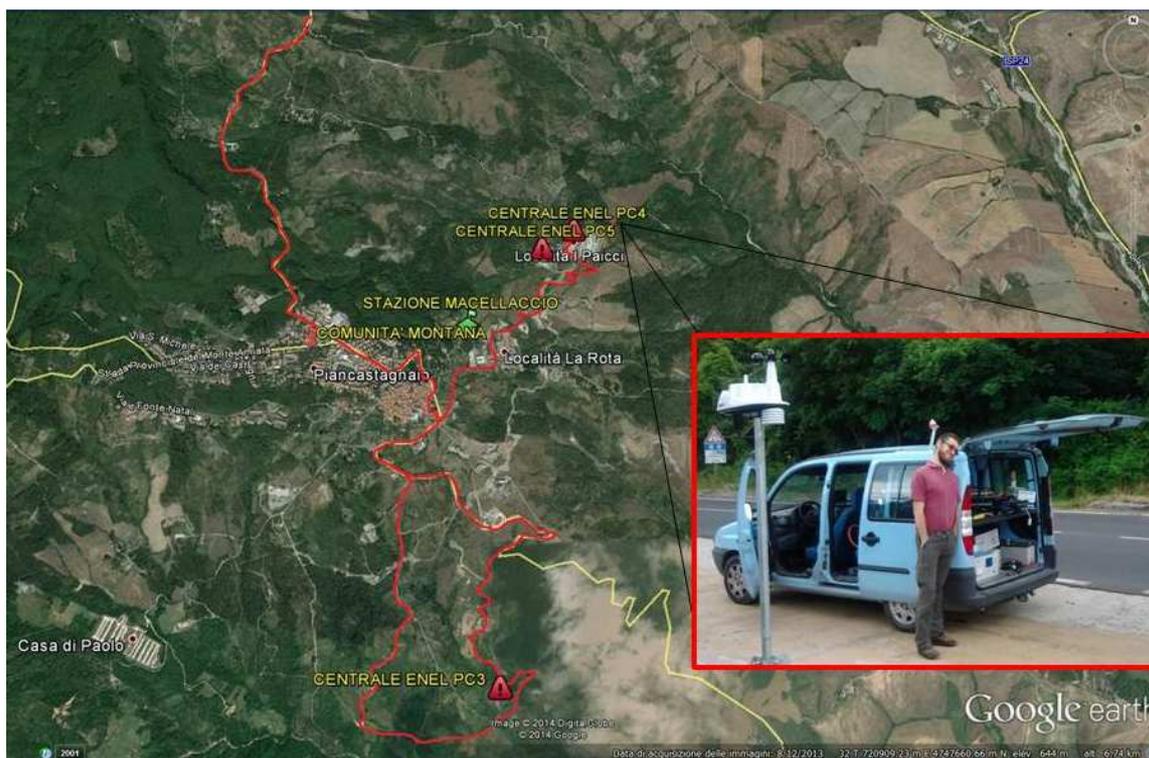


Figura 2.15 - misurazioni simultanee  $H_2S$ ,  $SO_2$  ed  $Hg^0$ , con posizionamento GPS e acquisizione dati meteo.

Il trattamento statistico dei dati è stata effettuata utilizzando MINITAB 15.0, mentre la distribuzione territoriale è stata tracciata tramite SURFER 9.0. Queste misure hanno permesso la stesura di mappe di distribuzione di  $H_2S$  ed  $Hg^0$  nell'areale interessato dalle emissioni delle centrali geotermiche, con importanti risvolti di carattere scientifico ed ambientale sull'impatto di tali specie e sui rapporti che intercorrono tra di esse.

La suddetta tecnica di misura suddetta è stata utilizzata anche in prelezionati punti fissi, localizzati sia in prossimità delle sorgenti emissive sia in zone distali, con lo scopo di avere informazioni utili riguardo al variare delle concentrazioni in un arco di tempo prestabilito. 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.

## 2.5 Campionamento del fluido geotermico ed emissioni dalla centrale PC5

Lo studio fino ad ora descritto non poteva prescindere dal considerare la sorgente primaria di quelle che sono le componenti da noi indagate, per cui, nel periodo del progetto, è stata condotta una campagna di prelievi all'interno della centrale geotermoelettrica ENEL PC5 dedicata esclusivamente ai seguenti aspetti:

### 2.5.1 Fluido geotermico primario (pre-AMIS)

In collaborazione con il personale ENEL è stato possibile campionare il fluido geotermico proveniente dai pozzi direttamente dal collettore in ingresso nella centrale, prima delle trasformazioni avvenenti nel sistema di abbattimento AMIS.

La determinazione dei componenti inorganici principali del gas geotermico è stata eseguita tramite prelievo con ampolla in vetro da 60 mL pre-evacuata e contenente una soluzione 4N di NaOH e successiva analisi in cromatografia gassosa e ionica secondo il metodo descritto in Montegrossi et al. (2001). La frazione gassosa è stata analizzata tramite cromatografia gassosa utilizzando un cromatografo Shimadzu 15A dotato di colonna a setaccio molecolare di 9 m di lunghezza con detector a conducibilità termica (TCD) e un cromatografo Shimadzu 14A equipaggiato con detector a ionizzazione di fiamma (FID) ed una colonna in acciaio di 10 m ( $\phi=2$  mm) Chromosprb PAW 80/100 (Vaselli et al., 2006). La frazione liquida, estratta dall'ampolla di campionamento e centrifugata per la separazione delle due fasi (solida e liquida), è stata utilizzata per l'analisi di  $\text{CO}_2$ , trasformato in  $\text{CO}_3^{2-}$  dalla soluzione alcalina ed analizzato per titolazione acidimetrica con 0.1 N HCl, e  $\text{H}_2\text{S}$ , per ossidazione con  $\text{H}_2\text{O}_2$  e trasformazione in  $\text{SO}_4^{2-}$ . La concentrazione dello ione solfato è stata poi determinata per cromatografia liquida mediante strumentazione Methrom 761 (Montegrossi et al., 2001; Vaselli et al., 2006).

Per l'analisi degli isotopi dello zolfo è stata prelevata un'ulteriore aliquota con la stessa metodologia di prelievo, aggiungendo alla soluzione di NaOH una sospensione di 0.15N  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . La reazione fra  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  comporta la formazione di un precipitato solido ( $\text{CdS}$ ), il quale, dopo la sua separazione per centrifugazione, viene solubilizzato con acqua ossigenata, formando così, per ossidazione, ioni  $\text{SO}_4^{2-}$ . La determinazione degli isotopi dello zolfo (espressi con la classica notazione  $\delta^{34}\text{S}$  in ‰ e riferiti allo standard V-CDT: Vienna-Canyon Diablo Troilite) è stata effettuata presso la ISO analytical Limited (the Quantum Phase 3, Gran Bretagna) previa precipitazione del solfato come  $\text{BaSO}_4$  mediante l'aggiunta di una soluzione di  $\text{BaCl}_2$  10% (peso/volume). Il precipitato è stato separato per centrifugazione e poi essiccato. Il solido è stato poi trasferito in capsule di stagno alle quali è stato aggiunto  $\text{V}_2\text{O}_5$  come catalizzatore. Le capsule sono state posizionate in un campionatore automatico e poste all'interno di un forno alla temperatura di 1080°C e combuste in presenza di ossigeno. La temperatura è stata poi portata a 1700 °C per formare un flash di combustione. Il gas combusto è stato poi preso in carico da un flusso di elio ad elevata purezza e passato attraverso dei catalizzatori di combustione ( $\text{WO}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ ). Attraverso il passaggio su dei filamenti di rame ad elevata purezza vengono prodotti  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e acqua. L'acqua è stata rimossa attraverso il passaggio su membrane (Nation). L'anidride solforosa è stata risolta rispetto a  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$  con una colonna gas-cromatografica a 45°C e trasferita alla sorgente ionica dell'IRMS (Isotope-Ratio Mass Spectrometry: Roboprep-CN connesso ad un 20-20 spettrometro di massa) dove viene ionizzato ed accelerato. Le specie gassose aventi differenti massa sono separate da un campo magnetico e misurate simultaneamente da un array di collettori Faraday. Le analisi isotopiche si sono basate sul monitoraggio del rapporto massa/carica 48, 49 and 50 di  $\text{SO}^+$  prodotto da  $\text{SO}_2$  nella sorgente ionica. Per il campione di solfo solido della centrale E.N.I. di Livorno, analizzato sempre presso i laboratori inglesi, è stata utilizzata la stessa strumentazione e le stesse condizioni di lavoro. Tuttavia, la preparazione del campione ha visto la trasformazione del solido attraverso la seguente procedura: 1) formazione di  $\text{SO}_2$  attraverso la combustione dello zolfo con  $\text{Cu}_2\text{O}$  in accordo a quanto descritto da Robinson & Kusakabe (1975); 2) polverizzazione ad una granulometria di circa 150  $\mu\text{m}$  in mortaio d'agata e omogeneizzazione della miscela zolfo e  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; 3) trasferimento della miscela solida in una piccola navicella di ceramica pre-scaldata per la rimozione di eventuali contaminazioni da zolfo; 4) posizionamento della navicella in un tubo di quarzo connesso con una linea a vuoto e susseguente evacuazione; 5) riscaldamento sino alla formazione di  $\text{SO}_2$  e successivo trasferimento all'IRMS come descritto in precedenza. Per l'accuratezza e la precisione delle misure isotopiche sono stati utilizzati i seguenti standard interni e internazionali: IA-R025 ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  V-CDT = +8.53‰), IA-R026 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  V-CDT = +3.96‰), IA-R061 (usati anche per la calibrazione e la correzione del contributo del  $^{18}\text{O}$  al fascio ionico di  $\text{SO}^+$ ), NBS-127 ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  V-CDT = +20.3‰), IAEA-SO-5 ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  V-CDT = +0.5 ‰) e IAEA-S-1 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  V-CDT = -0.3 ‰). Gli standard IA-R061 e IAEA-SO-5 sono stati anche misurati per il controllo di qualità durante l'analisi.

L'aliquota di gas per l'analisi dei COV viene raccolta in fiala pre-evacuata (Exetainer®) da 10 mL, munita di tappo con setto poroso, nella quale il campione viene trasferito mediante siringa da 60 mL posta a valle di un sistema di raffreddamento in cui viene convogliato il fluido endogeno. Tale sistema è costituito da un condensatore ad acqua e/o ghiaccio racchiuso in un contenitore termico. Tale sistema viene utilizzato per condensare il vapor d'acqua, in cui vengono analizzati i rapporti isotopici  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , D/H (e.g. Vaselli, et al., 2006) e quelli dello zolfo ( $\delta^{34}\text{S}$ ), i composti più solubili ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e  $\text{NH}_4^+$ ) in fase liquida, i metalli pesanti (Capecchiacci et al., 2007) e per ottenere la rimanente fase gassosa non condensabile (gas secco) necessaria per l'analisi dei COV (Fig. 2.16). La scelta di utilizzare la fase secca del gas è dettata da necessità relative alla "cattura" dei COV e alla successiva parte analitica. La fase "gas secco" è utilizzata anche per l'analisi dei rapporti  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  di  $\text{CO}_2$  (e.g. Vaselli et al., 2006).

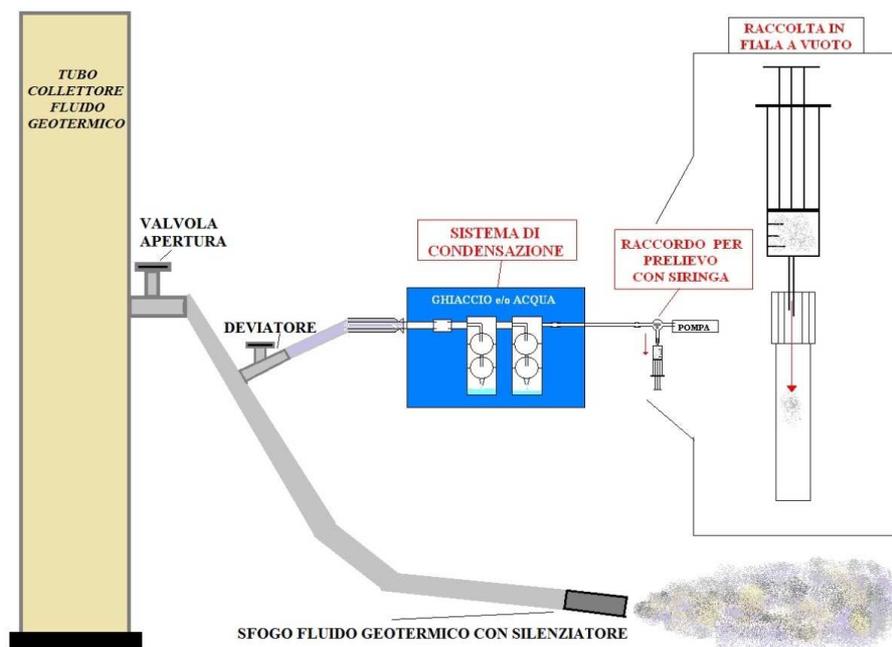


Figura 2.16 - Schema del sistema di condensazione per il prelievo del fluido geotermico dal collettore.



Figura 2.17 - Esposizione della fibra SPME al campione.

Il metodo analitico adottato per la determinazione delle concentrazioni dei COV prevede l'uso della procedura di micro-estrazione in fase solida (SPME) (Arthur & Pawliszyn, 1990). La prima fase di tale procedura prevede l'introduzione di una fibra di 30/50  $\mu\text{m}$  di spessore e di 2 cm di lunghezza, composta da un assemblaggio di divinilbenzene (DVB)-Carboxen-polidimetilsilossano (PDMS) (Supelco; Bellefonte, PA, USA), nella fiala contenente il campione. Questa operazione è effettuata con un'apposita siringa, il cui ago, contenente la fibra estraibile con l'azione manuale di un pistone, è inserito attraverso la membrana di silicone della fiala (Fig. 2.17). L'esposizione del campione alla fibra ha la durata di 15 min. Il materiale polimerico adottato è stato selezionato in base al potere ritentivo nei confronti di un elevato numero di differenti composti organici volatili (Davoli et al., 2003; Mangani et al., 2003; Mangani et al., 2004). Gli analiti sono quindi desorbiti ad una temperatura di 230°C tramite esposizione della fibra per 2 minuti nello spazio di testa della colonna cromatografica del GC-MS. Con l'uso di tale tecnica è possibile estrarre sostanze volatili o semi-volatili da varie matrici, consentendo, al contempo, di pre-concentrare gli analiti. L'estrazione dell'analita e la pre-concentrazione avvengono in un unico step, inoltre non sono necessari solventi. I dati ottenuti con metodo SPME sono perfettamente compatibili con

quelli delle trappole ST, più adatte all'analisi in aria (Tassi et al., 2012).

### 2.5.2 Emissioni post AMIS

Per caratterizzare dal punto di vista chimico ed isotopico quelle che costituiscono le definitive emissioni in atmosfera della centrale PC5, sono state prelevate diverse tipologie di aliquote da punti di prelievo ubicati a valle dell'impianto AMIS, ideato per l'abbattimento dell'idrogeno solforato e del mercurio presenti nel fluido geotermico:

1) analisi metalli e metalloidi: questa aliquota è stata prelevata nel collettore che porta il fluido in uscita dall'AMIS verso la torre di condensazione tramite un rubinetto predisposto per i controlli. Al fine di permettere la cattura dei contaminanti metallici e metalloidi è stata utilizzata una trappola chimica costituita da un gorgogliatore in vetro da 150 cm<sup>3</sup> munito di diffusore e parzialmente riempito (25 cm<sup>3</sup>) con una soluzione acida (1% HNO<sub>3</sub> in acqua MilliQ) (Fig. 2.18). Facendo fluire il gas garantendo un flusso di uscita controllato (250 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>), la trappola acida (pH≈2) è in grado di mantenere in soluzione gli eventuali contaminanti metallici derivanti dal gas gorgogliante oggetto d'indagine (Tassi et al., 2014). L'operazione di trasferimento dei gas dalla linea di prelievo alla trappola acida ha avuto la durata di 6 ore per ogni aliquota, per un totale di 90000 cm<sup>3</sup> di gas. Terminato il processo di intrappolamento, la soluzione è stata trasferita in appositi contenitori in polietilene purificati e direttamente utilizzata per l'analisi chimica dei metalli e metalloidi presso i laboratori del Museo di Storia Naturale di Londra, dove per la determinazione quali-quantitativa di specie metalliche e metalloidi presenti nel gas è stata utilizzata la tecnica ICP-MS precedentemente descritta nel paragrafo 2.2.2.

2) analisi isotopi dello zolfo ( $\delta^{34}\text{S}$ ): questa aliquota è stata prelevata nello stesso punto di quella per le specie metalliche. A differenza di quest'ultima, allo scopo di permettere la cattura di tutte le specie dello zolfo presenti nel fluido, si è utilizzata una trappola basica (soluzione 4N NaOH-0.15N Cd(OH)<sub>2</sub>), utilizzando l'apparato gorgogliatore descritto precedentemente (Fig. 2.18) e con le stesse modalità operative (flusso 250 cm<sup>3</sup>/min).

3) analisi COV post AMIS: attraverso l'utilizzo di Trappole Solide (ST) e con le analisi descritte nel paragrafo 2.3, si è proceduto alla determinazione dei COV nel fluido post AMIS. Campionando dallo stesso collettore descritto per le aliquote con gorgogliatore, si è fatto fluire attraverso la trappola ST 40L di gas.

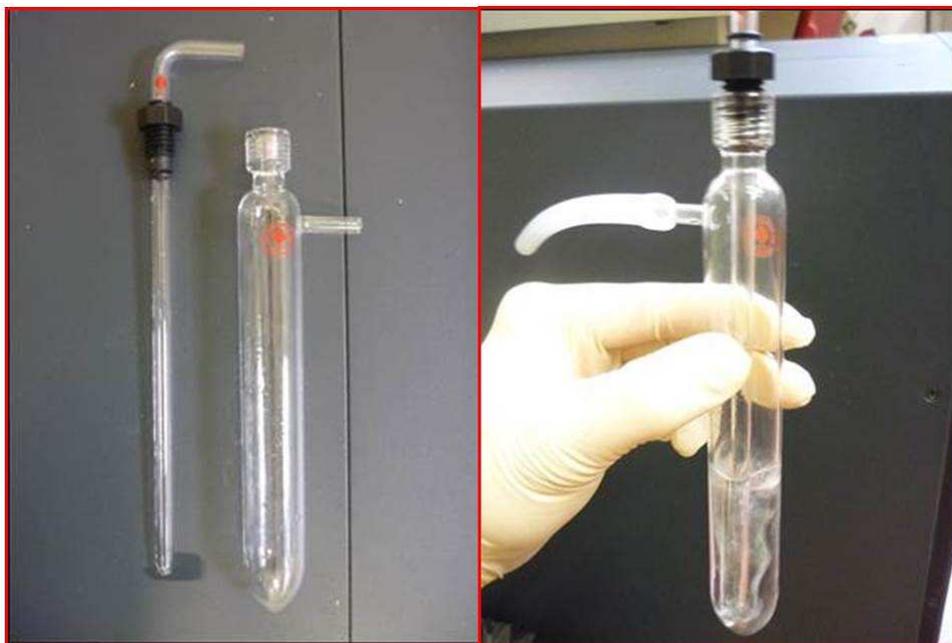


Figura 2.18 - Dettaglio del Gorgogliatore utilizzato per cattura e trasferimento del gas nella trappola : a) contaminanti metallici e metalloidi in trappola acida b) Solfato per analisi isotopi dello S in trappola basica.

A causa di problemi analitici legati alle elevate concentrazioni di Zolfo nel fluido geotermico pre-AMIS, e all'utilizzo di HNO<sub>3</sub> per la preparazione del campione (sia per le analisi ICP-MS che per le analisi isotopiche con

il TIMS), con il conseguente processo di polimerizzazione dello Zolfo, i risultati ottenuti non possono essere considerati attendibili e quindi, non saranno discussi nella presente relazione. Tali problematiche, non essendo state valutate in fase di stesura del progetto, pur non facendo parte degli obiettivi del presente studio, richiederanno eventualmente la definizione di una procedura specifica di campionamento e di analisi.

4) Condense post-AMIS: per completare i prelievi si è proceduto alla raccolta di campioni di acque di condensa e raffreddamento post-AMIS provenienti dalle torri di raffreddamento e dalla vasca di raccolta al fine di verificare l'abbattimento di metalli associati al fluido geotermico. Tali aliquote sono state evaporate in beakers da 60 ml, al residuo secco finale sono stati aggiunti 4 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> UpA e lasciato il beaker chiuso a freddo per una notte dopo di che il campione è stato portato a secco e sono stati aggiunti circa 20 ml di HCl 6N UpA e messo il beaker chiuso su piastra a 120° C overnight, il giorno seguente il campione è stato portato a secco. Una volta a secco sono stati aggiunti 2 ml di HNO<sub>3</sub> 1N UpA a caldo (140°C) per 1 h e poi evaporato. Anche in questo caso al residuo secco finale viene aggiunta un'opportuna quantità di acido HNO<sub>3</sub> 4.49% calcolando che 5 ml con 2-3 mg circa di campione servono per le analisi ICP-AES e ICP-MS, e il rimanente per le analisi TIMS.

Due brevi considerazioni devono essere necessariamente spese per quanto riguarda la determinazione dei rapporti isotopici dello zolfo nel particolato atmosferico. La procedura analitica per la misura del  $\delta^{34}\text{S}$ , che nel particolato atmosferico risulterebbe essere una media pesata dei contributi delle singole componenti (naturali, antropiche e geotermoelettriche), è fortemente condizionata dalla concentrazione di zolfo. Date le basse concentrazioni di PM10 raccolte nel presente studio, di cui la componente zolfo rappresenta una porzione altamente variabile e presumibilmente minoritaria rispetto agli altri contributi naturali e/o antropici, la difficoltà di ottenere la produzione di dati analiticamente attendibili non ha permesso di effettuare dei test specifici. Tuttavia, si è cercato di eseguire delle analisi isotopiche almeno su quei campioni che potevano ipoteticamente contenere una concentrazione di zolfo totale più elevata come i PM10 raccolti nel centro di Firenze, presso il Dipartimento di Scienze della Terra di Via G. La Pira. Pertanto, sono stati raccolti 3 campioni destinati all'analisi del  $\delta^{34}\text{S}$  ed inviati al Laboratorio di Biogeochimica Isotopica del CSIC di Granada (Spagna). Anche in questo caso, le concentrazioni di zolfo non sono risultate essere sufficienti per conseguire dei valori analiticamente significativi.

Indipendentemente da quanto non ottenuto nella presente indagine, è necessario rimarcare il fatto che esistono due problematiche associate alla determinazione degli isotopi dello zolfo nel PM10. La prima è di natura prettamente analitica in quanto dovrebbe essere messo a punto un sistema di prelievo a medio termine (circa 20 giorni?) che permetta di acquisire materiale sufficiente per effettuare le misure isotopiche con il rischio di avere problemi di "clogging" del filtro di raccolta che si potrebbero poi riflettere nel mancato funzionamento, e conseguente danno economico, della pompa di aspirazione. Il secondo aspetto è relativo alla significatività delle suddette misure isotopiche in quanto gli ingredienti che compongono il PM10 possono essere altamente variabili e contenere fasi a zolfo con  $\delta^{34}\text{S}$  altamente differenti anche perché la presenza di fasi a solfuri o a solfati implicano un processo di frazionamento isotopico che comporta l'arricchimento del <sup>32</sup>S nelle fasi ridotte e di <sup>34</sup>S in quelle ossidate, fermo restando il fatto che siano di natura co-genetica. Questo quindi introduce un problema di riconoscimento e di attribuzione delle singole fasi a zolfo nel PM10 di difficile soluzione anche utilizzando tecniche di natura statistica per l'attribuzione di un singolo elemento ad una fase mineralogica (pre)definita.

Infine, le specie dello zolfo emesse in atmosfera possono essere interessate da processi MIF (Mass Independent Fractionation) indotti da processi fotochimici ed in grado di alterare i rapporti <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S originari. Pertanto, alla luce di quanto sopra esposto, gli isotopi dello zolfo possono difficilmente essere considerati dei marker ottimali per il riconoscimento delle sorgenti emittive. Quanto fatto nel presente studio è stato tuttavia quello di verificare la consistenza dei rapporti <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S emessi dalle sorgenti geotermoelettriche e naturali nell'area amiatina e, dati i problemi di campionamento dei fumi emessi dalla centrale E.N.I. di Livorno, della fase solida (zolfo nativo) risultante dalla fase gassosa e liquida durante il processo di raffinamento delle benzine. È da tener in conto che, seppur in scarsa misura, parte dello zolfo dalla suddetta sorgente è disperso in atmosfera e questo causa sicuramente un decoupling isotopico poiché la fase gassosa tende ad essere preferenzialmente arricchita nell'isotopo leggero mentre quella pesante tende a ripartirsi nella fase solida. Infine, per meglio definire le difficoltà nel riconoscimento delle sorgenti di zolfo da un punto di vista isotopico, è stata condotta una compilazione bibliografica dei possibili contributi naturali ed antropici con particolare riferimento alle sorgenti toscane.

### 3. Risultati analitici

#### 3.1 Composizione chimica ed isotopica del PM10 di Piancastagnaio

##### 3.1.1 Concentrazioni PM10

I campioni di PM10 sono stati raccolti da ottobre 2013 a novembre 2014 (Fig. 3.1 e Tabella 1, Appendice). Le misure gravimetriche di PM10 sono state effettuate sui campioni prelevati su supporto di Teflon.

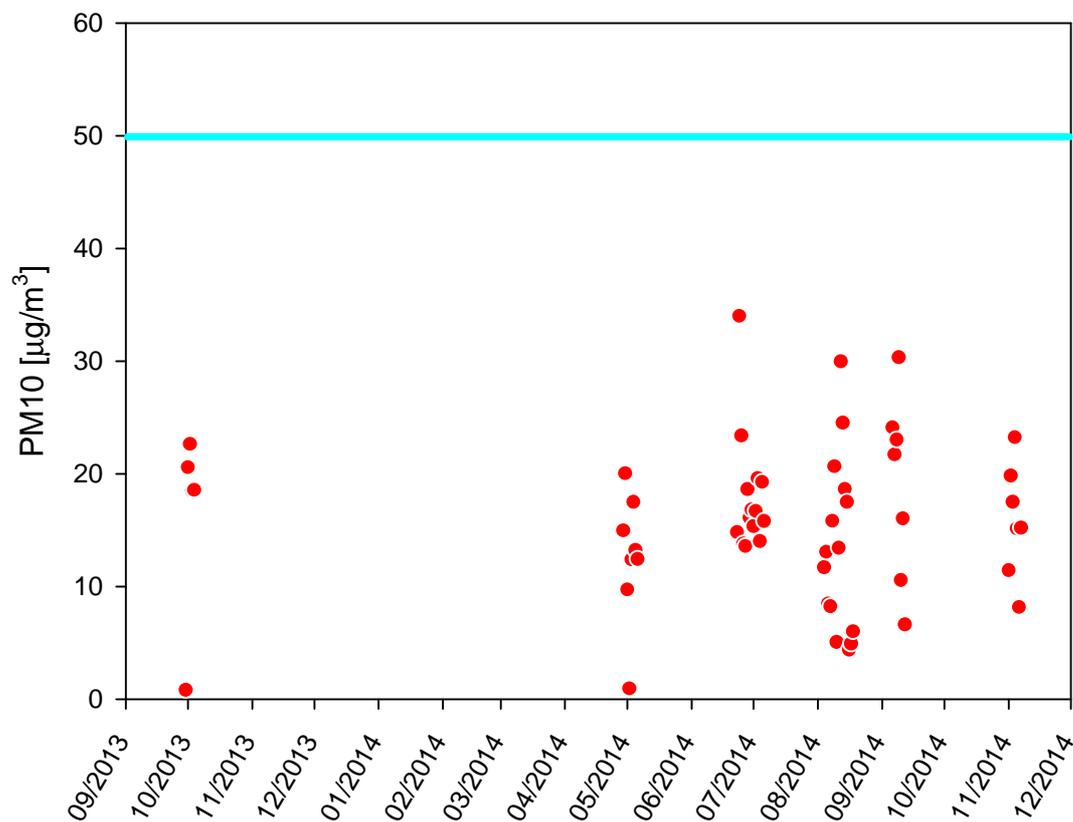


Figura 3.1 – Concentrazioni giornaliere di PM10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a Piancastagnaio.

I valori di PM10 del periodo di campionamento sono tutti inferiori al limite di  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  con punta massima di  $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , del 26 giugno 2014 (Fig. 3.1). La media relativa a tutti i campioni prelevati (Tabella 3.1) è pari a  $15.7 \pm 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (deviazione standard).

Tabella 3.1 – concentrazione media di PM10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e parametri statistici nel periodo di campionamento

media	15.7	campionamento	
1 sd	6.9	n. giorni	56
min	0.83	n. superamenti	0
max	34		

### 3.1.2 Elementi normati

I valori di concentrazione (sia in ng/mg che ng/m<sup>3</sup>) degli elementi normati (Pb, As, Cd, Ni) unitamente all'intero spettro di elementi analizzati sono riportati in Tabella 2 a e b (Appendice). Sempre in Appendice (Tabella 3) sono riportati anche i valori di standard internazionali nonché i bianchi e il limite di quantificazione (LOQ) degli elementi analizzati.

Per quanto riguarda i campioni giornalieri prelevati su supporto di Teflon (Tabella 1, Appendice), questi sono stati cumulati insieme fino a raggiungere una quantità di materiale >4-5 mg prima di procedere con l'analisi chimica per ICP-MS e ICP-AES e la misura dei rapporti isotopici (TIMS). Questo è stato reso necessario in quanto, oltre agli elementi normati (DLgs. n°155 del 13 agosto 2010), è stata condotta un'indagine geochimica ed isotopica (Sr, Nd, Pb) ad ampio spettro per poter individuare marker geochimici specifici delle emissioni delle centrali geotermoelettriche di Piancastagnaio. In sintesi, ciascuno dei campioni analizzati rappresenta una media variabile da 3 a 8 giorni in funzione della concentrazione di PM10 misurata che comunque è sempre stata di scarsa entità. Il dato medio annuale si riferisce ad un periodo di 56 giorni corrispondente alle 8 settimane di campionamento (Tabella 3.1).

Tabella 3.2 – Valor medio e parametri statistici delle concentrazioni degli elementi sottoposti a normativa nel periodo di campionamento (ng/m<sup>3</sup>)

	As	Cd	Ni	Pb
media	0.31	0.04	1.05	1.48
1 sd	0.15	0.03	0.37	0.76
min	0.14	0.02	0.41	0.71
max	0.47	0.09	1.53	2.96
SVI	2.4	2	10	250
SVS	3.6	3	14	350
Valore obiettivo	6	5	20	500*
campionamento				
n. giorni		56		
n. campioni		9		

\* valore limite

In Tabella 3.2 sono riportate la media, la deviazione standard, il massimo e il minimo delle concentrazioni misurate per questi elementi, confrontati con i Valori obiettivo, la Soglia di Valutazione Superiore, e la Soglia di Valutazione Inferiore. Per il Pb il valore obiettivo rappresenta il valore limite. Tutti gli elementi normati mostrano, nel periodo di campionamento, concentrazioni medie da 1 a 2 ordini di grandezza inferiori rispetto alla Soglia di Valutazione Inferiore; gli stessi valori massimi di concentrazione risultano essere ben al di sotto della Soglia di Valutazione Inferiore.

### 3.1.3 Marker specifici delle emissioni in atmosfera della centrale geotermoelettrica di Piancastagnaio

L'obiettivo principale di questa linea di ricerca è stato quello di individuare dei parametri mineralogici, geochimici ed isotopici delle emissioni di particolato secondario in atmosfera delle centrali geotermoelettriche. In questa sezione ci concentreremo sui risultati ottenuti dall'analisi ad ampio spettro della composizione degli elementi inorganici oltre ai rapporti degli isotopi radiogenici di Sr, Nd e Pb del PM10 campionato a Piancastagnaio. Per avere parametri di riferimento sono state utilizzate anche le analisi di PM10 effettuate sui campioni di Arezzo (stazione urbana fondo) e di Firenze (stazione urbana traffico), nonché l'analisi del fluido geotermico post-AMIS immesso in atmosfera prelevato direttamente dalla centrale di Piancastagnaio PC5, in collaborazione con il personale ENEL (Tabella 2, Appendice). Gli elementi inorganici determinati nel PM10 hanno riguardato quelli che da un punto di vista geologico possono considerarsi i costituenti maggiori delle rocce silicatiche (Al, Fe, Mg, Ca, Na, K), nonché i costituenti minori ed in tracce: metalli di transizione (Mn, Sc, V, Cr, Ni, Cu, Zn), non metalli (P, S), elementi ad alta forza di campo (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Y), metalli alcalini e alcalino-terrosi (Rb, Cs, Sr, Ba), actinidi e metalli pesanti (Tl, Pb, Th, U), elementi siderofili (Ag, Cd, Sn, Sb, As, Mo, W) e lantanidi o Terre Rare (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Il silicio non è stato determinato in quanto è stato effettuato un attacco acido del PM10 (HF, HNO<sub>3</sub>) che comporta il suo allontanamento dal campione per la formazione di un composto gassoso (SiF<sub>4</sub>). La prima operazione che è stata

effettuata è stata la determinazione dei fattori di arricchimento per discriminare le sorgenti crostali da quelle antropiche/industriali (Reimann & de Caritat, 2005). Il fattore di arricchimento (EF) viene definito dalla seguente relazione:

$$EF = ([El]/[Ref])_{\text{campione}} / ([El]/[Ref])_{\text{crosta}}$$

Dove *El* rappresenta la concentrazione dell'elemento chimico considerato e *Ref* rappresenta quella dell'elemento chimico di riferimento. Per quanto riguarda l'elemento chimico di riferimento considerato di pura origine crostale abbiamo utilizzato Alluminio, mentre per la composizione media della crosta superiore abbiamo utilizzato quella riportata da Rudnick & Gao (2003).

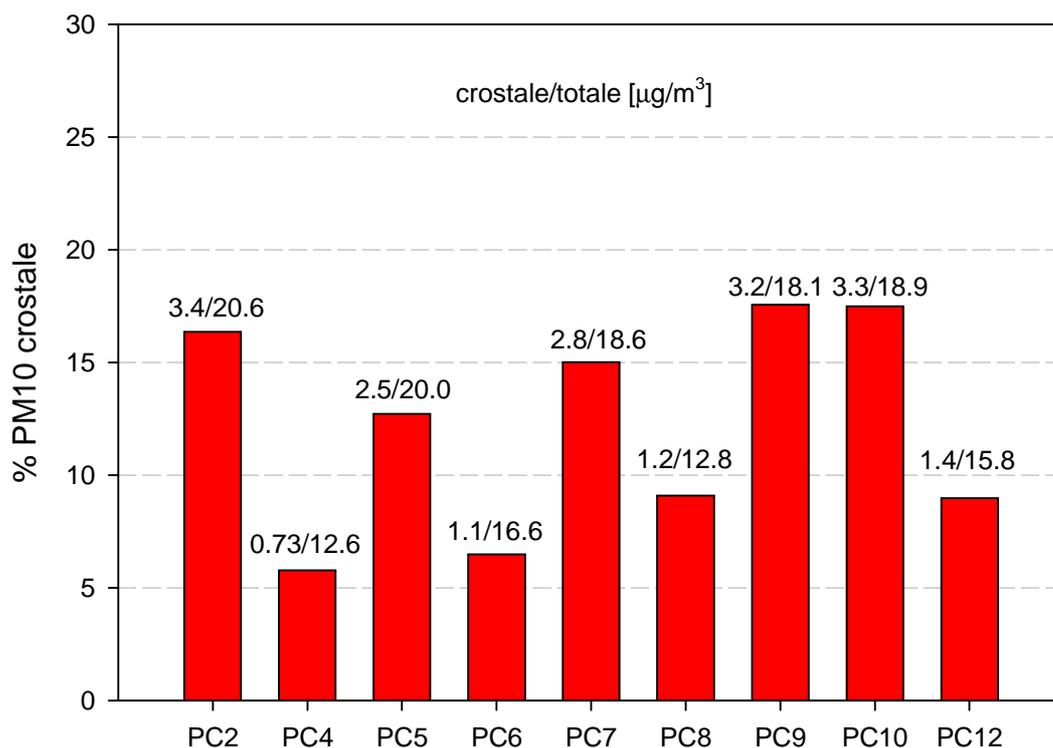


Fig. 3.2 – Contributo crostale nel PM10 di Piancastagnaio.

Sulla base del contenuto di Al (Fig. 3.2), la frazione crostale del PM10 analizzato è compresa tra 6% e 18% nei campioni di Piancastagnaio. I fattori di arricchimento, confrontati anche con i campioni di Arezzo e Firenze (Fig. 3.3), risultano essere estremamente variabili: da valori prossimi all'unità, per quegli elementi la cui sorgente è da reputare quasi esclusivamente crostale, a valori  $>10^2$  fino a  $>10^4$ , per quegli elementi la cui sorgente è necessariamente antropica/industriale. Considerando un EF compreso tra 1 e 10 come intervallo di riferimento di sorgenti crostali, si può osservare come la maggior parte dei costituenti maggiori, nonché alcuni metalli di transizione, elementi ad alta forza di campo, metalli alcalini e alcalino-terrosi, attinidi e lantanidi risultano essere derivati da una sorgente quasi esclusivamente crostale.

In particolare, tutti i lantanidi hanno EF prossimi all'unità e offrono la possibilità di validare il metodo utilizzato per il calcolo degli EF. In Fig. 3.4 è riportato il cosiddetto *pattern* delle Terre Rare dei campioni analizzati normalizzato alle condriti (convenzione geologica) unitamente a quello della composizione media della crosta superiore (Rudnick & Gao, 2003).

Come si può osservare dal diagramma, tutti i pattern dei PM10 (Piancastagnaio, Arezzo, Firenze) hanno un andamento identico, anche se – ovviamente – con concentrazioni inferiori, a quello della composizione media della crosta superiore, mostrando Terre Rare leggere frazionate ( $La/Sm > 1$ ), Terre Rare pesanti non frazionate ( $Tb/Yb \sim 1$ ) e una sistematica anomalia negativa di Eu.

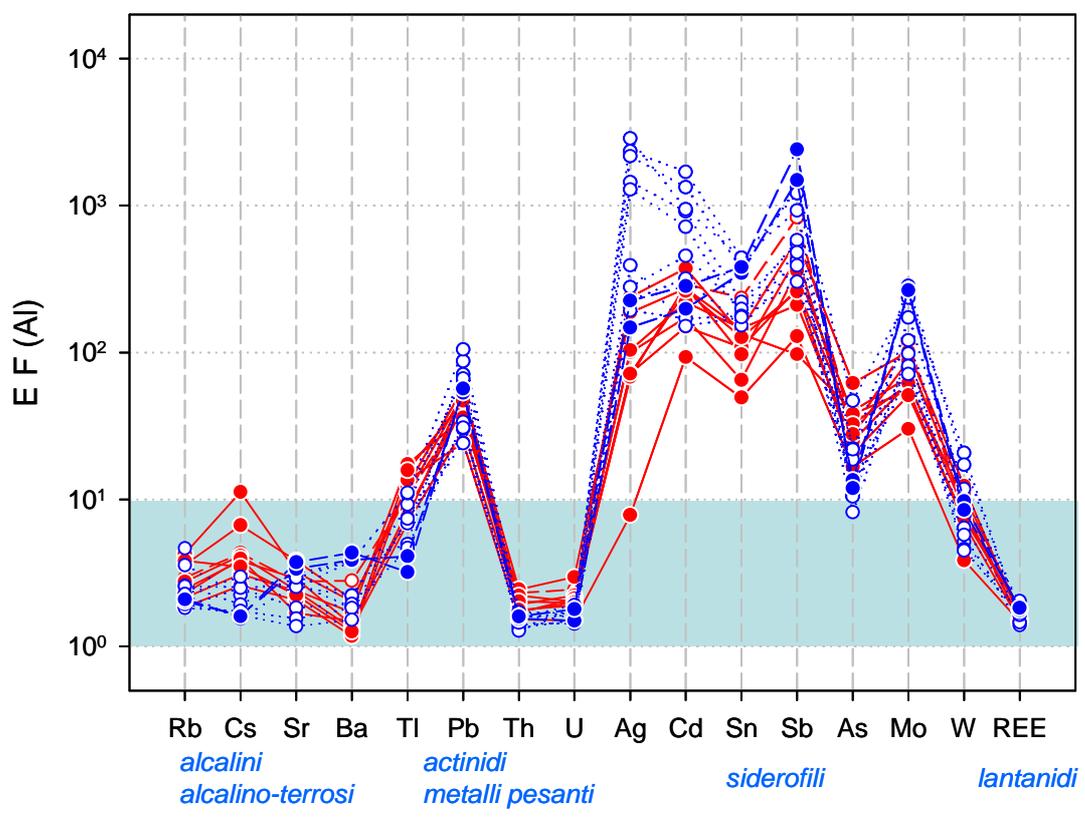
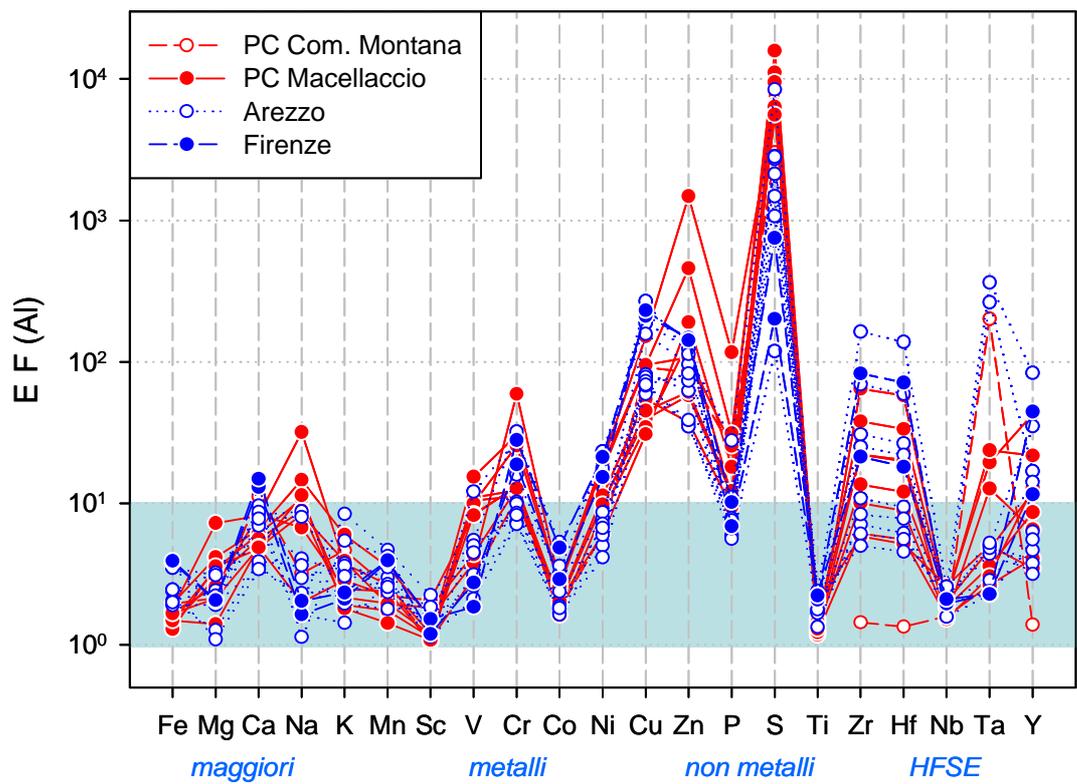


Fig. 3.3 – Fattori di arricchimento (EF) dei campioni di PM10 di Piancastagnaio, Arezzo e Firenze.

Questi *pattern* non possono essere casualmente identici a quello della crosta superiore media e testimoniano una loro origine esclusivamente crostale come evidenziato anche dai loro EF (Fig. 3.3). Conseguentemente ne deriva che l'aver utilizzato Al come elemento di riferimento per il calcolo degli EF, può essere considerato un approccio affidabile. Come per i lantanidi, anche lo Sr mostra EF compresi tra 1.4 e 3.8, e può quindi essere considerato quasi esclusivamente di origine crostale; il Pb, al contrario mostra EF compresi tra 30 e 104. Per tale elemento viene quindi suggerita una origine antropica/industriale.

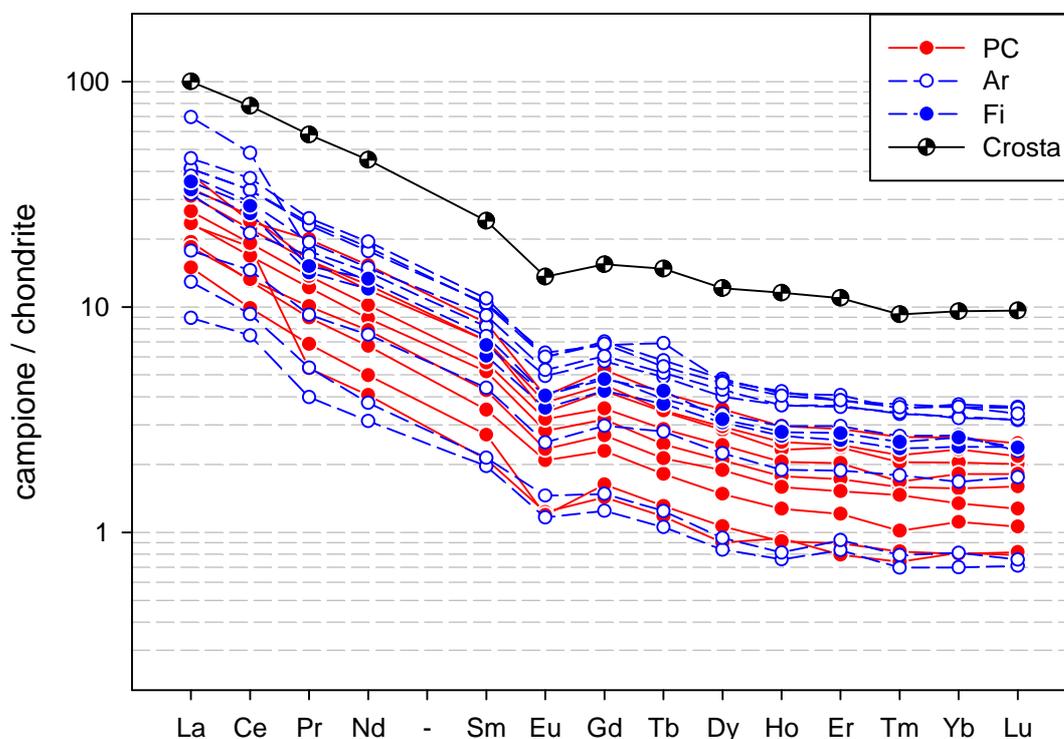


Figura 3.4 - Pattern Terre Rare dei campioni di PM10 di Piancastagnaio, Arezzo e Firenze e della Crosta Superiore (Rudnick & Gao, 2003).

### 3.1.4 Gli isotopi radiogenici di Sr, Nd e Pb

Come per i costituenti chimici, anche i risultati delle determinazioni dei rapporti isotopici di Sr, Nd e Pb sono riportati in Appendice (Tabella 4) unitamente alle analisi effettuate su standard internazionali (Tabella 5).

I fattori di arricchimento di Sr e Nd (EF, Fig. 3.3) indicano un'origine crostale per questi due elementi e quindi i loro rapporti isotopici non possono essere considerati dei marker specifici, quantomeno in prima approssimazione, delle emissioni di particolato secondario in atmosfera delle centrali geotermoelettriche.

Nell'ambito delle problematiche riguardanti le diverse sorgenti crostali del PM10, la misura dei rapporti isotopici di Sr e Nd risulta comunque di primaria importanza per distinguere le sorgenti crostali locali da quelle distali, permettendo quindi di diminuire il numero di giorni di superamento della soglia di  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  di PM10 nel caso di eventi sahariani. Questo è illustrato in Fig. 3.5a, dove è riportata una mappa schematica delle composizioni isotopiche di Sr e Nd delle potenziali sorgenti di aerosol dell'Africa centro settentrionale (Abouchami et al 2013). In Fig. 3.5b è riportato il rapporto isotopico  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  versus  $\epsilon\text{Nd}$  sia dei campioni di PM10 analizzati che delle potenziali sorgenti dell'Africa centro settentrionale (box colorati). Convenzionalmente il valore  $\epsilon\text{Nd}$  viene calcolato dalla relazione:

$$\epsilon\text{Nd} = \left[ \left( \frac{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{campione}}}{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}}} - 1 \right) \right] 10^4$$

dove  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}} = 0.512638$  e rappresenta il valore della *Chondrite Uniform Reservoir*.

I campioni analizzati di PM10 di Piancastagnaio, Arezzo e Firenze mostrano valori di  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  intorno a 0.710 e  $\epsilon\text{Nd}$  intorno a -10.

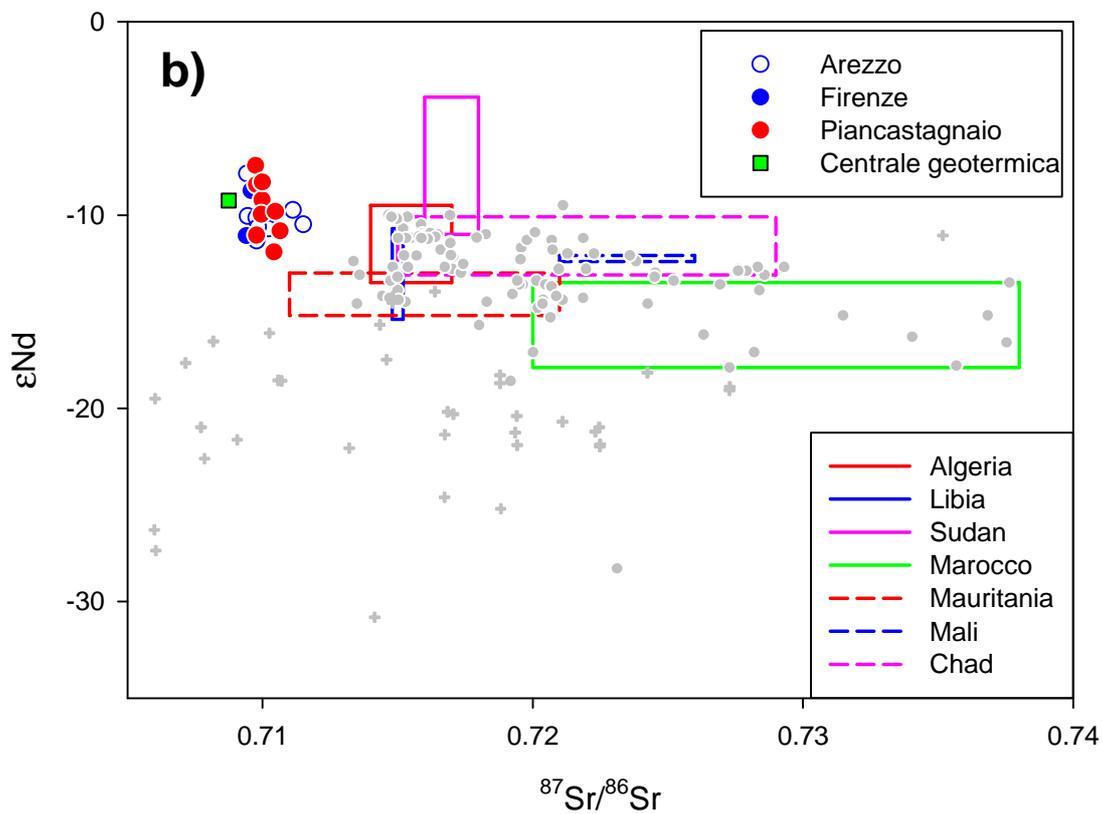
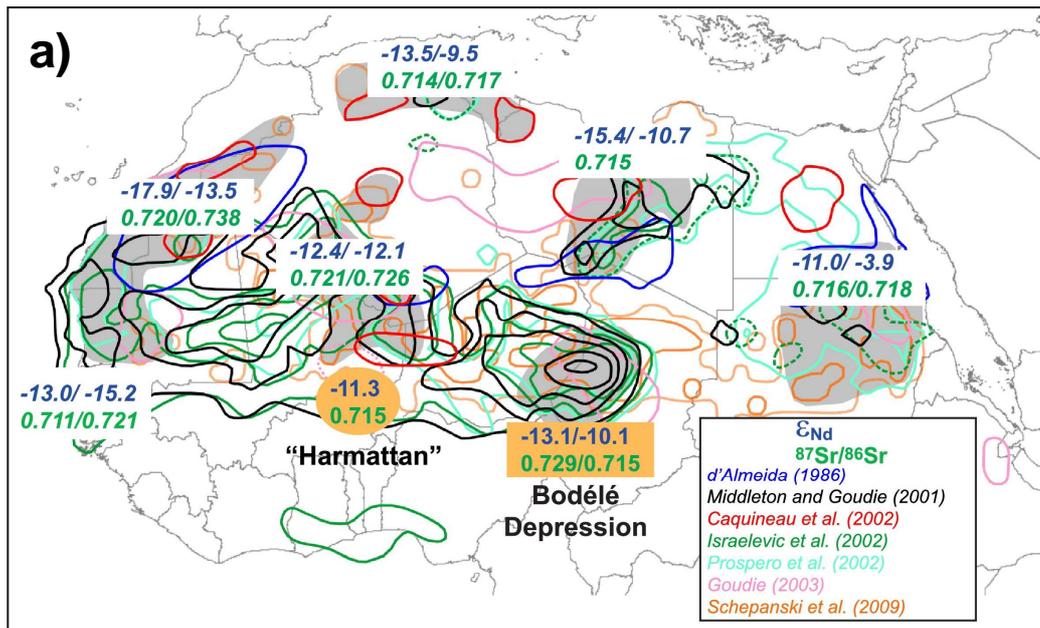


Figura 3.5 – (a) Mappa schematica delle composizioni isotopiche di Sr e Nd delle potenziali sorgenti di aerosol dell’Africa centro settentrionale. (b) Rapporti isotopici di Sr e Nd nei campioni di PM10 di Piancastagnaio, Arezzo e Firenze, nonché nel fluido geotermico della centrale PC5. I campi riportano la variazione isotopica di vari campioni di aerosol provenienti dalla regione Africana; i cerchi grigi rappresentano campioni di sedimenti e aerosol di provenienza africana, mentre le croci grigie rappresentano le composizioni isotopiche estreme di rocce Archeane della Mauritania e del Senegal (database da: Boher et al., 1992; Grousset et al., 1998; Grousset & Biscaye 2005; Pawlig et al., 2006; Abouchami et al., 2013; Scheuven et al., 2013; Kumar et al., 2014).

Come si può osservare in Fig. 3.5, eventi sahariani, con particolato atmosferico proveniente dall’Africa centro settentrionale, impartirebbero a Sr e Nd una connotazione isotopica significativamente diversa con valori di  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  molto più radiogenici e valori di  $\epsilon\text{Nd}$  meno radiogenici, fino ad arrivare a  $\epsilon\text{Nd} < -25$  nel caso di provenienza dalle rocce archeane della Mauritania e del Senegal. Le *firme* isotopiche del PM10 di origine crostale di provenienza locale, significativamente differenti da quelle del PM10 di origine sahariana, sono da imputare sia a diversi rapporti isotopo genitore e isotopo figlio (e.g.  $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ ,  $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$ ) che alle differenti età dei blocchi cristallini locali e distali che possono contribuire alla formazione di particolato atmosferico attraverso i processi esogeni di alterazione fisico-chimica.

In sintesi, i valori dei rapporti isotopici di Sr e Nd dei campioni di PM10 di Piancastagnaio, Arezzo e Firenze, non mostrano alcuna provenienza sahariana nei periodi di campionamento analizzati (ottobre 2013 – novembre 2014). Oltre ai rapporti isotopici del PM10, sono stati analizzati anche i rapporti isotopici del fluido geotermico post-AMIS emesso dalla centrale di Piancastagnaio PC5. Come si può osservare in Fig. 3.5, il rapporto  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del fluido geotermico è significativamente meno radiogenico (0.7087) di quello dei PM10 di Piancastagnaio (0.711). Questa differenza, anche se difficilmente potrà essere utilizzata per stimare il contributo delle emissioni di particolato secondario in atmosfera delle centrali geotermoelettriche, a meno di non riuscire a caratterizzare il valore isotopico puramente crostale di Sr, dimostra come i rapporti degli isotopi radiogenici costituiscono delle *impronte digitali* univoche delle sorgenti da cui provengono. In particolare, il fluido del sistema geotermico di Piancastagnaio e del Monte Amiata in generale, interagisce e acquisisce la composizione isotopica delle rocce presenti nel bacino di ricarica che è formato dalle formazioni rocciose Triassiche delle Anidriti di Burano e del Calcere Cavernoso della Falda Toscana con rapporti  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  compresi tra 0.7077 e 0.7086 (Cortecci & Lupi, 1994; Dinelli et al., 1999), consistenti con quelli misurati nel fluido geotermico.

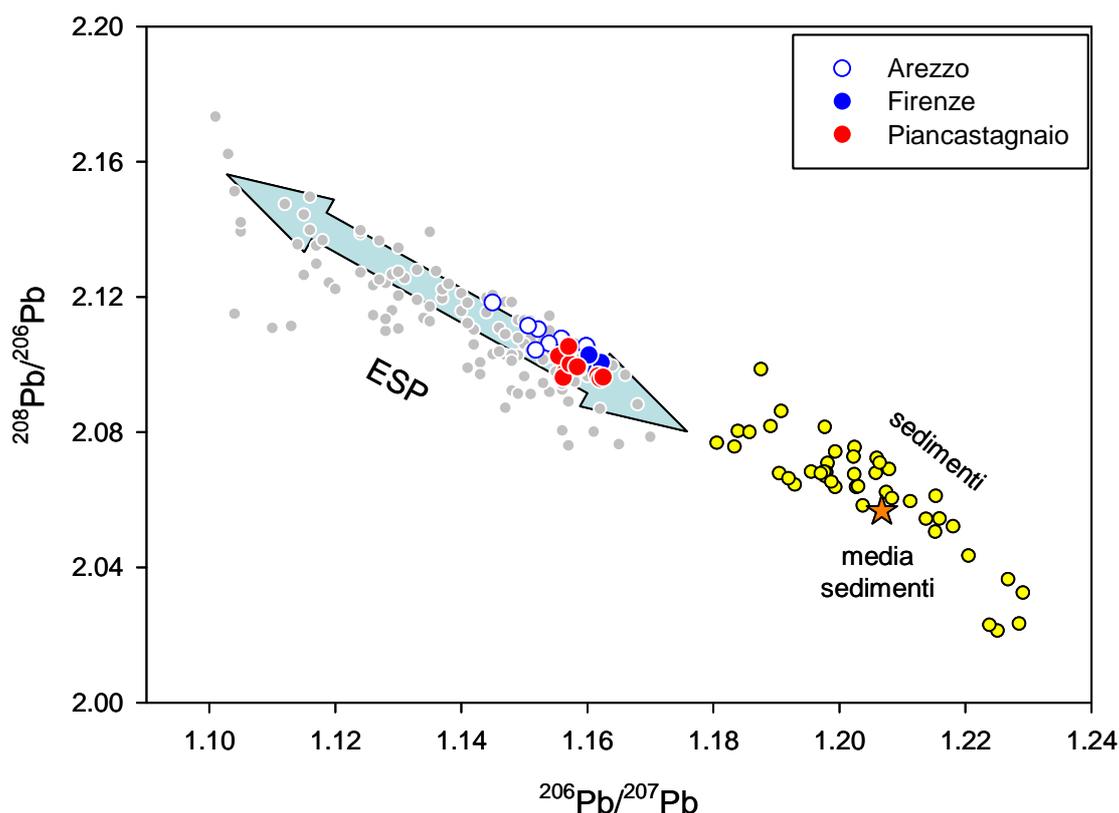


Figura 3.6 - Rapporti  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  nei campioni di PM10 di Piancastagnaio, Arezzo e Firenze. Sono riportati anche valori dei rapporti isotopici misurati in sedimenti (cerchi gialli) e in campioni di aerosol europei (cerchi grigi). ESP: European Standard Pollution line (database da: Elbaz-Poulichet et al., 1984; Maring et al., 1987; Hopper et al., 1991; Erel et al., 1997; Veron et al., 1999; Tommasini et al., 2000; Bollhofer & Rosman 2001; Haack et al., 2002; Tommasini 2007).

Per quanto riguarda invece il Pb, i fattori di arricchimento variano da 30 a 104 e mostrano valori di arricchimento maggiori nei campioni di PM10 di Arezzo (Fig. 3.3). In questo caso, il contributo crostale al Pb contenuto nel PM10 risulta praticamente insignificante e quindi sono stati analizzati i rapporti isotopici con lo scopo di vedere se questi potessero essere utilizzati come marker specifici delle emissioni di particolato secondario in atmosfera delle centrali geotermoelettriche.

I risultati delle analisi isotopiche sono riportati in Fig. 3.6. I valori dei rapporti  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  si discostano da valori crostali tipici (come suggerito dagli EF) e delineano un andamento consistente con quello della *European Standard Pollution line* (ESP). I campioni di PM10 di Piancastagnaio non mostrano differenze significative rispetto a quelli di Arezzo e Firenze e non possono quindi fornire marker specifici delle centrali geotermoelettriche. Dalla composizione isotopica del Pb, compresa tra quella del traffico veicolare a benzina e a diesel, si evince che la sorgente di questo elemento è esclusivamente legata all'attività antropica e più precisamente a processi di combustione di combustibili fossili e sorgenti industriali.

### 3.1.5 Elementi con $EF > 10$

Tra gli elementi chimici analizzati quelli che mostrano un fattore di arricchimento  $>10$  (Fig. 3.3) appartengono ai gruppi degli elementi maggiori (Ca, Na), dei metalli di transizione (V, Cr, Ni, Cu, Zn), dei non metalli (P e S), degli elementi ad alta forza di campo (Zr, Hf, Ta, Y), degli elementi alcalini (Cs), dei metalli pesanti (Tl, Pb), degli elementi siderofili (Ag, Cd, Sn, Sb, As, Mo, W). Ragionevolmente, la ricerca di parametri geochimici specifici delle emissioni di particolato secondario in atmosfera delle centrali geotermoelettriche deve contemplare questo spettro di elementi.

Dal confronto dei fattori di arricchimento dei campioni di PM10 di Piancastagnaio con quelli di Arezzo e Firenze non sembrano esserci differenze significative anche perchè la presenza nel particolato atmosferico di tutti gli elementi summenzionati (ad esclusione di alcuni costituenti maggiori) è da imputare principalmente a sorgenti antropiche ed industriali. I fattori di arricchimento denotano quindi come l'inquinamento antropico costituisca una componente di fondo a scala regionale non solo in siti urbani (Firenze e Arezzo) ma anche in siti relativamente rurali come Piancastagnaio. A questo ragionamento fa eccezione, ad esempio, l'arricchimento di Ag nel PM10 di Arezzo rispetto al PM10 di Piancastagnaio e Firenze (Fig. 3.3). Tale arricchimento risulta comunque facilmente inquadrabile nella presenza nell'areale aretino del distretto orafa-argentiero che rappresenta uno dei distretti più tradizionali e storici della regione.

In prima approssimazione, quindi, sembrerebbe che la potenziale emissione in atmosfera di particolato secondario delle centrali geotermoelettriche non si discosti in modo rilevabile dalle sorgenti antropiche che costituiscono il fondo regionale. Questo può significare sia che il contributo antropico sovrasta quello geotermico sia che il contributo geotermico non differisce in maniera sostanziale da quello antropico, precludendo in entrambi i casi l'identificazione di parametri geochimici specifici che caratterizzino la sorgente geotermica. Ad un più attento esame dei fattori di arricchimento (Fig. 3.3) si possono però notare alcune differenze che potrebbero risultare diagnostiche. Il Na e il Cs, per esempio, mostrano EF nel PM10 di Piancastagnaio che arrivano a 30 e soprattutto, mostrano un'anomalia positiva rispetto agli elementi adiacenti (Ca-K e Rb-Sr, rispettivamente) contraria a quella negativa mostrata dai campioni di PM10 di Arezzo e Firenze. Questa anomalia, particolarmente per il sodio, potrebbe essere causata dalla soda caustica utilizzata nel trattamento dei fluidi geotermici tramite AMIS. Con i dati a disposizione non è comunque possibile stabilire se l'anomalia in Na sia riconducibile al contributo del sistema geotermico o al contributo di spray marino, vista la relativa vicinanza al Mar Tirreno di Piancastagnaio, ~50 km in linea d'area, rispetto a Firenze e Arezzo. Per quanto riguarda il Cs, invece, l'anomalia potrebbe essere riconducibile ad un marker specifico del sistema geotermico vista la bassissima concentrazione di questo elemento nell'acqua di mare (e.g., Periodic Table of the Elements in the Ocean (PTEO) <http://www.mbari.org/chemsensor/about.html>).

Un'altra differenza è contrassegnata dal marcato arricchimento in Zn in alcuni campioni di PM10 di Piancastagnaio e soprattutto in un diverso rapporto degli EF di Zn e Cu nel PM10 di Piancastagnaio ( $EF_{\text{Zn/Cu}} > 1$ ) rispetto agli altri campioni di PM10 di Arezzo e Firenze ( $EF_{\text{Zn/Cu}} < 1$ ) (Fig. 3.3). In Fig. 3.7 abbiamo riportato le concentrazioni di Zn versus Cu nei campioni di PM10 analizzati. I simboli rappresentati come triangoli indicano il contributo crostale di questi due elementi ricavato dal calcolo del Fattore di Arricchimento, e ovviamente, a parte le concentrazioni diverse tra i vari campioni, il rapporto Zn/Cu risulta essere costante e uguale al valore crostale di 2.39. I simboli rappresentati come cerchi indicano invece le concentrazioni in *surplus*, depurate dal contributo crostale, dei campioni di PM10 analizzati. Risulta immediatamente evidente che il rapporto Zn/Cu nei campioni di PM10 di Firenze ed Arezzo è praticamente costante ( $\text{Zn/Cu} = 1.65 \pm 0.53$ ,  $1\sigma$ ) e diverso da quello dei campioni di PM10 di Piancastagnaio che mostra un intervallo di variazione da 1.6 a 23. Il rapporto Zn/Cu del PM10 di Arezzo e Firenze è consistente con quello misurato nel PM10 in diverse zone europee ( $\text{Zn/Cu} = 2.0 \pm 1.4$ ,  $1\sigma$ ) vedi riferimenti in Fig. 3.7) e l'origine antropica è attribuibile alle emissioni dai tubi di scarico di veicoli con motori

diesel e veicoli a due tempi, nonchè all'usura delle pastiglie dei freni e dei pneumatici (e.g. Cadle et al., 1999; Begum et al., 2004; Amato et al., 2009).

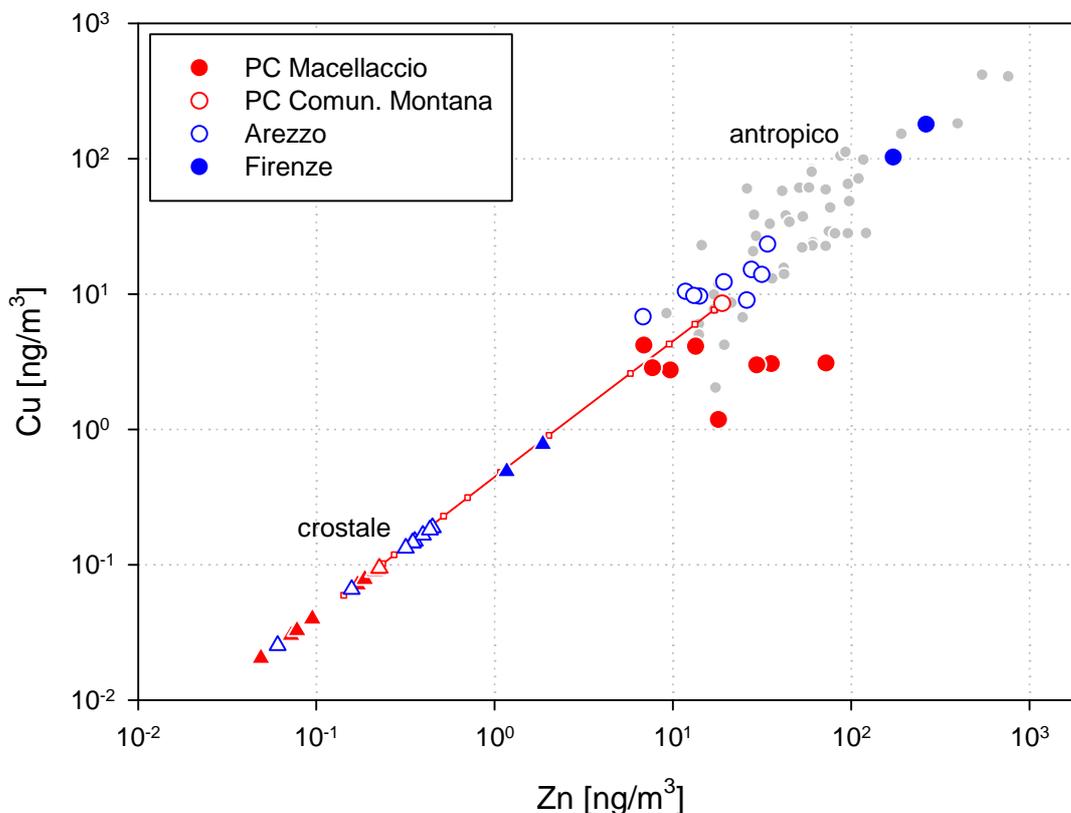


Figura 3.7 - Concentrazioni di Zn versus Cu nei campioni di PM10 di Piancastagnaio, Arezzo e Firenze (vedi testo). Sono riportate anche le concentrazioni in campioni di aerosol europei (cerchi grigi), (database da: Sternbeck et al., 2002; Johansson et al., 2009; Dongarrà et al., 2010; Pey et al., 2010; Terzi et al., 2010; Albade et al., 2011; Amato et al., 2011; Muranszky et al., 2011; Gianini et al., 2012; Tecer et al., 2012; Avino et al., 2014; Balcilar 2014; Ivosevic et al., 2014)

La variazione del rapporto Zn/Cu può quindi rappresentare un marker specifico delle emissioni di particolato secondario in atmosfera dalla centrale geotermoelettrica di Piancastagnaio PC5. Questo è suffragato anche dall'ausilio dei dati meteo e dei due siti di campionamento utilizzati a Piancastagnaio. Nel primo sito, denominato PC Comunità Montana, il campionamento è stato effettuato lungo la Strada Provinciale del Monte Amiata (vedi par. 2.1) ed il rapporto Zn/Cu *surplus* misurato (2.2) non si discosta significativamente dal valore medio di Arezzo e Firenze, denotando un contributo antropico prevalente. In assenza di altre sorgenti sarebbe ragionevole attendersi una distribuzione delle concentrazioni di Zn e Cu nel PM10 di Piancastagnaio lungo una linea di mescolamento tra la composizione del PM10 del PC Comunità Montana e la media delle concentrazioni crostali calcolate a Piancastagnaio (linea rossa, Fig. 3.7).

Nell'altro sito di campionamento (località Macellaccio), invece, la variazione del rapporto Zn/Cu *surplus* si discosta dalla linea di mescolamento ed è fortemente correlata con la direzione dei venti dominanti durante il periodo di campionamento (Fig. 3.8). In particolare, il campione di PM10 con il rapporto più estremo (Zn/Cu=23) è stato prelevato la settimana a cavallo tra aprile e maggio 2014 quando la direzione media dei venti è stata da NE (vento di Grecale) portando direttamente nel sito di campionamento il fluido geotermico emesso in atmosfera (Fig. 3.8). Anche nel caso della prima settimana di novembre 2014, il vento prevalente di Grecale (Fig. 3.8) ha determinato un rapporto Zn/Cu nel PM10 di 15. Negli altri campioni, la direzione media dei venti è stata da NW (vento di Maestrale), SE (vento di Scirocco) e S (vento Australe) (Fig. 3.8), determinando uno scarso o minore contributo del fluido geotermico emesso in atmosfera nel PM10 campionato. Purtroppo, nei periodi di campionamento di agosto e settembre, la stazione meteo dedicata ha avuto dei problemi di funzionamento e sono stati pertanto richiesti i dati meteo della stazione di Radicofani (ca. 5 km a NE del punto di campionamento) allo

Stato Maggiore dell'Areonautica, reparto Meteorologia. I dati che ci sono stati forniti mancano sfortunatamente della copertura oraria di cui avremmo avuto bisogno. Conseguentemente è più problematica l'interpretazione del rapporto Zn/Cu misurato nel PM10 (Zn/Cu=11.6) durante il periodo 4-11 agosto 2014 con la presenza di venti di Grecale.

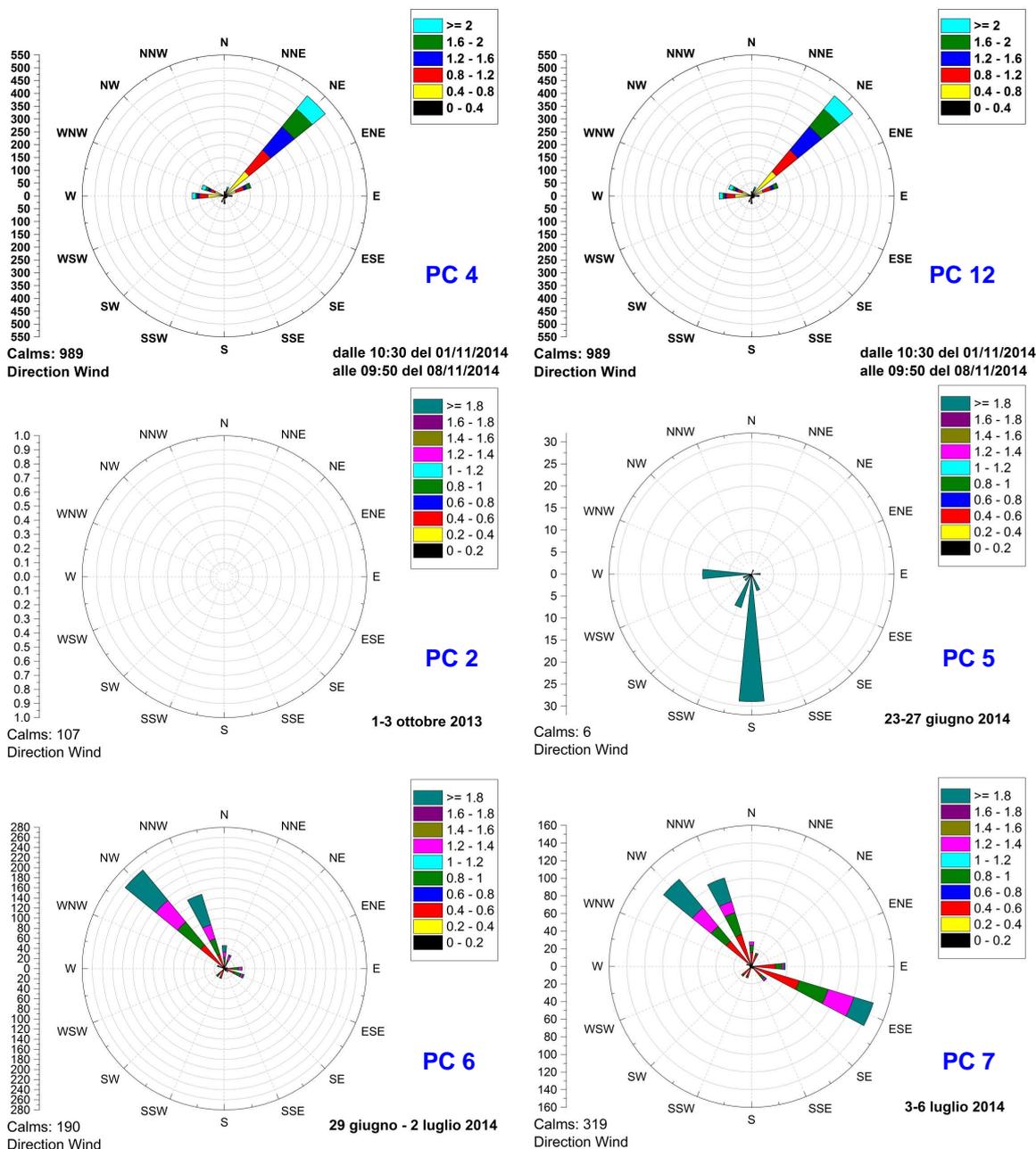


Figura 3.8 - Direzione media dei venti in alcune settimane di campionamento con indicati i rispettivi campioni di PM10 analizzati.

Considerando quindi le anomalie in Zn/Cu e i fattori di arricchimento in Cs come potenziali marker geochemici del sistema geotermico di Piancastagnaio, in Fig. 3.9 sono stati riportati alcuni diagrammi specifici dove il rapporto Zn/Cu viene confrontato con quelli di Cs/Ba, Cs/Mn, Cs/Sb e Cs/Mo. Bario e Manganese, considerati i loro EF<10 (Fig. 3.3) sono stati utilizzati come proxy del contributo crostale, mentre Antimonio e

Molibdeno, con  $EF > 10$  (Fig. 3.3), sono stati utilizzati come *proxy* del contributo antropico. I diagrammi di Fig. 3.9 evidenziano chiaramente come l'aumento del rapporto Zn/Cu nel PM10 sia correlato con l'aumento dei rapporti Cs/Ba, Cs/Mn, Cs/Sb e Cs/Mo, e risulta quindi indipendente sia dal contributo crostale che antropico, avvalorando l'ipotesi che i rapporti elementari riportati in Fig. 3.9, possono rappresentare dei marker geochimici significativi del contributo al particolato atmosferico legato alle emissioni in atmosfera dalle centrali geotermoelettriche.

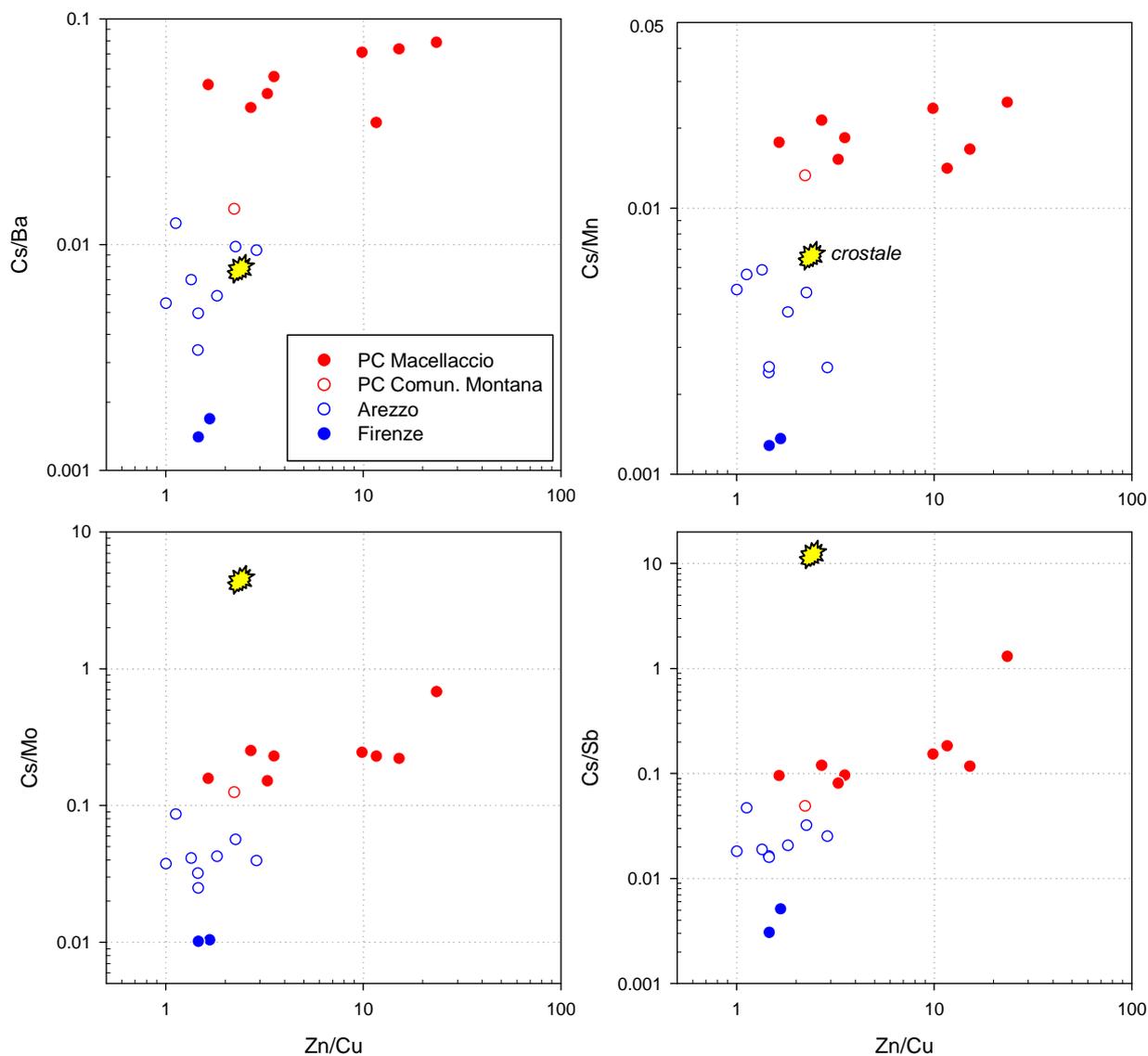


Figura 3.9 – Diagrammi binari Cs/Ba, Cs/Mn, Cs/Sb e Cs/Mo versus Cu/Zn. L'aumento del rapporto Zn/Cu nel PM10 è correlato con l'aumento dei rapporti Cs/Ba, Cs/Mn, Cs/Sb e Cs/Mo, ed è pertanto indipendente sia dal contributo crostale (Ba e Mn) che antropico (Mo e Sb).

### 3.2 COV in aria

Tutti i dati riguardanti i Composti Organici Volatili rilevati in aria e relativi ai prelievi effettuati nelle 8 settimane a Piancastagnaio e Arezzo sono riportati in Appendice nelle Tabelle 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13 in Appendice. I composti sono divisi per famiglie e le concentrazioni sono espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Sono stati identificati e quantificati fino a 72 COV, appartenenti alle famiglie di alcani (9 composti), aromatici (15 composti), ciclici (5 composti), alcheni (6 composti), S-sostituiti (7 composti), O-sostituiti (23 composti), terpeni (3 composti) ed alogenati (5 composti).

#### Piancastagnaio

Nel caso di Piancastagnaio, sono stati distinti i campionamenti effettuati dal 30/09/2013 al 4/10/2013 presso la "Comunità Montana" (CM) da quelli effettuati nei periodi successivi presso la "stazione Macellaccio" (M) (cfr. par. 2.1).

Le concentrazioni totali dei COV nei primi campioni prelevati nei pressi della Comunità Montana, sono comprese tra 21 e 180  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e risultano relativamente elevate se confrontate con quelle rilevate nei campioni della stazione Macellaccio, che sono comprese tra 11.4 e 43.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Il minor contenuto in COV dei campioni M viene evidenziato quando si considera la concentrazione media, che risulta essere pari a 25.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  per i campioni M rispetto a 119.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  per i campioni CM.

La frazione organica presente in aria nei campioni M (Fig. 3.10) è costituita prevalentemente da aromatici (39%), seguiti da alcani (17%) e dai gruppi dei composti O-sostituiti ed alogenati entrambi al 13%. Con abbondanze relative minori sono stati rinvenuti terpeni (9%), S-sostituiti (4%), alcheni (3%) e ciclici (2%).

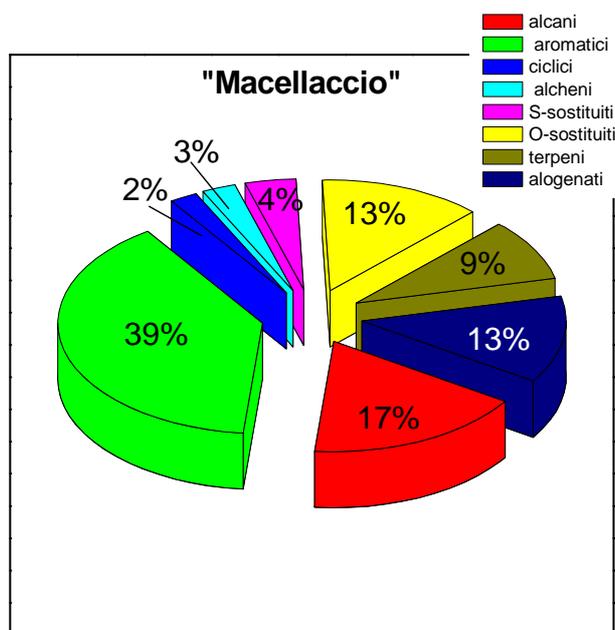


Figura 3.10 - Distribuzione in % delle famiglie di COV in aria nei campioni di Piancastagnaio "Stazione Macellaccio" (M)

Tra gli aromatici il principale è il benzene la cui concentrazione media è 3.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre il toluene presenta una media di 2.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Contenuti decisamente più bassi sono stati determinati per gli xileni e i numerosi metilati del benzene, le cui concentrazioni medie sono generalmente  $<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Non è stata rilevata la presenza di benzopirene nei campioni analizzati.

Gli alcani principali risultano essere quelli metilati: 2-metilbutano, 3-metilpentano e 3-metilesano, le cui concentrazioni medie per i singoli composti variano intorno a 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Gli O-sostituiti rappresentano un gruppo molto eterogeneo ed il più numeroso, anche se ognuno dei composti non presenta concentrazioni particolarmente rilevanti. Le medie più elevate sono di pertinenza dall'acido acetico butilestere (0.85  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), etilacetato (0.42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e furano (0.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

I composti alogenati hanno nel clorobenzene il loro composto più rappresentativo, con concentrazioni comprese tra 0.75 e 3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre gli altri, compreso il clorometano, non superano  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  come concentrazione massima.

Tra i terpeni il maggiore è  $\alpha$ -pinene (concentrazione media:  $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), seguito dal limonene (concentrazione media:  $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Per quanto concerne alcheni e ciclici, i composti principali risultano: pentene e 3-metil-2-pentene (con concentrazioni medie rispettivamente di  $1.6$  e  $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) per i primi e metilciclopentano (concentrazione media:  $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) per i secondi.

La frazione organica presente in aria nei campioni CM (Fig. 3.11) si differenzia sensibilmente da quella M ed è costituita prevalentemente da aromatici (61%) e O-sostituiti (15%). Gli alcani rappresentano il 9% mentre le famiglie di terpeni e alogenati costituiscono ognuna circa il 7%. Con abbondanze relative minori ( $\leq 1\%$ ) ritroviamo alcheni, S-sostituiti e ciclici.

Tra gli aromatici il principale composto è il toluene, la cui concentrazione media è di  $24.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , con valori sino a  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre il benzene mostra un valore medio di  $8.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Gli xileni e i numerosi metilati del benzene presentano in questi campioni tenori considerevoli, con concentrazioni medie relativamente elevate (e.g. m,p-xilene  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , o-xilene  $7.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , stirene  $4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , trimetilbenzene  $3.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Non è stata rilevata la presenza di benzopirene.

Gli O-sostituiti sono ben differenziati e presentano concentrazioni eterogenee, tra le più rilevanti risultano essere quelle di benzaldeide, etilacetato e dall'acido acetico butilestere che arrivano a superare i  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Da segnalare l'assenza del furano rispetto ai campioni M.

Gli alcani principali sono il 2-metilbutano e il 3-metilesano, che presentano le concentrazioni maggiori, con medie rispettivamente di  $2.9$  e  $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Tra i terpeni il composto principale è  $\alpha$ -pinene che raggiunge concentrazioni fino a  $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre clorobenzene e clorometano sono i composti più rappresentativi della famiglia degli alogenati, con concentrazioni medie rispettivamente di  $2.3$  ed  $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Tutti i composti appartenenti ai gruppi S-sostituiti, alcheni e ciclici, presentano tenori estremamente bassi, con le concentrazioni massime sempre inferiori a  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

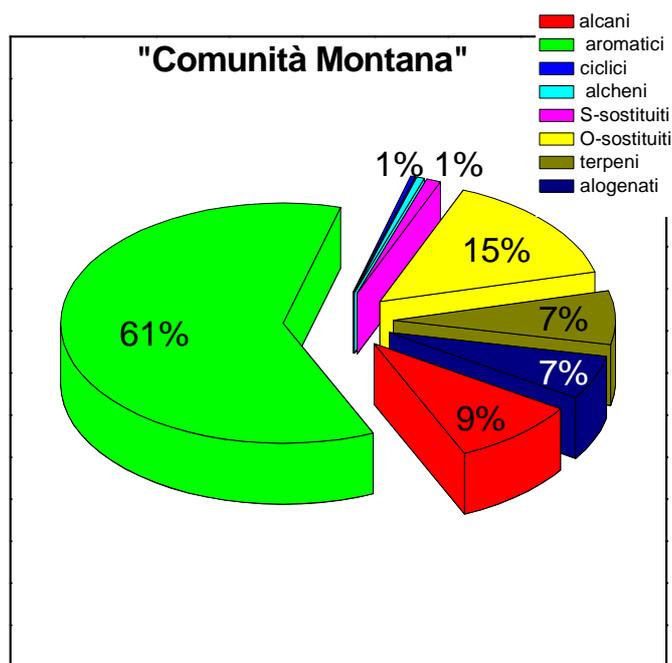


Figura 3.11 - Distribuzione in % delle famiglie di COV in aria nei campioni di Piancastagnaio "Comunità Montana" (CM)

#### Arezzo

Le concentrazioni totali dei COV nei campioni prelevati presso la stazione ARPAT "Acropoli" di Arezzo (AR), risultano mediamente più alte (tra  $21$  e  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) rispetto a quelle rilevate nei campioni della stazione Macellaccio (concentrazioni comprese tra  $11.4$  e  $43.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

La frazione organica che caratterizza l'aria nei campioni AR (Fig. 3.12) è costituita prevalentemente da aromatici (50%) e da O-sostituiti (21%).

Gli alcani e i terpeni mostrano valori relativi rispettivamente di  $14$  e  $9\%$ , mentre le famiglie di alogenati e ciclici mostrano abbondanze relative del  $2\%$ .

In percentuali estremamente basse ( $\leq 1\%$ ) sono stati rinvenuti S-sostituiti ed alcheni.

Tra gli aromatici il principale è il toluene con concentrazioni che oscillano tra 1.7 e 13.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre il benzene risulta sempre inferiore in rapporto al precedente con una concentrazione media di 2.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . I tenori di metilati del benzene e xileni sono generalmente paragonabili a quelli ritrovati nei campioni CM (e.g. concentrazione media di metilbenzene e m,p-xilene rispettivamente pari a 2.2 e 1.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), mentre si discostano da quelli della stazione Macellaccio.

Il principale composto tra gli O-sostituiti è l'etilacetato che presenta concentrazioni comprese tra 0.2 e 3.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . È da notare che anche in questi campioni non è stato rilevato furano.

Tra gli alcani i composti più importanti risultano essere il 2-metilbutano e l'esano, che presentano concentrazioni medie rispettivamente di 1.8 e 1.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

All'interno della famiglia dei terpeni è sempre  $\alpha$ -pinene a mostrare le concentrazioni maggiori, con tenori che superano in molti casi 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Tutti i composti alogenati rilevati mostrano concentrazioni sensibilmente basse, le medie non superano in nessun caso 0.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Anche i composti ciclici, seppur distribuiti omogeneamente, presentano concentrazioni estremamente basse, con valori medi che si aggirano intorno a 0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

I composti che risultano meno diffusi nei campioni AR sono S-sostituiti ed alcheni. È da segnalare la presenza di solfuro di carbonio e di dimetilsolfuro, con concentrazioni medie  $< 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre tra gli alcheni il meno sporadico è l'esene, seppur con concentrazioni che non superano 0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

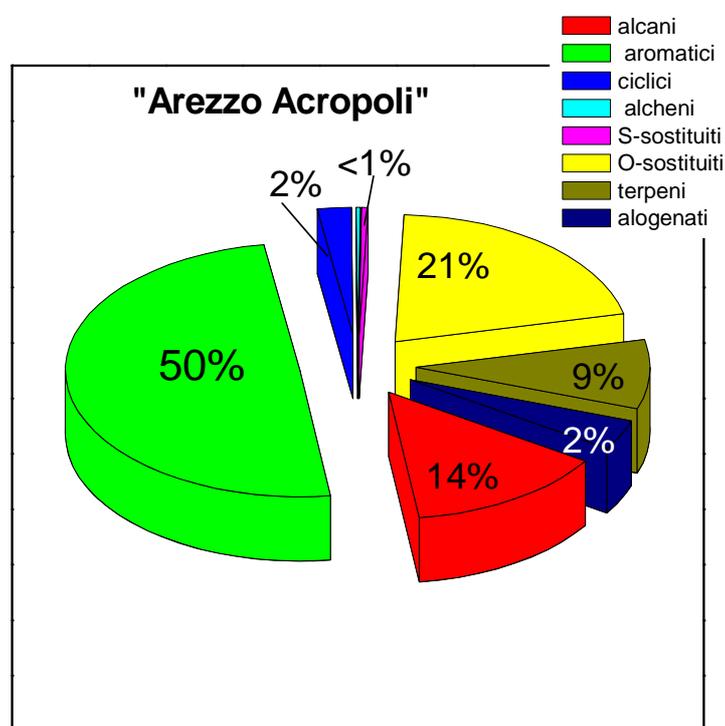


Figura 3.12 - Distribuzione in % delle famiglie di COV in aria nei campioni di Arezzo "Acropoli" (AR)

### 3.3 Distribuzione di $\text{H}_2\text{S}$ e $\text{Hg}^0$ in aria

Le misurazioni effettuate utilizzando il THERMO 450i ed il LUMEX in contemporanea lungo percorsi sistematici predeterminati (cfr. par. 2.4), hanno permesso di costruire numerose mappe di distribuzione delle specie  $\text{H}_2\text{S}$  ed  $\text{Hg}^0$  in aria.

Di seguito riportiamo i transetti ed alcuni punti fissi effettuati nei giorni 24, 26, 27 e 28 giugno 2014. I transetti sono stati effettuati a partire dalla prima mattinata, ad eccezione di uno passaggio che è stato eseguito in notturna.

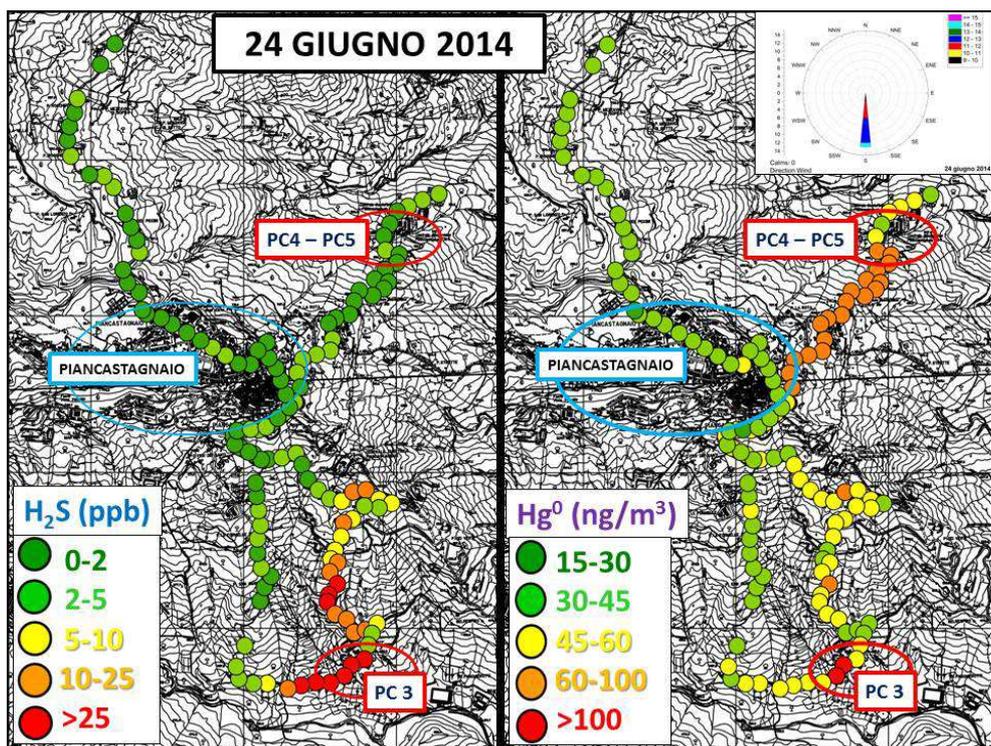


Figura 3.13 - Distribuzione delle concentrazioni di  $H_2S$  (parte sinistra) e  $Hg^0$  (parte destra) lungo il percorso prestabilito nel giorno 24 giugno 2014. In alto a destra è riportata la rosa dei venti, ottenuta con le media giornaliera dei dati acquisiti. Le zone cerchiata rappresentano: a) abitato di Piancastagnaio (cerchio azzurro); b) centrali geotermoelettriche (cerchi rossi).

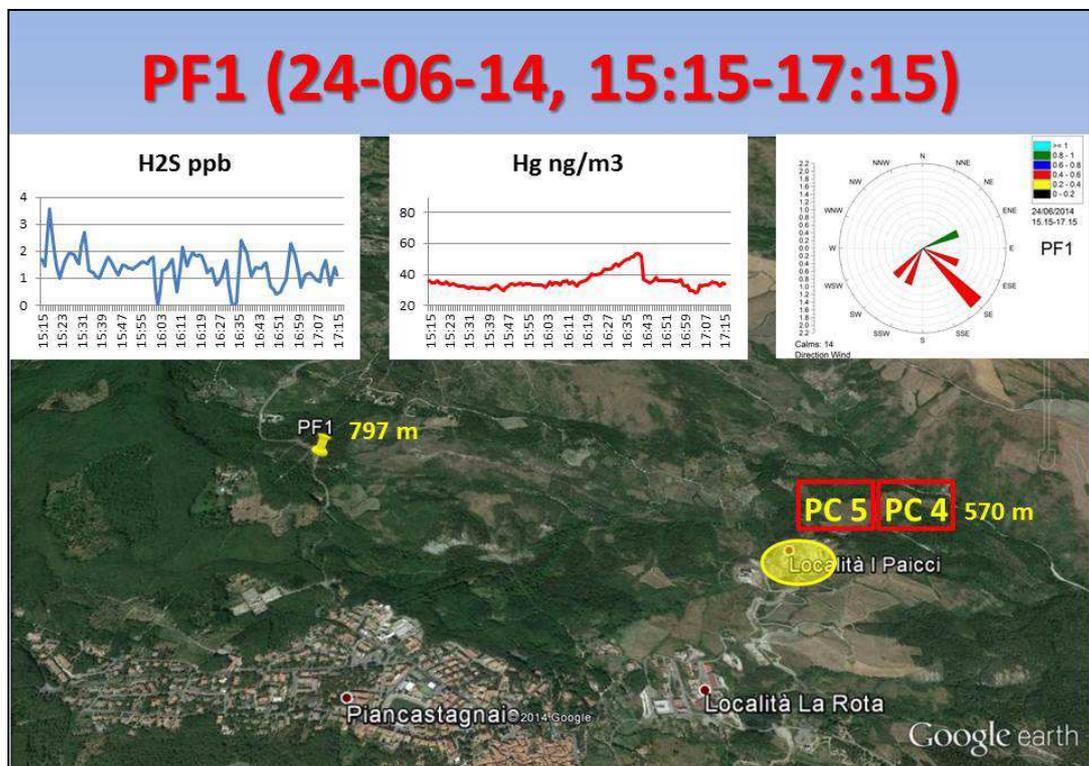


Figura 3.14 - Ubicazione e quota del punto fisso PF1 rispetto alle centrali geotermoelettriche con relativi andamenti delle concentrazioni di  $H_2S$  e  $Hg^0$  rispetto al tempo. In alto a destra la rosa dei venti relativa alle due ore di misura.

Osservando la mappa relativa ai dati acquisiti il 24 giugno 2014 (Fig. 3.13), lungo il percorso prestabilito sono riportati i valori di concentrazioni di  $H_2S$  ed  $Hg^0$  misurati con le due strumentazioni accoppiate, rappresentati da cerchi pieni con colorazioni differenti. In Fig. 3.13, è riportata anche la rosa dei venti del 24 giugno 2014, con lo scopo di porre in relazione, seppur a scopo indicativo, i dati ottenuti con le condizioni di circolazione eolica.

In questo caso  $H_2S$  mostra i valori più elevati nell'intorno della centrale PC3 in direzione N, mentre  $Hg^0$ , comunque rilevato in concentrazioni relativamente alte intorno a PC3, mostra tenori importanti sulla strada che conduce alle centrali PC4 e PC5. Il giorno 24, successivamente all'esecuzione del percorso, sono state effettuate le misurazioni nel punto fisso (PF1), situato sulla strada che porta ad Abbadia San Salvatore, della durata di due ore. In Figura 3.14 sono riportati l'ubicazione del punto di misura e i risultati ottenuti, assieme alla rosa dei venti registrati nell'arco delle due ore (Fig. 3.14). Le concentrazioni di  $H_2S$  variano tra 0 e 4 ppb anche in maniera piuttosto repentina mentre quelle di mercurio si mantengono tra 20 e 60  $ng/m^3$ .

La mappa corrispondente al giorno 26 giugno 2014 mostra una situazione leggermente diversa (Fig. 3.15) rispetto a quella descritta per il 24 giugno 2014, in quanto i valori di concentrazione di  $H_2S$  e  $Hg^0$ , registrati durante il passaggio lungo il percorso pre-definito, relativamente elevati anche nell'abitato di Piancastagnaio, mentre appare minore l'impatto precedentemente riscontrato intorno a PC3 e sulla strada per PC4 e PC5.

Successivamente all'esecuzione del percorso, sono stati istituiti due punti fissi: PF3 nell'abitato di Piancastagnaio (Fig. 3.16) e PF4 distale nel centro di Abbadia S.Salvatore (Fig. 3.17). In entrambi i casi le concentrazioni rilevate di  $H_2S$  sono piuttosto basse, inferiori a 2 ppb, mentre quelle di mercurio gassoso, sono mediamente intorno a 40  $ng/m^3$  a Piancastagnaio, con un valore superiore ad 80  $ng/m^3$  ad Abbadia San Salvatore.

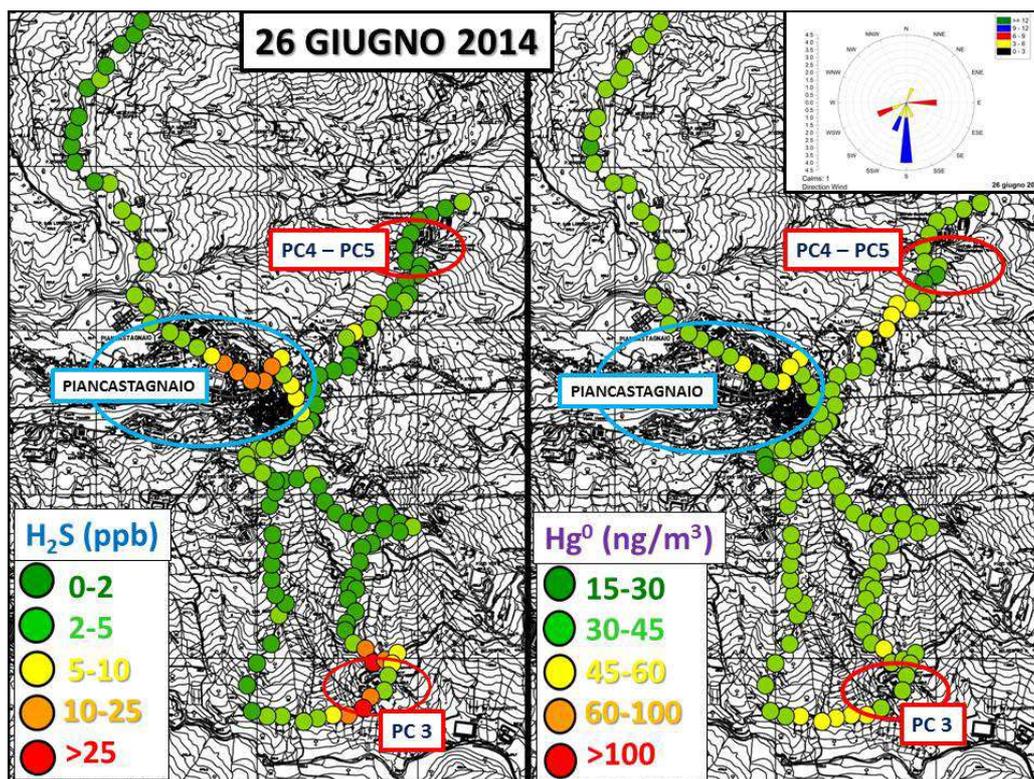


Figura 3.15 - Distribuzione delle concentrazioni di  $H_2S$  (parte sinistra) e  $Hg^0$  (parte destra) lungo il percorso prestabilito nel giorno 26 giugno 2014. In alto a destra è riportata la rosa dei venti, ottenuta con le medie giornaliere dei dati acquisiti. Le zone cerchiare rappresentano: a) abitato di Piancastagnaio (cerchio azzurro); b) centrali geotermoelettriche (cerchi rossi).

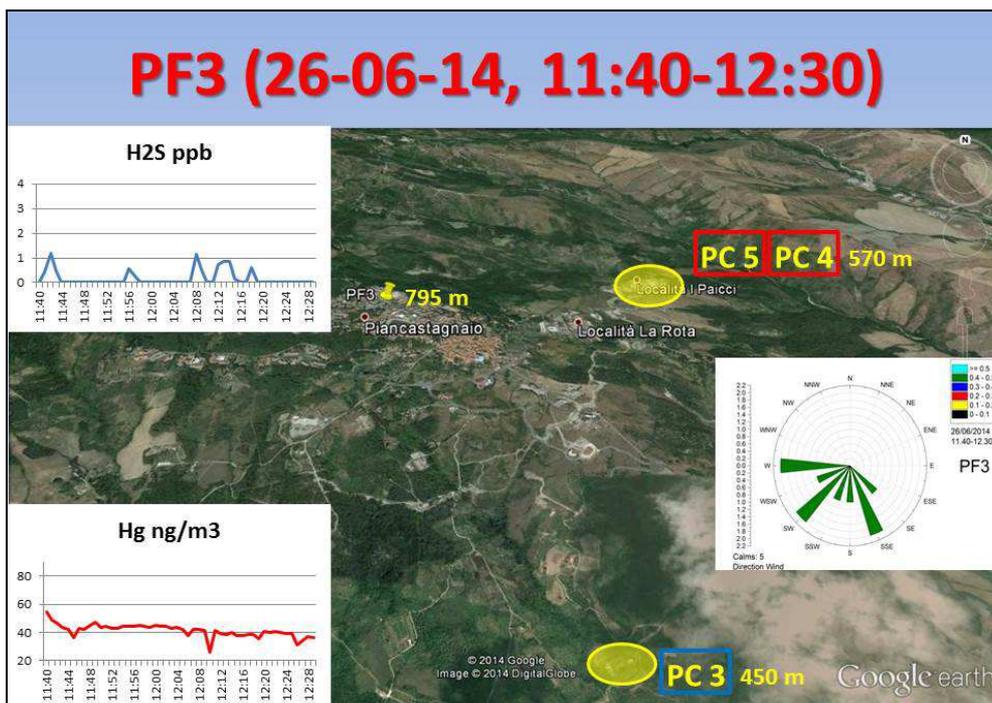


Figura 3.16 - Ubicazione e quota del punto fisso PF3 rispetto alle centrali geotermoelettriche con relativi andamenti delle concentrazioni di H<sub>2</sub>S e Hg<sup>0</sup> rispetto al tempo. In alto a destra la rosa dei venti relativa alle due ore di misura.

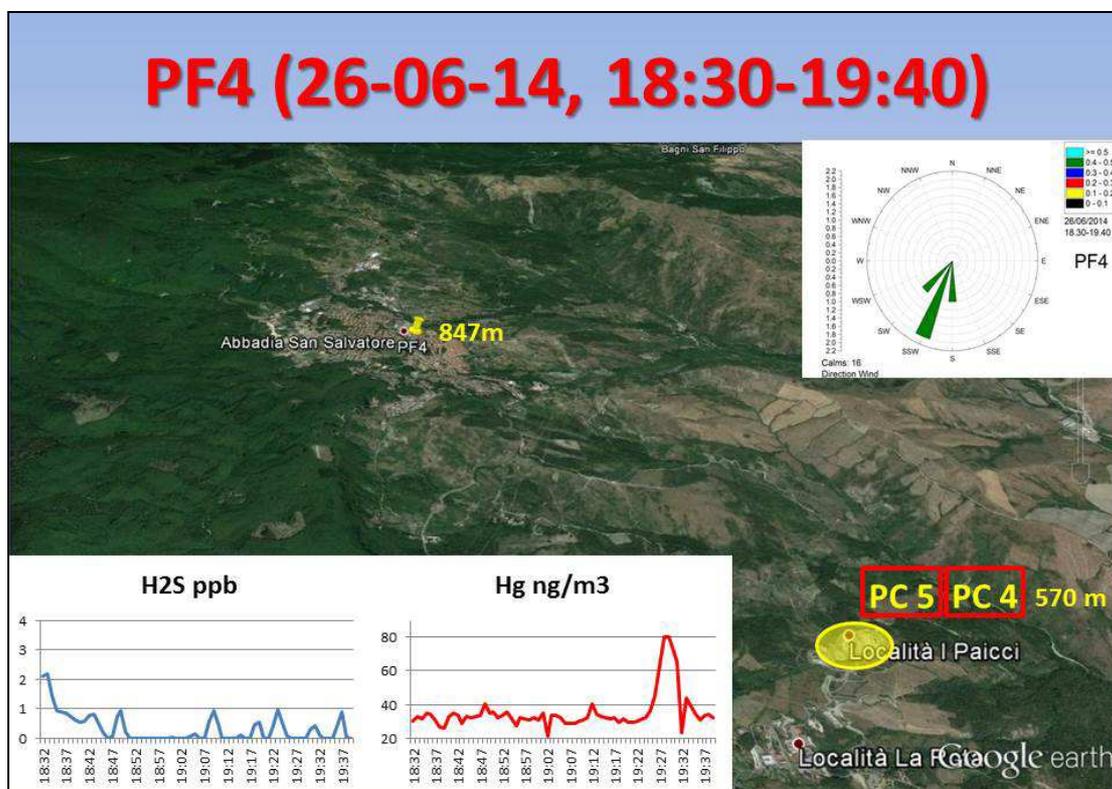


Figura 3.17 - Ubicazione e quota del punto fisso PF4 rispetto alle centrali geotermoelettriche con relativi andamenti delle concentrazioni di H<sub>2</sub>S e Hg<sup>0</sup> rispetto al tempo. In alto a destra la rosa dei venti relativa alle due ore di misura.

La mappa di distribuzione ottenuta con i rilievi effettuati il 27 giugno 2014 (Fig. 3.18) mostra una situazione di impatto piuttosto importante. Tutta la zona dell'abitato di Piancastagnaio e le aree del percorso ad'essa poste a N e S risultano infatti interessate da concentrazioni rilevanti di  $H_2S$ , spesso superiori a 25 ppb. Solamente la strada che conduce alle centrali PC4 e PC5 non mostra concentrazioni sensibili.

La stessa considerazione può essere espressa per i tenori di  $Hg^0$ , praticamente sempre compresi tra 45 e 100  $ng/m^3$  nelle stesse aree. Tuttavia, nelle misurazioni condotte al punto fisso PF5, ubicato a N di Piancastagnaio nello stesso giorno, successivamente al transetto (Fig. 3.19), mostrano concentrazioni di  $H_2S$  inferiori a 3 ppb durante le due ore di campionamento continuative, mentre i tenori di  $Hg^0$  presentano oscillazioni comprese tra 25 e 80  $ng/m^3$ .

Un ulteriore punto fisso (PF6) è stato effettuato il giorno 27 giugno 2014 nel tardo pomeriggio. La postazione è stata ubicata nella zona compresa tra Piancastagnaio e la centrale PC3. Anche in questo caso le concentrazioni di  $H_2S$  misurate nell'arco delle due ore non superano 3 ppb, mentre i tenori di mercurio si mantengono, per l'intera durata delle misurazioni, al di sotto dei 60  $ng/m^3$  (Fig. 3.20).

Al fine di avere un quadro di quali possano essere i processi che influenzano la distribuzione di queste specie in aria, si è operato anche un transetto in notturna, nella notte tra il 27 e il 28 giugno 2014 (Fig. 3.21). Per ragioni logistiche e di sicurezza legate all'attività notturna, si è allargato la maglia del percorso misurando un punto ogni due rispetto ai transetti diurni, garantendo comunque una rappresentazione significativa delle distribuzioni di  $H_2S$  e  $Hg^0$  nell'area d'interesse.

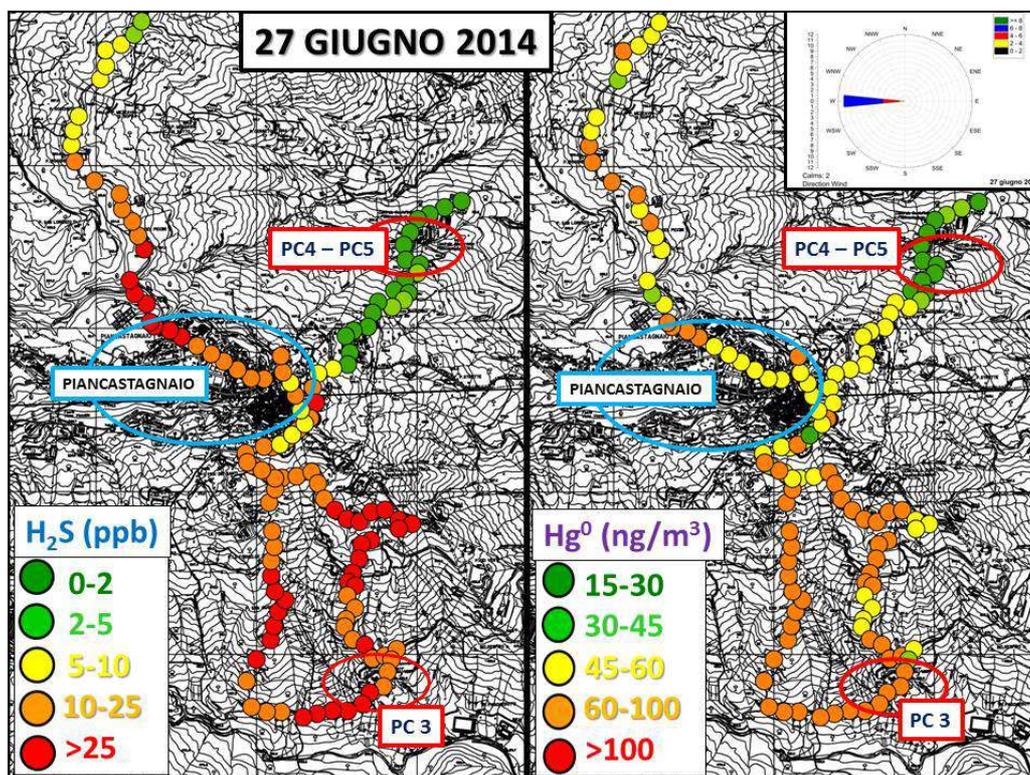


Figura 3.18 - Distribuzione delle concentrazioni di  $H_2S$  (parte sinistra) e  $Hg^0$  (parte destra) lungo il percorso prestabilito nel giorno 27 giugno 2014. In alto a destra è riportata la rosa dei venti, ottenuta con le media giornaliera dei dati acquisiti. Le zone cerchiare rappresentano: a) abitato di Piancastagnaio (cerchio azzurro); b) centrali geotermoelettriche (cerchi rossi).

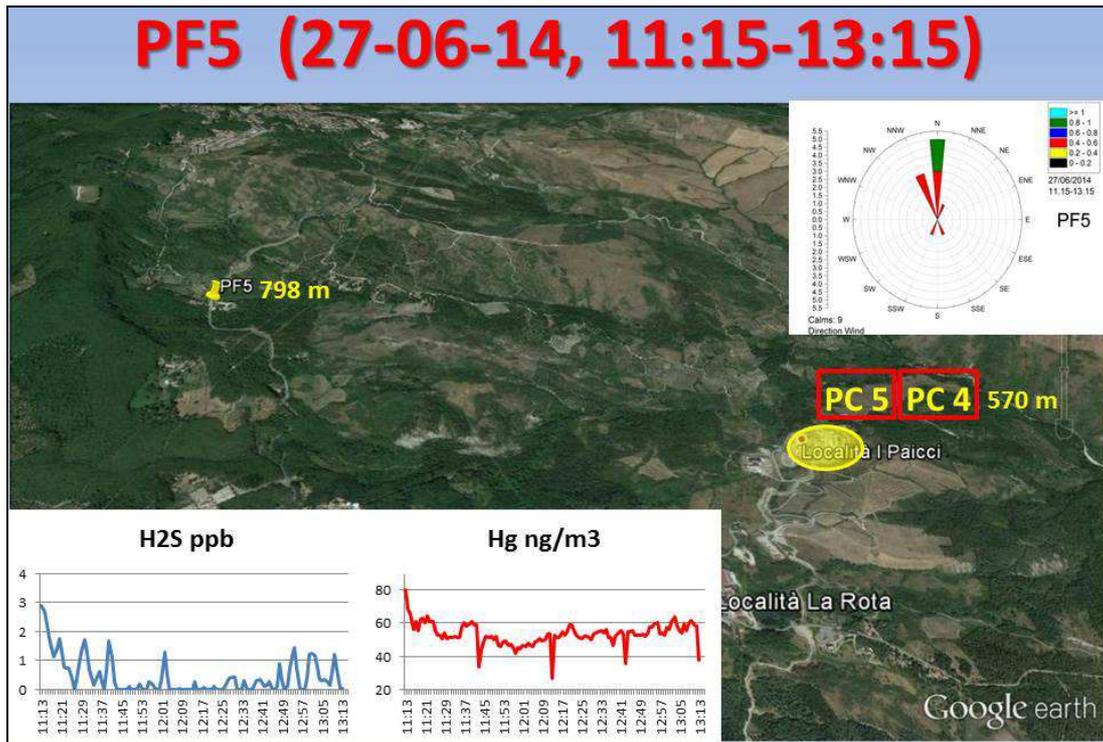


Figura 3.19 - Ubicazione e quota del punto fisso PF5 rispetto alle centrali geotermoelettriche con relativi andamenti delle concentrazioni di  $H_2S$  e  $Hg^0$  rispetto al tempo. In alto a destra la rosa dei venti relativa alle due ore di misura.

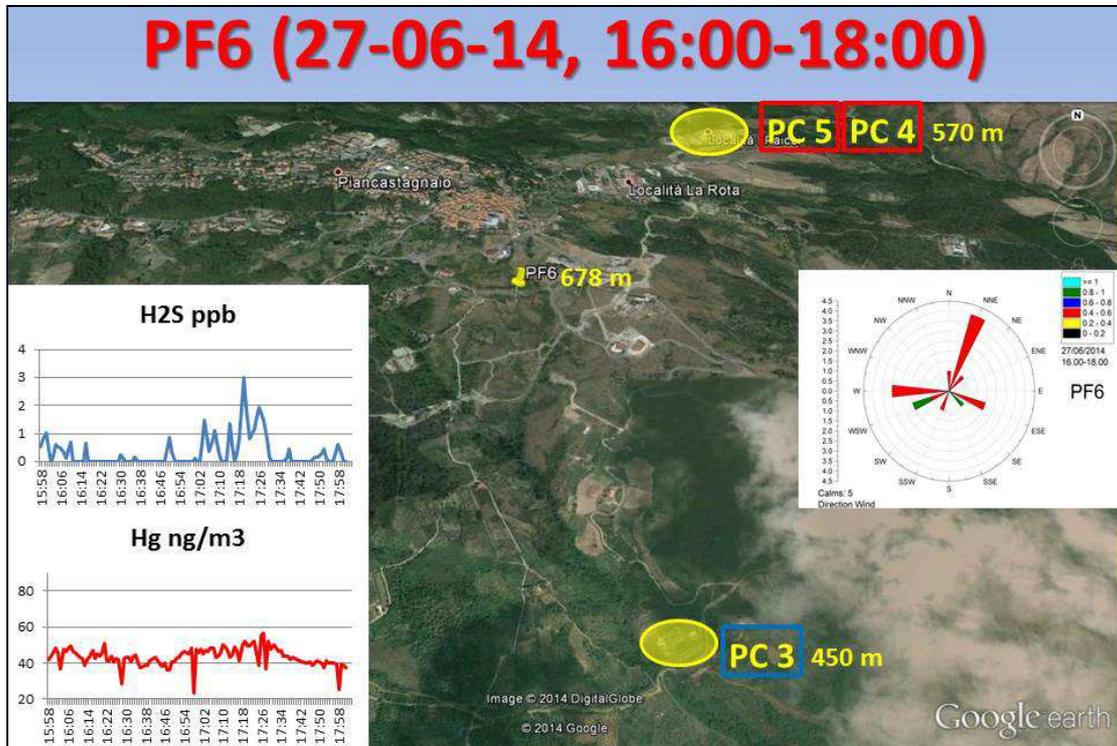


Figura 3.20 - Ubicazione e quota del punto fisso PF6 rispetto alle centrali geotermoelettriche con relativi andamenti delle concentrazioni di  $H_2S$  e  $Hg^0$  rispetto al tempo. In alto a destra la rosa dei venti relativa alle due ore di misura.

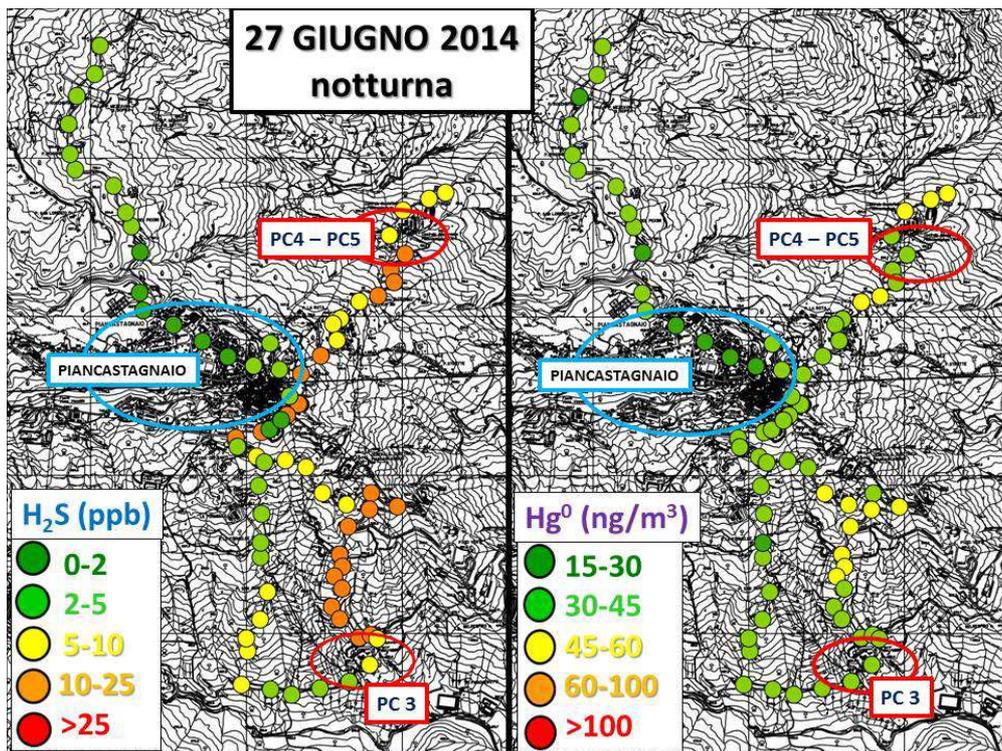


Figura 3.21 - Distribuzione delle concentrazioni di  $H_2S$  (parte sinistra) e  $Hg^0$  (parte destra) lungo il percorso prestabilito nella notte tra il 27 ed il 28 giugno 2014. Le zone cerchiare rappresentano: a) abitato di Piancastagnaio (cerchio azzurro); b) centrali geotermoelettriche (cerchi rossi).

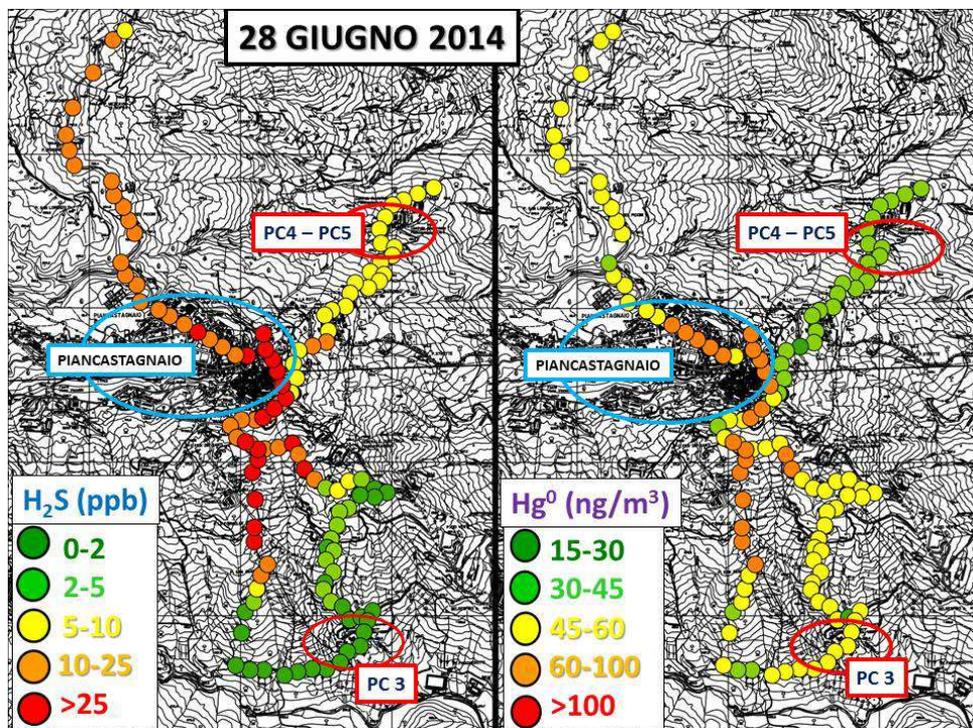


Figura 3.22 - Distribuzione delle concentrazioni di  $H_2S$  (parte sinistra) e  $Hg^0$  (parte destra) lungo il percorso prestabilito nel giorno 28 giugno 2014. Le zone cerchiare rappresentano: a) abitato di Piancastagnaio (cerchio azzurro); b) centrali geotermoelettriche (cerchi rossi).

Per quanto riguarda l'H<sub>2</sub>S, le concentrazioni in aria comprese tra 5 e 25 ppb si rilevano nelle zone intorno alle tre centrali nella parte est di Piancastagnaio, mentre sono sensibilmente più basse all'interno dell'abitato (<5 ppb). I valori misurati di Hg<sup>0</sup> risultano compresi tra 45 e 60 ng/m<sup>3</sup> solo in limitate aree lungo le strade che conducono alle centrali geotermiche, mentre si mantengono ben al disotto di 45 ng/m<sup>3</sup> nell'abitato di Piancastagnaio e nelle altre zone del percorso. L'ultima mappa ottenuta è quella relativa al giorno 28 giugno 2014 (Fig. 3.22), anche in questo caso possiamo osservare come tutta l'area, ad esclusione delle zone circostanti alla centrale PC3, presenti sensibili concentrazioni di H<sub>2</sub>S in aria, in particolare proprio nell'abitato di Piancastagnaio. Al contrario l'unica zona dove non si rilevano tenori di Hg<sup>0</sup> in aria superiori a 45 ng/m<sup>3</sup> risulta essere quella lungo la strada che porta alle centrali PC4 e PC5. Purtroppo, per ragioni tecniche, non sono disponibili i dati meteo relativi alle due ultime mappe.

### 3.4 Isotopi dello Zolfo e particolato atmosferico

Gli studi sulla sistematica isotopica dello zolfo (i cui isotopi stabili sono <sup>32</sup>S, <sup>33</sup>S, <sup>34</sup>S e <sup>36</sup>S con il rapporto <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S preso come riferimento e comunemente riportato con la tipica notazione  $\delta$  ( $\delta^{34}\text{S}$ ) relativa al rapporto fra la differenza dei rapporti <sup>32</sup>S/<sup>34</sup>S nel campione di studio e quello della troilite di Canyon Diablo – CDT- in ‰), sono stati prevalentemente rivolti ad indagini inerenti alla loro distribuzione nei materiali geologici ed ai processi di frazionamento che avvengono nel ciclo biologico, nei gas vulcanici, delle acque marine nei sedimenti recenti ed antichi, nei carboni e petroli, nella formazione dei depositi a solfuri, ecc. Tutte queste applicazioni hanno permesso, nonostante le difficoltà analitiche, di comprendere molti dei processi geochimici che avvengono all'interno del ciclo esogeno ed endogeno dello zolfo. Pur essendo un campo di investigazione che affonda le sue radici oramai negli anni '40, non esistono dei codici o protocolli di indagine che permettano la raccolta e la determinazione del  $\delta^{34}\text{S}$  nel particolato atmosferico (PM10) o nei gas atmosferici, dove lo zolfo si rinviene sotto vari stati di ossidazione con caratteristiche isotopiche differenti a causa dei processi di frazionamento che tendono, normalmente, ad una preferenziale selezione dell'isotopo più leggero (<sup>32</sup>S) rispetto a quello più pesante (<sup>34</sup>S) nelle fasi ridotte. Similmente, il <sup>32</sup>S viene ad essere favorito in quei processi che vedono coinvolti gli organismi vegetali ed animali e conseguentemente i prodotti derivanti da questi prodotti, inclusi quelli di combustione e di decomposizione, risultano arricchiti nell'isotopo più leggero. In contrasto, ad esempio, prodotti di origine mantellica emessi dai vulcani sottoforma di gas, hanno tendenzialmente valori prossimi allo 0 ‰, i.e. simili allo  $\delta^{34}\text{S}$  dello standard di riferimento, mentre risultano arricchiti nell'isotopo pesante quelli associati a prodotti di natura evaporitica, come ad esempio i solfati marini (disciolti o come fase solida, i.e. gesso o anidrite).

Questa apparente variabilità di valori del  $\delta^{34}\text{S}$  parrebbe indicare che gli isotopi dello zolfo possano essere usati in maniera pressoché univoca come dei geo-traccianti per definire la o le sorgente/i di zolfo nei vari reservoir terrestri. Sfortunatamente, sono propri i numerosi stadi di ossidazione, i passaggi di fase, l'attività e i processi biologici che fanno degli isotopi dello zolfo un parametro importante ma da usare con grande attenzione e cautela. Come visibile in Fig. 3.23, le sovrapposizioni di campi fra di loro poco correlati o gli ampi intervalli per lo zolfo di comune origine possono indurre a difficili interpretazioni di natura genetica dell'elemento quando si studino prodotti sui quali si vogliono definire i rispettivi contributi.

Questa evidente variabilità degli isotopi dello zolfo si riflette inequivocabilmente anche nello zolfo presente nel particolato atmosferico. Essenzialmente, le difficoltà di determinare la composizione isotopica sono riconducibili a tre tipologie di problemi: i) scarsità di S nel particolato atmosferico (dei 20-50 µg/m<sup>3</sup> raccolti in vari siti da Patos 1, la quantità di solfati è pari al 10-20%. Non vengono evidenziate altre tipologie di zolfo nella fase solida atmosferica) e con i metodi analitici disponibili le quantità minime di SO<sub>4</sub> richieste devono essere pari a 1.5-2.0 mg di BaSO<sub>4</sub>; ii) l'eventuale presenza di più fasi contenenti zolfo comporta un rapporto isotopico misurato nel particolato totale non riconducibile ad una sola origine e definire il contributo delle singole componenti è di difficile realizzazione; inoltre, durante i processi di "trasformazione" in atmosfera delle fasi a S, i rapporti isotopici della fase originaria possono risultare modificati (si veda la Fig. 3.24 e la didascalia relativa per un dettaglio ulteriore). Infine, la presenza della radiazione ultra-violetta comporta che i composti a S possono subire anche un processo definito di frazionamento isotopico mass-independent che ulteriormente complica il sistema S (vedi più avanti). E' forse per tale ragione che i pochi lavori presenti in letteratura sono tesi ad effettuare misure isotopiche sulle singole particelle mediante una tecnica denominata "nano-SIMS" la quale viene applicata ancora a livello sperimentale e pochi laboratori a livello mondiale dispongono di tale strumentazione; iii) sovrapposizioni dei valori isotopici anche per sorgenti di differente natura.

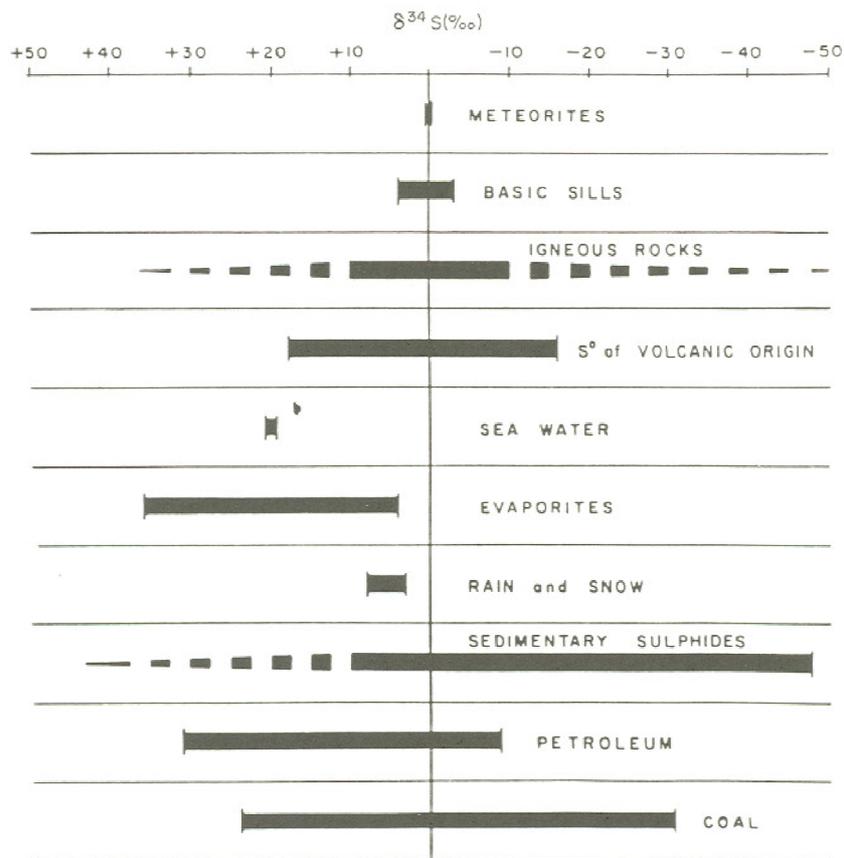


Figura 3.23 – Variazione degli isotopi dello zolfo nei principali reservoir terrestri.

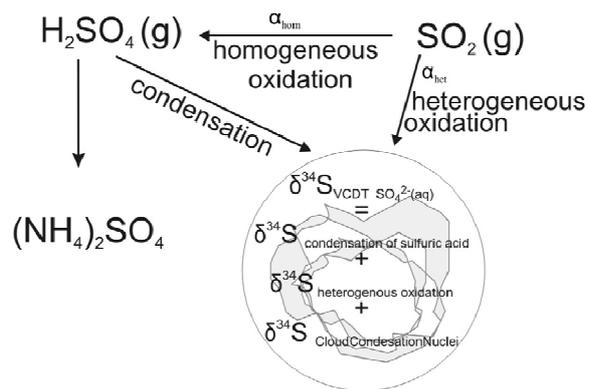


Figura 3.24 – Caratterizzazione isotopica della sorgente di  $\text{SO}_2$  durante il processo di ossidazione omogeneo (fase gassosa) ed eterogeneo (fase acquosa). Assumendo che la composizione isotopica della sorgente di  $\text{SO}_2$  sia nota e che nessun solfato primario solubile in acqua abbia agito come nucleo di condensazione di nuvole, è possibile calcolare il contributo relativo della condensazione dell'acido solforico gassoso su di una goccia e l'ossidazione eterogenea nella goccia d'acqua. La composizione isotopica può essere stimata dalle particelle che derivano dalla conversione gas-particella come, ad esempio, il solfato di ammonio.

A supporto di quanto sopra menzionato e con particolare riferimento al terzo punto, viene riportato il diagramma di Fig. 3.25, il quale è costruito appositamente per questa relazione e derivante da un'indagine bibliografica di dettaglio. Tale diagramma descrive le variazioni isotopiche dei possibili contributi presenti nel particolato atmosferico con particolare riferimento anche alle sorgenti presumibilmente presenti nell'atmosfera toscana.

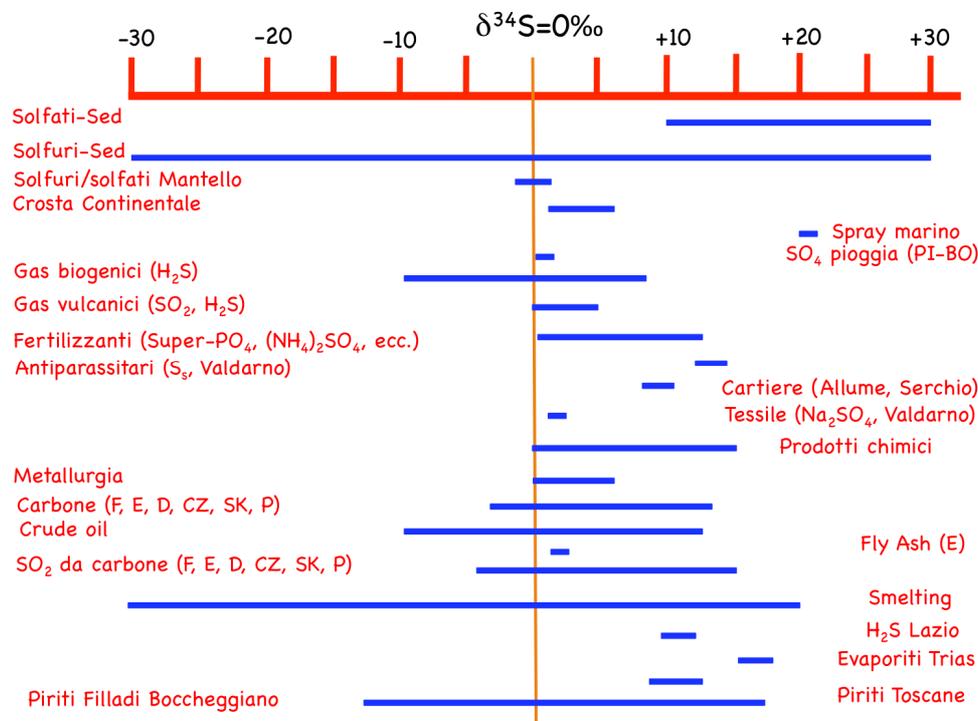


Figura 3.25 – Intervalli isotopici dello zolfo relativi ai potenziali apporti naturali ed antropici in atmosfera.

Il quadro che ne risulta è di difficile interpretazione come anche riportato da alcuni autori i quali, sulla base delle poche osservazioni a livello mondiale, suggeriscono un intervallo del  $\delta^{34}\text{S}$  compreso fra -5 e +15 ‰ per lo zolfo di natura atmosferica. Confrontando tale intervallo con quanto riportato in Fig. 3.25 è possibile osservare la chiara sovrapposizione con molti prodotti naturali ed antropici. Inoltre, sulla base di numerosi studi più di 2/3 del solfato di deposizione atmosferica in aree industrializzate del emisfero settentrionale è di origine antropica. Se a questo aggiungiamo che, per meglio discriminare lo zolfo, o meglio il solfato atmosferico, sarebbe necessario l'accoppiamento con la misura del  $\Delta^{17}\text{O}$  (ove  $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$ ) che definisce il processo di frazionamento isotopico indipendente dalla massa, il problema della caratterizzazione dello zolfo atmosferico si evidenzia in tutti i suoi aspetti. Secondo vari autori, l'isotopo  $^{17}\text{O}$  nel solfato sarebbe soggetto ad un processo particolare derivante dall'azione degli UV e dalla presenza di  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (frazionamento fotolitico). Questi composti sono i soli ossidanti conosciuti in atmosfera con composizione isotopica indipendente dalla massa e che scambiano ossigeno durante l'ossidazione di  $\text{SO}_2$ . Tali indagini sono ancora a livello pionieristico e vengono effettuate solamente in pochi laboratori al mondo ma attualmente sembrano le uniche che possano permettere di investigare e di definire l'origine del solfato atmosferico.

Sulla base delle conoscenze acquisite e di quanto sopra esposto, risulta pertanto di difficile realizzazione la determinazione degli isotopi dello zolfo del particolato atmosferico. Questo appare confermato dal fatto che, eccezion fatta per alcuni lavori, la maggior parte degli autori utilizzano come "riferimento (proxy) della componente isotopica atmosferica" dello zolfo, lo studio delle acque meteoriche.

Sulla base della presente relazione e per ovviare alla mancata realizzazione delle analisi isotopiche dello zolfo nel particolato atmosferico per il progetto PATOS2 si propongono indagini alternative che possono andare comunque proporre delle ipotesi alternative alla definizione delle origini dello zolfo atmosferico:

1) Il recente acquisto di un analizzatore portatile per la determinazione della concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{SO}_2$  in atmosfera con fondi della Regione Toscana e di altre risorse dei partecipanti al progetto ha permesso di mettere

in luce alcuni aspetti interessanti che sono stati evidenziati successivamente alla messa a punto della suddetta strumentazione. Infatti, i transetti realizzati nell'area Abbadia San Salvatore – Piancastagnaio hanno mostrato come le concentrazioni di H<sub>2</sub>S (ed in certi casi di SO<sub>2</sub>) siano relativamente elevate in presenza di venti favorevoli che trasportino i fumi emessi dalle centrali geotermoelettriche verso i punti di misura. Tuttavia, valori elevati si ritrovano anche in prossimità di siti emittivi naturali (polle gorgoglianti, emissioni di gas secchi, ecc.) e (semi)antropici (camini di miniera) dell'area Amiata e conseguentemente anche in altre aree toscane con caratteristiche simili. Sulla base delle analisi condotte dai partecipanti al progetto è possibile fare una stima di quanto H<sub>2</sub>S sia emesso dalle emissioni naturali amiatine in confronto con quanto acido solfidrico gas venga rilasciato dalle centrali sulla base del grafico di Fig. 3.26. Questo permetterebbe un confronto fra le due sorgenti per comprendere le masse in gioco;

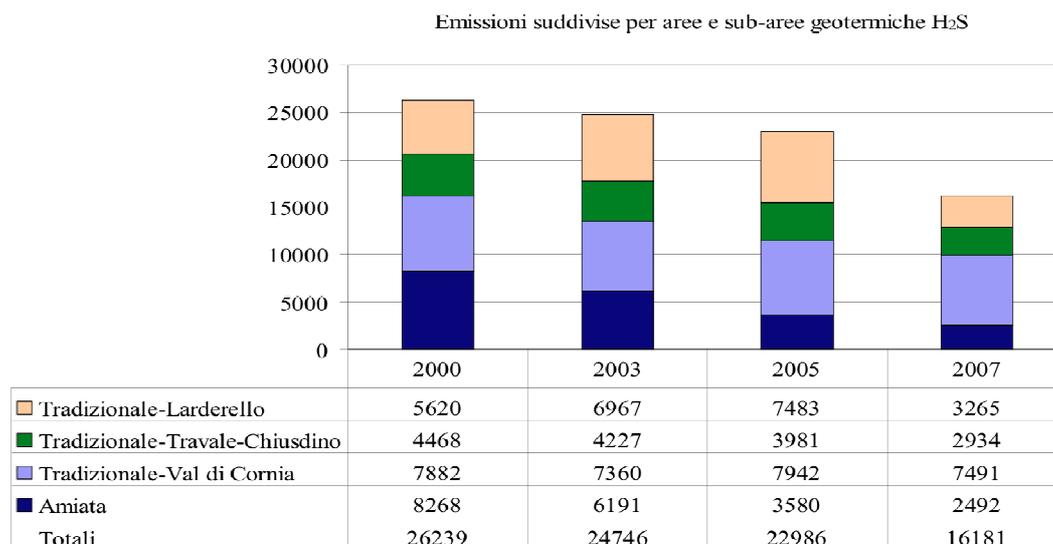


Figura 3.26 – Emissioni di H<sub>2</sub>S (ton/anno) dalle centrali geotermoelettriche toscane.

2) La considerazione fatta al punto precedente pone in rilievo in primis la necessità di definire la composizione isotopica delle sorgenti sia naturali sia simil-naturali come quelle delle centrali geotermoelettriche. Infatti, sulla base del grafico di Fig. 3.25, non sono disponibili i dati isotopici delle emissioni gassose naturali toscane così come quelli dello zolfo emesso dalle centrali di cui sopra. Questo aspetto risulta critico in quanto la composizione isotopica dello zolfo “superficiale” e “profondo” può essere significativamente differente in funzione dei processi di generazione dello zolfo (come H<sub>2</sub>S) e di quelli di frazionamento (AMIS ed in atmosfera). Inoltre, l’82% delle centrali geotermoelettriche toscane sono dotate del sistema di abbattimento di Hg e H<sub>2</sub>S denominato AMIS (Fig. 3.27) che, per le caratteristiche industriali che lo caratterizza, è plausibile che sia in grado di generare un frazionamento isotopico con conseguente immissione in atmosfera di un prodotto isotopicamente distinto rispetto a quello naturale;

3) Considerato che un contributo di zolfo in atmosfera possa essere dato da una componente antropica come quella derivante da impianti industriali, e.g. raffinerie. È necessario definire il rapporto isotopico dello zolfo anche per tali sorgenti prima di poter ipotizzare il contributo di ogni fonte emittiva. A questi contributi di natura prevalente antropica si possono aggiungere quelli di natura agricola per i quali i valori isotopici sono parzialmente noti (Fig. 3.25), così come lo sono quelli naturali come lo spray marino e crustale;

4) Infine, potrebbero essere posizionati dei pluviometri in aree opportunamente selezionate per la raccolta delle acque meteoriche per la determinazione degli isotopi dello zolfo in fase acquosa (SO<sub>4</sub>-prevalente) in virtù del fatto che in fase liquida dovrebbe trovare alloggio anche quello zolfo adsorbito nel particolato atmosferico oltre a quello disciolto. Un processo di filtrazione a 0.45 μm permetterebbe di poter analizzare la componente isotopica atmosferica dello zolfo, ferme restando le difficoltà analitiche relative alle quantità di zolfo presente.

**Elenco Centrali geotermoelettriche in esercizio al 31/01/2013**

	Area territoriale Geotermica	denominazione Centrale	Comune (PV)	Potenza nominale (MW)	Tipologia tiraggio torri di raffreddamento	data avviamento (anno)	Impianto AMIS
1	Larderello	SESTA 1	Radicondoli (SI)	20	Indotto	2002	Presente
2		FARINELLO	Pomarance (PI)	60	Indotto	1995	Presente
3		NUOVA GABBRO	Pomarance (PI)	20	Naturale	2002	Presente
4		NUOVA LARDERELLO	Pomarance (PI)	20	Naturale	2005	Presente
5		VALLE SECOLO 1	Pomarance (PI)	60	Indotto	1991	Presente
6		VALLE SECOLO 2	Pomarance (PI)	60	Indotto	1992	Presente
7		NUOVA CASTELNUOVO	Castelnuovo (PI)	14,5	Naturale	2000	Presente
8		NUOVA MOLINETTO	Castelnuovo (PI)	20	Indotto	2002	Presente
9	Radicondoli	NUOVA RADICONDOLI 1	Radicondoli (SI)	40	Indotto	2002	Presente
10		NUOVA RADICONDOLI 2	Radicondoli (SI)	20	Indotto	2010	Presente
11		PIANACCE	Radicondoli (SI)	20	Indotto	1987	Presente
12		RANCIA 1	Radicondoli (SI)	20	Indotto	1986	Presente
13		RANCIA 2	Radicondoli (SI)	20	Indotto	1988	Presente
14		TRAVALE 3	Montieri (GR)	20	Indotto	2000	Presente
15		TRAVALE 4	Montieri (GR)	40	Indotto	2002	Presente
16		CHIUSDINO	Chiusdino (SI)	20	Indotto	2010	Presente
17	Lago	NUOVA LAGONI ROSSI	Pomarance (PI)	20	Indotto	1981	Presente
18		NUOVA SERRAZZANO	Pomarance (PI)	60	Naturale	2002	Presente
19		MONTEVERDI 1	Monteverdi (PI)	20	Indotto	1997	Assente
20		MONTEVERDI 2	Monteverdi (PI)	20	Indotto	1997	Assente
21		CARBOLI 1	Monterotondo (GR)	20	Indotto	1998	Assente
22		CARBOLI 2	Monterotondo (GR)	20	Indotto	1997	Assente
23		NUOVA LAGO	Monterotondo (GR)	10	Indotto	2002	Presente
24		NUOVA MONTEROTONDO	Monterotondo (GR)	10	Naturale	2002	Presente
25		NUOVA SAN MARTINO	Monterotondo (GR)	40	Indotto	2005	Presente
26		CORNIA 2	Castelnuovo (PI)	20	Indotto	1994	Assente
27	LE PRATA	Castelnuovo (PI)	20	Indotto	1996	Presente	
28	NUOVA SASSO	Castelnuovo (PI)	20	Forzato	1996	Presente	
29	SASSO 2	Castelnuovo (PI)	20	Naturale	2009	Presente	
30	SELVA 1	Castelnuovo (PI)	20	Indotto	1999	Assente	
31	Piancastagnaio	BAGNORE 3	Santa Fiora (GR)	20	Indotto	1998	Presente
32		PIANCASTAGNAIO 3	Piancastagnaio (SI)	20	Indotto	1990	Presente
33		PIANCASTAGNAIO 4	Piancastagnaio (SI)	20	Indotto	1991	Presente
34		PIANCASTAGNAIO 5	Piancastagnaio (SI)	20	Indotto	1996	Presente

Figura 3.27 – Centrali geotermiche in funzione nella Regione Toscana e assenza/presenza di impianti AMIS.

Una volta caratterizzate isotopicamente le sorgenti e acquisiti alcuni dati isotopici dello zolfo sulle acque meteoriche, un eventuale rinnovo del progetto potrebbe essere focalizzato con più cognizione di causa allo studio degli isotopi dello zolfo in atmosfera accoppiato all'indagine sui costituenti inorganici ed organici, che attualmente è in fase di ricerca da parte del Dipartimento di Scienze della Terra, per la definizione delle immissioni da centrali geotermoelettriche.

### 3.4.1 Risultati preliminari

Sulla base di quanto sopra esposto, è stato condotto uno studio degli isotopi dello zolfo sulla parte gassosa ( $H_2S$ ) e liquida ( $SO_4$ ) relativamente ai fluidi prelevati dal PC5 e sull' $H_2S$  di emissioni naturali amiatine (Bagni San Filippo) e solida ( $S^0$ ). Quest'ultima si riferisce ad un campione di zolfo solido gentilmente fornito dalla raffineria E.N.I. di Livorno. Per motivi di sicurezza non è stato possibile effettuare un campionamento diretto delle emissioni dei camini della raffineria in quanto il suddetto prelievo doveva essere obbligatoriamente condotto dal personale E.N.I. Data la difficoltà del processo di campionamento se non effettuato da personale specializzato, si è ritenuto opportuno rinunciare al prelievo, limitandoci soltanto all'acquisizione del materiale solido.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.3, i valori degli isotopi dello zolfo del post-AMIS sono leggermente più positivamente (1.43‰) rispetto a quelli emessi da gas naturali i quali però denotano un intervallo analitico compreso fra -0.98 e 0.56‰. Questo potrebbe indicare una chiara difficoltà di poter differenziare quanto emesso dalla centrale geotermoelettrica rispetto alle emissioni naturali.

Tabella 3.3 – Dati isotopici dello Zolfo espressi in ‰ – CDT per i fluidi della centrale PC5, di alcune emissioni naturali amiatine prelevate in località Bagni San Filippo e di zolfo solido dalla centrale E.N.I. di Livorno.

Nome campione	Tipologia	$\delta^{34}\text{S}$ ‰ V-CDT	Descrizione
Condensa	S-SO <sub>4</sub>	-4.45	Fase condensata fluido geotermico prima dell'ingresso in turbina
Acqua fredda vasca	S-SO <sub>4</sub>	-3.15	Acqua di raccolta delle vasche dalle torri di raffreddamento
Acqua calda ingresso torre	S-SO <sub>4</sub>	-3.14	Acqua di raccolta delle vasche dalle torri di raffreddamento
Post-Amis	S-H <sub>2</sub> S	1.43	H <sub>2</sub> S prelevato dopo l'AMIS
Pietrineri	S-H <sub>2</sub> S	-0.25	H <sub>2</sub> S da emissione naturale secca dalla miniera abbandonata di Pietrineri (Loc. Bagni San Filippo)
The Hole	S-H <sub>2</sub> S	-0.98	H <sub>2</sub> S da emissione naturale secca nella Valle dell'Inferno (Loc. Bagni San Filippo)
Bollore	S-H <sub>2</sub> S	0.56	H <sub>2</sub> S da fase gassosa gorgogliante in acqua termale (Loc. Bagni San Filippo)
E.N.I.	S-S <sup>0</sup>	1.11	Campione di zolfo solido dalla centrale E.N.I. di Livorno

Per quanto riguarda gli isotopi dello zolfo determinati nella fase liquida si osserva una generale consistenza dei dati in quanto le acque associate alle torri di raffreddamento (Acqua fredda vasca e Acqua calda ingresso torre) risultano essere caratterizzate da valori uguali: -3.1 ‰ V-CDT. Una negativizzazione del rapporto isotopico si osserva per il solfato (zolfo associato a H<sub>2</sub>S e derivante dal processo di ossidazione durante la procedura di prelievo e di preparazione in laboratorio) nella condensa (-4.5 ‰ V-CDT). Questo valore appare essere consistente con quanto osservato per le acque delle torri poiché da un punto di vista isotopico un elemento leggero in fase gassosa ridotta ha un  $\delta$  tendenzialmente più negativo del rispettivo  $\delta$  in fase liquida ed ossidata. Quanto appena descritto risulta essere in contrasto con quanto misurato per il  $\delta^{34}\text{S-H}_2\text{S}$  del post-AMIS, in quanto il valore isotopico è decisamente più positivo (+1.4 ‰ V-CDT) sia rispetto alle acque delle torri e soprattutto dell'H<sub>2</sub>S del fluido geotermico. Tale variazione, che si riflette in un  $\epsilon^{34}\text{S}$  (differenza in termini isotopici di due fasi) pari a 5.8 ‰, è presumibilmente imputabile ai processi che avvengono all'interno del processo AMIS. Un aspetto interessante è rilevato quando vengono messi a confronto i dati della condensa geotermica con quelli di H<sub>2</sub>S determinati nelle emissioni naturali. Quest'ultime mostrano valori isotopici di zolfo sistematicamente più positivi rispetto alla fase profonda (pozzi geotermici) con il Bollore che assume un valore positivo (+0.56 ‰ V-CDT) e non significativamente differente rispetto al  $\delta^{34}\text{S-H}_2\text{S}$  del post-AMIS. Nell'intervallo isotopico che include il post-AMIS e il Bollore è possibile anche includere il campione solido dell'E.N.I., il quale è caratterizzato da un  $\delta^{34}\text{S}$  pari a +1.1 ‰ V-CDT. È da rilevare che il campione E.N.I. è solido ed è quindi possibile supporre che la fase gassosa emessa in atmosfera dalla centrale di Livorno sia caratterizzata da un valore più negativo rispetto a quanto misurato per il corrispettivo solido. Seppur avendo operato su di un numero relativamente basso di campioni, l'indagine isotopica dello zolfo, ha evidenziato quanto atteso ed espresso nella Fig. 3.25, ovvero che il  $\delta^{34}\text{S}$  appare essere poco risolutivo come marker geogenico, antropico o geotermoelettrico qualora venga applicato in modo sistematico al particolato atmosferico. E' presumibile che uno studio a livello di flussi di H<sub>2</sub>S emessi dalle sorgenti naturali ed antropiche possa essere in grado di effettuare delle considerazioni più circostanziate rispetto alla presenza di questo composto in atmosfera. Inoltre, gli effetti ossidativi del composto H<sub>2</sub>S in atmosfera e successiva trasformazione in SO<sub>2</sub> o in altri composti meta-stabili necessitano di un'indagine più approfondita e che potrebbe essere tentativamente applicabile con la strumentazione Thermo 450i di recente acquisizione anche se lo studio non dovrebbe limitarsi ad indagini a livello del suolo ma estendersi ad un livello superiore rispetto al piano di campagna.

### 3.5 Componente Mineralogica del PM10

#### 3.5.1 Composizione mineralogica del PM10 di Piancastagnaio

L'analisi micro-Raman ha permesso di identificare la natura di un gran numero di particelle nel particolato atmosferico raccolto. Complessivamente sono state analizzate singolarmente più di 1000 fasi appartenenti al PM10 relativamente ai seguenti campioni (vedi Tabella 1 in Appendice, per le date di campionamento): METAL1PC, METAL2PC, PC8PC, PC11PC, PC12PC, PC14PC, PC15PC, PC23PC, PC25PC, PC26PC, PC29PC, PC31PC, PC32PC, PC33PC, PC34PC, PC35PC, PC41PC, PC43PC, PC45PC, PC53PC, PC55PC, PC57PC, PC59PC, PC62PC. Le specie mineralogiche individuate sono elencate, insieme alla relativa formula chimica, in Tabella 3.4.

Tabella 3.4 - Specie mineralogiche e altre fasi individuate nei campioni di PM10 analizzati

albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	koktaite	$(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
anatasio	$\text{TiO}_2$	lannonite	$\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{SO}_4)_8\text{F}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
anidrite	$\text{CaSO}_4$	leightonite	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
anortite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	letovicite	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$
atacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	leucite	$\text{KAlSi}_2\text{O}_6$
barite	$\text{BaSO}_4$	maghemite	$\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$
borace	$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	magnetite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
boussingaultite	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	mascagnite	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
calcite	$\text{CaCO}_3$	matteuccite-like	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
carbonate-rich apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$	mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
carotene	$\text{C}_{40}\text{H}_{56}$	mirabilite-like	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
celadonite	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	mohrite	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
celestina	$\text{SrSO}_4$	muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$
cera/paraffina	$\text{C}_n\text{H}_n$	nitrammite	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
halite*	$\text{NaCl}$	nitratina	$\text{NaNO}_3$
darapskite	$\text{Na}(\text{SO}_4)(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	nitrocalcite	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
diopside	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$	K-feldspati	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	plumbonacrite	$\text{Pb}_{10}(\text{CO}_3)_6\text{O}(\text{OH})_6$
ematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	quarzo	$\text{SiO}_2$
epsomite	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	silice vetrosa	$\text{SiO}_2$
gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	soot	C (elementare)
glauberite	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$	stronzianite	$\text{SrSO}_4$
glaucite	$(\text{K}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	sulphohalite	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{F}, \text{Cl})$
humberstonite	$\text{Na}_7\text{K}_3\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_6(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	weddellite	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
hydroglauberite	$\text{Na}_{10}\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	whewellite	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Nota: \* attribuzione indiretta (vedi testo)

La fase denominata come "halite\*" è stata attribuita in base ad alcune considerazioni. E' noto che sostanze costituite da elementi caratterizzati da legami di natura essenzialmente ionica producono segnali Raman di bassissima intensità o non li producono affatto. E' il caso di NaCl e di altri cloruri che non possono essere correttamente identificati con la tecnica della spettroscopia micro-Raman, pur osservandone distintamente le particelle. Le indagini hanno evidenziato la presenza di particelle il cui spettro Raman è costituito da una sola debole oscillazione della curva di fondo in corrispondenza di bassi numeri d'onda ( $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) e la cui forma è di aspetto tondeggiante e deliquescente. Analisi SEM-EDS hanno permesso di verificare che alcune particelle di analoghe caratteristiche morfologiche sono composte da elementi quali Cl associato a Na, ed a volte anche Mg e K. Questo ha portato ad assumere che le particelle che producono tali spettri Raman possano essere attribuite ad halite o meno frequentemente a minerali del gruppo dei cloruri.

La fase denominata matteuccite-like, della quale sono state rinvenute numerose particelle necessita di alcune precisazioni. Tali particelle producono uno spettro Raman caratterizzato da due bande di elevata intensità in corrispondenza di  $989$  e  $1009\text{ cm}^{-1}$ , più da altre bande di intensità molto bassa. Lo spettro possiede

caratteristiche estremamente simili a quello della specie matteuccite, che tuttavia presenta la seconda banda di elevata intensità in corrispondenza di  $1018\text{ cm}^{-1}$ , cioè con uno shift di  $9\text{ cm}^{-1}$ . In aggiunta, quando queste particelle sono di dimensioni superiori al micrometro, presentano un habitus aciculare fortemente allungato e distintivo. Analisi SEM-EDS hanno permesso di verificare che alcune particelle aventi le stesse caratteristiche morfologiche sono composte da S e Na, a volte con presenza di K e probabilmente  $\text{NH}_4$ . Purtroppo, nella letteratura scientifica non sono disponibili dati Raman per solfati di Na con sostituenti quali ioni  $\text{NH}_4$  o K, come avviene per la specie lecontite  $[(\text{NH}_4, \text{K})\text{NaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , e sono in corso studi di natura cristallografica per approfondire tale questione. Le particelle con queste caratteristiche sono state quindi designate come “matteuccite-like” ed in base alle indagini fino ad oggi svolte si può assumere verosimilmente che alcuni ioni ammonio siano presenti nel reticolo cristallino della matteuccite in sostituzione di una piccola parte di ioni sodio. Analogamente a quanto avviene per la matteuccite, cioè la modificazione dello spettro Raman, a causa della sostituzione  $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ , si ritiene che accada per la fase mirabilite, che nella forma rinvenuta è stata quindi designata come “mirabilite-like”.

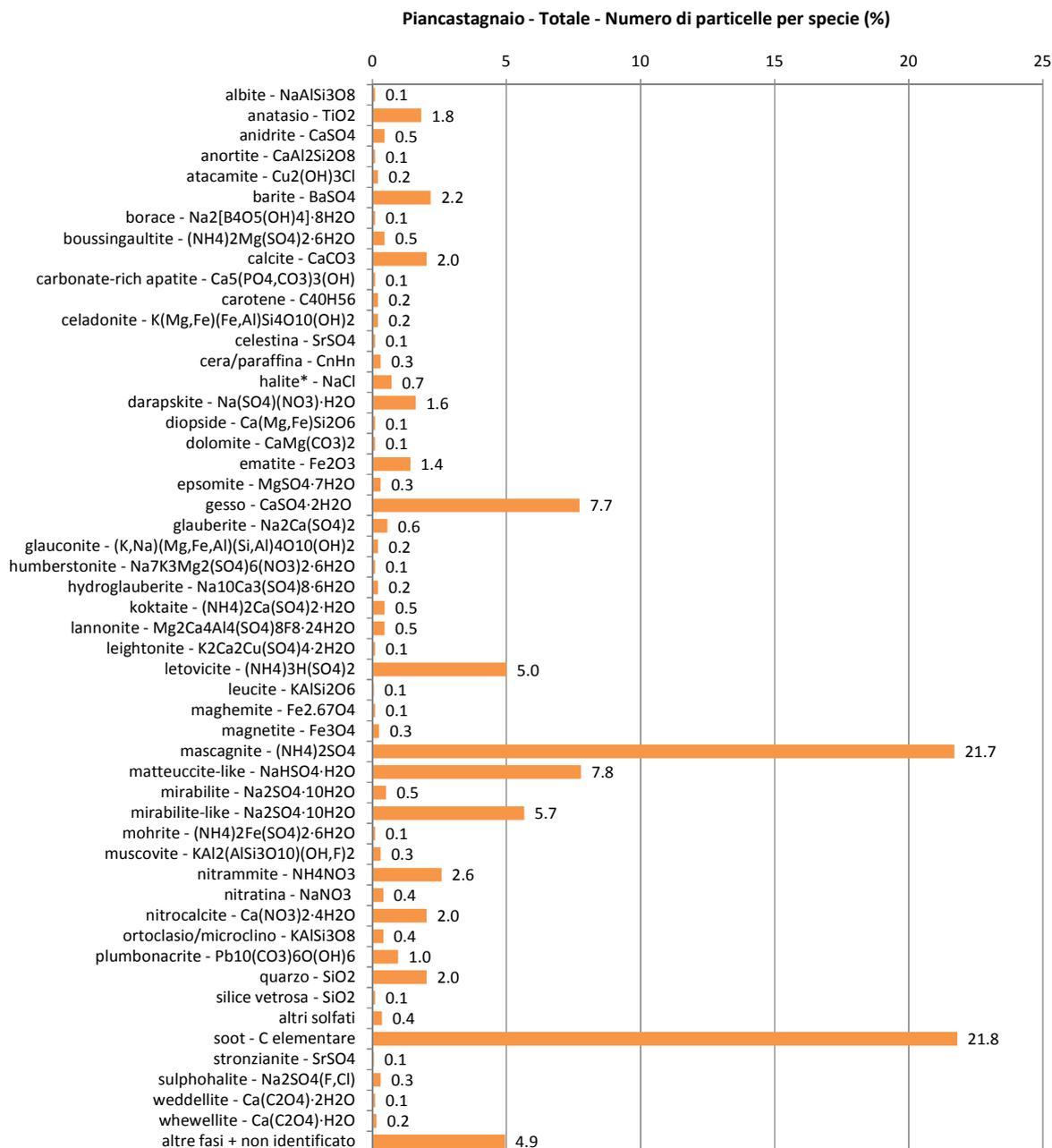


Figura 3.28 - Istogramma della concentrazione relativa delle fasi, calcolata sul numero di particelle individuate, espresso come percentuale, sul totale dei giorni di campionamento analizzati per Piancastagnaio.

Negli spettri Raman è molto spesso presente la banda localizzata a circa  $1000\text{ cm}^{-1}$ , tipica dello stretching simmetrico del gruppo anionico  $\text{SO}_4$  dei solfati. La concentrazione relativa delle fasi presenti nel PM10 di Piancastagnaio, calcolata in base al numero di particelle appartenenti ad ogni fase individuata, ed espresso come percentuale sul totale, è riportato nell'istogramma di Fig. 3.28.

La fase maggiormente abbondante è costituita da carbonio elementare (*soot*): 21.8% e mascagnite: 21.7%. Altri solfati quali gesso, matteucite-like, letovicite e mirabilite-like sono presenti, come numero di particelle, in quantità variabili fra 5 e 8%. Sono state riconosciute altre fasi a solfato con concentrazione pari al 2.2 (barite) e 1.6% (darapskite), e solfati con percentuali inferiori a 1, come anidrite, boussingaultite, celestina, epsomite, glauberite, hydroglauberite, koktaite, lannonite, leightonite, mirabilite, mohrite, stroncianite e sulphohalite. A causa della presenza di spettri con bassa intensità per alcune particelle, non è stato possibile identificare con certezza la fase mineralogica rispettiva. Tuttavia, tali particelle sono sicuramente attribuibili al gruppo dei solfati in base alla inequivocabile presenza della banda a circa  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Questo è, tra tutti, il gruppo di minerali presente in percentuale maggiore, con circa il 56% delle particelle. Gli stessi dati sono stati utilizzati per calcolare la concentrazione relativa dei principali gruppi di minerali, e le altre fasi, che compongono complessivamente il PM10 come illustrato nel grafico a torta della Fig. 3.29.

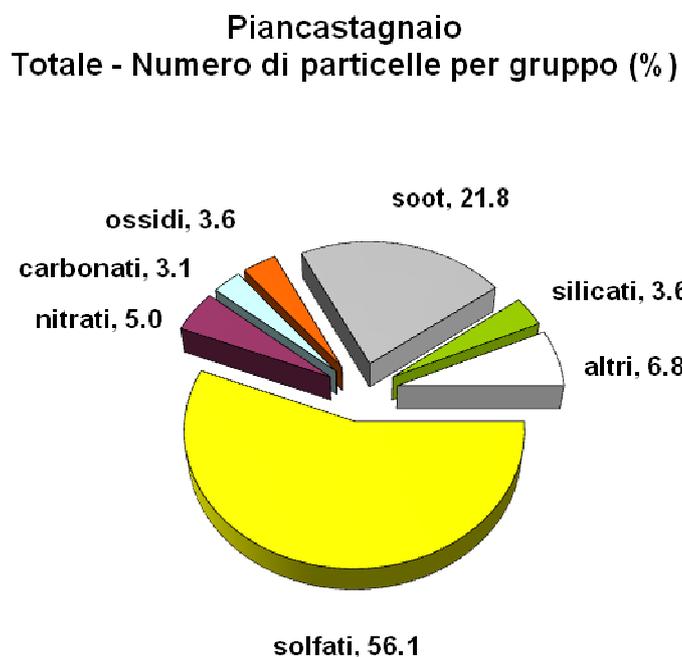


Figura 3.29 - Concentrazione relativa dei principali gruppi di minerali, e altre fasi, che compongono il PM10 raccolto a Piancastagnaio, espressa come percentuale sul numero di particelle, del totale analizzato.

Calcolando le percentuali delle fasi mineralogiche relativamente al solo gruppo dei solfati (Fig. 3.30) si osserva che le specie più abbondanti sono mascagnite (circa il 39%), gesso (13.8%), matteucite-like (13.8%), mirabilite-like (10.1%) e letovicite (8.9%). Relativamente al totale del particolato analizzato, per quanto riguarda le specie contenenti i soli ioni solfato e ammonio, e cioè mascagnite e letovicite (idrogenosolfato), e considerando anche le specie contenenti i soli ioni solfato e sodio, cioè matteucite-like e mirabilite-like, queste costituiscono come numero di particelle poco meno del 40% del PM10. Altro gruppo importante, anche se complessivamente rappresenta solamente il 5% del numero di particelle, è quello dei nitrati costituito da nitrammite, nitratina e nitrocalcite. Il gruppo dei carbonati, costituito da calcite, dolomite e plumbonacrite è rappresentato dal 3.1% di particelle. Ossidi e silicati, che sono fasi essenzialmente di natura crostale ad eccezione dell'anatasio, sono rappresentati entrambi dal 3.6% di particelle. Il restante, indicato come "altri" (6.8%), è costituito da fasi di varia natura, tra cui sono state identificate un numero esiguo di particelle come ad esempio gli ossalati di Ca, wewellite e weddelite, carbonate-rich apatite, borace e atacamite, oppure particelle di natura biologica come ad esempio cera, cellulosa, o carotene, indizio della presenza di batteri. A questo gruppo appartengono anche alcune particelle

di natura non definita. Queste, sebbene siano otticamente osservabili, producono uno spettro Raman che non mostra bande vibrazionali distinguibili o interpretabili, oppure perché manifesta il tipico fenomeno della fluorescenza. Quest'ultimo è spesso prodotto da sostanze organiche che nel PM10 possono essere particelle o frammenti di natura biologica, quali spore o pollini. Oltre a queste particelle vi sono anche specie mineralogiche come la comune halite (NaCl), o alcuni alogenuri di metalli alcalini, ed anche metalli puri (Fe, Cu, Al) che non producono bande vibrazionali poiché il tipo di legame chimico non è "Raman-attivo".

**Piancastagnaio**  
**Solfati - Numero di particelle per gruppo (%)**

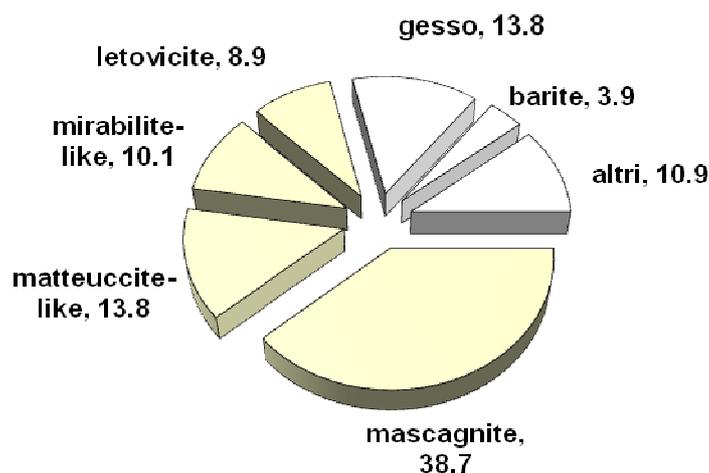


Figura 3.30 - Concentrazione relativa delle specie appartenenti al solo gruppo dei solfati che compongono il PM10 raccolto a Piancastagnaio, espressa come percentuale sul numero di particelle, del totale analizzato.

Negli istogrammi di Fig. 3.31 sono riportate le concentrazioni relative dei minerali (esprese come percentuale sul numero di particelle) del gruppo dei solfati più abbondanti nel PM10 raccolto a Piancastagnaio nei giorni di campionamento analizzati. Si osserva una significativa variazione delle concentrazioni di mascagnite, letovicite, matteuccite-like e mirabilite-like. Le particelle di mascagnite non sono state rinvenute in alcuni dei giorni di campionamento, mentre in altri raggiungono percentuali largamente superiori al 50%. Analogamente questo si verifica anche per le particelle di letovicite, matteuccite-like e mirabilite-like, anche se esse, tranne che per pochi casi, non superano il 30% del totale. A differenza delle ultime tre specie di solfati indicati, il gesso è quasi sempre presente, e relativamente abbondante, mentre le concentrazioni di barite, calcite, quarzo e anatasio sono invece più contenute e raramente arrivano al 10% del totale (Fig. A.1, A.2, A3 Appendice). Diversamente, le particelle carboniose (*soot*) sono sempre presenti in ogni località e la loro concentrazione può assumere valori che oscillano tra circa 10 e 50% (Fig. A.2, Appendice). Per quanto riguarda il gruppo dei nitrati si osserva che la specie maggiormente frequente ed abbondante è la nitrammite. Subordinatamente è presente la nitrocalcite mentre relativamente scarsa è risultata essere la nitratina. Sulla base degli istogrammi di Fig. 3.31, è possibile supporre che ci sia un certo grado di complementarietà tra le quattro fasi dei solfati rilevate in concentrazione maggiori: mascagnite e letovicite da un lato e matteuccite-like e mirabilite-like dall'altro. La distribuzione delle percentuali di questi due gruppi di solfati è riportata in Fig. 3.32: nei giorni in cui la somma delle concentrazioni di particelle di mascagnite e letovicite è superiore al 25% quella relativa alle concentrazioni di matteuccite-like e mirabilite-like è costantemente inferiore al 5%. Lo stesso comportamento è mostrato quando la concentrazione di matteuccite-like e mirabilite-like supera la soglia del 25% poiché la presenza di mascagnite e letovicite si riduce drasticamente.

Per quanto riguarda la morfologia delle particelle di PM10 si può osservare una notevole variabilità nell'habitus cristallino. Le immagini morfologiche di alcune di queste particelle sono riportate in Fig. A.4 (Appendice) e sono state acquisite con il microscopio ottico dotato di oculare a 10x e obiettivo a 100x. Seppur la risoluzione delle suddette immagini sia di qualità relativamente bassa, esse sono risultate idonee per le

osservazioni della forma e la misura delle dimensioni delle particelle. Per l'acquisizione di immagini in alta definizione è stato invece utilizzato il SEM, come mostrato più avanti.

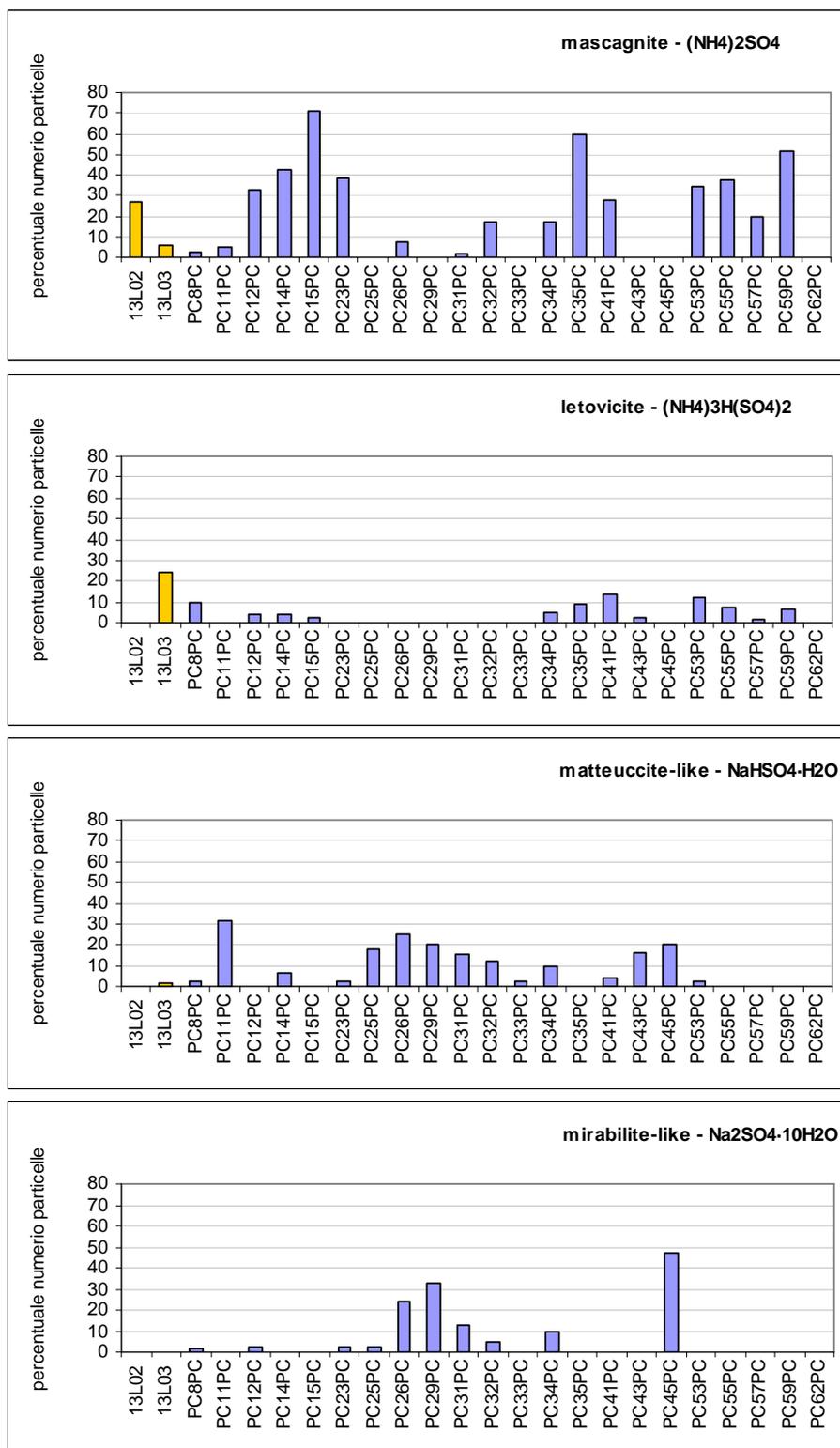


Figura 3.31 - Concentrazione relativa (in %) dei minerali del gruppo dei solfati maggiormente abbondanti nel PM10 raccolto a Piancastagnaio per i campioni analizzati, espressa come percentuale sul numero di particelle. Gli istogrammi mostrano lo stesso intervallo nella scala verticale. In arancio i campioni raccolti nel sito urbano di Piancastagnaio. Il campione PC26PC è stato raccolto a Gallina.

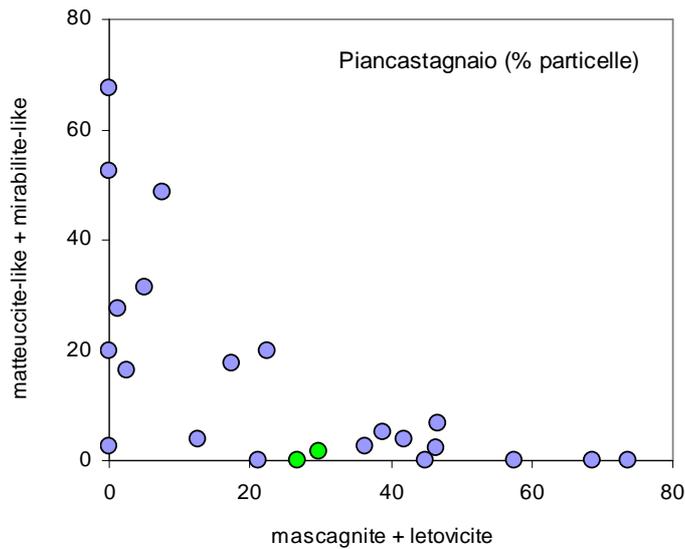


Figura 3.32 – Somma delle concentrazioni relative (%) di particelle di mascagnite e letovicite contro la somma delle concentrazioni di matteuccite-like e mirabilite-like nei campioni analizzati del PM10 raccolto a Piancastagnaio. In verde i campioni raccolti nel sito urbano di Piancastagnaio.

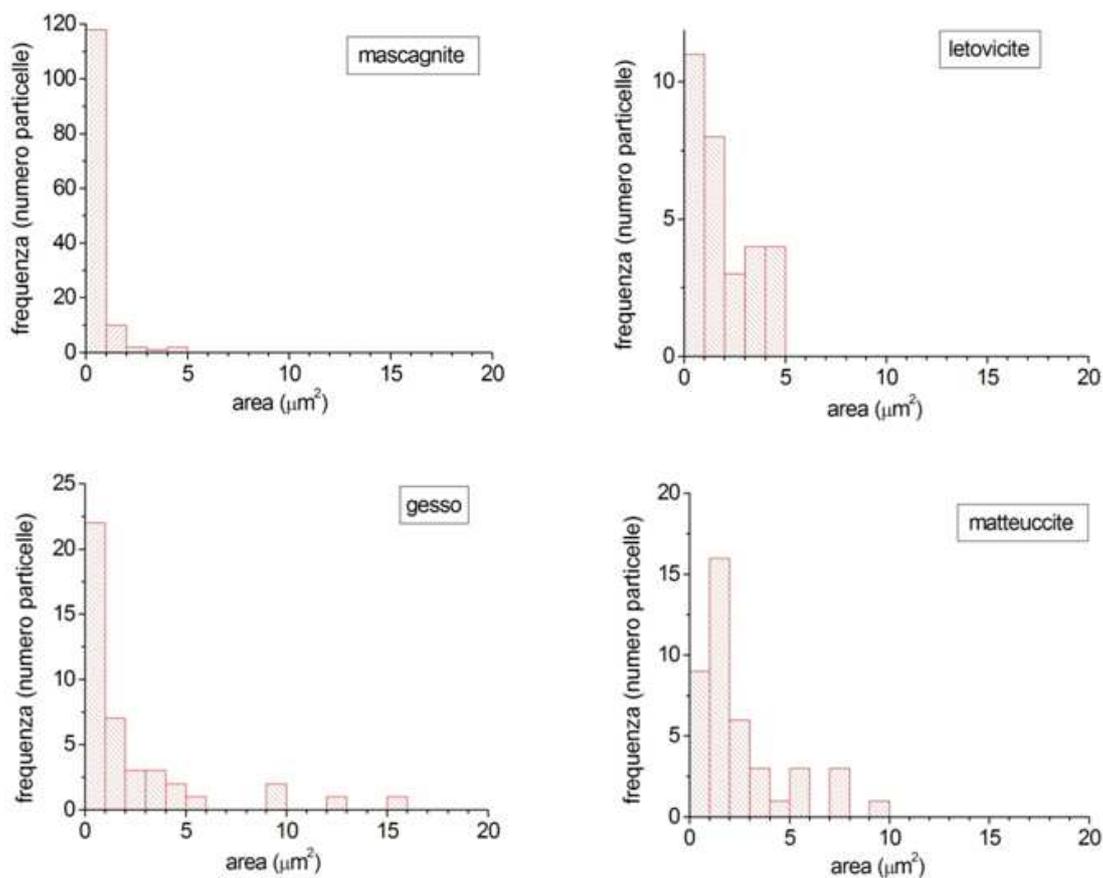


Figura 3.33 - Istogramma della distribuzione di frequenza dei valori dell'area delle particelle misurate, per le fasi maggiormente abbondanti: mascagnite, letovicite, gesso e matteuccite-like.

La mascagnite si rinviene in cristalli tondeggianti quando la massima dimensione è pari o inferiore al micrometro mentre evidenzia un habitus prismatico (rettangolare in foto) per dimensioni superiori (Fig. A.4 a, Appendice). I cristalli di letovicite (Fig. A.4 b, Appendice) e di matteuccite-like (Fig. A.4 c, Appendice) presentano invece caratteri fortemente distintivi: habitus aciculare con forte allungamento e trasparenza alla luce. Il gesso (Fig. A.4 d, Appendice) mostra a volte forma ellissoidale per le particelle di massima dimensione non superiore ai 2 micrometri, mentre molto frequentemente è anedrale, opaco e dotato di tessitura lievemente spugnosa. La nitrammite (Fig. A.4 e, Appendice) appare con cristalli di forma ellissoidale e spesso trasparente alla luce, mentre le particelle di natura carboniosa (Fig. A.4 f, Appendice) mostrano sempre opacità, forme tondeggianti irregolari e tessitura spugnosa quando di grandi dimensioni (3-10  $\mu\text{m}$ ). Se le dimensioni sono invece pari o inferiori a 1-2  $\mu\text{m}$  le particelle carboniose assumono una forma approssimativamente circolare.

Negli istogrammi rappresentati in Fig. 3.33 è riportata la distribuzione di frequenza dei valori dell'area delle particelle, relativamente alle specie di solfati in cui le particelle sono maggiormente abbondanti: mascagnite, letovicite, gesso e matteuccite-like. L'area di ogni particella, che osservata al microscopio ottico appare bidimensionale, è stata calcolata approssimandone la forma ad un'ellisse ed è una grandezza direttamente proporzionale al volume.

Si nota chiaramente la netta differenza tra le specie solfato e idrogenosolfato di ammonio, rispettivamente, mascagnite e letovicite. La quasi totalità delle particelle di mascagnite possiede un'area circa pari o inferiore ad 1  $\mu\text{m}^2$ , mentre solo una porzione delle particelle di letovicite ha area inferiore o uguale ad 1  $\mu\text{m}^2$ . Sono state riconosciute anche particelle con valori superiori a circa 2, 3, e 4  $\mu\text{m}^2$ . Questo è coerente con le osservazioni ottiche sull'habitus dei cristalli delle due specie, dato che le particelle di forma allungata della letovicite sono dotate di superficie maggiore di quelle piccole ed equidimensionali della mascagnite. Diversa è la distribuzione dimensionale del gesso per il quale un gran numero di particelle possiede un'area  $\leq 2-3 \mu\text{m}^2$ , mentre poche sono le particelle che invece presentano una superficie più ampia (10 e 15  $\mu\text{m}^2$ ). La matteuccite-like denota un numero di particelle caratterizzato prevalentemente da una superficie pari a 1-2  $\mu\text{m}^2$ , anche se sono distinguibili particelle che raggiungono valori fino ad un massimo di 10  $\mu\text{m}^2$ .

### 3.5.2 Composizione chimica del PM10 di Piancastagnaio

Le indagini in microscopia elettronica hanno permesso di ottenere alcune informazioni sugli elementi di cui sono costituite le particelle di PM10 e le loro variazioni composizionali. La Fig. 3.34 riporta il numero cumulativo di particelle che contengono i rispettivi elementi, per ogni campione analizzato. Nell'elaborazione è stata rilevata la presenza o meno di ogni elemento per ogni particella analizzata. E' da sottolineare che la presenza ricorrente di alti valori, per alcuni elementi, in ogni campione, non è condizione sufficiente perché essi siano relativi alla particella in esame.

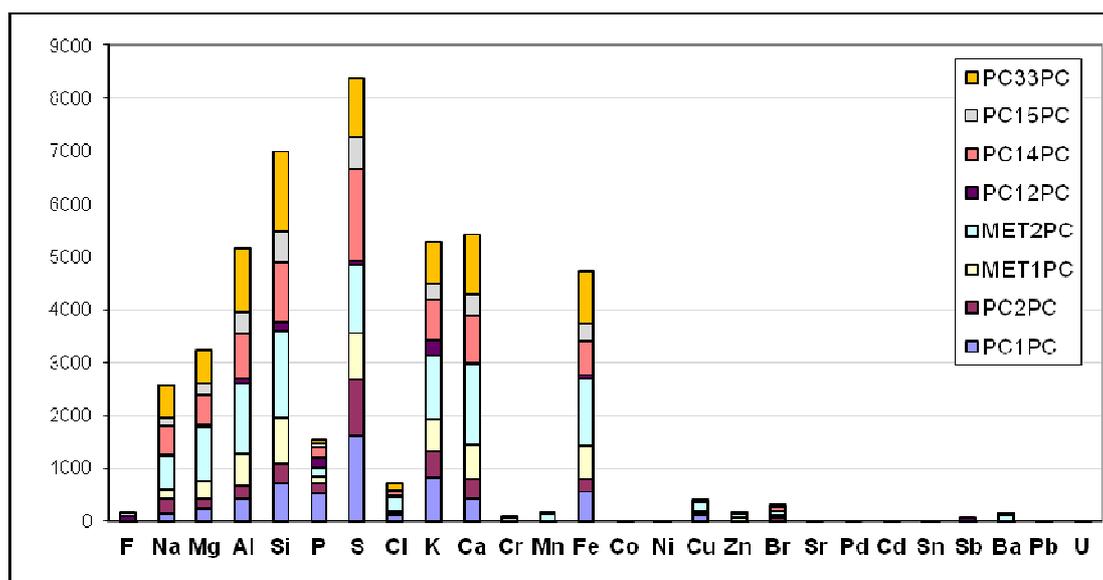


Figura 3.34 - Numero cumulativo delle particelle che contengono gli elementi rilevati per i giorni di campionamento analizzati (Piancastagnaio).

Globalmente risulta che lo zolfo è l'elemento maggiormente diffuso, seguito da Si, K e Ca. Altri elementi largamente diffusi sono Fe, Al, Mg e Na. La variabilità del numero di particelle contenenti questi elementi è tuttavia molto elevata, come risulta dal confronto della loro frequenza nelle particelle campionate in giorni diversi, riportato nei grafici delle Fig. A.5 e A.6 (Appendice). Tranne poche eccezioni lo zolfo è presente in più del 40% delle particelle, anche se in certi casi i valori sono risultati essere superiori al 50%, sino a raggiungere concentrazioni massime prossime al 90%. Il Si è estremamente variabile e oscilla in un ampio intervallo compreso fra poco meno del 10% a quasi il 90% di particelle. Anche K, Ca e Fe sono generalmente presenti in un elevato numero di particelle mentre Mg e Na sono generalmente presenti in meno del 20% delle particelle. L'Alluminio è estremamente variabile e mostra un'ottima correlazione con il Si come si osserva nel grafico di Fig. 3.35.

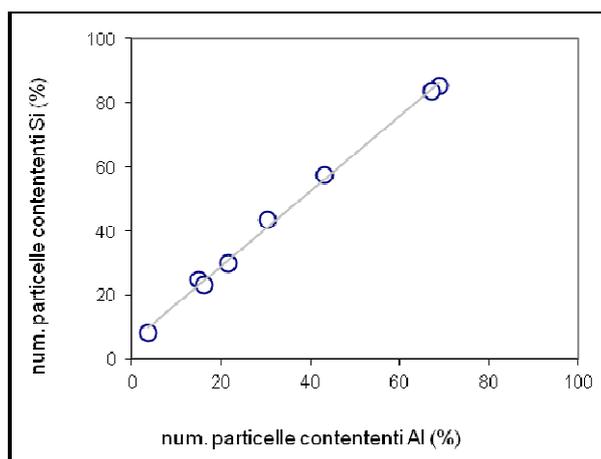


Figura 3.35 - Numero di particelle contenenti Si e contenenti Al per i campioni analizzati, espresso come percentuale.

Questo significa che il rapporto tra numero di particelle contenenti Si e numero di particelle contenenti Al è approssimativamente costante per tutti i campioni, in realtà le particelle contenenti Si sono in quantità sempre leggermente superiore. Analogamente vi è buona correlazione tra Cu e Zn, dove il numero di particelle contenenti il primo è sempre di gran lunga superiore (Fig. 3.36).

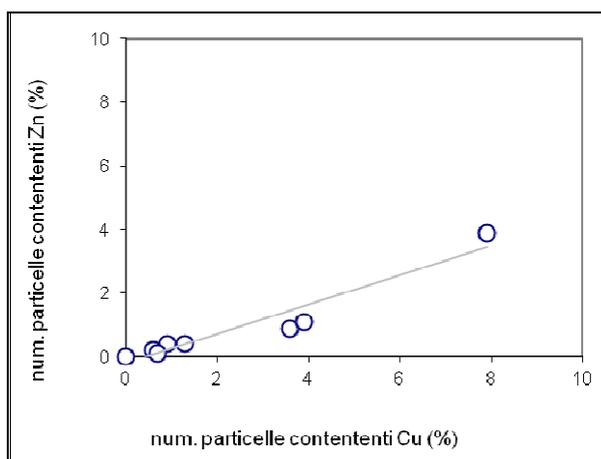


Figura 3.36 - Numero di particelle contenenti Zn e Cu per i campioni analizzati, espresso come percentuale.

Per quanto riguarda la morfologia delle particelle, dalle osservazioni effettuate tramite SEM, si rileva che molte particelle sono in realtà di natura polifasica, cioè aggregati di più fasi cristalline o amorfe. Questo risulta dal verificarsi di due condizioni: la presenza di elementi che difficilmente possono appartenere ad un'unica fase mineralogica e la presenza di aree a diverso contrasto di grigio nelle immagini ottenute con l'uso degli elettroni

primari (*backscattered electrons*), come mostrato per alcuni casi nelle Fig. A.7 ed A.8 (Appendice). Anche particelle di dimensioni micrometriche che a prima vista possono sembrare essere un'unica porzione di materiale spesso sono composte da più individui, come si nota nell'osservazione ad elevato ingrandimento per le particelle di gesso e mattecite-like mostrati in Fig. A.9 (Appendice).

### 3.5.3 Composizione mineralogica del PM10 di Arezzo

L'analisi micro-Raman ha mostrato che sia la natura delle specie mineralogiche sia i valori di concentrazione delle particelle di PM10 di Arezzo sono sensibilmente diversi da quelli di Piancastagnaio. Per quanto riguarda i campioni analizzati si osservano situazioni estremamente diverse tra loro, con pochi tratti comuni dal punto di vista mineralogico, e che testimoniano l'eterogeneità nella presenza del particolato aerodisperso. Ad esempio vi sono campioni che mostrano elevate concentrazioni di particelle che producono uno spettro Raman con debole segnale e di difficile interpretazione con questa tecnica, altre particelle con assenza di bande e osservabile fluorescenza, ma che le analisi SEM lasciano supporre essere halite (NaCl). Si rilevano poi concentrazioni mediamente poco superiori all'11% di gesso, e valori di nitratina e soot che non superano il 7%, come è mostrato per i campioni PC-AR12, PC-AR13 e PC-AR14, la cui percentuale cumulativa delle fasi individuate è riportata in Fig. 3.37. Per quanto riguarda i solfati essi sono rappresentati quasi esclusivamente da gesso e non da mascagnite, letovicite, mattecite-like o mirabilite-like. Il gruppo dei cloruri è quindi consistente, seguito da ossidi, solfati e nitrati (Fig. 3.38).

Diversamente vi sono situazioni che possono essere ben rappresentate da campioni come i PC-AR1 e PC-AR2 in cui la quasi totalità delle particelle è di natura carboniosa (~97%) con un esiguo numero di particelle di gesso (~2%) e letovicite (~1%). Anche in questi casi nel gruppo dei solfati prevalgono le particelle di gesso e secondariamente quelle di letovicite. Qui i cloruri sono quasi del tutto assenti. La grandissima maggioranza delle particelle carboniose, e la loro elevata concentrazione non permette di individuare bene le altre specie presenti nel filtro, essendo queste frequentemente aggregate con le prime. Le analisi SEM mostrano che per i campioni PC-AR2, PC-AR7 e PC-AR13, vi è un elevato numero di particelle contenenti Na, Mg, Al e Si, ed un numero minore contenente S, Ca, K e Fe (Fig. A.10, Appendice).

Il Cloro può essere un elemento contenuto in un elevato numero di particelle o essere quasi totalmente assente. Nel caso del campione PC-AR13 le analisi EDS hanno portato ad individuare un elevato numero di particelle contenenti Cl e di particelle contenenti Na, essendo la maggioranza di esse costituita da entrambi gli elementi.

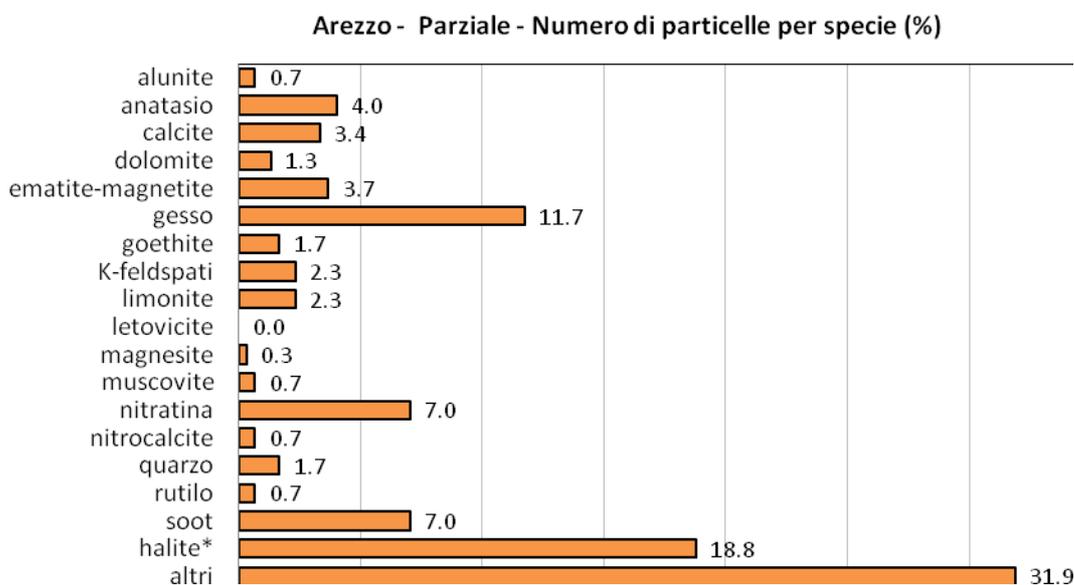


Figura 3.37 - Istogramma della concentrazione relativa delle fasi, calcolata sul numero di particelle individuate, espresso come percentuale, sul totale dei campioni PC-AR12, PC-AR13 e PC-AR14.

## AREZZO

### Parziale - Numero di particelle per gruppo (%)

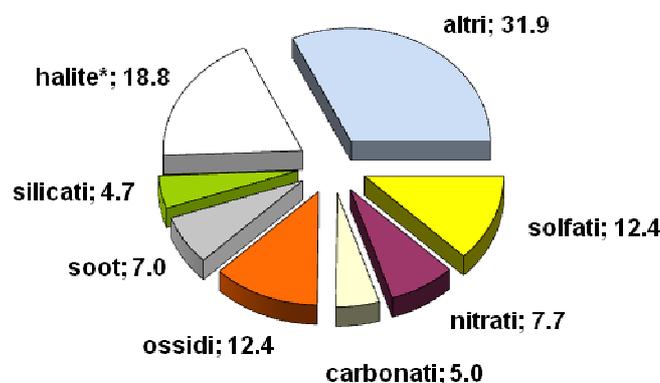


Figura 3.38 - Concentrazione relativa dei principali gruppi di minerali, e altre fasi, che compongono il PM<sub>10</sub> raccolto ad Arezzo per i campioni PC-AR12, PC-AR13 e PC-AR14, espressa come percentuale sul numero di particelle, del totale analizzato (\* = attribuzione indiretta, vedi nota).

I valori di concentrazione osservati, espressi come percentuale in peso degli atomi, e riportati nel grafico di Fig. 3.39, mostrano che vi è forte correlazione tra i due elementi (entro i limiti delle analisi EDS eseguite sul filtro in polycarbonato). Ciò permette di ipotizzare verosimilmente che questo tipo di particelle così individuate sia halite, la quale non viene rilevata con la tecnica micro-Raman in quanto sostanza non Raman-attiva. La sua sensibile presenza in un gruppo dei campioni analizzati è probabilmente dovuta all'apporto di spray marino e/o all'azione di risollevarimento dalle strade di particelle di sale impiegato nella stagione invernale per prevenire la formazione di ghiaccio.

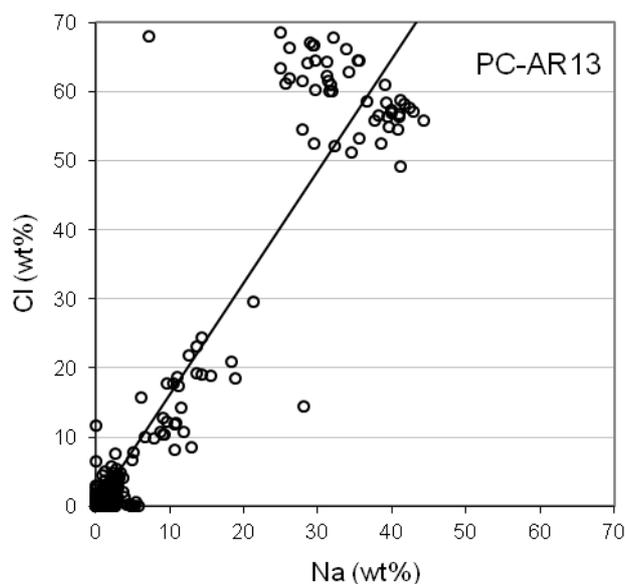


Figura 3.39 - Valori della concentrazione, come percentuale in peso in atomi, del Na e Cl misurato nelle particelle analizzate (SEM-EDS) nel campione PC-AR13.

#### 4. Individuazione di marker specifici delle emissioni in atmosfera della centrale geotermoelettrica di Piancastagnaio PC5

##### 4.1 Il segnale geochimico rilevato nel PM10

Come menzionato nel paragrafo 3.1.5 il rapporto Zn/Cu appare essere un parametro diagnostico per la caratterizzazione geochimica delle emissioni in atmosfera dalla centrale geotermoelettrica di Piancastagnaio PC5. In Fig. 4.1, oltre alle concentrazioni di Zn e Cu nei campioni di particolato atmosferico analizzati, è riportata anche la concentrazione di Zn e Cu nel fluido geotermico post-AMIS emesso dalla centrale PC5. Il rapporto Zn/Cu~25 risulta essere significativamente diverso rispetto al valore antropico medio rilevato a scala europea (Zn/Cu=2.0±1.4, 1σ) e il dato più significativo è mostrato dal progressivo aumento del rapporto Zn/Cu osservato nei campioni di PM10 di Piancastagnaio, dovuto principalmente all'aumento della concentrazione di Zn rispetto alla costante concentrazione di Cu.

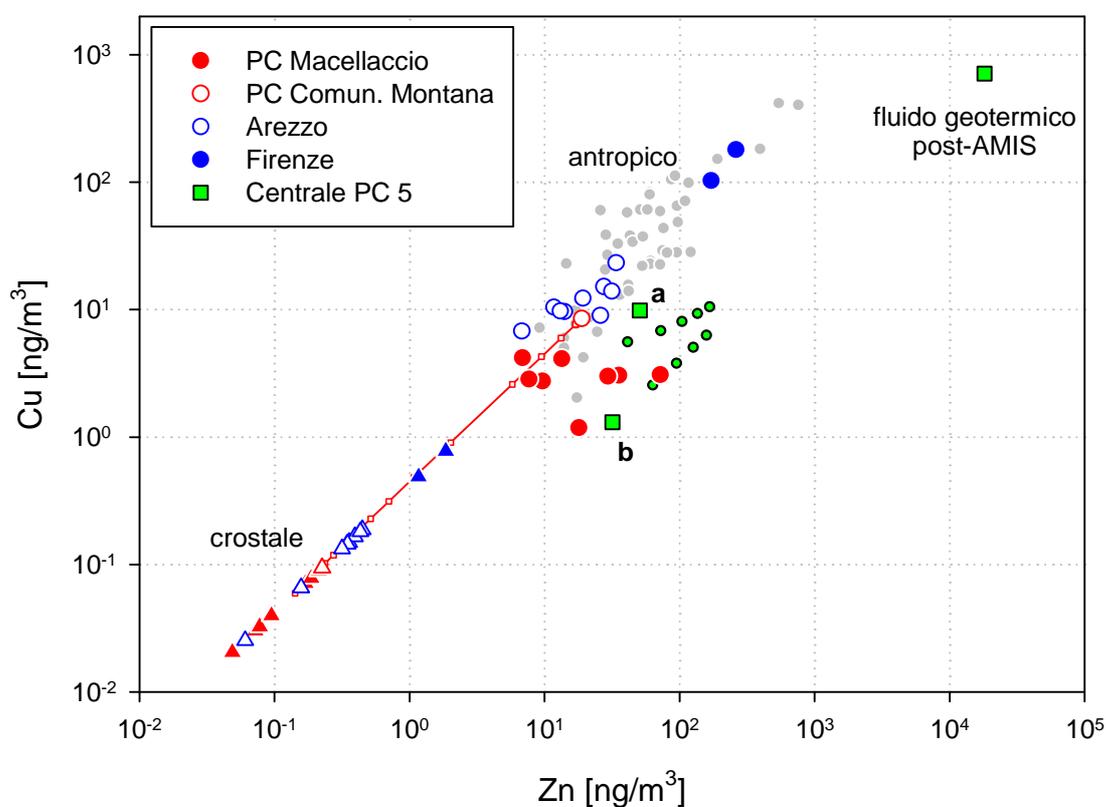


Figura 4.1 - Concentrazioni di Zn versus Cu nei campioni di PM10 di Piancastagnaio, Arezzo e Firenze. Sono riportate anche le concentrazioni del fluido geotermico post-AMIS, a più alta concentrazione di Zn e Cu, e quelle del fluido geotermico diluito (a e b) unitamente a quelle di una serie di fluidi geotermici *autodiluiti* (rombi rossi e verdi) e ad una linea di mescolamento tra la sorgente antropica e quella crostale (vedi testo per ulteriori spiegazioni). Il database dei campioni di aerosol europeo (cerchi grigi) è come in Fig. 3.7.

Prima di analizzare nel dettaglio la variazione Zn/Cu osservata, è opportuno fare alcune precisazioni sui campioni di fluido geotermico riportati in figura sulla base dei dati di emissioni forniti da ENEL. Il campione a più alta concentrazione di Zn e Cu rappresenta il fluido geotermico post-AMIS campionato dallo scarico della colonna C2 dell'impianto della centrale PC5 con una portata umida di 13.6 t/h, pari a 7834 Nm³/h. Questo fluido geotermico viene diluito con aria prima di essere emesso in atmosfera, e l'emissione totale dalle torri della centrale PC5 risulta essere di 4.47·10⁶ Nm³/h. Questo implica che le concentrazioni elementari misurate nel fluido geotermico tal quale vengono diluite circa 570 volte e risultano negli altri due campioni, a concentrazioni minori, che sono stati calcolati a partire dal fluido geotermico tal quale e riportati in Fig. 4.1: (a) è stato ottenuto

miscelando il fluido geotermico con la composizione di PM10 del campione PC Comunità Montana (cerchio rosso con sfondo bianco), il cui rapporto Zn/Cu è essenzialmente di origine antropica; (b) è stato invece ottenuto miscelando il fluido geotermico con una composizione media del particolato puramente crostale (triangoli rossi). L'origine di un rapporto Zn/Cu del fluido geotermico nettamente diverso da quello antropico richiederebbe ulteriori indagini di dettaglio, e in questa sede possiamo semplicemente avanzare due ipotesi: l'elevato rapporto Zn/Cu (i) viene acquisito dal fluido geotermico durante il processo di lavorazione per la produzione di energia elettrica oppure (ii) è una caratteristica intrinseca del fluido geotermico dovuta probabilmente ad interazioni con mineralizzazioni a sfalerite e calcopirite presenti nel serbatoio di ricarica del sistema geotermico. Qualunque sia la vera natura di questo rapporto Zn/Cu elevato, il risultato ottenuto indica che questo parametro può essere considerato un marker geochimico specifico della centrale geotermoelettrica di Piancastagnaio PC5. Allo stato attuale, non è possibile estendere questa osservazione alle altre centrali amiatine tantomeno a quelle di Larderello in mancanza di prelievi specifici che potranno essere condotti nell'ambito di un prosieguo del presente progetto.

Per cercare di quantificare le variazioni del rapporto Zn/Cu del PM10 di Piancastagnaio, abbiamo effettuato i seguenti calcoli esemplificativi riportati in Fig. 4.1. Nella zona di Piancastagnaio sono presenti 3 sorgenti distinte che contribuiscono alla frazione inorganica di Zn e Cu del particolato atmosferico: (i) una sorgente crostale; (ii) una sorgente antropica; (iii) una sorgente geotermica. La sorgente crostale ha concentrazioni medie di Zn e Cu rispettivamente di  $0.14 \text{ ng/m}^3$  e  $0.060 \text{ ng/m}^3$  ed un rapporto Zn/Cu=2.39. La sorgente antropica, rappresentata dal campione prelevato nella zona urbana di Piancastagnaio (presso la Comunità Montana), ha concentrazioni di Zn e Cu rispettivamente di  $18.9 \text{ ng/m}^3$  e  $8.51 \text{ ng/m}^3$  con un rapporto Zn/Cu=2.22. Sulla base di questi dati, si è ritenuto opportuno simulare un processo di mescolamento tra queste due sorgenti, indicato con la linea rossa in Fig. 4.1.

Considerando le due composizioni (a e b) di fluido geotermico diluito con aria ed emesso dalla torre della centrale PC5, risulta evidente che le composizioni della maggior parte dei campioni di PM10, eccetto il campione con il rapporto Zn/Cu più estremo, risultano consistenti con un processo di mescolamento tra il fluido geotermico diluito e un particolato atmosferico costituito da miscele variabili crostale-antropico (Fig. 4.1). Per spiegare la composizione del campione con il rapporto Zn/Cu più estremo, si deve tener presente anche di un altro aspetto, estendibile anche al resto dei campioni di PM10 di Piancastagnaio: il fluido geotermico diluito con aria emesso dalla torre della centrale PC5 (a e b, Fig. 4.1) può, in funzione delle condizioni atmosferiche, rientrare nel ciclo di diluizione del fluido geotermico post-AMIS tal quale. Questo fatto implica che il fluido geotermico può, in un certo senso, *autodiluirsi*. Per esemplificare questo concetto abbiamo riportato in Fig. 4.1 delle composizioni di fluido geotermico diluito calcolate utilizzando quattro diluizioni successive del fluido geotermico "tal quale" con una composizione media tra a e b e con la sola composizione b (cerchi verdi). La modellizzazione effettuata chiarisce in maniera ancora più esaustiva come la composizione dei campioni di PM10 di Piancastagnaio risulti consistente con un processo di mescolamento tra il fluido geotermico diluito/autodiluito e un particolato atmosferico costituito da miscele variabili crostale-antropico (Fig. 4.1).

I dati geochimici della frazione inorganica del particolato atmosferico campionato a Piancastagnaio, confrontati con quelli di Arezzo e Firenze, indicano che il rapporto Zn/Cu (Fig. 4.1), come quelli Cs/Ba, Cs/Mn, Cs/Sb e Cs/Mo (Fig. 3.9), costituiscono marker specifici delle emissioni di particolato secondario in atmosfera dalla centrale geotermoelettrica di Piancastagnaio presente in località I Paicci (PC5). Come precedentemente riportato, l'estensione di questo risultato alle altre centrali geotermoelettriche dell'Amiata e di Larderello non è comunque scontata e necessita di indagini specifiche.

## 4.2 Il segnale dei Composti Organici Volatili (COV)

Da quanto descritto nel capitolo relativo alla presentazione dati, in cui sono riportate le diverse caratterizzazioni della componente organica, risultano già evidenti alcune differenze sostanziali tra i diversi siti oggetto di studio, ma uno dei parametri discriminanti, sulla base del quale è stato deciso lo spostamento della stazione dalla Comunità Montana a Macellaccio, è sicuramente il rapporto benzene/toluene (b/t) (Fig. 4.2).

Tale rapporto è utilizzato in studi inerenti la qualità dell'aria come tracciante per distinguere tra aree ad impatto prevalentemente antropico ed aree caratterizzate da emissioni idrotermali (Young & Parker, 1984; Capecchiacci, 2012; Tassi et al., 2013a-b). Il rapporto b/t nei campioni di Arezzo e di Piancastagnaio Comunità Montana è ~0.4, consistente con quello tipico prodotto in ambiente urbano dal traffico veicolare (~0.5) (Young & Parker, 1984). Al contrario lo stesso rapporto nei campioni di Piancastagnaio Macellaccio risulta essere a favore del benzene (~1.3), in accordo con quanto osservato in aree caratterizzate da emissioni naturali a carattere idrotermale (Capecchiacci, 2012; Tassi et al., 2013a-b). Gli alti rapporti b/t nei gas emessi dalle manifestazioni presenti in queste aree sono dovuti alle condizioni presenti nei serbatoi di fluidi profondi, che favoriscono il benzene rispetto al toluene (Katritzky et al., 1990).

I più alti tenori di toluene rispetto al benzene prodotti dall'immissione di tali contaminanti e legati a

sorgenti antropiche, sono da mettere in relazione al funzionamento delle marmitte catalitiche, il cui ruolo è quello di bruciare i residui di idrocarburi (Capecchiacci, 2012). Il catalizzatore deve essere scaldato ad una temperatura ottimale ( $>300^{\circ}\text{C}$ ) perché raggiunga il massimo dell'efficienza. Tuttavia anche con un dispositivo a temperature idonee si ha una maggior efficienza di distruzione del benzene rispetto al toluene (Liccioli, 2010). Inoltre, a seconda del tipo di carburante, la composizione relativa dei BTEX negli scarichi è variabile. Nei motori diesel sono infatti associate proporzioni maggiori di toluene, xileni, etilbenzene (Mugica et al., 2001).

Dallo studio condotto a Piancastagnaio ed Arezzo, si possono trarre importanti considerazioni anche in base alla composizione di alcuni composti eterociclici (i.e. tiofeni e furani). Tali composti appartengono ai gruppi S e O-sostituiti. Sono molecole costituite da anelli di carbonio nei quali sono presenti uno o più atomi diversi dal carbonio: "eteroatomi". Gli eteroatomi più comuni sono N, O, S e ognuno dà origine a numerose famiglie di composti. La distinzione principale, che suddivide i composti in *eterociclici non aromatici* ed *eterociclici aromatici*, è dunque legata al carattere aromatico della molecola (Pagani & Abbotto, 1995).

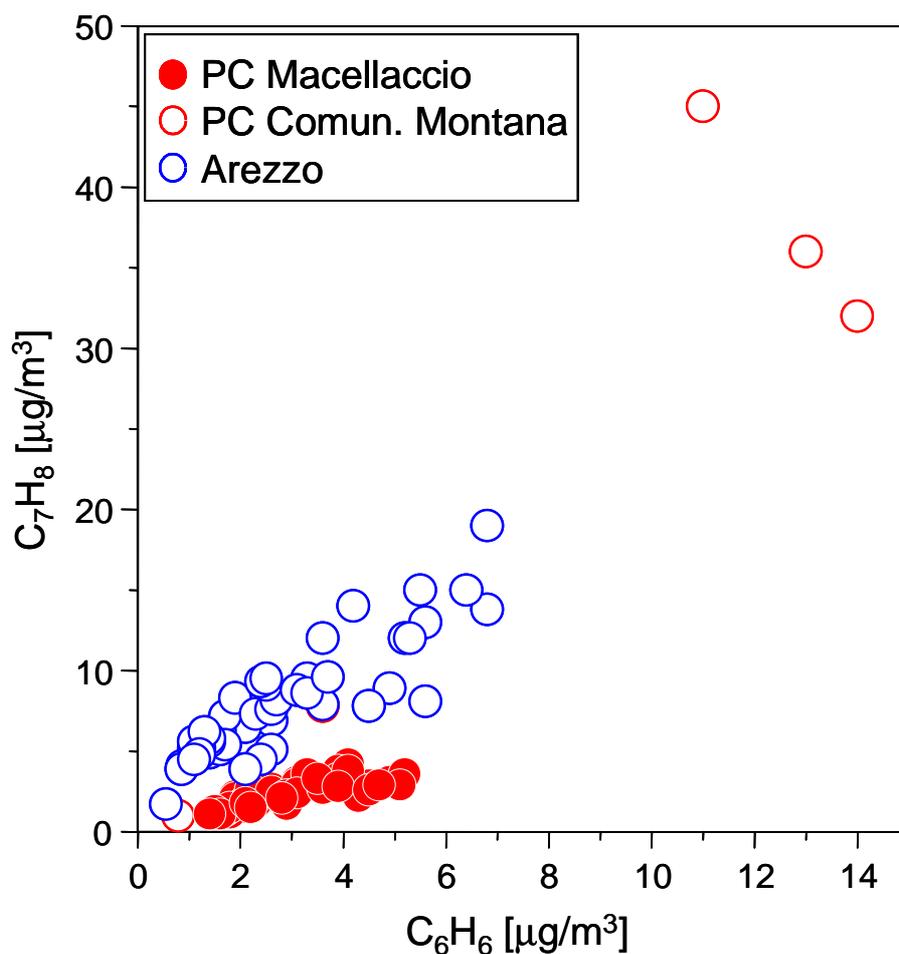


Figura 4.2 – Diagramma binario benzene versus toluene dei campioni prelevati a Piancastagnaio e Arezzo.

Questi ultimi risultano di particolare interesse in quanto la loro genesi è legata ai composti aromatici *sensu stricto* che rappresentano una componente rilevante della frazione organica contenuta sia nelle emissioni naturali che in quelle antropiche. I tiofeni sono composti che possano essere prodotti in ambiente idrotermale che comunemente caratterizzato da condizioni riducenti, fugacità di zolfo (fS) relativamente elevata e temperature  $<350^{\circ}\text{C}$ , come dimostrato dalla loro costante presenza in numerose emissioni gassose a livello mondiale (Tassi et al., 2010; Capecchiacci, 2012). Nei fluidi idrotermali, il meccanismo genetico che porta alla formazione di tiofene è l'aggiunta di  $\text{H}_2\text{S}$  ai dieni in presenza di  $\text{H}^+$  e catalizzatori metallici (Fig. 4.3).

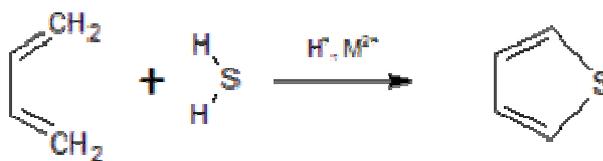


Figura 4.3 - Sintesi del  $C_4H_4S$  dal butadiene

Il furano, come altri composti O-sostituiti ad esso affini, viene tipicamente prodotto in ambienti ossidanti, in cui le condizioni termodinamiche favoriscono la distruzione dei tiofeni e dei composti aromatici, come suggerito dalla letteratura scientifica (e.g. Tassi et al., 2010; Capecchiacci, 2012). Il meccanismo principale di formazione di  $C_4H_4O$  è riconducibile alla sintesi di Paal-Knorr (Fig. 4.4) particolarmente efficiente in condizioni particolarmente ossidanti, acide e di alta temperatura, come ad esempio quelle che vengono a determinarsi in ambiente vulcanico attivo grazie all'abbondanza di specie gassose acide come HF, HCl ed  $SO_2$  (Tassi et al., 2010).

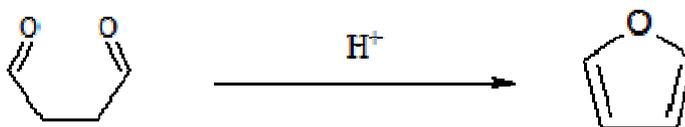


Figura 4.4: Sintesi Paal-Knorr del  $C_4H_4O$ .

Sulla base dei dati dei composti organici ottenuti nel presente lavoro e relativi al fluido pre- e post-AMIS della centrale PC5 (Tabella 14, Appendice) e quelli raccolti a Piancastagnaio Macellaccio e Arezzo, emergono evidenze importanti:

La presenza di tiofeni e dei suoi metilati è stata rilevata in concentrazioni relativamente elevate nel fluido geotermico (pre-AMIS) della centrale PC5, e caratterizza anche le emissioni post-AMIS e l'aria di Piancastagnaio, ove la sua presenza è stata costantemente riconosciuta. Al contrario, nei campioni prelevati nell'area urbana fondo di Arezzo il tiofene è risultato praticamente assente.

Il furano, così come altri composti O-sostituiti ad esso affini, non è presente nel fluido geotermico pre-AMIS, mentre è stato rilevato sia nel post-AMIS che nei campioni di aria di Piancastagnaio. Come per il tiofene, nell'aria di Arezzo non è stata riscontrata la presenza di furano.

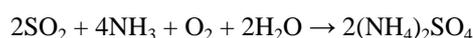
Alla luce di quanto osservato si può affermare che:

- ❖ in primo luogo risulta evidente l'efficienza dell'abbattimento effettuato dal sistema AMIS sulla maggior parte dei principali COV (e.g. alcani, aromatici, S-sostituiti e ciclici), con una considerevole riduzione delle concentrazioni di almeno un ordine di grandezza;
- ❖ la presenza di tiofeni nell'aria di Piancastagnaio sembra attribuibile alle emissioni provenienti dalle centrali geotermiche;
- ❖ i processi ossidativi che caratterizzano il processo AMIS, sono con ogni probabilità responsabili della produzione di COV O-sostituiti, in particolare di furano, non presente nel fluido geotermico, ma che si rileva nei campioni di aria di Piancastagnaio. Questo implica che il furano possa essere considerato un ottimo indicatore per riconoscere la presenza in aria di una sorgente riconducibile almeno alla centrale geotermoelettrica PC5, in quanto tale composto è generato esclusivamente dai processi che avvengono nell'impianto di trattamento del fluido e non da quelli che caratterizzano il fluido geotermico originale e le emissioni naturali. Come espresso per il rapporto diagnostico Zn/Cu, al fine di etichettare il furano come elemento diagnostico delle emissioni geotermoelettriche, è necessario estendere lo studio ad altri impianti dove la risorsa geotermica è convertita in energia elettrica.

### 4.3 Il segnale mineralogico rilevato nel PM10

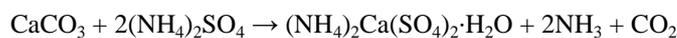
La presenza di carbonio elementare, nella forma di *soot*, nel PM10 di Piancastagnaio non deve essere considerata anomala. Nonostante che il sito di campionamento sia stato collocato alla periferia del centro abitato ed in prossimità delle centrali geotermoelettriche ENEL, la presenza di *carbon-soot* nei filtri è giustificata da due fattori. Innanzitutto il basso peso specifico del *soot*, associato alla forma prevalentemente spugnosa o dendritica delle particelle, permette lunghi tempi di residenza in atmosfera ed una propagazione per lunghe distanze. Secondariamente le particelle di carbonio elementare, in genere amorfe o a basso grado di cristallinità, possiedono un comportamento idrofobo, accentuato dall'associazione e adsorbimento superficiale di idrocarburi policiclici aromatici, e questo ne permette la residenza in atmosfera anche in presenza di precipitazioni atmosferiche. Non è raro, infatti, individuare particelle di natura carboniosa il cui spettro presenta anche le bande vibrazionali Raman caratteristiche del gesso o di altri solfati, segno questo di aggregazione di più particelle submicrometriche. I dati ricavati dalle analisi SEM mostrano la presenza diffusa di particelle costituite da elementi quali Na e S, spesso associati a piccole quantità di K, Cl, P, ma come noto per le particelle di PM10 di natura carboniosa (Adachi & Busek 2008, Catelani et al., 2014) e non solo, esse possono aggregarsi a nanoparticelle di altra natura e composizione. Per questo la presenza di più elementi in bassa concentrazione in una singola particella non deve far presupporre la presenza di un'unica fase mineralogica di composizione complessa, difficilmente identificabile, bensì la presenza di nanoparticelle aggregate su una fase cristallina originaria che costituisce il nucleo della stessa particella.

Il PM10 raccolto a Piancastagnaio è caratterizzato da particelle di piccole dimensioni, prevalentemente con superfici inferiori ai  $5 \mu\text{m}^2$ . Il gruppo che costituisce la maggioranza delle particelle, per oltre il 50%, è quello dei solfati, di cui la specie mineralogica più abbondante è la mascagnite, seguita da matteuccite-like, gesso, mirabilite-like e letovicite. Per quanto riguarda il gesso esso è senza dubbio riconducibile ad una sorgente crostale, tanto più se presente in un'area dove alcune formazioni rocciose sono costituite da questo minerale. Esso può inoltre essere veicolato in atmosfera proprio dall'attività dei fluidi geotermici che sono stati in contatto con rocce in cui esso è presente. Cristalli di gesso con dimensioni dell'ordine del micrometro possono verosimilmente avere questa origine invece che essere di natura secondaria. I solfati che a Piancastagnaio si rilevano in concentrazioni sino ad un massimo del 2% sono relativamente poco diffusi in natura ad eccezione della barite e della epsomite. Per le altre quattro specie di solfati maggiormente abbondanti l'origine è ragionevolmente diversa: mascagnite, come letovicite e matteuccite, non sono diffuse in natura ad eccezione di aree particolari quali quelle circostanti alcuni tipi di vulcani (Carobbi & Cipriani 1952, Lynch 2013) o geyser (Ciesielczuk et al., 2013). Va detto che letovicite  $[(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2]$ , insieme a matteuccite  $(\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ , mercallite  $(\text{KHSO}_4)$ , misenite  $[\text{K}_8(\text{HSO}_4)_6\text{SO}_4]$  e cossaita  $[(\text{Mg}_{0.5, \square})\text{Al}_6(\text{SO}_4)_6(\text{HSO}_4)\text{F}_6 \cdot 36\text{H}_2\text{O}]$ , sono le uniche specie minerali che contengono l'anione idrogenosolfato. Solfati come koktaite, boussingaultite, gesso e mascagnite sono stati individuati nel PM10 di alcune aree urbane del pianeta e sono riconosciuti come prodotti di attività antropiche (Mori et al., 1998; Buseck and Posfai, 1999; Breed et al., 2002; Sharma et al., 2003; Li et al., 2008; Dongarra et al., 2010; Gianini et al., 2012). Va detto che la mascagnite è considerata essere il prodotto della reazione in atmosfera delle specie in forma gassosa:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , secondo la seguente reazione:

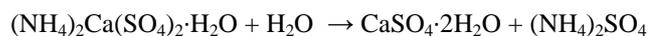


ma non sono stati osservati elevati valori di concentrazione per questa specie.

La formazione di koktaite e boussingaultite è invece attribuita alla reazione chimica di preesistenti particelle di carbonato (calcite, dolomite o ankerite), di origine crostale o da emissioni, oppure particelle di CaO originate da combustione, con la mascagnite secondo le seguenti reazioni (Mori et al., 1998; Song et al., 2014):



Tuttavia, la koktaite, non essendo molto stabile, si modifica progressivamente in gesso o anidrite, durante la residenza, il trasporto e la dispersione in aria delle particelle, secondo la reazione:



Se la situazione osservata a Piancastagnaio viene paragonata a quelle descritte relativamente ad altri contesti, il dato che emerge è il diverso rapporto tra le specie mineralogiche rilevate, particolarmente tra quelle appartenenti ai solfati. Ad esempio, sulla base delle indagini bibliografiche condotte all'interno del presente studio, non è stata riportata una concentrazione di mascagnite così alta (21.7%) come quella rinvenuta a

Poancastagnaio. I risultati di Song et al. (2014) descrivono elevate concentrazioni di solfati per due delle città maggiormente inquinate della Cina ma, come riportato in Fig. 4.5, la mascagnite è una delle fasi con abbondanze nettamente inferiori rispetto agli altri solfati riconosciuti. Koktaite e boussingaultite sono invece le specie più abbondanti. Le concentrazioni del PM10 nelle città di Pingdingshan e Zhengzhou nel periodo di studio hanno raggiunto valori incredibilmente alti. A Pingdingshan, queste hanno oscillato tra 297.3 e 1066.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , con una media di  $639.7 \pm 237.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . In queste due città il rapporto tra koktaite e boussingaultite risulta pari a 1.08 e 0.93 ed a Piancastagnaio a circa 1, ma le abbondanze relative delle due fasi e della mascagnite mostrano valori completamente diversi (Fig. 4.5). Fasi mineralogiche come matteuccite-like o mirabilite-like non hanno trovato riscontro nella letteratura scientifica per quanto riguarda la loro possibile presenza in aree antropizzate.

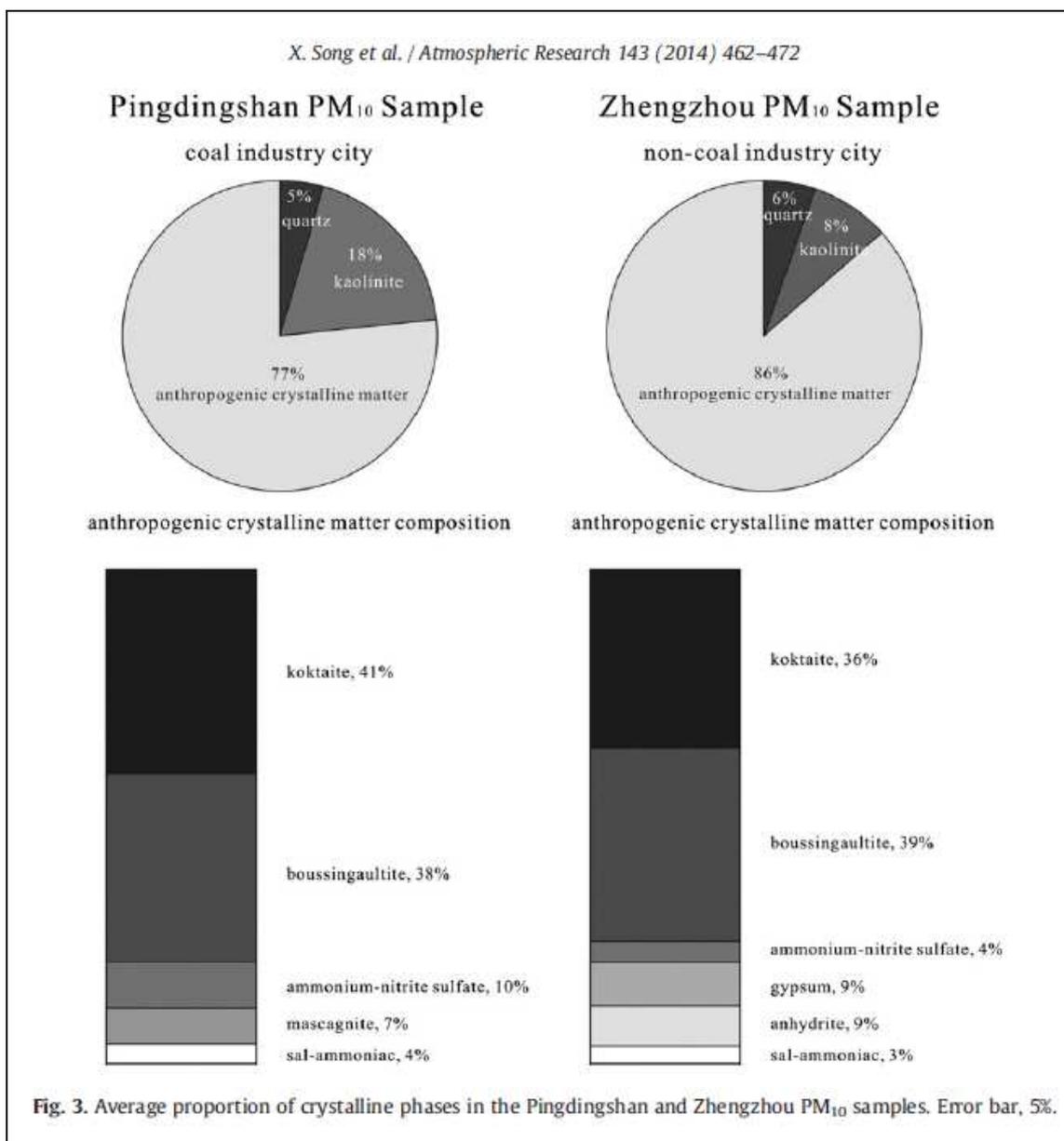


Figura 4.5 - Quantità medie delle specie cristalline rilevate nel PM10 delle città di Zhengzhou and Pingdingshan (Song et al. 2014).

Facendo riferimento alla speciazione del particolato atmosferico in alcune città italiane, si può osservare come a Roma, in cui è stata applicata la stessa metodologia impiegata per questo studio, i solfati globalmente non superino il 30% come numero di particelle, e siano prevalentemente associati a particelle carboniose, mentre solo l'11% delle particelle sono riconducibili a solfati a sé stanti, come riportato in Fig. 4.6 (Catelani et al., 2014). Quello che inoltre emerge dalle analisi effettuate su alcuni campioni di PM10 di Arezzo, effettuate in questo

studio, è che anche in quel contesto urbano i solfati costituiscono solo una piccola parte (12%) del particolato e che sono quasi esclusivamente rappresentati da gesso. Particelle di mascagnite sono presenti solo in numero esiguo. Facendo un altro esempio, riguardante uno studio effettuato nella città di Prato (Pratesi et al., 2007), anche se non è stata utilizzata la spettroscopia micro-Raman, è stato osservato che i solfati risultano essere presenti per circa il 5% del totale, sia nel PM10-2.5 che nel PM2.5, e che il gruppo di minerali più abbondanti è invece quello dei silicati (Fig. 4.7). Per quanto riguarda ancora le particelle carboniose (*soot*) del PM10 di Piancastagnaio esse sono rappresentate, in numero, dal 21.8% del totale analizzato, mentre nelle città italiane menzionate la loro abbondanza relativa è molto maggiore.

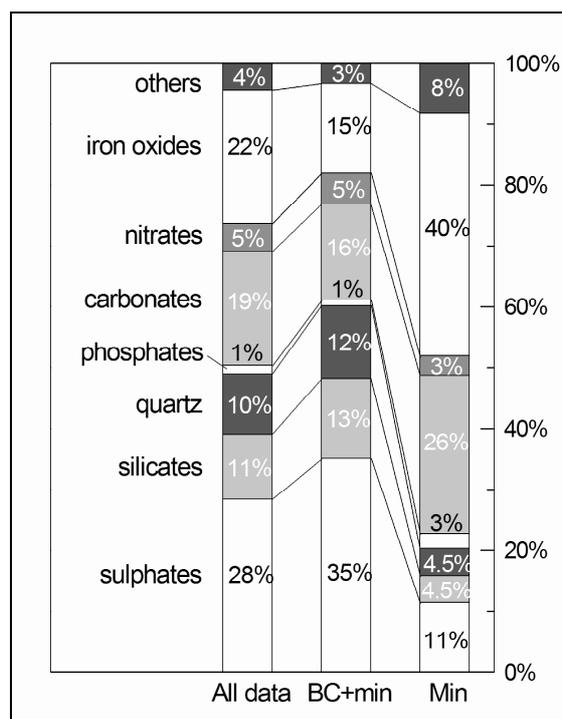


Figura 4.6 - Percentuali di particelle appartenenti alle fasi rilevate nella città di Roma (Catelani et al. 2014). All data = dati cumulativi; BC+min = black carbon + minerali; Min = particelle di minerali.

In base ai risultati ottenuti con le tecniche analitiche impiegate è possibile sostenere che il PM10 raccolto a Piancastagnaio presenta delle caratteristiche decisamente peculiari. In un'area dove l'emissione geotermica è una sorgente di particolato importante, è stata rilevata la presenza di un'elevata concentrazione di particelle di mascagnite, associate alla inconsueta presenza di letovicite, matteuccite-like e mirabilite-like. Si rileva inoltre una notevole presenza di specie minerali appartenenti al gruppo dei solfati che complessivamente costituiscono oltre la metà (~56%) del particolato. Infine, le dimensioni delle particelle dei solfati presenti in maggiore concentrazione sono generalmente inferiori ai 4-5  $\mu\text{m}$ , lasciando presupporre una formazione prevalentemente secondaria di tale materiale.

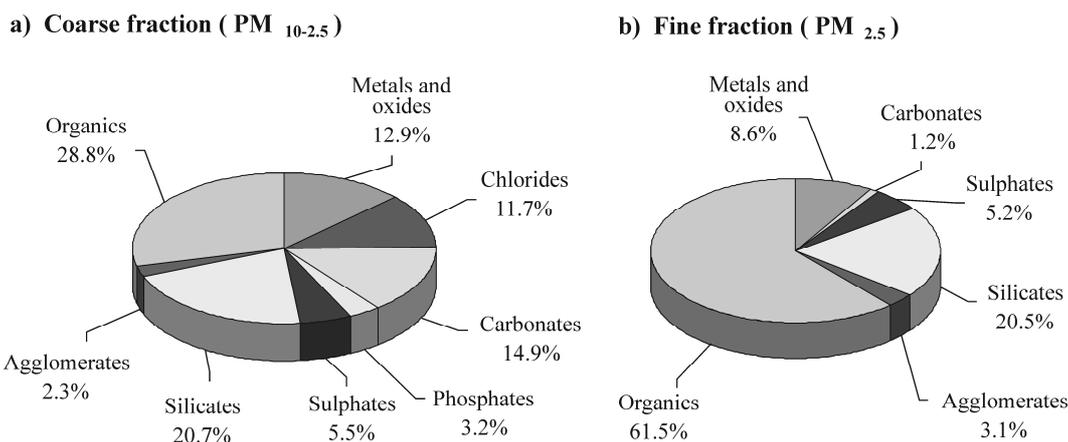


Figura 4.7 - Percentuali di particelle appartenenti alle fasi rilevate nella città di Prato, nelle frazioni PM<sub>10-2.5</sub> e PM<sub>2.5</sub>, tramite la tecnica di microanalisi SEM-EDS (Pratesi et al. 2007).

La tendenza a mostrare un certo grado di complementarità tra le coppie (solfato/bisolfato) di mascagnite/letovicite e mirabilite-like/matteuccite-like, come si nota nelle Figg. 3.31 e 3.32, può verosimilmente essere in relazione all'uso della soda caustica nel trattamento dei fluidi geotermici tramite AMIS. Non è da escludere che il Na liberato durante il processo possa facilmente entrare nel reticolo cristallino del solfato, in sostituzione dello ione ammonio, in fase di formazione secondaria del particolato.

Le molteplici variabili che localmente entrano a far parte del trasporto del particolato originato dalla centrale PC5 non permettono di rappresentare chiaramente in grafici la correlazione tra natura dei solfati rilevati e presenza degli impianti geotermoelettrici. Si può tuttavia ritenere ragionevole che le coppie di solfati mascagnite/letovicite e mirabilite-like/matteuccite-like, e la loro relazione, inseriti in un contesto di osservazioni come quelle sopra riportate, siano dei buoni marker mineralogici delle emissioni di natura geotermica. Si deve anche osservare che una presenza significativa di queste specie non si rileva né a medie distanze, come nel caso della località di Gallina, né a distanze maggiori, come nel caso di Arezzo. Si può ragionevolmente sostenere pertanto che l'apporto delle emissioni geotermiche in altre aree della regione Toscana costituisca un contributo trascurabile al particolato atmosferico rilevato, e che in quelle aree il contributo antropico locale sia di qualche ordine di grandezza superiore alla componente attribuita alle centrali geotermoelettriche. Tuttavia, come indicato relativamente ai marker di natura inorganica (Zn/Cu) ed organica (benzene e toluene e tiofeni e furani), è necessario intraprendere delle indagini di maggior dettaglio in altre aree in prossimità di aree geotermoelettriche prima di esprimere con certezza le risultanze derivanti dalle indagini effettuate nel presente studio.

#### 4.4 Considerazioni conclusive

Le ricerche di tipo geochimico (inorganico ed organico), isotopico e mineralogico condotte durante il progetto PATOS – linea di ricerca n. 7, hanno preso in esame un largo spettro di parametri con lo scopo di riconoscere dei marker nella fase solida (particolato atmosferico) e gassosa (aria) di possibile derivazione dalle emissioni associate alle centrali geotermoelettriche toscane. I risultati ottenuti durante questo anno di ricerca hanno permesso di evidenziare come il contributo al particolato atmosferico secondario da parte delle centrali geotermoelettriche, ancorché limitato alla centrale PC5 (località "I Paicci") di Piancastagnaio, abbia degli indicatori specifici e significativamente diversi rispetto a sorgenti antropiche e crostali:

- ❖ elevati rapporti Zn/Cu, Cs/Ba e Cs/Mn rispetto ai valori crostali e antropici (Fig. 3.9, Fig. 4.1);
- ❖ rapporti Cs/Sb e Cs/Mo che sono correlati con Zn/Cu e significativamente distinti dai valori antropici e crostali (Fig. 3.9);
- ❖ presenza elevata di particelle di mascagnite [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] associate alla inconsueta presenza di letovicite [(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], mirabilite-like [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O] e matteuccite-like [NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O];
- ❖ elevata percentuale di specie minerali appartenenti al gruppo dei solfati che complessivamente costituiscono oltre la metà (ca. 56%) del particolato e che hanno dimensioni medie inferiori ai 4-5 μm, indicando una loro formazione secondaria.

I COV presenti in aria mostrano parimenti delle caratteristiche tipiche di sistemi idrotermali o legati al processo AMIS, e specificamente:

- ❖ rapporti benzene/toluene caratteristici e più elevati rispetto a quelli antropici (Fig. 4.2);
- ❖ presenza di tiofeni caratteristici dei sistemi idrotermali (Tabelle 6-14, Appendice);
- ❖ presenza di furani formati probabilmente durante il processo AMIS (Tabelle 6-14, Appendice).

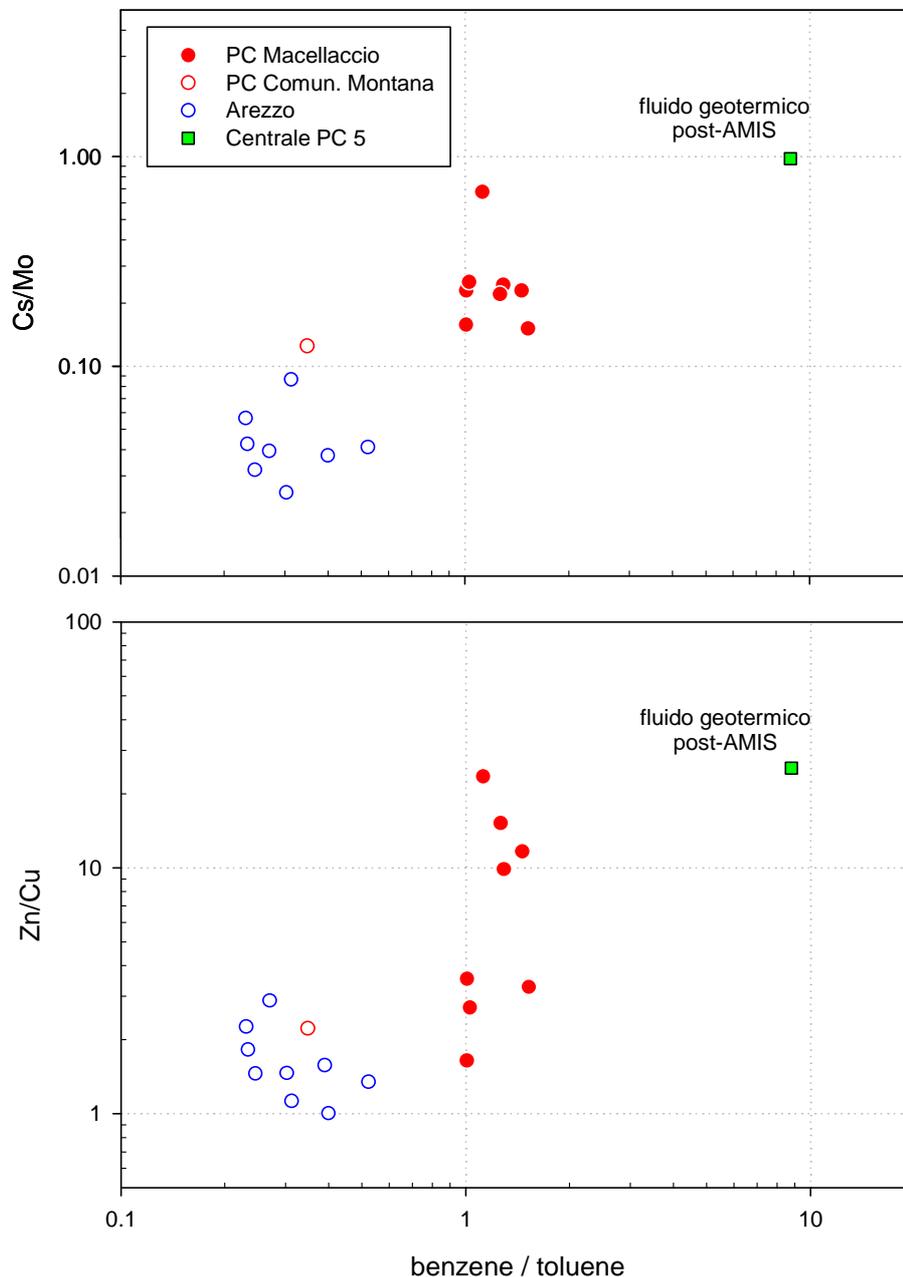


Fig. 4.8 Diagrammi binari relativi ai rapporti Zn/Cu e Cs/Mo versus benzene/toluene dei campioni prelevati a Piancastagnaio e Arezzo.

Nei grafici di Fig. 4.8 sono stati messi in correlazione i parametri geochimici della frazione inorganica del particolato atmosferico con quelli dei Composti Organici Volatili. Sebbene i valori relativi ai campioni di Arezzo siano chiaramente distinguibili da quelli di Piancastagnaio Macellaccio e da quelli del fluido geotermico post-AMIS, la correlazione tra i parametri considerati appare poco significativa. Questo, d'altra parte, è verosimilmente dovuto alle differenti proprietà chimiche e tempi di residenza in atmosfera degli elementi metallici rispetto ai

componenti organici. Rimane comunque il fatto che il campione di Piancastagnaio prelevato presso la Comunità Montana, posto nella zona urbana a poco meno di 1 km dalla centrale geotermica, cade nel campo dei campioni di Arezzo (stazione urbana fondo) e non risente affatto del contributo geotermico sia per quanto riguarda il rapporto Zn/Cu e Cs/Mo che per il rapporto benzene/toluene. Le caratteristiche chimiche (elementi metallici e COV) del campione prelevato presso la Comunità Montana sembrano quindi indicare che il contributo al PM10 secondario da parte delle centrali geotermoelettriche sia, anche in zone prospicienti le stesse, del tutto subordinato rispetto alle sorgenti antropiche.

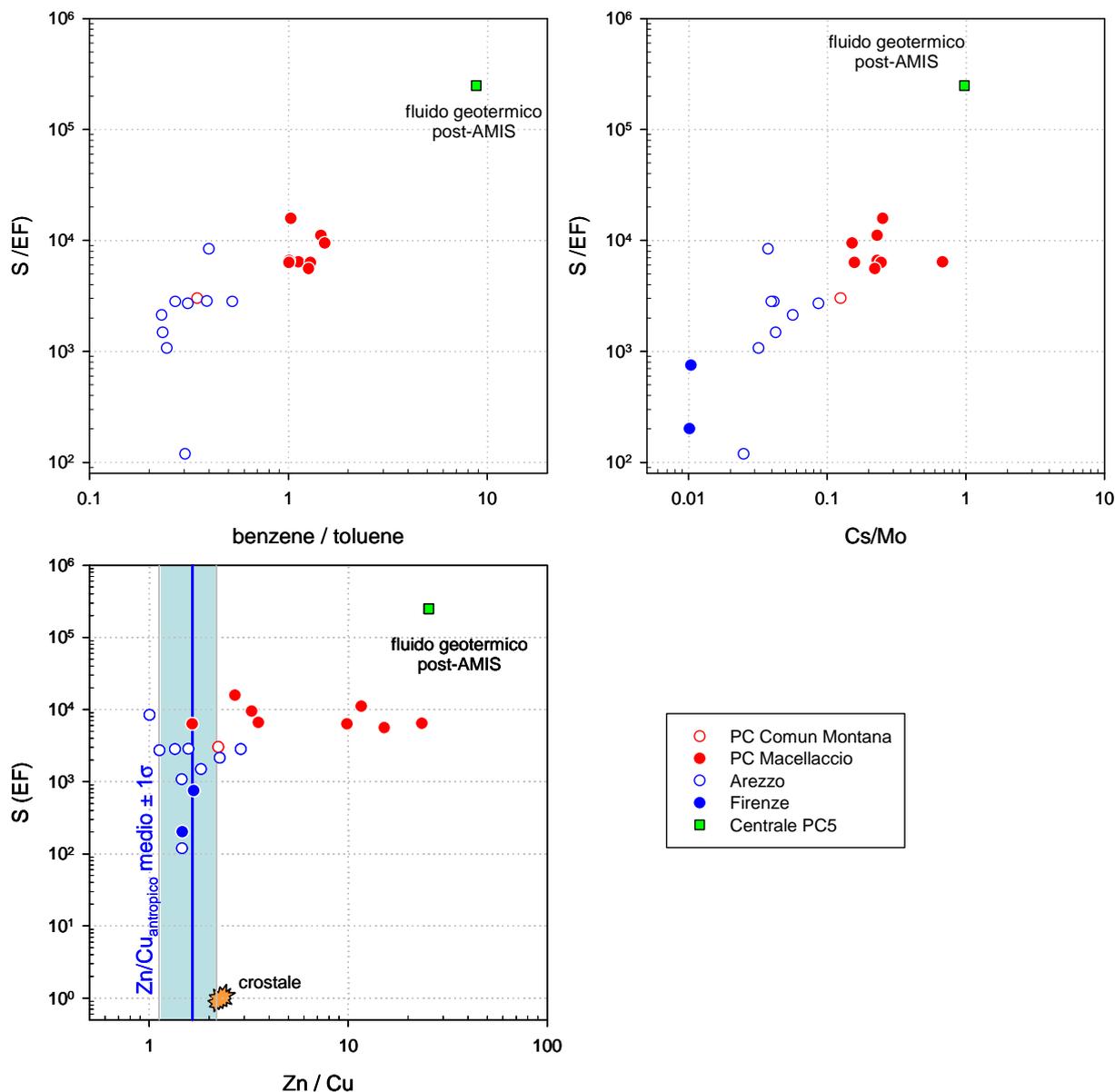


Figura 4.9 - Fattore di arricchimento di Zolfo *versus* il rapporto benzene/toluene, Cs/Mo e Zn/Cu nei campioni di PM10 di Piancastagnaio, Arezzo e Firenze, nonché nel fluido geotermico della centrale PC5.

Per quanto riguarda infine il potenziale contributo delle emissioni delle centrali geotermoelettriche alla componente secondaria inorganica del particolato atmosferico a scala regionale, e più specificamente ai solfati, abbiamo riportato in Fig. 4.9, il fattore di arricchimento di Zolfo rispetto al rapporto Zn/Cu, Cs/Mo e benzene/toluene dei campioni analizzati. I diagrammi di Fig. 4.9 evidenziano chiaramente come il fattore di arricchimento in Zolfo nei campioni di PM10 di Arezzo, Firenze (solo Zn/Cu e Cs/Mo) e Piancastagnaio

Comunità Montana non sia correlato con i rapporti Zn/Cu, Cs/Mo e benzene/toluene. I campioni di PM10 di Piancastagnaio Macellaccio mostrano fattori di arricchimento in Zolfo praticamente costanti ( $\sim 10^4$ , corrispondente a  $\sim 1000 \text{ ng/m}^3$ ), andando a disporsi in corrispondenza dei valori più elevati di Zn/Cu, Cs/Mo e benzene/toluene. La variazione più evidente è mostrata dal rapporto Zn/Cu che, in condizioni meteo favorevoli (venti di Grecale, Fig. 3.8), ha registrato un contributo significativo al particolato atmosferico dalle emissioni della centrale geotermoelettrica PC5.

A corollario dei risultati ottenuti è possibile affermare che il contributo delle emissioni della centrale geotermoelettrica PC5 alla componente secondaria dei solfati del particolato atmosferico è da ritenersi significativo solamente a livello locale e in condizioni meteo favorevoli. A scala regionale gli effetti delle emissioni in atmosfera dagli impianti geotermici sembrano influire in modo estremamente subordinato.

Tuttavia, le indagini condotte nell'arco di un solo anno non possono considerarsi risolutive ed un approccio simile a quello utilizzato nel presente studio dovrebbe essere esteso anche alle altre centrali dell'Amiata e a quelle di Larderello. Sarebbe inoltre necessario e auspicabile contemplare nelle indagini anche le altre potenziali sorgenti antropiche (e.g. siti industriali, raffinerie, centrali termoelettriche e traffico veicolare) e naturali, abbondantemente presenti nella Regione Toscana e che non sono state studiate in questo progetto.

Lo scopo di queste ulteriori ricerche avrebbe un duplice obiettivo. In primo luogo, permetterebbe di ampliare le ricerche e verificare quindi se i marker individuati a Piancastagnaio siano applicabili anche alle altre aree geotermiche amiatine e di Larderello. In secondo luogo, si avrebbe la possibilità di identificare marker diagnostici anche delle altre potenziali sorgenti di emissione di particolato in atmosfera, sia antropiche che naturali, e fornire quindi parametri per la modellizzazione numerica.

Questa ricerca ha comunque evidenziato che le problematiche legate allo studio del particolato atmosferico vanno necessariamente affrontate con studi multidisciplinari riguardanti sia le caratteristiche geochimiche che geochimico isotopiche, mineralogiche e dei composti organici volatili per riuscire ad ottenere un quadro esaustivo del contributo delle sorgenti crostali e antropiche al particolato atmosferico.

## BIBLIOGRAFIA

- Abouchami, W., Nätthe, K., Kumar, A., Galer, S.J.G., Jochum, K.P., Williams, E., Horbe, A.M.C., Rosa, J.W.C., Balsam, W., Adams, D., Mezger, K. & Andreae, M.O. (2013). *Geochemical and isotopic characterization of the Bodélé Depression dust source and implications for transatlantic dust transport to the Amazon Basin*. Earth and Planetary Science Letters, 380, 112-123.
- Adachi, K., & Buseck, P.R., (2008). *Internally mixed soot, sulfates, and organic matter in aerosol particles from Mexico City*. Atmos. Chem. Phys. 8, 6469–6481.
- Aldabe, J., Elustondo, D., Santamaría, C., Lasheras, E., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X. & Santamaría, J.M. (2011). *Chemical characterisation and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain)*. Atmospheric Research, 102, 191–205.
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., ... & Hopke, P. K., (2009). *Quantifying road dust resuspension in urban environment by multilinear engine: a comparison with PMF2*. Atmospheric Environment, 43(17), 2770-2780.
- Amato, F., Viana, M., Richard, A., Furger, M., Prévot, A. S. H., Nava, S., Lucarelli, F., Bukowiecki, N., Alastuey, A., Reche, C., Moreno, T., Pandolfi, M., Pey, J. & Querol, X. (2011). *Size and time-resolved roadside enrichment of atmospheric particulate pollutants*. Atmos. Chem. Phys., 11, 2917–2931.
- Arthur, C.L., & Pawliszyn, J., (1990) *Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers*. Anal. Chem., 62, 2145-2148.
- Avino, P., Capannesi, G. & Rosada, A. (2014). *Source identification of inorganic airborne particle fraction (PM<sub>10</sub>) at ultratrace levels by means of INAA short irradiation*. Environ Sci Pollut Res, 21, 4527–4538.
- Balcılar, I., Zararsız, A., Kalaycı, Y., Doğan, G. & Tuncel, G. (2014). *Chemical composition of Eastern Black Sea aerosol- Preliminary results*. Science of the Total Environment, 488, 422-442.
- Begum, B. A., Kim, E., Biswas, S. K., & Hopke, P. K., (2004). *Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and semi-urban areas in Bangladesh*. Atmospheric Environment, 38(19), 3025-3038.
- Boher, M., Abouchami, W., Michard, A., Albarede, F. & Arndt, N. T. (1992). *Crustal growth in West Africa at 2.1 Ga*. Journal of Geophysical Research, B97, 345-369.
- Bollhofer, A. & Rosman, K. J. R. (2001). *Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65, 1727-1740.
- Breed, C.A., Arocena, J.M., & Sutherland, D. (2002). *Possible sources of PM<sub>10</sub> in Prince George (Canada) as revealed by morphology and in situ chemical composition of particulate*. Atmospheric Environment 36, 1721–1731.
- Buseck, P.R., & Posfai, M. (1999). *Airborne minerals and related aerosol particles: effects on climate and the environment*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 96, 3372–3379.
- Cadle, S. H., Mulawa, P. A., Hunsanger, E. C., Nelson, K., Ragazzi, R. A., Barrett, R., ... & Snow, R., (1999). *Composition of light-duty motor vehicle exhaust particulate matter in the Denver, Colorado area*. Environmental Science & Technology, 33(14), 2328-2339.
- Capecchiacci, F., (2006). *Determinazione di metalli pesanti in condensati fumarolici e stima dei flussi relativi: l'esempio del cratere "La Fossa", Vulcano*. Università di Firenze, Tesi di Laurea, pp 137.
- Capecchiacci, F., (2012). *Geochimica dei fluidi vulcanici e idrotermali: Origine delle componenti organiche e loro impatto ambientale*. Tesi di Dottorato in Scienze della Terra XXIII CICLO, Università degli Studi di Firenze, 31/1/2012. 203 pp.
- Carobbi, G., & Cipriani, C., (1952). *Ralstonite e bisolfato sodico (matteuccite) fra i prodotti delle fumarole vesuviane*. Rendiconti Accademia nazionale dei Lincei, s. VIII, 12, 23-29.
- Casuccio G.S., Lersch T.L., & Schlaegle S.F., (2002). *Characterization of ambient carbonaceous particles using Electron Microscopy Techniques*. Fuel Chemistry Division Preprints 47(2), 624-62.
- Catelani, T., Pratesi, G., & Zoppi M., (2014). *Raman Characterization of Ambient Airborne Soot and Associated Mineral Phases*. Aerosol Science and Technology 48(1), 13-21.
- Ciesielczuk, J., Žaba, J., Bzowska, G., Gaidzik, K., & Głogowska, M., (2013). *Sulphate efflorescences at the geyser near Pinchollo, southern Peru*. Journal of South American Earth Sciences 42, 186–193.
- Cortecci, G., & Lupi, L., (1994). *Carbon, oxygen and Strontium isotope geochemistry of carbonates rocks from the Tuscan Nappe, Italy*. Mineralogica et Petrographica Acta, 37, 63-80.
- Davoli, E., Gangai, M.L., Morselli, L., & Tonelli, D., (2003). *Characterization of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS*. Chemosphere, 51, 357-368.
- Dinelli, E., Testa, G., Cortecci, G., & Barbieri, M., (1999). *Stratigraphic and petrographic constraints to trace element and isotope geochemistry of Messinian sulfates of Tuscany*. Mem. Soc. Geol. Ital, 54, 61-74.
- Dongarrà, G., Manno, E., Varrica, D., Lombardo, M. & Vultaggio, M. (2010). *Study on ambient concentrations of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and gaseous pollutants. Trace elements and chemical speciation of atmospheric particulates*. Atmospheric Environment, 44, 5244-5257.
- Dongarra, G., Manno, E., Varrica, D., Lombardo, M., & Vultaggio, M., (2010). *Study on ambient concentrations of PM<sub>10</sub>, PM<sub>10-2.5</sub>, PM<sub>2.5</sub> and gaseous pollutants. Trace elements and chemical speciation of atmospheric particulates*. Atmospheric Environment 44, 5244–5257.
- Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Huang, W.W. & Martin, J.M. (1984). *Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde estuary, France*. Nature, 308, 409-414.
- Erel, Y., Veron, A. & Halicz, L. (1997). *Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61, 4495-4505.
- Gianini, M.F.D., Gehrig, R., Fischer, A., Ulrich, A., Wichser, A., & Hueglin, C., (2012). *Chemical composition of PM<sub>10</sub> in Switzerland: an analysis for 2008/2009 and changes since 1998/1999*. Atmospheric Environment 54, 97–106.

- Gianini, M.F.D., Gehrig, R., Fischer, A., Ulrich, A., Wichser, A. & Hueglin, C. (2012). *Chemical composition of PM10 in Switzerland: An analysis for 2008/2009 and changes since 1998/1999*. Atmospheric Environment, 54, 97-106.
- Grousset, F.E. & Biscaye, P.E. (2005). *Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes*. Chemical Geology, 222, 149– 167.
- Grousset, F.E., Parra, M., Boryà, A., Martinez, P., Bertrand, P., Shimmiel, G. & Ellam, R.M. (1998). *Saharan wind regimes traced by the Sr-Nd isotopic composition of subtropical atlantic sediments: last glacial maximum vs today*. Quaternary Science Reviews, 17, 395-409.
- Haack, U. K., Gutsche, F. H., Plessow, K. & Heinrichs, H. (2002). *On the isotopic composition of Pb in cloudwaters in central Germany. A source discrimination study*. Water, Air, Soil Pollut., 139, 261-288.
- Hopper, J.F., Ross, H.B., Sturges, W.T. & Barrie, L.A. (1991). *Regional source discrimination of atmospheric aerosols Europe using the isotopic composition of lead*. Tellus 43, 45-60.
- Ivošević, T., Mandić, L., Orlic, I., Stelcer, E. & Cohen, D.D. (2014). *Comparison between XRF and IBA techniques in analysis of fine aerosols collected in Rijeka, Croatia*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 337, 83–89.
- Johansson, C., Norman, M. & Burman, L. (2009). *Road traffic emission factors for heavy metals*. Atmospheric Environment, 43, 4681–4688.
- John Sternbeck, J., Sjodin, A., & Andréasson, K. (2002). *Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension- results from two tunnel studies*. Atmospheric Environment, 36, 4735–4744.
- Katritzky, A.R., Balasubramanian, M., Siskin, M., 1990: *Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 2. Monosubstituted benzenes: Benzyl alcohol, benzaldehyde, and benzoic acid*. Energy Fuels 4, 499-505.
- Kumar, A., Abouchami, W., Galer, S.J.G., Garrison, V.H., Williams, E. & Andreae, M.O. (2014). *A radiogenic isotope tracer study of transatlantic dust transport from Africa to the Caribbean*. Atmospheric Environment, 82, 130-143.
- Li, W., Shao, L., Shi, Z., Li, J., & Yang, S., (2008). *Physical and chemical characteristics of individual mineral particles in an urban fog episode*. Environmental Science 29, 253–258 (In Chinese with English abstract).
- Liccioli Caterina, 2010: *I Composti Organici Volatili (COV) in atmosfera e loro origine in zone ad elevata antropizzazione*. Tesi di Laurea Specialistica, Università degli studi di Firenze.
- Lynch, D.K., Hudnut, K.W., & Adams, P.M., (2013). *Development and growth of recently-exposed fumarole fields near Mullet Island, Imperial County, California*. Geomorphology 193, 27–44.
- Mangani, G., Berlani, A., Capaccioni, B., Tassi, F., & Maione, M., (2004). *Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of hydrocarbons and other neutral organic compounds in volcanic gases using SPME for sample preparation*. Chromatographia, 58, 1-5.
- Mangani, G., Berloni, A., & Maione, M., (2003). *“Cold” solid-phase microextraction method for the determination of volatile halocarbons present in the atmosphere at ultra-trace levels*. J. Chrom. A, 988, 167-175.
- Maring, H., Settle, D.M., Buat-Ménard, P., Dulac, F. & Patterson, C.C. (1987). *Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region*. Nature, 330, 154-156.
- Matassoni, L., Pratesi, G., Centioli, D., Cadoni, F., Lucarelli, F., Nava, S., & Malesani, P. (2011). *Saharan dust contribution to PM10, PM2.5 and PM1 in urban and suburban areas of Rome: a comparison between single-particle SEM-EDS analysis and whole-sample PIXE analysis*. Journal of Environmental Monitoring 13: 732-742.
- Matassoni, L., Pratesi, G., Centioli, D., Cadoni, F., Malsani, P., Caricchia, A.M., & Di Menno di Bucchianico, A. (2009). *Saharan dust episodes in Italy: influence on PM10 daily limit value (DLV) exceedances and the related synoptic*. Journal of Environmental Monitoring 11, 1586-1594.
- Montegrossi, G., Tassi, F., Vaselli, O., Bucciati, A., & Garofalo, K., (2001) *Sulfur Species in Volcanic Gases*. Anal. Chem., 73, 3709-3715.
- Mori, I., Nishikawa, M., & Iwasak, Y., (1998). *Chemical reaction during the coagulation of ammonium sulphate and mineral particles in the atmosphere*. Science of Total Environment 224, 87–91.
- Mugica V., Vega E., Sanchez G., Reyes E., Arriaga JL, 2001: *Volatile Organic Compounds emission from gasoline and diesel powered vehicle*. Atmósfera, 14, 29-37.
- Muránszky, G., Óvári, M., Virág, I., Csiba, P., Dobai, R. & Záráy, G. (2011). *Chemical characterization of PM10 fractions of urban aerosol*. Microchemical Journal, 98, 1–10.
- Pagani Giorgio, Abbotto Alessandro 1995: *Chimica eterociclica*. Piccin, pp556.
- Pawlig, S., Gueye, M., Klischies, R., Schwarz, S., Wemmer, K. & Siegesmund, S. (2006). *Geochemical and Sr-Nd isotopic data on the Birimian of the Kedougou-Kenieba inlier (Eastern Senegal): implications on the Palaeoproterozoic evolution of the West African Craton*. South Africa J. of Geology, 109, 411-427.
- Pey, J., Querol, X., & Alastuey, A. (2010). *Discriminating the regional and urban contributions in the North-Western Mediterranean: PM levels and composition*. Atmospheric Environment, 44, 1587-1596.
- Pratesi, G., Zoppi, M., Vaiani, T., & Calatrini, F., (2007). *A morphometric and compositional approach to the study of ambient aerosol in a medium industrial town of Italy*. Water, Air and Soil Pollution 179, 283-296.
- Reimann, C., & de Caritat, P., (2005). *Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors*. Science of the Total Environment, 337(1), 91-107.
- Robinson, B. W., & Kusakabe, M., (1975). *Quantitative preparation of sulfur dioxide, for <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S analyses, from sulfides by combustion with cuprous oxide*. Anal. Chem., 47, 1179.
- Rudnick, R. L., & Gao, S., (2003). *Composition of the continental crust*. Treatise on geochemistry, 3, 1-64.
- Scheuvs, D., Schütz, L., Kandler, K., Ebert, M. & Weinbruch, S. (2013). *Bulk composition of northern African dust and its source sediments - A compilation*. Earth-Science Reviews, 116, 170-194.
- Sharma, M., Kiran, Y.N.V.M., & Shandilya, K.K., (2003). *Investigations into formation of atmospheric sulfate under high PM10 concentration*. Atmospheric Environment 37, 2005–2013.
- Sholupov, S., Pogarev, S., Ryzhov, V., Mashyanov, N., & Stroganov, A., (2004). *Zeeman atomic absorption spectrometer RA-*

- 915p for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. *Fuel Process. Technol.* 85, 473–485.
- Sholupov, S.E., & Ganeyev, A.A., (1995). *Zeeman atomic absorption spectrometry using high frequency modulated light polarization*. *Spectrochim. Acta, Part B* 50, 1227–1236.
- Song, X., Shao, L., Zheng, Q., & Yang, S., (2014). *Mineralogical and geochemical composition of particulate matter (PM<sub>10</sub>) in coal and non-coal industrial cities of Henan Province, North China*. *Atmospheric Research* 143, 462-472.
- Tassi F., Capecchiacci, F., Giannini, L., Vougioukalakis, G.E., & Vaselli, O., (2013b). *Volatile organic compounds (VOCs) in air from Nisyros Island (Dodecanese Archipelago, Greece): Natural versus anthropogenic sources*. *Environmental Pollution* 180(2013), 111e121.
- Tassi F., Montegrossi G., Capecchiacci F., Vaselli O., 2010: *Origin and Distribution of Thiophenes and Furans in Gas Discharges from Active Volcanoes and Geothermal Systems*. *Int. J. Mol. Sci.* (11), 1434-1457.
- Tassi, F., Capecchiacci, F., & Vaselli, O., (2014). *Migration Processes of Metal Elements from Carbon Steel Cylinders to Food Gases*. *Packaging Technology and Science*, 01/2014; DOI:10.1002/pts.2069.
- Tassi, F., Capecchiacci, F., Buccianti, A., & Vaselli, O., (2012). *Sampling and analytical procedures for the determination of VOCs released into air from natural and anthropogenic sources: A comparison between SPME (Solid Phase Micro Extraction) and ST (Solid Trap) methods*. *Applied Geochemistry* 27(2012), 115–123.
- Tassi, F., Nisi, B., Cardellini, C., Capecchiacci, F., Donnini, M., Vaselli, O., Avino, R., & Chiodini, G., (2013a). *Diffuse soil emission of hydrothermal gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) at Solfatara crater (Campi Flegrei, southern Italy)*. *Applied Geochemistry* 35(2013), 142–153.
- Tecer, L.H., Tuncel, G., Karaca, F., Alagha, O., Süren, P., Zararsiz, A. & Kirmaz, R. (2012). *Metallic composition and source apportionment of fine and coarse particles using positive matrix factorization in the southern Black Sea atmosphere*. *Atmospheric Research*, 118, 153–169.
- Terzi, E., Argyropoulos, G., Bougatioti, A., Mihalopoulos, N., Nikolaou, K. & Samara, C. (2010). *Chemical composition and mass closure of ambient PM<sub>10</sub> at urban sites*. *Atmospheric Environment* 44, 2231-2239.
- Thirlwall, M. F., (1991). *Long-term reproducibility of multicollector Sr and Nd isotope ratio analysis*. *Chemical Geology*, 94(2), 85-104.
- Tommasini, S. (2007). *Historical records of atmospheric Pb pollution*. In: Rampone E., Francalanci L., Conticelli S. (eds), “International Summer School on Isotope Geology”, Verbania-Pallanza, Italy, 18-22 June 2007. *Acta Vulcanologica*, 19, 93-98.
- Tommasini, S., Davies, G.R. & Elliott, T. (2000). *Pb isotope composition of tree rings as bio-geochemical tracers of heavy metal pollution: a reconnaissance study from Firenze, Italy*. *Applied Geochemistry*, 15, 891-900.
- Vaselli, O., Higuera, P., Nisi, B., Esbri, J.M., 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(2013), 179–187.
- Vaselli, O., Tassi, F., Montegrossi, G., Capaccioni, B., & Giannini, L. (2006). *Sampling and analysis of fumarolic gases*. *Acta Vulcanol.*, 1-2, 65-76.
- Véron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegat, R. & Hamelin, B. (1999). *Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France*. *Atmospheric Environment*, 33, 3377-3388.
- Wasserburg, G. J., Jacobsen, S. B., DePaolo, D. J., McCulloch, M. T., & Wen, T. (1981). *Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(12), 2311-2323.
- Young, P., & Parker, A., (1984) *Origin and control of landfill odors*. *Chem. Ind. Lond.* 9, 329–334.

## **APPENDICE**

Tabelle delle analisi geochimiche e geochimico-isotopico

Tabelle delle analisi dei COV

Diagrammi e immagini SEM e micro-Raman

Tabella 1 - Elenco campioni prelevati durante il progetto ad Arezzo

Data	filtro policarbonato	micro-Raman	SEM	trappola per VOC	filtro teflon	PM10 µg/m3	filtri teflon cumulati
12/12/13	x	PCAR1		x	x	52	
13/12/13	x	PCAR2	PCAR2	x	x	37	AR-A1
14/12/13	x			x	x	66	
15/12/13	x			x	x	50	
16/12/13	x			x	x	55	
17/12/13	x			x	x	50	AR-A2
18/12/13	x		PCAR7	x	x	71	
13/01/14	x			x	x	45	
14/01/14	x			x	x	24	
15/01/14	x			x	x	36	
16/01/14	x			x	x	42	AR-A3
17/01/14	x	PCAR12		x	x	13	
18/01/14	x	PCAR13	PCAR13	x	x	17	
19/01/14	x	PCAR14		x	x	55	
20/01/14	x			x	x	23	
21/01/14	x			x	x	24	
22/01/14	x			x	x	27	AR-A4
23/01/14	x			x	x	22	
24/01/14	x			x	x	10	
25/01/14	x			x	x	15	
10/03/14	x			x	x	28	
11/03/14	x			x	x	28	
12/03/14	x			x	x	30	
13/03/14	x			x	x	33	
14/03/14	x			x	x	42	AR-A5
15/03/14	x			x	x	43	
16/03/14	x			x	x	37	
17/03/14	x			x	x	41	
04/06/14	x			x	x	14	
05/06/14	x			x	x	19	
06/06/14	x			x	x	25	
07/06/14	x			x	x	23	AR-A6
08/06/14	x			x	x	17	
09/06/14	x			x	x	25	
28/07/14	x			x	x	12	
29/07/14	x			x	x	8.7	
30/07/14	x			x	x	8.6	
31/07/14	x			x	x	19	AR-A7
01/08/14	x			x	x	21	
02/08/14	x			x	x	16	
03/08/14	x			x	x	16	
16/09/14	x			x	x	11	
17/09/14	x			x	x	19	
18/09/14	x			x	x	26	
19/09/14	x			x	x	34	AR-A8
20/09/14	x			x	x	37	
21/09/14	x			x	x	2.8	
22/09/14	x			x	x	15	
07/10/14	x			x	x	29	
08/10/14	x			x	x	33	
09/10/14	x			x	x	23	
10/10/14	x			x	x	22	
11/10/14	x			x	x	22	AR-A9
12/10/14	x			x	x	33	
13/10/14	x			x	x	20	
14/10/14	x			x	x	44	

Tabella 2 a - Concentrazioni [ng/mg] nei campioni di PM10 prelevati durante il progetto a Piancastagnaio

campione	PC2	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10	PC12
dal	30/09/13	29/04/14	23/06/14	28/06/14	03/07/14	04/08/14	12/08/14	06/09/14	01/11/14
al	04/10/13	06/05/14	27/06/14	02/07/14	06/07/14	11/08/14	18/08/14	12/09/14	07/11/14
Al	13338	4709	10363	5282	12234	7419	14318	14263	7323
Fe	12522	4438	7367	4586	8277	6086	8912	10197	5885
Mg	5234	3597	6567	7040	6689	3517	9414	3678	2866
Ca	46859	9691	19902	13597	21568	19569	21543	22089	11238
Na	12699	20554	33285	50118	32458	14923	48598	8493	18198
K	17730	8050	6395	5657	6677	5226	7388	11626	8178
Mn	326	160	194	134	204	169	194	301	135
Sc	2.48	1.25	2.12	1.08	2.39	1.34	2.66	5.09	2.32
V	47.9	21.3	129	97	160	88	144	140	38.0
Cr	165	316	131	181	172	214	211	215	106
Co	5.00	2.75	4.31	3.01	5.36	4.07	4.94	6.19	3.16
Ni	47	54	61	57	80	73	72	81	26
Cu	418	245	141	173	229	242	170	222	77.5
Zn	929	5732	493	467	380	2793	1642	722	1145
P	2612	4424	961	1084	925	1861	1282	1399	1067
S	30606	23000	51921	63535	58907	62550	69005	102723	31116
Ti		261	746	361	777	435	826	873	662
Zr	46	721	545	475	395	389	208	339	102
Hf	1.17	17.7	13.7	11.5	9.6	9.6	5.2	8.2	2.46
Nb	3.12	1.46	3.07	1.60	3.33	1.66	3.35	3.32	2.81
Ta	29.6	1.01	0.542	1.39	0.487	0.250	0.420	2.00	0.408
Y	4.78	51.8	32.0	29.7	27.3	24.7	15.0	24.1	6.57
Rb	40.2	20.7	26.2	19.5	27.0	21.1	27.3	33.6	28.8
Cs	3.45	3.18	2.38	2.12	2.29	1.84	2.24	3.38	1.53
Sr	144	59.5	117	79	114	70	116	94.0	64.1
Ba	287	73.1	112	85	125	97	130	164	71.3
Tl	1.58	0.644	0.96	0.63	0.93	1.42	2.14	1.20	1.27
Pb	112	56.7	90	58	77	56	73	156	71.5
Th	3.96	1.17	2.27	1.66	2.72	2.11	2.81	3.71	1.67
U	1.08	0.345	0.72	0.52	0.81	0.50	0.71	0.938	0.461
Ag		0.73	0.68	0.64	0.57	0.50	0.07	0.63	0.34
Cd	4.31	1.94	1.98	1.59	2.01	1.80	1.47	4.54	2.12
Sn	80	16.2	17.3	19.6	34.1	27.8	18.2	35.5	23.9
Sb	54.2	2.24	18.2	15.1	16.3	7.7	9.1	31.3	9.34
As	22.9	11.1	23.2	19.2	23.4	10.9	14.1	23.31	8.83
Mo	21.4	4.33	7.8	7.2	10.0	6.2	5.8	16.9	5.05
W	2.50		1.65	1.52	2.83	1.48	1.28	3.55	1.26
La	10.43	7.16	7.3	4.6	8.2	6.0	9.6	12.03	5.70
Ce	20.49	14.9	13.6	8.0	15.5	10.5	17.9	19.34	10.71
Pr	1.96	0.651	1.49	0.84	1.67	1.09	1.95	2.43	1.23
Nd	7.49	2.44	5.34	2.98	6.11	4.03	7.12	9.17	4.72
Sm	1.38	0.411	1.01	0.53	1.10	0.68	1.38	1.66	0.83
Eu	0.25	0.0903	0.207	0.088	0.234	0.153	0.277	0.297	0.172
Gd	1.10	0.370	0.82	0.42	0.92	0.59	1.17	1.36	0.70
Tb	0.16	0.056	0.117	0.062	0.136	0.086	0.164	0.196	0.101
Dy	0.92	0.290	0.67	0.34	0.78	0.48	0.95	1.13	0.61
Ho	0.17	0.0677	0.127	0.066	0.147	0.091	0.181	0.213	0.114
Er	0.50	0.167	0.362	0.188	0.426	0.254	0.513	0.603	0.319
Tm	0.07	0.024	0.051	0.027	0.054	0.033	0.071	0.086	0.047
Yb	0.43	0.169	0.327	0.168	0.380	0.232	0.489	0.550	0.281
Lu	0.06	0.025	0.051	0.026	0.059	0.034	0.070	0.080	0.041

Tabella 2 a - Concentrazioni [ng/mg] nei campioni di PM10 prelevati durante il progetto ad Arezzo e Firenze

campione	AR-A1	AR-A2	AR-A3	AR-A4	AR-A5	AR-A6	AR-A7	AR-A8	AR-A9	FI-1	FI-2	
	dal	12/12/13	15/12/13	13/01/14	19/01/14	10/03/14	04/06/14	28/07/14	16/09/14	07/10/14	18/02/13	20/02/13
	al	14/12/13	18/12/13	18/01/14	25/01/14	17/03/14	09/06/14	03/08/14	22/09/14	14/10/14	19/02/13	20/02/13
Al	3701	8392	18452	19079	15347	20738	5146	20395	13323	12191	12730	
Fe	6583	14123	21283	18881	18096	19041	8658	19622	15725	22513	24026	
Mg	1323	2965	10957	8486	6255	7296	2935	4755	2681	4576	4840	
Ca	4201	25437	48126	42158	42003	45317	12644	24913	14347	50167	59825	
Na	2257	2844	48244	23027	13572	10095	12295	22153	9206	5959	7741	
K	8896	13022	19781	17722	15806	8460	4475	11334	9236	7357	8514	
Mn	165	338	428	428	437	529	172	348	324	451	480	
Sc	1.43	1.98	4.80	3.77	3.07	4.45	1.05	6.46	4.24	3.19	2.61	
V	24.2	26.2	58.2	48.0	57.6	112	74	122	71.4	27.0	41.8	
Cr	134	151	154	154	178	233	163	197	124	386	270	
Co	2.52	5.06	6.62	6.65	11.8	8.28	5.81	7.87	6.72	12.6	7.88	
Ni	49.8	38.2	53.5	45.8	76.7	85.8	52.6	70.2	51.6	149	112	
Cu	238	454	517	389	411	521	475	476	315	885	1013	
Zn	376	663	947	575	930	595	479	649	907	1483	1486	
P	234	473	878	862	821	1159.6	1148.0	1242	1188	1000	706	
S	8002	6846	20802	1730	24802	42843	32954	43743	28527	6966	1951	
Ti	420	801	1729	1526	1283	1307	406	1711	1367	1198	1338	
Zr	1431	611	3031	490	258	411	306	295	158	2392	646	
Hf	33.3	14.5	71.3	11.7	6.15	10.5	7.4	7.43	3.95	56.5	15.0	
Nb	1.37	2.65	5.73	5.76	4.40	4.83	1.62	6.59	5.06	3.51	3.94	
Ta	14.9	24.4	1.03	0.603	0.407	0.519	0.250	1.09	0.770	0.307	0.322	
Y	79.8	36.5	167	31.0	18.5	29.7	18.8	19.79	10.87	140	38.0	
Rb	17.7	30.8	49.2	43.9	40.5	40.0	12.0	38.2	26.6	25.4	27.4	
Cs		1.13	2.14	1.77	2.33	3.11	0.92	2.13	1.30	1.19	1.22	
Sr	42.6	103	215	197	154	149	51	123	71.8	161	187	
Ba	109	247	316	273	262	310	151	287	155	363	425	
Tl	0.453	0.460	1.40	0.976	1.56	1.07	0.62	1.67	1.08	0.553	0.450	
Pb	80.6	153	202	120	227	145	71	130	66.9	135	150	
Th	0.813	1.69	3.77	3.43	3.14	3.56	0.84	3.79	2.82	2.42	2.61	
U	0.206	0.473	0.986	0.920	0.965	1.04	0.30	0.962	0.635	0.602	0.755	
Ag	6.88	12.8	17.3	15.9	2.77	3.06	7.24	2.56	3.39	1.17	1.86	
Cd	3.85	15.6	18.6	15.1	7.70	7.26	7.56	3.82	2.22	2.66	3.97	
Sn	42.0	95.2	105	87.4	78.3	81.4	49.2	93.0	59.5	109	125	
Sb	21.9	38.0	50.0	39.4	43.7	39.7	33.7	48.0	19.8	88.8	150	
As	4.76	5.23	11.3	9.21	20.1	22.8	14.2	14.96	9.32	9.69	8.94	
Mo	14.2	19.5	24.4	25.3	25.0	21.8	16.4	22.3	12.8	43.8	45.4	
W	1.48	2.30	2.76	2.28	3.22	2.77	2.48	2.18	1.39	2.76	2.51	
La	2.77	5.50	12.8	12.7	21.5	11.8	4.0	14.14	9.82	10.3	11.1	
Ce	6.03	11.75	26.6	26.6	38.9	23.6	7.5	30.05	17.19	21.0	22.7	
Pr	0.485	1.12	2.89	2.81	2.16	2.36	0.66	3.01	2.06	1.73	1.85	
Nd	1.87	4.51	11.0	10.6	8.53	8.92	2.25	11.68	7.81	7.21	7.99	
Sm	0.382	0.852	1.99	2.02	1.60	1.79	0.42	2.13	1.45	1.18	1.32	
Eu	0.086	0.184	0.439	0.460	0.362	0.386	0.107	0.441	0.301	0.262	0.297	
Gd	0.322	0.769	1.82	1.75	1.49	1.57	0.38	1.78	1.27	1.10	1.24	
Tb	0.050	0.132	0.274	0.327	0.231	0.241	0.059	0.257	0.185	0.176	0.201	
Dy	0.269	0.722	1.54	1.51	1.29	1.38	0.30	1.47	1.08	0.987	1.02	
Ho	0.054	0.136	0.296	0.303	0.263	0.263	0.058	0.290	0.212	0.192	0.200	
Er	0.175	0.394	0.851	0.804	0.766	0.755	0.194	0.808	0.621	0.539	0.578	
Tm	0.023	0.058	0.114	0.120	0.109	0.110	0.026	0.116	0.087	0.076	0.081	
Yb	0.146	0.350	0.771	0.751	0.681	0.671	0.169	0.753	0.563	0.499	0.549	
Lu	0.023	0.056	0.116	0.115	0.101	0.102	0.024	0.108	0.074	0.077	0.076	

Tabella 2 b - Concentrazioni [ng/m<sup>3</sup>] nei campioni di PM10 prelevati durante il progetto a Piancastagnaio e nel fluido geotermico post-AMIS della centrale PC5

campione	PC2	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10	PC12	fluido
dal	30/09/13	29/04/14	23/06/14	28/06/14	03/07/14	04/08/14	12/08/14	06/09/14	01/11/14	geotermico
al	04/10/13	06/05/14	27/06/14	02/07/14	06/07/14	11/08/14	18/08/14	12/09/14	07/11/14	post AMIS
Al	275	59.4	207	87.7	228	94.8	259	270	116	9613
Fe	258	56.0	147	76.1	154	77.8	162	193	92.9	73953
Mg	108	45.4	131	117	124	45.0	171	69.6	45.2	11740
Ca	965	122	397	226	401	250	390	418	177	72834
Na	261	259	664	832	604	191	881	161	287	373035
K	365	102	128	93.9	124	66.8	134	220	129	42220
Mn	6.72	2.02	3.87	2.23	3.79	2.17	3.52	5.69	2.13	1837
Sc	0.05	0.02	0.04	0.02	0.04	0.02	0.05	0.10	0.04	
V	0.99	0.269	2.58	1.61	2.98	1.13	2.60	2.65	0.599	
Cr	3.40	3.99	2.62	3.01	3.19	2.74	3.82	4.07	1.67	3945
Co	0.10	0.035	0.086	0.050	0.10	0.052	0.090	0.12	0.050	72
Ni	0.966	0.685	1.22	0.943	1.49	0.935	1.31	1.53	0.407	5719
Cu	8.60	3.10	2.81	2.87	4.26	3.09	3.08	4.19	1.22	713
Zn	19.1	72.4	9.85	7.75	7.06	35.7	29.75	13.65	18.07	18126
P	53.8	55.8	19.2	18.0	17.2	23.8	23.2	26.5	16.8	
S	630	290	1036	1055	1096	799	1251	1943	491	1821179
Ti		3.29	14.9	5.99	14.5	5.55	15.0	16.5	10.4	373.0
Zr	0.939	9.10	10.9	7.89	7.34	4.97	3.77	6.42	1.61	
Hf	0.024	0.224	0.273	0.191	0.179	0.123	0.094	0.156	0.039	
Nb	0.064	0.018	0.061	0.027	0.062	0.021	0.061	0.063	0.044	
Ta	0.610	0.013	0.011	0.023	0.009	0.003	0.008	0.038	0.006	
Y	0.099	0.653	0.639	0.492	0.508	0.315	0.273	0.456	0.104	7.7
Rb	0.828	0.262	0.522	0.324	0.503	0.269	0.495	0.636	0.455	73
Cs	0.071	0.040	0.047	0.035	0.043	0.024	0.041	0.064	0.024	107
Sr	2.97	0.751	2.34	1.32	2.13	0.893	2.10	1.78	1.01	863
Ba	5.91	0.923	2.23	1.41	2.32	1.24	2.35	3.10	1.12	490
Tl	0.032	0.008	0.019	0.010	0.017	0.018	0.039	0.023	0.020	
Pb	2.31	0.716	1.81	0.967	1.42	0.713	1.32	2.96	1.13	752
Th	0.082	0.015	0.045	0.028	0.051	0.027	0.051	0.070	0.026	
U	0.022	0.004	0.014	0.009	0.015	0.006	0.013	0.018	0.007	1.0
Ag		0.009	0.013	0.011	0.011	0.006	0.001	0.012	0.005	
Cd	0.089	0.024	0.039	0.026	0.037	0.023	0.027	0.086	0.033	
Sn	1.66	0.204	0.346	0.325	0.633	0.356	0.330	0.672	0.377	283
Sb	1.12	0.028	0.364	0.250	0.303	0.098	0.164	0.592	0.147	812
As	0.472	0.140	0.463	0.319	0.436	0.139	0.255	0.441	0.139	667
Mo	0.441	0.055	0.155	0.120	0.186	0.079	0.105	0.320	0.080	109
W	0.052		0.033	0.025	0.053	0.019	0.023	0.067	0.020	
La	0.215	0.090	0.145	0.077	0.153	0.077	0.174	0.228	0.090	10.6
Ce	0.422	0.189	0.271	0.132	0.288	0.134	0.325	0.366	0.169	17.8
Pr	0.040	0.008	0.030	0.014	0.031	0.014	0.035	0.046	0.019	2.5
Nd	0.154	0.031	0.107	0.050	0.114	0.052	0.129	0.174	0.075	6.8
Sm	0.028	0.005	0.020	0.009	0.021	0.009	0.025	0.031	0.013	1.6
Eu	0.005	0.001	0.004	0.001	0.004	0.002	0.005	0.006	0.003	0.4
Gd	0.023	0.005	0.016	0.007	0.017	0.008	0.021	0.026	0.011	1.4
Tb	0.003	0.001	0.002	0.001	0.003	0.001	0.003	0.004	0.002	
Dy	0.019	0.004	0.013	0.006	0.015	0.006	0.017	0.021	0.010	1.6
Ho	0.003	0.001	0.003	0.001	0.003	0.001	0.003	0.004	0.002	0.4
Er	0.010	0.002	0.007	0.003	0.008	0.003	0.009	0.011	0.005	1.0
Tm	0.001	0.0003	0.001	0.0004	0.001	0.0004	0.001	0.002	0.001	
Yb	0.009	0.002	0.007	0.003	0.007	0.003	0.009	0.010	0.004	0.8
Lu	0.001	0.0003	0.001	0.0004	0.001	0.0004	0.001	0.002	0.001	

Tabella 2 b - Concentrazioni [ng/m<sup>3</sup>] nei campioni di PM10 prelevati durante il progetto ad Arezzo e Firenze

campione	AR-A1	AR-A2	AR-A3	AR-A4	AR-A5	AR-A6	AR-A7	AR-A8	AR-A9	FI-1	FI-2
dal	12/12/13	15/12/13	13/01/14	19/01/14	10/03/14	04/06/14	28/07/14	16/09/14	07/10/14	18/02/13	20/02/13
al	14/12/13	18/12/13	18/01/14	25/01/14	17/03/14	09/06/14	03/08/14	22/09/14	14/10/14	19/02/13	20/02/13
Al	192	434	546	481	527	422	74	423	386	1423	2265
Fe	341	730	630	476	621	387	124	407	455	2627	4275
Mg	68.5	153	324	214	215	148	42.0	99	77.7	534	861
Ca	217	1315	1425	1062	1443	921	181	517	416	5854	10644
Na	117	147	1428	580	466	205	176	460	267	695	1377
K	460	673	586	447	543	172	64.1	235	267	859	1515
Mn	8.52	17.5	12.7	10.8	15.0	10.7	2.47	7.22	9.39	52.6	85.3
Sc	0.07	0.10	0.14	0.09	0.11	0.09	0.01	0.13	0.12	0.37	0.46
V	1.25	1.35	1.72	1.21	1.98	2.27	1.06	2.54	2.07	3.15	7.43
Cr	6.94	7.82	4.55	3.88	6.11	4.74	2.34	4.09	3.60	45.0	48.1
Co	0.13	0.26	0.20	0.17	0.41	0.17	0.083	0.16	0.19	1.47	1.40
Ni	2.58	1.98	1.58	1.15	2.64	1.74	0.754	1.46	1.49	17.4	20.0
Cu	12.3	23.5	15.3	9.81	14.1	10.6	6.81	9.88	9.13	103	180
Zn	19.5	34.3	28.0	14.5	31.9	12.1	6.86	13.5	26.3	173	264
P	12.1	24.4	26.0	21.7	28.2	23.6	16.4	25.8	34.4	117	126
S	414	354	616	44	852	871	472	907	826	813	347
Ti	21.8	41.4	51.2	38.5	44.1	26.6	5.8	35.5	39.6	140	238
Zr	74.1	31.6	89.7	12.4	8.85	8.35	4.39	6.12	4.58	279	115
Hf	1.72	0.750	2.11	0.294	0.211	0.213	0.105	0.154	0.114	6.59	2.68
Nb	0.071	0.137	0.170	0.145	0.151	0.098	0.023	0.137	0.147	0.410	0.701
Ta	0.771	1.262	0.030	0.015	0.014	0.011	0.004	0.023	0.022	0.036	0.057
Y	4.13	1.89	4.95	0.781	0.635	0.604	0.269	0.410	0.315	16.3	6.76
Rb	0.916	1.59	1.46	1.11	1.39	0.814	0.172	0.793	0.770	2.97	4.87
Cs		0.058	0.063	0.045	0.080	0.063	0.013	0.044	0.038	0.139	0.218
Sr	2.20	5.31	6.37	4.97	5.28	3.02	0.734	2.56	2.08	18.8	33.2
Ba	5.63	12.8	9.35	6.88	8.99	6.30	2.16	5.95	4.50	42.4	75.6
Tl	0.023	0.024	0.041	0.025	0.054	0.022	0.009	0.035	0.031	0.064	0.080
Pb	4.17	7.89	5.97	3.03	7.80	2.96	1.02	2.70	1.94	15.8	26.8
Th	0.042	0.087	0.112	0.086	0.108	0.072	0.012	0.079	0.082	0.282	0.464
U	0.011	0.024	0.029	0.023	0.033	0.021	0.004	0.020	0.018	0.070	0.134
Ag	0.356	0.659	0.512	0.401	0.095	0.062	0.104	0.053	0.098	0.137	0.331
Cd	0.199	0.809	0.549	0.380	0.265	0.148	0.108	0.079	0.064	0.311	0.706
Sn	2.17	4.92	3.10	2.20	2.69	1.66	0.71	1.93	1.72	12.7	22.2
Sb	1.14	1.96	1.48	0.993	1.50	0.808	0.483	0.995	0.573	10.4	26.7
As	0.246	0.270	0.335	0.232	0.690	0.464	0.203	0.310	0.270	1.13	1.59
Mo	0.732	1.01	0.723	0.636	0.860	0.444	0.234	0.462	0.370	5.11	8.07
W	0.077	0.119	0.082	0.058	0.111	0.056	0.036	0.045	0.040	0.322	0.447
La	0.143	0.284	0.377	0.320	0.739	0.240	0.057	0.293	0.284	1.20	1.98
Ce	0.312	0.607	0.788	0.671	1.337	0.479	0.108	0.623	0.498	2.45	4.04
Pr	0.025	0.058	0.086	0.071	0.074	0.048	0.009	0.062	0.060	0.20	0.33
Nd	0.097	0.233	0.327	0.267	0.293	0.181	0.032	0.242	0.226	0.84	1.42
Sm	0.020	0.044	0.059	0.051	0.055	0.036	0.006	0.044	0.042	0.14	0.24
Eu	0.004	0.010	0.013	0.012	0.012	0.008	0.002	0.009	0.009	0.03	0.05
Gd	0.017	0.040	0.054	0.044	0.051	0.032	0.005	0.037	0.037	0.13	0.22
Tb	0.003	0.007	0.008	0.008	0.008	0.005	0.001	0.005	0.005	0.02	0.04
Dy	0.014	0.037	0.046	0.038	0.044	0.028	0.004	0.031	0.031	0.12	0.18
Ho	0.003	0.007	0.009	0.008	0.009	0.005	0.001	0.006	0.006	0.02	0.04
Er	0.009	0.020	0.025	0.020	0.026	0.015	0.003	0.017	0.018	0.06	0.10
Tm	0.001	0.003	0.003	0.003	0.004	0.002	0.0004	0.002	0.003	0.01	0.01
Yb	0.008	0.018	0.023	0.019	0.023	0.014	0.002	0.016	0.016	0.06	0.10
Lu	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.0003	0.002	0.002	0.01	0.01

Tabella 3 - Metodo analitico, limite di quantificazione (LOQ), bianchi e concentrazioni in standard internazionali

elemento	metodo	LOQ		Bianchi				
		soluzione [ppb]	campione [ppm]	B091013	B091013	B2	AR-AB-1	PC11
				reagenti soluzione [ppb]	reagenti & filtro soluzione [ppb]	reagenti soluzione [ppb]	reagenti & filtro soluzione [ppb]	reagenti & filtro soluzione [ppb]
Al	ICP-MS	3.4	21	11	37	45	87	113
Fe	ICP-AES	10.2	64	6	12	<	17	30
Mg	ICP-AES	10.2	64	6	15	22	26	<
Ca	ICP-AES	10.2	64	<	138	<	<	<
Na	ICP-AES	25.6	160	<	42	<	<	<
K	ICP-AES	10.2	64	<	19	<	<	<
Mn	ICP-MS	0.11	0.67	<	<	<	<	0.63
Sc	ICP-MS	0.02	0.13	<	<	<	<	0.35
V	ICP-MS	0.15	0.92	<	<	<	<	<
Cr	ICP-MS	0.03	0.21	<	21	<	25	22
Co	ICP-MS	0.01	0.09	<	0.04	<	<	0.04
Ni	ICP-MS	0.02	0.15	0.31	1.61	<	1.15	2.90
Cu	ICP-MS	0.09	0.56	0.12	0.94	<	0.48	3.15
Zn	ICP-MS	0.13	0.81	14	17	2.5	43	21
P	ICP-AES	64	400	<	<	<	<	<
S	ICP-AES	160	1000	<	<	<	<	<
Ti	ICP-MS	1.56	9.77	<	<	<	9.9	6.3
Zr	ICP-MS	0.06	0.39	<	0.25	<	<	38.0
Hf	ICP-MS	0.03	0.19	<	<	<	<	0.90
Nb	ICP-MS	0.11	0.72	<	<	<	<	<
Ta	ICP-MS	0.04	0.22	<	0.23	<	0.55	0.14
Y	ICP-MS	0.0002	0.0012	<	0.009	<	<	2.24
Rb	ICP-MS	0.014	0.089	<	<	<	<	<
Cs	ICP-MS	0.005	0.032	<	<	<	<	<
Sr	ICP-MS	0.006	0.040	<	<	<	0.96	0.51
Ba	ICP-MS	0.019	0.121	<	0.54	<	<	0.59
Tl	ICP-MS	0.013	0.083	<	<	<	<	<
Pb	ICP-MS	0.011	0.071	0.04	0.17	<	<	0.19
Th	ICP-MS	0.006	0.034	<	<	<	<	<
U	ICP-MS	0.0006	0.0032	0.0007	0.0031	<	<	<
Ag	ICP-MS	0.008	0.048	<	<	<	<	<
Cd	ICP-MS	0.005	0.031	<	0.012	<	<	<
Sn	ICP-MS	0.029	0.179	<	<	<	<	<
Sb	ICP-MS	0.049	0.308	<	<	<	<	<
As	ICP-MS	0.207	1.293	<	<	<	<	<
Mo	ICP-MS	0.091	0.572	<	<	<	<	0.13
W	ICP-MS	0.079	0.492	<	<	<	<	0.17
La	ICP-MS	0.0013	0.0073	0.0015	0.011	<	<	0.016
Ce	ICP-MS	0.0012	0.0070	0.0040	0.026	<	<	0.029
Pr	ICP-MS	0.0010	0.0059	<	0.002	<	<	0.004
Nd	ICP-MS	0.0030	0.017	<	0.007	<	<	0.011
Sm	ICP-MS	0.0020	0.011	<	<	<	<	<
Eu	ICP-MS	0.0007	0.0039	<	<	<	<	<
Gd	ICP-MS	0.0011	0.0064	<	0.0013	<	<	<
Tb	ICP-MS	0.0011	0.0063	<	<	<	<	<
Dy	ICP-MS	0.0014	0.0076	<	0.0017	<	<	<
Ho	ICP-MS	0.0013	0.0072	<	<	<	<	<
Er	ICP-MS	0.0007	0.0039	<	0.0015	<	<	<
Tm	ICP-MS	0.0030	0.017	<	<	<	<	<
Yb	ICP-MS	0.0008	0.0047	<	0.0015	<	<	<
Lu	ICP-MS	0.0004	0.0023	<	<	<	<	<

Tabella 3 - Metodo analitico, limite di quantificazione (LOQ), bianchi e concentrazioni in standard internazionali

elemento	BCR-2 - basalt			JLK-1 lake sediment			NIST-1648a - PM10 standard			
	Ref ± 1sd	1	2	Ref	1	2	Ref ± 1sd	1	2	accuratezza
Al wt %							<b>3.43 ± 0.13</b>	3.77	3.28	2.85%
Fe wt %							<b>3.92 ± 0.21</b>	4.45	3.93	6.94%
Mg wt %							<b>0.81 ± 0.012</b>	0.84	0.74	2.74%
Ca wt %							<b>5.84 ± 0.19</b>	6.01	5.17	4.30%
Na wt %							<b>0.42 ± 0.06</b>	0.48	0.42	6.08%
K wt %							<b>1.06 ± 0.05</b>	1.20	1.02	5.18%
Mn ppm	<b>1520 ± 60</b>		1543	<b>2090</b>		2067	<b>790 ± 44</b>	799	773	0.49%
Sc ppm	<b>33 ± 2</b>	37.7		<b>16</b>	17.6		<b>6-120</b>	7.39	6.36	
V ppm	<b>416 ± 14</b>	454	426	<b>117</b>	123	118	<b>127 ± 11</b>	134	126	2.17%
Cr ppm	<b>18 ± 2</b>	10.8	11	<b>59.4</b>	56.8	56	<b>402 ± 13</b>	332	284	23.3%
Co ppm	<b>37 ± 3</b>	35.8	37.5	<b>18</b>	17.3	17.54	<b>17.93 ± 0.68</b>	17.4	16.4	5.86%
Ni ppm		11.9	12.0	<b>36.9</b>	37.5	37.6	<b>81.1 ± 6.8</b>	83.7	77.7	0.50%
Cu ppm	<b>19 ± 2</b>	17	17	<b>63</b>	64	64	<b>610 ± 70</b>	548	537	11.1%
Zn ppm	<b>127 ± 9</b>	141	144	<b>152</b>	154	159	<b>4800 ± 270</b>	4734	4186	7.09%
P ppm	<b>1500 ± 100</b>							9691	8522	
S ppm							<b>55100 ± 3600</b>	56619	54381	0.73%
Ti ppm	<b>13500 ± 300</b>		13767	<b>4045</b>		4136	<b>4021 ± 86</b>	4840	4119	11.41%
Zr ppm	<b>188 ± 16</b>	188	192	<b>134</b>	110	113		120	95.1	
Hf ppm	<b>4.8 ± 0.2</b>	5.06	5.3	<b>3.8</b>	3.28	3.6	<b>5.2</b>	3.30	2.58	43.5%
Nb ppm	<b>12.6</b>	11.9	12.76	<b>15.8</b>	15.7	16.94		22.2	17.9	
Ta ppm	<b>0.74</b>	0.83	0.96	<b>1.57</b>	1.39	1.611		8.02	7.21	
Y ppm	<b>37 ± 2</b>	34.3		<b>40.3</b>	39.9			19.6	17.1	
Rb ppm	<b>48 ± 2</b>	47.7	46.6	<b>144</b>	144	144	<b>51.0 ± 1.5</b>	52.4	46.1	3.51%
Cs ppm	<b>1.1 ± 0.1</b>	1.10	1.26	<b>12.5</b>	12.2	13.50	<b>3.4 ± 0.2</b>	3.42	3.01	5.38%
Sr ppm	<b>346 ± 14</b>		337	<b>69</b>		70	<b>215 ± 17</b>	241	212	5.25%
Ba ppm	<b>683 ± 28</b>	656	667	<b>565</b>	589	587		755	653	
Tl ppm	<b>0.2-0.34</b>	0.27	0.28	<b>1.11</b>	1.02	1.04		2.38	2.17	
Pb ppm	<b>11 ± 2</b>	9.8	10	<b>45</b>	47.6	49	<b>6550 ± 330</b>	7160	6557	4.71%
Th ppm	<b>6.2 ± 0.7</b>	6.28		<b>19.5</b>	20.2		<b>7-107</b>	9.20	7.39	
U ppm	<b>1.69 ± 0.19</b>	1.71		<b>3.83</b>	3.98			6.66	5.60	
Ag ppm			0.044	<b>0.205</b>		0.207	<b>6.0 ± 0.3</b>	7.00	6.07	8.94%
Cd ppm		0.28	0.27	<b>0.54</b>	0.56	0.58	<b>73.7 ± 2.3</b>	77.9	73.9	2.97%
Sn ppm		2.17	2.31	<b>5.6</b>	5.50	5.6		130	118	
Sb ppm		0.315	0.352	<b>1.7</b>	2.05	2.1	<b>45.4 ± 1.4</b>	49.8	44.1	3.39%
As ppm		2.05	3.7	<b>28.3</b>	29.0	43.9	<b>115.5 ± 2.9</b>	131	114	6.08%
Mo ppm	<b>248 ± 17</b>	264	275	<b>2.19</b>	1.94	1.8		20.8	17.5	
W ppm	<b>0.32-0.9</b>	0.524	0.568	<b>2.6</b>	2.86	3.09	<b>4.6 ± 0.3</b>	6.91	6.19	42.4%
La ppm	<b>25 ± 1</b>	25.6		<b>37.7</b>	42.3		<b>39 ± 3</b>	41.8	35.0	1.55%
Ce ppm	<b>53 ± 2</b>	53.8		<b>82.9</b>	90.5		<b>54.6 ± 2.2</b>	59.4	49.9	0.04%
Pr ppm	<b>6.8 ± 0.3</b>	6.70		<b>9.12</b>	9.85			8.22	6.80	
Nd ppm	<b>28 ± 2</b>	29.0		<b>34.2</b>	37.9			29.1	24.3	
Sm ppm	<b>6.7 ± 0.3</b>	6.71		<b>7.3</b>	8.11		<b>4.3 ± 0.3</b>	4.83	3.93	1.87%
Eu ppm	<b>2.0 ± 0.1</b>	2.01		<b>1.2</b>	1.34			0.849	0.715	
Gd ppm	<b>6.8 ± 0.3</b>	7.14		<b>6.6</b>	7.95			4.13	3.56	
Tb ppm	<b>1.07 ± 0.04</b>	1.07		<b>1.06</b>	1.19			0.597	0.530	
Dy ppm	<b>6.41</b>	6.62		<b>6.67</b>	7.30			3.53	3.14	
Ho ppm	<b>1.33 ± 0.1</b>	1.33		<b>1.35</b>	1.46			0.698	0.617	
Er ppm	<b>3.66</b>	3.81		<b>3.95</b>	4.31			2.03	1.81	
Tm ppm	<b>0.54</b>	0.531		<b>0.6</b>	0.62			0.288	0.259	
Yb ppm	<b>3.5 ± 0.2</b>	3.46		<b>3.78</b>	4.05			1.95	1.71	
Lu ppm	<b>0.51 ± 0.02</b>	0.507		<b>0.546</b>	0.565			0.282	0.248	

Tabella 4 - Rapporti isotopici di Sr, Nd e Pb misurati nei campioni prelevati durante il progetto PATOS

	$\frac{87}{86}\text{Sr}$	2s.e.	$\frac{143}{144}\text{Nd}$	2s.e.	$\epsilon \text{ Nd}$	$\frac{208}{204}\text{Pb}$	2s.e.	$\frac{207}{204}\text{Pb}$	2s.e.	$\frac{206}{204}\text{Pb}$	2s.e.	$\frac{206}{207}\text{Pb}$	2s.e.	$\frac{208}{207}\text{Pb}$	2s.e.	$\frac{208}{206}\text{Pb}$
PC2	0.709786	± 0.000012	0.512206	± 0.000076	-8.4	38.053	± 0.005	15.624	± 0.003	18.150	± 0.003	1.16167	± 0.000024	2.435578	± 0.000044	2.096616
PC4	0.709988	± 0.000011	0.512165	± 0.000072	-9.2	37.874	± 0.004	15.612	± 0.003	18.056	± 0.003	1.15650	± 0.000020	2.425871	± 0.000042	2.097605
PC5	0.709958	± 0.000007	0.512128	± 0.000029	-10.0	37.971	± 0.004	15.630	± 0.002	18.060	± 0.002	1.15546	± 0.000017	2.429315	± 0.000036	2.102460
PC6	0.709745	± 0.000006	0.512256	± 0.000058	-7.4	37.811	± 0.001	15.602	± 0.001	18.038	± 0.001	1.15618	± 0.000007	2.423534	± 0.000015	2.096153
PC7	0.709995	± 0.000007	0.512212	± 0.000050	-8.3	37.921	± 0.002	15.603	± 0.001	18.057	± 0.001	1.15729	± 0.000009	2.430422	± 0.000019	2.100100
PC8	0.709786	± 0.000006	0.512072	± 0.000038	-11.0	37.984	± 0.003	15.619	± 0.002	18.093	± 0.002	1.15842	± 0.000013	2.431922	± 0.000019	2.099341
PC9	0.710657	± 0.000007	0.512083	± 0.000048	-10.8	38.038	± 0.001	15.619	± 0.001	18.150	± 0.001	1.16206	± 0.000009	2.435387	± 0.000018	2.095742
PC10	0.710477	± 0.000007	0.512134	± 0.000027	-9.8	38.095	± 0.002	15.632	± 0.001	18.173	± 0.001	1.16249	± 0.000013	2.436913	± 0.000026	2.096288
PC12	0.710422	± 0.000006	0.512027	± 0.000036	-11.9	38.068	± 0.003	15.628	± 0.001	18.082	± 0.001	1.15706	± 0.000013	2.435959	± 0.000026	2.105301
Fluido geotermico																
post-AMIS	0.708751	± 0.000008	0.512164	± 0.000065	-9.3											
AR-A1	0.709452	± 0.000006	0.512122	± 0.000011	-10.1	37.986	± 0.005	15.621	± 0.002	17.999	± 0.002	1.15219	± 0.000019	2.431622	± 0.000040	2.110431
AR-A2	0.709430	± 0.000005	0.512235	± 0.000027	-7.9	38.143	± 0.002	15.619	± 0.001	18.115	± 0.001	1.15982	± 0.000012	2.442050	± 0.000025	2.105543
AR-A3	0.709766	± 0.000005	0.512071	± 0.000039	-11.1	37.862	± 0.005	15.610	± 0.002	17.874	± 0.002	1.14498	± 0.000017	2.425469	± 0.000037	2.118339
AR-A4	0.709783	± 0.000006	0.512057	± 0.000031	-11.3	38.065	± 0.005	15.625	± 0.002	18.060	± 0.002	1.15588	± 0.000018	2.436235	± 0.000038	2.107694
AR-A5	0.709777	± 0.000006	0.512118	± 0.000043	-10.1	38.036	± 0.002	15.609	± 0.001	18.129	± 0.001	1.16148	± 0.000012	2.436856	± 0.000025	2.098052
AR-A6	0.710222	± 0.000006	0.512089	± 0.000037	-10.7	37.949	± 0.002	15.615	± 0.001	18.018	± 0.001	1.15392	± 0.000009	2.430389	± 0.000019	2.106199
AR-A7	0.709842	± 0.000006	0.512093	± 0.000180	-10.6	37.769	± 0.001	15.583	± 0.001	17.949	± 0.001	1.15180	± 0.000010	2.423717	± 0.000020	2.104288
AR-A8	0.711509	± 0.000007	0.512100	± 0.000010	-10.5	38.130	± 0.003	15.649	± 0.001	18.110	± 0.001	1.15728	± 0.000014	2.436695	± 0.000030	2.105525
AR-A9	0.711126	± 0.000006	0.512139	± 0.000016	-9.7	37.946	± 0.006	15.619	± 0.002	17.972	± 0.003	1.15063	± 0.000024	2.429490	± 0.000050	2.111448
FI-1	0.709581	± 0.000007	0.512190	± 0.000013	-8.7	38.125	± 0.001	15.617	± 0.001	18.150	± 0.001	1.16220	± 0.000008	2.441278	± 0.000016	2.100563
FI-2	0.709405	± 0.000006	0.512070	± 0.000028	-11.1	38.112	± 0.002	15.621	± 0.001	18.124	± 0.001	1.16027	± 0.000010	2.439826	± 0.000022	2.102810

I rapporti isotopici di Sr e Nd sono corretti esponenzialmente per il frazionamento usando i rapporti isotopici stabili  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$  e  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ ; i rapporti isotopici di Pb sono corretti linearmente per il frazionamento usando un fattore di discriminazione di massa di 1.3 ‰ per u.m.a. ricavato dalle misure dello standard SRM981

Tabella 5 - Rapporti isotopici di Sr, Nd e Pb misurati in standard internazionali durante il progetto PATOS

<b><u>NIST SRM987</u></b>							
	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2sd	n				
media laboratorio	0.710247	± 0.000016	153				
media Patos	0.710246	± 0.000009	18				
<b><u>La Jolla</u></b>							
	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2sd	n				
media laboratorio	0.511846	± 0.000007	67				
<b><u>NdFi (standard interno)</u></b>							
media laboratorio	0.511467	± 0.000009	141				
media Patos	0.511469	± 0.000010	15				
<b><u>NIST SRM981</u></b>							
	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2sd	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2sd	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2sd	n
media laboratorio	36.498	± 0.042	15.424	± 0.014	16.888	± 0.011	123
media Patos	36.529	± 0.052	15.434	± 0.016	16.895	± 0.011	14
	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2sd	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2sd	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2sd	n
media laboratorio	1.09491	± 0.00032	2.36628	± 0.00072	2.16117	± 0.00126	123
media Patos	1.09465	± 0.00044	2.36682	± 0.00096	2.16216	± 0.00175	14
<b>fattore di discriminazione di massa</b>							1.3‰ per uma

Tabella 6 a - ALCANI, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Piancastagnaio)

data	name	(2)methyl butane	normal pentane	(3)methyl pentane	normal hexane	(3)methyl hexane	normal heptane	(3)methyl heptane	(2,5)dimethyl hexane	normal octane
	formula	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}$
30/09/13	I	1.3	0.26	1.3	0.43	1.2	0.21	0.37	0.16	0.22
01/10/13	II	2.9	0.31	1.5	1.8	2.6	0.47	0.47	0.32	0.29
02/10/13	III	3.4	0.44	1.6	2.2	2.8	0.57	0.73	0.29	0.31
03/10/13	IV	5.50	0.39	0.87	1.7	3.30	0.15	0.61	0.15	0.33
04/10/13	V	1.20	0.21	0.23	0.51	0.71	0.11	0.24	0.11	0.15
28/04/14	I	0.55	0.15	0.52	0.28	0.45	0.14	0.17	0.11	0.15
29/04/14	II	0.59	0.14	0.55	0.25	0.45	0.13	0.15	0.08	0.13
30/04/14	III	0.45	0.16	0.41	0.33	0.44	0.14	0.16	0.11	0.12
01/05/14	IV	0.71	0.13	0.66	0.24	0.61	0.11	0.13	0.07	0.11
02/05/14	V	0.66	0.11	0.55	0.21	0.53	0.11	0.13	0.05	0.13
03/05/14	VI	0.45	0.09	0.42	0.15	0.41	0.1	0.14	0.06	0.14
04/05/14	VII	0.42	0.09	0.39	0.16	0.35	0.08	0.11	0.04	0.11
05/05/14	VIII	0.35	0.07	0.31	0.14	0.28	0.06	0.08	0.03	0.11
06/05/14	IX	0.44	0.08	0.39	0.15	0.35	0.07	0.07	0.04	0.07
23/06/14	I	0.66	0.15	0.55	0.31	0.77	0.12	0.15	0.1	0.12
24/06/14	II	0.61	0.16	0.57	0.32	0.66	0.13	0.16		0.06
25/06/14	III	0.38	0.17	0.39	0.35	0.44	0.14	0.17	0.12	0.15
26/06/14	IV	0.44	0.17	0.45	0.34	0.41	0.15	0.15	0.05	0.06
27/06/14	V	0.71	0.15	0.66	0.29	0.65	0.16	0.16	0.16	0.17
28/06/14	VI	0.55	0.16	0.61	0.26	0.51	0.18	0.17	0.11	0.12
29/06/14	VII	0.53	0.17	0.66	0.33	0.51	0.16	0.26	0.14	0.15
30/06/14	VIII	0.69	0.21	0.75	0.41	0.56	0.12	0.24	0.11	0.14
01/07/14	IX	0.89	0.26	0.87	0.48	0.88	0.21	0.28	0.13	0.16
02/07/14	X	0.95	0.41	1.1	0.69	0.81	0.24	0.36	0.08	0.11
03/07/14	XI	1.1	0.45	1.3	0.87	1.2	0.26	0.35	0.11	0.12
04/07/14	XII	1.2	0.55	1.1	0.86	1.2	0.28	0.41	0.13	0.15
05/07/14	XIII	1.1	0.61	1.2	1.1	0.87	0.33	0.45	0.14	0.16
06/07/14	XIV	1.5	0.67	1.6	1.3	0.98	0.36	0.48	0.15	0.17
05/08/14	I	1.2	0.51	1.5	0.95	1.3	0.36	0.39	0.15	0.16
06/08/14	II	1.1	0.42	0.98	0.56	0.88	0.28	0.21	0.13	0.18
07/08/14	III	1.5	0.66	1.9	1.3	1.8	0.45	0.65	0.22	0.26
08/08/14	IV	1.4	0.58	1.5	1.1	1.4	0.45	0.69	0.25	0.33
09/08/14	V	0.75	0.18	0.69	0.25	0.77	0.18	0.16	0.28	0.24
10/08/14	VI	0.58	0.15	0.55	0.21	0.36	0.14	0.19	0.14	
11/08/14	VII	0.53	0.18	0.51	0.15	0.27	0.16	0.15	0.13	
12/08/14	VIII	1.2	0.47	0.91	0.58	0.87	0.24	0.26	0.15	0.17
13/08/14	IX	1.8	0.69	2.1	1.5	2.1	0.51	0.69	0.25	0.33
14/08/14	X	1.9	0.78	2.3	1.3	2.7	0.56	0.77	0.27	0.38
15/08/14	XI	1.3	0.56	1.7	1.3	1.6	0.41	0.55	0.21	0.17
16/08/14	XII	1.2	0.55	1.1	0.86	1.2	0.28	0.41	0.13	0.15
17/08/14	XIII	1.3	0.56	1.1	0.74	0.88	0.24	0.28	0.26	0.22
18/08/14	XIV	0.66	0.22	0.65	0.18	0.33	0.15	0.22	0.15	
06/09/14	I	1.5	0.56	1.2	0.71	0.95	0.36	0.31	0.19	0.21
07/09/14	II	2.1	0.78	1.6	0.85	1.6	0.59	0.54	0.25	0.26
08/09/14	III	1.3	0.41	0.85	0.55	0.66	0.31	0.26	0.21	0.15
09/09/14	IV	2.6	0.94	1.9	1.1	1.9	0.69	0.75	0.33	0.39
10/09/14	V	1.5	0.45	0.78	0.59	0.54	0.26	0.21	0.15	0.11
11/09/14	VI	1.6	0.56	0.75	0.55	0.48	0.29	0.25	0.18	0.16
12/09/14	VII	2.2	0.87	1.5	1.3	1.7	0.54	0.59	0.36	0.31
01/11/14	I	0.91	0.41	0.66	0.59	0.48	0.25	0.21	0.11	0.09
02/11/14	II	1.1	0.52	0.78	0.66	0.55	0.26	0.26	0.15	0.19
03/11/14	III	1.1	0.48	0.75	0.65	0.51	0.29	0.24	0.19	0.13
04/11/14	IV	0.85	0.39	0.71	0.62	0.53	0.21	0.23	0.14	0.12
05/11/14	V	0.98	0.42	0.74	0.65	0.55	0.24	0.25	0.11	0.08
06/11/14	VI	0.75	0.31	0.54	0.56	0.47	0.18	0.15	0.08	0.11
07/11/14	VII	0.78	0.35	0.51	0.55	0.45	0.15	0.13	0.09	0.11

Tabella 6 b - ALCANI, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Arezzo)

data	name	(2)methyl butane	normal pentane	(3)methyl pentane	normal hexane	(3)methyl hexane	normal heptane	(3)methyl heptane	(2,5)dimethyl hexane	normal octane
	formula	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}$
12/12/13	I	1.36	0.26	1.11	1.38	0.87	0.36	0.22	0.11	0.19
13/12/13	II	1.22	0.21	0.99	1.11	0.56	0.21	0.15	0.08	0.11
14/12/13	III	1.55	0.29	1.33	1.42	0.89	0.44	0.21	0.05	0.08
15/12/13	IV	0.89	0.2	0.75	0.87	0.71	0.35	0.28	0.09	0.12
16/12/13	V	0.56	0.11	0.51	0.66	0.47	0.32	0.24	0.07	0.08
17/12/13	VI	0.66		0.44	0.51	0.52	0.29	0.18	0.06	0.09
18/12/13	VII	0.78	0.16	0.56	0.66	0.56	0.24	0.14	0.08	0.12
13/01/14	I	0.31		0.25	0.29	0.21	0.08	0.05		
14/01/14	II	0.45		0.26	0.32	0.25	0.09	0.06		
15/01/14	III	0.48		0.28	0.36	0.31	0.12	0.09		
16/01/14	IV	0.51		0.33	0.39	0.35	0.15	0.08		0.05
17/01/14	V	0.57	0.08	0.41	0.45	0.36	0.08	0.05		0.05
18/01/14	VI	0.56	0.05	0.45	0.49	0.27	0.12	0.07	0.05	0.08
19/01/14	VII	0.66	0.11	0.48	0.58	0.39	0.17	0.11	0.08	0.11
21/01/14	I	0.73		0.54	0.71	0.44	0.15	0.14		0.11
22/01/14	II	1.1	0.15	0.9	1.5	0.6	0.13	0.21	0.16	0.13
23/01/14	III	1.2	0.12	1.2	1.7	0.61	0.19	0.12	0.13	0.15
24/01/14	IV	1.1		0.75	1.3	0.21	0.21	0.11	0.09	0.19
25/01/14	V	1.5	0.16	0.15	1.7	0.55	0.13	0.09	0.08	0.11
10/03/14	I	1.3	0.21	0.61	1.2	0.44	0.11	0.08	0.05	0.12
11/03/14	II	1.1	0.15	0.55	1.1	0.48	0.13	0.9	0.11	0.13
12/03/14	III	1.5	0.16	0.47	1.4	0.51	0.15	0.11	0.08	0.11
13/03/14	IV	1.1	0.22	0.48	0.89	0.41	0.14	0.12	0.11	0.08
14/03/14	V	0.87	0.17	0.53	0.56	0.38	0.16	0.08	0.09	0.12
15/03/14	VI	1.2	0.16	0.55	1.4	0.42	0.11	0.06	0.06	0.11
16/03/14	VII	1.4	0.21	0.56	1.3	0.43	0.12	0.11	0.07	0.12
03/06/14	I	2.5	0.35	0.81	2.3	0.56	0.32	0.26	0.21	0.16
04/06/14	II	2.2	0.31	0.85	2.7	0.61	0.16	0.21	0.15	0.21
05/06/14	III	2.4	0.38	0.86	2.2	0.66	0.24	0.25	0.26	0.17
06/06/14	IV	2.3	0.41	0.75	2.1	0.68	0.28	0.24	0.22	0.18
07/06/14	V	2.8	0.25	0.79	2.5	0.54	0.24	0.23	0.21	0.17
08/06/14	VI	2.2	0.39	0.81	2.1	0.62	0.21	0.21	0.19	0.15
09/06/14	VII	2.7	0.33	0.86	2.5	0.63	0.26	0.26	0.25	0.21
28/07/14	I	3.6	0.48	0.95	3.2	0.77	0.45	0.35	0.33	0.25
29/07/14	II	3.9	0.56	0.98	3.5	0.75	0.63	0.39	0.35	0.26
30/07/14	III	4.1	0.55	0.87	3.6	0.81	0.52	0.47	0.44	0.38
31/07/14	IV	2.9	0.33	0.66	2.8	0.51	0.31	0.26	0.22	0.17
01/08/14	V	3.5	0.38	0.74	3.3	0.53	0.35	0.35	0.33	0.26
02/08/14	VI	3.8	0.45	0.81	3.4	0.44	0.44	0.38	0.32	0.27
03/08/14	VII	4.5	0.56	0.91	4.1	0.49	0.52	0.47	0.45	0.38
16/09/14	I	4.5	0.66	0.88	3.9	0.81	0.66	0.42	0.45	0.28
17/09/14	II	2.1	0.33	0.55	3.1	0.58	0.55	0.22	0.26	0.21
18/09/14	III	1.5	0.25	0.41	2.3	0.26	0.27	0.18	0.13	0.15
19/09/14	IV	3.3	0.45	0.58	3.9	0.69	0.69	0.36	0.31	0.35
20/09/14	V	3.6	0.45	0.85	3.8	0.69	0.56	0.54	0.45	0.36
21/09/14	VI	1.6	0.11	0.48	2.1	0.25	0.24	0.15	0.12	0.14
22/09/14	VII	1.7	0.13	0.33	1.5	0.21	0.21	0.16		0.15
07/10/14	I	1.4	0.25	0.66	1.3	0.49	0.15	0.11	0.09	0.15
08/10/14	II	1.5	0.25	0.69	1.3	0.58	0.24	0.17	0.15	0.15
09/10/14	III	1.1	0.11	0.21	0.88	0.36	0.19	0.05	0.06	0.14
10/10/14	IV	1.9	0.21	0.44	1.1	0.45	0.29	0.11	0.12	0.16
12/10/14	V	2.5	0.56	0.61	1.5	0.69	0.36	0.27	0.16	0.22
13/10/14	VI	1.5	0.12	0.26	0.84	0.26	0.14	0.08		
14/10/14	VII	0.75	0.08	0.12	0.77	0.11				

Tabella 7 a - AROMATICS, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Piancastagnaio)

data	name	benzene	toluene	ethyl benzene	m,p xylene	o xylene	styrene	(1)methyl (4)ethyl benzene	(1,2,3) tri methyl benzene	(1,2,4) tri methyl benzene	(1,3,5)tri methyl benzene	(1,2,3,4) tetra methyl benzene	(1,2,3,5) tetra methyl benzene	cymene	(1)methyl (4)methyl ethyl benzene	naphthalene
	formula	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_7\text{H}_8$	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	$\text{C}_8\text{H}_8$	$\text{C}_9\text{H}_{12}$	$\text{C}_9\text{H}_{12}$	$\text{C}_9\text{H}_{12}$	$\text{C}_9\text{H}_{12}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	$\text{C}_9\text{H}_{12}$	$\text{C}_{10}\text{H}_8$
30/09/13	I	3.6	7.8	2.1	2.6	1.5	3.3	1.1	2.6	1.4	1.3	1.5	1.1	1.0	2.0	2.3
01/10/13	II	14	32	5.1	19	11	6.1	3.3	5.1	6.6	7.3	2.6	3.4	1.1	2.6	2.6
02/10/13	III	11	45	3.9	25	15	5.6	3.1	1.9	5.4	3.6	1.5	2.3	1.3	2.1	3.1
03/10/13	IV	13	36	3.6	23	11.0	8.7	2.6	3.4	4.7	2.5	3.9	1.8	1.6	2.4	3.5
04/10/13	V	0.79	0.98	0.56	0.78	0.15	0.39	0.88	0.75	0.66	0.15	0.26	0.11		0.16	
28/04/14	I	4.1	4.2	1.1	1.2	0.23	1.5	0.36	0.25	0.25	0.15	0.11		0.15	0.06	0.14
29/04/14	II	2.5	2.2	0.89	1	0.15	1.3	0.25	0.36	0.21	0.12		0.06	0.11		0.26
30/04/14	III	3.1	3.1	1.2	1.3	0.21	1.1	0.21	0.25	0.15	0.13	0.06	0.08	0.13	0.05	0.24
01/05/14	IV	2.7	2.4	0.56	0.61	0.14	0.87		0.15	0.11	0.16	0.06		0.16		0.24
02/05/14	V	3.3	2.9	0.62	0.66	0.13	1.1		0.16	0.08	0.14	0.05	0.06	0.14		0.28
03/05/14	VI	2.4	2.3	0.65	0.69	0.12	0.56	0.26	0.34			0.05		0.12		0.21
04/05/14	VII	2.1	1.5	0.66	0.71	0.06	0.62	0.15	0.25		0.06	0.07		0.13		0.15
05/05/14	VIII	1.8	1.2	0.39	0.42	0.08	0.44	0.11	0.15	0.05	0.05			0.15		0.11
06/05/14	IX	1.7	1.3	0.41	0.26	0.04	0.41		0.09		0.06			0.12		0.09
23/06/14	I	2.6	2.7	0.56	0.61	0.26	1.8	0.25	0.21	0.06	0.16	0.56	0.05	0.19		
24/06/14	II	3.1	2.9	0.61	0.66	0.24	1.4	0.29	0.16	0.11	0.17	0.58		0.17	0.11	
25/06/14	III	1.9	2.2	0.55	0.68	0.28	1.1	0.31	0.23	0.17	0.21	0.61	0.09	0.11		
26/06/14	IV	1.9	2.1	0.54	0.61	0.24	1.4	0.36	0.27	0.05	0.26	0.18	0.07	0.16	0.05	
27/06/14	V	2.3	1.8	0.58	0.69	0.25	1.5	0.21	0.21	0.06	0.27		0.05	0.21		0.06
28/06/14	VI	2.1	1.9	0.45	0.57	0.24	1.7	0.15	0.26	0.08	0.21	0.19	0.11	0.18		0.07
29/06/14	VII	2.4	2.3	0.49	0.55	0.25	1.2	0.11	0.15	0.16	0.21	0.14	0.05	0.17	0.06	
30/06/14	VIII	1.8	1.5	0.34	0.41	0.21	1.1	0.18	0.18	0.17	0.25	0.16		0.13		
01/07/14	IX	2.2	2.6	0.56	0.69	0.24	1.6	0.14	0.16	0.16	0.29	0.18	0.06	0.61		
02/07/14	X	2.6	2.5	0.64	0.69	0.23	1.7	0.13	0.21	0.12	0.21	0.17		0.17		
03/07/14	XI	3.1	3	0.78	0.71	0.27	1.1	0.19	0.27	0.15	0.31	0.16	0.11	0.36		
04/07/14	XII	3.5	3.3	0.85	0.81	0.35	1.6	0.12	0.26	0.17	0.24		0.17	0.38	0.11	
05/07/14	XIII	3.3	3.6	0.91	0.95	0.41	1.4	0.17	0.21	0.16	0.19	0.25	0.13	0.41		
06/07/14	XIV	3.9	3.8	0.87	0.95	0.45	1.1	0.16	0.16	0.11	0.17	0.17	0.15	0.56		
05/08/14	I	3.9	3.3	0.75	0.79	0.39	1.5	0.15	0.33	0.19	0.39	0.21	0.15	0.33	0.12	
06/08/14	II	2.9	2.3	0.45	0.64	0.25	1.1	0.13	0.18	0.12	0.19	0.21	0.13	0.21	0.15	
07/08/14	III	4.5	2.9	0.81	0.85	0.45	1.8	0.26	0.39	0.25	0.38	0.28	0.21	0.39	0.18	0.08
08/08/14	IV	4.3	2.2	0.75	0.91	0.51	2.4	0.26	0.44	0.29	0.33	0.36	0.25	0.31	0.24	
09/08/14	V	2.9	1.7	0.65	0.71	0.25	1.4	0.22	0.25	0.11	0.25	0.11	0.07	0.11		
10/08/14	VI	1.5	1.3	0.47	0.66	0.21	0.87	0.15	0.21		0.15					
11/08/14	VII	1.6	1.1	0.35	0.61	0.15	0.75	0.16	0.15							
12/08/14	VIII	3.1	2.4	0.47	0.68	0.31	1.2	0.16	0.14	0.13	0.15	0.22	0.11	0.25	0.13	
13/08/14	IX	4.9	3.1	0.88	0.95	0.55	2.2	0.29	0.44	0.29	0.41	0.33	0.25	0.46	0.21	0.11
14/08/14	X	5.2	3.6	0.78	0.87	0.66	2.7	0.25	0.45	0.38	0.47	0.35	0.29	0.47	0.21	0.16
15/08/14	XI	3.6	2.7	0.65	0.69	0.48	2.1	0.21	0.48	0.46	0.41	0.39	0.25	0.55	0.25	0.15
16/08/14	XII	3.5	3.3	0.85	0.81	0.35	1.6	0.12	0.26	0.17	0.24		0.17	0.38	0.11	
17/08/14	XIII	4.1	3.8	0.78	0.75	0.39	1.9	0.16	0.31	0.22	0.28		0.26	0.33	0.15	
18/08/14	XIV	1.4	1.1	0.56	0.66	0.21	1.1	0.21	0.26		0.13					
06/09/14	I	3.9	2.8	0.55	0.78	0.45	1.5	0.21	0.22	0.15	0.19	0.26	0.15	0.27	0.19	0.11
07/09/14	II	4.5	2.6	0.59	0.95	0.57	1.9	0.26	0.29	0.31	0.21	0.28	0.24	0.29	0.24	0.15
08/09/14	III	2.8	2.1	0.51	0.64	0.41	1.1	0.16	0.14	0.11	0.12	0.21	0.12	0.16	0.13	0.07
09/09/14	IV	5.1	2.9	0.69	1.2	0.65	1.4	0.33	0.36	0.31	0.26	0.29	0.37	0.44	0.26	0.15
10/09/14	V	2.1	1.8	0.66	0.51	0.44	0.95	0.21	0.11	0.07	0.09	0.15	0.16	0.14	0.11	0.06
11/09/14	VI	2.2	1.5	0.65	0.47	0.41	0.77	0.15	0.16	0.11	0.05	0.19	0.14	0.13	0.18	0.13
12/09/14	VII	4.7	2.9	0.66	1.7	0.61	1.7	0.36	0.31	0.25	0.21	0.29	0.62	0.27	0.23	0.17
01/11/14	I	2.1	1.8	0.36	0.48	0.32	0.89	0.11	0.08			0.15		0.16	0.11	
02/11/14	II	2.5	1.9	0.41	0.56	0.35	0.87	0.15	0.11	0.16		0.21		0.19	0.15	0.11
03/11/14	III	2.3	1.5	0.36	0.45	0.26	0.77	0.11				0.15		0.11		
04/11/14	IV	2.1	1.7	0.35	0.41	0.28	0.78	0.12	0.09			0.13		0.15	0.12	
05/11/14	V	1.7	1.3	0.26	0.27	0.15	0.26					0.11		0.08		
06/11/14	VI	1.5	1.3	0.28	0.25	0.19	0.24					0.13		0.07		
07/11/14	VII	1.7	1.5	0.28	0.31	0.18	0.29	0.11			0.12	0.15		0.16	0.11	



Tabella 8 a - CYCLICS, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Piancastagnaio)

data	name	cyclo pentane	methyl cyclo pentene	methyl cyclo pentane	cyclo hexane	methyl cyclo hexane
	formula	$\text{C}_5\text{H}_{10}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	$\text{C}_7\text{H}_{14}$
30/09/13	I				0.11	
01/10/13	II	0.34		0.16	0.12	0.94
02/10/13	III	0.35	0.11			0.22
03/10/13	IV			0.16		0.21
04/10/13	V					
28/04/14	I	0.11	0.13	0.11	0.12	0.15
29/04/14	II		0.15		0.11	0.13
30/04/14	III	0.06	0.13	0.05	0.07	0.09
01/05/14	IV		0.16		0.06	0.08
02/05/14	V		0.14	0.05	0.07	0.09
03/05/14	VI	0.06	0.11		0.05	0.06
04/05/14	VII		0.08	0.08	0.06	0.08
05/05/14	VIII		0.06			0.06
06/05/14	IX		0.07			0.06
23/06/14	I		0.16		0.15	0.17
24/06/14	II	0.11	0.11		0.11	0.18
25/06/14	III		0.13		0.12	0.21
26/06/14	IV		0.17		0.21	0.15
27/06/14	V	0.06	0.16		0.17	0.19
28/06/14	VI		0.11		0.16	0.17
29/06/14	VII		0.14	0.06	0.14	0.16
30/06/14	VIII	0.05	0.19		0.13	0.17
01/07/14	IX		0.21		0.12	0.13
02/07/14	X		0.25		0.11	0.14
03/07/14	XI		0.21		0.15	0.16
04/07/14	XII		0.24	0.08	0.16	0.23
05/07/14	XIII		0.27		0.11	0.25
06/07/14	XIV		0.26	0.05	0.18	0.27
05/08/14	I	0.13	0.23		0.19	0.15
06/08/14	II	0.11	0.18		0.13	0.11
07/08/14	III	0.18	0.29	0.14	0.21	0.26
08/08/14	IV	0.14	0.22	0.11	0.35	0.33
09/08/14	V	0.16	0.15			
10/08/14	VI		0.11			
11/08/14	VII		0.14			
12/08/14	VIII	0.13	0.17		0.13	0.15
13/08/14	IX	0.15	0.36	0.18	0.26	0.31
14/08/14	X	0.16	0.28	0.15	0.25	0.38
15/08/14	XI	0.19	0.25	0.19	0.31	0.35
16/08/14	XII		0.24	0.08	0.16	0.23
17/08/14	XIII		0.33	0.15	0.17	0.26
18/08/14	XIV		0.08			
06/09/14	I	0.19	0.21	0.11	0.19	0.18
07/09/14	II	0.26	0.28	0.27	0.15	0.19
08/09/14	III	0.15	0.16		0.16	0.13
09/09/14	IV	0.19	0.26	0.11	0.16	0.24
10/09/14	V	0.13	0.2		0.13	0.11
11/09/14	VI	0.19	0.24	0.08	0.15	0.16
12/09/14	VII	0.15	0.26	0.15	0.19	0.24
01/11/14	I	0.07	0.11		0.07	0.08
02/11/14	II	0.12	0.13	0.07	0.08	0.09
03/11/14	III	0.11	0.12			0.08
04/11/14	IV	0.08	0.09			0.07
05/11/14	V					
06/11/14	VI					
07/11/14	VII					

Tabella 8 b - CYCLICS, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Arezzo)

data	name	cyclo pentane	methyl cyclo pentene	methyl cyclo pentane	cyclo hexane	methyl cyclo hexane
	formula	$\text{C}_5\text{H}_{10}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	$\text{C}_7\text{H}_{14}$
12/12/13	I	0.11	0.13	0.16	0.11	
13/12/13	II	0.12	0.15	0.14	0.12	0.05
14/12/13	III	0.07	0.12	0.15	0.08	
15/12/13	IV	0.06	0.14	0.14	0.06	
16/12/13	V	0.11	0.16	0.21	0.14	0.09
17/12/13	VI	0.14	0.14	0.17	0.12	0.07
18/12/13	VII	0.13	0.12	0.16	0.11	
13/01/14	I	0.12	0.18	0.14	0.07	
14/01/14	II	0.15	0.11	0.12	0.05	
15/01/14	III	0.16	0.16	0.11	0.13	0.06
16/01/14	IV	0.14	0.15	0.12	0.06	
17/01/14	V	0.11	0.12	0.14	0.07	
18/01/14	VI	0.08	0.14	0.11	0.05	
19/01/14	VII	0.11	0.13	0.12	0.06	0.05
21/01/14	I	0.15	0.11	0.16	0.08	0.07
22/01/14	II	0.19	0.22	0.11	0.11	0.16
23/01/14	III	0.13	0.19	0.15	0.27	0.15
24/01/14	IV	0.09	0.16	0.19	0.33	0.13
25/01/14	V	0.08	0.11	0.13	0.26	0.17
10/03/14	I	0.11	0.15	0.16	0.13	0.15
11/03/14	II	0.12	0.16	0.21	0.15	0.2
12/03/14	III	0.16	0.19	0.22	0.16	0.22
13/03/14	IV	0.12	0.16	0.15	0.21	0.25
14/03/14	V	0.14	0.18	0.21	0.24	0.26
15/03/14	VI	0.13	0.15	0.16	0.21	0.25
16/03/14	VII	0.08	0.16	0.15	0.15	0.16
03/06/14	I	0.23	0.28	0.33	0.35	0.31
04/06/14	II	0.24	0.24	0.31	0.28	0.26
05/06/14	III	0.21	0.25	0.36	0.24	0.29
06/06/14	IV	0.15	0.22	0.31	0.36	0.35
07/06/14	V	0.26	0.31	0.35	0.35	0.31
08/06/14	VI	0.22	0.33	0.35	0.33	0.24
09/06/14	VII	0.26	0.36	0.41	0.35	0.34
28/07/14	I	0.26	0.25	0.28	0.25	0.15
29/07/14	II	0.27	0.21	0.31	0.26	0.12
30/07/14	III	0.21	0.23	0.35	0.21	0.19
31/07/14	IV	0.21	0.27	0.24	0.19	0.14
01/08/14	V	0.24	0.14	0.36	0.23	0.16
02/08/14	VI	0.26	0.19	0.28	0.24	0.13
03/08/14	VII	0.2	0.23	0.31	0.22	0.17
16/09/14	I	0.31	0.28	0.36	0.39	0.27
17/09/14	II	0.22	0.26	0.35	0.21	0.08
18/09/14	III	0.15	0.21	0.22	0.15	
19/09/14	IV	0.29	0.33	0.46	0.25	0.15
20/09/14	V	0.33	0.54	0.56	0.31	0.23
21/09/14	VI	0.11	0.26	0.18	0.11	
22/09/14	VII	0.16	0.21	0.19	0.15	
07/10/14	I	0.15	0.17	0.16	0.15	0.17
08/10/14	II	0.15	0.22	0.26	0.27	0.22
09/10/14	III	0.11	0.13	0.21	0.15	0.12
10/10/14	IV	0.14	0.22	0.38	0.23	0.19
12/10/14	V	0.23	0.31	0.46	0.27	0.11
13/10/14	VI	0.15	0.18	0.16	0.13	0.16
14/10/14	VII					

Tabella 9 a - ALKENES, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Piancastagnaio)

data	name	(2)pentene	(3)methyl (2)pentene	(2)hexene	(3)heptene	(4,5)dimethyl (2)hexene	(2,2,4)trimethyl (2)pentene
	formula	$\text{C}_5\text{H}_{10}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}$
30/09/13	I						
01/10/13	II	0.87	0.66	0.45	0.11	0.25	0.13
02/10/13	III	0.55	0.61	0.26	0.15	0.22	0.11
03/10/13	IV	0.15	0.11	0.08		0.05	0.13
04/10/13	V						
28/04/14	I	0.21	0.15	0.24	0.06		0.06
29/04/14	II	0.16	0.11	0.23	0.07		
30/04/14	III	0.14	0.12	0.25			
01/05/14	IV	0.18	0.11	0.21	0.06		0.05
02/05/14	V	0.11	0.08	0.19			
03/05/14	VI	0.16	0.16	0.24			
04/05/14	VII	0.13	0.13	0.15	0.05		
05/05/14	VIII	0.11	0.08	0.13			
06/05/14	IX	0.07	0.08	0.13			
23/06/14	I	0.15	0.11	0.16			
24/06/14	II	0.11	0.06	0.15	0.05		
25/06/14	III	0.13	0.12	0.16			
26/06/14	IV	0.14	0.14	0.17	0.06		
27/06/14	V	0.21	0.15	0.25			
28/06/14	VI	0.15	0.12	0.27			
29/06/14	VII	0.16	0.12	0.29			
30/06/14	VIII	0.14	0.13	0.16			
01/07/14	IX	0.12	0.11	0.15			
02/07/14	X	0.18	0.14	0.21			
03/07/14	XI	0.21	0.15	0.26	0.11		
04/07/14	XII	0.14	0.16	0.15	0.12		
05/07/14	XIII	0.18	0.14	0.18	0.19		
06/07/14	XIV	0.16	0.13	0.17	0.21		
05/08/14	I	0.26	0.21	0.33	0.15		
06/08/14	II	0.19	0.15	0.16	0.13		
07/08/14	III	0.33	0.39	0.25	0.11	0.08	
08/08/14	IV	0.47	0.44	0.27	0.15		
09/08/14	V	0.25	0.11	0.24			
10/08/14	VI	0.18					
11/08/14	VII	0.15					
12/08/14	VIII	0.21	0.16	0.15	0.18		
13/08/14	IX	0.39	0.41	0.26	0.15	0.17	
14/08/14	X	0.31	0.36	0.22	0.18	0.15	
15/08/14	XI	0.35	0.47	0.26	0.11		
16/08/14	XII	0.14	0.16	0.22	0.19		
17/08/14	XIII	0.18	0.29	0.25	0.26		
18/08/14	XIV	0.15					
06/09/14	I	0.26	0.19	0.18	0.16	0.11	0.05
07/09/14	II	0.24	0.16	0.19	0.15	0.15	0.11
08/09/14	III	0.21	0.22	0.23	0.07	0.06	
09/09/14	IV	0.29	0.24	0.31	0.17	0.19	0.15
10/09/14	V	0.23	0.23	0.26	0.19	0.14	0.07
11/09/14	VI	0.24	0.21	0.26	0.17	0.17	0.16
12/09/14	VII	0.35	0.38	0.19	0.19	0.22	0.18
01/11/14	I	0.11	0.08	0.12			
02/11/14	II	0.15	0.14	0.13			
03/11/14	III	0.18	0.14	0.12			
04/11/14	IV	0.08	0.11	0.12	0.08		
05/11/14	V	0.12	0.13	0.07			
06/11/14	VI	0.08	0.11				
07/11/14	VII	0.07					

Tabella 9 b - ALKENES, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Arezzo)

data	name	(2)pentene	(3)methyl (2)pentene	(2)hexene	(3)heptene	(4,5)dimethyl (2)hexene	(2,2,4)trimethyl (2)pentene
$\text{mg}/\text{m}^3$	formula	$\text{C}_5\text{H}_{10}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}$
12/12/13	I					0.06	
13/12/13	II	0.13					
14/12/13	III			0.11		0.12	
15/12/13	IV	0.08					
16/12/13	V					0.08	
17/12/13	VI			0.08		0.09	
18/12/13	VII						
13/01/14	I						
14/01/14	II			0.05		0.07	
15/01/14	III	0.07				0.05	
16/01/14	IV			0.06			
17/01/14	V					0.08	
18/01/14	VI						
19/01/14	VII						
21/01/14	I			0.08			
22/01/14	II	0.11		0.15		0.11	0.08
23/01/14	III			0.11		0.08	0.11
24/01/14	IV		0.09	0.24	0.11	0.15	
25/01/14	V			0.13			
10/03/14	I			0.06			
11/03/14	II		0.05	0.08			
12/03/14	III						
13/03/14	IV						
14/03/14	V						
15/03/14	VI						
16/03/14	VII						
03/06/14	I						
04/06/14	II		0.06	0.11			
05/06/14	III						
06/06/14	IV		0.11	0.13			
07/06/14	V						
08/06/14	VI						
09/06/14	VII		0.13	0.15			
28/07/14	I				0.16		
29/07/14	II	0.11			0.11		
30/07/14	III			0.09			
31/07/14	IV						
01/08/14	V			0.11	0.05		0.08
02/08/14	VI			0.05			
03/08/14	VII				0.06		
16/09/14	I	0.18	0.21	0.19	0.11		
17/09/14	II	0.15		0.16			
18/09/14	III						
19/09/14	IV	0.16	0.13				
20/09/14	V			0.13	0.05		
21/09/14	VI						
22/09/14	VII						
07/10/14	I			0.09	0.07		
08/10/14	II	0.09	0.11	0.08	0.06		
09/10/14	III						
10/10/14	IV		0.15	0.06	0.08		
12/10/14	V	0.08		0.05			
13/10/14	VI		0.05				
14/10/14	VII						

Tabella 10 a - S-bearing, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Piancastagnaio)

data	name	carbon disulphide	dimethyl sulphide	thiophene	(3)methyl thiophene	(2,5)di methyl thiophene	dimethyl sulphoxide	dimethyl sulphone
	formula	$\text{CS}_2$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{S}$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	$\text{C}_5\text{H}_6\text{S}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{S}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$
30/09/13	I		0.05				0.06	0.05
01/10/13	II	0.26	0.24	0.05			0.15	0.21
02/10/13	III	0.36	0.15	0.06	0.03	0.04	0.08	0.17
03/10/13	IV	0.25	0.36				0.13	0.08
04/10/13	V	0.31	0.19	0.03	0.02		0.08	0.11
28/04/14	I	0.21	0.15	0.06	0.05		0.07	0.07
29/04/14	II	0.16	0.26	0.08	0.06	0.05	0.09	0.06
30/04/14	III	0.25	0.24	0.11	0.08		0.08	0.07
01/05/14	IV	0.28	0.27	0.08	0.07		0.11	0.08
02/05/14	V	0.24	0.22	0.11	0.07		0.08	0.06
03/05/14	VI	0.28	0.23	0.16	0.11	0.08	0.12	0.08
04/05/14	VII	0.35	0.15	0.14	0.011		0.1	0.07
05/05/14	VIII	0.24	0.17	0.13	0.08		0.07	0.05
06/05/14	IX	0.27	0.13	0.08	0.05		0.06	
23/06/14	I	0.26	0.19	0.11	0.06		0.08	0.05
24/06/14	II	0.15	0.12	0.14	0.11		0.12	0.11
25/06/14	III	0.21	0.26	0.08	0.05		0.06	0.08
26/06/14	IV	0.17	0.17	0.11			0.05	0.06
27/06/14	V	0.13	0.15	0.12	0.08		0.05	0.06
28/06/14	VI	0.14	0.19	0.14	0.14		0.11	0.17
29/06/14	VII	0.21	0.25	0.08	0.11		0.08	0.1
30/06/14	VIII	0.26	0.24	0.06			0.08	0.06
01/07/14	IX	0.17	0.26	0.08				
02/07/14	X	0.32	0.39	0.11				0.05
03/07/14	XI	0.36	0.41	0.15	0.12	0.07	0.11	0.1
04/07/14	XII	0.39	0.45	0.16	0.11	0.06	0.08	0.1
05/07/14	XIII	0.35	0.46	0.14	0.11		0.18	0.15
06/07/14	XIV	0.38	0.41	0.09	0.07		0.11	0.14
05/08/14	I	0.39	0.45	0.19	0.15	0.16	0.15	0.17
06/08/14	II	0.23	0.11	0.16	0.13		0.18	0.15
07/08/14	III	0.29	0.57	0.35	0.18	0.22	0.18	0.26
08/08/14	IV	0.35	0.66	0.39	0.27	0.26	0.24	0.27
09/08/14	V	0.15	0.16	0.17	0.14		0.13	0.11
10/08/14	VI	0.11	0.16	0.11	0.07			
11/08/14	VII	0.13	0.11					
12/08/14	VIII	0.25	0.13	0.15	0.11		0.15	0.11
13/08/14	IX	0.33	0.36	0.39	0.22	0.26	0.17	0.39
14/08/14	X	0.28	0.31	0.41	0.29	0.31	0.15	0.43
15/08/14	XI	0.36	0.41	0.15	0.12	0.07	0.11	0.1
16/08/14	XII	0.45	0.54	0.16	0.15	0.11	0.16	0.17
17/08/14	XIII	0.37	0.57	0.18	0.18	0.15	0.19	0.22
18/08/14	XIV	0.13	0.12	0.15	0.13		0.14	0.13
06/09/14	I	0.29	0.15	0.21	0.13		0.19	0.11
07/09/14	II	0.36	0.24	0.24	0.15	0.11	0.26	0.24
08/09/14	III	0.21	0.19	0.12	0.06		0.15	0.15
09/09/14	IV	0.26	0.24	0.18	0.13	0.08	0.22	0.21
10/09/14	V	0.15	0.15	0.11			0.11	0.19
11/09/14	VI	0.19	0.11	0.16	0.07		0.11	0.11
12/09/14	VII	0.31	0.28	0.21	0.16	0.11	0.21	0.16
01/11/14	I	0.25	0.22	0.07			0.11	
02/11/14	II	0.23	0.19	0.08			0.12	0.05
03/11/14	III	0.21	0.13	0.11			0.09	0.06
04/11/14	IV	0.25	0.16	0.15	0.05		0.12	0.07
05/11/14	V	0.15	0.08				0.05	
06/11/14	VI	0.16	0.11	0.05			0.06	
07/11/14	VII	0.11	0.08	0.12				

Tabella 10 b - S-bearing, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Arezzo)

data	name	carbon disulphide	dimethyl sulphide	thiophene	(3)methyl thiophene	(2,5)dimethyl thiophene	dimethyl sulphoxide	dimethyl sulphone
	formula	$\text{CS}_2$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{S}$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	$\text{C}_5\text{H}_6\text{S}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{S}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$
12/12/13	I	0.06						
13/12/13	II							
14/12/13	III							
15/12/13	IV	0.11						
16/12/13	V		0.05					0.07
17/12/13	VI							
18/12/13	VII							0.09
13/01/14	I							
14/01/14	II							
15/01/14	III	0.05	0.08					
16/01/14	IV							
17/01/14	V							
18/01/14	VI							
19/01/14	VII							
21/01/14	I							
22/01/14	II	0.11	0.12				0.08	0.11
23/01/14	III		0.11				0.11	
24/01/14	IV							
25/01/14	V	0.06	0.08					
10/03/14	I	0.05	0.06					
11/03/14	II	0.09						
12/03/14	III	0.11	0.13					
13/03/14	IV							
14/03/14	V	0.05	0.06					
15/03/14	VI							
16/03/14	VII							
03/06/14	I	0.13	0.11					
04/06/14	II	0.15	0.13					
05/06/14	III	0.17	0.16					
06/06/14	IV	0.13	0.15					
07/06/14	V	0.15	0.19					
08/06/14	VI	0.16	0.14					
09/06/14	VII	0.11	0.16					
28/07/14	I	0.26	0.15					
29/07/14	II	0.11	0.19					0.06
30/07/14	III	0.19	0.11					
31/07/14	IV	0.13	0.12				0.13	0.07
01/08/14	V	0.18	0.13				0.05	
02/08/14	VI	0.22	0.14					0.08
03/08/14	VII	0.16	0.11				0.06	
16/09/14	I	0.36	0.21					
17/09/14	II	0.15	0.26					0.06
18/09/14	III	0.15						
19/09/14	IV	0.15	0.19	0.21			0.13	0.15
20/09/14	V	0.29	0.22	0.25			0.13	
21/09/14	VI	0.22						
22/09/14	VII	0.11						
07/10/14	I	0.06	0.08					
08/10/14	II	0.12	0.08					
09/10/14	III							
10/10/14	IV	0.16	0.07	0.08				
12/10/14	V	0.11	0.21	0.14	0.09			
13/10/14	VI	0.16	0.15	0.09				
14/10/14	VII							

Tabella 11 a - O-bearing, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Piancastagnaio)

data	name	furan	ethyl acetate	(2)methoxy (2)methyl butane	(1)methoxi hexane	acetic acid methyl ester	acetic acid buthyl ester	aceto phenone	butanoic acid ethyl ester	acid (2)ethyl hexanoic	(2,2) dimethyl (1)propanol	(2)methyl (1)butanol
	formula	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$
30/09/13	I		3.6	0.21	0.25	0.15	3.6		0.66	0.11	0.11	0.10
01/10/13	II	0.15	2.8	0.51	0.63	1.2	2.4	1.1	1.9	1.1	0.26	0.16
02/10/13	III		2.9	0.87	0.51	0.78	1.1	0.41	1.7	0.41	0.22	0.19
03/10/13	IV		2.70	0.71	0.44	0.66	0.15	0.11	1.7	0.46	0.21	0.14
04/10/13	V		0.56	0.13	0.12	0.15	0.09		0.56			0.05
28/04/14	I	0.21	0.47	0.15	0.11	0.18	0.89		0.51			0.08
29/04/14	II	0.24	0.41		0.06	0.21	0.87		0.27			
30/04/14	III	0.23	0.43	0.11		0.14	0.46		0.28			0.05
01/05/14	IV	0.21	0.45			0.16	0.87		0.29			
02/05/14	V	0.27	0.41	0.05	0.06	0.11	0.61		0.27			0.06
03/05/14	VI	0.24	0.25			0.11	0.58		0.31			
04/05/14	VII	0.21	0.26			0.08	0.47		0.24			
05/05/14	VIII	0.26	0.21			0.05	0.35		0.15			
06/05/14	IX	0.24	0.15			0.08	0.28		0.16			
23/06/14	I	0.26	0.36			0.18	0.75		0.45			
24/06/14	II	0.32	0.41			0.14	0.66		0.41			
25/06/14	III	0.38	0.45		0.06	0.16	0.59		0.35			
26/06/14	IV	0.25	0.51		0.15	0.17	0.69		0.26			
27/06/14	V	0.24	0.29	0.15		0.14	0.64		0.25			
28/06/14	VI	0.39	0.36			0.11	0.85		0.36			0.12
29/06/14	VII	0.34	0.51	0.11	0.05	0.12	0.74		0.31			
30/06/14	VIII	0.32	0.56	0.05		0.16	0.54		0.26			
01/07/14	IX	0.31	0.54			0.21	1.2		0.18			0.07
02/07/14	X	0.39	0.54			0.25	1.1		0.24			
03/07/14	XI	0.33	0.58	0.06		0.23	1		0.27			
04/07/14	XII	0.3	0.51			0.26	1.3		0.36			0.06
05/07/14	XIII	0.34	0.47			0.24	1.6		0.85			
06/07/14	XIV	0.27	0.45			0.22	1.4		0.41			
05/08/14	I	0.39	0.58	0.14	0.08	0.31	1.4		0.33			
06/08/14	II	0.25	0.33			0.25	1.1		0.25			
07/08/14	III	0.45	0.69	0.17	0.16	0.36	1.8		0.47			
08/08/14	IV	0.56	0.78	0.15	0.24	0.45	2.8		0.29			0.17
09/08/14	V	0.21	0.25	0.14		0.13	0.57		0.21			
10/08/14	VI	0.15	0.21				0.45		0.15			
11/08/14	VII	0.13	0.15				0.33		0.11			
12/08/14	VIII	0.24	0.31			0.36	1.2		0.26			
13/08/14	IX	0.47	0.69	0.16	0.21	0.37	0.88		0.55			0.07
14/08/14	X	0.45	0.45	0.19	0.25	0.45	0.75		0.41			0.11
15/08/14	XI	0.33	0.58	0.06		0.23	1		0.27			
16/08/14	XII	0.39	0.81	0.16	0.11	0.26	1.8		0.31			
17/08/14	XIII	0.46	0.75	0.19	0.15	0.31	1.5		0.34			
18/08/14	XIV	0.22	0.15				0.39		0.11			
06/09/14	I	0.28	0.36	0.11	0.05	0.08	0.41		0.29			
07/09/14	II	0.38	0.35	0.15	0.16	0.17	0.87		0.35			
08/09/14	III	0.25	0.31	0.15			0.29		0.21			
09/09/14	IV	0.29	0.38	0.21	0.11		0.22		0.24			
10/09/14	V	0.13	0.27	0.11			0.07		0.09			
11/09/14	VI	0.21	0.19	0.22			0.24		0.22			
12/09/14	VII	0.35	0.39	0.25	0.12		0.25		0.27			
01/11/14	I	0.25	0.39	0.15	0.11	0.07	0.35		0.22			
02/11/14	II	0.26	0.44	0.16	0.15	0.11	0.39		0.27			
03/11/14	III	0.28	0.45	0.21	0.13	0.18	0.45		0.36			
04/11/14	IV	0.25	0.41	0.15	0.13	0.14	0.26		0.24			
05/11/14	V	0.13	0.15	0.21			0.08		0.11			
06/11/14	VI	0.11	0.11	0.15			0.05		0.08			
07/11/14	VII	0.13	0.15	0.18	0.05		0.08		0.11			

Tabella 11 a - O-bearing, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Piancastagnaio)

data	name	(2,2)dimethyl (1)propanol	hexanol	phenol	butanone	pentanone	hexanone	butanal	pentanal	hexanal	eptanal	octanal	benzald ehyde
	formula	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$
30/09/13	I	0.23	0.15	0.16	0.13	0.19	0.25	1.1	0.55	1.7	0.65	0.31	1.1
01/10/13	II	0.21	0.21	0.41	0.26	0.25	0.21	2.3	0.87	3.5	0.88	0.68	3.2
02/10/13	III	0.26	0.27	0.29	0.25		0.23	0.78	0.15	1.8	0.07	0.06	2.9
03/10/13	IV	0.25	0.09	0.38	0.15		0.16	0.99	0.19	2.2			2.6
04/10/13	V	0.06		0.27			0.11	0.16	0.13	0.87			0.58
28/04/14	I		0.11	0.15			0.15	0.21	0.11	0.25	0.13	0.07	0.23
29/04/14	II		0.07	0.13			0.11	0.25	0.12	0.31	0.14	0.06	0.35
30/04/14	III		0.05	0.14			0.07	0.24	0.14	0.28	0.15	0.06	0.33
01/05/14	IV		0.06	0.11			0.06	0.19	0.08	0.19	0.08		0.29
02/05/14	V		0.07	0.08				0.13	0.06	0.212	0.08		0.28
03/05/14	VI		0.08	0.11			0.07	0.16	0.07	0.24	0.09	0.05	0.34
04/05/14	VII		0.05	0.12			0.06	0.17	0.06	0.26	0.08		0.27
05/05/14	VIII		0.06	0.11				0.15	0.07	0.24	0.05		0.24
06/05/14	IX		0.07	0.08				0.11	0.05	0.18	0.07		0.26
23/06/14	I		0.08	0.11			0.11	0.16	0.09	0.15	0.11		0.21
24/06/14	II		0.11	0.12				0.14	0.08	0.14	0.12		0.25
25/06/14	III		0.15	0.15			0.06	0.18	0.09	0.17	0.07		0.2
26/06/14	IV		0.17	0.17				0.16	0.06	0.21	0.16		0.23
27/06/14	V		0.13	0.16				0.13	0.16	0.15	0.05		0.15
28/06/14	VI		0.06	0.13			0.08	0.13	0.07	0.16	0.19		0.15
29/06/14	VII		0.05	0.14			0.09	0.17	0.08	0.17	0.14	0.11	0.17
30/06/14	VIII		0.07	0.22				0.15	0.06	0.19	0.08		0.21
01/07/14	IX		0.06	0.28			0.11	0.14	0.11	0.21	0.16		0.15
02/07/14	X		0.14	0.29			0.05	0.16	0.05	0.25	0.05	0.07	0.26
03/07/14	XI		0.16	0.24				0.17	0.08	0.26	0.07		0.25
04/07/14	XII		0.16	0.26				0.18	0.05	0.21	0.11		0.15
05/07/14	XIII		0.15	0.21			0.06	0.11	0.06	0.24	0.18	0.05	0.11
06/07/14	XIV		0.14	0.23				0.15	0.11	0.29	0.16		0.15
05/08/14	I		0.19	0.28			0.11	0.15	0.12	0.21	0.16		0.28
06/08/14	II		0.15	0.15				0.13	0.11	0.15	0.13		0.21
07/08/14	III		0.26	0.39			0.15	0.28	0.15	0.26	0.24		0.38
08/08/14	IV		0.28	0.12		0.13	0.18	0.24	0.28	0.39	0.22		0.33
09/08/14	V		0.13	0.14				0.11	0.18	0.13	0.11		0.11
10/08/14	VI		0.13	0.08					0.11	0.08			
11/08/14	VII								0.08	0.11			
12/08/14	VIII		0.17	0.22				0.15	0.13	0.18	0.15		0.25
13/08/14	IX		0.25	0.33			0.16	0.25	0.16	0.21	0.22		0.39
14/08/14	X		0.21	0.39			0.17	0.22	0.19	0.26	0.25		0.41
15/08/14	XI		0.16	0.24				0.17	0.08	0.26	0.07		0.25
16/08/14	XII		0.15	0.22				0.15		0.21			0.16
17/08/14	XIII		0.07	0.26				0.17		0.25			0.15
18/08/14	XIV		0.13	0.11				0.15	0.13	0.15	0.17		0.13
06/09/14	I		0.21	0.35				0.19	0.15	0.21	0.13		0.29
07/09/14	II		0.26	0.31				0.22	0.19	0.15	0.19	0.08	0.36
08/09/14	III		0.15	0.11				0.15	0.12	0.27	0.15	0.05	0.21
09/09/14	IV		0.18	0.16				0.13	0.18	0.27	0.21	0.07	0.26
10/09/14	V		0.15	0.13					0.12	0.27	0.16		0.17
11/09/14	VI		0.16	0.09									
12/09/14	VII		0.17	0.15				0.15	0.16	0.27	0.26	0.14	0.26
01/11/14	I		0.15	0.21				0.12	0.14	0.16	0.11		0.21
02/11/14	II		0.18	0.25				0.16	0.16	0.18	0.15	0.11	0.23
03/11/14	III		0.22	0.27				0.21	0.24	0.26	0.21	0.13	0.25
04/11/14	IV		0.15	0.19				0.15	0.13	0.15	0.13	0.14	0.21
05/11/14	V		0.08						0.07				0.13
06/11/14	VI		0.05						0.06				0.07
07/11/14	VII		0.06						0.08				0.08

Tabella 11 b - O-bearing, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Arezzo)

data	name	furan	ethyl acetate	(2)methoxy (2)methyl butane	(1)methoxy hexane	acetic acid methyl ester	acetic acid buthyl ester	aceto phenone	butanoic acid ethyl ester	acid (2)ethyl hexanoic	(2,2) dimethyl (1)propanol	(2)methyl (1)butanol
	formula	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$
12/12/13	I		1.1	0.58	0.16	0.15	0.85		0.21	0.17		
13/12/13	II		0.89	0.61	0.12	0.36	0.71		0.25	0.18	0.06	
14/12/13	III		1.3	0.69	0.23	0.24	0.45		0.24	0.21		
15/12/13	IV		1.2	0.57	0.24	0.09	0.26		0.15	0.12		0.08
16/12/13	V		1.7	0.69	0.18	0.44	0.28		0.11	0.17	0.07	
17/12/13	VI		1.1	0.56	0.16	0.15	0.36		0.19	0.21		
18/12/13	VII		0.75	0.35	0.17	0.25	0.28		0.14	0.24		
13/01/14	I		0.69	0.36	0.16	0.16	0.27		0.26	0.17	0.08	0.11
14/01/14	II		0.87	0.47	0.14	0.28	0.65		0.21	0.19		
15/01/14	III		0.56	0.26	0.21	0.39	0.25		0.17	0.12	0.11	0.08
16/01/14	IV		0.58	0.24	0.26	0.08	0.24		0.19	0.14		
17/01/14	V		0.77	0.36	0.21	0.14	0.21		0.12	0.11		
18/01/14	VI		0.48	0.21	0.11	0.16	0.26		0.17	0.12		
19/01/14	VII		0.69	0.33	0.14	0.28	0.23		0.15	0.14		
21/01/14	I		1.3	0.55	0.11	0.08	1.7		0.54	0.23	0.05	
22/01/14	II		1.7	0.66	0.36	0.81	1.4		1.2	0.3		0.24
23/01/14	III		2.1	0.71	0.22	0.77	1.6		1.8	0.24		0.26
24/01/14	IV		1.7	0.26	0.17	0.63	0.11		1.3	0.15	0.11	0.15
25/01/14	V		1.1	0.64	0.15	0.17	0.26		0.69	0.16		
10/03/14	I		1.2	0.41	0.15	0.15	0.87		0.15	0.16		0.13
11/03/14	II		0.85	0.35	0.13	0.54	0.55		0.36	0.14		
12/03/14	III		0.69	0.44	0.17	0.21	0.61		0.24	0.11		0.06
13/03/14	IV		0.75	0.36	0.21	0.38	0.41		0.41	0.05		0.07
14/03/14	V		0.84	0.35	0.16	0.11	0.48		0.15	0.06		
15/03/14	VI		0.95	0.27	0.31	0.09	0.45		0.16	0.17		
16/03/14	VII		0.71	0.35	0.14	0.07	0.21		0.26	0.08		
03/06/14	I		0.66	0.41	0.24	0.24	0.36		0.44	0.16		0.11
04/06/14	II		0.68	0.45	0.26	0.15	0.58		0.47	0.21		0.19
05/06/14	III		0.75	0.49	0.28	0.38	0.75		0.46	0.25		0.17
06/06/14	IV		0.91	0.55	0.27	0.31	0.56		0.35	0.23		0.16
07/06/14	V		1.1	0.41	0.21	0.15	0.41		0.31	0.2		0.21
08/06/14	VI		1.2	0.87	0.23	0.21	0.24		0.35	0.28		0.14
09/06/14	VII		1.3	0.56	0.25	0.17	0.54		0.34	0.17		0.19
28/07/14	I		2.3	1.8	0.84	0.78	0.87		0.66	0.23		0.09
29/07/14	II		2.5	1.6	0.77	0.75	0.85		0.59	0.26	0.05	
30/07/14	III		2.6	1.7	0.56	0.55	0.66		0.55	0.24		0.05
31/07/14	IV		1.8	1.5	0.54	0.48	0.57		0.81	0.21	0.08	
01/08/14	V		1.7	1.3	0.42	0.48	0.59		0.86	0.18		0.06
02/08/14	VI		2.6	2.2	0.53	0.46	0.55		0.77	0.16		
03/08/14	VII		2.4	2.1	0.61	0.55	0.59		0.79	0.18		
16/09/14	I		3.6	2.8	1.6	1.2	1.1		1.1	0.55		
17/09/14	II		1.3	1.2	0.65	0.61	0.55		0.51	0.21		
18/09/14	III		1.9	1.2	0.28	0.46	0.41		0.33	0.15		
19/09/14	IV		1.8	1.6	0.56	0.55	0.59		0.95	0.25	0.14	
20/09/14	V		2.2	1.8	0.71	0.67	0.66		1.3	0.28	0.19	0.06
21/09/14	VI		1.6	1.1	0.25	0.41	0.25		0.23	0.14		
22/09/14	VII		1.9	1.4	0.21	0.35	0.23		0.24	0.18		
07/10/14	I		1.4	0.49	0.19	0.21	0.85		0.19	0.11		0.14
08/10/14	II		1.5	0.55	0.26	0.24	0.74		0.21	0.19		0.09
09/10/14	III		0.57	0.26	0.15	0.23	0.51		0.17	0.12		0.06
10/10/14	IV		0.81	0.44	0.25	0.31	0.68		0.36	0.16		0.11
12/10/14	V		1.3	0.61	0.27	0.51	0.91		0.46	0.27	0.08	0.15
13/10/14	VI		0.69	0.33	0.21	0.29	0.59		0.23	0.16		0.11
14/10/14	VII		0.23	0.22			0.21					



Tabella 12 a - Terpenes, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Piancastagnaio)

data	name	a pinene	limonene	carene
	formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$
30/09/13	I	1.9	0.55	0.41
01/10/13	II	2.3	0.78	1.1
02/10/13	III	1.3	0.56	0.51
03/10/13	IV	2.3	1.2	1.0
04/10/13	V	1.6	1.3	1.1
28/04/14	I	2.1	0.56	0.11
29/04/14	II	1.6	1.1	
30/04/14	III	1.1	1.7	0.06
01/05/14	IV	1.6	1.3	
02/05/14	V	1.8	1.4	0.15
03/05/14	VI	2.2	1.7	0.18
04/05/14	VII	1.7	0.84	
05/05/14	VIII	1.1	0.56	
06/05/14	IX	1.1	0.35	
23/06/14	I	1.2	0.56	0.31
24/06/14	II	1.1	0.56	0.25
25/06/14	III	1.4	0.57	0.11
26/06/14	IV	1.3	0.58	0.15
27/06/14	V	1.4	0.54	0.17
28/06/14	VI	1.1	0.56	0.13
29/06/14	VII	1.4	0.68	0.11
30/06/14	VIII	1.1	0.69	0.05
01/07/14	IX	1.5	0.64	0.06
02/07/14	X	1.6	0.61	0.14
03/07/14	XI	1.1	0.47	0.17
04/07/14	XII	1.5	0.69	0.12
05/07/14	XIII	1.4	0.17	0.18
06/07/14	XIV	1.8	0.16	0.15
05/08/14	I	1.4	0.55	0.19
06/08/14	II	1.1	0.45	0.15
07/08/14	III	1.7	0.66	0.26
08/08/14	IV	1.5	0.65	0.21
09/08/14	V	1.3	0.51	0.15
10/08/14	VI	1.1	0.36	0.11
11/08/14	VII	0.88	0.31	0.15
12/08/14	VIII	1.3	0.48	0.16
13/08/14	IX	1.9	0.65	0.28
14/08/14	X	1.3	0.61	0.25
15/08/14	XI	1.1	0.47	0.17
16/08/14	XII	1.5	0.56	0.18
17/08/14	XIII	1.7	0.61	0.15
18/08/14	XIV	1.2	0.45	0.12
06/09/14	I	1.9	0.55	0.26
07/09/14	II	2.2	0.61	0.21
08/09/14	III	1.2	0.41	0.21
09/09/14	IV	1.5	0.55	0.29
10/09/14	V	0.89	0.31	0.17
11/09/14	VI	0.71	0.25	0.15
12/09/14	VII	1.6	0.61	0.33
01/11/14	I	1.1	0.61	
02/11/14	II	1.2	0.51	
03/11/14	III	1.1	0.36	0.07
04/11/14	IV	1.3	0.35	0.11
05/11/14	V	0.85	0.22	
06/11/14	VI	0.75	0.15	
07/11/14	VII	0.66	0.21	

Tabella 12 b - Terpenes, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Arezzo)

data	name	a pinene	limonene	carene
	formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$
12/12/13	I	2.3	0.12	
13/12/13	II	2.1	0.11	
14/12/13	III	2.2		
15/12/13	IV	1.5	0.16	
16/12/13	V	1.6	0.12	
17/12/13	VI	1.1	0.14	
18/12/13	VII	2.7	0.18	
13/01/14	I	1.4	0.11	
14/01/14	II	1.3	0.06	
15/01/14	III	0.98	0.07	
16/01/14	IV	1.6	0.11	
17/01/14	V	1.4		
18/01/14	VI	1.2	0.06	
19/01/14	VII	1.1	0.08	
21/01/14	I	4.1	0.21	
22/01/14	II	2.6	0.15	
23/01/14	III	6	0.06	
24/01/14	IV	4.8	0.33	
25/01/14	V	3.3	0.15	
10/03/14	I	2.6	0.15	0.16
11/03/14	II	1.8	0.18	
12/03/14	III	1.3	0.11	0.05
13/03/14	IV	1.4	0.26	
14/03/14	V	2.2	0.27	
15/03/14	VI	2.6	0.21	
16/03/14	VII	1.8	0.15	
03/06/14	I	2.4	0.34	0.11
04/06/14	II	1.8	0.31	0.08
05/06/14	III	1.6	0.24	0.06
06/06/14	IV	1.8	0.19	0.07
07/06/14	V	1.9	0.15	0.09
08/06/14	VI	2.1	0.29	0.11
09/06/14	VII	2.4	0.22	0.13
28/07/14	I	1.2	0.21	
29/07/14	II	1.1	0.25	0.05
30/07/14	III	1.6	0.16	
31/07/14	IV	1.8	0.15	
01/08/14	V	2.1	0.18	0.08
02/08/14	VI	1.5	0.16	
03/08/14	VII	1.6	0.14	
16/09/14	I	1.5		
17/09/14	II	0.56	0.21	
18/09/14	III	0.51	0.15	
19/09/14	IV	1.1	0.26	
20/09/14	V	1.5	0.31	
21/09/14	VI	0.45	0.11	
22/09/14	VII	0.51	0.14	
07/10/14	I	2.4	0.23	0.21
08/10/14	II	2.3	0.25	0.15
09/10/14	III	1.1	0.06	0.05
10/10/14	IV	1.6	0.15	0.09
12/10/14	V	2.9	0.27	0.11
13/10/14	VI	1.5	0.11	0.08
14/10/14	VII	0.31		

Tabella 13 a - halocarbons, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Piancastagnaio)

data	name	chloromethane	carbon tetrachloride	(1,2)dichloroethene	trichloroethene	chlorobenzene
	formula	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_2\text{HCl}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
30/09/13	I	1.1	0.75	0.15	0.56	2.1
01/10/13	II	1.2	0.71	0.11	0.61	3.1
02/10/13	III	1	0.65	0.05	0.13	2.4
03/10/13	IV	1.3	0.78	0.15	0.87	2.6
04/10/13	V	1.1	0.21	0.06	0.21	1.2
28/04/14	I	0.89	0.55	0.06	0.11	2.6
29/04/14	II	1.1	0.59	0.08	0.15	2.8
30/04/14	III	0.96	0.47	0.11	0.06	2.4
01/05/14	IV	1.2	0.27	0.06	0.07	1.8
02/05/14	V	0.87	0.23		0.09	1.9
03/05/14	VI	0.85	0.24	0.07	0.08	2.2
04/05/14	VII	0.86	0.21		0.11	1.4
05/05/14	VIII	0.77	0.15		0.06	1.3
06/05/14	IX	0.78	0.16		0.07	1.2
23/06/14	I	0.65	0.24	0.11	0.41	1.5
24/06/14	II	0.51	0.25	0.15	0.51	1.6
25/06/14	III	0.58	0.26	0.14	0.28	2.1
26/06/14	IV	0.59	0.28	0.05	0.26	2.4
27/06/14	V	0.54	0.24	0.09	0.35	1.8
28/06/14	VI	0.53	0.21	0.14	0.28	2.3
29/06/14	VII	0.56	0.26	0.15	0.24	2.7
30/06/14	VIII	0.58	0.24	0.11	0.28	1.6
01/07/14	IX	0.54	0.28	0.12	0.26	1.4
02/07/14	X	0.53	0.26	0.07	0.31	1.6
03/07/14	XI	0.58	0.21	0.06	0.36	1.8
04/07/14	XII	0.54	0.15	0.08	0.35	2.1
05/07/14	XIII	0.52	0.19	0.05	0.37	2.5
06/07/14	XIV	0.44	0.27	0.07	0.28	1.7
05/08/14	I	0.66	0.25	0.13	0.45	1.9
06/08/14	II	0.45	0.22	0.11	0.33	1.6
07/08/14	III	0.71	0.18	0.24	0.66	2.4
08/08/14	IV	0.78	0.15	0.26	0.71	3
09/08/14	V	0.51	0.24	0.16	0.23	1.4
10/08/14	VI	0.45	0.21	0.11	0.21	1.1
11/08/14	VII	0.33	0.24	0.15	0.13	0.86
12/08/14	VIII	0.48	0.25	0.15	0.39	1.6
13/08/14	IX	0.78	0.16	0.28	0.69	2.7
14/08/14	X	0.66	0.15	0.22	0.65	2.5
15/08/14	XI	0.58	0.21	0.06	0.36	1.8
16/08/14	XII	0.55	0.29	0.15	0.33	2.2
17/08/14	XIII	0.54	0.29	0.22	0.25	2.5
18/08/14	XIV	0.36	0.15	0.16	0.22	0.75
06/09/14	I	0.55	0.29	0.19	0.45	1.9
07/09/14	II	0.69	0.33	0.34	0.57	1.5
08/09/14	III	0.56	0.21	0.15	0.47	1.6
09/09/14	IV	0.61	0.35	0.18	0.57	1.7
10/09/14	V	0.26	0.15	0.07	0.33	1.1
11/09/14	VI	0.21	0.19		0.31	0.87
12/09/14	VII	0.75	0.41	0.15	0.45	1.5
01/11/14	I	0.44	0.21	0.22	0.36	1.4
02/11/14	II	0.49	0.25	0.26	0.44	1.6
03/11/14	III	0.56	0.38	0.22	0.54	1.9
04/11/14	IV	0.48	0.21	0.22	0.36	1.3
05/11/14	V	0.22	0.11	0.11	0.21	0.88
06/11/14	VI	0.15	0.21	0.11	0.11	0.45
07/11/14	VII	0.13	0.22	0.08	0.16	0.56

Tabella 13 b - halocarbons, concentrazioni espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Arezzo)

	name	chloromethane	carbon tetrachloride	(1,2)dichloroethene	trichloroethene	chlorobenzene
	formula	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_2\text{HCl}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
12/12/13	I	0.11	0.52	0.11	0.23	0.41
13/12/13	II	0.15	0.56	0.13	0.25	0.25
14/12/13	III	0.17	0.48	0.13	0.28	0.28
15/12/13	IV	0.16	0.45		0.31	0.49
16/12/13	V	0.15	0.46	0.18	0.17	0.51
17/12/13	VI	0.17	0.49	0.14	0.14	0.27
18/12/13	VII	0.14	0.57	0.16	0.11	0.26
13/01/14	I	0.13	0.29	0.13	0.08	0.41
14/01/14	II	0.11	0.56	0.17	0.16	0.24
15/01/14	III	0.14	0.52		0.17	0.28
16/01/14	IV	0.18	0.47		0.19	0.23
17/01/14	V	0.16	0.35		0.14	0.21
18/01/14	VI	0.17	0.44	0.14	0.16	0.25
19/01/14	VII	0.19	0.51	0.12	0.17	0.15
21/01/14	I	0.16	0.57	0.16	0.47	0.66
22/01/14	II	0.21	0.66	0.09	0.32	1.1
23/01/14	III	0.19	0.51		0.15	0.48
24/01/14	IV	0.51	0.26		0.19	0.44
25/01/14	V	0.47	0.47	0.05	0.22	0.51
10/03/14	I	0.13	0.51	0.15	0.31	0.51
11/03/14	II	0.15	0.47		0.35	0.47
12/03/14	III	0.19	0.35	0.16	0.34	0.36
13/03/14	IV	0.21	0.29	0.08	0.21	0.29
14/03/14	V	0.16	0.55	0.07	0.25	0.27
15/03/14	VI	0.17	0.54	0.05	0.26	0.35
16/03/14	VII	0.18	0.47		0.36	0.31
03/06/14	I	0.22	0.66	0.16	0.54	0.65
04/06/14	II	0.24	0.68	0.14	0.56	0.69
05/06/14	III	0.15	0.54	0.13	0.51	0.64
06/06/14	IV	0.13	0.75	0.15	0.47	0.28
07/06/14	V	0.19	0.55	0.17	0.46	0.64
08/06/14	VI	0.25	0.68	0.13	0.44	0.35
09/06/14	VII	0.24	0.61	0.16	0.49	0.44
28/07/14	I	0.25	0.65	0.23	0.45	0.66
29/07/14	II	0.24	0.71	0.21	0.41	0.41
30/07/14	III	0.29	0.75	0.15	0.36	0.35
31/07/14	IV	0.19	0.78	0.19	0.51	0.44
01/08/14	V	0.24	0.65	0.24	0.57	0.61
02/08/14	VI	0.16	0.59	0.24	0.45	0.47
03/08/14	VII	0.27	0.64	0.19	0.49	0.52
16/09/14	I	0.39	0.51	0.15		
17/09/14	II	0.21	0.15	0.26	0.22	
18/09/14	III	0.15	0.11	0.22		
19/09/14	IV	0.23	0.25	0.39		0.11
20/09/14	V	0.28	0.36	0.44	0.11	0.13
21/09/14	VI	0.13	0.07	0.15		
22/09/14	VII	0.15		0.19		
07/10/14	I	0.19	0.56	0.18	0.36	0.58
08/10/14	II	0.19	0.36	0.12	0.32	0.59
09/10/14	III	0.11	0.26	0.08	0.16	0.27
10/10/14	IV	0.15	0.39	0.17	0.29	0.36
12/10/14	V	0.28	0.61	0.29	0.61	0.51
13/10/14	VI	0.15	0.24	0.12	0.22	0.31
14/10/14	VII					

Tabella 14 - concentrazioni dei COV nella centrale PC5 espresse in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Piancastagnaio)

	name	formula	pre-amis	post-amis				pre-amis	post-amis
			$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$					
a l k a n e s	(2)methylbutane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2300	220	s - b e a r i n g	carbon disulphide	CS <sub>2</sub>	65	4.6
	normalpentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	970	90		dimethylsulphide	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> S	260	9.7
	(3)methylpentane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	810	75		thiophene	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	15	1.1
	normalhexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	2640	250		(3)methylthiophene	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> S		
	(3)methylhexane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1150	65		(2,5)dimethylthiophene	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S		
	normalheptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	780	48		dimethylsulphoxide	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS		1.2
	(3)methylheptane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	150	6.5		dimethylsulphone	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S		
	(2,5)dimethylhexane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	160	6.9					
	normaloctane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	410	13					
a r o m a t i c s	benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	12600	220	O - b e a r i n g	furan	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O		13
	toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1850	25		ethyl acetate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		16
	ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	310	3.7		(2)methoxy(2)methylbutane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O		
	m,p xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	190	2.1		(1)methoxihexane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O		
	o xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	120	1.3		acetic acid methyl ester	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		
	styrene	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	260	2.3		acetic acid butylester	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		11
	(1)methyl(4)ethylbenzene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	1.1		acetophenone	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O		
	(1,2,3)trimethylbenzene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	150	1.2		butanoic acid ethyl ester	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		1.3
	(1,2,4)trimethylbenzene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	110	1.2		acid (2)ethylhexanoic	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>		
	(1,3,5)trimethylbenzene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	130	1.1		(2,2)dimethyl(1)propanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O		
	(1,2,3,4)tetramethylbenzene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	140	1.3		(2)methyl(1)butanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O		
	(1,2,3,5)tetramethylbenzene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	110	1.2		(2,2)dimethyl(1)propanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O		
	cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>				hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O		
	(1)methyl(4)methylethylbenzene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	130	1.1		phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O		
naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>			butanone	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O				
c y c l i c s	cyclopentane	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	320	13	pentanone	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O			
	methylcyclopentene	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	210	6.8	hexanone	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O			
	methylcyclopentane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>			butanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O		4.5	
	cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	850	26	pentanal	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O		5.1	
	methylcyclohexane	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	120	2.4	hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O		13	
a l k e n e s	(2)pentene	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	90	45	eptanal	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O		2.1	
	(3)methyl(2)pentene	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		16	octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O			
	(2)hexene	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	150	95	benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O		12	
	(3)heptene	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		15	t e r p e n e s	a pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>		
	(4,5)dimethyl(2)hexene	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>				limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>		
	(2,2,4)trimethyl(2)pentene	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>				carene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>		
	c h a r i b o n s					c h a r i b o n s	chloromethane	CH <sub>3</sub> Cl	
					carbon tetrachloride		CCl <sub>4</sub>		
					(1,2)dichloroethene		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		21
					trichloroethene		C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>		61
					chlorobenzene		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl		

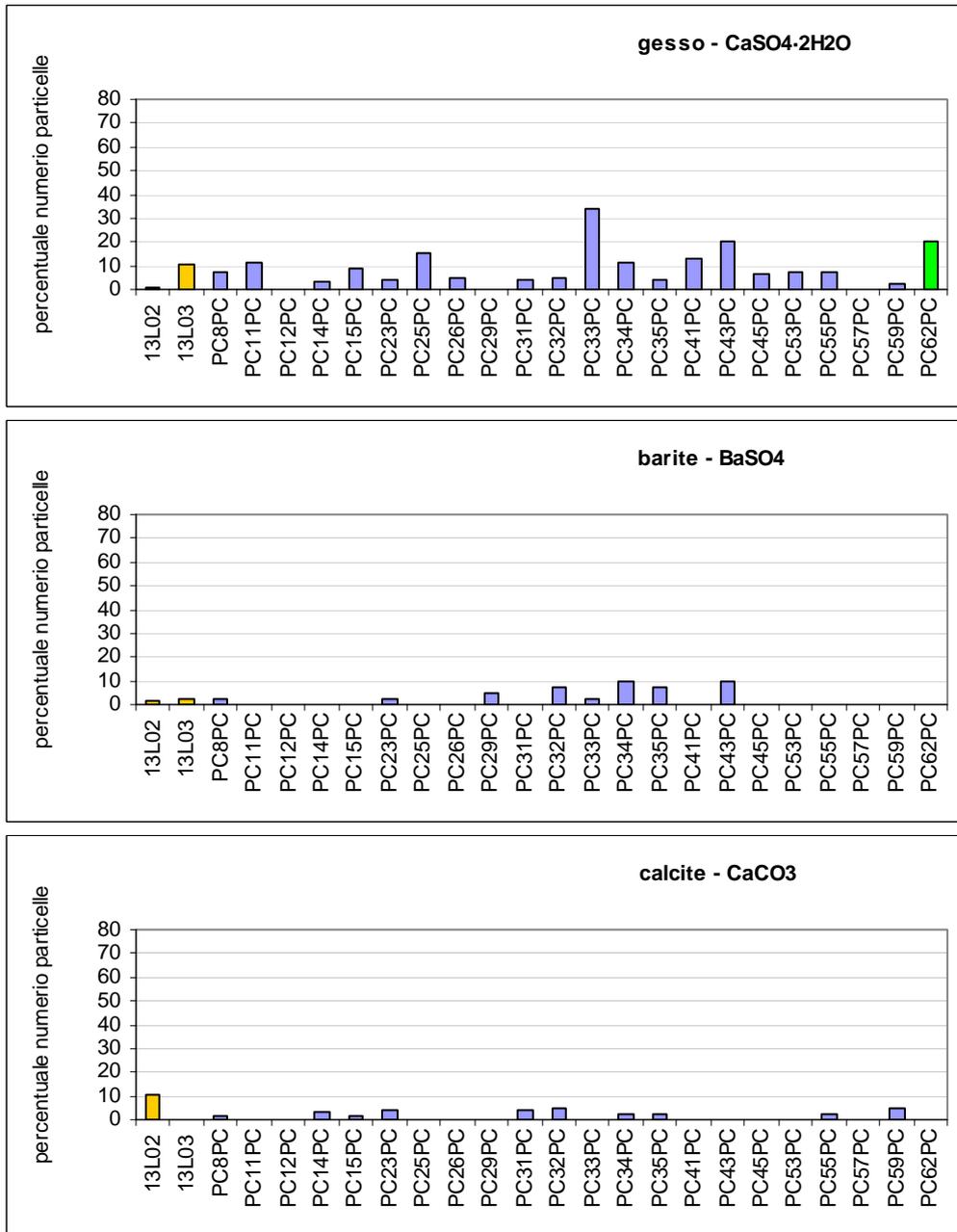


Figura A.1 - Concentrazione relativa dei minerali maggiormente abbondanti nel PM<sub>10</sub> raccolto a Piancastagnaio per i campioni analizzati, espressa come percentuale sul numero di particelle. Gli istogrammi mostrano lo stesso intervallo nella scala verticale. In arancio i campioni raccolti nel sito urbano di Piancastagnaio. Il campione PC26PC è stato raccolto nella località di Gallina.

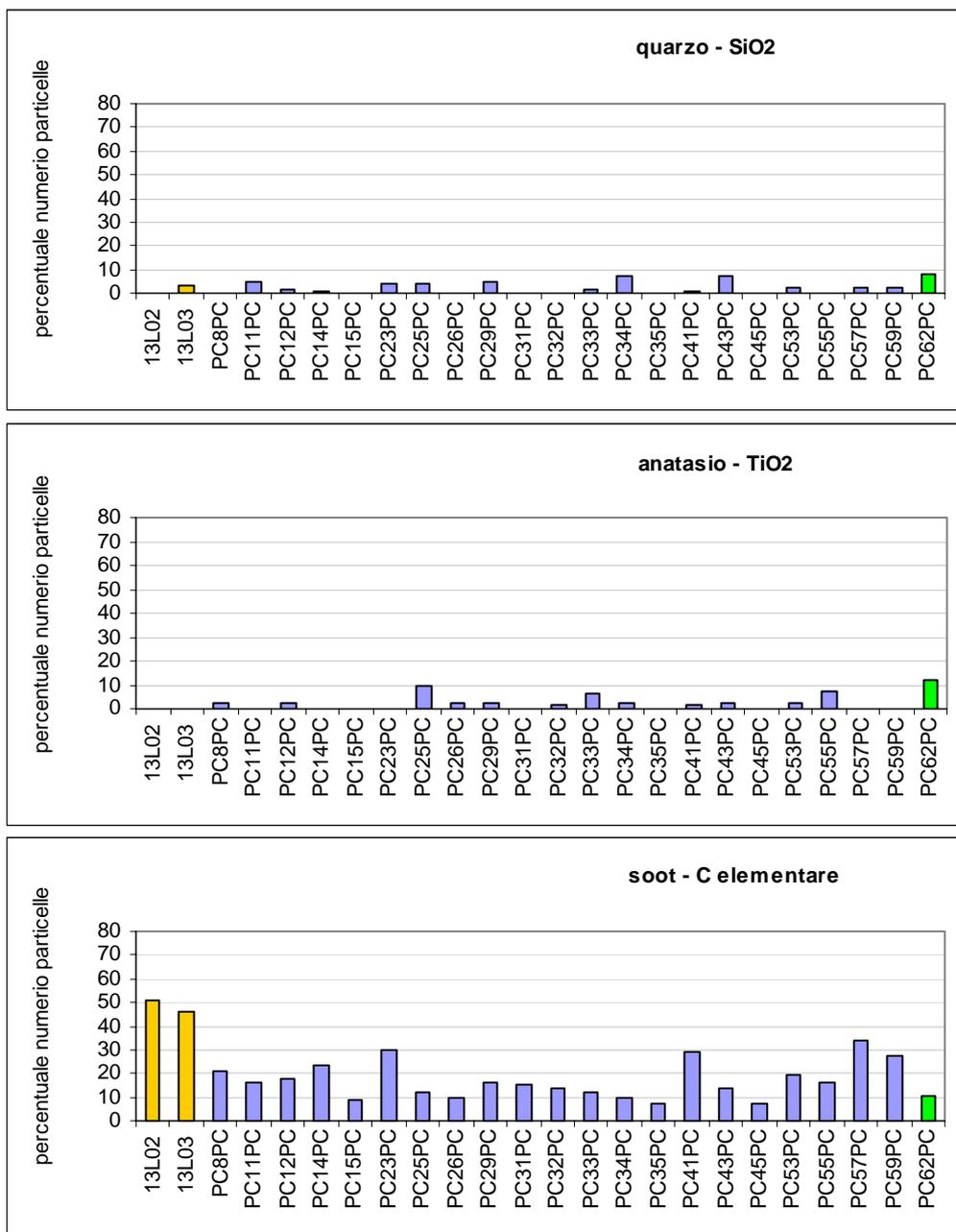


Figura A.2 - Concentrazione relativa dei minerali maggiormente abbondanti nel PM<sub>10</sub> raccolto a Piancastagnaio per i campioni analizzati, espressa come percentuale sul numero di particelle. Gli istogrammi mostrano lo stesso intervallo nella scala verticale. In arancio i campioni raccolti nel sito urbano di Piancastagnaio. Il campione PC26PC è stato raccolto nella località di Gallina.

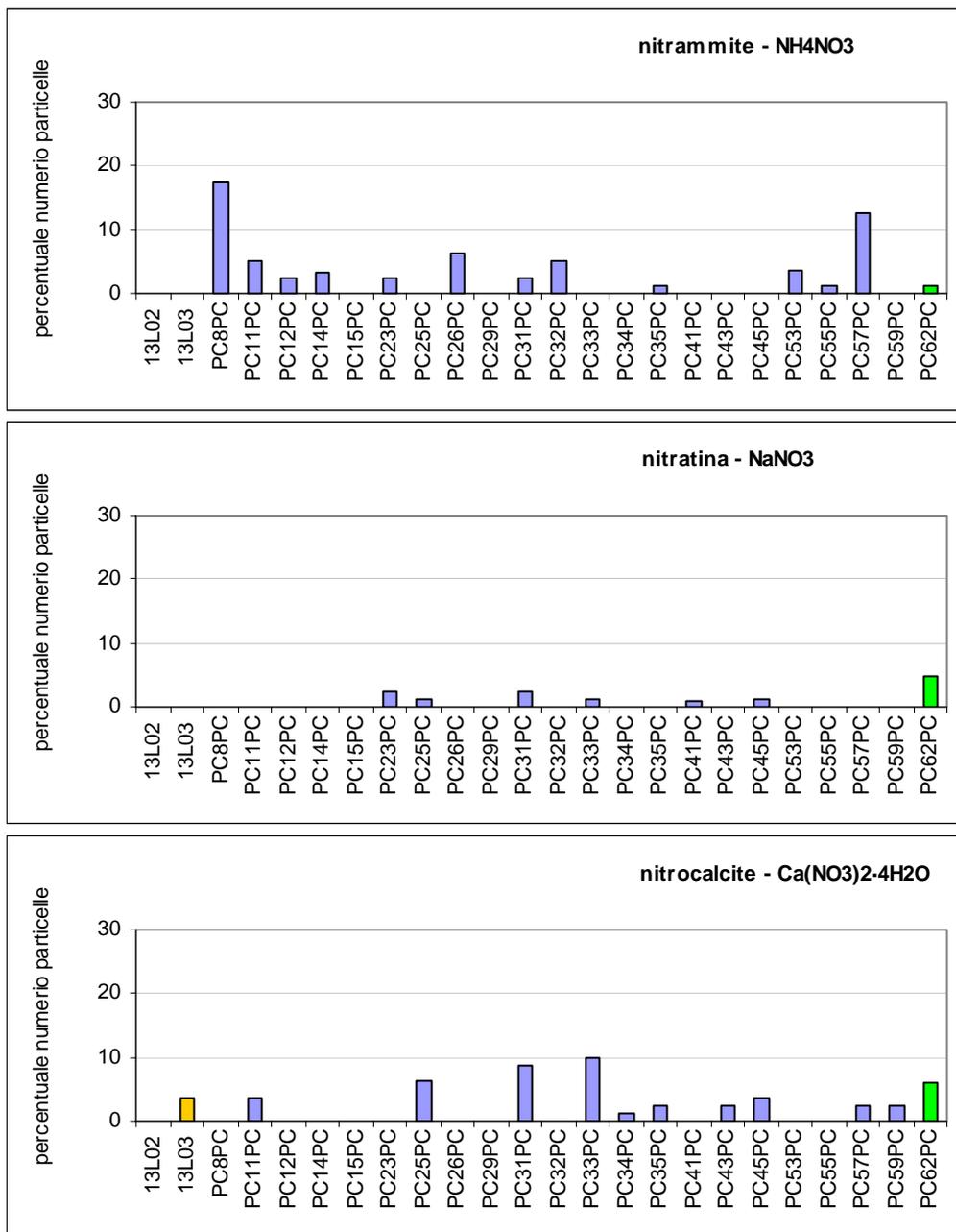


Figura A.3 - Concentrazione relativa dei minerali maggiormente abbondanti nel PM<sub>10</sub> raccolto a Piancastagnaio per i campioni analizzati, espressa come percentuale sul numero di particelle. Gli istogrammi mostrano lo stesso intervallo nella scala verticale. In arancio i campioni raccolti nel sito urbano di Piancastagnaio. Il campione PC26PC è stato raccolto nella località di Gallina.

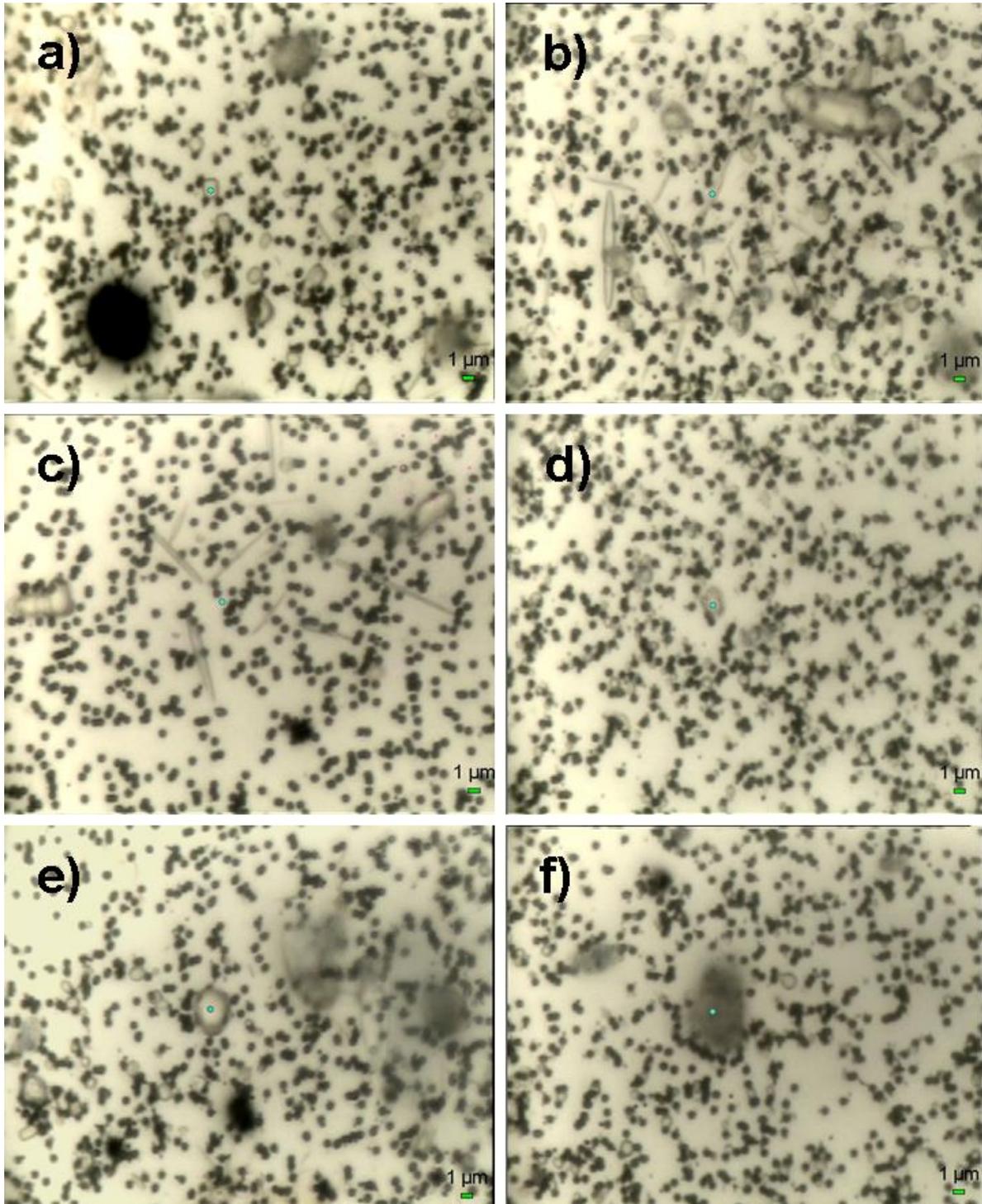


Figura A.4 - Immagini acquisite con il microscopio ottico (1000 $\times$ ) in cui è visibile la morfologia delle particelle delle fasi più comuni: a) cristalli di forma rettangolare e arrotondata di mascagnite, b) cristalli aciculari di letovicite, c) cristalli aciculari di matteuccite-like, d) cristallo anedrale di gesso, e) cristallo di forma arrotondata di nitrammite, f) particella di soot. Gli spot neri di forma circolare sono i pori di 0.8  $\mu\text{m}$  di diametro nel policarbonato.

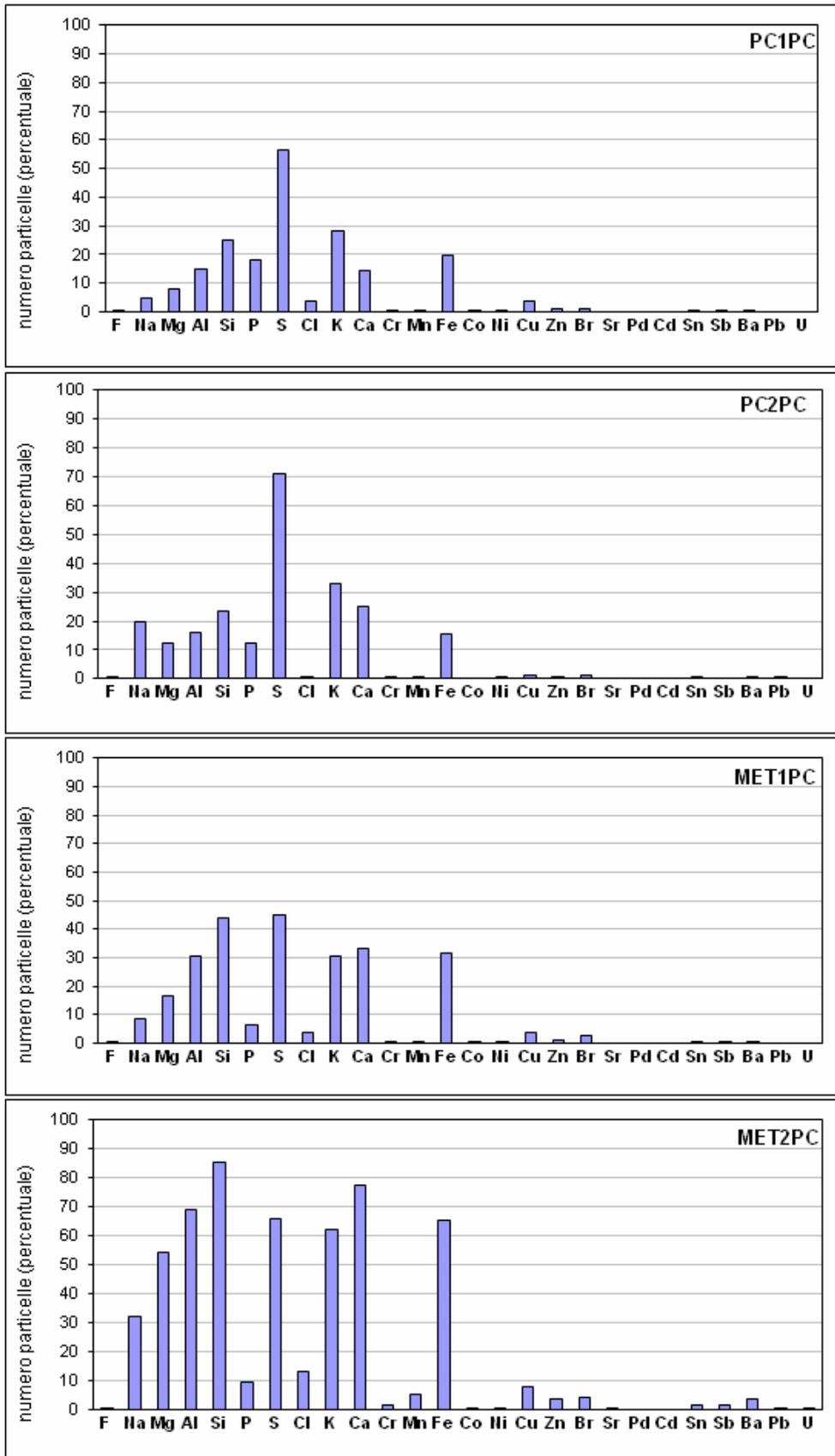


Figura A.5 - Frequenza di particelle contenenti gli elementi chimici rilevati, espressa come percentuale in numero, per ogni campione analizzato.

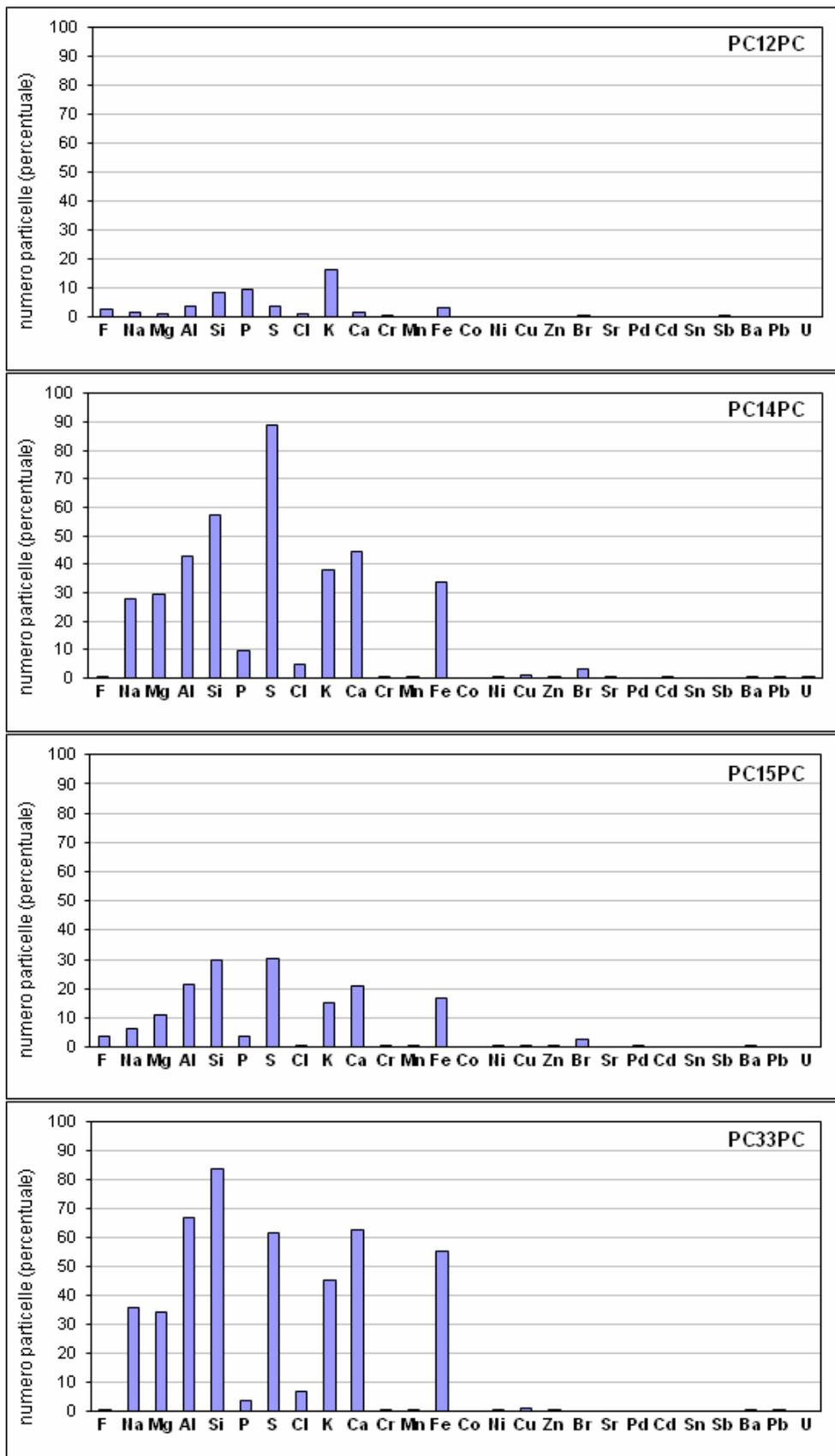


Figura A.6 - Frequenza di particelle contenenti gli elementi chimici rilevati, espressa come percentuale in numero, per ogni campione analizzato.

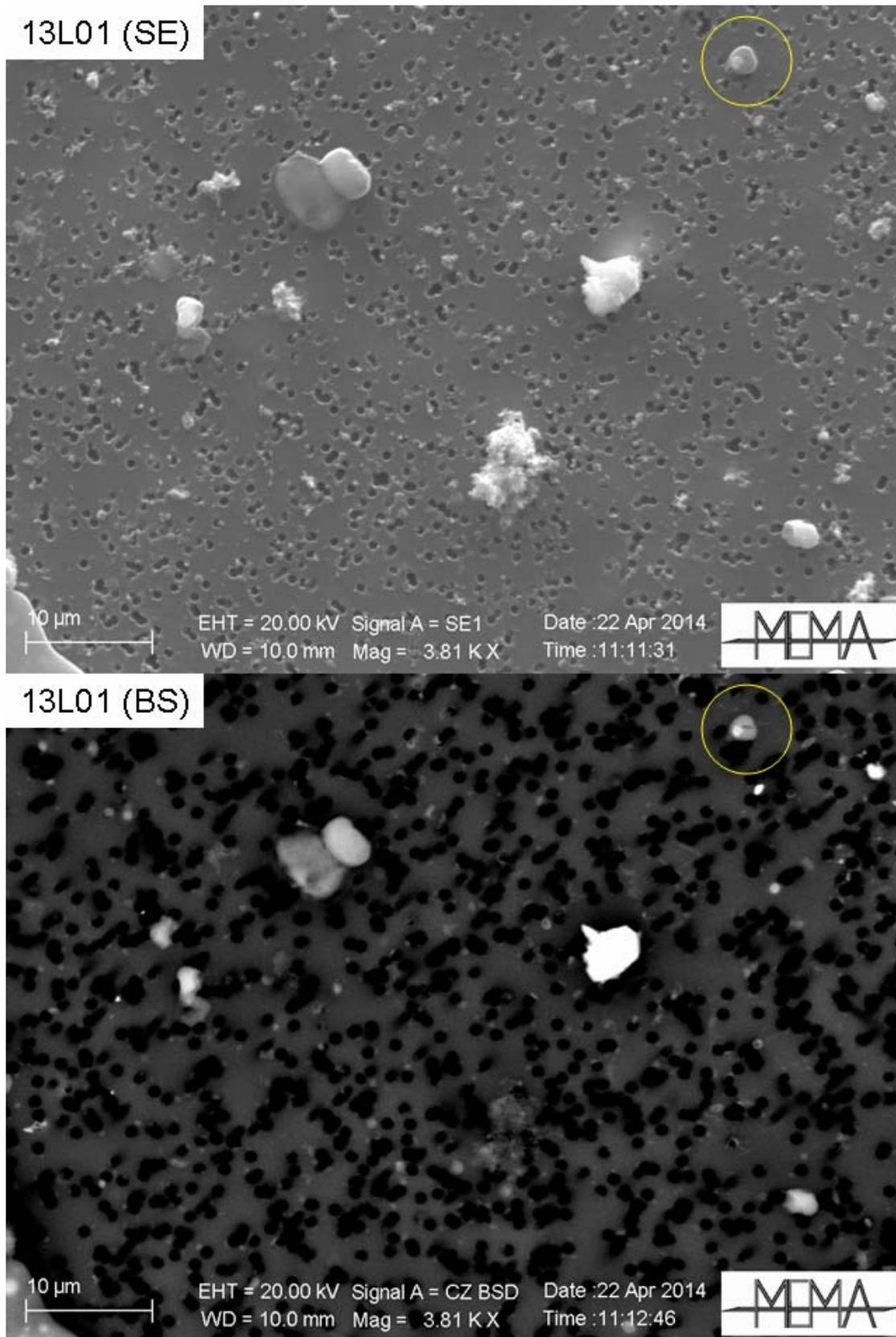


Figura A.7: Immagine di un'area del filtro 13L01 in elettroni secondari (SE) e primari (BS) a confronto. Le particelle evidenziate mostrano zone a differente contrasto di grigio in elettroni primari che testimoni la presenza di zone di diversa natura chimica.

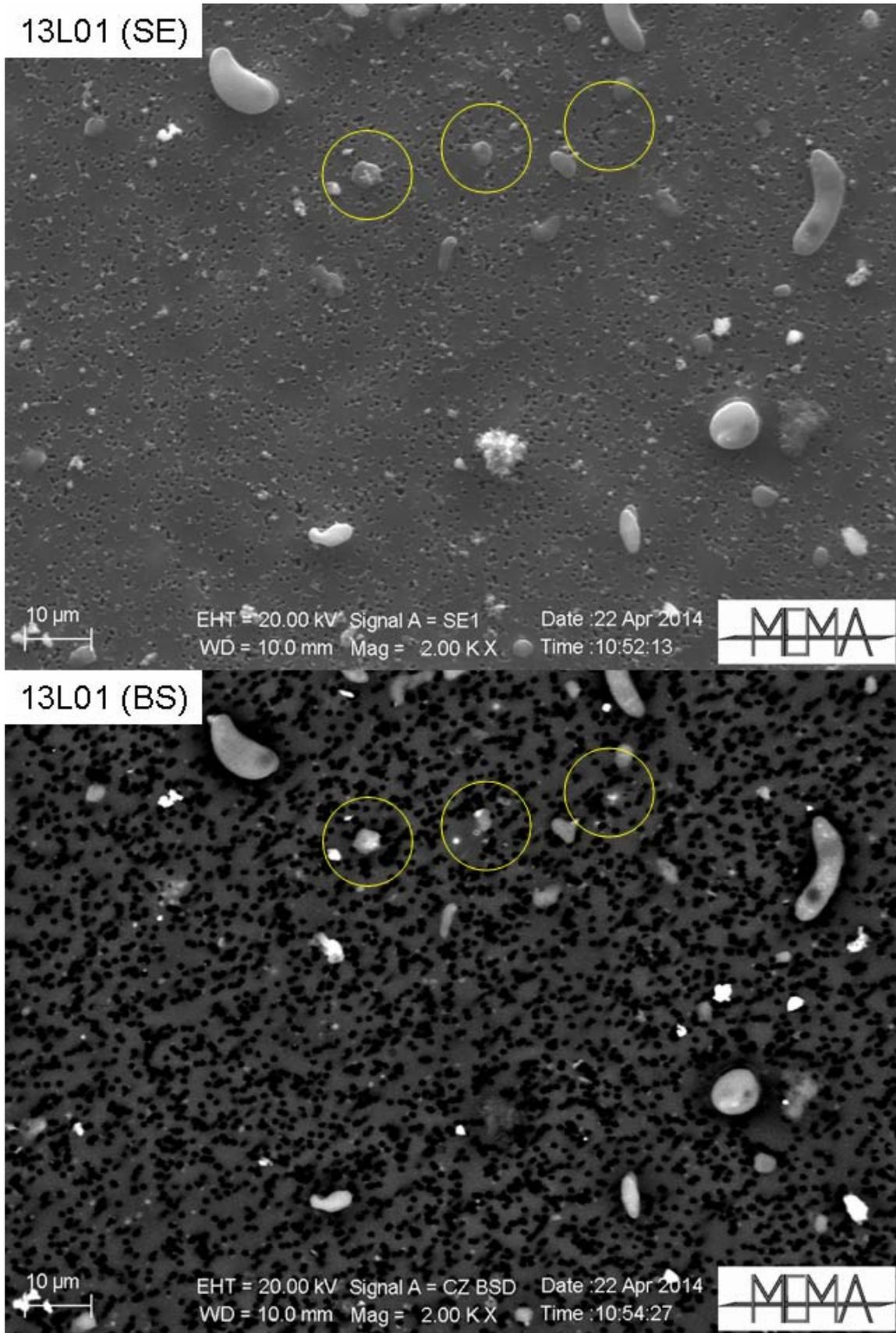


Figura A.8 - Immagine di un'area del filtro 13L01 in elettroni secondari (SE) e primari (BS) a confronto. Le particelle evidenziate mostrano zone a differente contrasto di grigio in elettroni primari che significa presenza di zone di diversa natura chimica.

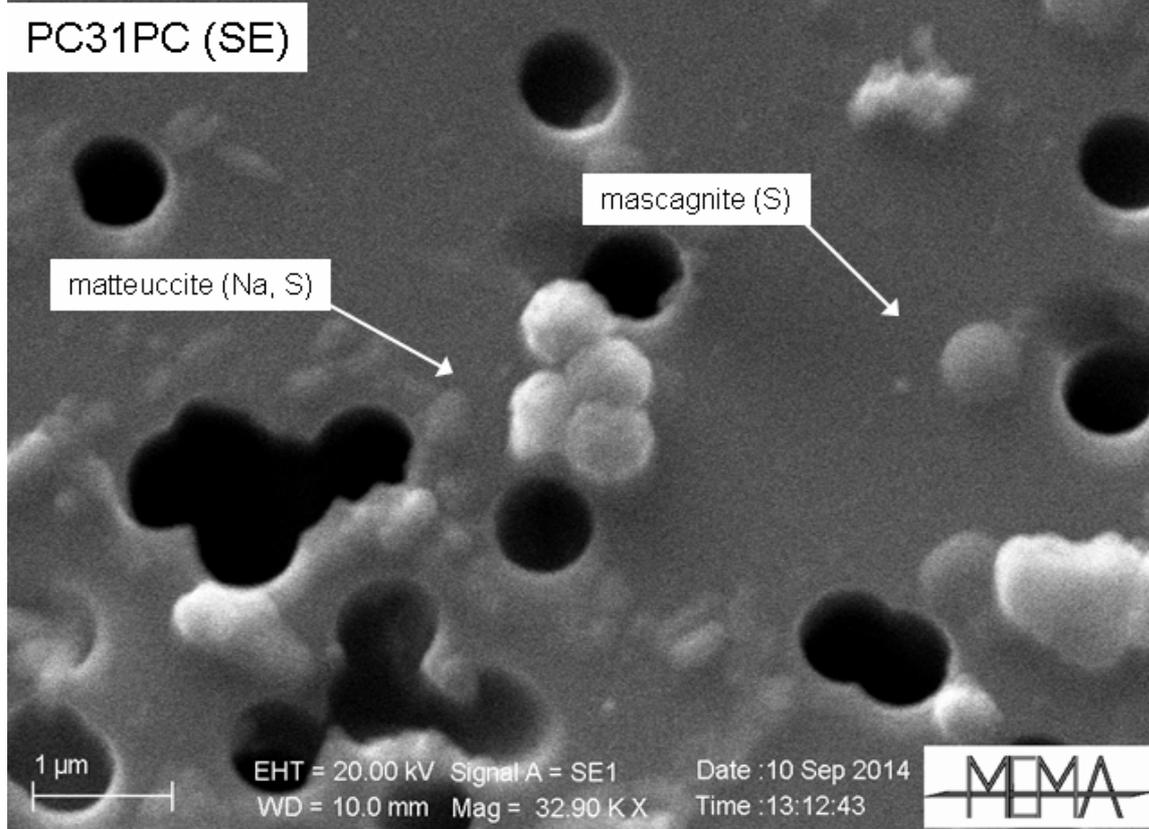
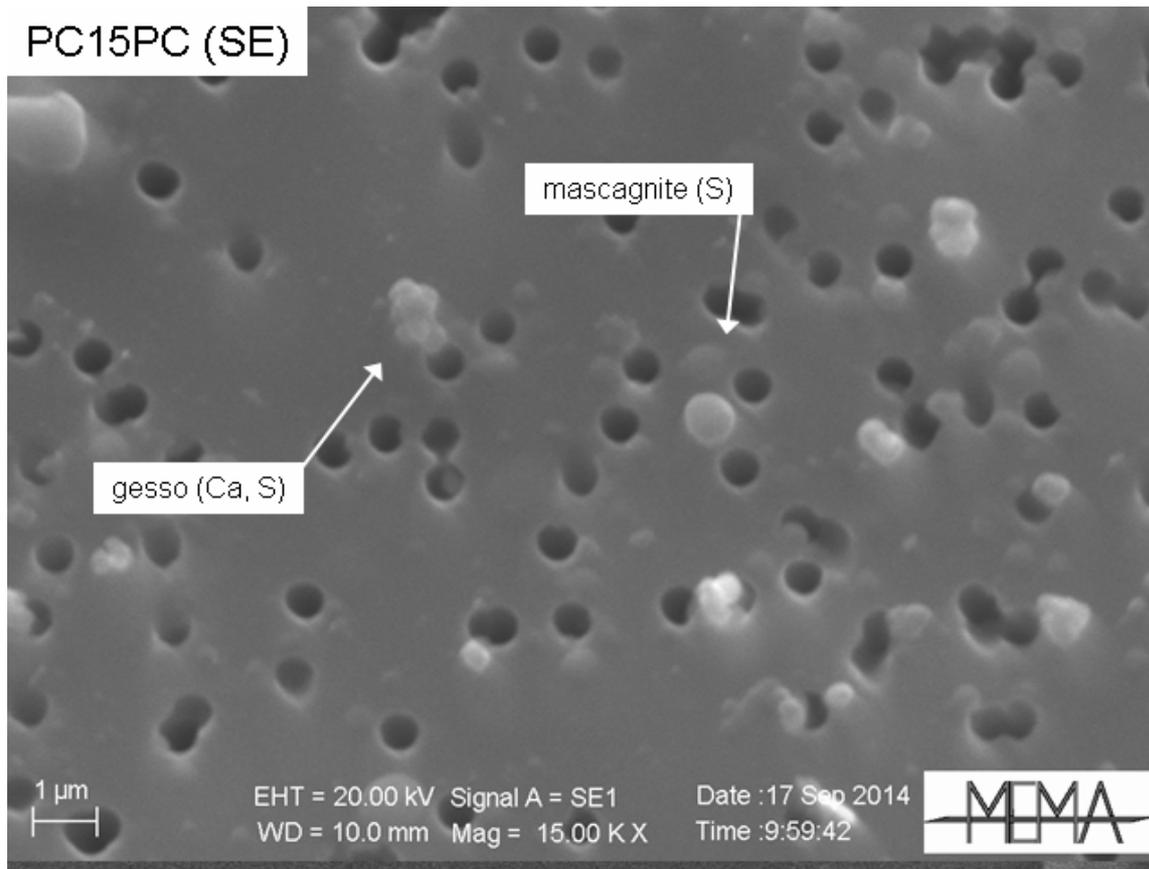


Figura A.9 - Immagine di un'area del filtro PC15PC in elettroni secondari (SE) in cui si nota la morfologia tipica delle particelle di mascagnite e delle particelle di gesso di piccole dimensioni. Altra immagine di un'area del filtro PC31PC in elettroni secondari (SE) in cui si nota la morfologia tipica delle particelle di mascagnite e di un aggregato di cristalli di matteuccite-like.

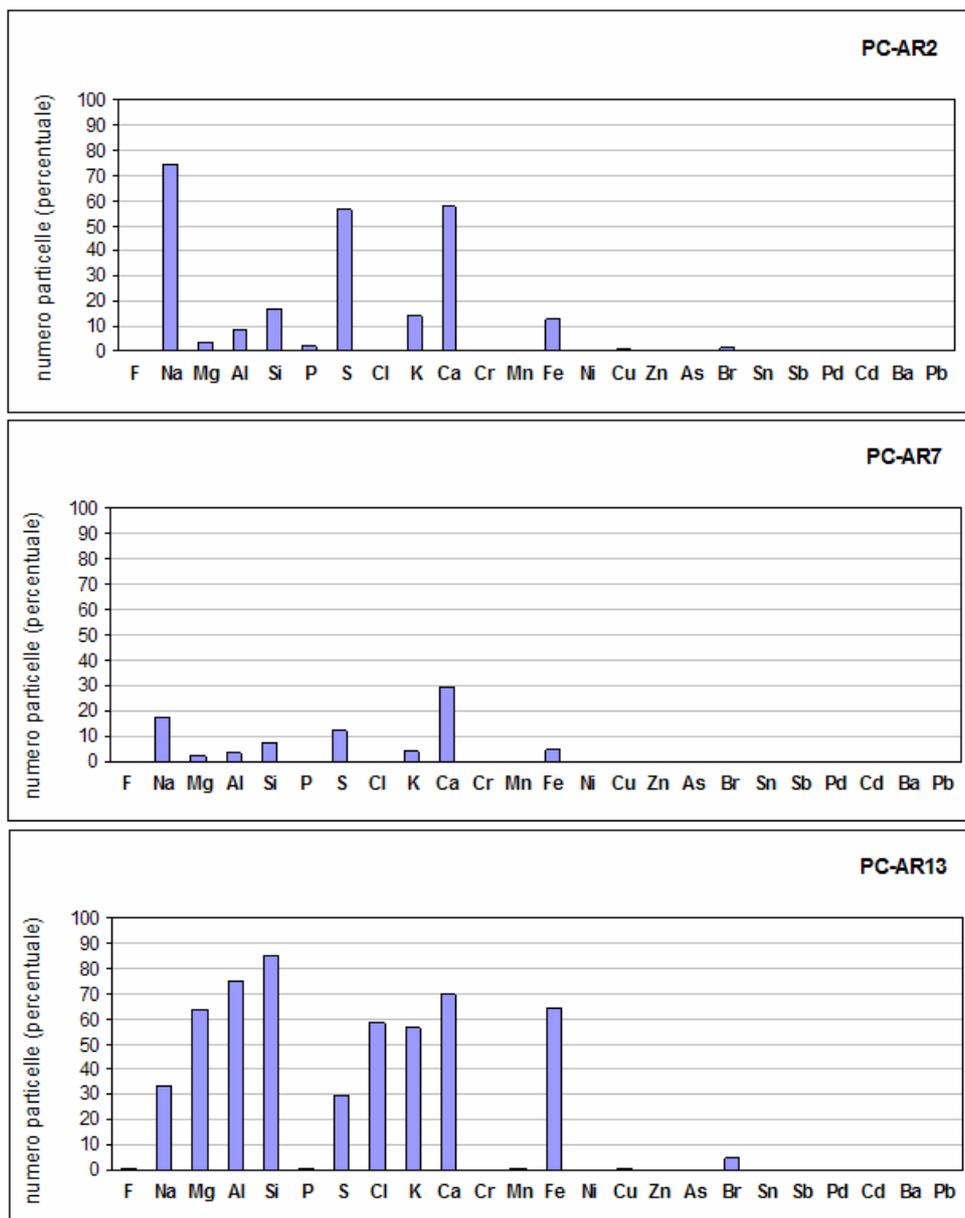


Figura A.10 - Frequenza di particelle contenenti gli elementi chimici rilevati, espressa come percentuale in numero, per ogni campione analizzato.