

Sezione A

Analisi degli studi ambientali

1. Premessa	3
2. Obiettivi	7
3. Le fonti	7
4. Matrice Aria	10
4.1 <i>Monitoraggio della qualità dell'aria</i>	12
4.2 <i>Controllo delle emissioni degli impianti</i>	16
4.3 <i>Conclusioni sulla matrice acqua</i>	18
5. Matrice suolo	19
6. Matrice acqua	22
6.1 <i>Conclusioni matrice acqua</i>	26
7. Radon	28
8. Considerazioni conclusive	30
Bibliografia	33
10. Ringraziamenti	38

1. PREMESSA

Le aree sulle quali è incentrato l'interesse del presente studio sono quelle geotermiche del monte Amiata (Area Sud) e dell'area geotermica Tradizionale (Area Nord), estesa tra le province di Pisa, Siena e Grosseto, perché è nei loro territori che la risorsa geotermica è sfruttata da lungo tempo a scopi energetici, in massima parte per la produzione di energia elettrica e, in alcuni casi, anche per usi plurimi come il teleriscaldamento di abitazioni o di attività produttive.

La geotermia è una disciplina delle scienze della terra che studia la produzione ed il trasferimento del calore terrestre. Tale calore è all'origine di molti fenomeni geologici di scala planetaria (Barbier e Santoprete, 1993). Tuttavia, l'espressione "energia geotermica" è generalmente impiegata, nell'uso comune, anche per indicare quella parte del calore terrestre, che può essere estratta dal sottosuolo o sfruttata dall'uomo. Il calore è causato dal decadimento radioattivo di alcuni elementi che compongono il nucleo della terra (Dickson e Fanelli, 2005). In seguito tale calore viene trasferito verso la superficie terrestre per mezzo dei movimenti convettivi del magma o di acque profonde. Questo flusso di calore genera manifestazioni naturali come le eruzioni vulcaniche, le sorgenti termali o le fumarole, ma può anche essere sfruttato per generare energia elettrica. La coltivazione delle risorse geotermiche, oggi, costituisce una importante forma di energia rinnovabile, diffusa ed utilizzata in molte regioni del mondo (Bellucci et al., 2008).

L'area del monte Amiata è ricca di sorgenti termali, utilizzate per scopi curativi e ricreativi, tra cui le Terme di Chianciano, di San Casciano dei Bagni, di Bagni San Filippo, di Bagno Vignoni, di Saturnia e di Bagnore. Le sorgenti termali solfuree sono accompagnate dall'emissione in atmosfera di acido solfidrico (H_2S) e, nel caso di acque calde, anche di vapori di mercurio (ARPAT, 2009). L'Amiata già dalla fine del 1800 è stata sede di una fiorente attività estrattiva e metallurgica del cinabro (solfuro mercurico - HgS), destinata alla produzione del mercurio metallico. In questo territorio si trovano ancora molti impianti dismessi, testimonianza di questa pregressa attività, il cui declino è iniziato negli anni 1960-1970.

Differentemente dall'area amiatina, nell'area Tradizionale nord gli impianti termali ricreativi sono poco presenti. Tuttavia, in queste località si trovano numerose manifestazioni naturali di gas endogeno ricco di anidride carbonica e acido solfidrico,

come "Lagone", ancora attivo in località Monterotondo Marittimo e numerose "putizze", fuoriuscite naturali di vapore endogeno, ubicate tra Sasso Pisano e Monterotondo Marittimo, che caratterizzano il territorio rendendolo attrattivo a fini turistici. È proprio in queste località che nel 1800 venne avviato lo sfruttamento commerciale dei lagoni boraciferi per la produzione dell'acido borico, il cui declino cominciò ad avere inizio a partire dal 1870. Con il passare del tempo, su queste aree è andato sempre più affermandosi poi l'uso dei fluidi geotermici per la produzione di energia. Nell'area Tradizionale lo sfruttamento dell'energia geotermica per la produzione di energia elettrica ha preso avvio già nel primo decennio del 1900 e si è consolidato negli anni successivi, in particolare nel periodo 1950-1990, mentre nell'area Amiatina risale alla metà degli anni '60 ed ha subito un consistente sviluppo nel decennio 1990-2000.

La localizzazione territoriale in Toscana dell'attività di produzione di energia mediante coltivazione dei fluidi geotermici è, in sintesi, la seguente:

- Area geotermica "Amiatina" (nei risultati del Rapporto denominata anche "area geotermica sud"), situata nella parte Sud della Toscana, comprendente gli impianti localizzati nei territori comunali di Piancastagnaio (SI) e Santa Fiora (GR);
- Area geotermica "Tradizionale" (nei risultati del Rapporto denominata anche "area geotermica nord"), situata nella parte occidentale della Toscana centrale, comprendente gli impianti localizzati nei territori comunali di Pomarance (PI), Castelnuovo di Val di Cecina (PI), Monteverdi Marittimo (PI), Monterotondo Marittimo (GR), Montieri (GR) e Radicondoli (SI). Nell'area Tradizionale si possono distinguere tre sub-aree o località: "Larderello", "Val di Cornia" (detta anche di "Lago") e "Radicondoli-Travale".

Le figure 1.1 e 1.2 riportano l'ubicazione delle centrali nelle due aree. La tabella 1.1 mostra le centrali geotermoelettriche in esercizio sul territorio toscano, la loro ripartizione territoriale (area, sub-area e comune), la potenza nominale di esercizio e la data di avviamento. Complessivamente, in Toscana, al momento dell'inizio dello studio sono funzionanti 31 centrali geotermoelettriche, con 32 gruppi produttivi (ARPAT, 2009), territorialmente così distribuite :

- 9 centrali nel territorio della provincia di Siena (5 nel Comune di Radicondoli, 4 nel Comune di Piancastagnaio);
- 8 in provincia di Grosseto (1 nel Comune di Santa Fiora, 2 nel Comune di Montieri e 5 nel Comune di Monterotondo Marittimo);

- 14, per 15 gruppi, nella provincia di Pisa (6, con 7 gruppi, nel Comune di Pomarance, 6 nel Comune di Castelnuovo di Val di Cecina e 2 nel Comune di Monteverdi M.mo) (ARPAT, 2007a),

La potenza nominale complessiva installata degli impianti geotermoelettrici è di 810,5 MW, territorialmente così distribuiti:

- "Larderello": 8 gruppi, 274,5 MW;
- "Val di Cornia": 13 gruppi, 288 MW;
- "Radicondoli-Travale": 6 gruppi, 160 MW;
- "Monte Amiata": 5 gruppi, 88 MW.



Figura 1.1 – Aree sfruttate per la produzione geotermoelettrica: area Tradizionale (Area Nord) ed area Amiata (Area Sud)

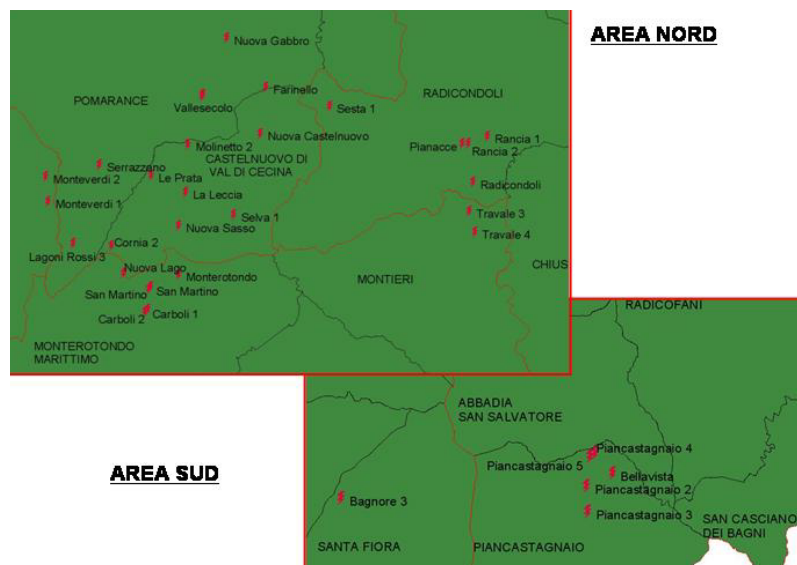


Figura 1.2 – Ingrandimento delle aree sfruttate per la produzione geotermoelettrica: area Tradizionale (Area Nord) ed area Amiata (Area Sud).

Area territoriale geotermica		Centrale	Potenza nominale (MW)	Comune (Prov.)	Data avviamento
Tradizionale (Nord)	Sub-area				
	Larderello	Farinello*	60	Pomarance (PI)	28/06/1995
		Nuova Castelnuovo*	14,5	Castelnuovo V.C. (PI)	4/07/2000
		Vallesecolo*	60 (gruppo 1)	Pomarance (PI)	16/07/1991
			60 (gruppo 2)		23/04/1992
		Nuova Gabbro*	20	Pomarance (PI)	3/10/2002
		Nuova Molinetto*	20	Castelnuovo V.C. (PI)	21/10/2002
		Nuova Larderello*	20	Pomarance (PI)	28/10/2005
	Sesta 1*	20	Radicondoli (SI)	19/04/2002	
	Val di Cornia (o Lago)	Lagoni Rossi 3	8	Pomarance (PI)	22/12/1981
		Cornia 2	20	Castelnuovo V.C. (PI)	16/02/1994
		Nuova San Martino*	40	Monterotondo M.mo (GR)	18/11/2005
		Nuova Lago*	10	Monterotondo M.mo (GR)	29/05/2002
		Nuova Monterotondo*	10	Monterotondo M.mo (GR)	27/08/2002
		Carboli 1	20	Monterotondo M.mo (GR)	13/05/1998
		Carboli 2	20	Monterotondo M.mo (GR)	18/12/1997
		Nuova Sasso	20	Castelnuovo V.C. (PI)	6/03/1996
		Nuova Serrazzano*	60	Pomarance (PI)	5/02/2002
		Le Prata	20	Castelnuovo V.C. (PI)	20/06/1996
		Monteverdi 1	20	Monteverdi M.mo (PI)	8/07/1997
		Monteverdi 2	20	Monteverdi M.mo (PI)	27/06/1997
		Selva 1	20	Castelnuovo V.C. (PI)	15/09/1999
	Radicondoli-Travale	Travale 3*	20	Montieri (GR)	14/03/2000
		Travale 4*	40	Montieri (GR)	9/08/2002
		Pianacce*	20	Radicondoli (SI)	5/08/1987
		Rancia 1	20	Radicondoli (SI)	17/12/1986
		Rancia 2	20	Radicondoli (SI)	6/12/1988
Nuova Radicondoli*		40	Radicondoli (SI)	5/07/2002	
Amiata (Sud)	Amiata	Bagnore 3*	20	Santa Fiora (GR)	17/12/1998
		Piancastagnaio 2	8	Piancastagnaio (SI)	1/02/1969
		Piancastagnaio 3*	20	Piancastagnaio (SI)	4/05/1990
		Piancastagnaio 4*	20	Piancastagnaio (SI)	28/11/1991
		Piancastagnaio 5*	20	Piancastagnaio (SI)	2/02/1996

Tabella 1.1 – Denominazione delle centrali, potenza nominale, comune sede di impianto e data di avviamento (fonte: ARPAT, aggiornamento alla pubblicazione "Monitoraggio delle Aree Geotermiche – Rapporto Anno 2009")¹.

* : impianti dotati del dispositivo per l'abbattimento dell'idrogeno solforato e del mercurio (AMIS).

Al contesto dell'ambiente naturale di questi territori, caratterizzato dalla presenza di fenomeni naturali geotermici e di importanti giacimenti minerali, si sono sovrapposte le attività industriali o ricreative finalizzate all'utilizzo di queste risorse, con le loro pressioni ambientali a carico dei territori in questione.

I paragrafi successivi contengono una descrizione degli effetti sulle matrici aria, suolo ed acqua, con un riferimento anche alla misurazione del radon, nelle aree oggetto di studio.

¹ Nel corso del 2009 sono stati completati i lavori di costruzione della nuova centrale "Sasso 2" (20 MW di potenza nominale con impianto di abbattimento AMIS che tratta anche le emissioni di Nuova Sasso) e di ammodernamento e potenziamento della centrale "Lagoni Rossi 3" (denominata "Nuova Lagoni Rossi", con potenza nominale implementata a 20 MW e impianto di abbattimento AMIS). L'esercizio a regime di queste centrali nella nuova configurazione è previsto per i primi mesi del 2010. Sempre nel 2009 è stato installato l'impianto AMIS anche sulla centrale "Nuova Molinetto", che tratta solo l'acido solfidrico, e messo in servizio quello realizzato nel 2008 sulla centrale "PC4".

2. OBIETTIVI

Scopo del presente lavoro è di illustrare il quadro conoscitivo sulle concentrazioni degli inquinanti nelle matrici ambientali aria, suolo ed acqua dei territori della Toscana centro-meridionale, dove vengono impiegati fluidi geotermici per la produzione di energia geotermoelettrica.

3. LE FONTI

Per la valutazione dello stato della qualità dell'aria i dati sono stati ricavati da:

- Sistema Informativo Regionale Ambientale per le coordinate delle centrali geotermiche, le loro caratteristiche e relativa cartografia tematica;
- ARPAT per i valori degli inquinanti rilevati nei siti monitorati (www.sira.arp.at.it);
- Dipartimento di Siena di ARPAT per le concentrazioni di inquinanti misurati in atmosfera con stazioni mobili o postazioni fisse tra il 1997 ed il 2008, ed in particolare da: "Monitoraggio delle aree geotermiche - Rapporto finale 1999-2000", "Monitoraggio delle aree geotermiche - Rapporto finale 2006", "Monitoraggio delle aree geotermiche - Rapporto finale 2007- 2008", oltre a dati sulle deposizioni umide e secche rilevati tra marzo e settembre 2000;
- Studio geostrutturale, idrogeologico e geochimico ambientale dell'area amiatina - 2008 (Università di Siena, 2008);
- Biblioteca dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse del CNR di Pisa, dove sono stati recuperati documenti sulla geotermia e l'inquinamento dell'aria legato allo sfruttamento delle risorse geotermiche, tra cui: studio sull'energia geotermica, il suo ruolo nella generazione di energia elettrica ed il relativo impatto ambientale (Barbier e Weres, 1991; Barbier e Santoprete, 1993); pubblicazione sull'energia geotermica, il suo utilizzo e la tecnologia in uso (Dickson e Fanelli, 2005); bibliografia sull'energia geotermica, la sua storia, l'utilizzo in Italia e nel mondo ed i principali impatti ambientali (Bellucci et al., 2008); pubblicazione "Geochimica Ambientale e Salute" sugli effetti sanitari dell'esposizione in aree con attività geotermica attuale e pregressa, (Dall'Aglio, 2004).

Per i parametri di inquinamento del *suolo*, sono state utilizzate le seguenti fonti:

- Carte geochimiche della Toscana meridionale, che fanno parte delle Memorie descrittive della Carta Geologica d'Italia (De Vivo et al., 1998). Descrivono con carte tematiche la diffusione di alcuni metalli nei territori in studio (documento cartaceo della Biblioteca dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse del CNR di Pisa);
- Studio geostrutturale, idrogeologico e geochimico ambientale dell'area Amiata - 2008 (Università di Siena, 2008) ;
- Pubblicazioni e ricerche effettuate dalla società Ex-Rimin (ex-società del gruppo ENI), sulla distribuzione dei metalli nell'ambiente detritico superficiale della Toscana centro-meridionale (<http://www.rete.toscana.it/sett/pta/terra/geologia/geositi.htm>);
- Pubblicazioni varie inerenti ulteriori approfondimenti sulle concentrazioni dei metalli nei territori in studio, tra cui: livelli ambientali di antimonio nel sud della Toscana (Monti Romani) (Baroni et al., 1996); documento della Società Mining Italiana S.p.A. sui residui di mercurio e altri elementi in traccia di interesse tossicologico per la predisposizione di un progetto di bonifica dell'area della ex miniera di mercurio di Abbadia San Salvatore (Bacci et al., 1998);
- Pubblicazioni storiche sull'attività mineraria ed i possibili effetti sanitari (Strappa, 1976; Strappa, 1977; Zannellini, 2000);
- Documenti sulle pratiche amministrative adottate per la dismissione e la bonifica degli ex-siti minerari consultabili nel Piano Regionale Azione Ambientale 2004-2006 (PRAA, 2007).

Le fonti dei dati sulle concentrazioni degli inquinanti nell'*acqua* della rete idrica dell'area in studio sono rappresentate da:

- Azienda Servizi Ambientali di Livorno (ASA S.p.A.) per l'area Larderello-Lago (documenti elettronici presso il gestore idrico nel periodo 2000-2009);
- Risultati delle analisi svolte dall'AUSL di Pisa per l'area Larderello-Lago (documenti elettronici presso il gestore idrico nel periodo 2002-2008);
- Acquedotto del Fiora, Autorità per l'area Amiata e Radicondoli-Travale (documenti elettronici presso il gestore idrico nel periodo 2001- 2009);

- Risultati delle analisi svolte dalla AUSL di Grosseto sulle acque dell'acquedotto del Fiora (documenti cartacei presso il gestore idrico 2005–2008);
- Relazione per la concessione delle deroghe al decreto 31/01 dell'Acquedotto del Fiora (documenti elettronici presso il gestore idrico);
- Dati delle analisi chimiche delle acque condotte da ARPAT in relazione alla loro ubicazione territoriale (www.sira.arpad.toscana.it/sira/);
- Studio "L'acquifero del monte Amiata, analisi dei dati relativi al monitoraggio del periodo 2002–2006, con particolare riferimento alla presenza di arsenico" (ARPAT di Grosseto, 2007 - documento elettronico presso il gestore idrico);
- Studio presentato nel Piano Integrato di Salute del comprensorio Amiantino (AUSL 7 di Siena, 2007 - documento cartaceo presso il gestore idrico);
- Vari studi con informazioni sul comportamento degli inquinanti e le relazioni con sistemi geotermici (Ellis e Wilson, 1960; Ellis e Mahon, 1967; Ellis e Mahon, 1977; Duchi et al. 1987; Minissale, 1991; Duchi et al., 1992; Minissale et al., 1997).

4. MATRICE ARIA

Nelle aree geotermiche l'acido solfidrico (H_2S) è tra gli agenti inquinanti più significativi. Le emissioni di acido solfidrico dei principali campi geotermici del mondo sono comprese tra 0,5 e 6,8 g/kWh (Barbier e Santoprete, 1993). Senza impianti di abbattimento, le emissioni di acido solfidrico dalle centrali geotermiche sono equivalenti a quelle delle centrali a carbone (Barbier & Weres, 1991). Nell'aria l'acido solfidrico si ossida ad anidride solforosa (SO_2) e, quindi, ad acido solforico, e può essere causa di piogge acide. Tuttavia, alle normali condizioni ambientali, il processo di ossidazione è estremamente lento. La soglia di concentrazione di H_2S oltre la quale si avverte l'odore caratteristico di uova marce è compresa tra i 7 e 10 $\mu g/m^3$, con una rilevante variabilità individuale. La tossicità di H_2S per gli esseri umani varia in funzione della concentrazione nell'aria: 14 mg/m^3 provocano irritazione agli occhi, 28 mg/m^3 irritazione dei polmoni, 70 mg/m^3 saturazione dei recettori olfattivi, mentre la concentrazione di 840 mg/m^3 per 30 minuti è fatale (Barbier & Weres, 1991). Il limite legislativo nel mondo per la concentrazione di acido solfidrico nell'aria ambiente è molto variabile, oscillando tra 45 $\mu g/m^3$ della California e 7.020 $\mu g/m^3$ della Nuova Zelanda. Nell'area geotermica dell'Amiata assume interesse come agente inquinante anche il mercurio (Hg), principalmente allo stato fisico di vapore. La normativa europea e quella nazionale non definiscono valori limite, né soglie di allarme o valori obiettivo di qualità dell'aria per l'acido solfidrico ed il mercurio, nonostante l'attenzione rivolta dalla Comunità Europea a quest'ultima sostanza (D.Lgs. 152/2007 che recepisce la direttiva 2004/107/CE). In mancanza di riferimenti normativi è prassi consolidata, a livello nazionale ed internazionale, riferirsi ai valori guida indicati dall'OMS.

In tema di valori di riferimento tecnico e normativo per la qualità dell'aria, il lavoro svolto da ARPAT, con la Provincia di Pisa e la collaborazione dell'AUSL di Pisa ha indicato "criteri e valori di riferimento"² per la tutela della salute umana nell'ambito di procedure di VIA riguardanti le centrali geotermoelettriche. Questi valori, frutto di un confronto con pubblicazioni di fonti istituzionali (OMS, IPCS, CICAD e EHC, IRIS-EPA, ATSDR) e scientifiche nazionali ed internazionali, sono riportati nella tabella 4.1.

² Quando la letteratura per uno stesso inquinante propone più valori guida riferiti a tempi di mediazione differenti, questi devono essere considerati congiuntamente. Fondamentale è la loro periodica revisione in base ai risultati degli approfondimenti della ricerca bibliografica e degli studi epidemiologici svolti da strutture pubbliche, nonché degli esiti dell'attività di monitoraggio.

Parametro	Concentrazione	Riferimento individuato
Acido solfidrico (H ₂ S)	150 µg/m ³ media di 24 ore	WHO Guidelines ed. 2000
	100 µg/m ³ > 1 - 14 giorni, media del periodo	WHO-IPCS
	20 µg/m ³ fino a 90 giorni, media del periodo	WHO-IPCS
Arsenico (As)	6 ng/m ³ media annuale	È il "valore guida" previsto dalla Direttiva 2004/107/CE e dal D.Lgs. 152 del 3/08/2007 di recepimento della medesima
Mercurio (Hg)	0,2 µg/m ³ media annuale	MRLs Minimal Risk Levels – Livelli guida significativi per la salute elaborati dall’Agenzia governativa USA ATSDR, in analogia ai valori soglia EPA, per effetti non cancerogeni delle sostanze chimiche nell’ambiente ad uso della stessa ATSDR per valutare i siti contaminati (fonte lista aggiornata a novembre 2007). Valore della sostanza aggiornato al 2001
Boro (B)	20 µg/m ³ media 24 h	Adottando un valore di confidenza pari a 100 rispetto al Valore di 2 mg/m ³ riferito al TLV-TWA (Time Weighted Average) dello ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) ed. 2006 (borati inorganici)
	10 µg/m ³ > 1 - 14 giorni media del periodo	MRLs Minimal Risk Level – Livelli guida significativi per la salute elaborati dall’Agenzia governativa USA ATSDR, in analogia ai valori soglia EPA, per effetti non cancerogeni delle sostanze chimiche nell’ambiente ad uso della stessa ATSDR per valutare i siti contaminati (fonte lista aggiornata a novembre 2007)
Ammoniaca (NH ₃)	170 µg/m ³ media 24 h	Adottando un valore di confidenza pari a 100 rispetto al Valore di 17 mg/m ³ riferito al TLV-TWA (Time Weighted Average) dello ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) ed. 2006 (ammoniaca)
	70 µg/m ³ > 1 - 14 giorni media del periodo	MRLs Minimal Risk Level – Livelli guida significativi per la salute elaborati dall’Agenzia governativa USA ATSDR, in analogia ai valori soglia EPA, per effetti non cancerogeni delle sostanze chimiche nell’ambiente ad uso della stessa ATSDR per valutare i siti contaminati (fonte lista aggiornata a novembre 2007). Valore della sostanza aggiornato al 2004
Antimonio (Sb)	5 µg/m ³ media 24 h	Adottando un valore di confidenza pari a 100 rispetto al Valore di 0,5 mg/m ³ riferito al TLV-TWA (Time Weighted Average) dello ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) ed. 2006 (antimonio)

Tabella 4.1 – Criteri e valori di riferimento per l’acido solfidrico, arsenico, vapori di mercurio, boro, ammoniaca ed antimonio nell’aria.

4.1 MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA

Le campagne di misura periodiche condotte da ARPAT si svolgono sull'intero territorio interessato dalla presenza degli impianti geotermoelettrici a partire dal 1997, con maggior attenzione al mercurio allo stato di vapore e all'acido solfidrico, ritenuti più rilevanti per il loro aspetto tossicologico. Il monitoraggio di ARPAT si è svolto con l'impiego di una stazione fissa nel Comune di Pomarance (località Montecerboli), dotata di analizzatore di acido solfidrico, e con due unità mobili, di cui una attrezzata per la misura dell'acido solfidrico e l'altra anche per la misura dei vapori di mercurio e dei parametri meteorologici. La stazione fissa di Pomarance (Montecerboli) è munita anche di strumentazione per la rilevazione in continuo di PM_{10} e NO_2 . Su una postazione nel Comune di Piancastagnaio (SI) è stata effettuata nel 2007-2008 una misura indicativa delle concentrazioni in aria di PM_{10} , SO_2 , NO_2 e CO, durata complessivamente 69 giorni, con ripartizione stagionale. Nel dettaglio, le postazioni oggetto di monitoraggio dell'aria nelle aree geotermiche si riferiscono ai seguenti comuni: Piancastagnaio (SI), Abbadia San Salvatore (SI), Radicofani (SI), Santa Fiora (GR) e Arcidosso (GR) nell'area geotermica dell'Amiata; Pomarance (PI), Castelnuovo di Val di Cecina (PI), Monterotondo Marittimo (GR) nell'area Tradizionale nord di "Larderello-Val di Cornia"; Montieri (GR), Chiusdino (SI), Radicondoli (SI) nell'area Tradizionale Nord di "Radicondoli-Travale".

I risultati degli studi e delle campagne di monitoraggio di ARPAT durante il periodo 1997-2008 sono riportati nel grafico 4.1, che mostra i valori medi delle concentrazioni in aria dell'acido solfidrico e dei vapori di mercurio riscontrati nelle aree geotermiche (ARPAT, 2009). Per l'Amiata sono riportati i valori medi dei due inquinanti distinti per la provincia di Grosseto e per la provincia di Siena. Il valore medio di acido solfidrico più elevato è stato riscontrato nell'area geotermica Tradizionale, in prossimità di Larderello ($19,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Valori elevati si riscontrano anche nell'area geotermica dell'Amiata senese ($16,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), ma non in quella grossetana ($2,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Intermedio il livello nell'area geotermica Tradizionale in località Radicondoli-Travale ($6,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$). All'interno dell'area amiatina, le concentrazioni di acido solfidrico variano tra i $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di Santa Fiora (GR) e i $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di Piancastagnaio (SI), mentre nell'area Tradizionale i valori sono compresi tra i $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di Radicondoli (SI) ed i $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di Pomarance (PI). In entrambe le aree geotermiche, condizioni meteorologiche

sfavorevoli possono determinare le condizioni per occasionali superamenti del valore guida di tutela sanitaria OMS per l'acido solfidrico (ARPAT 2009).

I valori più elevati di mercurio si registrano nell'area geotermica dell'Amiata, in particolare nel versante senese (8,5 ng/ m³), rispetto a quello grossetano (1,6 ng/ m³). Decisamente più contenuti i livelli aerei di mercurio nell'area geotermica Tradizionale (località Radicondoli-Travale: 0,3 ng/ m³ ; Larderello-Lago: 0,6 ng/ m³). Molto variabili sono i valori delle concentrazioni di mercurio nell'area dell'Amiata, compresi tra 1 e 16 ng/m³ (ARPAT, 2009). In ogni caso, i livelli di concentrazione del mercurio allo stato di vapore rilevati nelle aree geotermiche si mantengono considerevolmente al di sotto della soglia di tutela sanitaria stabilita dall'OMS (1.000 ng/m³, come media annuale).

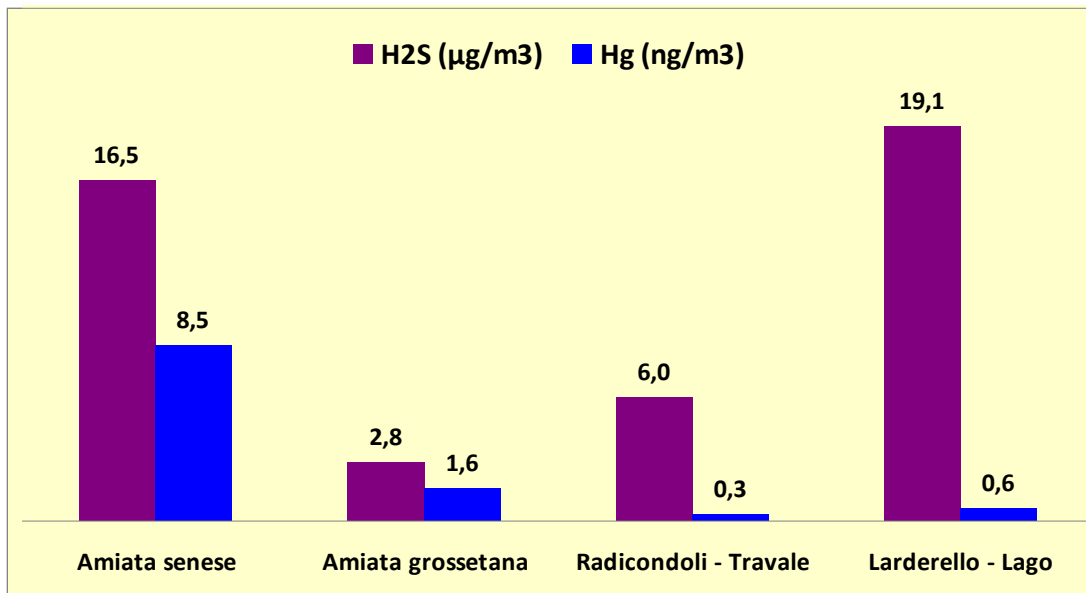


Grafico 4.1 – Valori medi delle concentrazioni in aria di H₂S (µg/m³) e Hg (ng/m³) nelle aree geotermiche toscane nel periodo 1997–2008 (Fonte: ARPAT Siena, 2008).

Nel corso dei 12 anni di monitoraggio, sono stati riscontrati 7 superamenti per l'H₂S del valore guida per la tutela sanitaria dell'OMS (150 µg/m³ come media delle 24 ore). In particolare, 5 superamenti sono avvenuti nell'area "Larderello-Val di Cornia", dove potrebbero aver contribuito anche le emissioni di una cabina per il teleriscaldamento ubicata nelle vicinanze della postazione di Montecerboli (Comune di Pomarance). Nel 2006 la centralina è stata spostata e nell'attuale posizione le concentrazioni rilevate hanno subito una consistente riduzione, con assenza di superamenti del valore guida OMS. Nell'area Amiatina i superamenti sono stati 2, entrambi nel Comune di Piancastagnaio. Di questi, uno è occorso nel 2004 presso la

postazione "Vecchio Mattatoio" in prossimità della centrale "PC2" di prossima dismissione, e l'altro nel 2008 presso la postazione "Scuole Elementari", probabilmente anche per le condizioni meteorologiche particolarmente sfavorevoli alla dispersione degli inquinanti.

L'inquinamento olfattivo causato dall'acido solfidrico è riscontrabile, seppure con intensità variabile, in tutte le postazioni, comprese quelle dove nelle vicinanze non sono attualmente presenti impianti geotermoelettrici. In alcune postazioni di monitoraggio e sede di impianti, la frequenza, la persistenza e l'intensità della maleodoranza, soprattutto quando supera il 50% del tempo monitorato, sono tali da comportare condizioni scadenti della qualità dell'aria con compromissione del benessere psico-fisico. Il grafico 3.1.2 riporta, per ciascuna area, la percentuale del periodo di monitoraggio (1997-2008) in cui la concentrazione di acido solfidrico ha superato il valore della soglia olfattiva ($7 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

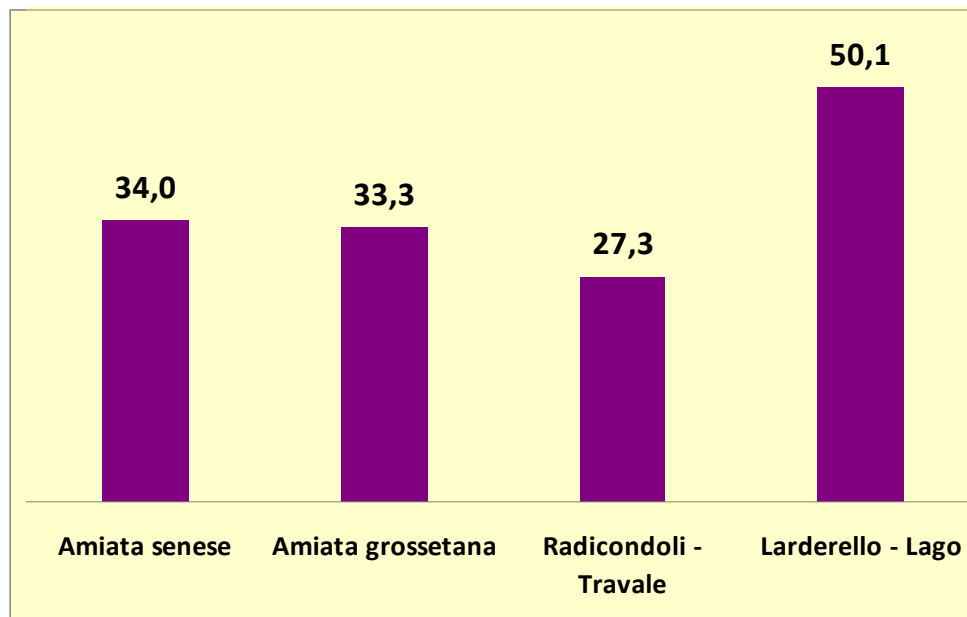


Grafico 4.1.2 – Percentuale del periodo di monitoraggio durante il quale la concentrazione di acido solfidrico è superiore al valore di $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Fonte: ARPAT Siena, 2008).

L'analisi temporale della concentrazione di acido solfidrico dimostra che nell'area dell'Amiata (Sud) la qualità dell'aria nel 2008 ha subito un peggioramento rispetto al biennio precedente nella quasi totalità delle postazioni di rilevamento. A questo trend negativo concorrono le attività geotermoelettriche, le sorgenti naturali (fumarole), le emissioni da vie di fuga realizzate nelle miniere per motivi di sicurezza e, in alcuni casi, le attività termali (ARPAT, 2007a). Al contrario, nella postazione di Pomarance (Montecerboli) dell'area Tradizionale (Nord), nel 2008 si è registrato un miglioramento

rispetto agli anni precedenti, con l'assenza fin dal 2006 di superamenti dei valori della soglia di tutela sanitaria OMS, ed una diminuzione del disagio olfattivo. Complessivamente, l'inquinamento olfattivo si conferma come la principale criticità nella quasi totalità dei siti monitorati.

Le analisi sugli inquinanti atmosferici comuni (PM_{10} , SO_2 , NO_2 e CO) misurati correntemente nella stazione fissa di Montecerboli (Pomarance) e occasionalmente nella postazione di Piancastagnaio, evidenziano concentrazioni sempre molto inferiori ai valori di riferimento stabiliti dalla normativa. In entrambe le postazioni le concentrazioni di questi inquinanti sono paragonabili ai valori del fondo regionale.

Ad integrazione delle indagini sulla qualità dell'aria, nelle due aree geotermiche è stata istituita in passato da parte di Strategie Ambientali, su incarico di ARPAT, anche una rete di monitoraggio ambientale basata su bioindicatori vegetali, che in sintesi ha evidenziato:

- valori medi di antimonio, zolfo (totale, organico e inorganico) e alluminio molto simili nell'Area geotermica tradizionale (nord) e amiatina (sud);
- concentrazioni medie di mercurio, cromo, piombo e boro più elevate nell'area nord rispetto a quella dell'Amiata;
- concentrazioni medie di arsenico, cadmio, vanadio e azoto maggiori nell'area dell'Amiata rispetto a quella nord.

Altri dati sulla qualità dell'aria sono desumibili dalle campagne di misurazione sulle deposizioni umide (acque meteoriche) e secche (particolato atmosferico), effettuate da ARPAT presso la postazione "Vecchio Mattatoio" a Piancastagnaio (SI) tra marzo e settembre 2000 (ARPAT, 2008). Da queste emerge che nella quasi totalità dei campioni delle acque meteoriche le concentrazioni di mercurio, antimonio, arsenico e boro sono inferiori ai limiti di rilevazione strumentale. Nel particolato atmosferico la media giornaliera dei valori di mercurio ($0,5 \text{ ng/m}^3$) risulta superiore a quella delle aree remote ($0,1 \text{ ng/m}^3$), quella di antimonio delle zone rurali (2 ng/m^3) prossima a quella delle aree urbane ($0,5 \text{ ng/m}^3$), e quella di arsenico ($1,9 \text{ ng/m}^3$) al di sotto dei valori delle zone rurali (9 ng/m^3).

4.2 CONTROLLO DELLE EMISSIONI DEGLI IMPIANTI

Le emissioni degli impianti geotermoelettrici contengono, oltre all'anidride carbonica, sostanza principale, anche quantità minori di altri componenti come metano, azoto, ossigeno, elio, acido solfidrico, ammoniaca e sali dell'acido borico, accompagnati dalla presenza di altre sostanze quali il mercurio e l'arsenico a livelli minori (Barbier e Santoprete, 1993).

Nella tabella 4.2.1 sono riportate le emissioni delle principali sostanze in rapporto con l'energia prodotta dalle centrali geotermoelettriche della Toscana, con un confronto fra l'anno 2000 e l'anno 2007. Rilevanti sono le emissioni di anidride carbonica, anche se inferiori a quelle delle centrali che utilizzano combustibili fossili, i cui tenori di emissione variano in funzione del combustibile utilizzato (Barbier & Weres, 1991). Tra le altre sostanze, l'acido solfidrico è quella quantitativamente più rilevante nelle emissioni. Anche l'ammoniaca è emessa in quantità rilevanti e consistente è l'emissione di mercurio allo stato gassoso.

Indicatori	Periodi di riferimento	Aree geotermiche							Totale da produzione geotermica	
		Amiata (Sud)			Tradizionale (Nord)					
		Sotto Area		Totale di Area	Sotto Area			Totale di Area		
		Piancastagnaio (SI)	S. Fiora (GR)		Val di Cornia	Radicondoli Travale	Larderello			
Produzione (GWh)	Anno 2000	555	158	713	1.477	713	1.495	3.684	4.397	
	Anno 2007	405	161	566	1.835	1.142	1.698	4.675	5.241	
Emissioni	H ₂ S (t/a)	Anno 2000	7.504	764	8.268	7.882	4.468	5.620	17.971	26.239
		Anno 2007	2.401	91	2.492	7.491	2.934	3.265	13.689	16.181
	Hg (kg/a)	Anno 2000	1.968,9	114,1	2.083	336	175	482	993	3.076
		Anno 2007	739,3	20,7	760	269	212	253	733	1.494
	As (kg/a)	Anno 2000	86,5	3,5	90	80	24	23	127	216
		Anno 2007	74	10	84	206	64	128	398	482
	CO ₂ (t/a)	Anno 2000	578.854	82.163	661.017	315.127	295.866	589.059	1.200.052	1.861.069
		Anno 2007	415.390	67.008	482.398	392.559	464.093	613.592	1.470.244	1.952.642
	NH ₃ (t/a) ¹	Anno 2007	1.678,3	1.453,7	3.132	1.411	731	1.141	3.283	6.415

Tabella 4.2.1 - Emissioni di alcune sostanze dagli impianti geotermoelettrici negli anni 2000 e 2007 (Fonte: Regione Toscana, Dgr 22 marzo 2010, n. 344 "Criteri direttivi per il contenimento delle emissioni in atmosfera delle centrali geotermoelettriche")

¹ È considerato il valore di NH₃ contenuta nel fluido geotermico in ingresso alla centrale. Questo valore non tiene conto d'eventuali abbattimenti dovuti agli AMIS, pertanto è cautelativo.

Molto minori, invece, sono le quantità di arsenico rilasciate, tanto che il flusso di massa riscontrato in tutte le centrali controllate è risultato sempre inferiore alla soglia

di rilevanza stabilita dalla normativa vigente (D.Lgs. 152/2006). Significativa anche l'emissione di sali di acido borico (dati non mostrati in tabella).

L'insieme dei dati della tabella 4.2.1 indica che:

- per tutti gli inquinanti le quantità totali emesse sono sempre maggiori nell'area Tradizionale, anche se su un territorio più ampio rispetto all'area amiatina;
- dal 2000 al 2007, a fronte di un incremento della potenza generata, si assiste ad una forte riduzione delle emissioni di acido solfidrico (quasi dimezzato) e mercurio (dimezzato), attribuibile all'applicazione degli AMIS. La riduzione è, maggiore nell'area amiatina, proprio dove gli AMIS sono diffusi a pressoché tutte le centrali, rispetto a quella Tradizionale dove non tutte le centrali ne sono dotate. Nelle stime per il 2009 si prevede un'ulteriore riduzione delle emissioni, soprattutto di acido solfidrico, grazie all'installazione di ulteriori impianti AMIS in alcune centrali esistenti ("PC4", "Nuova Molinetto" e "Nuova Sasso"), su quelle di nuova realizzazione e su quelle in rifacimento o potenziamento.

È utile inoltre notare che tutte le centrali controllate rispettano i valori limite di emissione (VLE) stabiliti per esse dalla normativa vigente (D.Lgs. 152/2006) o dalle autorizzazioni. Comunque, l'emissione della centrale "PC2" (Piancastagnaio 2), pur rispettando la soglia di rilevanza e quindi i VLE dell'acido solfidrico, fa rilevare valori particolarmente elevati di concentrazione, pari a circa 2.500 mg/m³.

In Toscana, i valori medi di emissioni delle sostanze climalteranti delle centrali geotermoelettriche, pur presentando differenze significative fra le due aree geotermiche, sono comparabili con quelli di una centrale turbogas alimentata a gas naturale. Pertanto, l'attuale generazione di energia elettrica regionale per via geotermoelettrica produce livelli di emissione di sostanze climalteranti equivalenti a quelli che si produrrebbero con centrali turbogas a ciclo combinato alimentate a metano (ARPAT, 2007a).

Lo studio effettuato dai Dipartimenti di Scienze Ambientali e Scienze della Terra dell'Università di Siena nel 2008 sull'area amiatina ha prodotto altre evidenze sulle emissioni. In particolare ha dimostrato che le emissioni delle centrali sono responsabili della presenza di mercurio allo stato di vapore, a cui si aggiungono quelle dell'area

minero-metallurgica dismessa di Abbadia San Salvatore, dell'ex-sito minerario di Aiuole (Arcidosso - GR) e dell'area circostante ai Bagni San Filippo, priva di coltivazione geotermica o mineraria (Università di Siena, 2008). I livelli di mercurio rilevati non sono comunque pericolosi per gli esseri viventi (Bacci et al., 2000).

4.3 CONCLUSIONI SULLA MATRICE ARIA

L'esame dei dati complessivi per le due aree geotermiche, suggerisce le seguenti conclusioni:

- la qualità dell'aria nell'area geotermica è influenzata sia dall'attività degli impianti geotermici, sia dalla presenza nel territorio di altre sorgenti naturali e antropiche (fumarole, sorgenti termali, ex siti minero-metallurgici per la coltivazione del cinabro), che concorrono con apporti diversificati ai livelli di concentrazione in aria di acido solfidrico e dei vapori di mercurio;
- i livelli di mercurio in aria sono inferiori al valore guida di tutela sanitaria raccomandato dall'OMS in tutte le postazioni monitorate. Si rilevano comunque differenze fra le due aree geotermiche, con valori più elevati nell'Amiata senese, dove è influente la presenza di impianti dismessi della passata attività minero-metallurgica del cinabro, attualmente in bonifica. Nell'area geotermica Tradizionale i valori sono invece confrontabili con quelli delle aree remote;
- nelle due aree geotermiche i livelli in aria di acido solfidrico sono superiori ai valori di fondo indicati dalla bibliografia internazionale, attribuibili ad attività antropiche e naturali. Nella quasi totalità dei casi i livelli medi sono risultati inferiori ai valori di riferimento proposti da varie fonti istituzionali. Rari i superamenti del valore guida di tutela sanitaria dell'OMS (7 nel periodo 1997-2008), favoriti da condizioni meteorologiche particolarmente sfavorevoli;
- l'inquinamento olfattivo da acido solfidrico è una chiara criticità;
- non sono riscontrabili fenomeni di inquinamento atmosferico che coinvolgano gli inquinanti comuni: biossido di zolfo, PM₁₀, biossido di azoto, monossido di carbonio;
- nell'Amiata le acque meteoriche non presentano anomalie riguardo al contenuto di mercurio, antimonio, arsenico e boro, mentre nel particolato atmosferico solamente il mercurio è riscontrato in concentrazioni superiori a quelle rilevate nelle aree remote.

5. MATRICE SUOLO

I suoli delle aree geotermiche dell'area geotermica sud da sempre sono stati interessati da importanti attività minerarie. L'area del monte Amiata è stata sede in passato di una fiorente attività estrattiva e metallurgica del cinabro, le cui miniere furono sfruttate fin dall'epoca preistorica, come confermato dai ritrovamenti in occasione delle prime escavazioni delle miniere "Siele", "Solforate" ed "Abbadia San Salvatore". Alla fine del 1800 si assistette ad un vero e proprio sviluppo dell'attività estrattiva del mercurio nel monte Amiata (Strappa, 1977), che comportò un incremento demografico dei centri di Abbadia San Salvatore, Piancastagnaio e Santa Fiora, con un miglioramento generalizzato delle condizioni sociali ed economiche dell'area (Strappa, 1976). Tra i principali siti si ricorda lo stabilimento minero-metallurgico di Abbadia San Salvatore, il più importante, e quelli situati nelle località Siele, Argus e Morone. Il numero degli operai impiegati nelle miniere amiatine ha subito nel tempo significative variazioni, con un declino iniziato negli anni tra il 1960 ed il 1970, per arrivare alla fine dell'attività estrattiva intorno agli anni '90 (Ruffini, 2000). Gli effetti dannosi dei vapori di mercurio sono stati da sempre documentati ed evidenti soprattutto negli addetti alla produzione ed alla preparazione dei suoi composti (Strappa, 1976). Il mercurio si concentra a livello renale, epatico e cerebrale, tanto che stomatiti, gastriti, anemia, disturbi nervosi e mentali, fino al quadro clinico conclamato dell'idrargismo, erano effetti di avvelenamento da mercurio noti da molto tempo (Strappa, 1977).

Nel 1999 l'AUSL e l'ARPAT senese, in collaborazione con l'Istituto Superiore di Sanità, hanno condotto uno studio su un campione di 900 abitanti rappresentativi dei residenti nei 4 comuni della zona sanitaria Amiata senese (Abbadia San Salvatore, Piancastagnaio, Castiglione d'Orcia e Radicofani), per verificare eventuali correlazioni fra attività geotermica e indicatori sanitari di morbosità e mortalità (ASL di Siena, 2009 a- comunicazione personale). Lo studio ha evidenziato:

- livelli di mercurio nei liquidi biologici umani (sangue, urina) superiori nei residenti di Abbadia San Salvatore rispetto a quelli degli altri comuni della stessa zona sanitaria, ma anche di altre zone italiane non interessate da attività di produzione di questo metallo;
- una concentrazione di arsenico maggiore nelle acque potabili e nel terreno del comune di Abbadia San Salvatore rispetto a quelli dei comuni confinanti.

Gli Autori dello studio concludono il Rapporto affermando che "la differenza tra le concentrazioni misurate nella popolazione del comune di Abbadia San Salvatore e quella degli altri tre comuni non è, allo stato attuale delle conoscenze, associabile all'attività geotermica in atto, ma piuttosto è coerente con la naturale presenza di entrambi i metalli nel territorio del monte Amiata, anche in relazione alle attività estrattive".

Un altro studio, condotto nel 2003 dall'AUSL locale in collaborazione col Centro per lo Studio e la Prevenzione Oncologica di Firenze (CSPO, oggi ISPO) per verificare l'esistenza di un eccesso di casi di tumore nella popolazione residente nella zona sud (Amiata), non aveva evidenziato alcun addensamento significativo di soggetti malati (ASL di Siena, 2009b- comunicazione personale).

Informazioni sul contenuto di arsenico, boro, zolfo, mercurio e antimonio nel suolo dell'area geotermica dell'Amiata sono riportate nello studio dell'Università di Siena del 2008. Lo studio indica che la distribuzione di arsenico, boro e zolfo nei suoli dell'area amiatina è dipendente dalla natura litologica del substrato roccioso da cui il suolo si è formato e dai processi pedogenetici connessi. I livelli dei tre metalli nei suoli di Bagnore e Piancastagnaio ricadono nell'intervallo di variabilità naturale che definisce il fondo geochimico locale degli elementi (fondo geochimico arsenico: <70 mg/kg; boro: <150 mg/kg; zolfo: circa 800 mg/kg), e non sono influenzati dalle emissioni in atmosfera delle centrali geotermoelettriche presenti in queste località. Anche i valori di antimonio e mercurio riscontrati nei suoli dell'area geotermica di Bagnore, rientrano nei livelli del fondo geochimico locale (fondo geochimico antimonio: circa 0,6 mg/kg; mercurio: 0,02-0,15 mg/kg). Nell'area di Piancastagnaio le emissioni degli impianti geotermoelettrici sono responsabili della presenza di antimonio e mercurio nel suolo circostante le centrali, anche se a livelli modesti (antimonio: <3 mg/kg; mercurio: <2 mg/kg) e confinati ad un'area circoscritta (< 1.000 m dall'impianto). Comunque, picchi di concentrazione di antimonio (fino a 20 mg/kg) e di mercurio (fino a 11 mg/kg) sono stati occasionalmente registrati in alcuni suoli campionati a Piancastagnaio. Si tratta di valori anomali dovuti alla presenza di materiali di risulta mineraria utilizzati per la realizzazione di opere ed infrastrutture pubbliche e private, tra cui alcuni piazzali dei pozzi geotermici e delle centrali geotermoelettriche.

Altre informazioni sui valori delle concentrazioni di fondo dei metalli sono reperibili dalle prospezioni geochimiche effettuate sul territorio della Toscana centro-

meridionale in occasione dello studio condotto dalla RIMIN³ su oltre 20.000 campioni di sedimenti fluviali distribuiti su una superficie di circa 5.000 km² (4 campioni per km²). Tra i dati disponibili sui numerosi elementi, sono stati selezionati quelli interessanti dal punto di vista ambientale-sanitario (arsenico, mercurio, boro, nichel, vanadio, rame, zinco, selenio, cesio, antimonio). Ulteriori dati sulle concentrazioni di fondo degli affioramenti di arsenico e mercurio sono stati reperiti in pubblicazioni o indagini geochimiche. Secondo queste fonti, il valore di fondo regionale del mercurio, risultante della media ponderata dei valori riscontrati nelle principali formazioni affioranti nel sud della Toscana, è di 0,21 ppm (Baroni et al., 1996). Un livello simile di mercurio (0,2-0,3 ppm) è stato rilevato anche dalle prospezioni geochimiche dei sedimenti fluviali della Toscana (Dall'Aglio et al., 1966). Alcune stime indicano per l'arsenico un valore di fondo naturale di 7 mg/kg (Protano e Riccobono, 1997a ; 1997 b), anche se in sedimenti argillosi sono riportati livelli più elevati (13 mg/kg) (Turekian e Wedepohl, 1961; Wedepohl, 1970).

³ Il seguente link è riferito al database della Regione Toscana che contiene il patrimonio minerario delle Società ex-RIMIN, gruppo ENI. (<http://www.rete.toscana.it/sett/pta/terra/geologia/geositi.htm>)

6. MATRICE ACQUA

Lo studio delle concentrazioni di metalli pesanti nelle acque delle aree geotermiche è più dettagliato per l'area amiatina, dove sono disponibili maggiori informazioni, soprattutto sui livelli di arsenico nelle acque ad uso potabile.

L'approvvigionamento idropotabile del territorio dell'Amiata si basa su due acquiferi, di cui il più importante è quello del monte Amiata, che produce circa 37 milioni di metri cubi l'anno di acqua destinata al consumo umano, di cui 22 milioni circa effluenti dalle sole sorgenti di Santa Fiora (PRAA, 2007). L'altro, di dimensioni più modeste, origina dalle vulcaniti di Radicofani. Secondo i dati di ARPAT, la qualità dell'acqua delle sorgenti e pozzi di questi acquiferi è eccellente. Si tratta di acqua di tipo bicarbonato alcalino terrosa, con valori di durezza molto bassi, con assenza di anomalie rispetto ai parametri mercurio, antimonio, ammoniaca e boro. Fa eccezione l'arsenico, che in alcune sorgenti del monte Amiata nel corso degli ultimi anni arriva talvolta a livelli prossimi o superiori a 10 µg/l. I grafici 6.1, 6.2 e 6.3 riportano le variazioni delle concentrazioni di arsenico (mediana, il 25° ed il 75° percentile, intervalli minimi e massimi di concentrazione) nelle acque potabili delle tre dorsali di approvvigionamento ("Fiora", "Arbure" e "Vivo"), distribuite alla popolazione e relative al periodo 2003-2009.

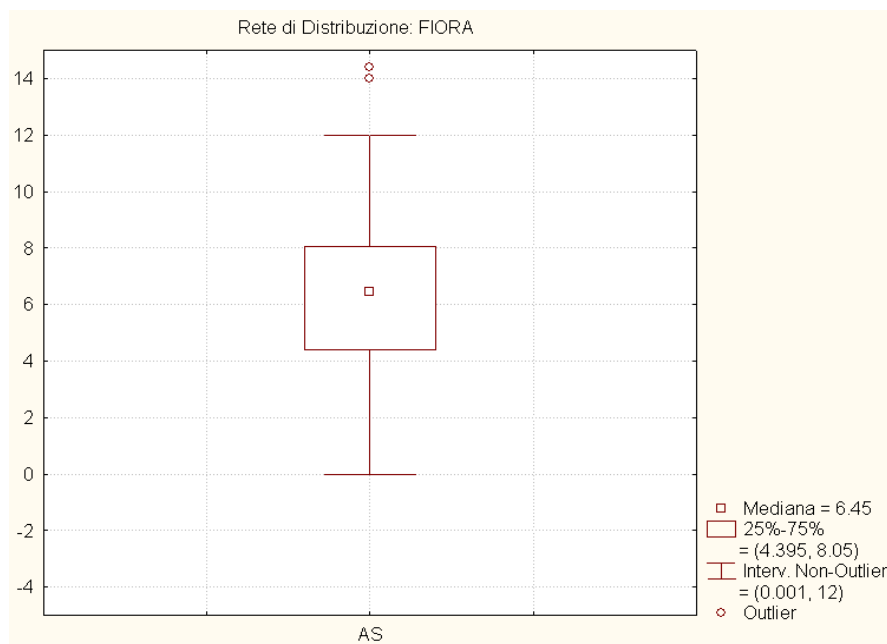


Grafico 6.1 – Variazioni della concentrazione di arsenico nella rete di distribuzione per la dorsale "Fiora" nel periodo 2003-2009.

Il grafico 6.1 è relativo alle analisi dell'acqua della dorsale "Fiora", basato su 220 esami, con 4 valori outlier e riporta livelli di arsenico tra 4 e 8 $\mu\text{g/l}$, con concentrazioni massime di circa 12 $\mu\text{g/l}$. Il grafico 6.2 riporta la sintesi dei risultati delle 256 analisi dell'acqua della dorsale "Vivo", con livelli di arsenico compresi tra 4 e 14 $\mu\text{g/l}$ e con concentrazioni massime talora fino a circa 30 $\mu\text{g/l}$.

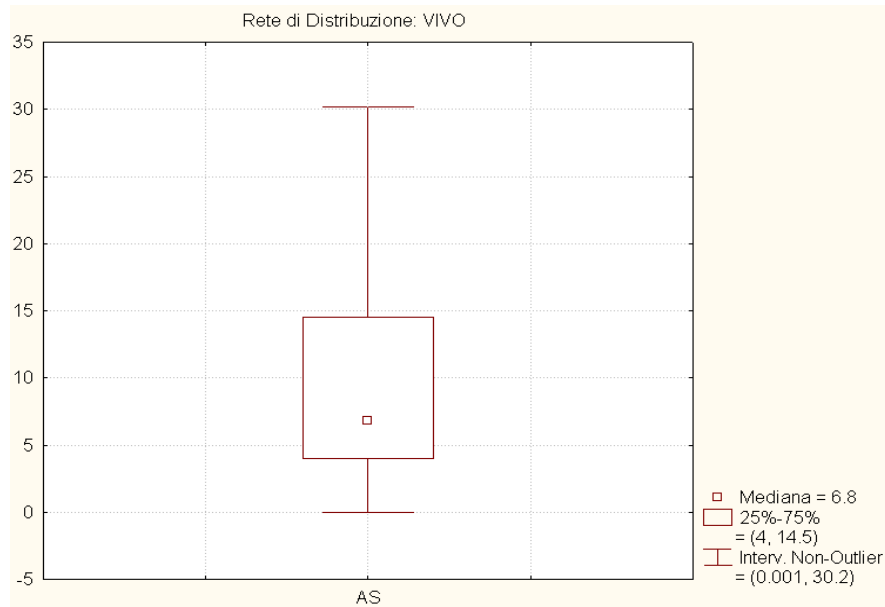


Grafico 6.2 – Variazioni della concentrazione di arsenico nella rete di distribuzione per la dorsale "Vivo" nel periodo 2003-2009.

Il grafico 6.3 è relativo alle 233 titolazioni dell'acqua della dorsale "Arbure", con valori di arsenico compresi tra 5 e 12 $\mu\text{g/l}$ e con concentrazioni massime di circa 19 $\mu\text{g/l}$.

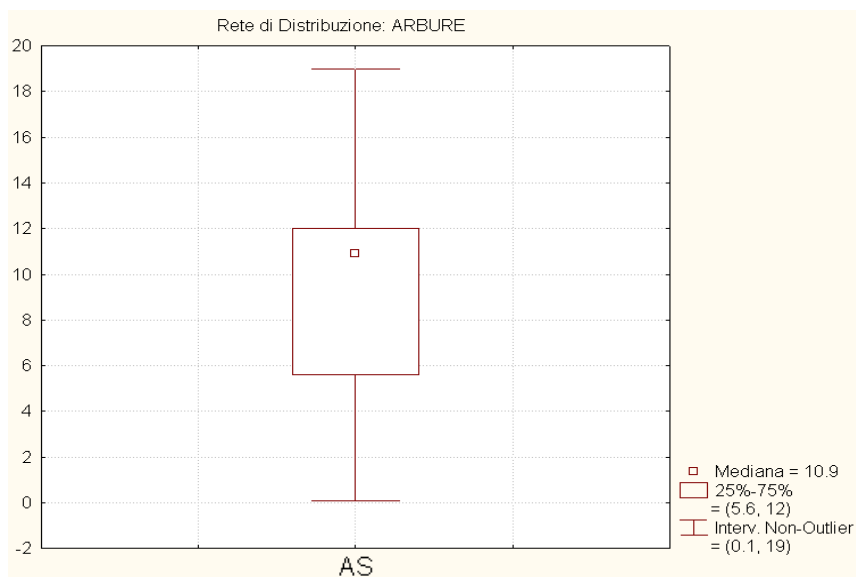


Grafico 6.3 – Variazioni della concentrazione di arsenico nella rete di distribuzione per la dorsale Arbure.

Complessivamente i tenori di arsenico nelle acque distribuite dall'acquedotto del Fiora sono buoni, con mediane prossime a circa 7 $\mu\text{g/l}$ per le reti Vivo e Fiora, mentre per Arbure è prossima a 10 $\mu\text{g/l}$ (valore limite per D.Lgs. 31/01). Resta da sottolineare che l'incertezza associata con queste analisi, considerato il basso valore del limite di legge pari a 10 $\mu\text{g/l}$, potrebbe essere anche di qualche $\mu\text{g/l}$. Nel grafico 6.4 sono rappresentate le variazioni statistiche della concentrazione di arsenico delle principali sorgenti di approvvigionamento tra il 2003 ed il 2006. (ARPAT, 2007a). Dal grafico si nota che nel Pozzo "Acqua Gialla" e nel "Pian dei Renai" si registra una concentrazione media di arsenico superiore ai limiti di legge (10 $\mu\text{g/l}$); tutti gli altri campioni, eccetto le fonti "Ermicciolo" e "Burlana", hanno valori prossimi a 10 $\mu\text{g/l}$. È da sottolineare che l'attività di abbattimento e diluizione effettuata dall'acquedotto del Fiora ha consentito di diminuire nel tempo le concentrazioni di arsenico nella rete di distribuzione fino ad arrivare nel 2010 a non dover ricorrere più alle deroghe.

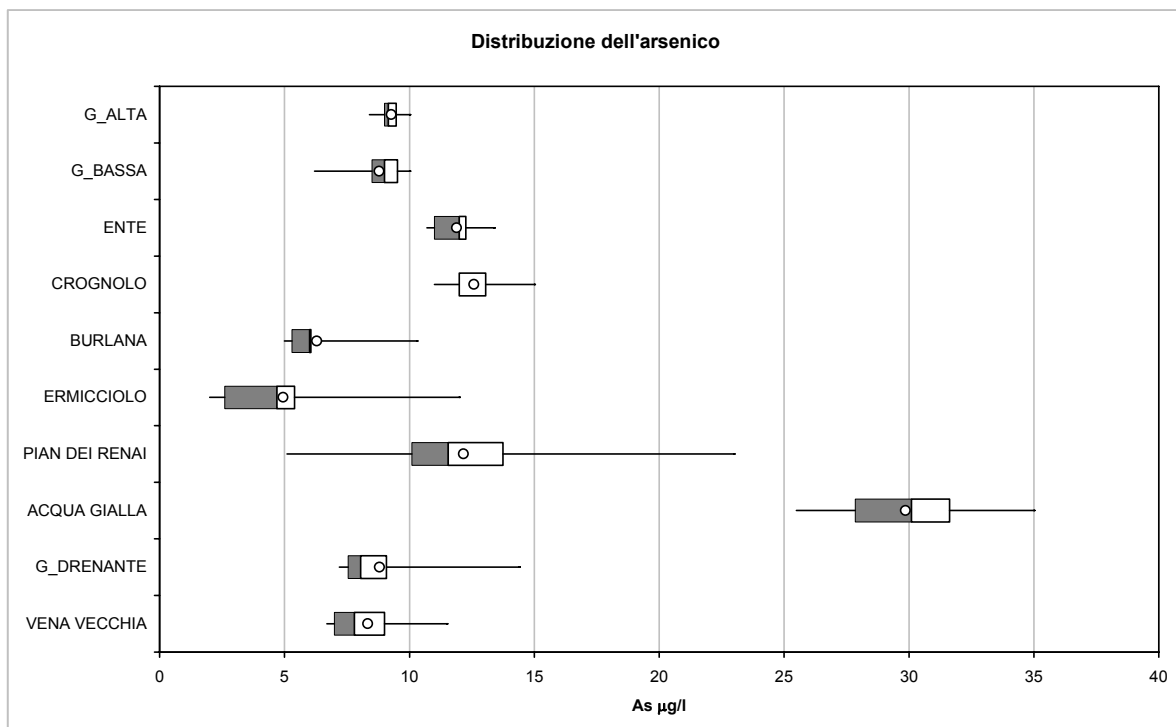


Grafico 6.4 – Variazioni statistiche della concentrazione di arsenico delle principali sorgenti dal 2003 al 2007.

Allo stato attuale delle conoscenze, la causa della presenza di arsenico nelle acque di falda dell'area Amiata può essere attribuita a fenomeni naturali, come la dissoluzione dell'arsenico contenuto negli ossidi presenti nella roccia vulcanica, e alle trascorse attività minerarie (ARPAT, 2007a). Inoltre, secondo uno studio dell'Università di Siena (Università di Siena, 2008), la storia metallogena del monte

Amiata, i dati geochimici, mineralogici e giacimentologici concernenti l'arsenico, giustificano ampiamente le concentrazioni di questo elemento nelle acque di falda.

Il problema dei livelli di arsenico nell'acqua per uso potabile, non è trascurabile neppure per l'area Tradizionale Nord. Gli acquedotti di questa area, come quello di Poretta (Pomarance - PI), si approvvigionano però con acque solo in parte provenienti da acquiferi ubicati in aree geotermiche (per Poretta i pozzi sono ubicati nelle alluvioni del fiume Cecina), con conseguente effetto di diluizione di alcuni inquinanti, tra cui l'arsenico.

La tabella 6.1 mostra la variazione della concentrazione di arsenico in $\mu\text{g/l}$ nella rete di distribuzione delle aree geotermiche. Per l'area dell'Amiata i dati dei comuni sono suddivisi in base alla appartenenza ad una delle tre dorsali. I valori di arsenico inseriti nella tabella 6.1 rappresentano per l'area dell'Amiata la mediana delle concentrazioni raffigurate nei grafici 6.1, 6.2. e 6.3, mentre per l'area Tradizionale rappresentano la mediana delle concentrazioni di arsenico nelle acque distribuite alle utenze. È stata utilizzata la mediana, invece della media, poiché i dataset contengono degli outlier che hanno un effetto molto marcato sulla media.

Comuni	Area geotermica	Località	As $\mu\text{g/l}$
Castelnuovo	Nord	Larderello-Lago	4
Pomarance	Nord	Larderello-Lago	3
Montecatini	Nord	Larderello-Lago	2
Monteverdi	Nord	Larderello-Lago	2
Monterotondo M.mo	Nord	Larderello-Lago	3
Montieri	Nord	Radicondoli-Travale	6
Chiusdino	Nord	Radicondoli-Travale	6
Travale	Nord	Radicondoli-Travale	6
Santa Fiora	Sud	Amiata (Fiora)	7
Piancastagnaio	Sud	Amiata (Fiora)	7
Arcidosso	Sud	Amiata (Arbure)	7
Roccalbegna	Sud	Amiata (Arbure)	7
Abbadia San Salvatore	Sud	Amiata (Vivo)	10
Castel del Piano	Sud	Amiata (Vivo)	10
Radicondoli	Sud	Amiata (Vivo)	10
San Casciano dei Bagni	Sud	Amiata (Vivo)	10
Castiglion d'Orcia	Sud	Amiata (Vivo)	10
Seggiano	Sud	Amiata (Vivo)	10

Tabella 6.1 Concentrazioni, espresse come mediana, di arsenico in $\mu\text{g/l}$ misurate nelle acque distribuite alla popolazione per le aree nord e sud nel periodo in studio.

Concentrazioni elevate nell'acqua si registrano anche per il boro nell'area geotermica Tradizionale nord, presente in concentrazioni prossime, ed in alcuni casi superiori, a quelle del limite legislativo di 1 mg/l. Attualmente l'origine del boro nelle acque dell'area nord sembra essere naturale, dovuta ad una lisciviazione di quest'ultimo dalle formazioni circostanti e ad apporti di acque idrotermali (Amadori, 2004; Grassi e Squarci, 2004; Pennisi et al., 2006; Grassi et al., 2007; Amadori, 2009).

Per quanto riguarda il mercurio nelle acque destinate ad uso potabile, invece, le concentrazioni sono sempre inferiori al limite di rilevabilità strumentale di 0,1 µg/l.

Negli anni compresi tra il 1996 ed il 1997 e tra il 1998 ed il 2000, ARPAT ha realizzato nell'area dell'Amiata campagne di controllo delle acque superficiali (torrenti), comprese quelle dei fossi in prossimità delle centrali, analisi ripetuta anche dallo studio condotto dall'Università di Siena nel 2008. Entrambe le indagini evidenziano che le concentrazioni di antimonio, arsenico, boro, mercurio e zolfo misurate nei campioni di acqua fluviale dell'area amiatina sono confrontabili con le concentrazioni misurate nei torrenti delle aree non soggette a sfruttamento geotermico. Concentrazioni più elevate di antimonio, boro e zolfo nei torrenti in prossimità delle centrali geotermoelettriche della zona di Piancastagnaio sono indicate da entrambe gli studi (ARPAT, 2007a; Università di Siena, 2008).

6.2 CONCLUSIONI MATRICE ACQUA

Secondo i dati di ARPAT, la qualità dell'acqua nelle aree geotermiche non presenta anomalie rispetto al contenuto in mercurio, antimonio e ammoniaca, mentre evidenzia criticità per l'arsenico, sia nell'area geotermica amiatina che in quella Tradizionale, e per il boro nell'area geotermica Tradizionale.

La valutazione statistica dei trend delle concentrazioni di arsenico riscontrate nei principali pozzi e sorgenti ubicati sul monte Amiata, evidenzia un andamento stazionario nel tempo, cosa che si registra parzialmente anche nell'area Tradizionale nord, dove gli acquedotti si approvvigionano però solo in parte con acque provenienti da acquiferi ubicati in aree geotermiche, con conseguente effetto di diluizione. Gli

elevati livelli di arsenico nel corso degli anni hanno indotto alcuni Comuni a far ricorso con una certa sistematicità alla richiesta di deroga ai limiti normativi (10 µg/l secondo il D.Lgs. 31/01). Comunque, nel corso del 2010, grazie ai nuovi sistemi di abbattimento dell'acquedotto del Fiora, i livelli nell'area amiatina sono scesi a valori tali da non dover ricorrere alle deroghe. Sono da verificare ed approfondire i dati sui livelli di arsenico nella rete di distribuzione dell'area geotermica nord, che a fronte di valori mediani abbastanza contenuti, evidenzia un ricorso abbastanza diffuso all'uso delle deroghe ai limiti normativi (Comuni di Pomarance, Castelnuovo Val di Cecina, Radicondoli, Monterotondo M.mo, Montieri).

Nonostante la complessità della materia, che richiede approfondimenti specifici, allo stato attuale delle conoscenze le cause della presenza di arsenico nelle acque di falda utilizzate a fini idropotabili sono attribuibili a fenomeni naturali, ai quali localmente possono aggiungersi gli effetti di attività antropiche essenzialmente riconducibili, per l'area geotermica amiatina, alle trascorse attività minerarie e di trasformazione dei minerali.

Da approfondire anche il riscontro di elevati livelli di boro, soprattutto nell'area geotermica nord, mentre nelle acque sotterranee dell'area amiatina si rilevano concentrazioni molto basse, con andamento stazionario nel tempo.

7. RADON

Negli anni '90 la Regione Toscana ha partecipato all'Indagine Nazionale sulla radioattività naturale nelle abitazioni, promuovendo alcune rilevazioni della concentrazione di radon e della radiazione gamma nelle abitazioni, nelle aree geotermiche, nelle scuole materne e negli asili nido del territorio regionale.

Le tabelle 7.1 e 7.2 riportano i risultati relativi alla concentrazione di radon misurate nelle aree nord e sud in riferimento al contesto nazionale ed i comuni coinvolti nell'indagine del periodo 1992-1994 nell'area geotermica (ARPAT, 2007b).

Indagine	Nr. abitazioni	MA Bq/m ³	DS Bq/m ³	MG Bq/m ³	DSG	Valore min	Valore max	% abitaz.ni > 200 Bq/m ³	% abitaz.ni > 400 Bq/m ³
Nazionale (1)	308	48	39	41	1,7	15	349	1,3%	0%
Area sud (2)	79	202	187	144	2,3	27	1.240	38%	11%
Area nord (2)	53	70	95	47	2,2	15	553	5,7%	1,9%

⁽¹⁾ L'Indagine Nazionale (1989-1996) condotta dai dipartimenti di prevenzione delle ASL e ARPAT (ARPAT, 2007) è stata stratificata per Regione, e all'interno della regione il campione casuale semplice clusterizzato in alcuni Comuni; i valori sono dunque rappresentativi dell'esposizione della popolazione nella regione.

⁽²⁾ I Comuni coinvolti nelle cosiddette aree sono elencati nella tabella 7.2, con il numero di abitazioni per Comune.

Legenda MA = Media Aritmetica; MG = Media; DS = Deviazione Standard; DSG = Deviazione Standard della Media Geometrica

Tabella 7.1 - Risultati delle misure di concentrazione di radon in Toscana. Parametri statistici della distribuzione (approssimativamente log-normale) dei dati.

Indagine sulla radioattività naturale nelle abitazioni presenti nelle aree geotermiche (1992-1994)		
Area geotermica	Comune	Numero di abitazioni del campione
Tradizionale (Nord)	Castelnuovo Val di Cecina	9
	Chiusdino	6
	Montecatini Val di Cecina	5
	Monterotondo Marittimo	4
	Monteverdi Marittimo	2
	Montieri	5
	Pomarance	19
	Radicondoli	3
	Totale area geotermica nord	
Amiata (Sud)	Abbadia San Salvatore	25
	Arcidosso	12
	Castel del Piano	11
	Piancastagnaio	12
	Radicofani	4
	San Casciano dei Bagni	5
	Santa Fiora	10
Totale area geotermica sud		79

Tabella 7.2 - Comuni coinvolti nell'indagine sulla radioattività naturale nelle abitazioni presenti nelle aree geotermiche.

Dalle misurazioni effettuate, le principali conclusioni che si ricavano sono:

- la differenza nei livelli di concentrazione di radon fra le due aree geotermiche è rilevante. L'area amiatina presenta valori maggiori ed è caratterizzata da formazioni geologiche ad elevato contenuto di radionuclidi naturali. Probabilmente ciò è dovuto sia al particolare contesto geologico dell'area, sia ad un utilizzo diffuso di materiali da costruzione di origine locale, che contribuiscono a determinare livelli caratteristici presenti anche nell'alto Lazio e nella Campania;
- nell'area geotermica Tradizionale i valori più elevati si evidenziano a Montecatini Val di Cecina, comune dove non sono presenti impianti geotermoelettrici;
- i valori della media geometrica ed aritmetica mostrano livelli di radioattività da 3 a 4 volte maggiori nell'area dell'Amiata rispetto all'area Tradizionale. In oltre il 38% delle abitazioni il radon è superiore a 200 Bq/m^3 ed in oltre l'11% è superiore a 400 Bq/m^3 , livelli di riferimento rispettivamente per gli edifici futuri ed esistenti secondo le raccomandazioni della Comunità Europea (UE 90/143/Euratom).

Il completamento delle misure di radon nelle abitazioni e nei luoghi di lavoro in corso a cura di ARPAT fornirà dati aggiornati che consentiranno un utile approfondimento.

8. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE SUGLI STUDI AMBIENTALI

La coltivazione dei fluidi geotermici immette nell'aria sostanze inquinanti, tra le quali assumono rilievo, per le quantità in gioco, l'acido solfidrico, l'ammoniaca, i sali dell'acido borico ed il mercurio allo stato di vapore. Le quantità complessivamente emesse sono maggiori nell'area geotermica Tradizionale nord, distribuite su un territorio più ampio, rispetto all'area geotermica sud dell'Amiata. Dal 2000 al 2007, nonostante l'incremento della potenza generata, è avvenuto quasi un dimezzamento delle emissioni di acido solfidrico e di mercurio in virtù dell'applicazione degli AMIS alle centrali geotermoelettriche. La riduzione è più evidente nell'area dell'Amiata, dove solo una centrale ("Piancastagnaio 2") non è dotata di AMIS, rispetto all'area Tradizionale, dove numerose sono le centrali che ancora non dispongono del dispositivo. È stato ricordato che, per quanto riguarda gli aspetti sanitari connessi all'esposizione all'acido solfidrico ed al mercurio in aria ambiente, la normativa europea e quella nazionale non stabiliscono valori limite, soglie di allarme e/o valori obiettivo di qualità dell'aria. Pertanto, per valutare i rischi sanitari degli esposti è prassi consolidata ricorrere convenzionalmente ai valori guida suggeriti dall'OMS. Riguardo alla qualità dell'aria, gli studi disponibili evidenziano che la coltivazione dei fluidi geotermici influenza la concentrazione di acido solfidrico e mercurio nell'aria, insieme ad altre sorgenti, naturali ed antropiche, presenti in queste aree. Ad oggi non è possibile quantificare con rigore il contributo relativo delle sorgenti antropiche e delle fonti naturali. Il tipo di emissioni è diverso nelle due aree geotermiche: nell'area Tradizionale (Nord) è prevalente soprattutto l'acido solfidrico, mentre nell'area dell'Amiata, in particolare nel territorio senese, sono coinvolti sia l'acido solfidrico che il mercurio. Per quest'ultimo un contributo rilevante, seppure localizzato, deriva dalle emissioni dagli ex siti metallurgici del cinabro, su cui sono in corso o sono parzialmente completati interventi di bonifica. Nella quasi totalità delle postazioni di misurazione le concentrazioni di acido solfidrico sono risultate inferiori ai valori di riferimento per la tutela sanitaria. In rare occasioni (7 volte in 11 anni), in centri abitati dove sono presenti più centrali e in concomitanza con eventi meteorologici particolarmente sfavorevoli, si sono registrati superamenti del valore guida di tutela sanitaria OMS. L'inquinamento olfattivo è attualmente la principale criticità indotta dalla presenza di acido solfidrico, che è riscontrabile, con un vario grado di intensità, in tutte le postazioni, comprese quelle dove non sono attualmente presenti gli impianti. In alcune località sede di impianti, la frequenza, la persistenza e l'intensità

della maleodoranza sono tali da comportare problemi al benessere personale. Al fenomeno concorrono anche le sorgenti naturali (fumarole), le emissioni antropiche realizzate a presidio della sicurezza delle strutture minerarie e, in alcuni casi, le attività termali. Nell'Amiata, specialmente nel territorio senese, i livelli di concentrazione in aria dei vapori di mercurio sono superiori a quelli riscontrati nelle altre aree geotermiche, dove i valori misurati sono assimilabili a quelli che caratterizzano le aree remote. Comunque, i valori di concentrazione atmosferica del mercurio nelle postazioni monitorate sono risultati sempre inferiori al valore guida di tutela sanitaria raccomandato dall'OMS per questa sostanza. Nelle postazioni controllate, non è stato osservato un inquinamento atmosferico da biossido di zolfo, PM₁₀, biossido di azoto e monossido di carbonio.

Relativamente alla matrice suolo, nell'area amiatina i valori di arsenico, boro e zolfo sono legati alla natura geologica del territorio e non sono influenzati dalle emissioni delle centrali geotermoelettriche presenti. Le concentrazioni di fondo di mercurio negli affioramenti delle aree geotermiche sono in linea con quelle del fondo regionale (0,2-0,3 ppm). I livelli di arsenico, boro e zolfo delle aree geotermiche di Bagnore e Piancastagnaio, e di antimonio e mercurio di Bagnore, rientrano nei livelli del fondo geochimico locale. Nell'area di Piancastagnaio, le emissioni aerodisperse degli impianti geotermoelettrici influenzano l'abbondanza e la distribuzione di antimonio e mercurio nel suolo negli intorni delle centrali, determinando un arricchimento di questi due elementi, seppure quantitativamente limitato (antimonio <3 mg/kg; mercurio <2 mg/kg) e spazialmente circoscritto (<1.000 m). Picchi di concentrazione di antimonio (fino a 20 mg/kg) e di mercurio (fino a 11 mg/kg) sono stati individuati in alcuni suoli campionati nell'area geotermica di Piancastagnaio, riconducibili alla presenza di materiali di risulta mineraria utilizzati per la realizzazione di opere ed infrastrutture pubbliche e private, tra cui alcuni piazzali dei pozzi geotermici e delle centrali geotermoelettriche.

Per quanto riguarda la matrice acqua, le analisi non mostrano anomalie per mercurio, antimonio e ammoniaca, mentre evidenziano criticità per l'arsenico nelle acque della rete di distribuzione degli acquedotti di entrambe le aree geotermiche. Gli approfondimenti per comprendere le cause di tale anomalia sono allo studio di Enti ed Istituti universitari di ricerca. Gli elevati livelli di arsenico nel corso degli anni hanno indotto alcuni Comuni a far ricorso con una certa sistematicità alla richiesta di deroga

ai limiti normativi (10 µg/l secondo il D.Lgs. 31/01). Comunque, nel corso del 2010, grazie ai nuovi sistemi di abbattimento dell'acquedotto del Fiora, i livelli nell'area amiatina sono scesi a valori tali da non dover ricorrere alle deroghe. Sono da verificare ed approfondire i dati sui livelli di Arsenico nella rete di distribuzione dell'area Nord, che a fronte di valori mediani abbastanza contenuti, evidenzia un ricorso abbastanza diffuso all'uso delle deroghe ai limiti normativi (Comuni di Pomarance, Castelnuovo Val di Cecina, Radicondoli, Monterotondo M.mo, Montieri).

BIBLIOGRAFIA

- Amadori M. La qualità delle acque del fiume Cecina nel tratto tra Radicondoli e Ponteginori. Tesi di laurea. Pisa: Università degli Studi di Pisa; 2004: 243.
- Amadori M. Contaminazione da boro delle acque del torrente Possera e del medio corso del fiume Cecina. Tesi di dottorato di ricerca in Scienze della Terra. Pisa: Università degli Studi di Pisa; 2009: 188.
- ARPAT. *Monitoraggio aree geotermiche - Rapporto di attività 1999-2000*: <http://www.arpat.toscana.it/progetti/geotermia>, 2000.
- ARPAT. *Monitoraggio aree geotermiche - Attività 2001-2003*: <http://www.arpat.toscana.it/progetti/geotermia>, 2006.
- ARPAT - Direzione generale Dipartimento di Siena. *Monitoraggio delle aree geotermiche - Rapporto finale anno 2006*: <http://www.arpat.toscana.it/progetti/geotermia>, 2007a.
- ARPAT. Scheda informativa n. 5 sul Radon: <http://www.arpat.toscana.it/pubblicazioni/radon/>, 2007b.
- ARPAT. *Relazione sullo stato dell'ambiente in Toscana 2008*. Firenze, 2008:218-220.
- ARPAT. *Monitoraggio delle aree geotermiche - Rapporto finale biennio 2007-2008*: <http://www.arpat.toscana.it/progetti/geotermia>, 2009.
- AUSL 7 di Siena. *Monitoraggio biologico dell'esposizione a mercurio e arsenico nella popolazione del Monte Amiata, versante senese*, 2009a.
- AUSL 7 di Siena. *Accertamento di un possibile cluster di tumori nei comuni della zona Amiata. Rapporto conclusivo 13/07/2004*, 2009b.
- Bacci E, Gaggi C, Lanzillotti E, Ferrozzi S. *Studio per l'individuazione dei residui di mercurio in forme mobili e della presenza di altri elementi in tracce di interesse tossicologico ai fini della predisposizione di un progetto di bonifica dell'area di pertinenza della ex miniera di mercurio di Abbadia San Salvatore (SI)*. ENI SpA - Divisione AGIP, Mining Italiana SpA. Roma, 1998.
- Bacci E, Gaggi C, Lanzillotti E, Ferrozzi S, Valli L. *Geothermal power plants at Mt. Amiata (Tuscany - Italy): mercury and hydrogen sulphide deposition revealed by vegetation*. *Chemosphere* 2000; 40:907-911.
- Barbier E, Weres O. *Geothermal energy: its role in the generation of electricity and its environmental impact*. In: Senior Expert Symp. Electricity Environment. Helsinki: Atti, 1991: 163-176.
- Barbier E, Santoprete G. *L'energia geotermica. Una fonte di energia all'interno della terra*. Giappichelli Editore. Torino, 1993.

- Baroni F, Protano G, Riccobono F. Livelli ambientali di antimonio nel sud della Toscana (Monti Romani). *Plinius* 1996; 16:27-28.
- Bellucci L, Dickson MH, Fanelli M. Energia geotermica. Istituto di Geoscienze e Georisorse, CNR di Pisa:
<http://www.igg.cnr.it/index.php/it/elenco-pubblicazioni-igg/231-titoli-multimediali-igg-nellanno-2008>, 2008.
- Dall'Aglio M. Geochimica Ambientale e Salute. Aracne Editrice. Roma, 2004.
- Dall'Aglio M, Da Roit R, Orlandi C, Tonani F. Prospezione geochimica del mercurio. Distribuzione del mercurio nelle alluvioni della Toscana. *L'Industria Mineraria*, Serie II, Anno XVII 1966; 9:391-398.
- De Vivo B, Riccobono F, Sabatini G. (1998) Cartografia geochimica ambientale. Primi esempi di applicazione: Calabria, Peloritani, Sardegna e Toscana Meridionale. *Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia*. Servizio Geologico Nazionale. Roma 1998; 55.
- Dickson MH, Fanelli M. Geothermal Energy. Utilization and Technology. *Earthscan* 2005; 18:205.
- Duchi V., Minissale A. & Prati F. Chemical composition of thermal springs, cold springs, streams and gas vents in the Mt. Amiata geothermal region (Tuscany, Italy). *J. Volcanol. Geothermal Research* 1987; 31:321-332.
- Duchi V., Minissale A., Paolieri M., Prati F. & Valori A. Chemical relationship between discharging fluids in the Siena-Radicofani graben and the deep fluids produced by the geothermal fields of Mt. Amiata, Torre Alfina and Latera, central Italy. *Geothermics* 1992; 21:401-413.
- Ellis AJ, Wilson SH. The geochemistry of alkali metal ions in the Wairakei hydrothermal system. *N.Z.J. Geol. Geophys.* 1960; 3:593-617.
- Ellis AJ, Mahon WAJ. Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions (Part II). *Geochim. Cosmochim. Acta* 1967; 31:519-538.
- Ellis AJ, Mahon WAJ. Chemistry and Geothermal Systems. Academic Press. New York, 1977.
- Grassi S, Cortecchi G, Squarci P. Groundwater resource degradation in coastal plains: the example of the Cecina area (Tuscany – Central Italy). *Applied Geochemistry* 2007; 22:2273–2289.
- Grassi S, Squarci P. (2004) La contaminazione da boro lungo il fiume Cecina. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.*, Memorie serie A, pp 21–28.
- Minissale A. Thermal springs in Italy: their relation to recent tectonics. *Applied Geochem.* 1991; 6:201-212.
- Minissale A, Magro G, Vaselli O, Verrucchi C, Perticone I. Geochemistry of water and gas discharges from the Mt. Amiata silicic complex and surrounding areas (central Italy). *J. Volcanol. Geothermal Research* 1997; 79:223-251.

Pennisi M, Bianchini G, Muti A, Kloppmann W. Behaviour of boron and strontium isotopes in groundwater-aquifer interactions in the Cornia Plain (Tuscany, Italy). *Appl. Geochem.* 2006; 21:1169–1183.

Regione Toscana. Piano regionale di azione ambientale 2004-2006. Report: http://www.rete.toscana.it/sett/pta/praa/2004-2006/praa_2004_2006.htm, 2007.

Protano G, Riccobono F. Antimony and Arsenic Contents in Fresh Waters and Stream Sediments of the Monti Romani area (Southern Tuscany, Italy). *Mineralogica et Petrographica Acta* 1997; 40:213–226.

Protano G, Riccobono F. Environmental levels of antimony, arsenic and mercury in the Tafone mining area (Southern Tuscany, Italy). *Atti della Società Toscana di Scienze Naturali* 1997; 104:75–83.

M. Ruffini. L'Amiata e le miniere: immagini del processo d'industrializzazione. In: Edizioni Cultura della Pace ed. Tracce 2000. San Domenico di Fiesole (FI): Associazione Consultacultura di Santa Fiora, 2000.

SIRA-ARPAT. Analisi di Acque, Terreni e materiale cartografico: <http://sira.arpad.toscana.it/sira/>, 2008.

Strappa O. Influenza del mercurio sull'ambiente con particolare riguardo alla zona del Monte Amiata. *L'industria mineraria*, Serie II, Anno XXVII, 1976; 3:121-132.

Strappa O. Storia delle miniere di mercurio del monte Amiata. *L'industria mineraria*, 1977; 4, 5, 6.

Turekian KK, Wedepohl KH. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.* 1961; 72:175-191.

Università degli Studi di Siena. Studio geostrutturale, idrogeologico e geochemico ambientale dell'area amiatina: http://www.regione.toscana.it/regione/export/RT/sito-RT/Contenuti/sezioni/ambiente_territorio/energia/rubriche/piani_progetti/visualizza_a_sset.html_1211115045.html, 2008.

Wedepohl KH ed. Handbook of geochemistry. Springer-Verlag, vol II-2. Berlino, 1970.

Zannellini E. I minatori amiatini, il loro ambiente sociale e le loro malattie. In: Edizioni Cultura della Pace, ed. Tracce 2000. San Domenico di Fiesole (FI): Associazione Consultacultura di Santa Fiora, 2000.

VOCI BIBLIOGRAFICHE DI RIFERIMENTO NON CITATE NEL TESTO

Bacci E. Fortune e declino del mercurio nell'area amiatina. Implicazioni ambientali. Giunta regionale Regione Toscana, Dipartimento Ambiente. Firenze, 1995.

Bacci E, Gaggi C, Duccini M, Bargagli R, Renzoni A. Mapping mercury vapours in an abandoned cinnabar mining area by azalea (*Azalea indica*) leaf trapping. *Chemosphere* 1994; 29:641-656.

- Bacci E. Energia Geotermica. Impieghi, implicazioni ambientali, minimizzazione d'impatto. Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana (ARPAT) - CEDIF, vol. 9. Firenze, 1998.
- Bacci E, Vighi M. Tossicologia classica, ambientale ed ecotossicologia: metodi, strategie, obiettivi. In: Vighi M e Bacci E eds. Ecotossicologia. Torino: UTET, 1998.
- Barazzuoli P, Bosco G, Nante N, Rappuoli D, Salleolini M. The aquifer of Mount Amiata (southern Tuscany): evaluation of the perennial yield and its quality. *Mem. Soc. Geol. It.* 1994; 48:825-832.
- Barbaro A, Feola P. Mappaggio biologico dei corsi d'acqua in aree geotermiche. In: Loppi S, Sorbi S, eds. Convegno Geotermia in Toscana: Ambiente e Sviluppo. Certosa di Pontignano (SI): Atti Regione Toscana, 1994:42-45.
- Barbier E. Nature and technology of geothermal energy: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 1997; 1:1-69.
- Bargagli R. Plant leaves and lichens as biomonitors of natural or anthropogenic emissions of mercury. In: Markert B. ed. Plants as biomonitors. Indicators for heavy metals in the terrestrial environment. Weinheim: VCH, 1993.
- Bargagli R. Trace elements in terrestrial plants. An ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery. Springer-Verlag. Berlin, 1998.
- Barghigiani C, Siegel BZ, Bargagli R, Siegel SM. The contribution of mercury from thermal springs to the environmental contamination of Mt. Amiata. *Water Air Soil Pollut.* 1989; 43:169-175.
- Bellatalla M. Richiesta deroghe per acque destinate al consumo umano. Acquedotto del Fiora SpA. Grosseto, 2008.
- Brondi M, Dall'Aglio M, Tonani F, Visibelli D. Laboratori mobili per l'analisi delle acque naturali. *L'industria mineraria* 1966; gennaio, anno XVII:7-12.
- Capazzoli P, Rossi S, Grassi S, Squarci P. Acque destinate al consumo umano. Gruppo Scientifico Italiano. Milano, 1996.
- Ceccarelli A, Perticone I, Ridolfi A, Scandiffio G, Valenti M, Corazza E, Magro G. Prospezione idrogeochimica "Roccastrada". ENEL. Pisa, 1989.
- Ceccarelli A, Perticone I, Ridolfi A, Scandiffio G, Valenti M, Corazza E, Magro G, Pennisi M. Prospezione idrogeologica e geochemica dell'area denominata Roccalbenga (Amiata 'SW'). ENEL. Pisa, 1991.
- Dall'Aglio M, Ferrara GC. Impatto ambientale dell'energia geotermica. *Acqua Aria* 1986; 10:1091-1101.
- Dall'Aglio M, Tonani F. Storage and retrieval of geochemical data. *RT/GEO, Comitato nazionale per l'energia nucleare (CNEN)* 1965; 1:1-21.

Ellis AJ, Golding RM. The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and in sodium chloride solutions. *Amer. J. Sci.* 1963; 261:47-60.

Ellis AJ, Mahon WAJ. Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions (Part I). *Geochim. Cosmochim. Acta* 1964; 28:1323-1357.

Ellis AJ. Interpretation of gas analyses from the Wairakei hydrothermal area. *N.Z.J.Sci.* 1962; 5:434-452.

Ellis AJ. Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems. *Geothermics* (Spec. Issue) 1970; 2:516-528.

Ellis AJ. Magnesium ion concentrations in the presence of magnesium chlorite, calcite, carbon dioxide, quartz. *Amer. J. Sci.* 1971; 271:481-489.

Gaggi C, Chemello G, Bacci E. Mercury vapour accumulation in azalea leaves. *Chemosphere* 1991; 22: 869-872.

Langelier WF, Ludwig HF. Graphical methods for indicating the mineral character of natural waters. *J.A. Water Works Assoc.* 1942; 34:335-352.

Marini L, Bonaria V, Guidi M, Hunziker JC, Ottonello G, Vetuschi Zuccolini M. Fluid geochemistry of the Acqui Terme-Visone geothermal area (Piemonte, Italy). *Appl. Geochem.* 2000; 15:917-935.

Ottonello G. Principles of geochemistry. Columbia University Press. New York, 1997.

Prezzolino C, Serafini F. Dentro il Monte Amiata: una vertenza per lo sviluppo. Editori Del Grifo. Montepulciano (SI), 1987.

Settimelli L. Le miniere e la presenza ebraica. In: Edizioni Cultura della Pace ed. Tracce 2000. San Domenico di Fiesole (FI): Associazione Consultacultura di Santa Fiora, 2000.

Turekian KK. Chemistry of the Earth. Holt, Rinehart & Winston Inc. New York, 1972.

UNSCEAR. Effects of ionizing radiation. Report to the General Assembly: http://www.unscear.org/unscear/en/publications/2006_1.html, 2006.

Wedepohl KH ed. Handbook of geochemistry. Springer-Verlag, vol II-4. Berlino, 1972.

Ringraziamenti

Questa sezione del Rapporto è stata compilata grazie alla collaborazione attiva di molti operatori di Enti ed Istituti toscani. Tra questi, in particolare siamo riconoscenti per i dati, le informazioni, i suggerimenti, i commenti ed il tempo che ci hanno dedicato, in particolare:

- *Dr. Franceschini Fabrizio, ARPAT Pisa, per l'aiuto fornito nell'inquadramento storico delle principali attività industriali delle aree geotermiche;*
- *Dr.ssa Barbara La Comba, Ufficio Ambiente ASA s.p.a., per aver gentilmente fornito le analisi di routine delle acque effettuate dall'Azienda Servizi Ambientali (ASA s.p.a. di Livorno) e le analisi condotte dalle ASL sull'area in studio;*
- *Dr. Massimo Bellatalla, Ufficio Geologia Acquedotto del Fiora, per aver gentilmente fornito le analisi di routine delle acque effettuate dal gestore idrico e le analisi condotte dalle ASL sull'area in studio;*
- *Sig.ra Cecilia Giussani responsabile della biblioteca dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse di Pisa per il materiale fornito.*