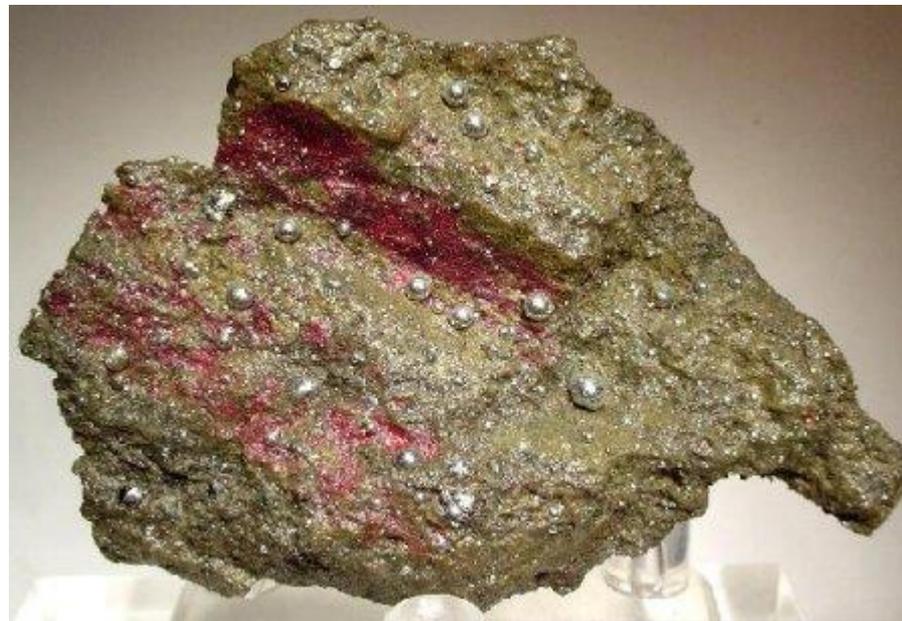


Perché Hg?



Cinabro (HgS) e goccioline di mercurio nativo



Cicli **naturali** del Hg

- **Emissione naturale:**

- Primaria

- Dai vulcani all'atmosfera
 - Da suoli/rocce con alti contenuti in mercurio – anomalie geochimiche

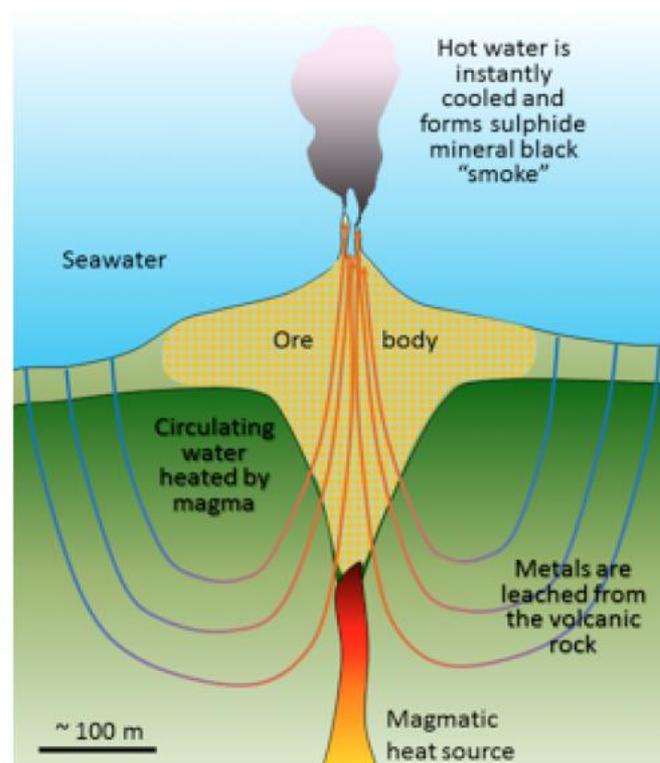
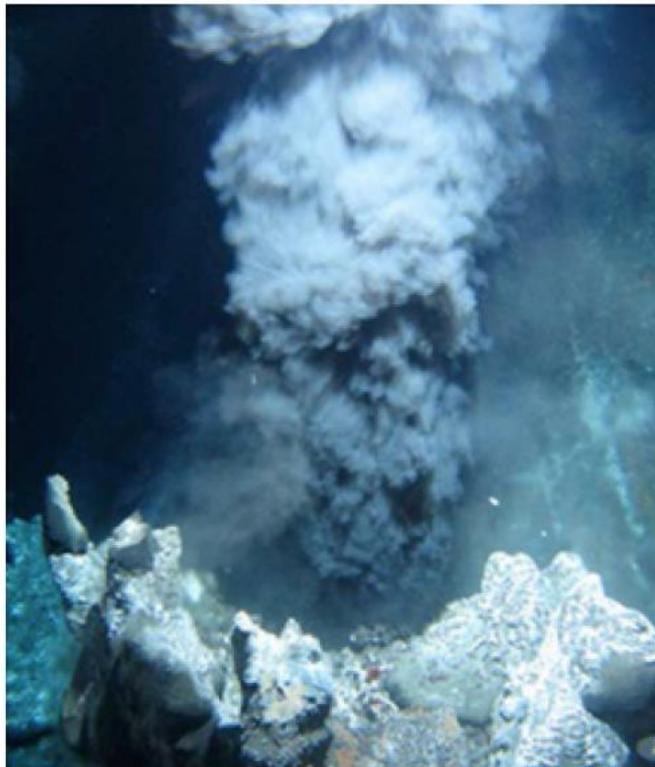
- Secondaria

- Dalla vegetazione che vive su suoli ad elevato contenuto di mercurio
 - Durante incendi forestali
 - Dagli oceani

Cicli **naturali** del Hg

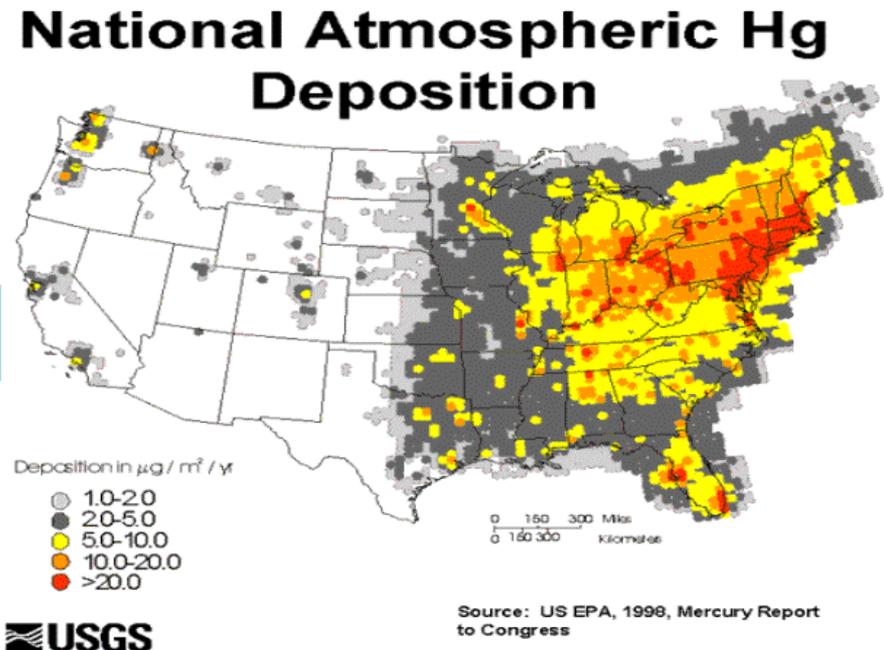
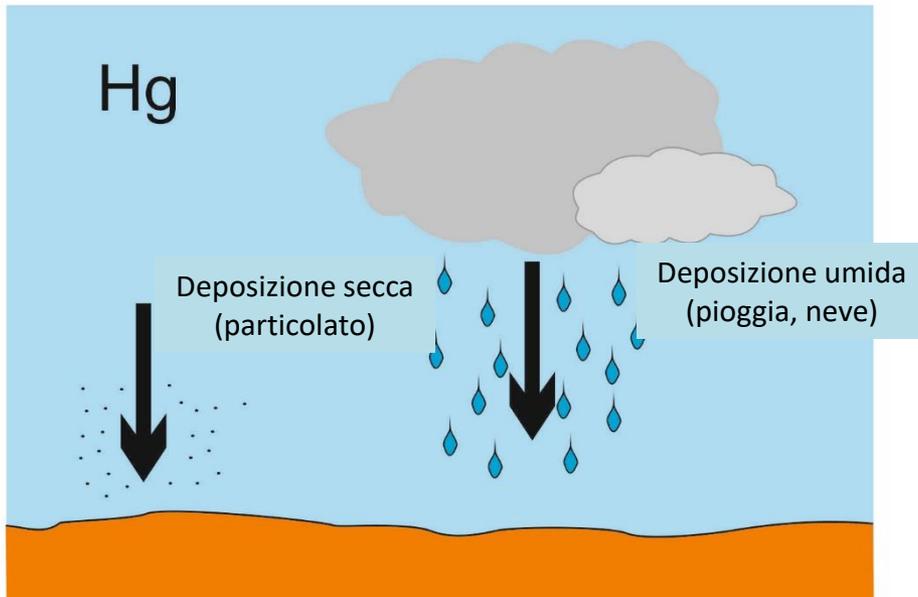
- **Deposito naturale – Giacimenti:**

- Combinazione del Hg con zolfo (S) per dare HgS
- Combinazione con S e Zn per dare sfalerite (ZnS)
- Negli oceani con soluzioni idrotermali (metacinabro)

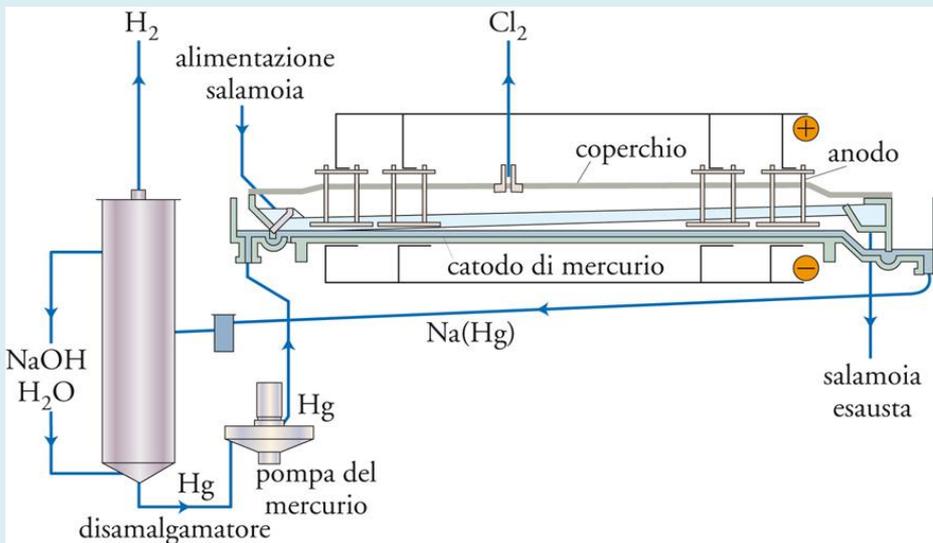
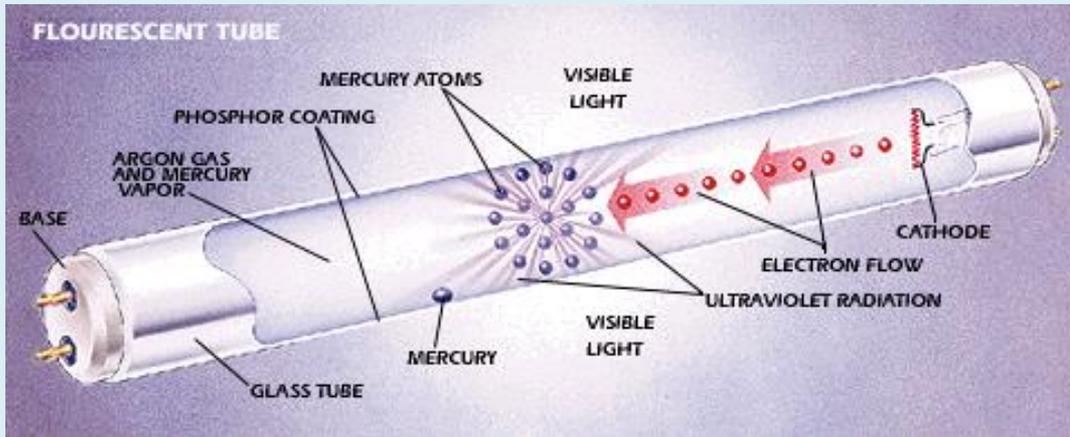


Cicli **naturali** del Hg

- **Deposito naturale – “Deposizioni atmosferiche”:**
 - Secca: associata a particelle “sedimentabili”
 - Umida: con le precipitazioni

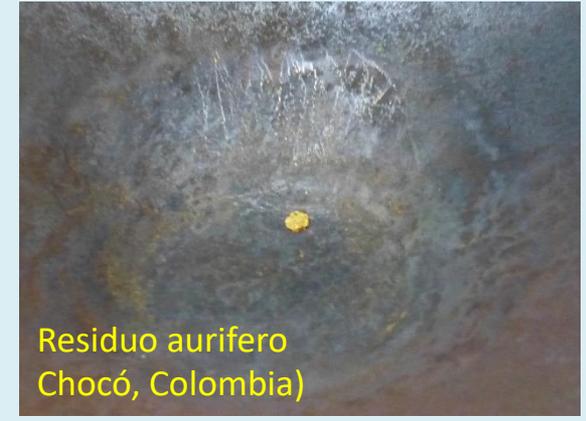
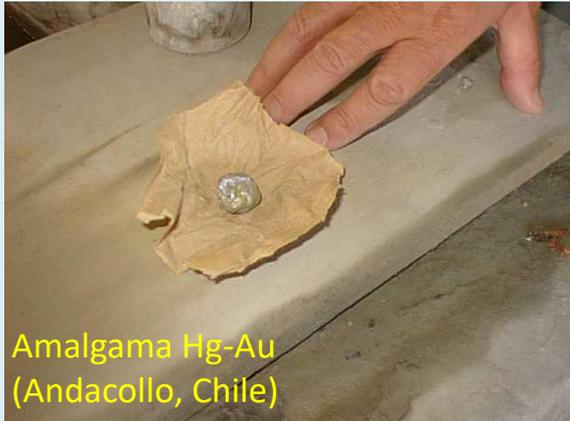


Utilizzi industriali del Hg



Utilizzi industriali del Hg

Attività estrattiva artigianale dell'oro



Compravendita di oro, Río Súchez, frontiera Bolivia-Perú



SORGENTI DI MERCURIO NELL' AMBIENTE

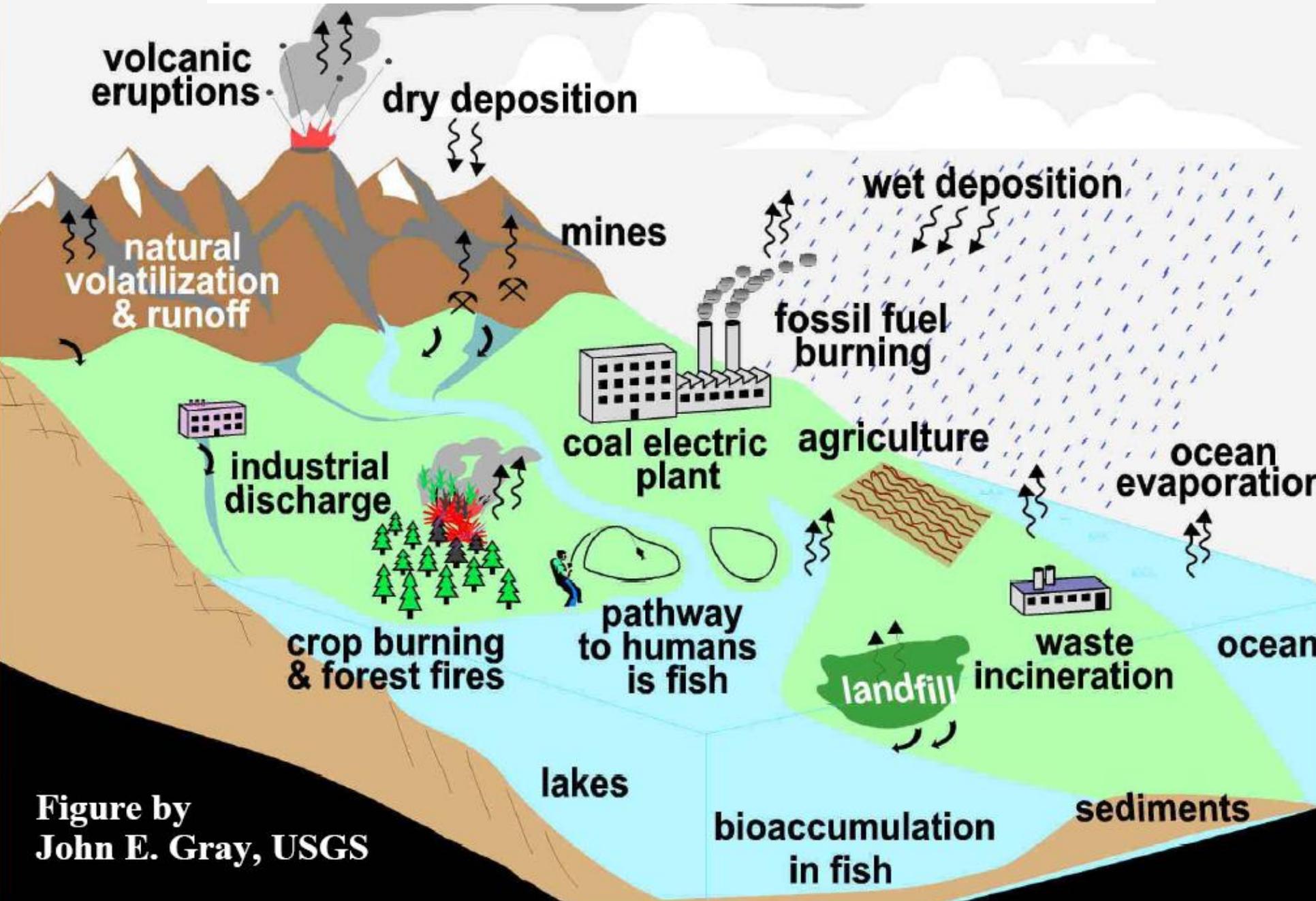


Figure by
John E. Gray, USGS



Perche il cappellaio matto?

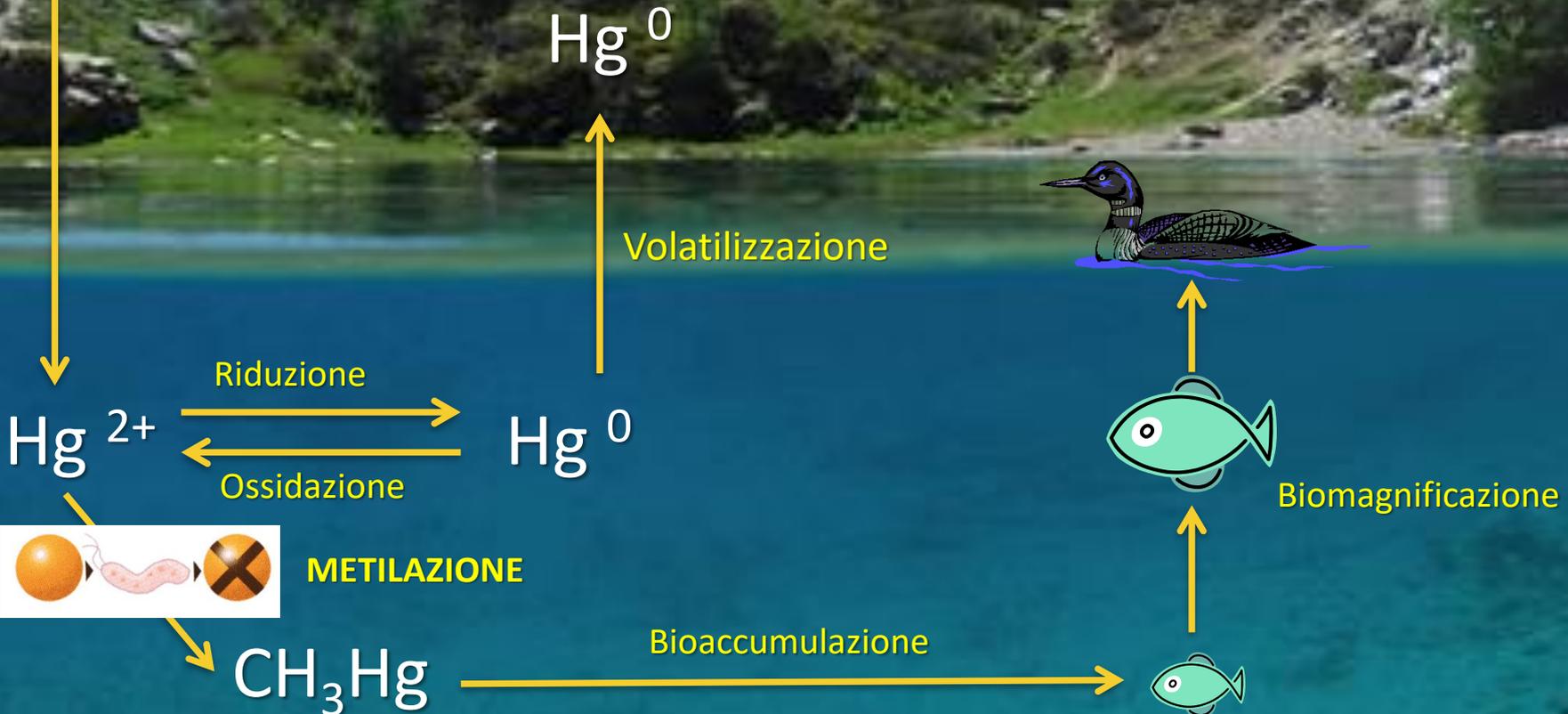
Aspetti tossicologici del mercurio (Hg)

- Hg⁰**
- Mercurio elementare (termometri, amalgama, batterie,..)
 - Forma gassosa principale altamente insolubile (combustibili fossili, attività mineraria, ...)
 - **Trasporto ad ampia scala**
 - Perdurante esposizione ai vapori provoca una risposta neurotossica (“mercurialismo”): polmoni → sangue → cervello
- Hg²⁺**
- Mercurio ionico (sali disinfettanti, antibatterici, antiparassitari)
 - Fase liquida, solubile
 - Biodisponibile
 - Nuoce alla pelle e alla mucosa (reni e fegato)
- CH₃Hg⁺**
- **Monometilmercurio**
 - **Si accumula nei tessuti biologici (assorbimento via intestino e placenta)**
 - Neurotossina – è la forma più tossica del Hg, responsabile di ritardo nello sviluppo psico-motorio nei bambini, di danni all’udito ed alla vista.

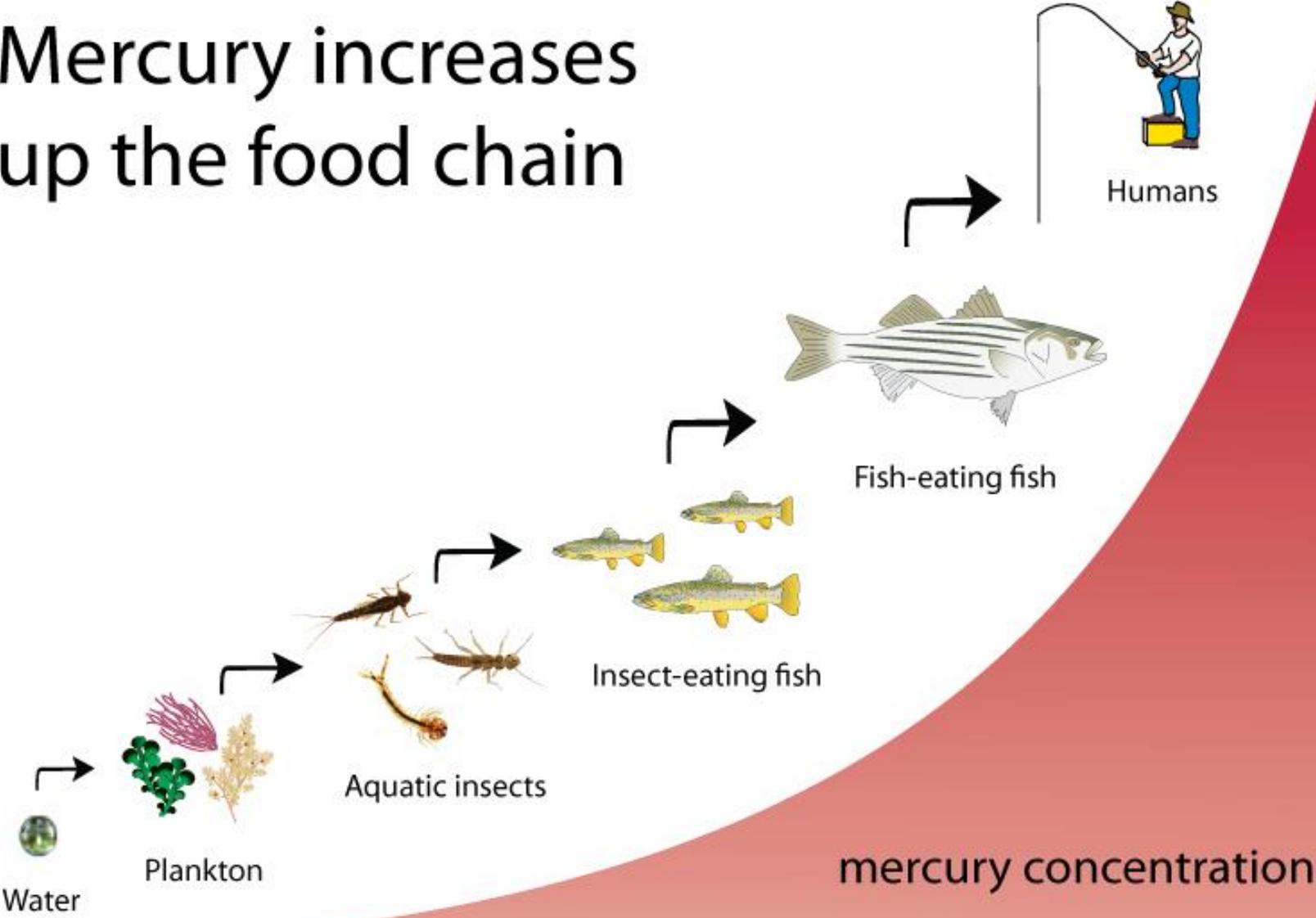
Ciclo biogeochimico del Mercurio



Deposizione



Mercury increases up the food chain

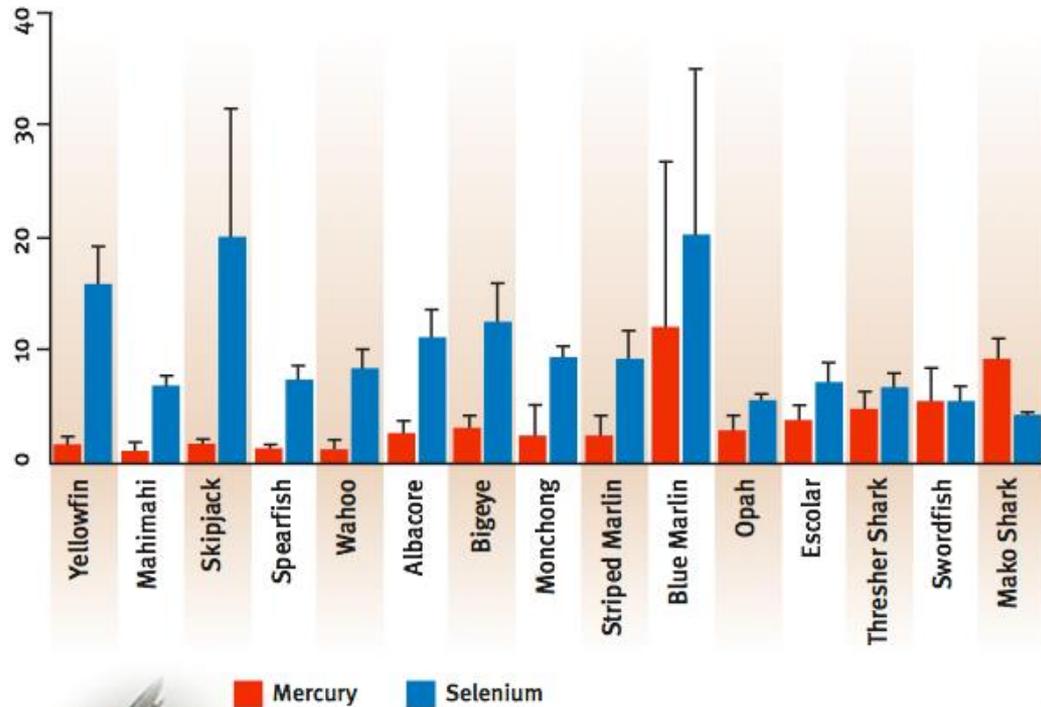


Selenium in Ocean Fish Protects Against Mercury

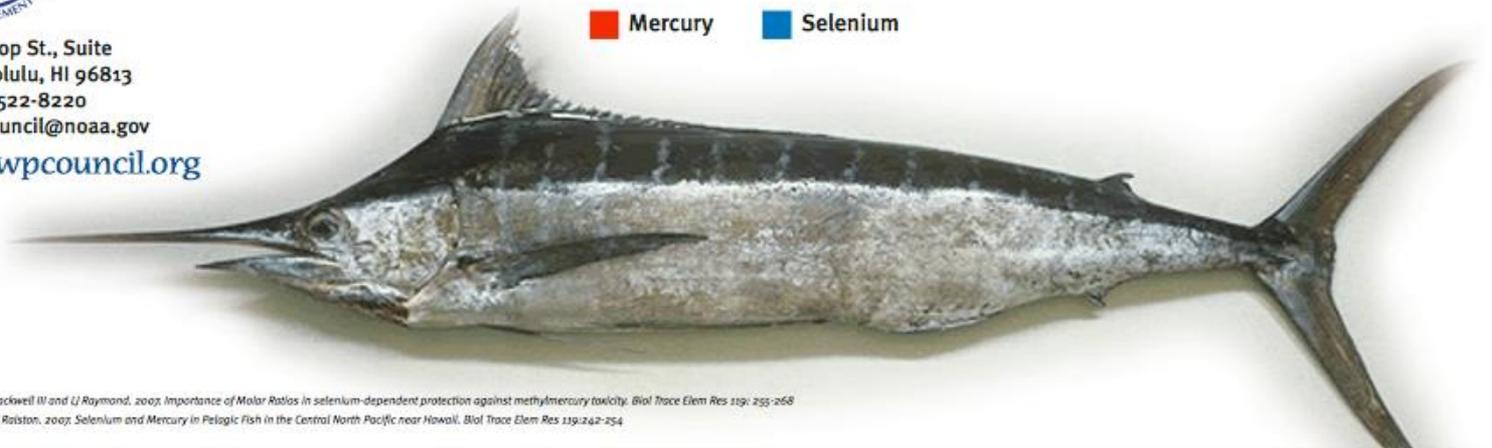
Selenium, an essential element in our diet, is vital to the body's antioxidant system and proper immune system function. It has anti-cancer effects and is known to detoxify metals including mercury.¹

Regardless of the amount of mercury in fish, if the selenium level is higher, the fish is safe to eat. On the graph, molar concentrations of mercury and selenium in 15 Hawaii fish species are expressed as means \pm standard deviations. The graph lists the species from lowest to highest mercury-to-selenium ratios.²

All of our popular ocean fish are an excellent source of health promoting selenium as well as high quality protein and omega-3 fatty acids. (Mako shark is not popular or commonly eaten in Hawaii.) Our favorite fish are more likely to protect against mercury toxicity, than cause it.



1164 Bishop St., Suite
 1400 Honolulu, HI 96813
 Tel (808) 522-8220
 info.wpcouncil@noaa.gov
www.wpcouncil.org



¹ Rolston NWC, JL Blackwell III and LJ Raymond, 2003. Importance of Molar Ratios in selenium-dependent protection against methylmercury toxicity. *Biol Trace Elem Res* 119: 255-268

² Kaneko J and NWC Rolston, 2007. Selenium and Mercury in Pelagic fish in the Central North Pacific near Hawaii. *Biol Trace Elem Res* 119:242-254

Selenium Content of Common Foods

Micrograms per 100 grams food, uncooked

	Food	Selenium
	Brazil Nuts	1918.9
	Chicken liver	54.6
	Mackerel	44.1
	Shrimp	38.0
	Tuna, Yellowfin	26.5
	Halibut	36.5
	Eggs	31.7
	Mushrooms, brown	26.0
	Clams	24.3
	Turkey breast	22.4
	Chicken breast	17.8
	Ground beef	14.2
	Mushrooms, white	9.3
	Asparagus	2.3

Based on data retrieved from Nutritiondata.com



2001 Global Mercury Conference Minamata (JPN)

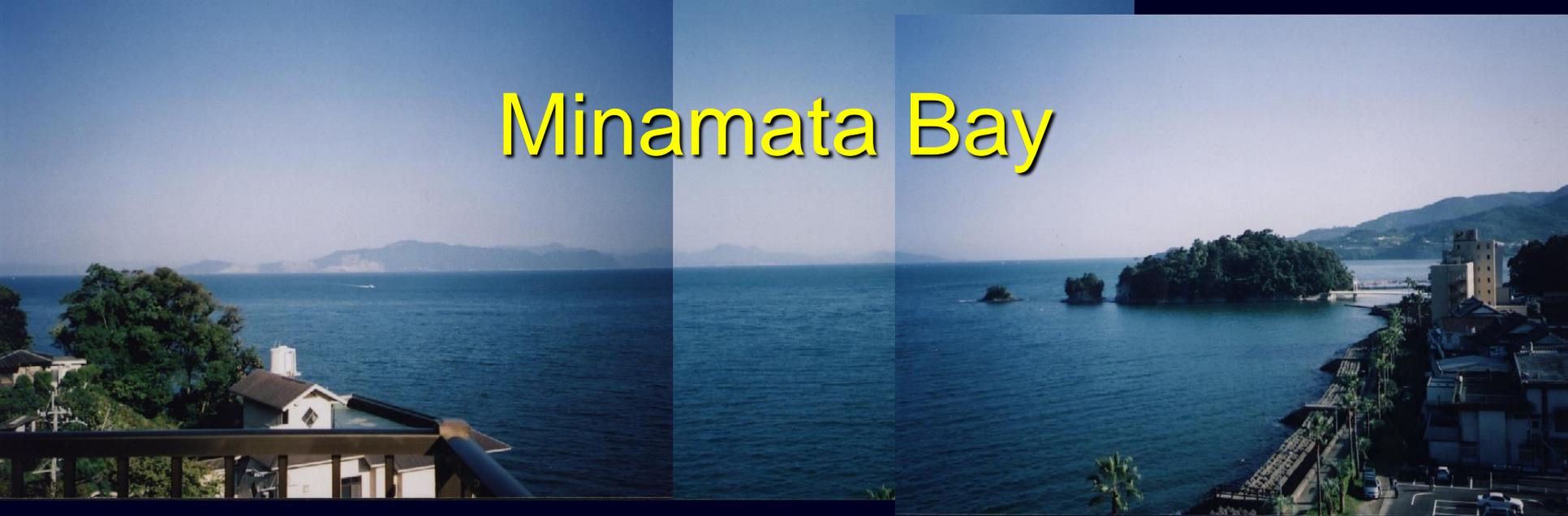
Nel 1932, Chisso iniziò a produrre acetaldeide utilizzata nella fabbricazione delle plastiche.

Il Mercurio era utilizzato come catalizzatore.

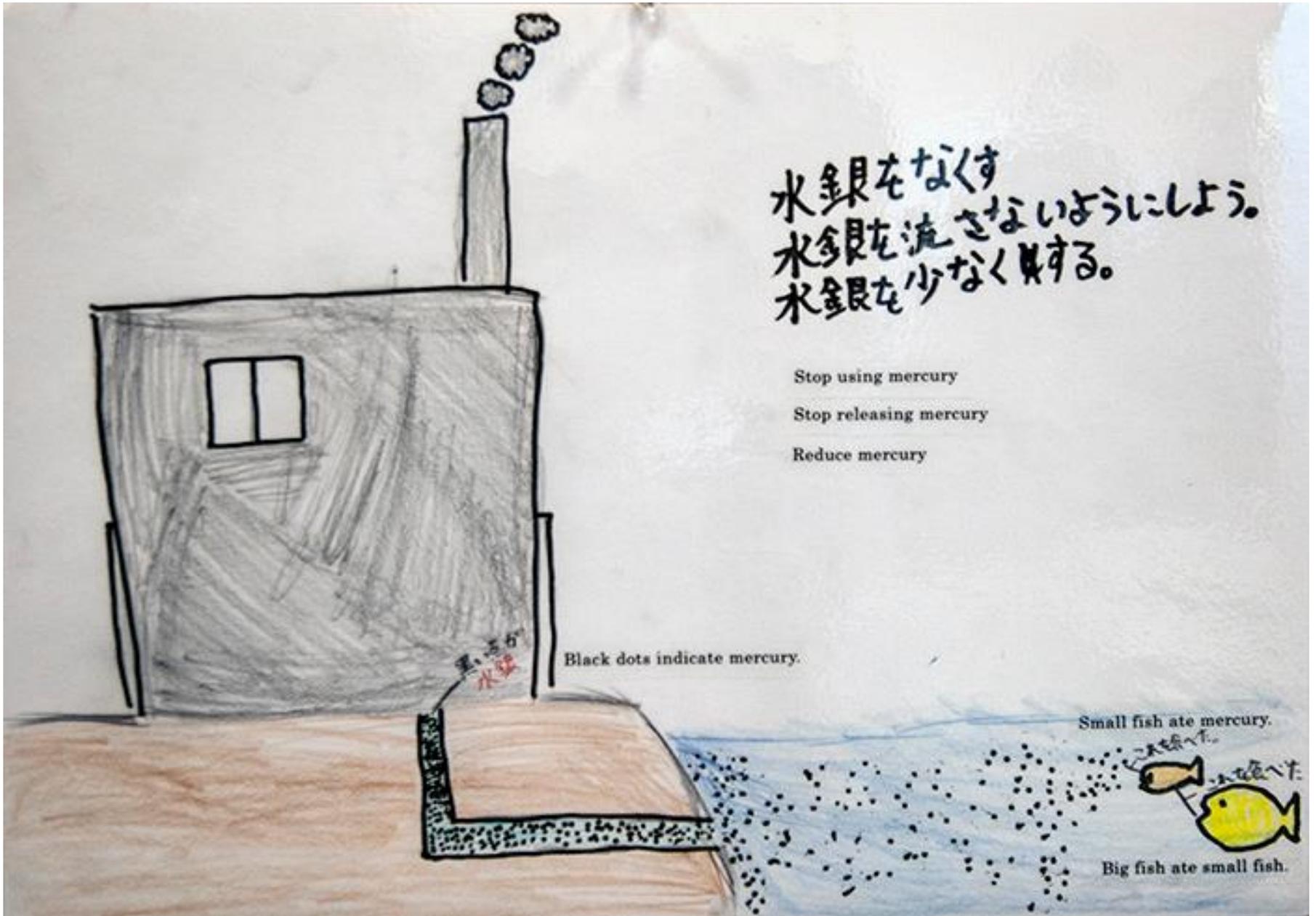


Chisso Chemical Plant

Minamata Bay



- I problemi di salute si osservarono a Minamata (1953) e, più tardi, a Niigata (1965) quando venne estesa la condotta dei reflui.
- La contaminazione si interruppe nel 1968.
- Sversate fino a 600 t di Hg e Metil-Hg.
- La popolazione locale consumava pesce e molluschi contaminati.
- Fino al 2001, 1784 i decessi, > 12.000 i casi di avvelenamento di Mercurio ufficialmente accertati.



“Il morbo di Minamata”: sintomi

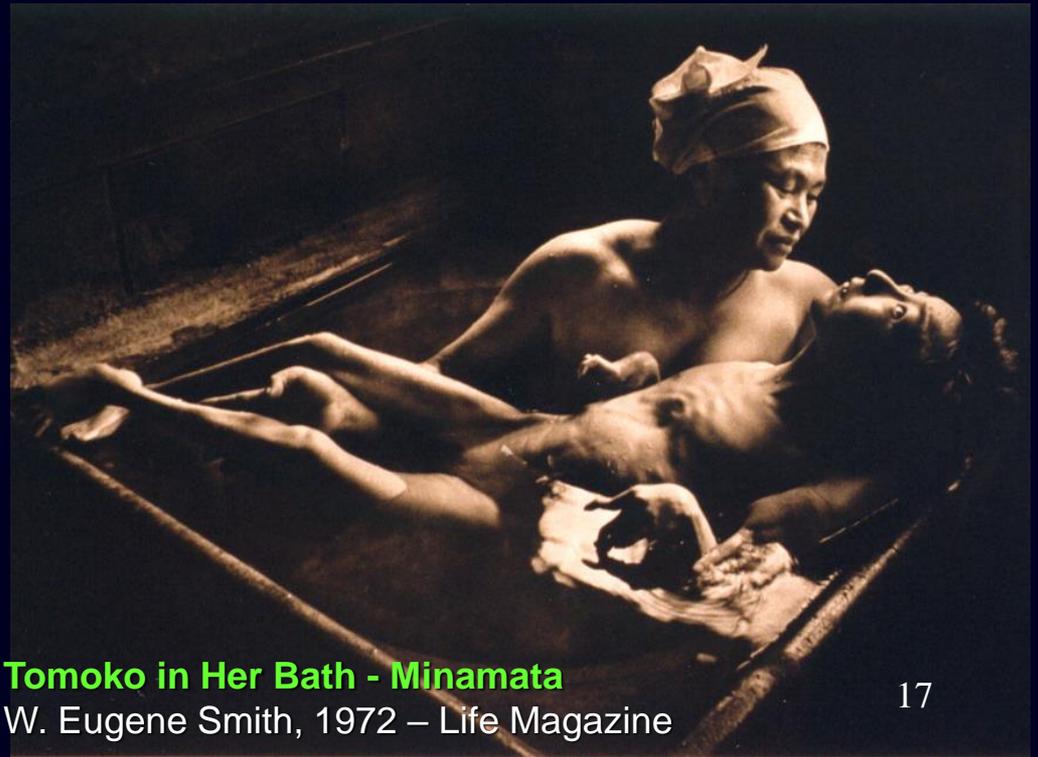
- Intorpidimento delle estremità
- Difficoltà nei movimenti degli arti (mancanza di coordinamento), debolezza e tremori
- Disturbi della parola, della vista e dell'udito a causa di danni al cervelletto
- Paralisi generale, difficoltà di deglutizione, convulsioni e morte



Fetal Minamata Disease

“paralisi cerebrale”

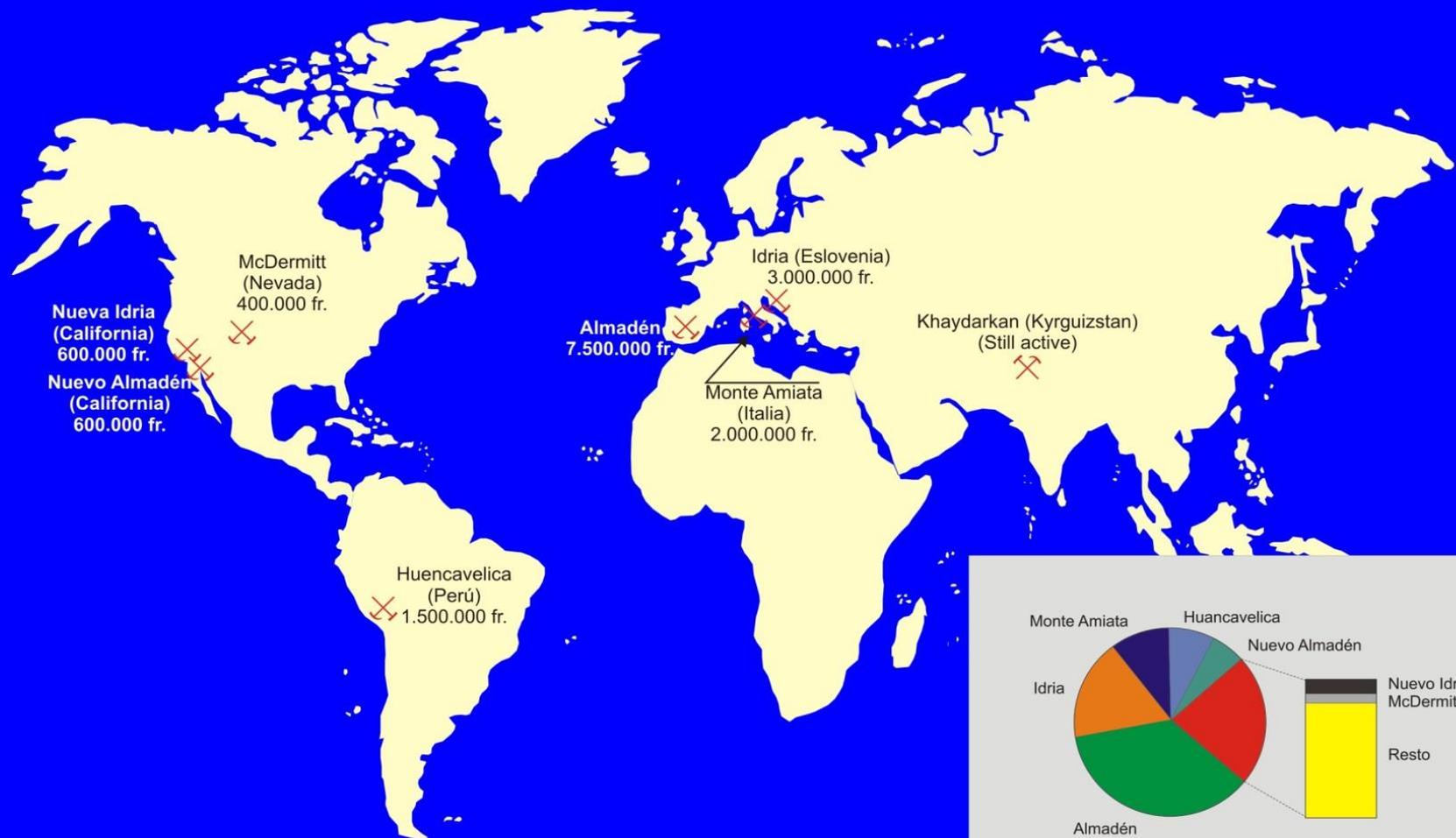
(6 % dei neonati a Minamata
0.5% in Giappone)



Tomoko in Her Bath - Minamata

W. Eugene Smith, 1972 – Life Magazine

Le aree minerarie del Hg



L'area mineraria di Almaden

- Classica estrazione dal sottosuolo
- Miniera a cielo aperto (El Entredicho)



L'area mineraria di Almaden

Riconversione in Parco Minerario

The screenshot shows the website for the Almaden Mining Park. The browser address bar displays www.parqueminerodealmaden.es/index.php?idioma=es. The page features a navigation menu with links to "Parque Minero", "Hospital de Mineros de San Rafael", "Ofertas/Promociones", "Contacto/Reservas", and "Cómo llegar".

The main content area includes a "Presentación / Inicio" section with the following text:

El **Parque Minero de Almadén** es la herencia viva de los dos mil años de la explotación de Almadén. Tras el cierre de la actividad minera en 2003, **las minas más antiguas del mundo** cuya actividad se ha mantenido hasta nuestros días, muestran sus secretos.

El mercurio, la plata viva de los romanos, se muestra en el Parque en todos sus aspectos, la extracción de su mineral, el cinabrio, sulfuro de mercurio, su transformación en los hornos metalúrgicos, sus propiedades físicas y químicas, sus usos y, como no, su eterna historia.

Las instalaciones del Parque Minero, los pozos, edificios e instalaciones son el corazón de los bienes españoles inscritos en la lista de **Patrimonio de la Humanidad** con el nombre de **Patrimonio del Mercurio, Almadén e Idria**.

The page also features a sidebar with a "Parque Minero de Almadén" logo, language selection (Spanish and English), and a "Visitante" character. A large image shows a train, and a UNESCO logo is present in the top right corner.

Additional text on the right side of the page reads: "Un impresionante viaje a las entrañas de la tierra..." and "Ayúdenos a mejorar cumplimentando un breve cuestionario y escribiendo su opinión".

L'area mineraria di Almaden

Declaration of Almadén mines as World Heritage (UNESCO, 2012)



Heritage of Mercury



Almadén Idrija



Nord Adriatico:

due le sorgenti identificate di Hg

1) storica:

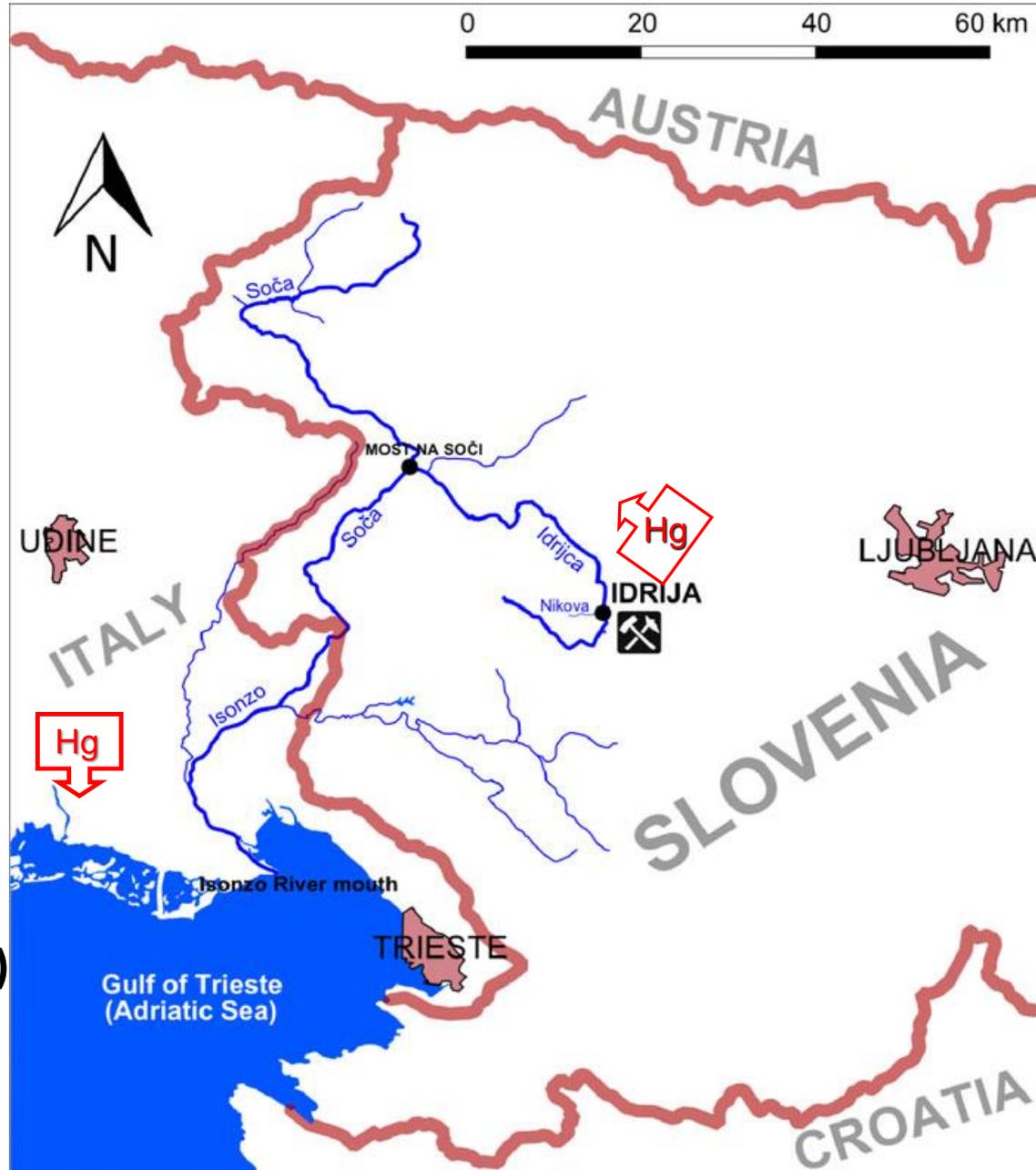
Miniera di Idria



Fiume Isonzo
(circa 500 anni)

2) recente:

Impianto cloro-soda (Torviscosa)
Sversamenti incontrollati
(1930-84)

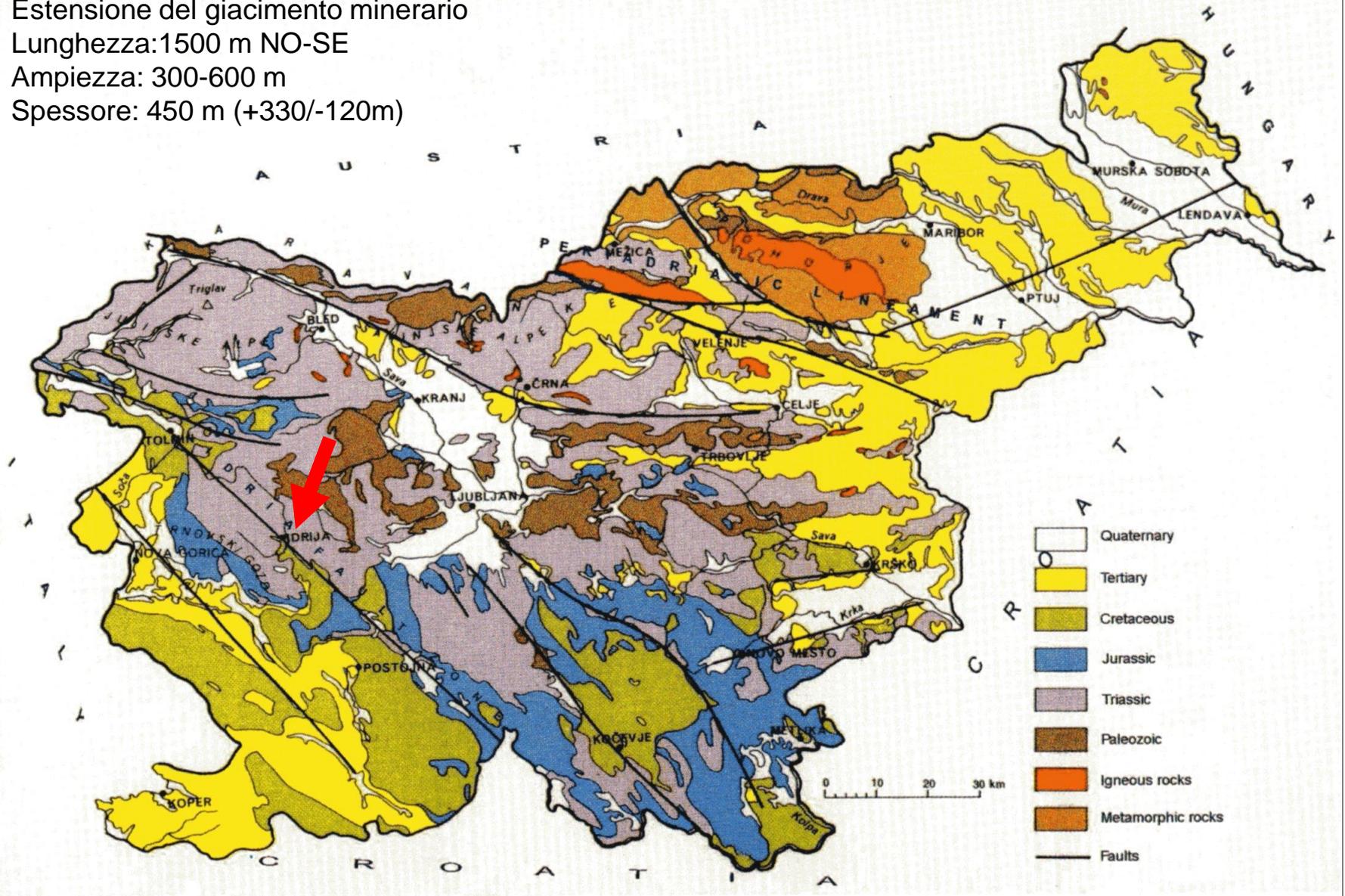


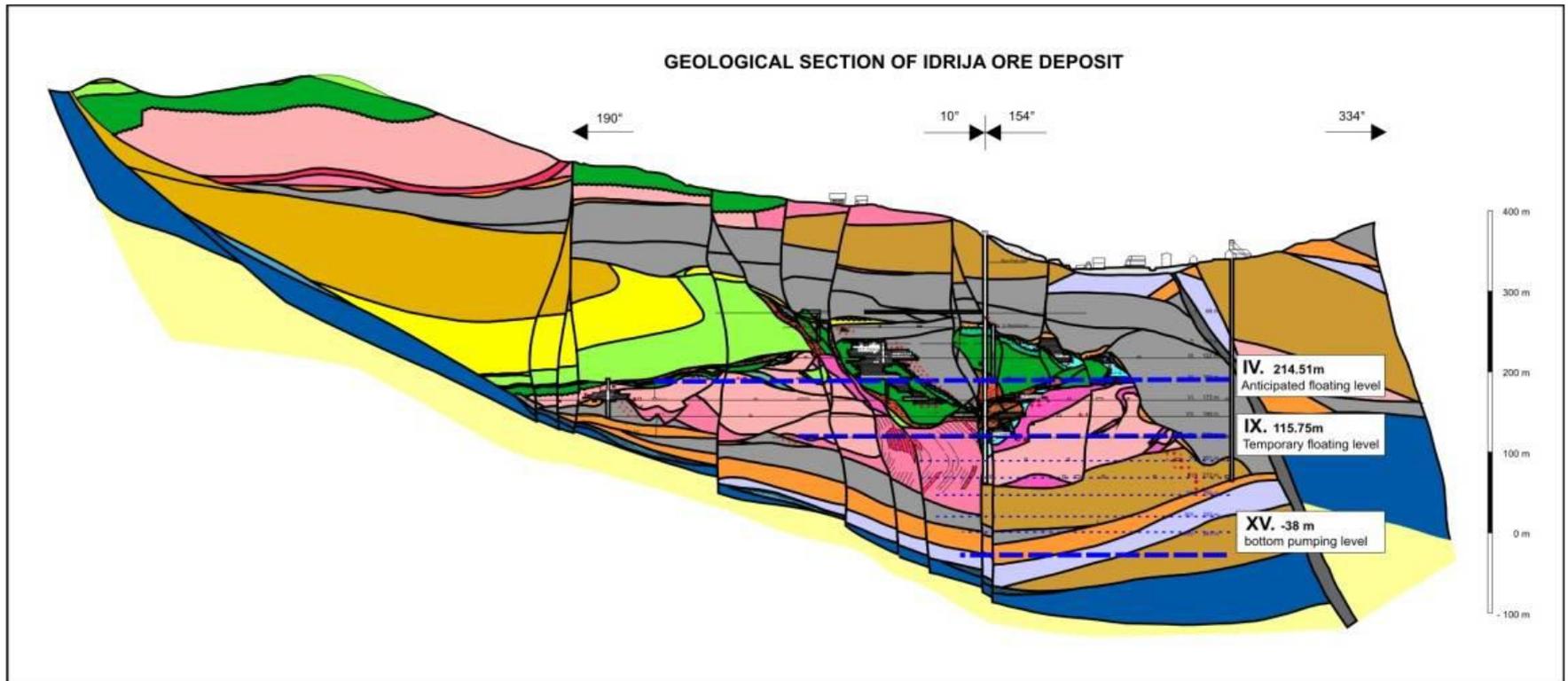
Estensione del giacimento minerario

Lunghezza: 1500 m NO-SE

Ampiezza: 300-600 m

Spessore: 450 m (+330/-120m)





Tipologia delle mineralizzazioni: deposizioni da soluzioni idrotermali (depositi singenetici ed epigenetici) attraverso il sistema di faglie NO-SE

158 corpi mineralizzati (141 a cinabro) in scisti carboniferi, calcari e dolomie (Permiano-Triassico inf.-medio)

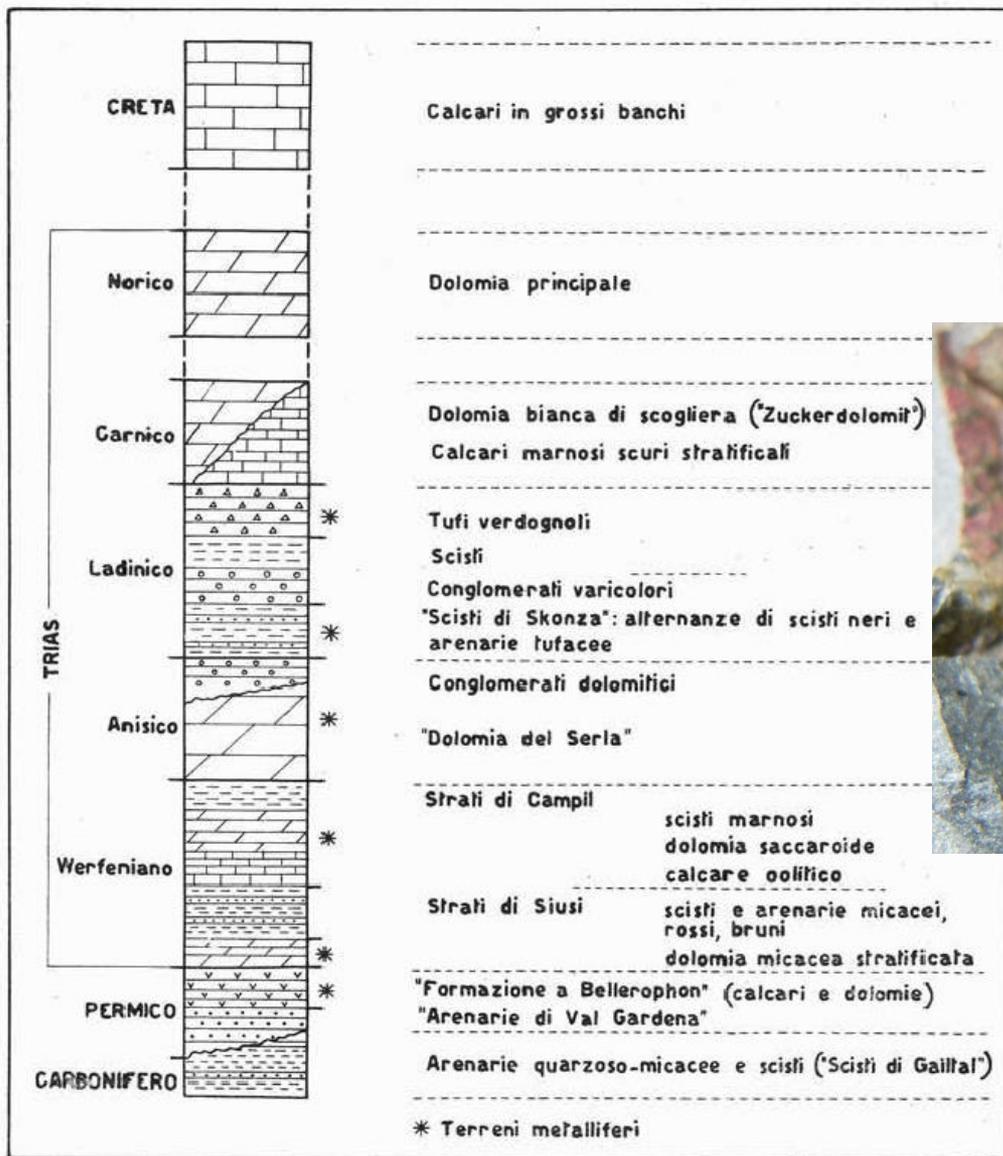
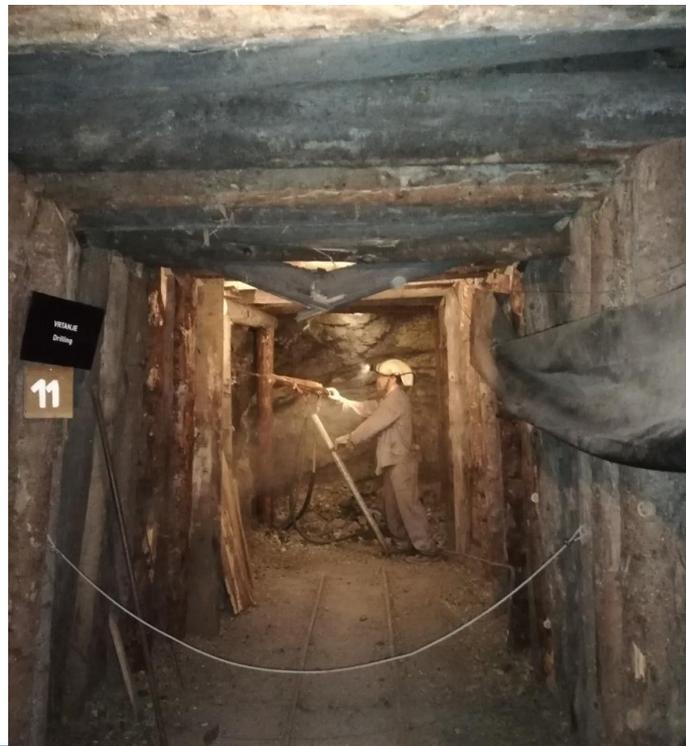
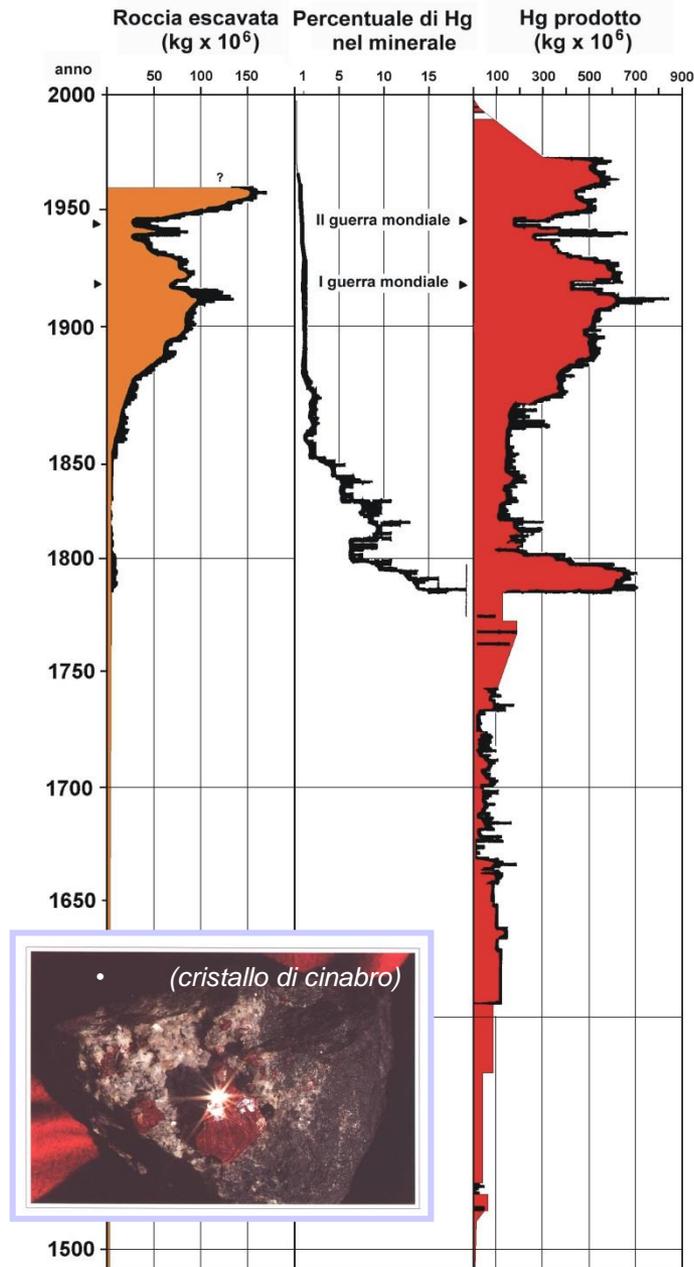


Fig. 2. — Colonna stratigrafica, in scala approssimata, dei terreni che compaiono nella zona cinabrifera.



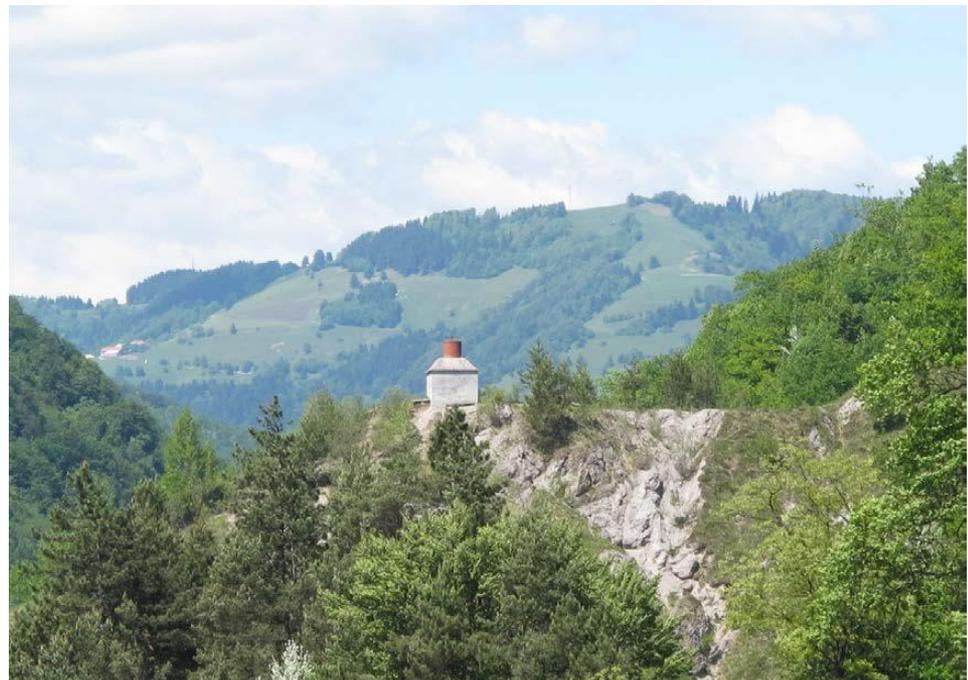
L'attività mineraria a Idria



• (da Mlakar, 1974)

- Oltre 5 milioni di tonnellate: è il quantitativo di roccia mineralizzata estratta, principalmente sotto forma di cinabro, in 500 anni di attività nel distretto minerario di Idria (Slovenia).
- 105.000 tonnellate: è la quantità di Hg metallico prodotto durante i processi di arrostitimento del minerale.
- 73%: è la percentuale stimata di Hg estratto. La restante parte è stata rilasciata nell'ambiente circostante.

The roasting process produced gaseous and particulate matter emissions, which were the major cause of the huge geochemical halo around the Idrija mercury mine (Gosar and Sajn, 2003; Gosar et al., 2006).



max emissione dal camino
dell'impianto: 20 kg Hg/giorno
(Kosta et al., 1974)









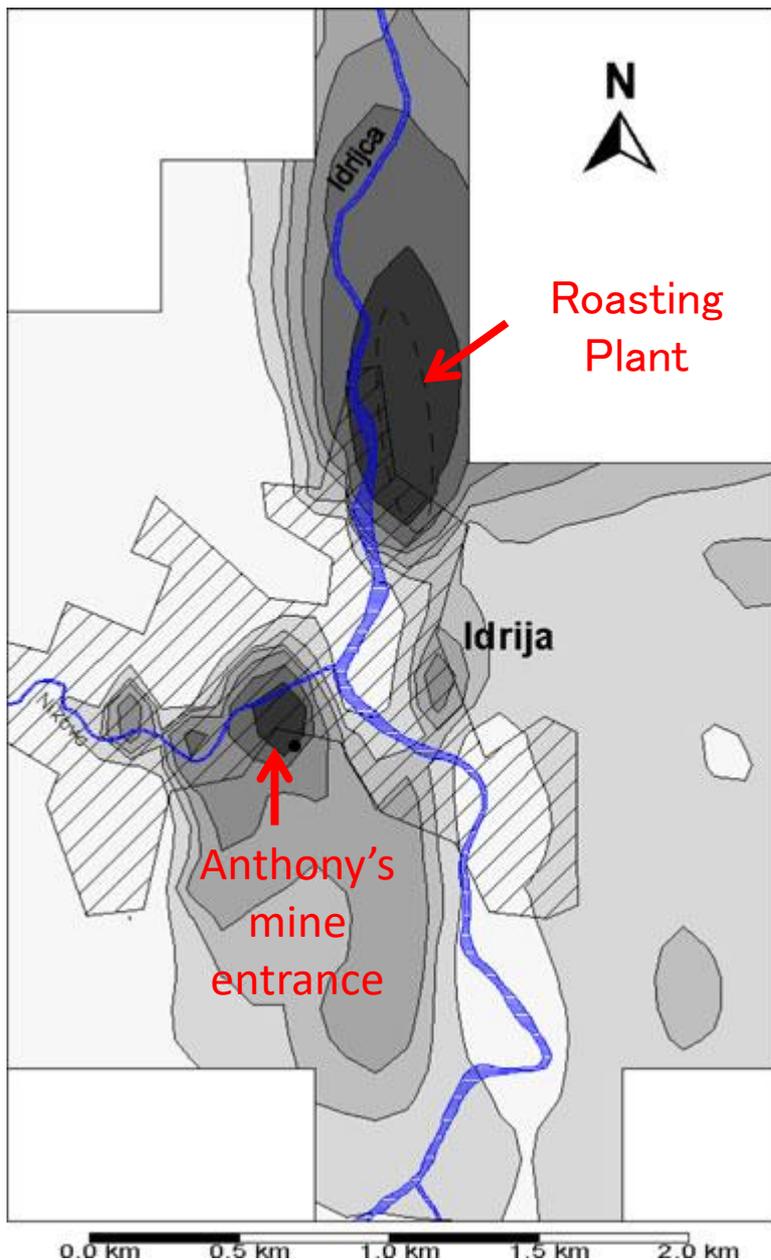
ELEKTRICNA PREVODNOST

GOSTOTA 3

AGREGATNA STANJA Hg
Aggregate states of mercury

Daso atóma je na 200°C pri 20°C in ob
normalnem atmosferskem tlaku, odraža svetlobo.
Mercurij je, ob 20°C pri 20°C in ob
normalnem atmosferskem tlaku, odraža svetlobo.





Geochemical map of **Hg distribution in the air** over the Idrija district on September 24, 1994 (Gosar et al. 1997a, b): the ore processing was stopped 10 months before.

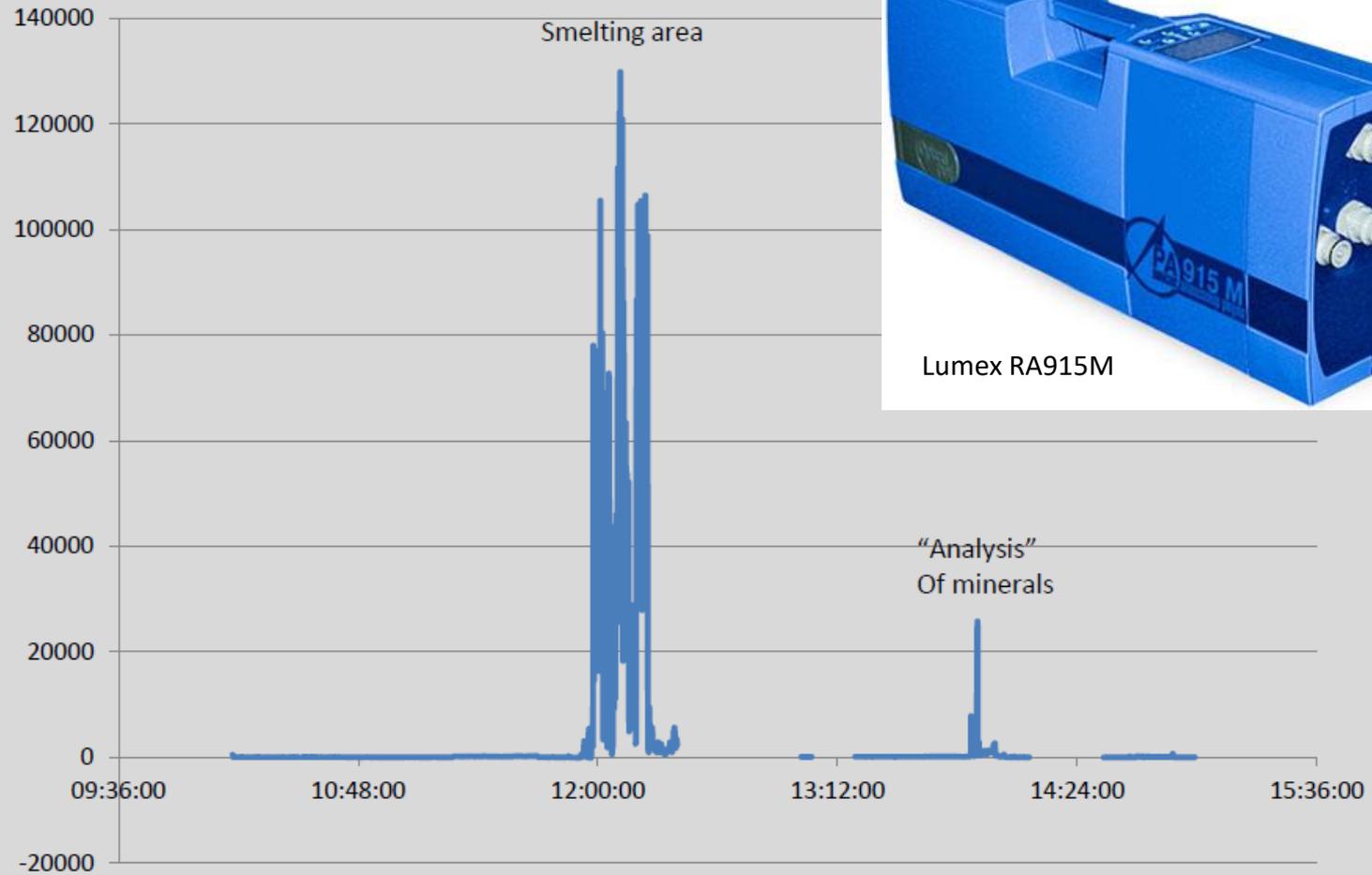
Results showed rapid variation of Hg in air, probably depending mostly upon rapidly changing weather conditions.

Concentrations above 300 ng Hg/m³ (in places even up to 2,000 ng Hg/m³) were observed in the surroundings of the two main sources of mercury vapors in Idrija. The highest value (4,078 ng Hg/m³) was measured near the roasting plant.

During the 1970s, at the time of full production of the mine and roasting plant, concentrations of 10,000–30,000 ng/m³ were found at the roasting plant courtyard.

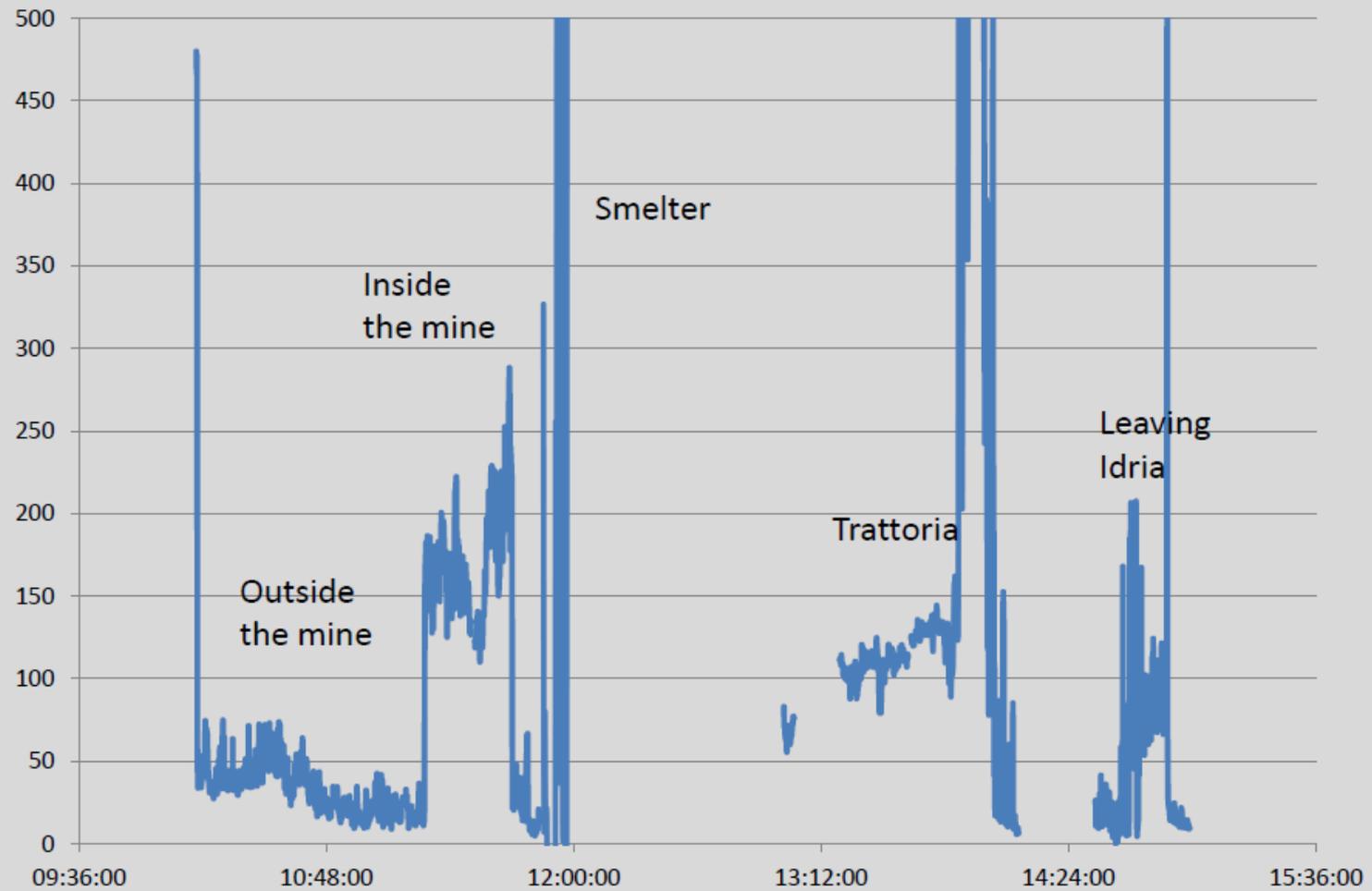
Recent times: significant Hg levels were found along the Idrija valley (25–50 ng/m³) and near Anthony's mine entrance (up to 200 ng/m³) in the vicinity of a carboniferous shale natural outcrop. Near the former roasting plant, Hg concentrations increased rapidly and reached 2,000 ng/m³ (Kotnik et al. 2005).

Hg concentrations in the visit to Idrija mine (06/05/2015)



Lumex RA915M

Hg concentrations in the visit to Idrija mine (06/05/2015)



Binding of mercury in soils and attic dust in the Idrija mercury mine area (Slovenia)

Mateja Gosar ^{a,*}, Robert Šajn ^a, Harald Biester ^b

^a Geological Survey of Slovenia, Dimičeva 14, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

^b Institute of Environmental Geochemistry, INF 236, 69120 Heidelberg, Germany



Available online at www.sciencedirect.com



Science of the Total Environment 369 (2006) 150–162

Science of the Total Environment

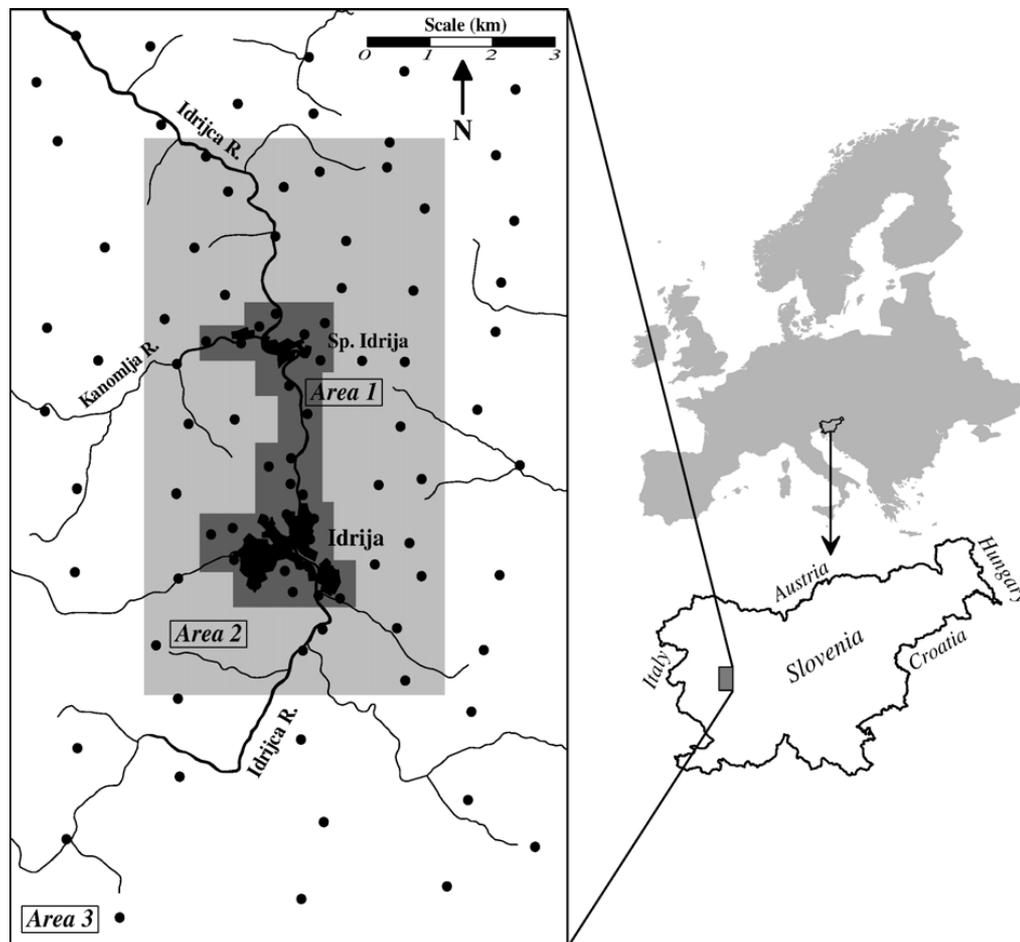
An International Journal for Scientific Research on the Environment and its Relationship with Humankind

www.elsevier.com/locate/scitotenv

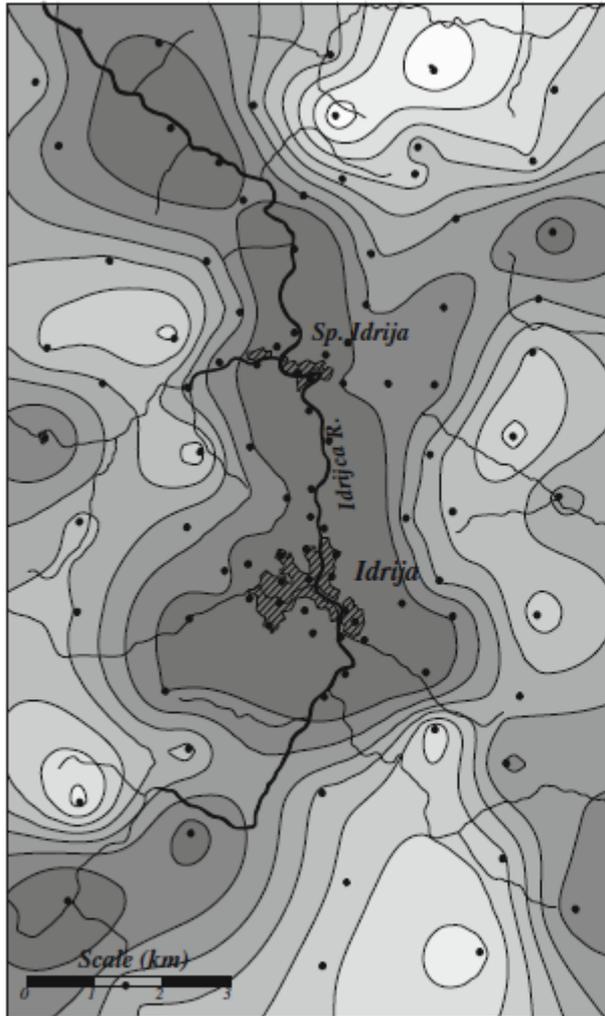
Total Hg concentrations and Hg speciation were determined in soils and attic dust in a 160 km² area around Idrija mercury mine.

Attic dust as well as a sample of soil was collected at 100 locations.

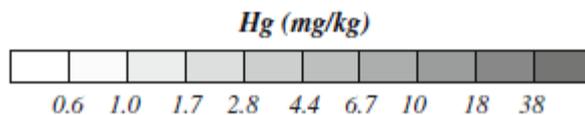
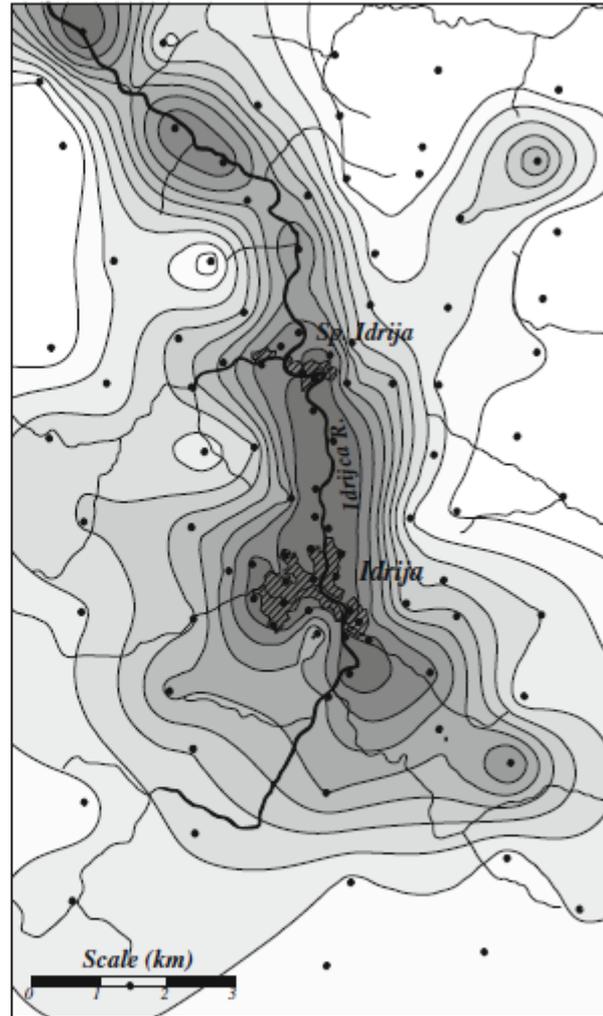
Mercury phases were separated into cinnabar and noncinnabar compounds via a thermo-desorption technique.



Attic dust



Soil



Le concentrazioni di Hg nella polvere sono significativamente superiori rispetto ai terreni circostanti e il rapporto tra polvere e suolo varia a seconda della distanza.

I rapporti di concentrazione più elevati sono stati identificati alla massima distanza dalla fonte di inquinamento, i più bassi vicino alla fonte di inquinamento.

Le distribuzioni spaziali dei contenuti di Hg nel suolo e nella polvere del sottotetto erano in buon accordo ($r = 0,76$), e dipendevano dalla morfologia del terreno.

Nel periodo iniziale delle attività minerarie, il **tasso di recupero dei metodi di estrazione di Hg** era molto basso (il 50% del Hg perso nel terreno, evaporato nell'atmosfera o come residuo nel minerale che di solito aveva bisogno di essere arrostito ancora una volta).

Secondo Mlakar (1974), andava dal 70 al 75% nel periodo dal 1867 al 1948.

Con l'introduzione delle moderne fornaci rotative, il recupero è salito al 90%. Nuove discariche di residui di minerale tostato sono state create sulla riva destra del fiume Idrijca in località diverse (Čar 1998).

Dopo il 1845, l'aumento della produzione di Hg e la diminuzione del contenuto di Hg nel minerale hanno portato ad un rapido aumento delle quantità di minerale lavorato, che ha portato a problemi nello smaltimento dei residui di minerale (fino al 1977 depositati lungo le sponde del fiume Idrijca o trasportati in miniera e usati come materiale di riempimento).



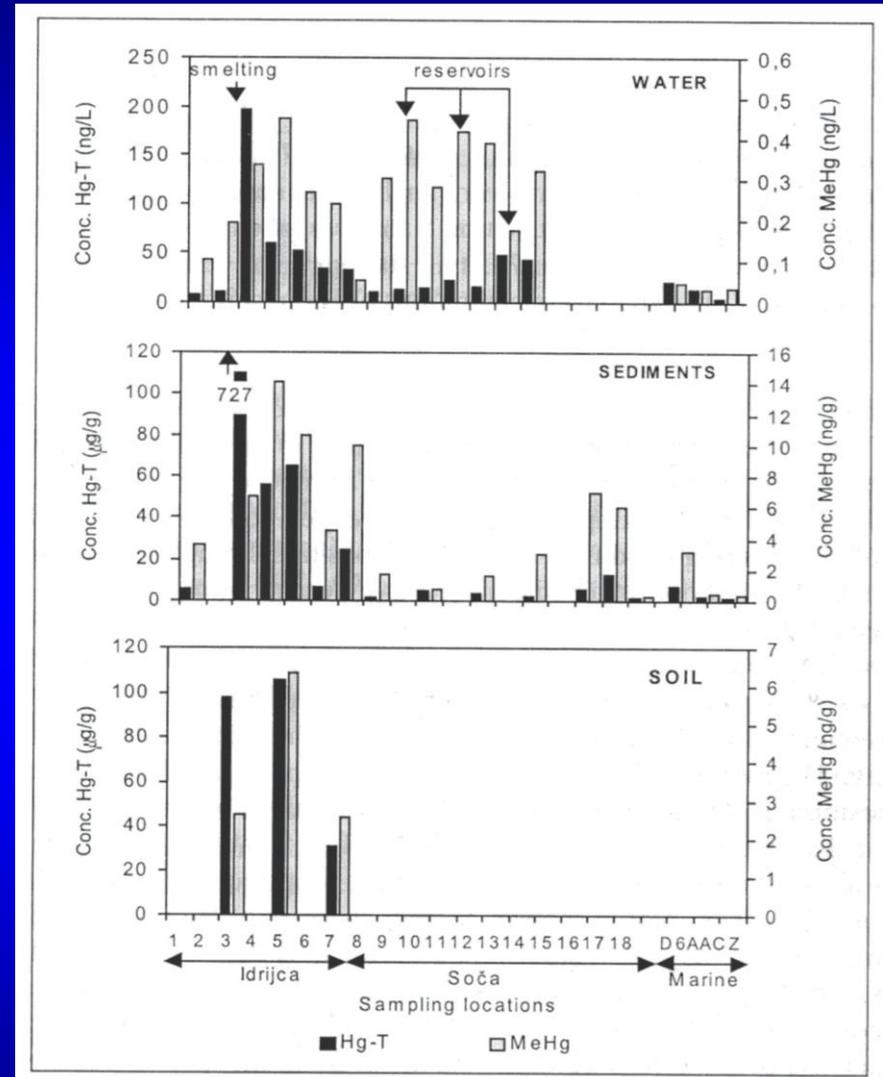
During high waters, the Idrijca River carried away the burnt ore deposited on its banks. The deposited roasted material was washed away by flood waters to the Isonzo River and further to the Gulf of Trieste.

Hg nelle acque, nei sedimenti e nei suoli del sistema fluviale Isonzo-Idrija



Continuo input di Hg dall'area mineraria, dai suoli e dagli scarti di lavorazione del minerale (*tailings*) erosi dalle sponde del torrente.

Processi di trasformazione del Hg (es. metilazione) hanno luogo nei bacini artificiali lungo l'Isonzo



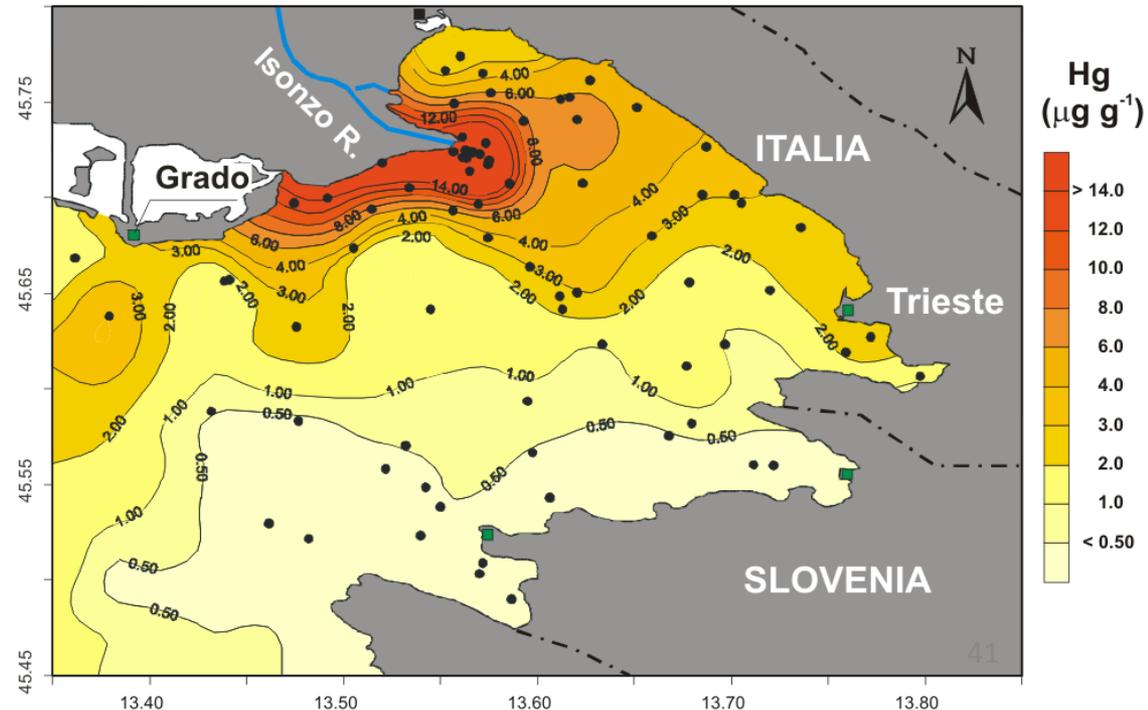
Horvat et al. (2002)

Golfo di Trieste

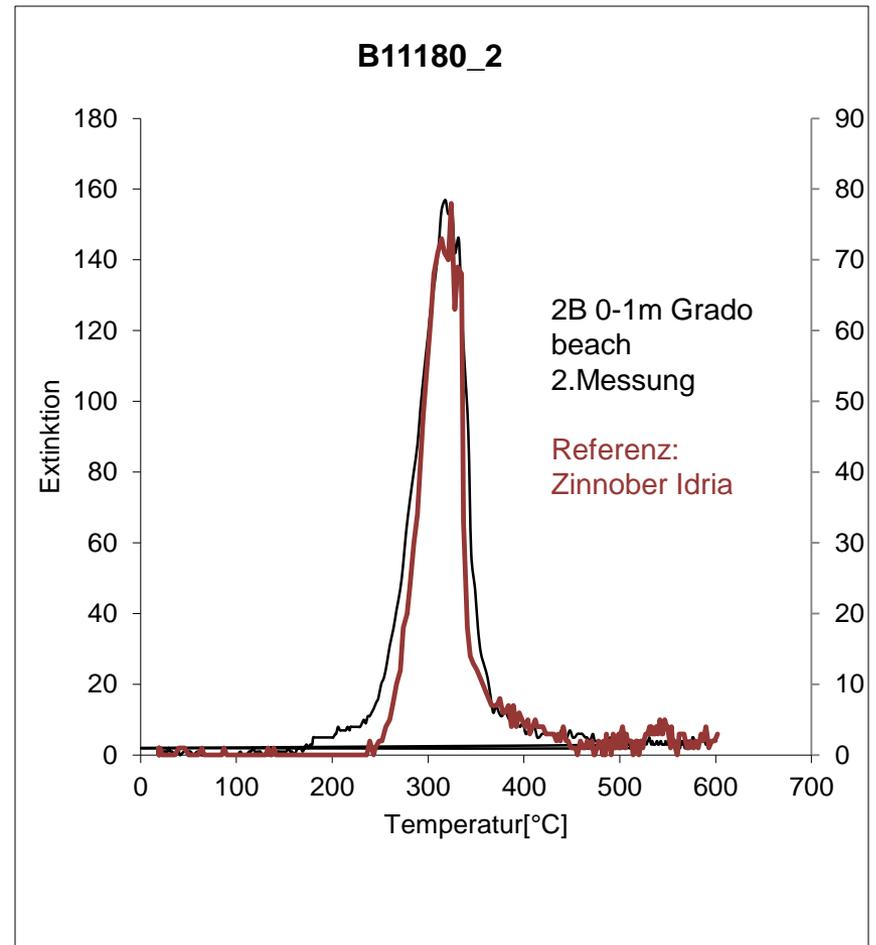
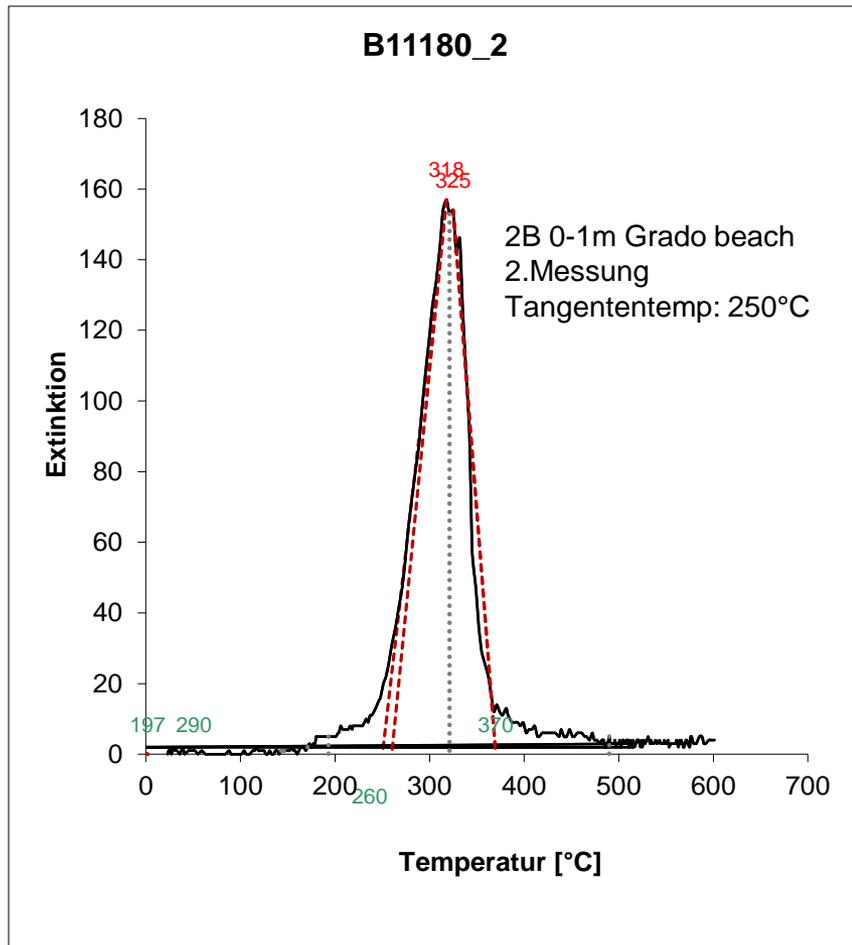
*Le piene fluviali del
Fiume Isonzo apportano
sedimenti e...*



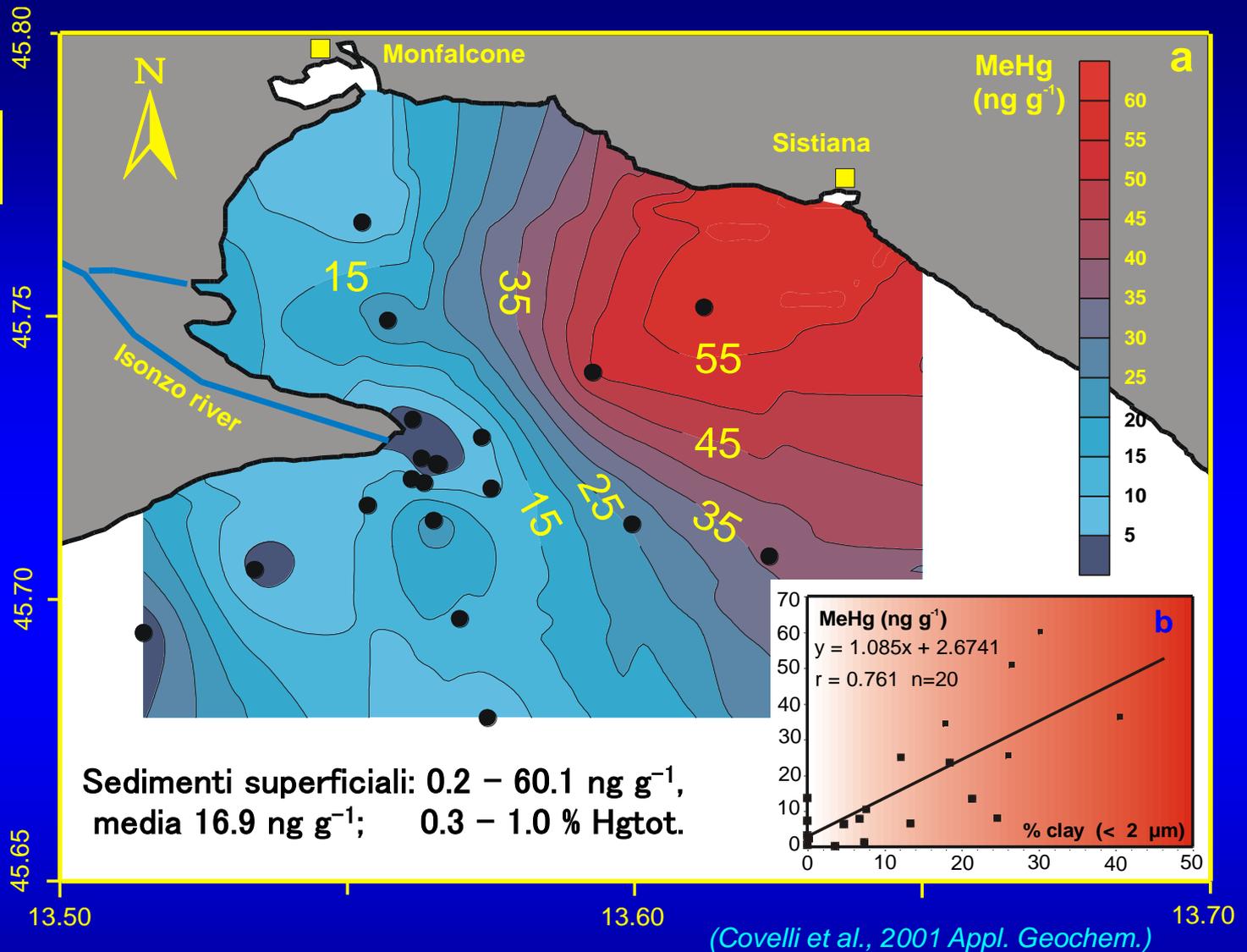
*....Mercurio
che si accumula nei
sedimenti superficiali
del Golfo di Trieste ma
non solo...*



2B 0-1m Grado beach



Metil-Hg

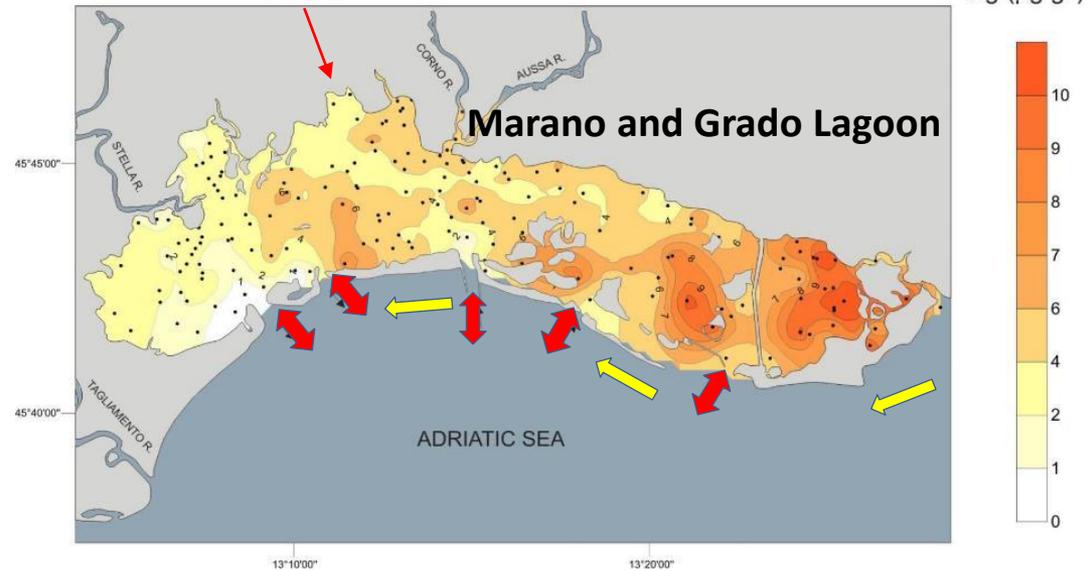
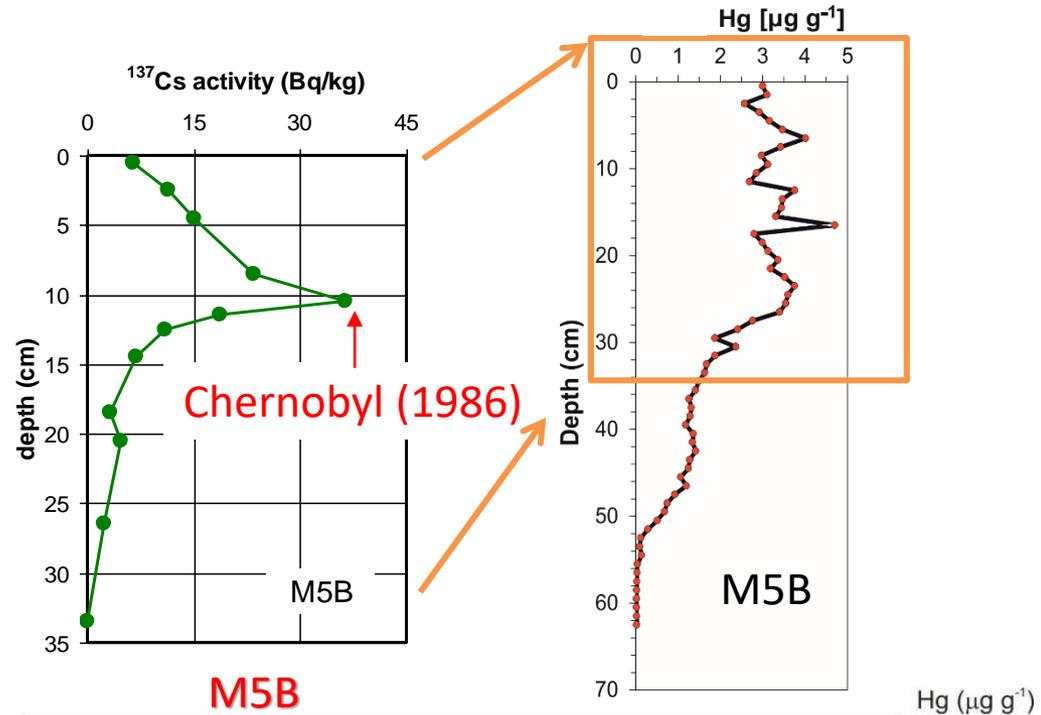


- Concentrazioni più elevate di Metil-Hg nei fondali più distanti dalla foce fluviale isontina, caratterizzati da sedimento fine e maggior contenuto di sostanza organica.

Saltmarsh as a possible sink and source of contaminants



Covelli et al., 2016 *J. Soils & Sediments*



Acquavita et al., 2012 *Est. Coast Shelf Sci.*