

# Interazione degli elementi in traccia con la biosfera (biogeochimica)

Il ciclo biogeochimico del Mercurio: da una scala globale ad una regionale



# SORGENTI DI MERCURIO NELL' AMBIENTE

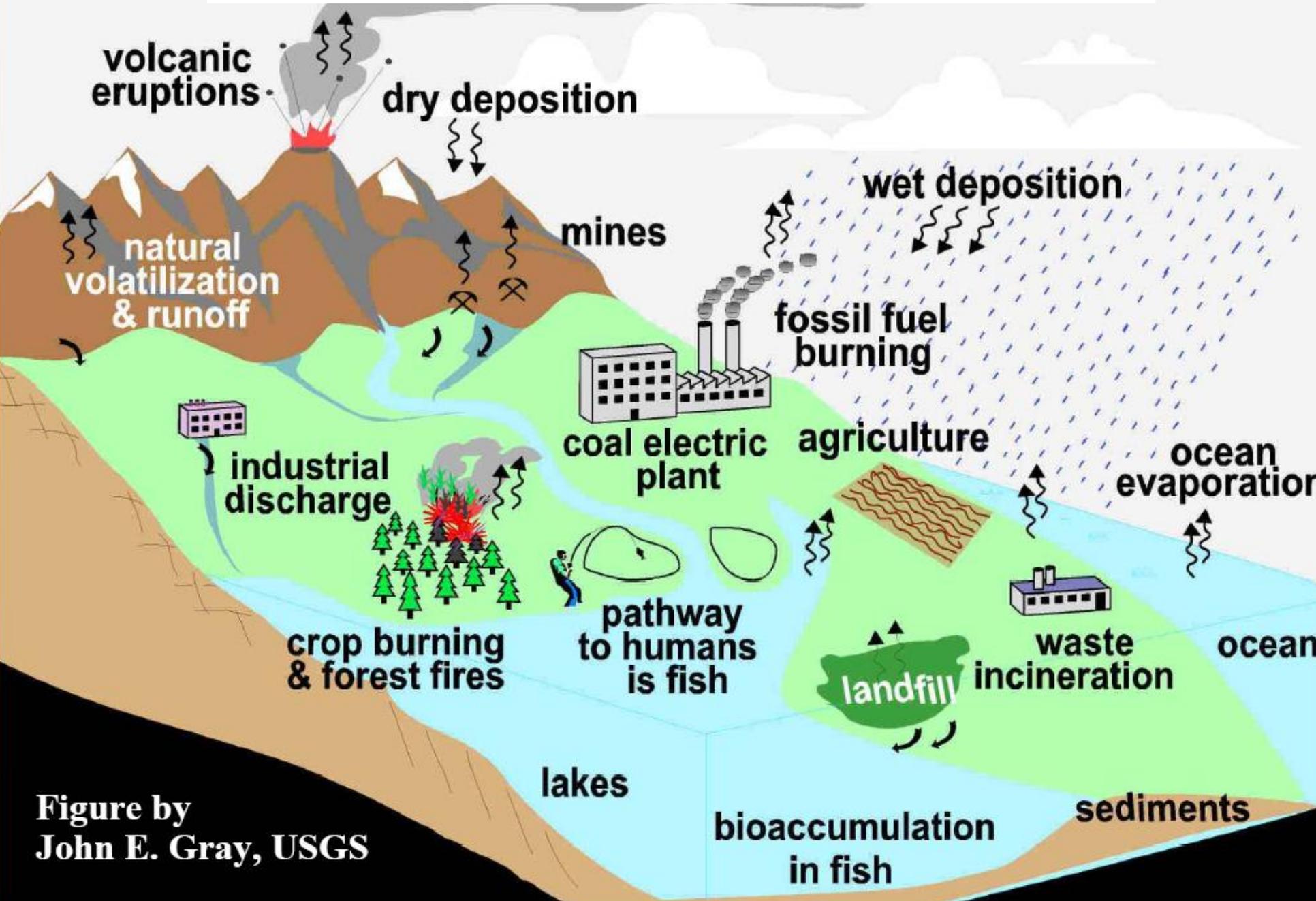


Figure by  
John E. Gray, USGS

**Nord Adriatico: duplice fonte di contaminazione da Hg**

**1) storica:**

**Miniera di Idria  
(cinabro)**



**F. Isonzo  
(500 anni)**

**2) recente:**

**Torviscosa  
impianto di  
soda-cloro (CAP)**



**F. Aussa  
(anni '30-'80)**



**IDRIA  
37,000 t ?**

ITALIA

SLOVENIA

Trieste

CAP



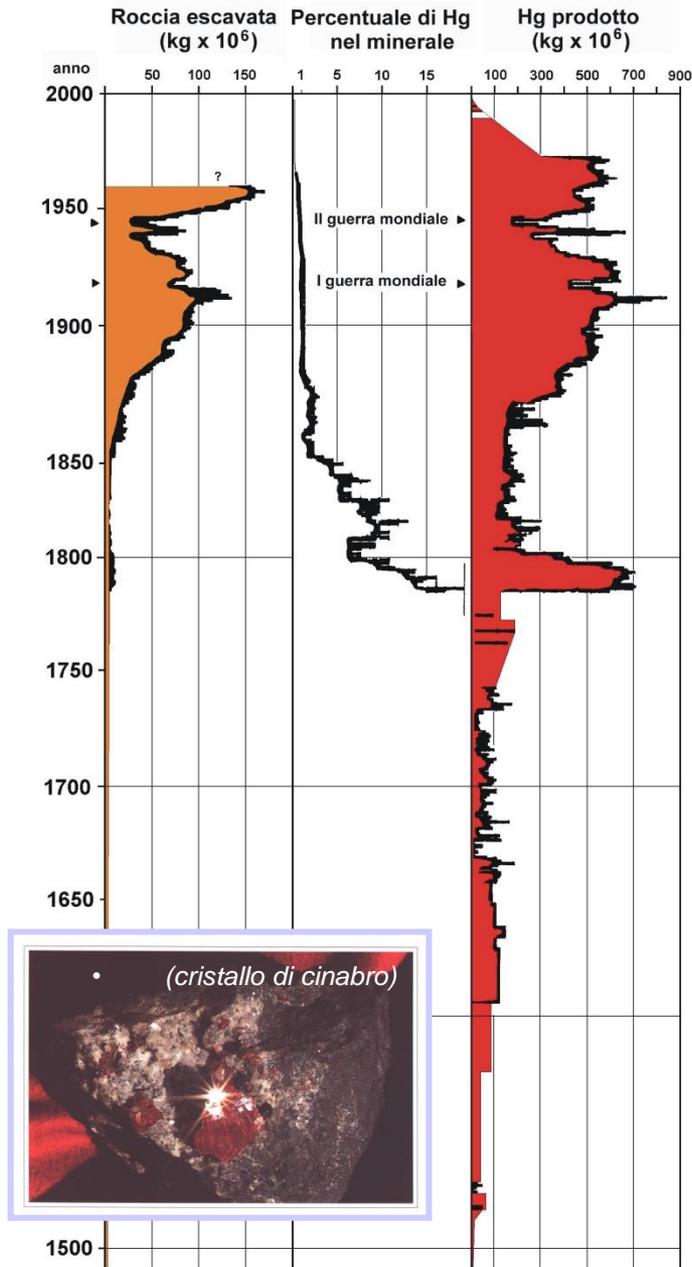
186 t ?

F. Isonzo

Laguna di Marano e Grado

Mar Adriatico

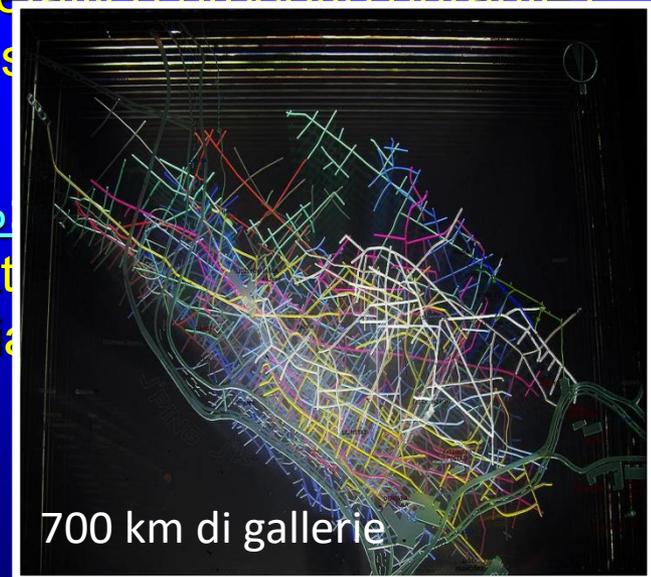
# L'attività mineraria a Idria



- 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 raffinazione.

- 73% di Hg estratto è rilasciato nell'ambiente.



20 kg Hg/giorno  
(Kosta et al., 1974)



Fiume Idrijca



Silos e fornace

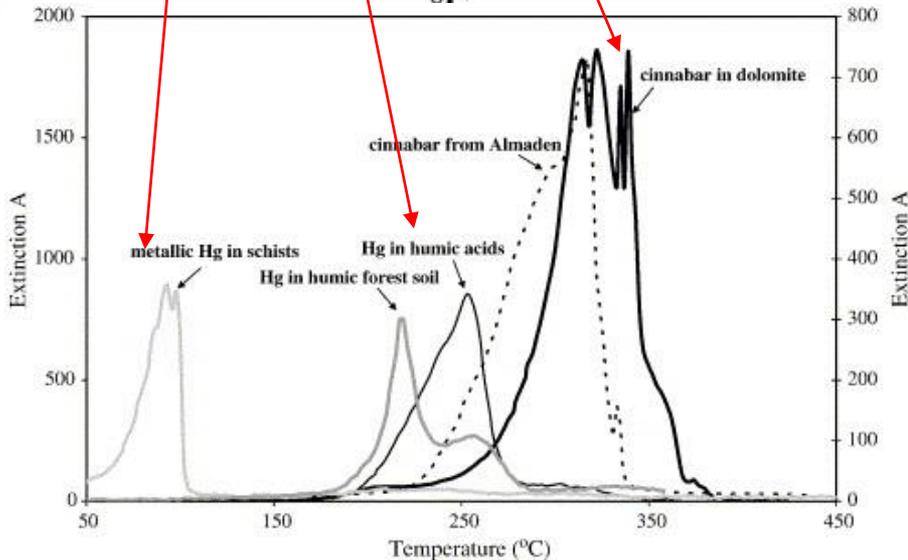
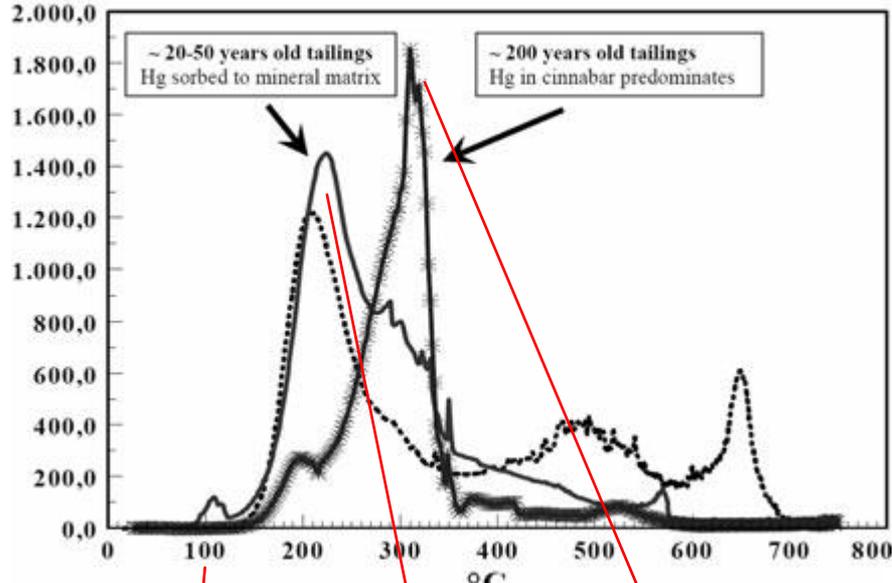




Nuove discariche di residui di minerale arrostito sono state create sulla riva destra del fiume Idrijca in diverse località (Čar 1998).

# Mercurio nei residui minerali

## Extinction A



## Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine

Harald Biester<sup>a,\*</sup>, Mateja Gosar<sup>b</sup>, German Müller<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Environmental Geochemistry, INF 236, 69120 Heidelberg, Germany

<sup>b</sup> Institute of Geology, Geotechnics and Geophysics, Dimicva 14, 1109 Ljubljana, Slovenia

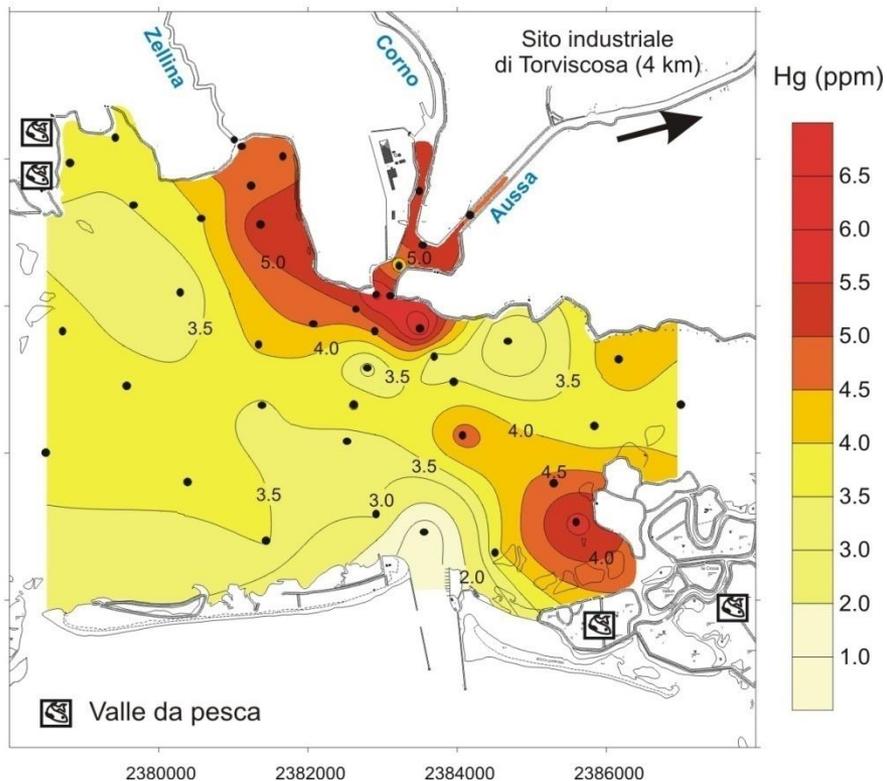
Nei residui minerali più vecchi, la specie predominante è il cinabro (HgS)

Nei residui più recenti, la quantità di HgS è minore per una miglior efficienza dei processi ed un maggior uso di roccia con mercurio nativo (Hg<sup>0</sup>).

Il mercurio rimasto nei residui più recenti è per la maggior parte Hg metallico adsorbito dalla matrice o complessato organicamente dagli acidi umici che percolano nei residui dai suoli sovrastanti.

Test di lisciviazione nei residui più recenti hanno dimostrato più elevate % di Hg solubile in forma reattiva, più mobile (max 2.14 %, con Hg 42.6 mg/kg)

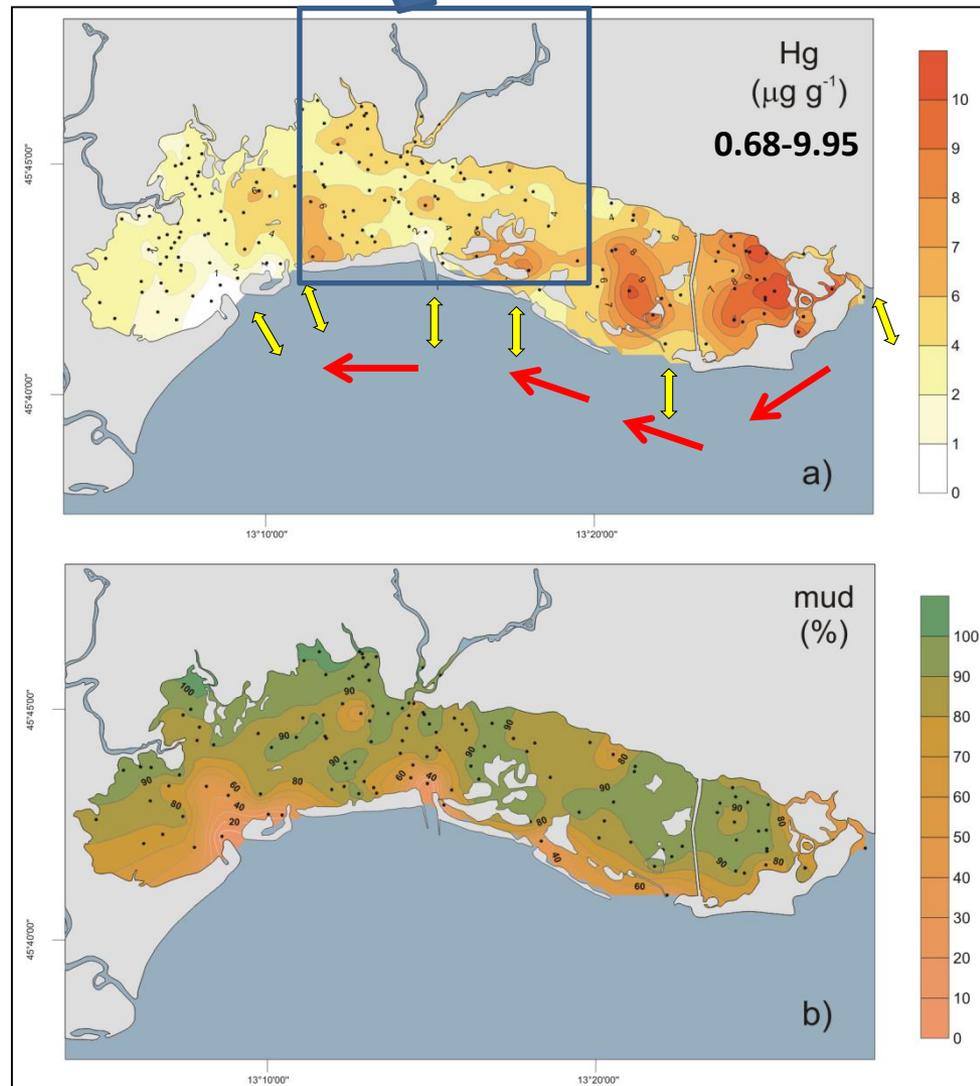
# Hg totale nei sedimenti superficiali della Laguna di Marano & Grado



## Hg nei sedimenti del Bacino di Buso

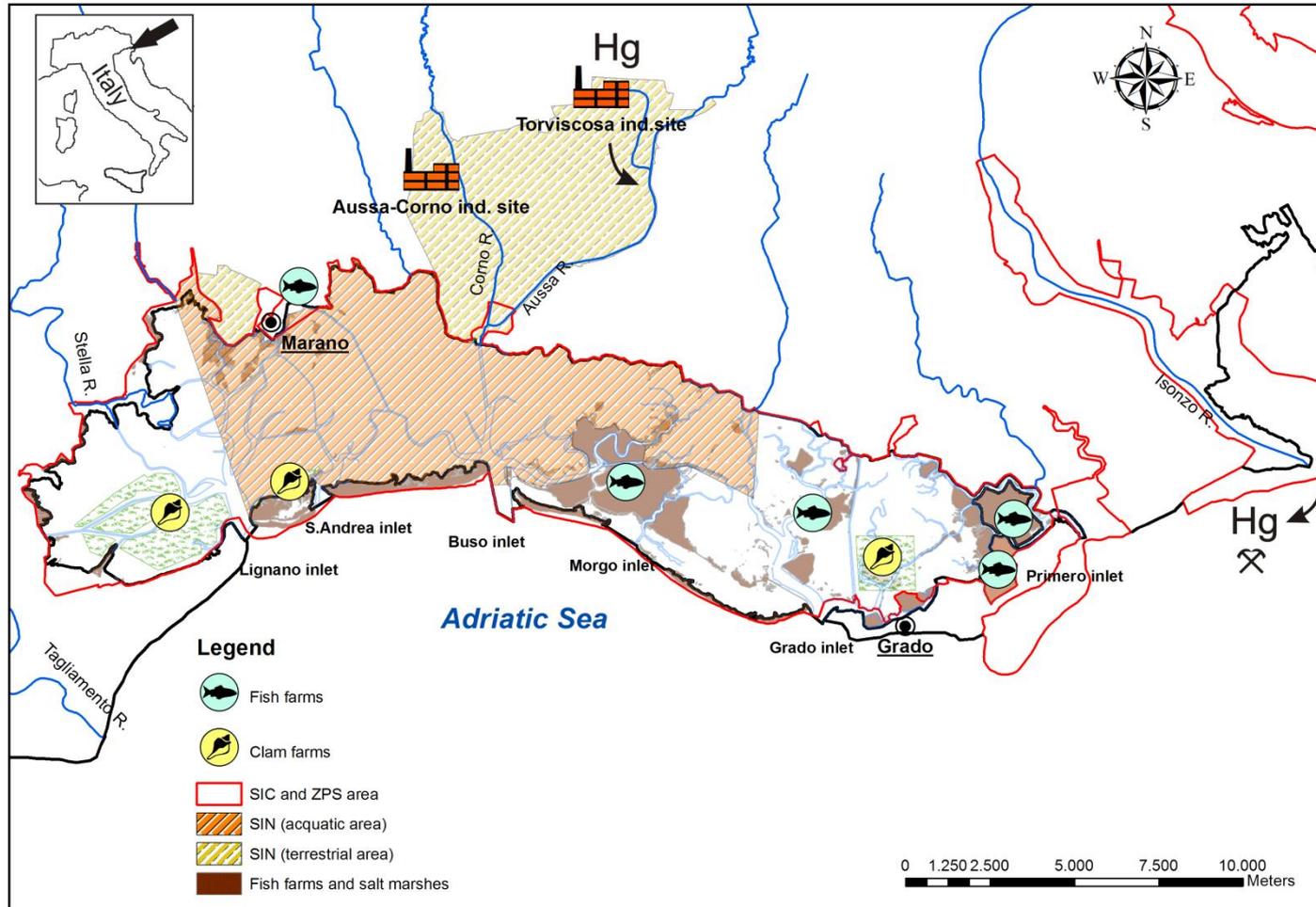
$0.13-6.58 \mu\text{g g}^{-1}$

(Piani et al., 2005 Appl. Geochem.)



(Acquavita et al., 2012 Est. Coast. Shelf Sci.)

**Nel 2002, una parte della Laguna è inclusa nel SIN, Sito contaminato di Interesse Nazionale, poiché ha subito una significativa contaminazione da metalli pesanti e contaminanti organici da fonti industriali.**



**Pesca, raccolta dei molluschi ed allevamento di pesci e vongole sono importanti risorse economiche locali.**

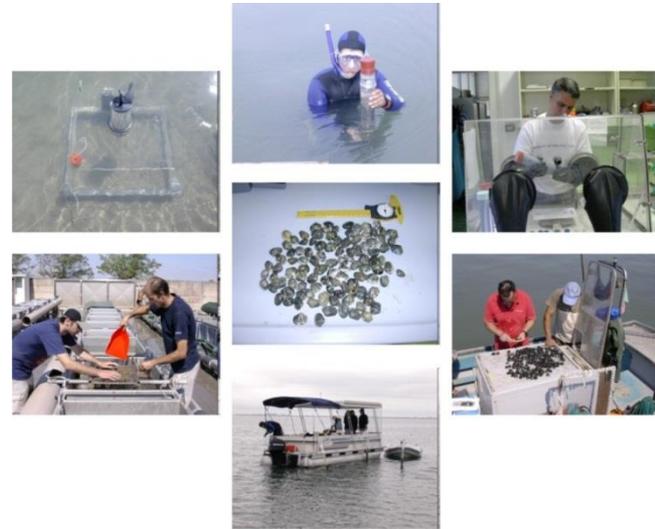
# La Ricerca finalizzata: Il Progetto MIRACLE

“Mercury Interdisciplinary Research for Appropriate Clam farming in Lagoon Environment»”

Durata: 20 mesi (Aprile '08-Dicembre '09)

Contribuente alla ricerca: Commissario Delegato per la Laguna di Marano e Grado

Con la collaborazione delle Cooperative Pescatori S.Vito, ALMAR e Grado!



**DiGe**  
www.geoscienze.units.it



*Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli Venezia Giulia*



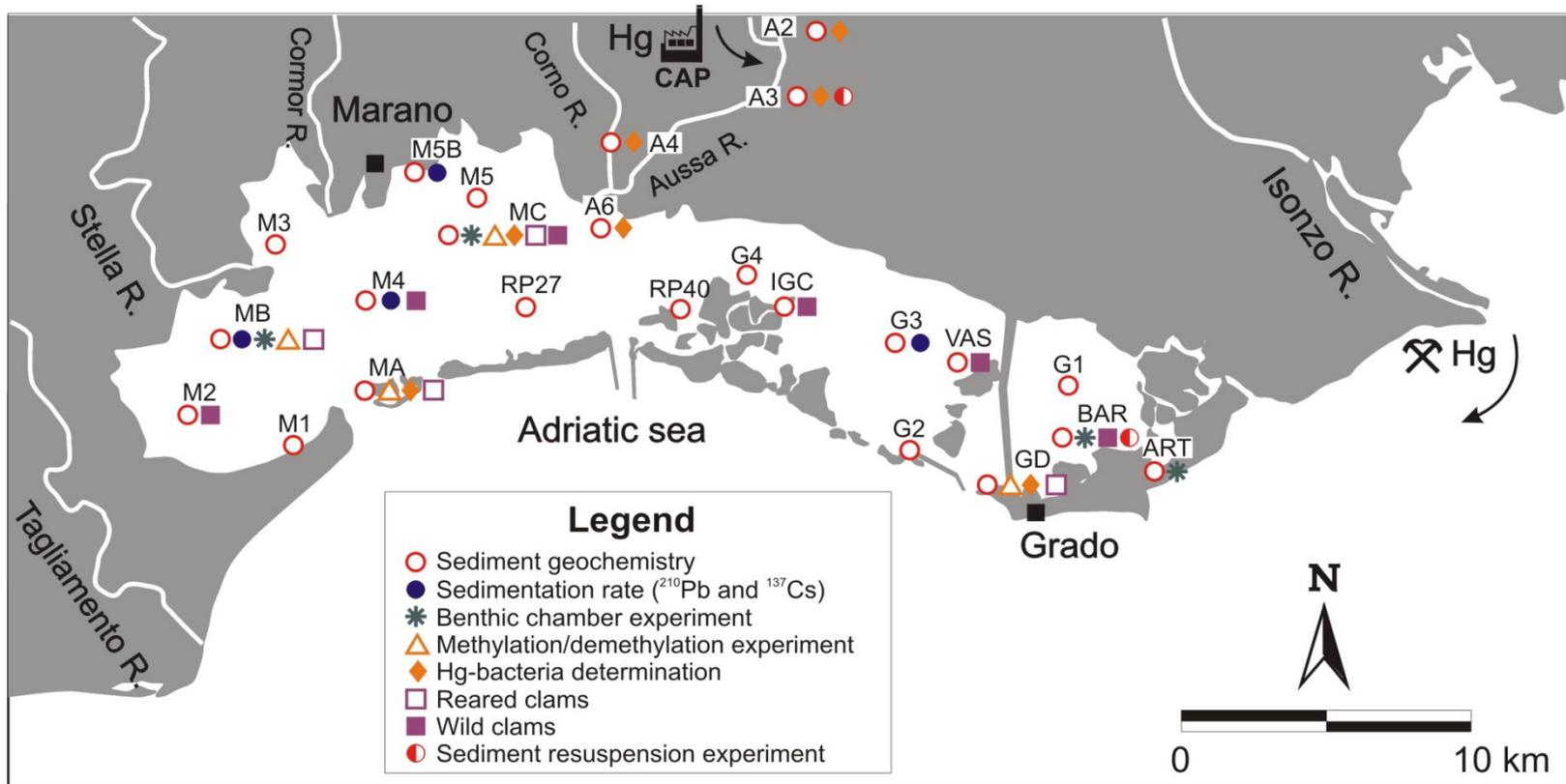
**ISPRA**  
Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale



# Project planning

1. Hg geochemistry of bottom sediments

2. Biogeochemical processes at water/sediment

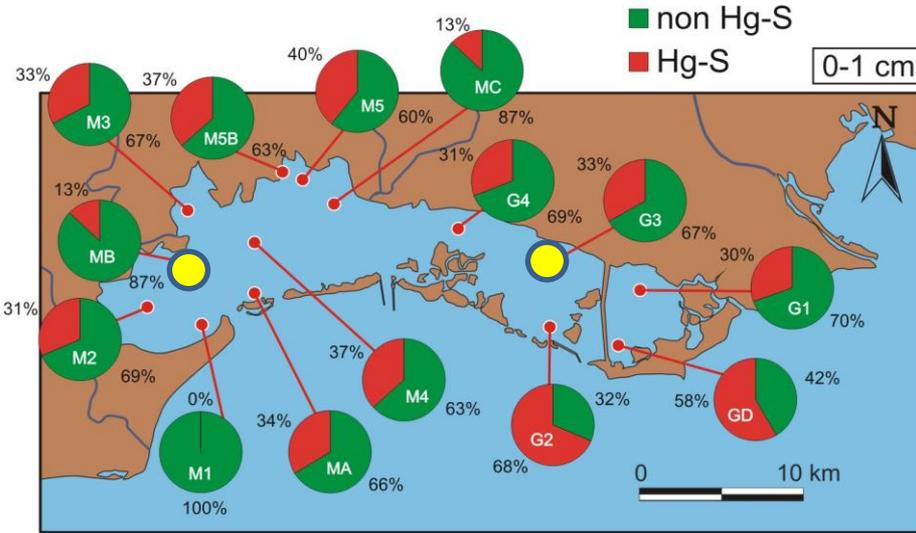


3. Remobilization of Hg from sediments

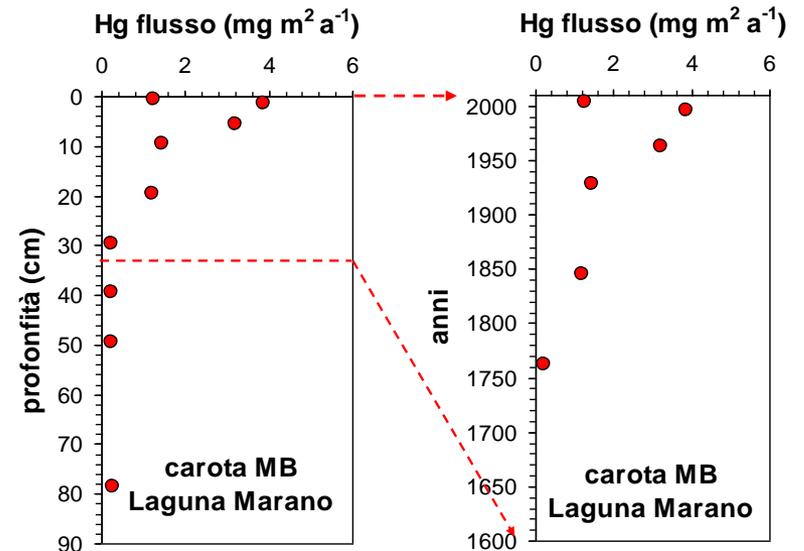
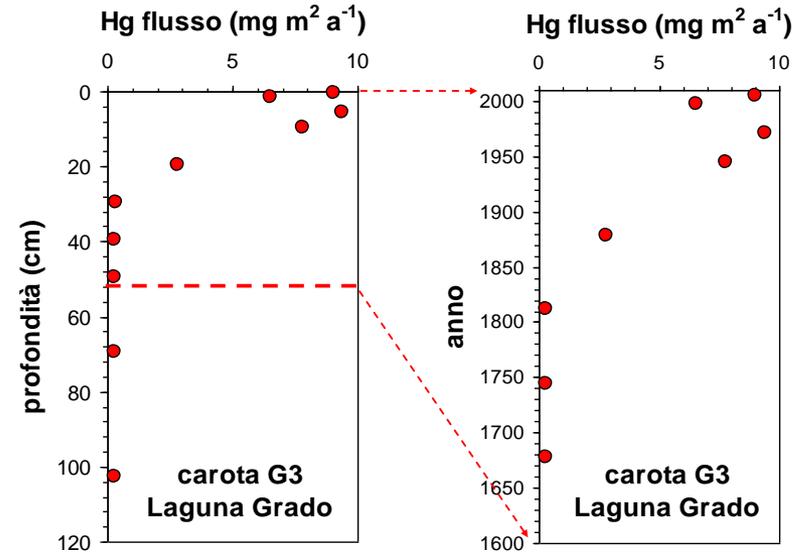
4. Bioaccumulation of Hg in bivalves

# Risultati: i sedimenti

- Il Hg è prevalentemente associato alle particelle più fini (silt/argilla) che ne rappresentano il principale veicolo di trasporto in sospensione.



- HgS (cinabro microcristallino) è presente in associazione alle particelle più grossolane (silt/sabbia).
- 30-40 cm lo spessore medio di sedimento contaminato da Hg

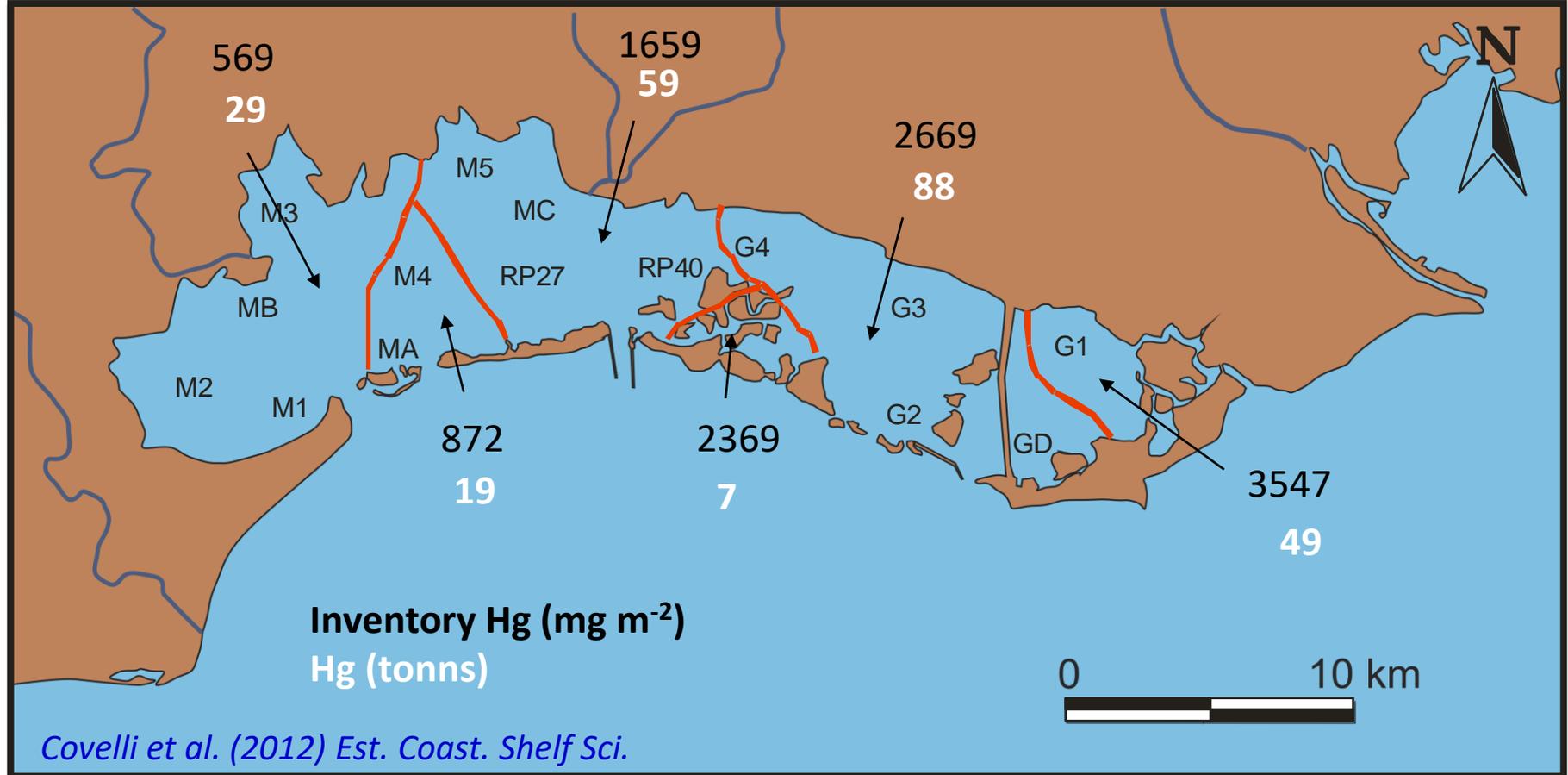


# Inventario cumulato e quantità di Hg nei sedimenti della Laguna

Stima preliminare per difetto: 250 tonnellate!

F. Idrijca (affluente del F. Isonzo): 2029 t  
Žibret & Gosar (2006) STOTEN

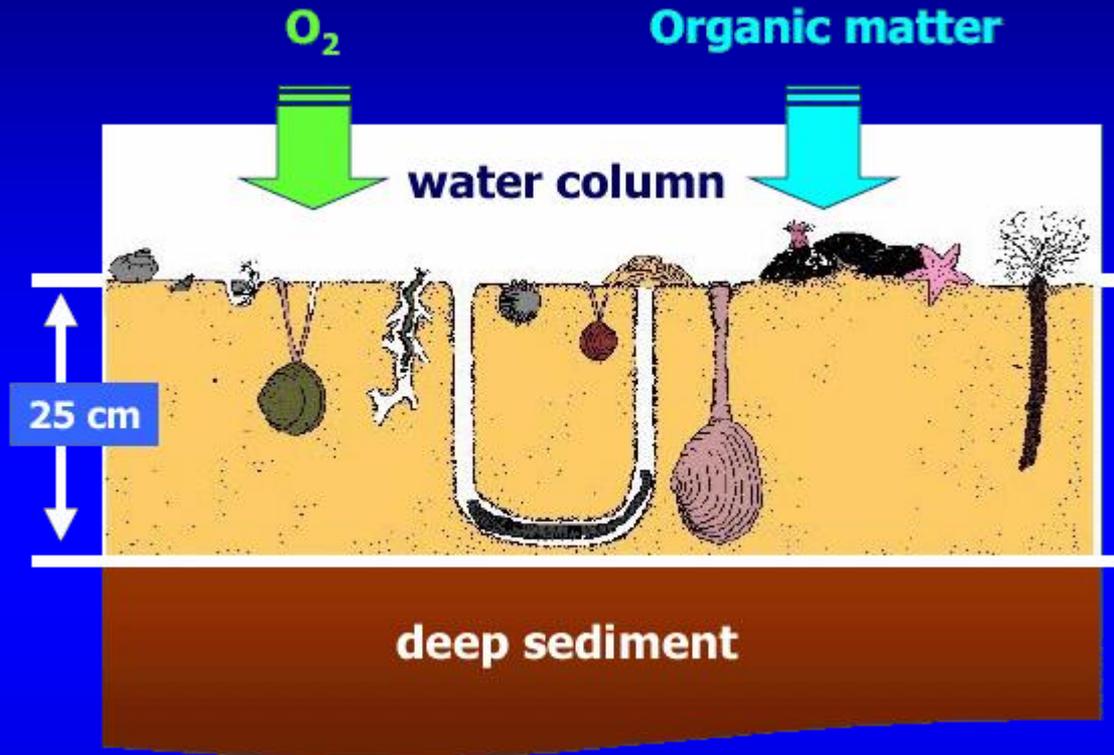
F. Isonzo: 10.000 t  
Žagar et al. (2006) STOTEN



Covelli et al. (2012) Est. Coast. Shelf Sci.

Golfo di Trieste: 900 t  
Covelli et al. (2006) Mar. Geol.

# Rimineralizzazione della materia organica all'interfaccia acqua-sedimento



- ✓ La degradazione della sostanza organica avviene attraverso reazioni di ossidazione, mediate dalla comunità batterica, che utilizzano gli agenti ossidanti disponibili ( $O_2$ ,  $NO_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$  e  $SO_4$ ).
- ✓ Le reazioni di ossido-riduzione procedono sequenzialmente in relazione all'energia libera di ogni singola reazione redox.

# Risultati: flussi bentici

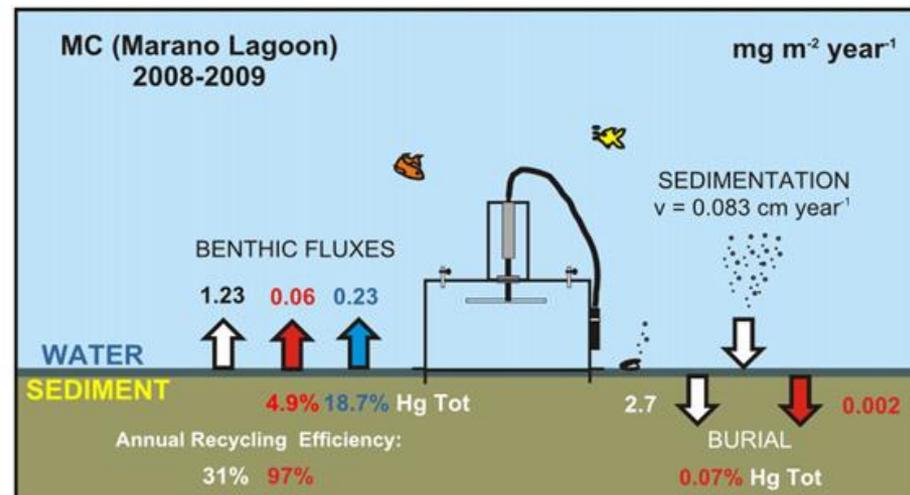
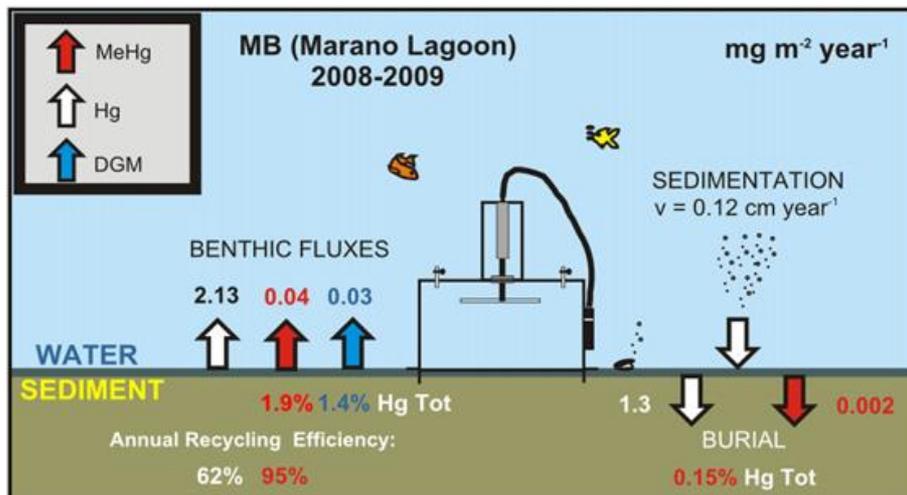
Stima dei flussi giornalieri delle specie mercurifere all'interfaccia acqua-sedimento utilizzando 2 camere bentiche nei siti sperimentali (MB e MC).



Autunno (Ottobre 2008)  
Inverno (Marzo 2009)  
Estate (Luglio 2009).

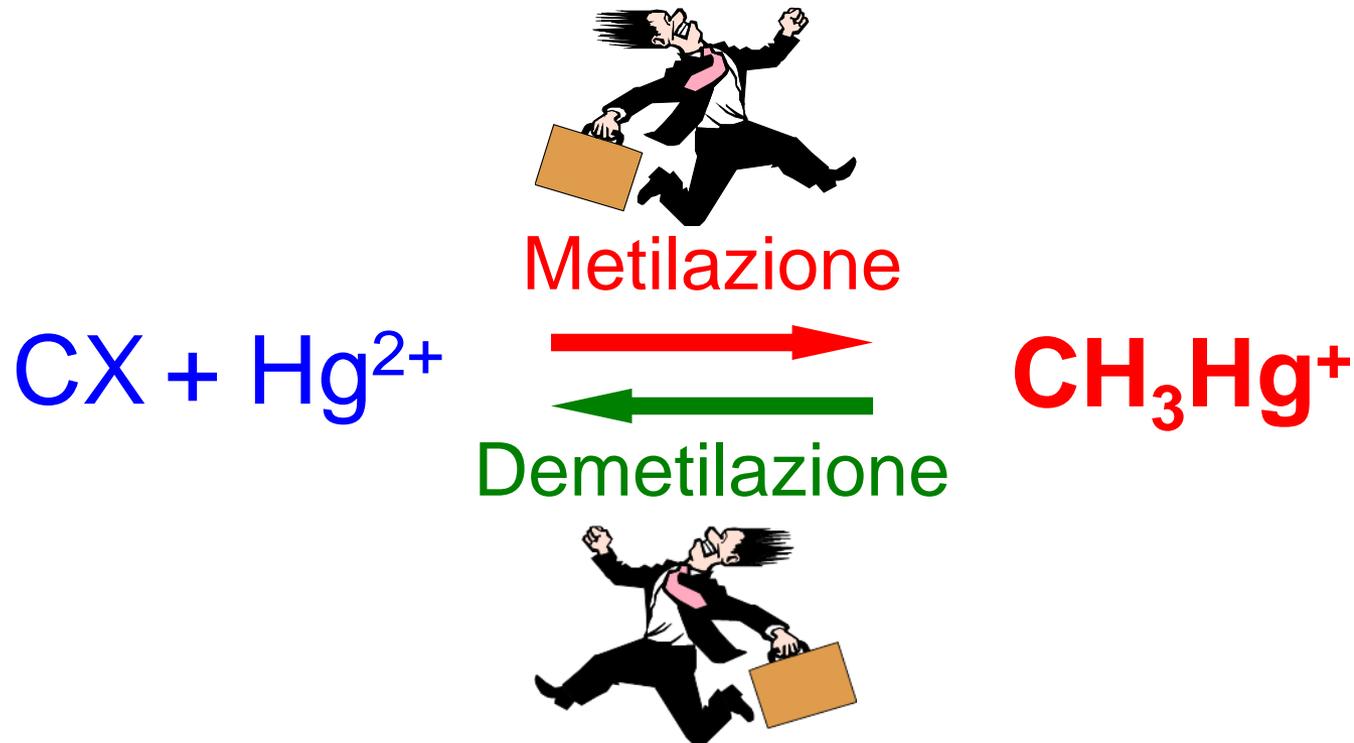
*(Emili et al. 2012, Est. Coast. Shelf Sci.)*

## Tentative annual budget for THg, MeHg and DGM (Hg<sup>0</sup>)



1. Entrambi i siti in Laguna di Marano sono molto “sensibili” nel riciclo del Hg all’interfaccia acqua-sedimento.
2. La riduzione del Hg appare importante nell’ambiente lagunare: i flussi di Hg elementare (DGM) sono simili o anche più elevati dei flussi di MeHg.
3. Il rilascio di MeHg, che rappresenta il pericolo maggiore per la catena trofica, è maggiormente presente nel sito MC (più vicino alla sorgente industriale).

# Metilazione e Demetilazione sono in competizione



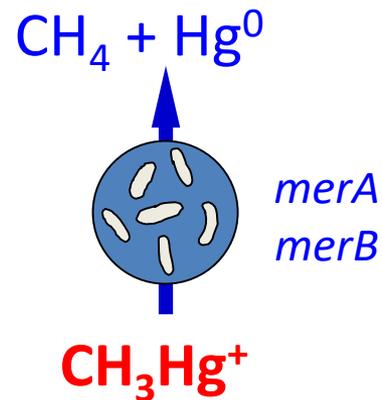
L'accumulo di MeHg si verifica quando la metilazione è maggiore della demetilazione.

Le condizioni biogeochemiche stagionali controllano il rapporto tra metilazione e demetilazione e, quindi, l'accumulo netto.

# Demetilazione

1. Demetilazione riduttiva: è catalizzata dall'attività genica codificante degli enzimi intracellulari, un sistema di detossificazione dell'elemento presente nei batteri Hg-resistenti.

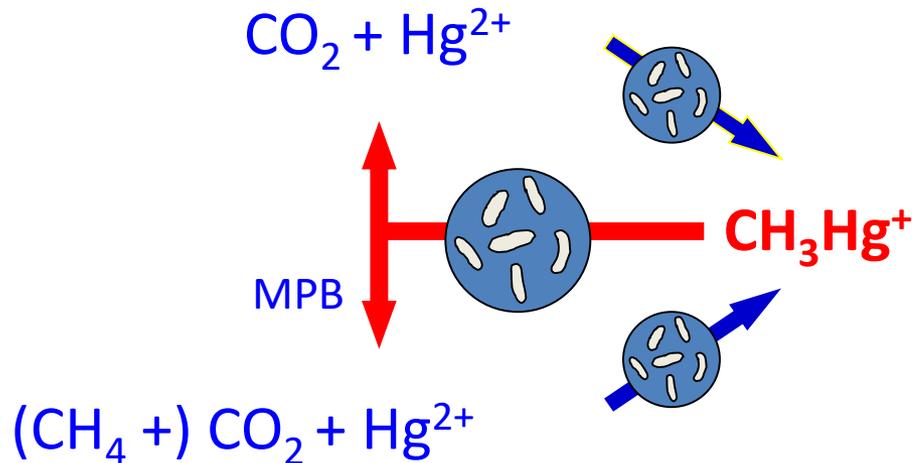
Il Carbonio del MeHg è rilasciato in forma di CH<sub>4</sub>.



Il Hg inorganico viene ridotto a Hg<sup>0</sup>, volatile, che può essere rilasciato dai sedimenti, e non è più disponibile per un'ulteriore metilazione ed accumulo.

# Demetilazione

2. Demetilazione ossidativa: il gruppo metile ( $\text{CH}_3$ ) viene ossidato ad anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) e il Hg è presumibilmente rilasciato come Hg(II)



Questa reazione potenzialmente produce Hg inorganico che può venire nuovamente metilato contribuendo così ad un ulteriore accumulo del composto organico.

La demetilazione ossidativa e la metilazione dominano in condizioni anaerobiche.

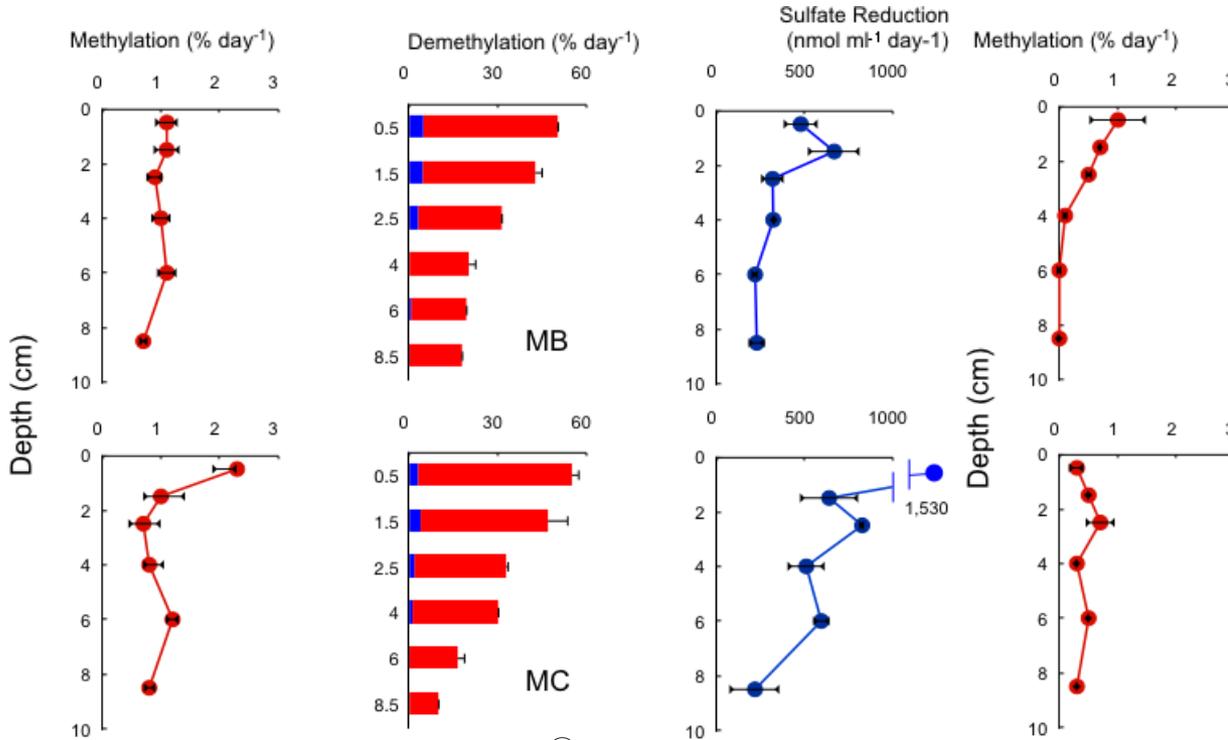
# Potenziale di metilazione e demetilazione: l'approccio sperimentale

*(Hines et al., 2006 Appl. Geochem.)*

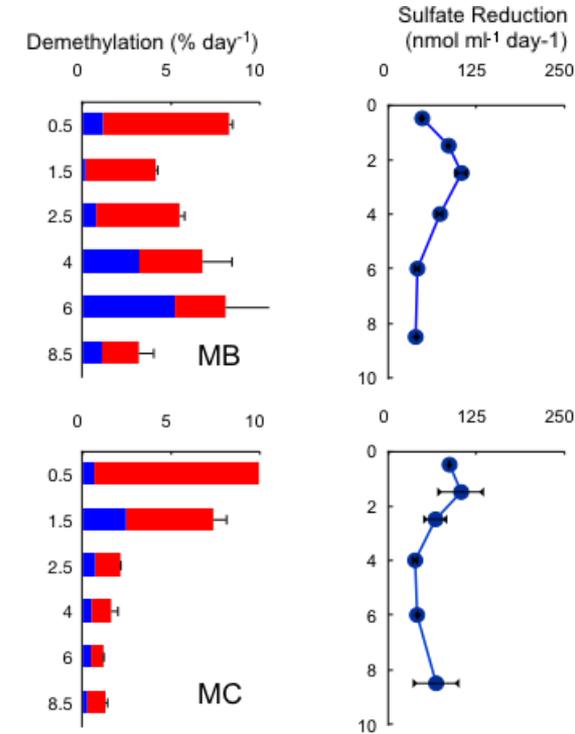
- **Methylation potential –  $K_{\text{meth}}$  (% day<sup>-1</sup>)**  
<sup>203</sup>HgCl - toluene extraction and scintillation counting
- **Demethylation potential –  $K_{\text{deg}}$  (% day<sup>-1</sup>)**  
<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>HgCl – separation of gases (CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) via GC followed by gas proportional counting (stripping)  
Reductive demethylation → <sup>14</sup>CH<sub>4</sub>; oxidative → <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>
- **Sulfate reduction** <sup>35</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Cr-reduction assay
- Le K rappresentano solo la cinetica dei processi!
- I tassi reali di metilazione/demetilazione sono calcolati tenendo conto delle concentrazioni di Hg e MeHg disciolto nelle acque interstiziali

# Tassi di metilazione, demetilazione e solfato-riduzione in Laguna

## ESTATE



## INVERNO



**MIRA LE**  
Research Project  
2008/09

■ CO<sub>2</sub>  
■ CH<sub>4</sub>

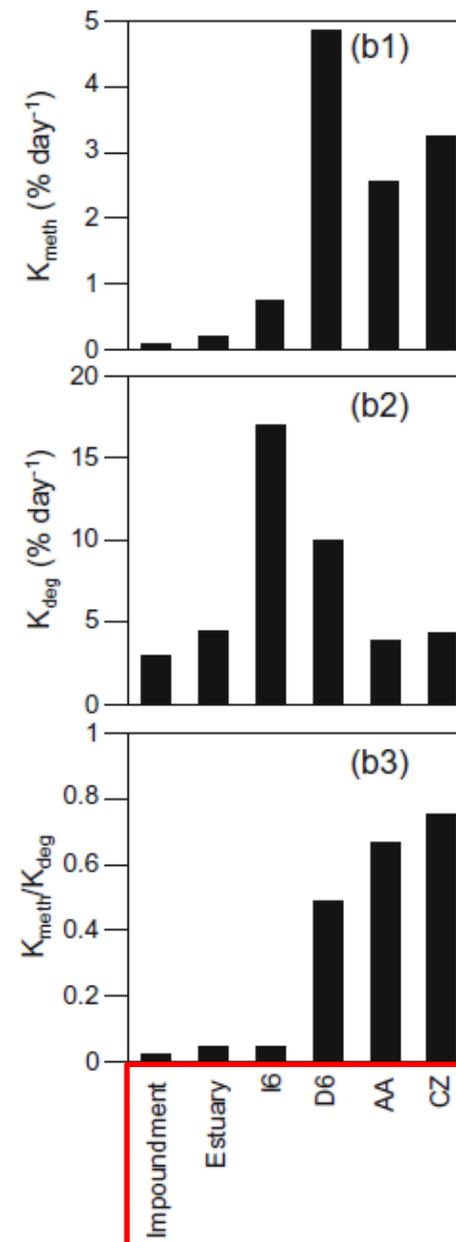
(Hines et al., 2012 Est. Coast. Shelf Sci.)

- $K_{\text{meth}}$  e  $K_{\text{deg}}$  aumentano con la temperatura e decrescono con la profondità;
- La demetilazione per via ossidativa, con la produzione di Hg<sup>2+</sup> and CO<sub>2</sub>, è quella preponderante in Laguna, particolarmente in estate e nel settore ovest (Marano).
- I tassi di demetilazione sono tra i più elevati tra quelli riscontrati nell'area (Golfo di Trieste, fiume Isonzo).



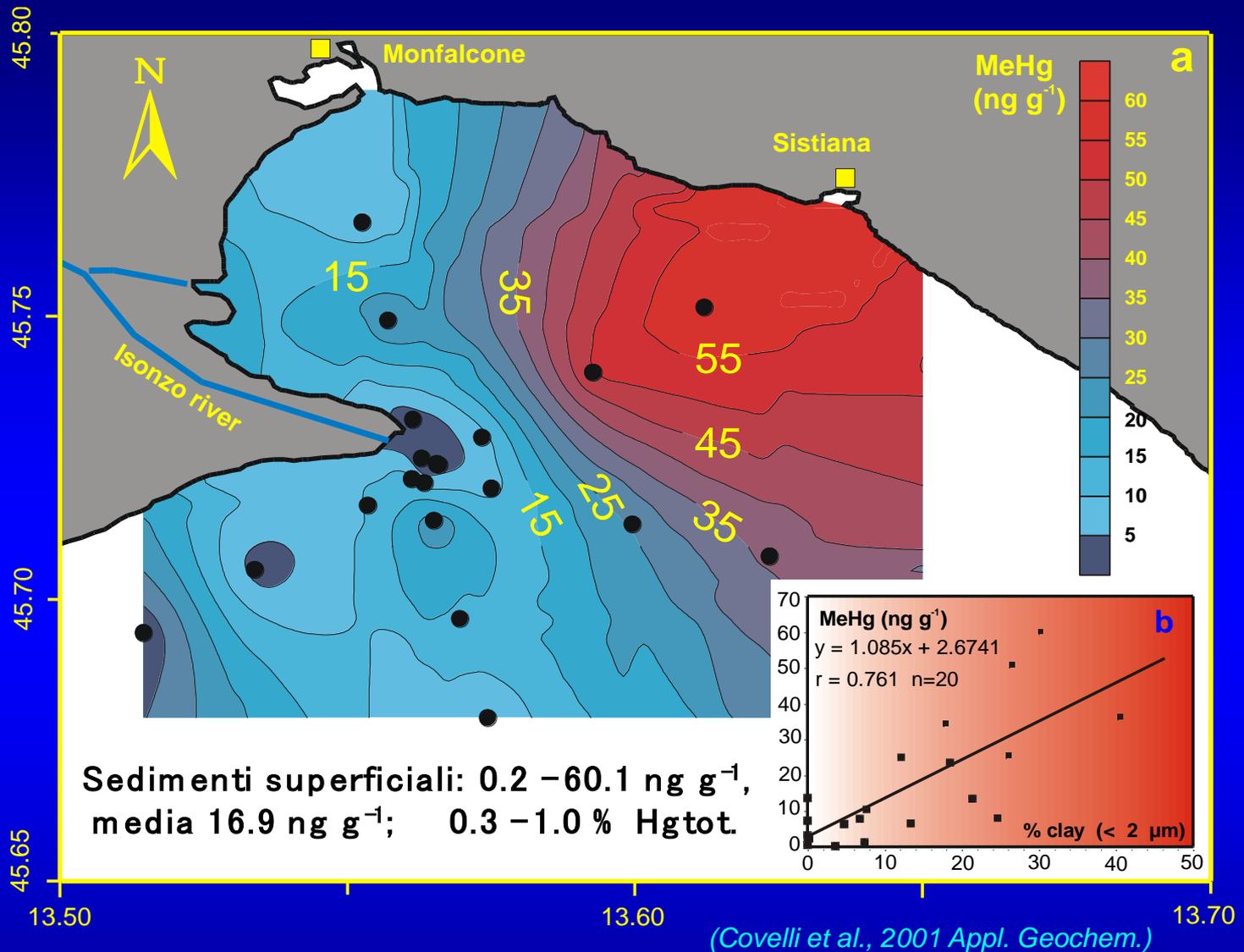
**Fig. 1** Map of study sites in the Soča River (Impoundment), upper estuarine region (Estuary), Isonzo River mouth (*I6*), the Gulf of Trieste (*D6*, *AA*, *CZ*), and in the Marano and Grado Lagoons (*MB*, *MA*, *MC*, *GD*)

(Hines et al., 2018 J. Soils Sed.)



Dati medi su 10 cm di sedimento

# 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.

Dragaggi



Raccolta dei molluschi



**RISOSPENSIONE  
DEL  
SEDIMENTO**

Piene fluviali



Eventi estremi



Il trasferimento del materiale ai lati dei canali navigabili principali non è più permesso dalla normativa.

**pseudo-barena**  
(sedimento dragato)



*Santuario di Barbana*



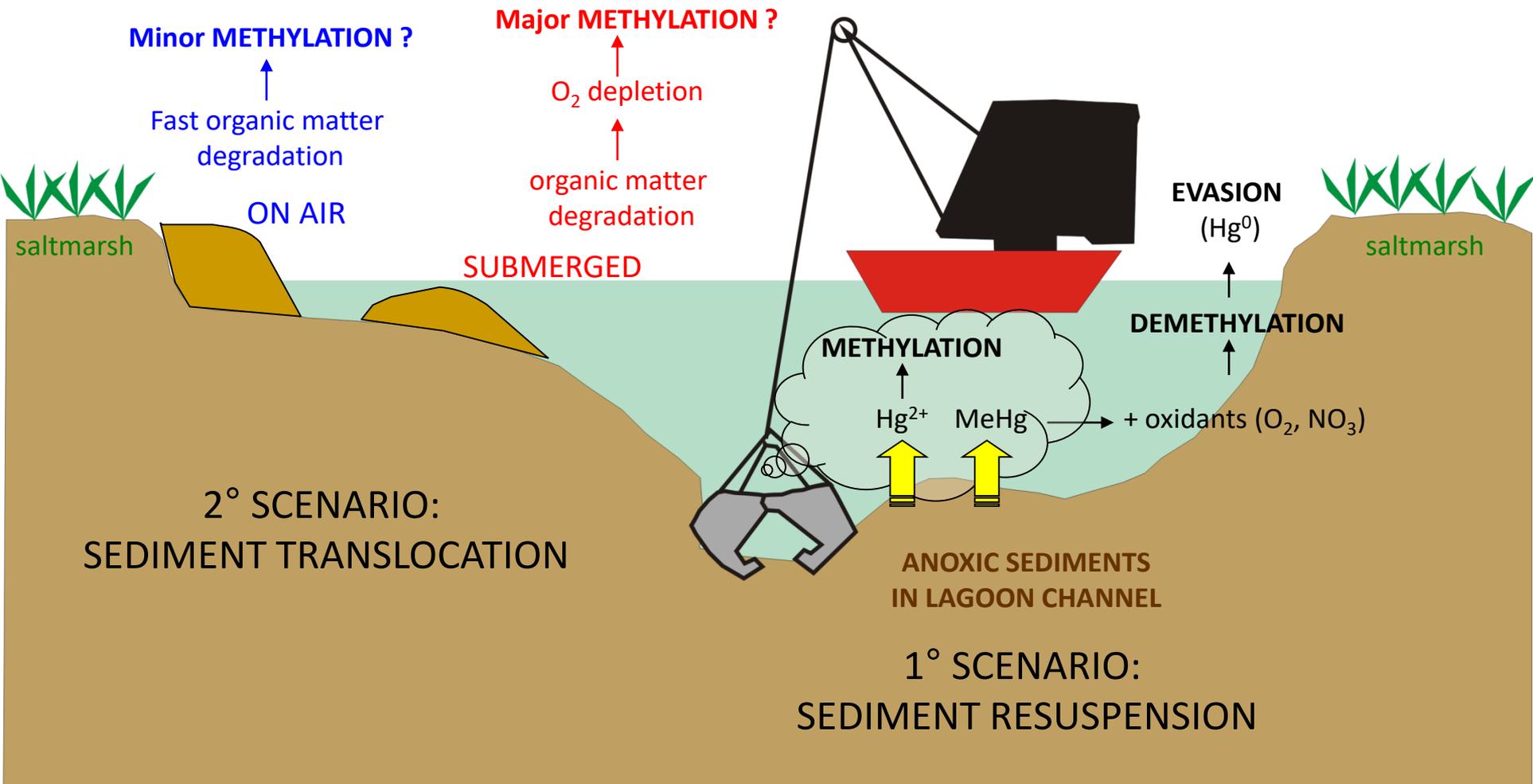
velma

canale di lagunare

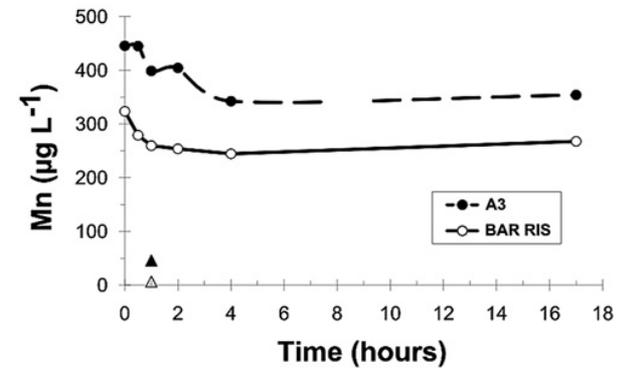
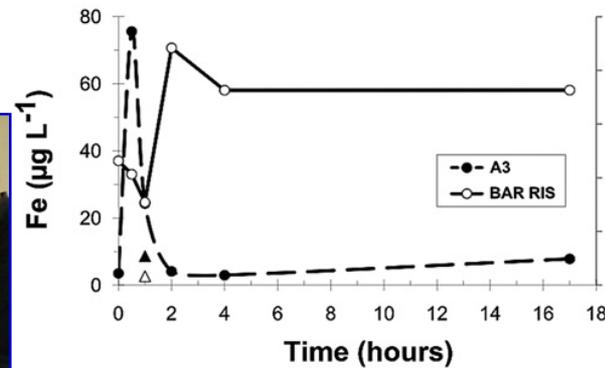
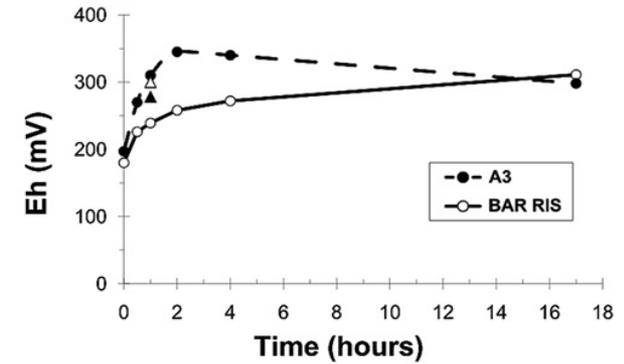
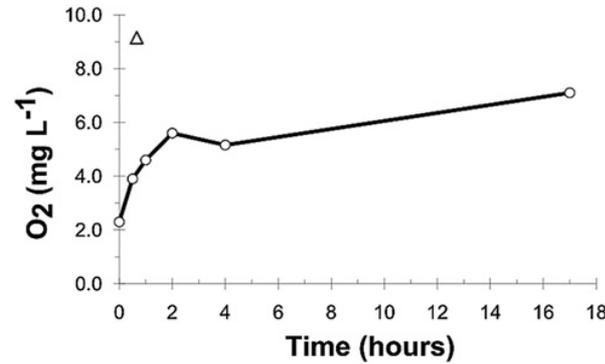
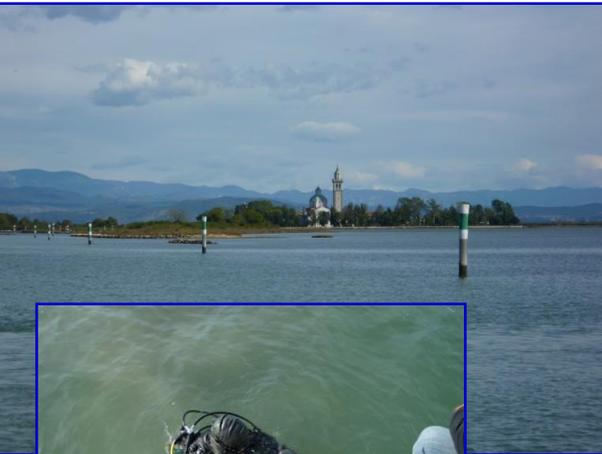
Laguna di Grado



Il DRAGAGGIO determina significativi cambiamenti nelle condizioni redox:  
l'attività batterica potrebbe influenzare la rimobilizzazione del Hg e viceversa!

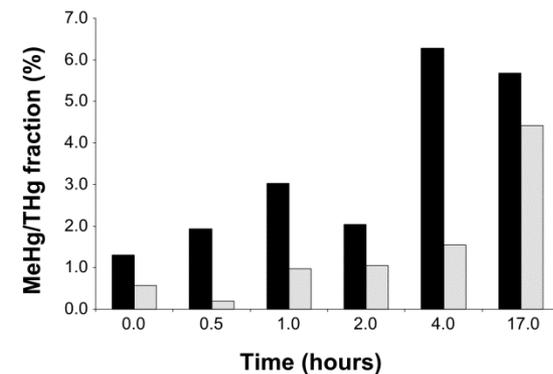
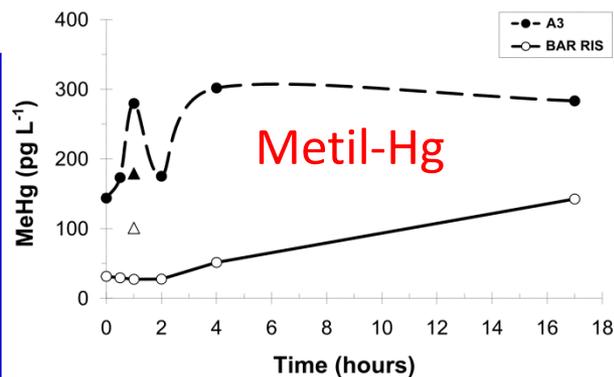
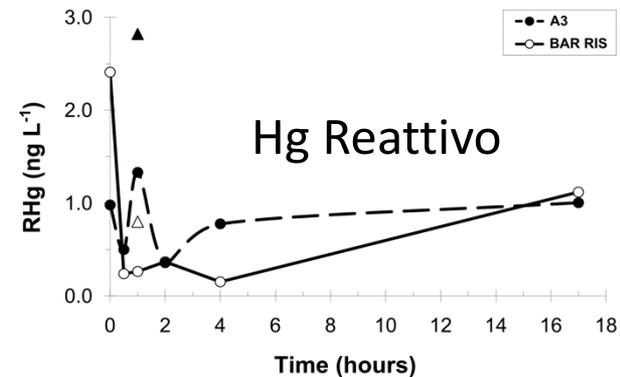
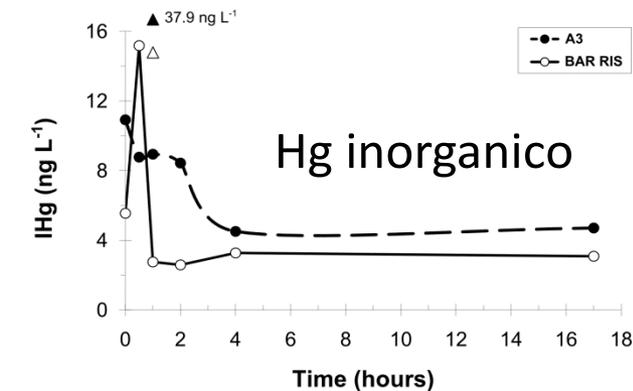
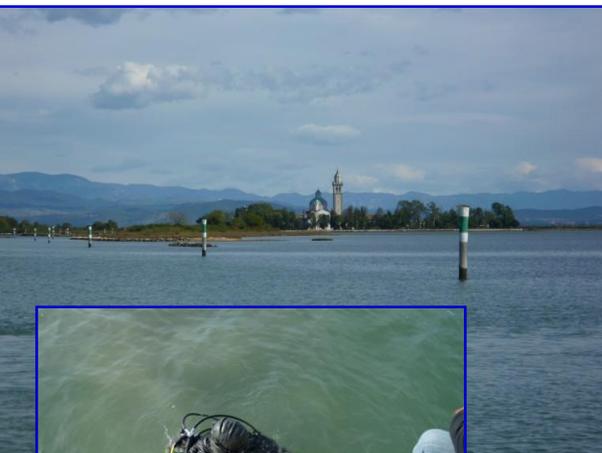


# Effetti delle operazioni di dragaggio sulla rimobilizzazione del Hg: simulazioni in laboratorio



Acquavita et al. (2012) ECSS

# Effetti delle operazioni di dragaggio sulla rimobilizzazione del Hg: simulazioni in laboratorio



Acquavita et al. (2012) ECSS

La rimobilizzazione delle specie di Hg dalla fase solida a quella disciolta è risultata trascurabile subito dopo la risospensione.

# I risultati: bioaccumulo nelle vongole

Il bioaccumulo del Hg è stato verificato su individui naturali e «seminate» di *Tapes philippinarum* fino a superare la dimensione limite (28 mm) per la commercializzazione.



# Semina di *Tapes philippinarum* ( $18.0 \pm 1.6$ mm) provenienti dall'impianto di allevamento di Marano Lagunare in 4 siti prescelti ( $40.000$ individui, $200/m^2$ ) e misura del bioaccumulo di Hg e MeHg



Foce F. Aussa-Corno – sito MC

Foce F. Stella – sito MB

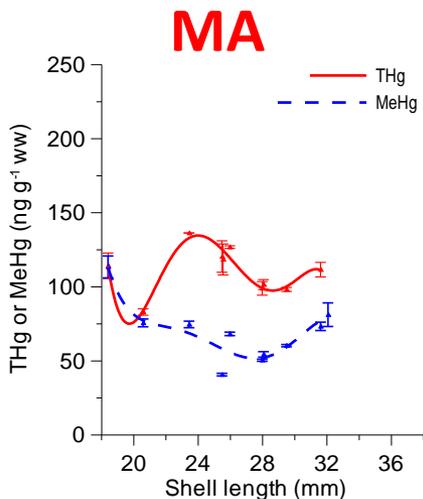
**16 mesi di campionamento**

**Analisi (ogni 45 gg)**

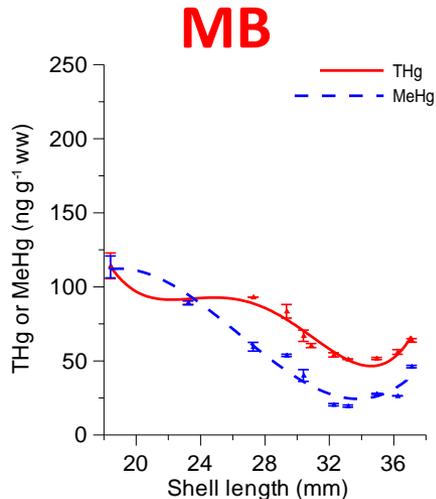
- biometria (n=30)
- Hg
- Metil-Hg



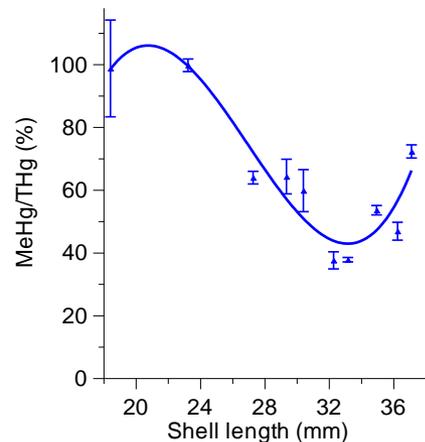
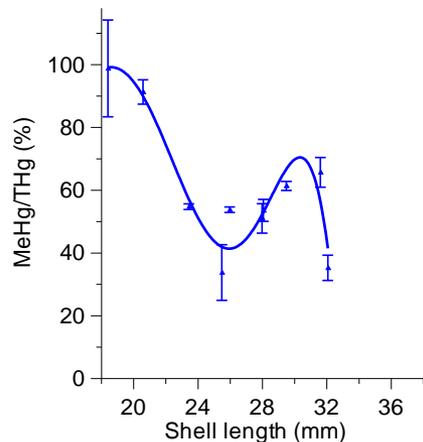
# I risultati: semina di *Tapes philippinarum* e verifica del bioaccumulo di Hg in Laguna di Marano



c) MA



d) MB

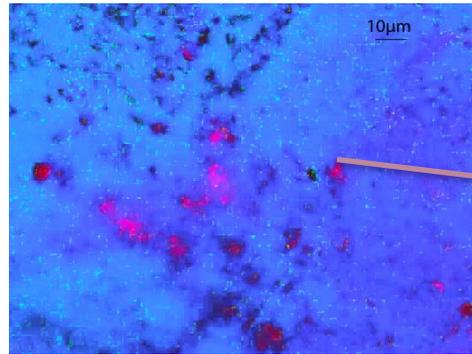


- Contenuto di Hg nelle *Tapes* sempre inferiore a  $500 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.f.}$ , limite per la commercializzazione.
- Con la crescita delle *Tapes*, le concentrazioni di Hg e Metil-Hg diminuiscono fino a raggiungere valori inferiori al seme di partenza!

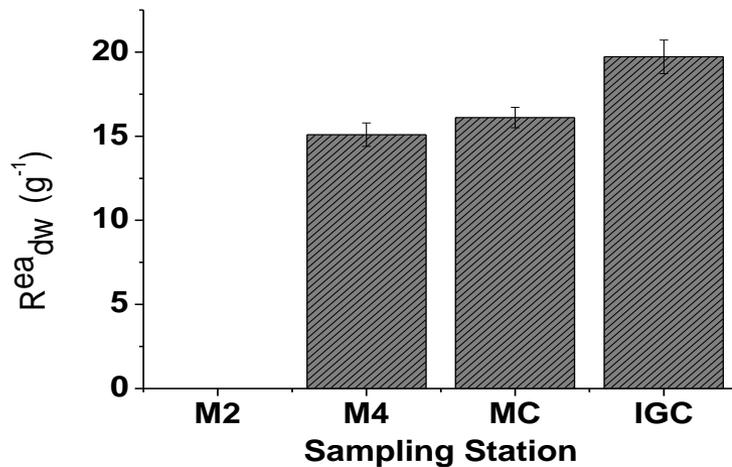
Diluizione del Hg nelle *Tapes*?  
Oppure....

## Risultati: microbiologia

Several bacterial strains were capable of reducing  $\text{Hg}^{2+}$  and volatilizing  $\text{Hg}(0)$ , thus contributing to Hg detoxification by removing Hg from sediments

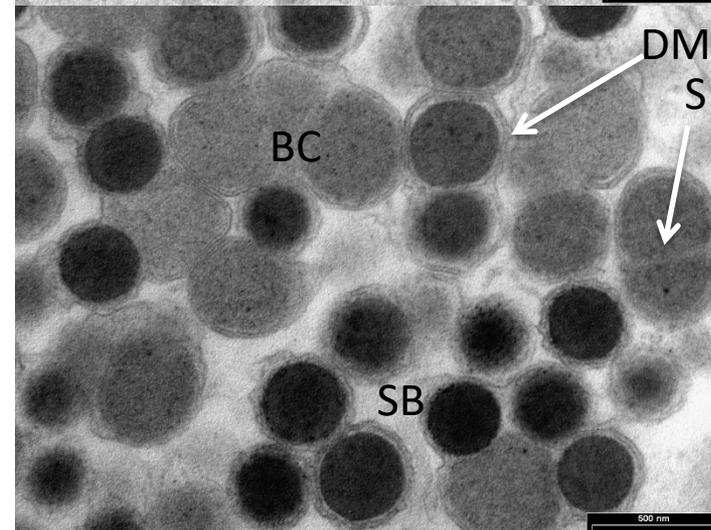
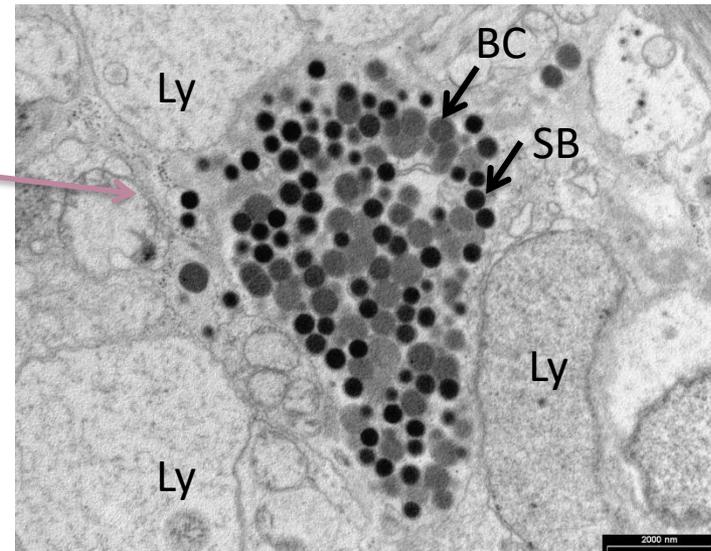


*Bacteria clumps in syphons (pinks pots) by FISH molecular probes EUB- 338 (I, II, and III)*



*Hg(0) volatilization reported as relative enzymatic activity per g syphon tissue*

*(Baldi et al., 2013 Env. Res.)*



*TEM micrographs of bacteria inside syphon clams at different magnifications*

## Raccolta delle vongole (popolazioni naturali) in 6 siti prescelti durante 2 campagne (invernale ed estiva).

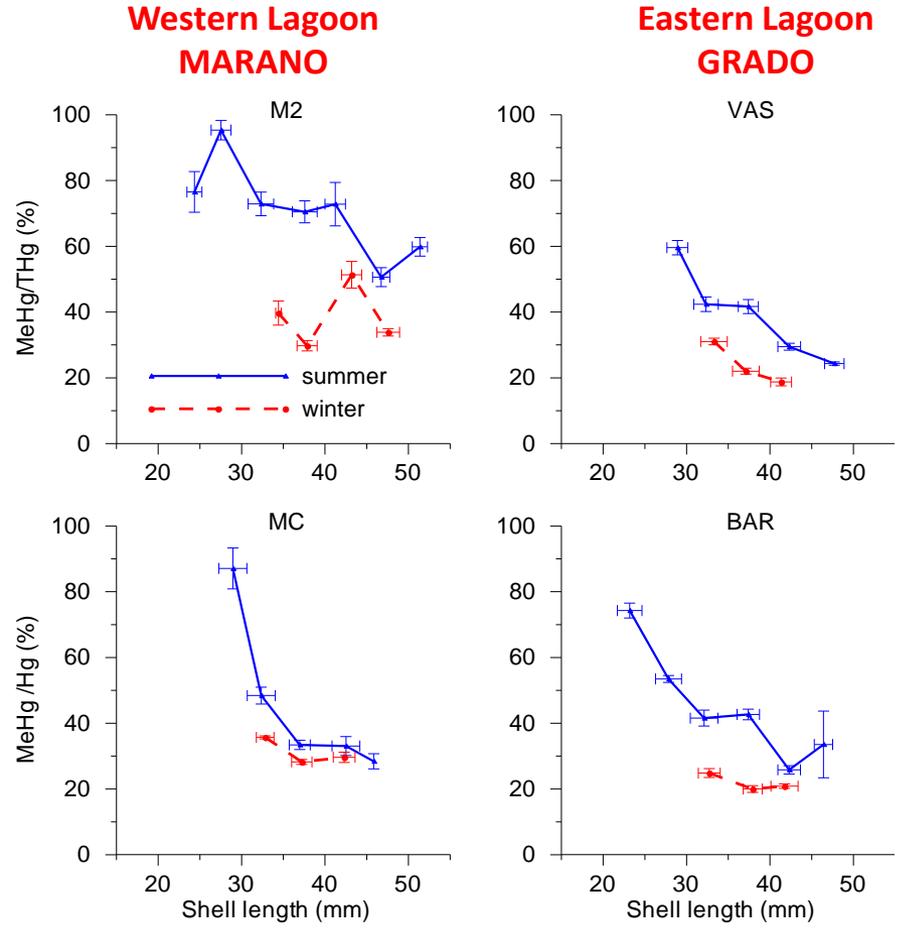
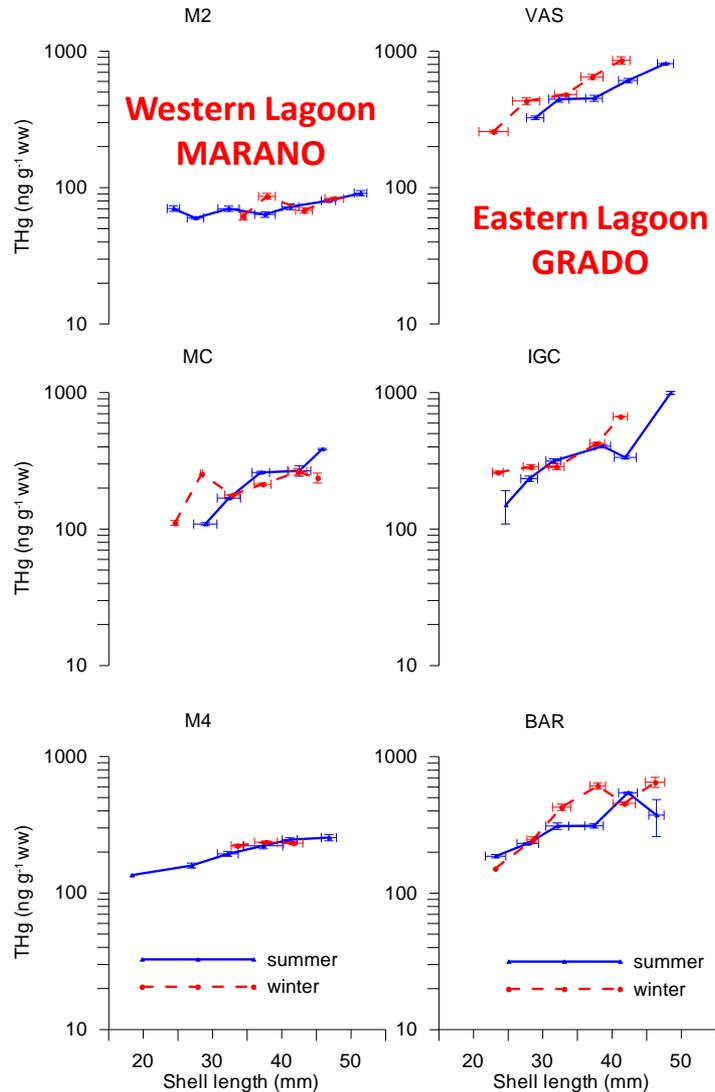
### Campionamenti

Luglio '08

Marzo '09



Il contenuto di Hg incrementa con la taglia del bivalve, superando i 500 ng g<sup>-1</sup> (p.f.) per classi di taglia > 35 mm nel settore orientale della Laguna.



MeHg in clams  
mean 28-187 ng g<sup>-1</sup>  
max 35-194 ng g<sup>-1</sup>

## Any «risk» if clams are consumed? Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI)

Hg: 5  $\mu\text{g kg}^{-1}$  body weight/week

MeHg: 1.6  $\mu\text{g kg}^{-1}$  body weight/week

Per superare il PTWI, un adulto di 70 kg deve consumare giornalmente 51 grammi di peso di vongole naturali nella classe 45-50 mm o 60 grammi della dimensione 40-45 mm.

Tale consumo di vongole si tradurrebbe in un'ingestione settimanale di circa 400 g di vongole corrispondenti a circa 1.2-1.4 kg di prodotto fresco (la parte commestibile è il 30% del peso totale).

Considerando che 0.25 kg di vongole sono normalmente usati per preparare un pasto, per superare il PTWI, dovrebbero essere consumati 5-6 pasti in una settimana il che è altamente improbabile anche tra i pescatori.

$$RQ = \frac{EDI}{TDI}$$

where: EDI is THg (or MeHg) concentration x daily consumption  
TDI is estimated by the PTWI for a 70 kg adult.

**Table 3**  
Estimated daily intake (DI) of mercury and risk quotients (RQ) for the different size classes of Manila clams.

Site	Type	THg <sub>clams</sub> (ng g <sup>-1</sup> ww)	MeHg <sub>clams</sub> (ng g <sup>-1</sup> ww)	THg DI (µg day <sup>-1</sup> )	MeHg DI (µg day <sup>-1</sup> )	RQ <sub>THg</sub>	RQ <sub>MeHg</sub>
Class size	30–35 mm						
M2	Wild	65	37	2.4	1	0.05	0.09
M4	Wild	213	–	7.9	–	0.16	–
MC	Wild	217	74	8.0	3	0.16	0.17
IGC	Wild	298	–	11.0	–	0.22	–
VAS	Wild	462	166	17.1	6	0.34	0.38
BAR	Wild	275	127	10.2	5	0.20	0.29
MA	Reared	105	67	3.9	2	0.08	0.15
MB	Reared	57	26	2.1	1	0.04	0.06
Class size	35–40 mm						
M2	Wild	74	35	2.7	1	0.05	0.08
M4	Wild	225	–	8.3	–	0.17	–
MC	Wild	238	73	8.8	3	0.18	0.17
IGC	Wild	411	–	15.2	–	0.30	–
VAS	Wild	623	158	23.0	6	0.46	0.37
BAR	Wild	365	118	13.5	4	0.27	0.27
MB	Reared	54	27	2.0	1	0.04	0.06
Class size	40–45 mm						
M2	Wild	70	43	2.6	2	0.05	0.10
M4	Wild	283	–	10.5	–	0.21	–
MC	Wild	321	92	11.9	3	0.24	0.21
IGC	Wild	497	–	18.4	–	0.37	–
VAS	Wild	825	175	30.5	6	0.61	0.41
BAR	Wild	572	129	21.2	5	0.42	0.30
Class size	45–50 mm						
M2	Wild	81	34	3.0	1	0.06	0.08
M4	Wild	252	–	9.3	–	0.19	–
MC	Wild	235	–	8.7	–	0.17	–
IGC	Wild	985	–	36.5	–	0.73	–
VAS	Wild	–	–	–	–	–	–
BAR	Wild	410	108	15.2	4	0.30	0.25
Class size	50–55 mm						
M2	Wild	90	54	3.3	2	0.07	0.12

The intake is expressed as the amount of THg or MeHg in µg per person per day assuming a clam consumption of 37.0 g ww person<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>. The mean total mercury (THg) and methylmercury (MeHg) content in clams are reported in the first two columns.

*(Giani et al., 2012 Est. Coastal. Shelf Sci.)*

## Considerazioni finali

- La distribuzione areale e la quantità di Hg nei sedimenti sono tali che non è pensabile percorrere una strategia di bonifica classica su ampia scala ma piuttosto è da considerare un orientamento verso una gestione mirata alla mitigazione di potenziali rischi.
- Eventuale decorticamento dei fondali è possibile ma in aree limitate; rimangono i problemi legati alla gestione del materiale (casce di colmata, impianto trattamento fanghi sono soluzioni costose!).
- In generale, andrebbe verificata la mobilità del Hg dal sedimento per un eventuale “recupero” dei materiali in ambito lagunare (ne beneficerebbe anche il bilancio sedimentario della laguna!).
- Controllo dei flussi di marea entranti nelle Valli da pesca in condizioni di rilevante “torbidità” dell’acqua (es. piene fluviali, mareggiate).
- Evitare situazioni di ipossia/anossia anche per brevi periodi: la metilazione è particolarmente favorita in ambiente lagunare.
- Valutare l’importanza del Selenio nella dieta come mitigante del rischio di assunzione del Hg per il consumo di pesce.