

“Does salt water intrusion constitute a mercury contamination risk for coastal fresh water aquifers?”

da G. Protano, F. Riccobono, G. Sabatini (1998), *Environmental Pollution* 110 (2000) 451-458

INTRODUZIONE e SCOPO DEL LAVORO

- L'intenso sfruttamento delle acque di falde negli acquiferi costieri porta all'intrusione di acqua marina nel sottosuolo della pianura.
- La salinizzazione dei pozzi è quindi un fenomeno frequente.
- Nella fascia costiera meridionale della Toscana, le concentrazioni di Hg disciolto nelle acque di falda sono superiori al limite della normativa nazionale per le acque potabili ($1 \mu\text{g/L}$).
- Esiste una relazione fra l'intrusione marina, e l'aumento del Cl, con la «contaminazione» in Hg?
- La contaminazione deriva da una sorgente antropogenica puntuale?

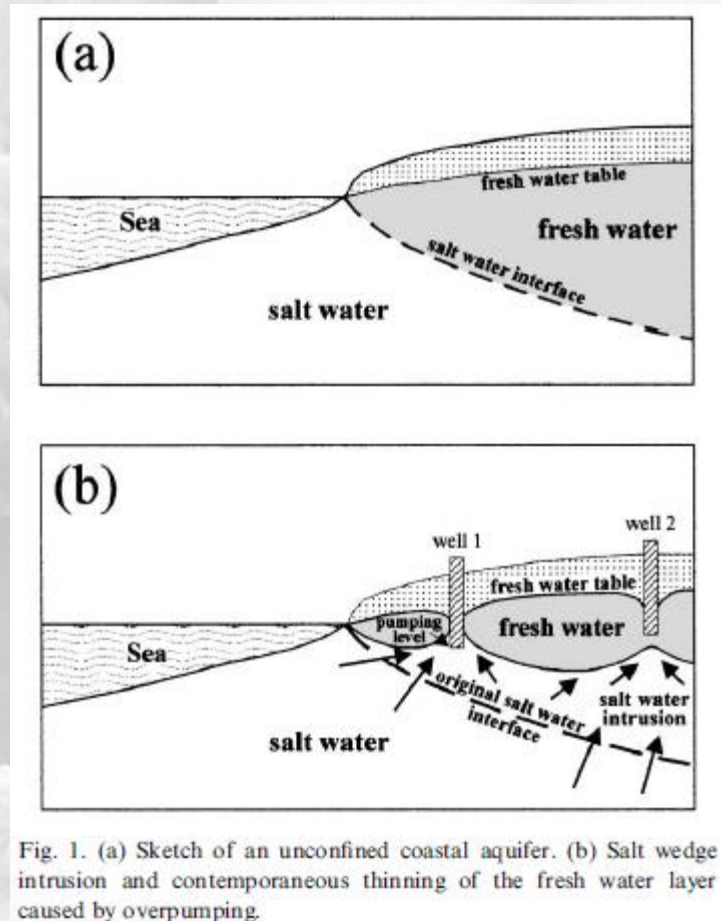
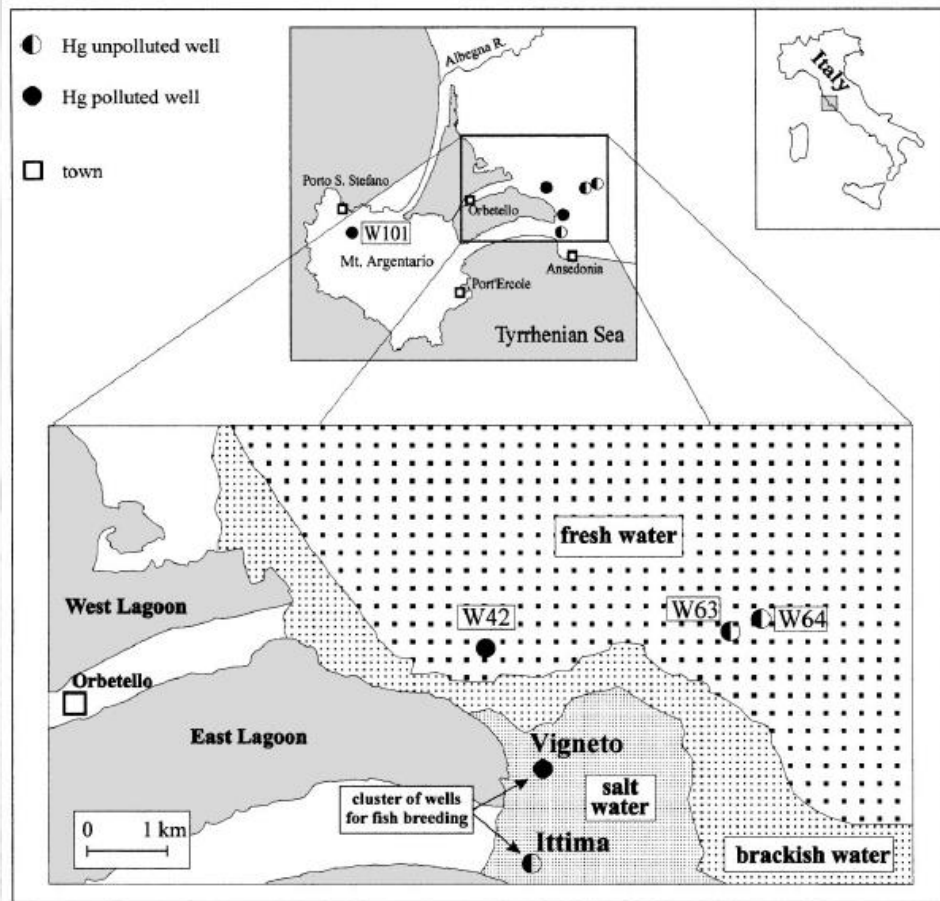


Fig. 1. (a) Sketch of an unconfined coastal aquifer. (b) Salt wedge intrusion and contemporaneous thinning of the fresh water layer caused by overpumping.

L'intrusione del «cuneo salino» è dedotta dalle indagini geofisiche eseguite nel 1991

Localizzazione dei pozzi di campionamento.



L'intrusione del «cuneo salino» è dedotta dalle indagini geofisiche eseguite nel 1991

Inquadramento e campionamento

- **L'acquifero:** è soggetto ad apporti di acque saline; da 2.8 a 10.8 g/L di Cl misurato nei pozzi a nord di Ansedonia.
- **Prelievi:** 4 campagne, 51 campioni (primavera-estate 1998)
 - campagna 1: 17 pozzi ad uso potabile e della vallicoltura
 - campagna 2 (1 mese più tardi): stesse stazioni
 - campagna 3: 10 campioni d'acqua marina lungo 40 km di costa fra Ansedonia ed il F.Albegna (sorgente di contaminazione?); campioni dai pozzi uso potabile.
 - campagna 4: dai pozzi uso potabile, prelievo per la determinazione dei gas disciolti (Ar, He, N₂).

Metodologie di analisi

- **2 aliquote di campione: tal quale (Hg totale) e filtrato a 0.2 μm (Hg disciolto)**
- Hg determinato per via spettrofotometrica (Perkin Elmer 5000 AAS) con il metodo dei “vapori freddi” dopo preconcentrazione su trappola d’oro.
- Cloro determinato per via spettrofotometrica (Hach DR-4000 UV-VIS)
- L’elio (He) quantificato con uno spettrometro di massa (Varian Inst. Mass 4 spectrometer) così come Ar e N₂ (quadripolar Sensor-lab SX 200 VG mass spectrometer).

Table 1
Mercury and chloride contents in the wells of the study area

Limite Hg in H₂O potabile: 1 µg/L

Well	No. samples	Time span ^b	Hg range (µ/l Hg)	Chlorine range (mg/l Cl)
W42 — Pitorsino 1 ^a	39	Mar. 98–Jan. 99	2.4–5.0	370–486
W63 — Pitorsino 3 ^a	4	Apr. 98	<0.5–0.5	427–476
W64 — Giardino 2 ^a	22	May 98–Jan. 99	<0.5–0.5	339–492
W101 — Cannatelli ^a	6	Feb. 98–Apr. 98	3.2–39.7 ←	198–691
Vigneto wells ^a	9	Mar. 98	0.5–3.2	10 300–15 700

Well	Apr. 98		May 98		Jul. 98	
	µg/l Hg	mg/l Cl	µg/l Hg	mg/l Cl	µg/l Hg	mg/l Cl
W42 — Pitorsino 1	2.82	412	3.14	415	3.00	390
W63 — Pitorsino 3	0.12	468	0.14	461	0.12	457
W64 — Giardino 2	0.09	345	0.11	475	0.11	390
W101 — Cannatelli	3.04	187	3.12	195	3.10	190

Vigneto wells

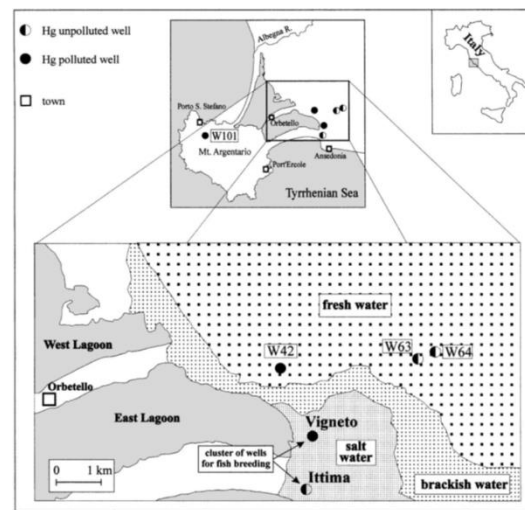
W68	1.60	6790	2.43
W69	1.12	8190	1.20
W70	1.08	4220	1.06
W71	1.53	5110	1.94
W72	0.84	2510	1.02
W73	0.93	3270	0.94
W74	1.79	6400	1.68
W75	0.71	3120	0.88
W76	0.58	3800	0.65

Ittima wells

W77	0.20	10 840	0.22
W78	0.17	9730	0.16
W79	0.13	8720	0.14
W80	0.16	7760	0.15

^a Data collected by ARPAT (Environmental Protection Agency of Tuscany).

^b The quality control measurements have revealed small fluctuations of the Hg values, with an apparent slight decrease in time. However, this trend could be influenced by the fact that, after the discovery of the Hg pollution, the wells were subjected first to a marked reduction of pumping and later its complete cessation. The very high value (39.7 µg/l) measured in the water of the W101 well refers to a single measurement (the very first one, which signalled the Hg pollution and prompted the blanket controls) made after a period of inactivity of the well.



Dati ARPAT

- 1) La filtrazione ha eliminato gran parte del contaminante
- 2) Esperimenti di “strippaggio” del Hg con aria (campione non acidificato e non filtrato) hanno verificato che gran parte del campione è presente in forma gassosa (Hg^0).



Hg^0 poco solubile tende ad aderire alle particelle in sospensione



Esclusa possibile fonte locale di contaminazione di Hg metallico su un territorio così vasto.

Ipotesi 1: Possibile fenomeno della degassazione legato alla circolazione idrotermale (ricca in Hg^0) nell'area in cui sono presenti mineralizzazioni a Hg (M. Amiata) ?



I rapporti molari di Ar, He e N₂ danno indicazioni sulla loro origine.

Dal confronto tra campioni di pozzo (contaminati e incontaminati) ed il gas disciolto in acqua (in condizioni standard, 20°C e P=1 bar), le composizioni sono simili



origine meteorica e non profonda dei gas!



Ipotesi 2: il Hg è “lisciviato” dalla roccia costituente l’acquifero?

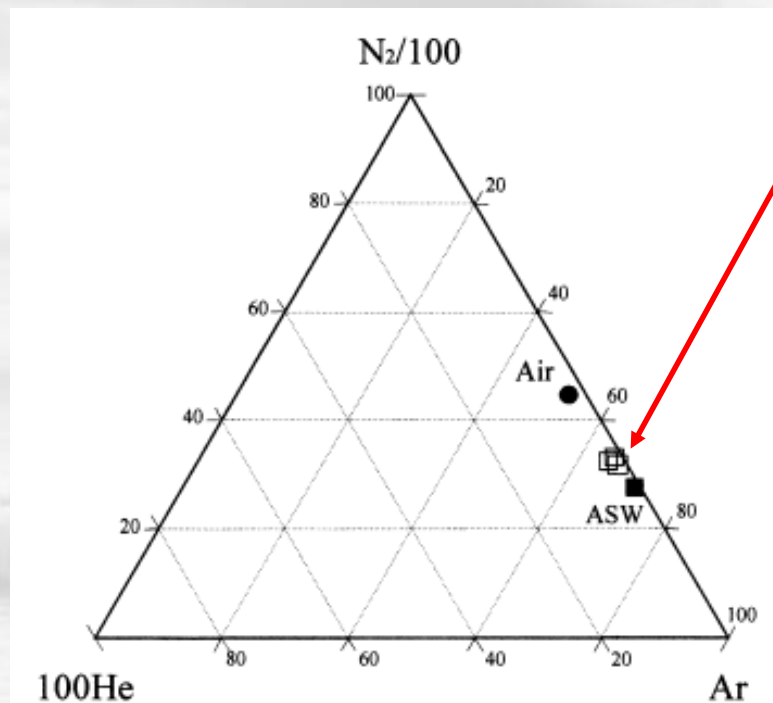


Fig. 3. Plot of the water-dissolved N₂, Ar and He contents in the wells of the Orbetello-Mt. Argentario area. Empty squares are the ground-water samples from the Pitorsino 1 (W42), Giardino 2 (W64) and Cannatelli (W101) wells. The solid square is the air standard water (ASW) composition (gases in water equilibrated with atmospheric air at 20°C). The solid circle represents the atmospheric air mixing for the considered gases.

Risultati - 4

L'acquifero è costituito da un Calcarea cavernoso*, non compatibile come sorgente di Hg (valori di concentrazioni inferiori alla media crostale).

Metallo lisciviato da mineralizzazioni a Hg (cinabro)?

L'HgS è particolarmente stabile anche in condizioni poco ossigenate!

Inoltre, se fosse questa la causa, dovremmo avere simili evidenze per tutta l'area.

Ma la contaminazione da Hg è contaminazione da Hg⁰.....



* unità carbonatico dolomitica con caratteristica "struttura a cellette" o vacuolare (tipo breccia), diffusa in affioramento in Toscana occidentale ed in Umbria. E' analogo delle "carniole" presenti nell'area alpina.

Risultati - 5

Ipotesi 3: possibile effetto dell'intrusione marina nella rimobilizzazione del Hg?

L'attività mineraria estrattiva del cinabro ha influenzato profondamente la mobilizzazione del metallo (residui di lavorazione) e l'arricchimento dello stesso in sedimenti ed acque superficiali*.

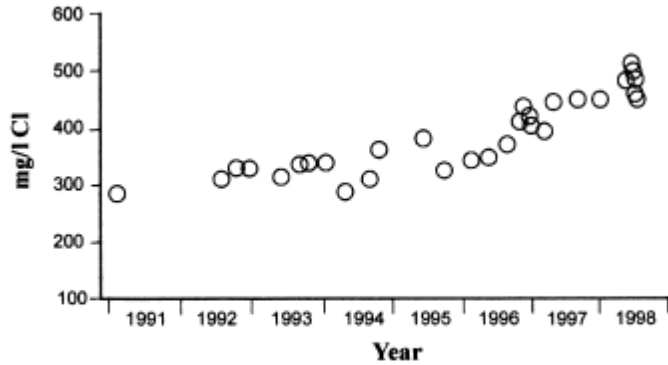


Fig. 4. Temporal trend of chlorine values in the W42 well (data from ARPAT).

L'incremento nel tempo della componente salina nei pozzi accompagna in molti casi la contaminazione di Hg nelle acque degli stessi...ma non c'è evidente linearità!

L'intrusione marina da sola non può spiegare gli elevati valori riscontrati in alcuni pozzi!

* concentrazioni di Hg in acque marine costiere incontaminate 0.2-0.3 µg/L.
Background di Hg nelle rocce della Toscana meridionale: 0.218 ppm
Concentrazione media crostale di Hg: 0.081 ppm

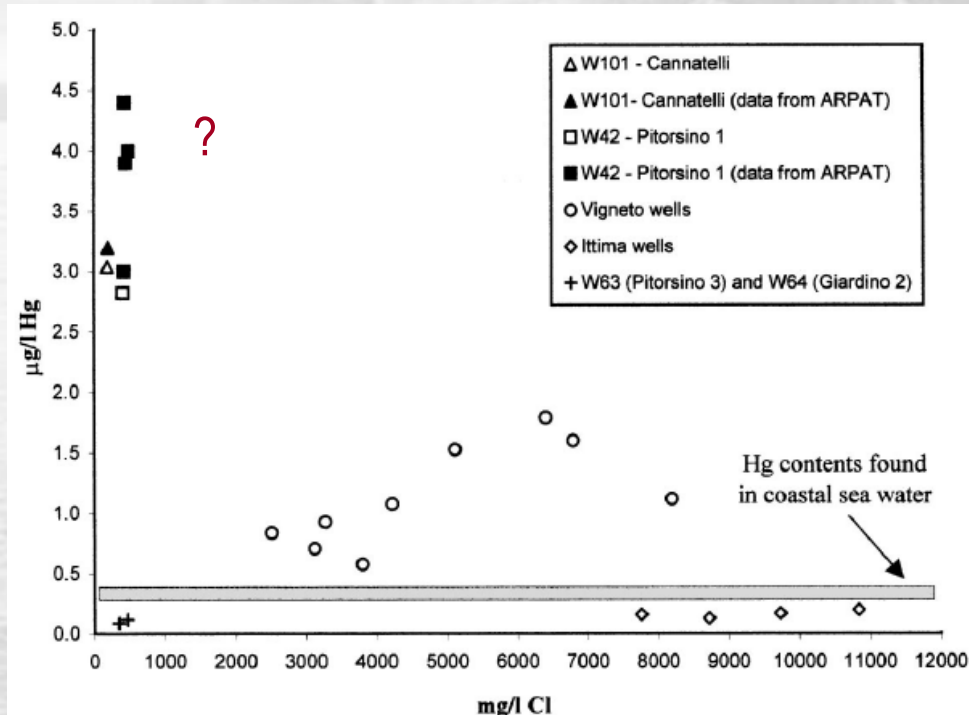


Fig. 5. Chlorine versus mercury contents in the wells of the study area (samples collected in April 1998).

Risultati - 6

Il Hg in acque marine è spesso presente come cloro-complesso (HgCl_4^{2-})

Termodicamente parlando, piccole variazioni nel potenziale redox possono influenzare la speciazione del Hg nelle acque.

Per valori bassi di pE^* dell'acqua marina, il Hg elementare (Hg^0) è particolarmente stabile.



Condizioni ambientali povere in ossigeno sono ritrovabili nelle porzioni più profonde dell'acquifero



Semplice meccanismo di produzione di Hg^0

* definizione di $pE = Eh \text{ (mV)} \times F/2.303RT$

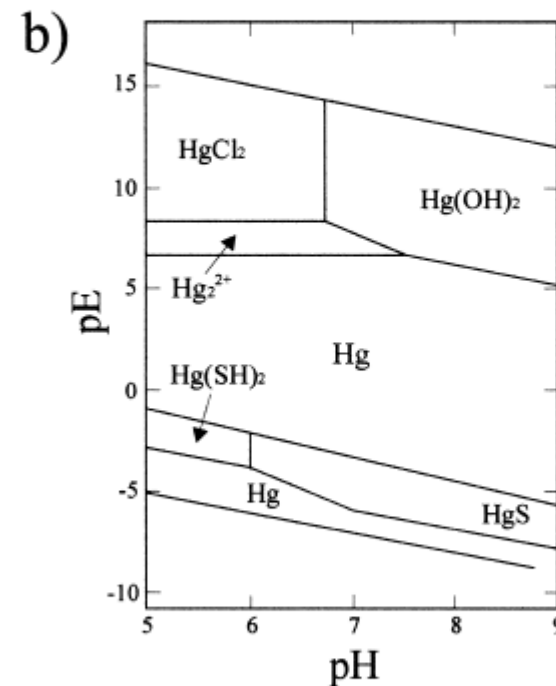
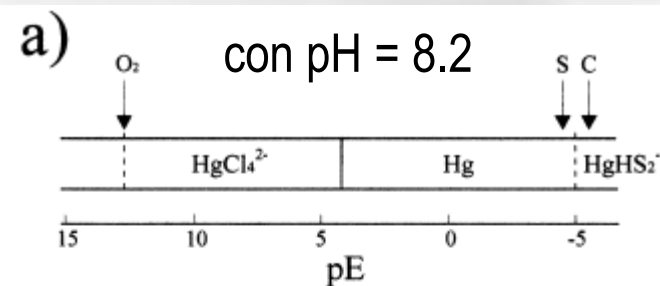


Fig. 6. Distribution of Hg species in aqueous solution at different pE values. (a) Predominance diagram of Hg species in sea water at pH 8.2. The arrow marked O_2 indicates the pE of oxygenated water. The anoxic system is shown by the arrows marked S and C, corresponding to a 10% reduction of sulfate (S) and bicarbonate (C) (modified after Turner, 1987). (b) Predominance diagram of Hg species at various values of pH and pE (modified after Allard, 1995; see also Pourbaix, 1966, and Dyrssen and Wedborg, 1991).

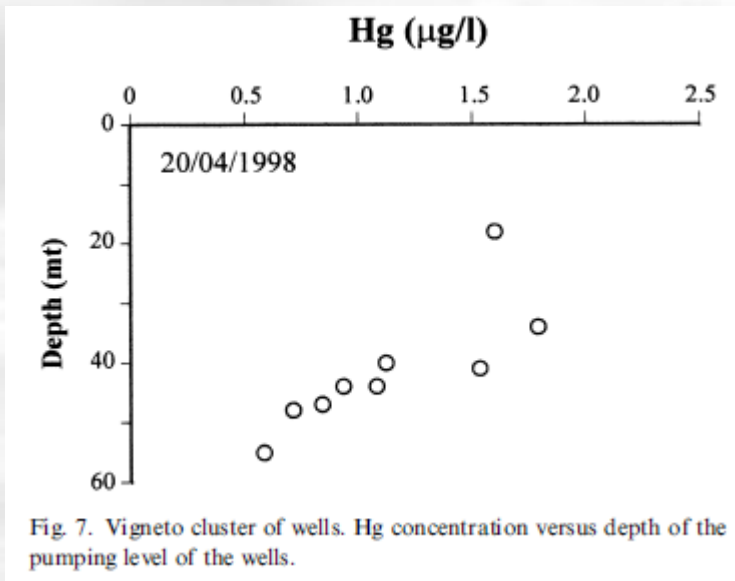


Fig. 7. Vigneto cluster of wells. Hg concentration versus depth of the pumping level of the wells.

Risultati - 7

La risalita del Hg gassoso nei pozzi è dovuta sia all'effetto di trasporto del particolato molto fine presente che a quello dovuto alle micro bolle formatesi per depressione durante il pompaggio dell'acqua.

Come spiegare l'evoluzione nel tempo delle concentrazioni di Hg?

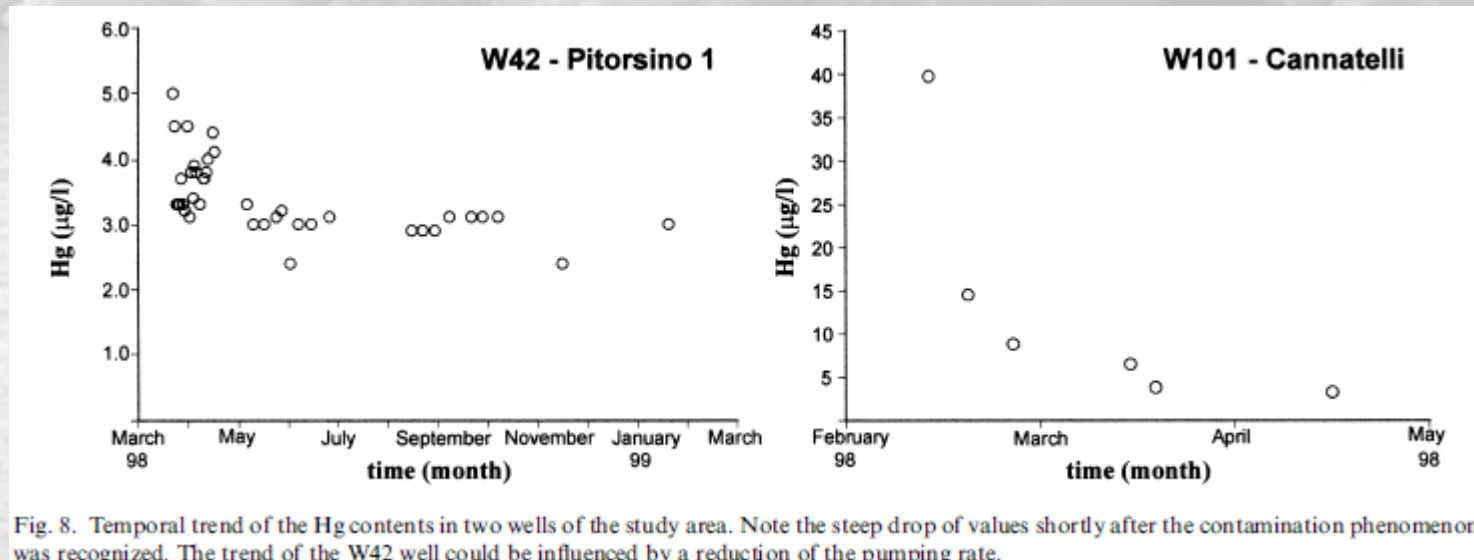


Fig. 8. Temporal trend of the Hg contents in two wells of the study area. Note the steep drop of values shortly after the contamination phenomenon was recognized. The trend of the W42 well could be influenced by a reduction of the pumping rate.

In conclusione...

1. Sono esclusi apporti di Hg associati a sorgenti antropiche locali.
2. In acquiferi costieri, l'aumento di Hg (principalmente Hg^0) nelle acque, per quanto contenuto, è indicativo di una rottura delle condizioni di equilibrio.
3. Incrementi di Hg^0 potrebbero precedere incrementi relativi ad altre specie chimiche, in conseguenza dell'intrusione del cuneo salino.
4. Dovrebbero essere ulteriormente indagate le reali cause del decremento di Hg nei pozzi.