Nord Adriatico: duplice fonte di contaminazione da Hg

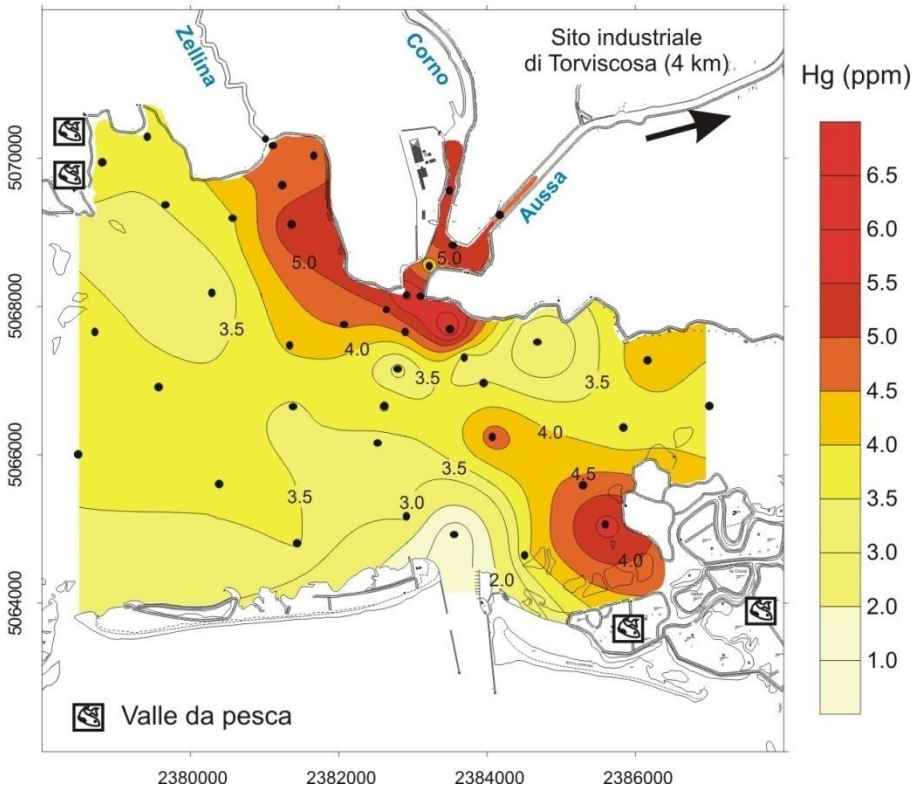
1) storica:

Miniera di Idria
↓
F. Isonzo
(500 anni)

2) recente:

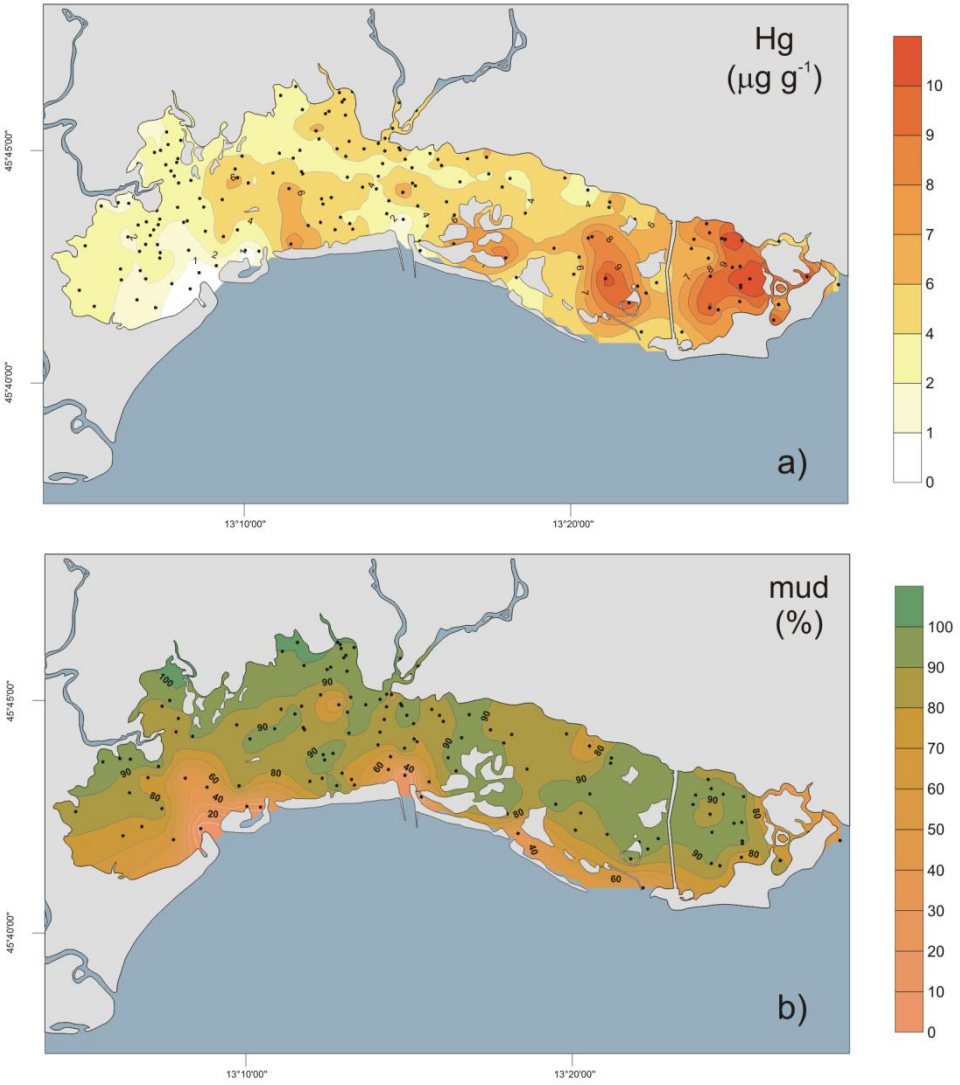
Torviscosa
impianto di
soda-cloro (CAP)
↓
F. Aussa
(anni ’30-’80)

Hg totale nei sedimenti superficiali della Laguna di Marano & Grado



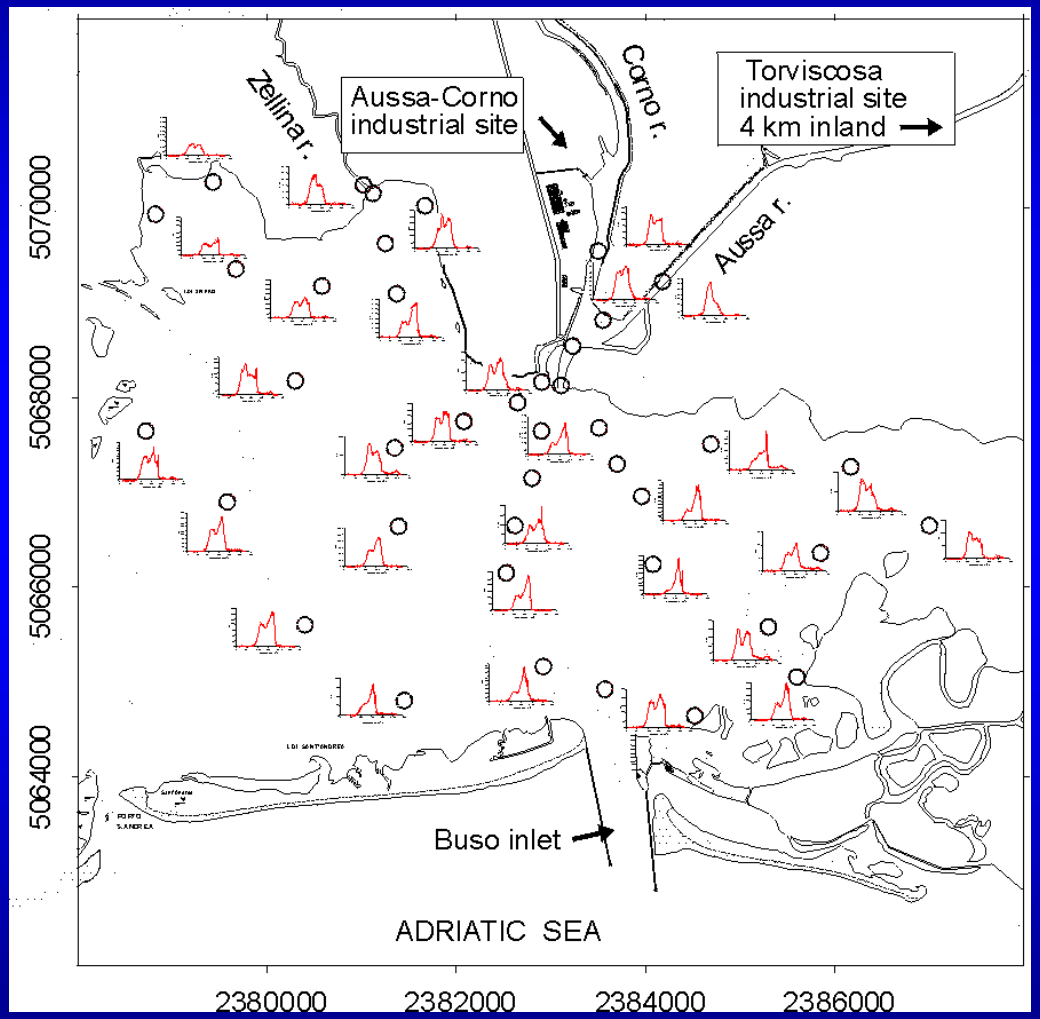
Hg nei sedimenti del Bacino di Buso
0.13-6.58 µg g^{-1}

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

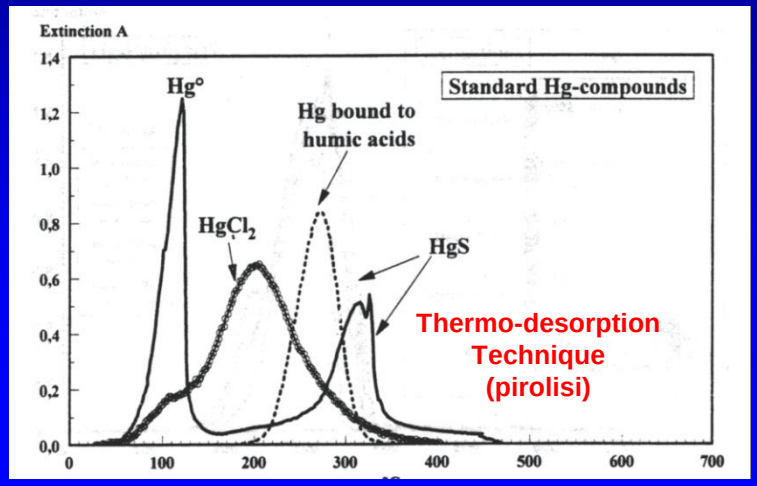


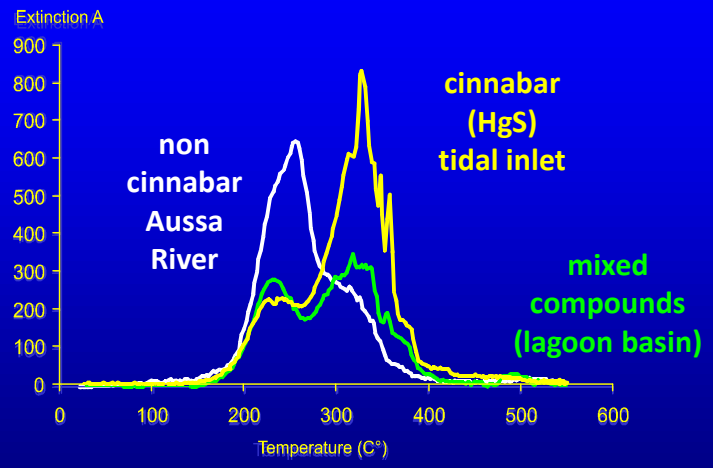
(Acquavita et al., 2012 Est. Coast. Shelf Sci.)

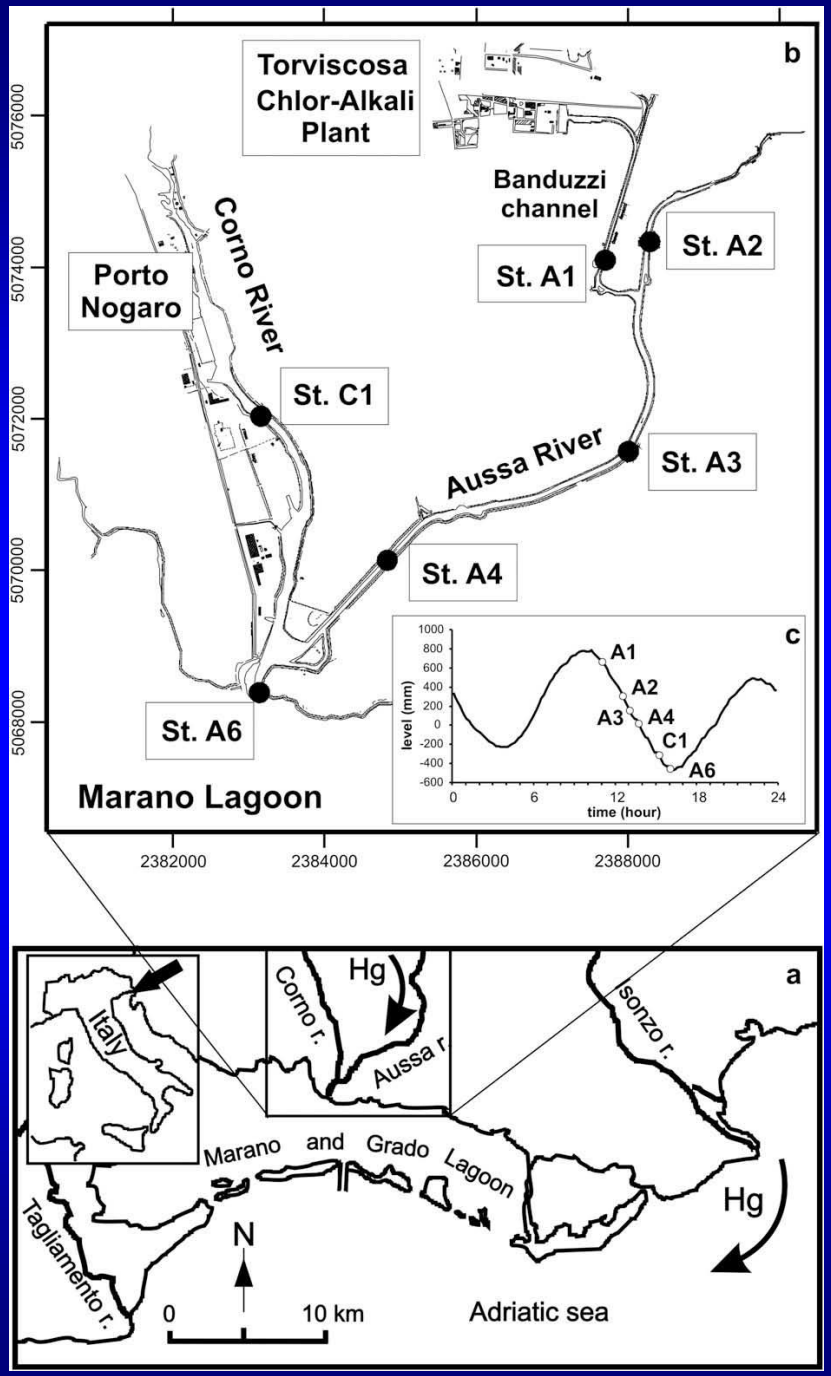
E’ possibile discriminare le due fonti di contaminazione nei sedimenti lagunari sulla base dei principali composti mercuriferi?



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

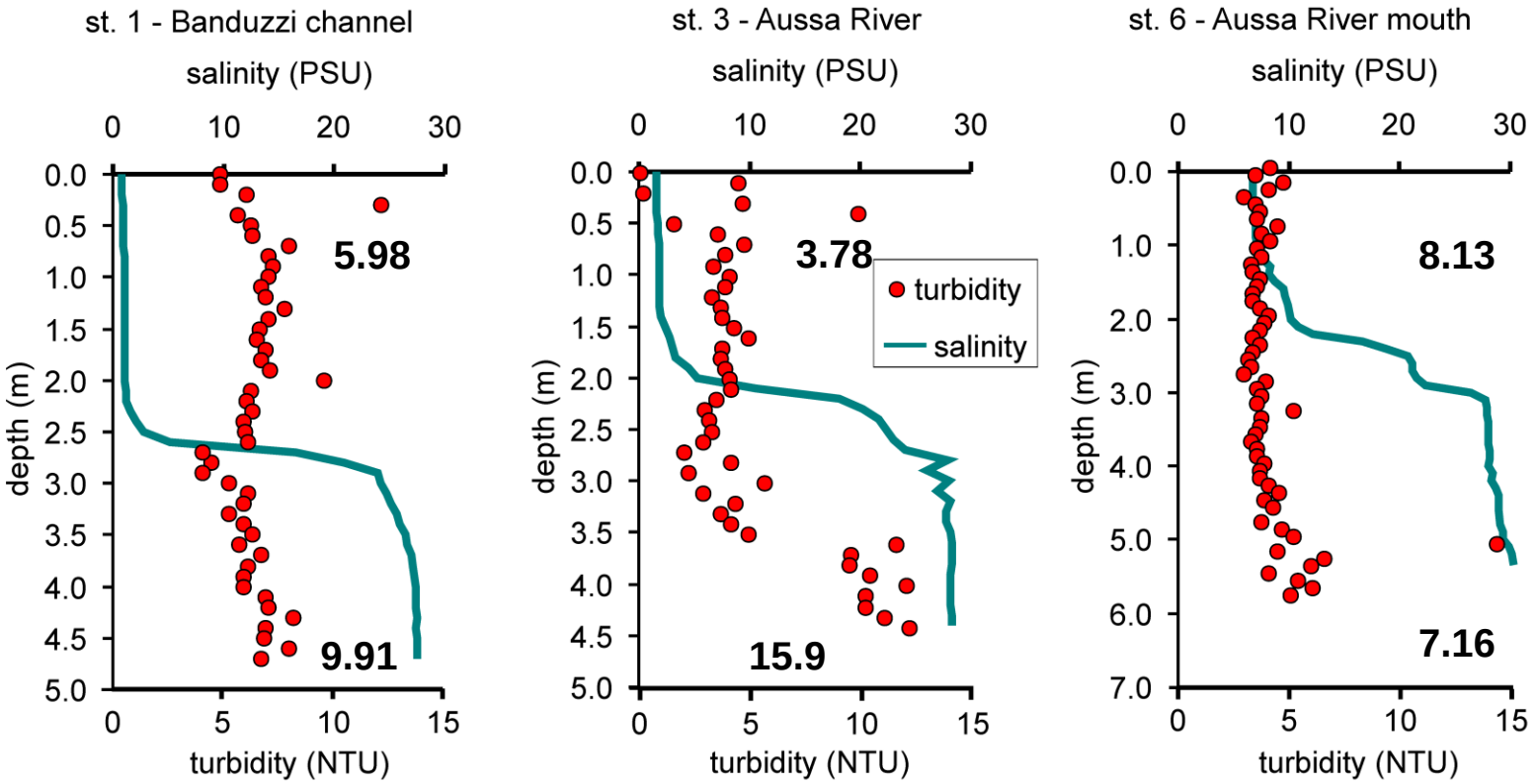





b
Torviscosa
Chlor-Alkali
Plant
Banduzzi
channel
St. A2
St. A1
Porto
Nogaro
Corno River
St. C1
Aussa River
St. A3
St. A4
St. A6
Marano Lagoon
5076000
5074000
5072000
5070000
5068000
2382000
2384000
2386000
2388000
c
level (mm)
time (hour)
A1
A2
A3
A4
C1
A6
a
Italy
Hg
Corno r.
Aussa r
sonzo r.
Marano and Grado Lagoon
Tagliamento r.
N
0
10 km
Adriatic sea
Hg

Results

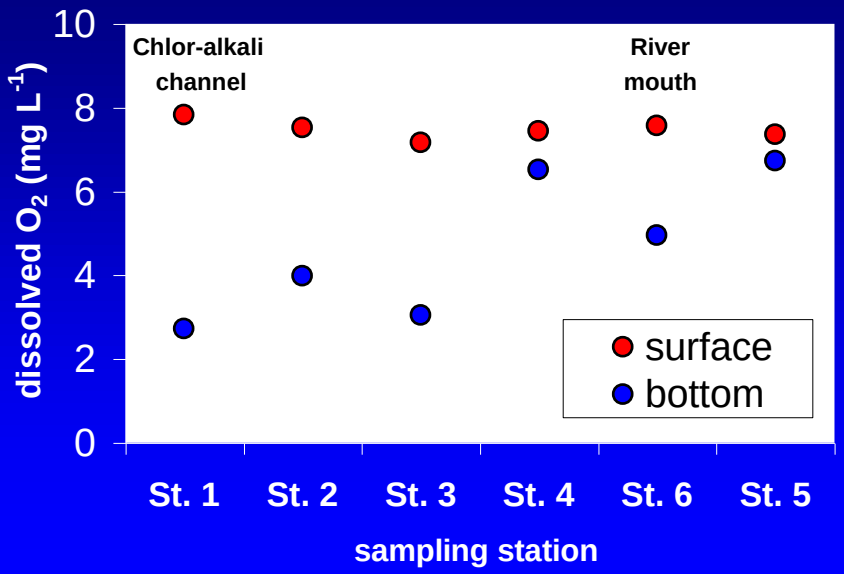
The interaction between fluvial and lagoon waters

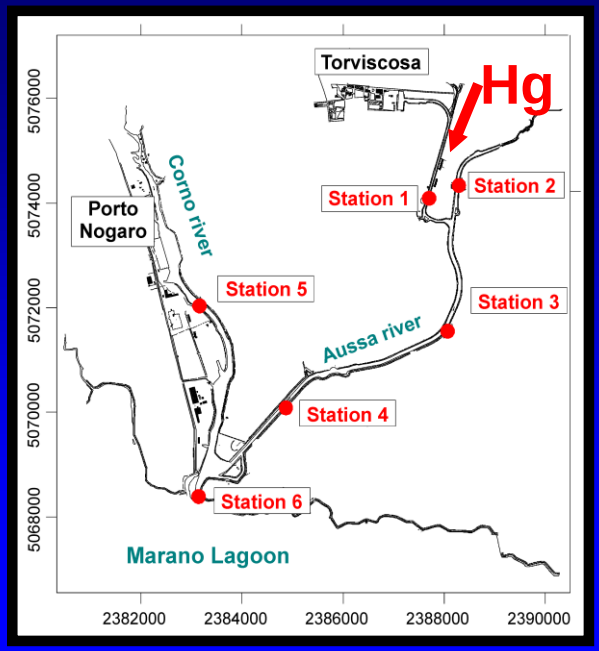


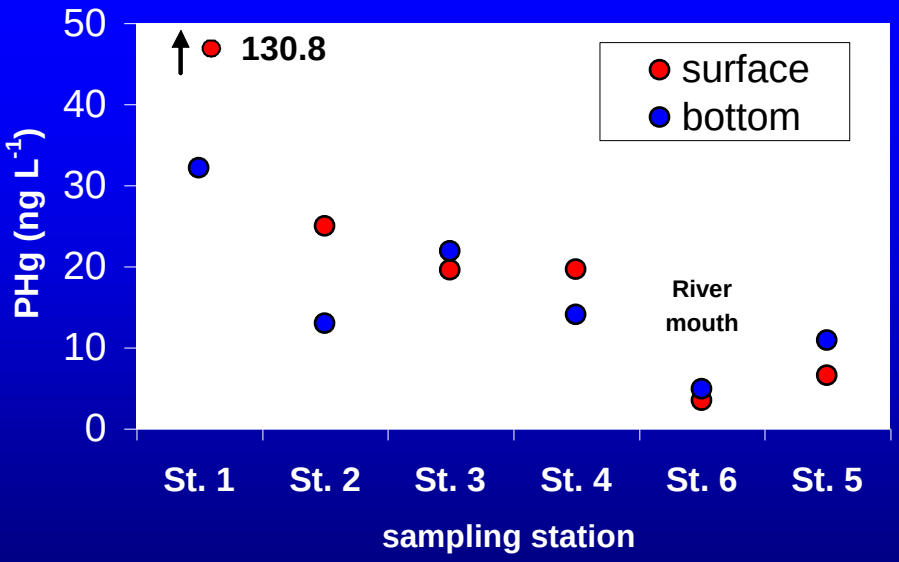
TSM values (surface and bottom waters) expressed in mg L^{-1} are also reported in the salinity-turbidity profiles.

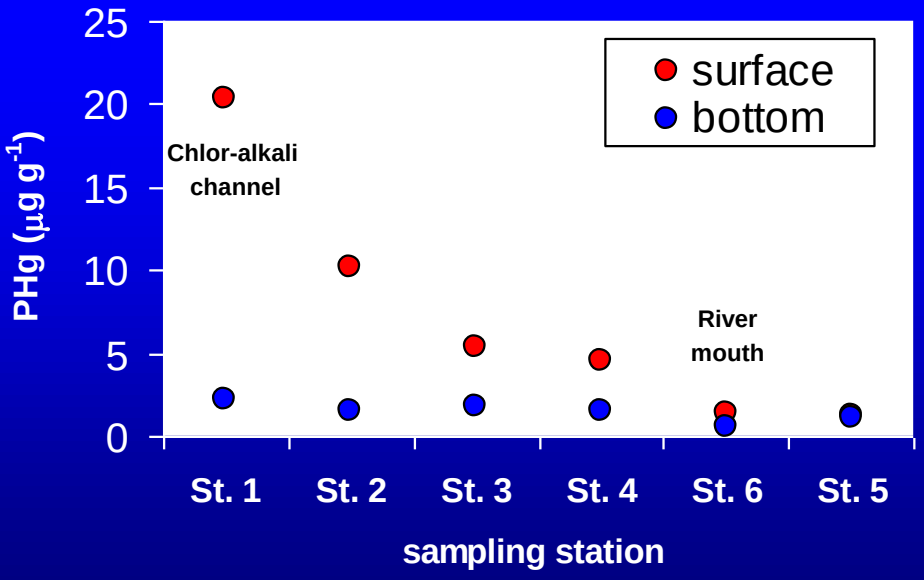
(Covelli et al., 2009 Est. Coastal Shelf Science)

Colonna d'acqua



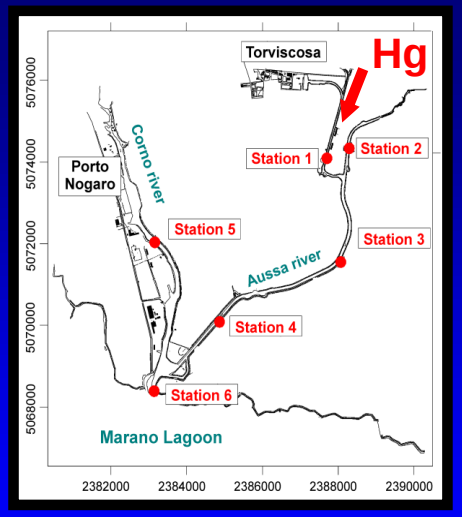


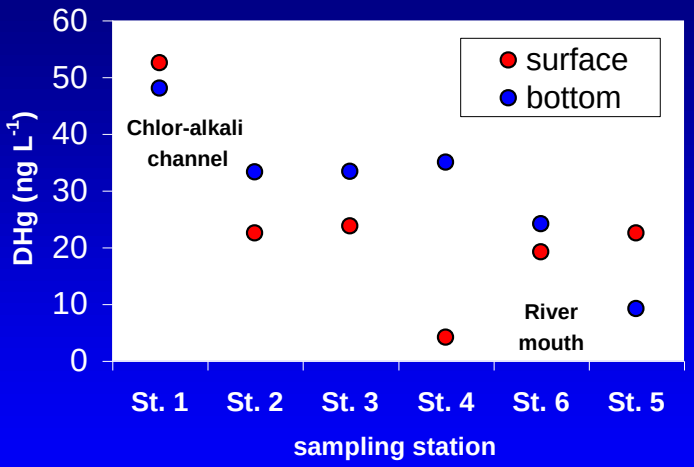


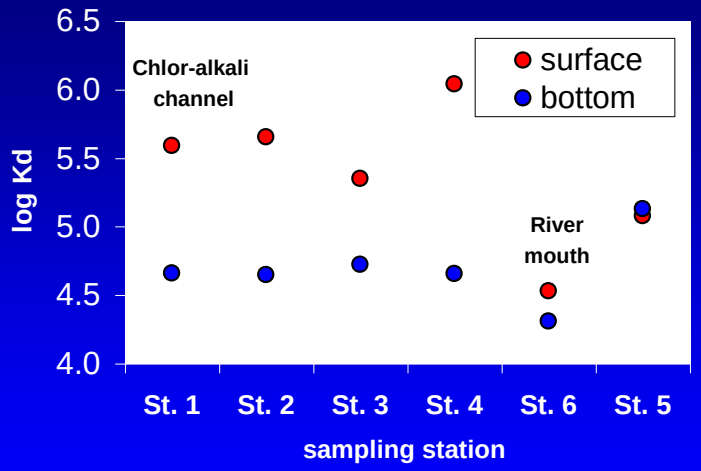


(Covelli et al., 2009 Est. Coastal Shelf Science)

Colonna d'acqua

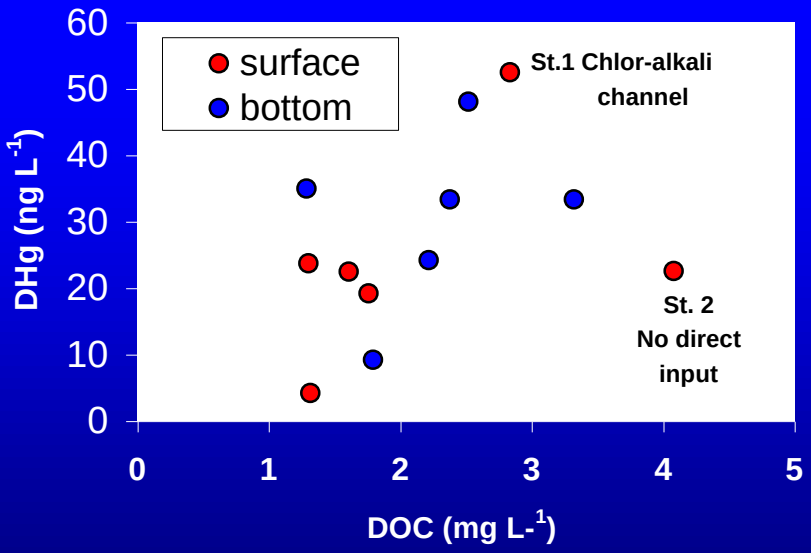






K_d = [Part]/[Disc]
= mg kg^{-1} / mg L^{-1}
= L kg^{-1}

Coefficiente di partizionamento



Il Hg in forma disciolta com'è presente?

$Hg(OH)_2$ K_s 10^{10}-10^{22}

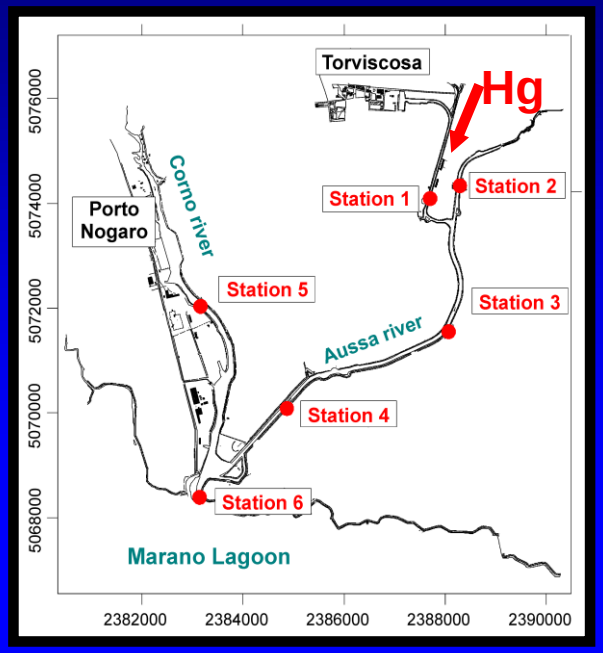
$HgCl_2$ K_s 10^{7}-10^{14}

Hg-DOC K_s 10^{20}-10^{28}

Ligandi organici prevalenti se DOC > 10 mg L^{-1}

(Covelli et al., 2009 Est. Coastal Shelf Science)

Selective Sequential Extraction (SSE) su sedimenti fluviali



Il metodo permette una differenziazione dei composti del Hg in 5 frazioni (*Bloom et al., 2003*).

F1 – water soluble (Hg-w)

↓ *milli-Q water*

F2 – "human stomach acid" soluble (Hg-h)

↓ *CH_3COOH*

F3 – organo-chelated (Hg-o)

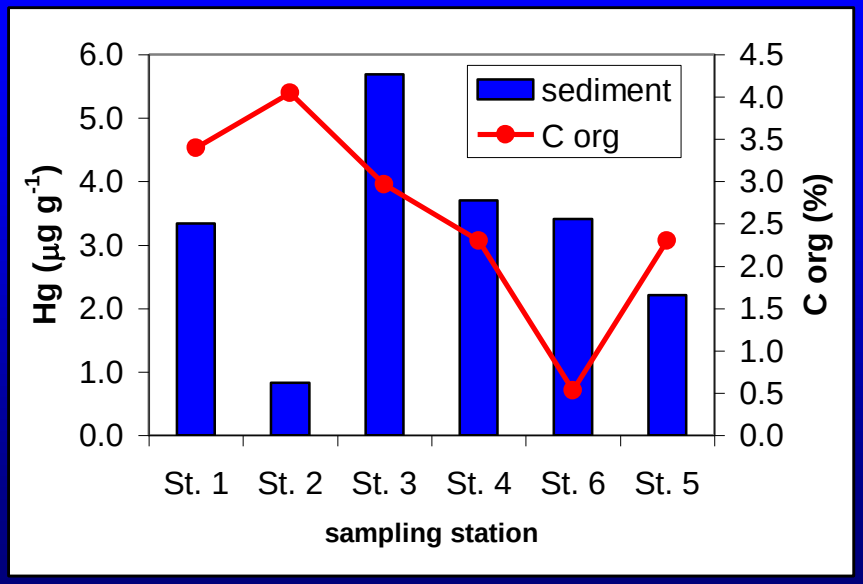
↓ *KOH*

F4 – elemental Hg (Hg-e)

↓ *HNO_3*

F5 – Hg sulphide (Hg-s)

aqua regia



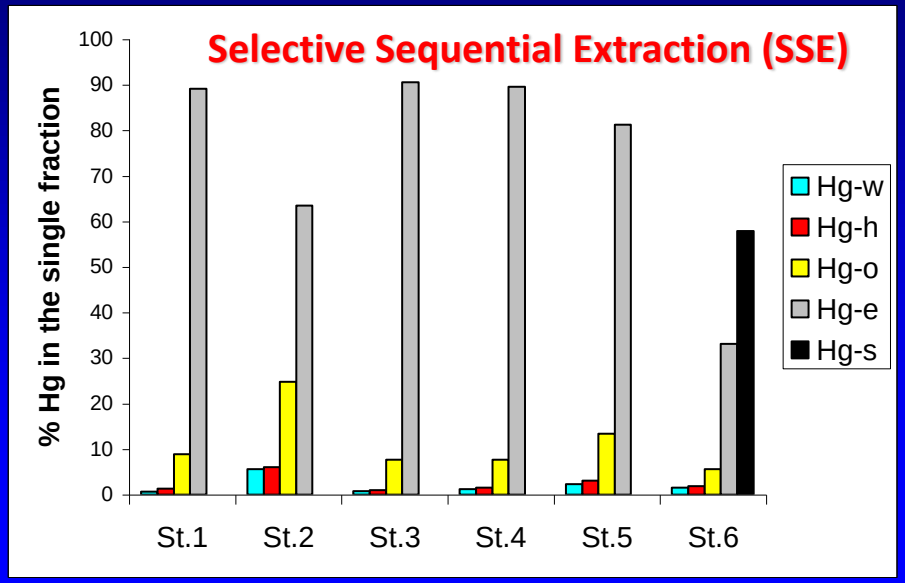
Total Hg was determined using $SnCl_2$ reduction and CVAFS in F1, F2 and F3 fractions, or CVAAS + FIAS in F4 and F5 fractions and in unfractionated sediment samples.

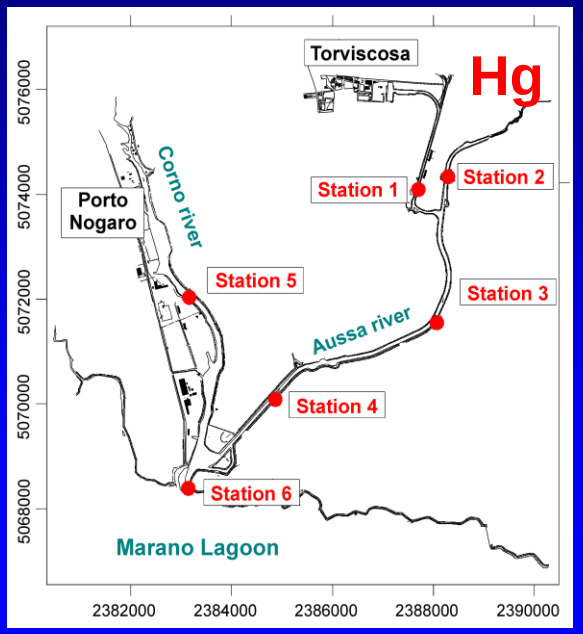
(Covelli et al., 2009 Est. Coast. Shelf Sci.)

Lo schema adottato per l'estrazione sequenziale è basato sulla procedura proposta da Bloom et al. (2003) e modificata da Shi et al. (2005)

Frazione	**Tipologia frazione**	**Specie estratte**	**Estraente**
F1	Solubile in acqua	$HgCl_2$, $HgSO_4$	acqua deionizzata
F2	Solubile in "acidi gastrici umani"	HgO	CH_3COOH+HCl
F3	Complessi organici	Hg legato ad acidi umici, Hg_2Cl_2	KOH
F4	Complessi forti	Hg^{2+}, Hg^0	HNO_3
F5	Cinabro	α-HgS, β-HgS, HgSe, HgAu	aqua regia
F6	Residui	Hg residuale	HNO_3+HCl+HF

La speciazione: i risultati

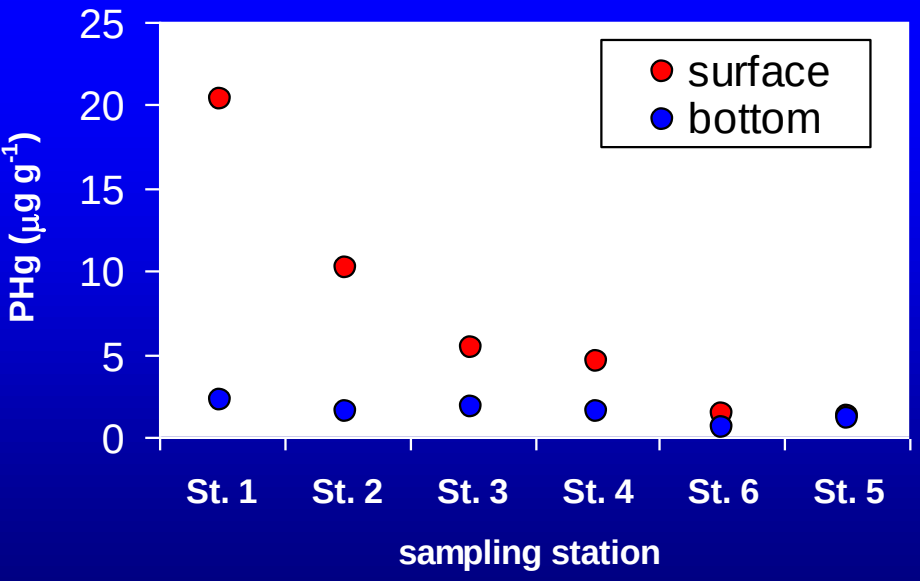




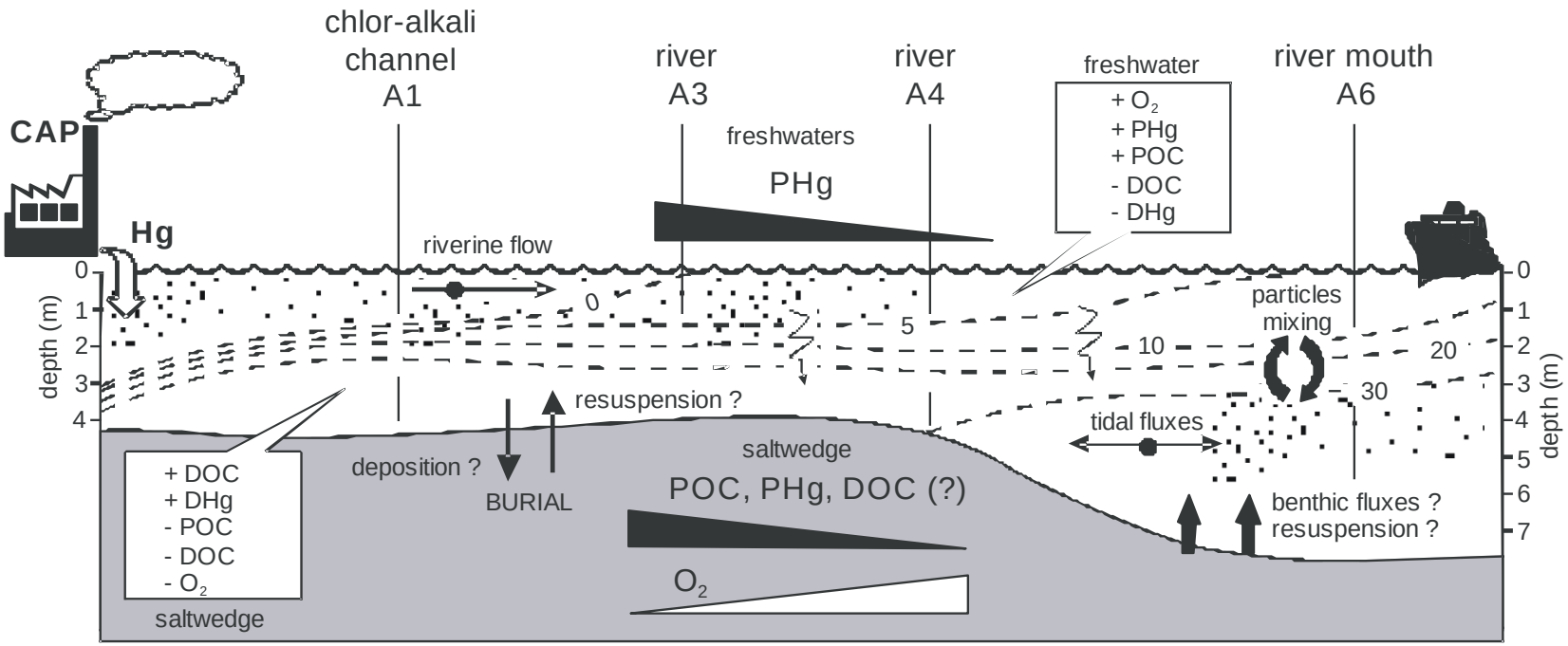
Nei sedimenti fluviali interessati dai reflui dell'impianto soda-cloro, la forma elementare del Hg (Hg-e) è quella più abbondante, eccetto alla foce (Stazione 6).

Mediamente (85 % circa), il Hg non è facilmente disponibile (Hg-e + Hg-s). La frazione disponibile (Hg-w + Hg-h) e quella potenzialmente metilabile (Hg-o) ammontano al 4 % e 11%, rispettivamente.

Il particellato in sospensione fluviale trasporta ancora Hg in laguna!



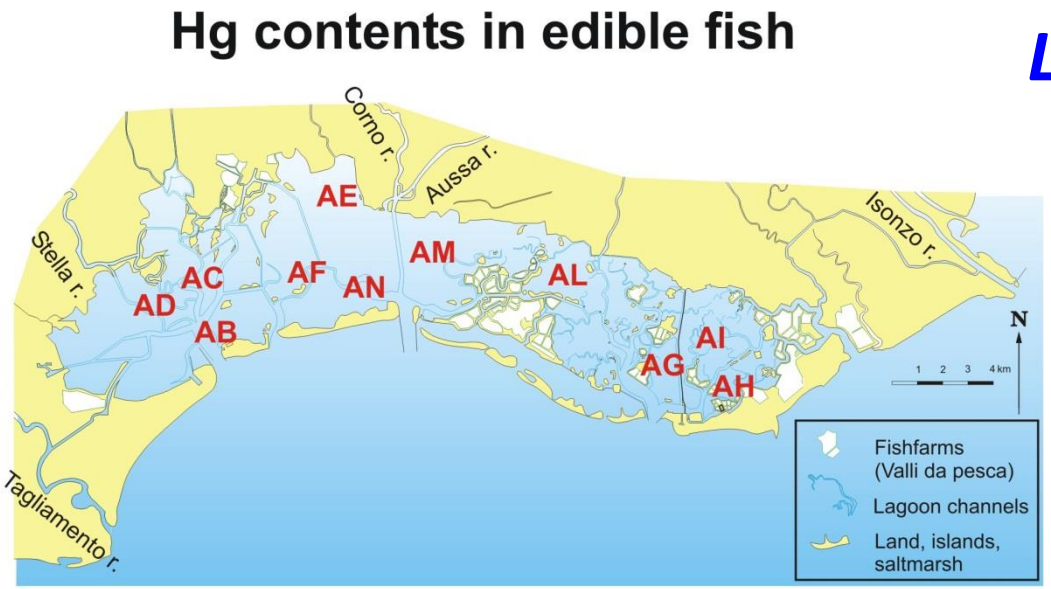
(Covelli et al., 2009 Est. Coast. Shelf Sci.)

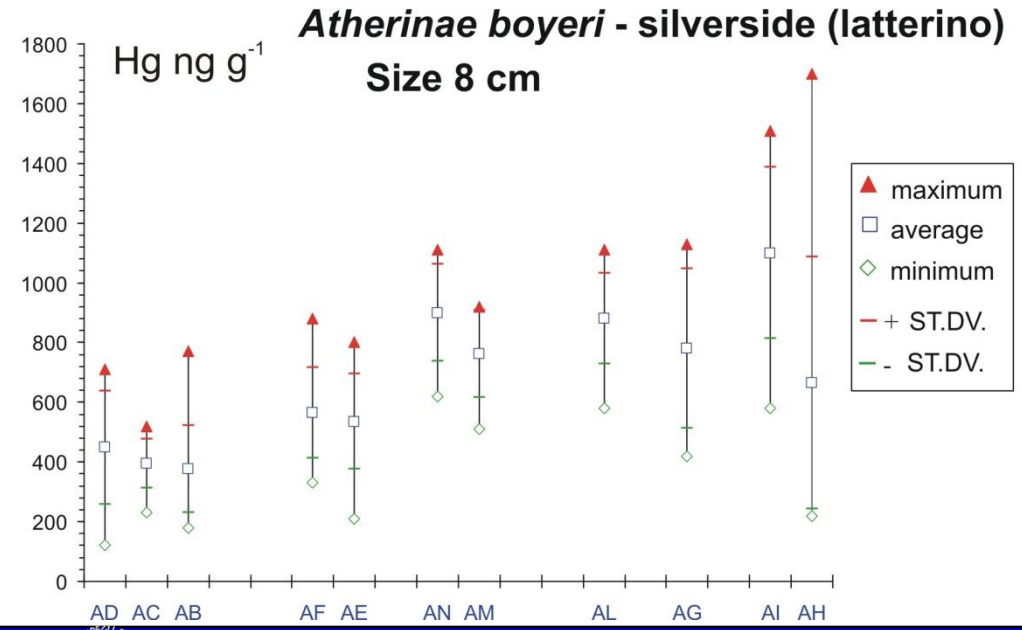


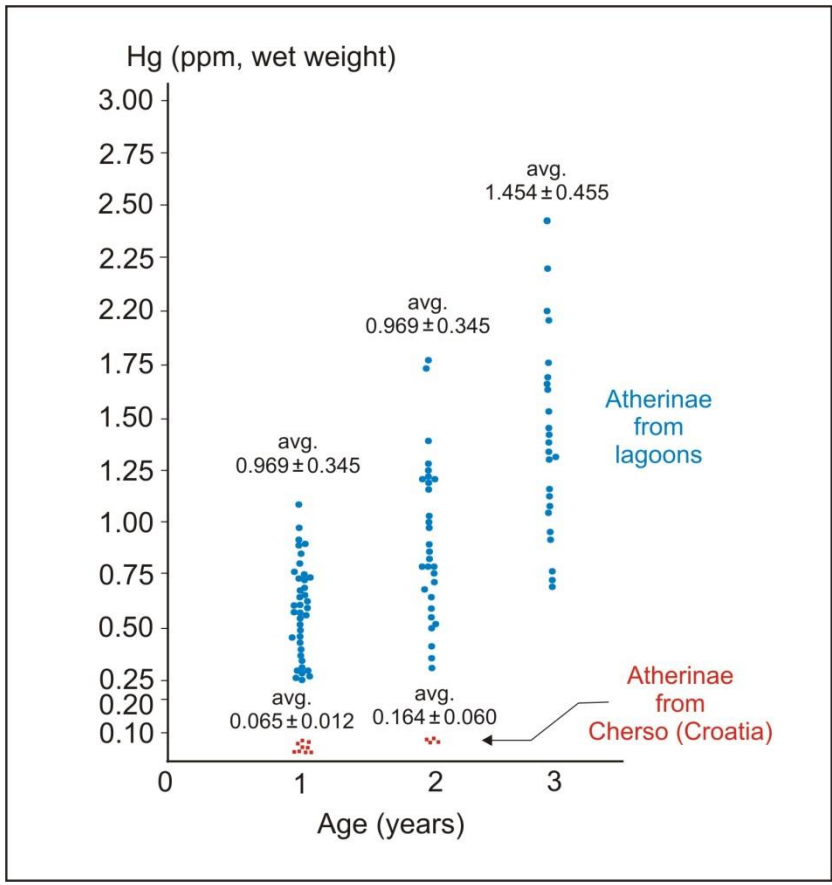
Conceptual representation of the geochemical processes controlling mercury behaviour and transport in the estuarine environment of the Aussa-Corno river mouth.

(Covelli et al., 2009 Est. Coastal Shelf Science)

Bioaccumulo nella Laguna di Marano e Grado

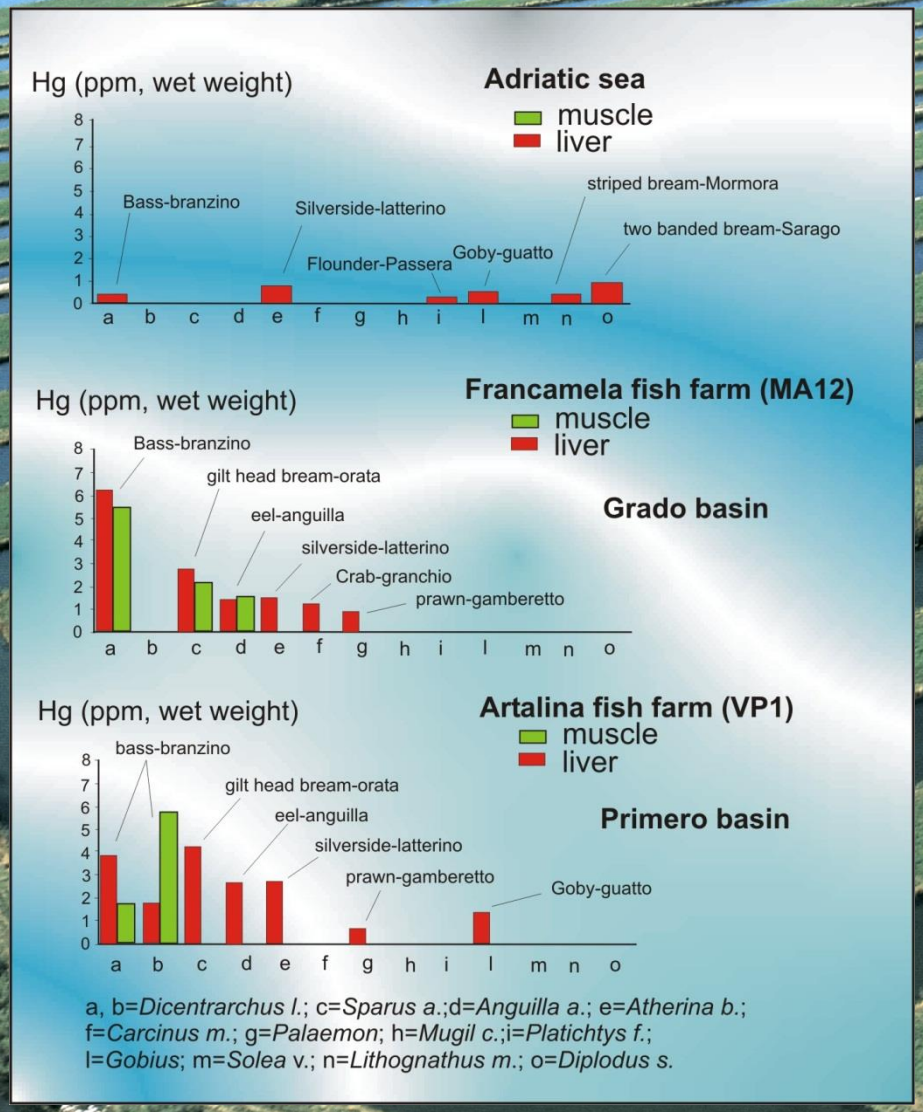


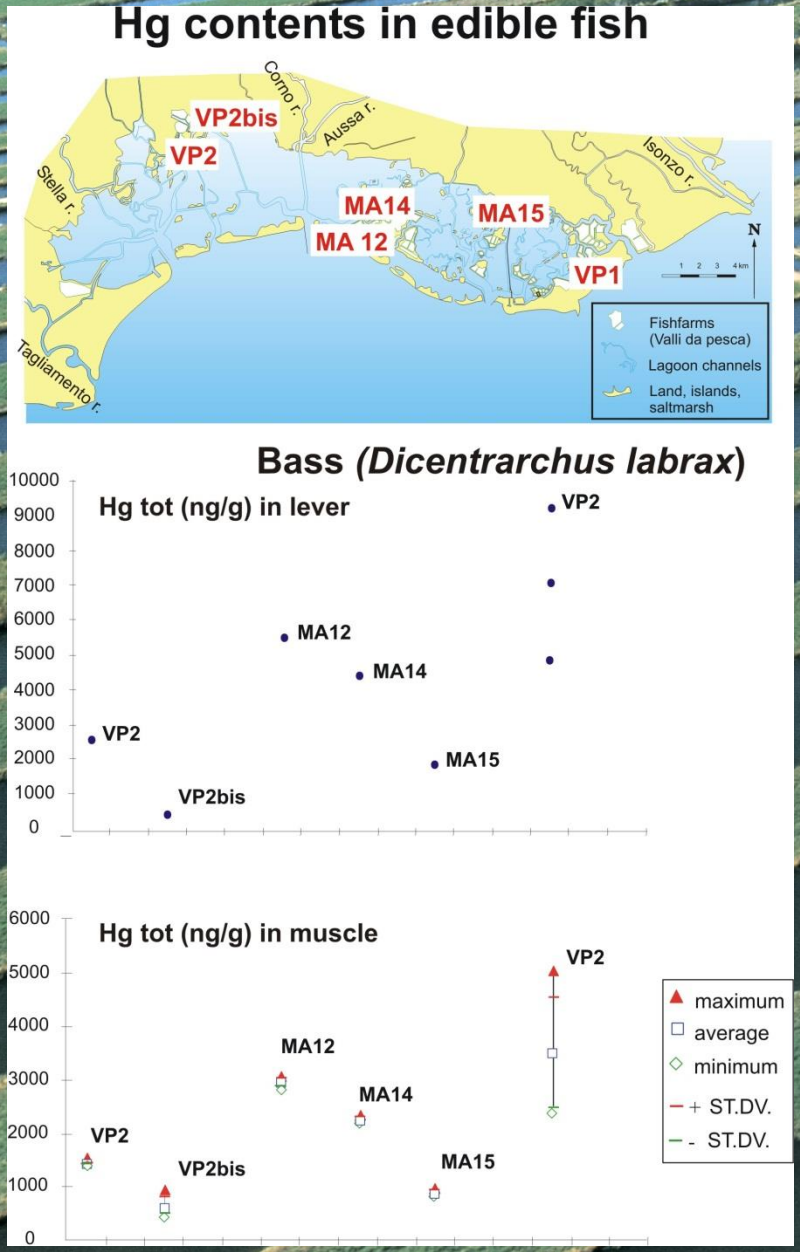




(Brambati, 2001 RMZ Geomat. & Environ.)

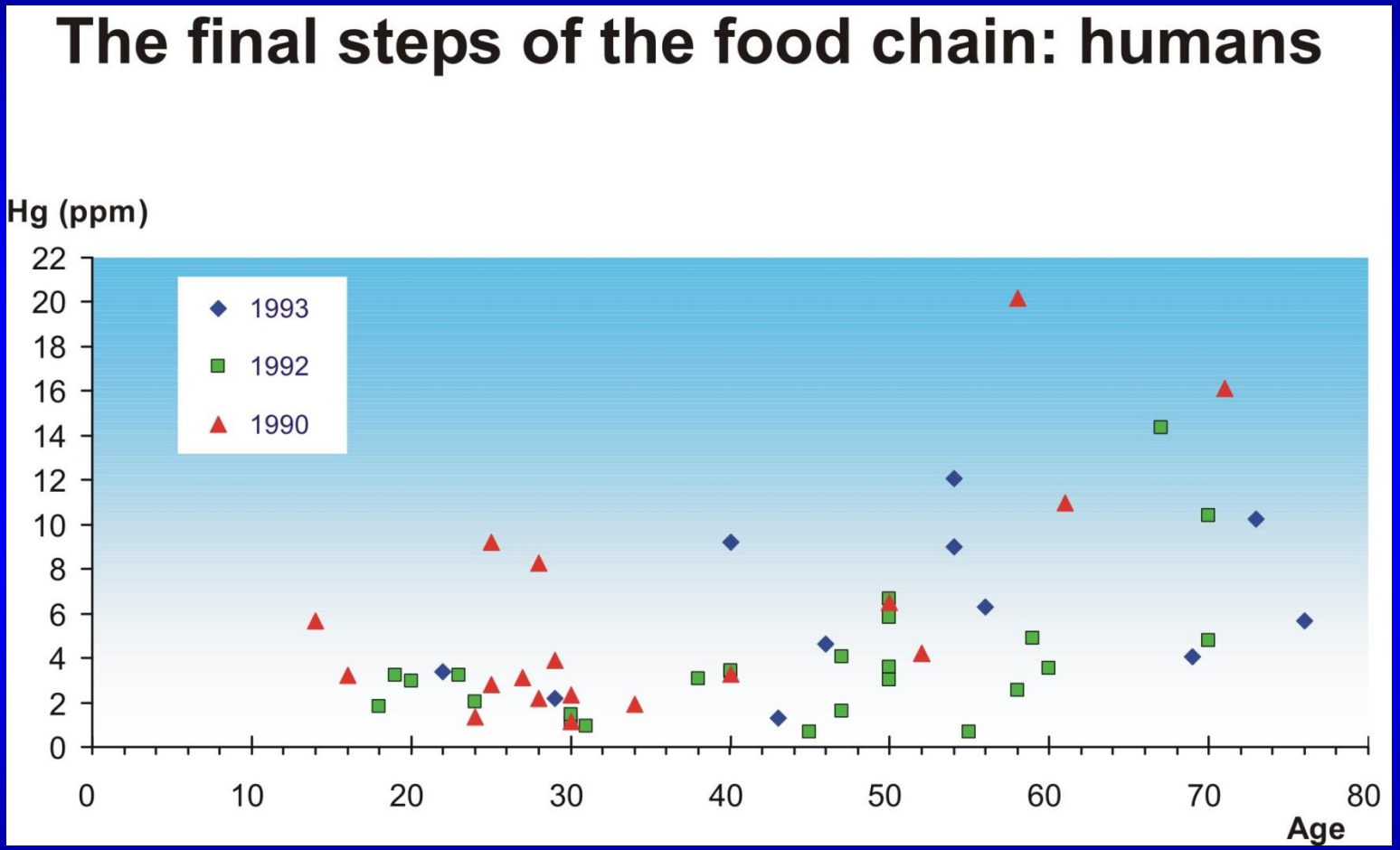
Bioaccumulo nelle Valli da Pesca di Marano e Grado





(Brambati, 2001 RMZ Geomat. & Environ.)

Lagune di Grado e Marano: Hg nei capelli



(Brambati, 1997)

Riassumendo…..

- **La tecnica pirolitica (thermo-desorption) si dimostra un valido mezzo per discriminare il cinabro dagli altri composti mercuriferi.**

- **Il cinabro di provenienza isontina caratterizza il settore centrale del bacino lagunare di Buso più prossimo al canale di marea principale dove i flussi tidali sono più efficaci.**

- **Composti non cinabriferi si ritrovano in associazione alla componente sedimentaria fine ed organica, alla foce del F.Aussa-Corno (98% del Hgtot) ed in prossimità della conterminazione lagunare → aree di potenziale biodisponibilità del metallo!**

- **Sebbene lo sversamento di Hg nel sistema fluviale sia stato interrotto nel 1984, quantità significative di Hg, sia disciolto che particolato sono ancora presenti nelle acque fluviali superficiali.**

- **Il partizionamento del Hg tra fase disciolta e particolata appare essere influenzato da ligandi inorganici (complessi clorati o ossi-idrossidi) disponibili nella colonna d'acqua in relazione alle variazioni di salinità.**

- **L'estrazione sequenziale selettiva ha evidenziato il ruolo dei composti non cinabriferi, potenzialmente rimobilizzabili e disponibili per la metilazione all'interno dell'asta fluviale.**

Quesiti aperti…..

- *Quanto Hg è accumulato nei sedimenti della laguna? fino a quale profondità nelle aree non soggette a periodico dragaggio (es. barene, piane di marea)? Quale "tipologia" di Hg è presente nei sedimenti lagunari?*

- *Quali sono le vie di trasferimento di Hg dai sedimenti lagunari alla catena trofica acquatica e terrestre? Quali sono i possibili "recettori" di Hg nell'area? es. fauna selvatica, molluschicoltura, valli da pesca, esseri umani…*