

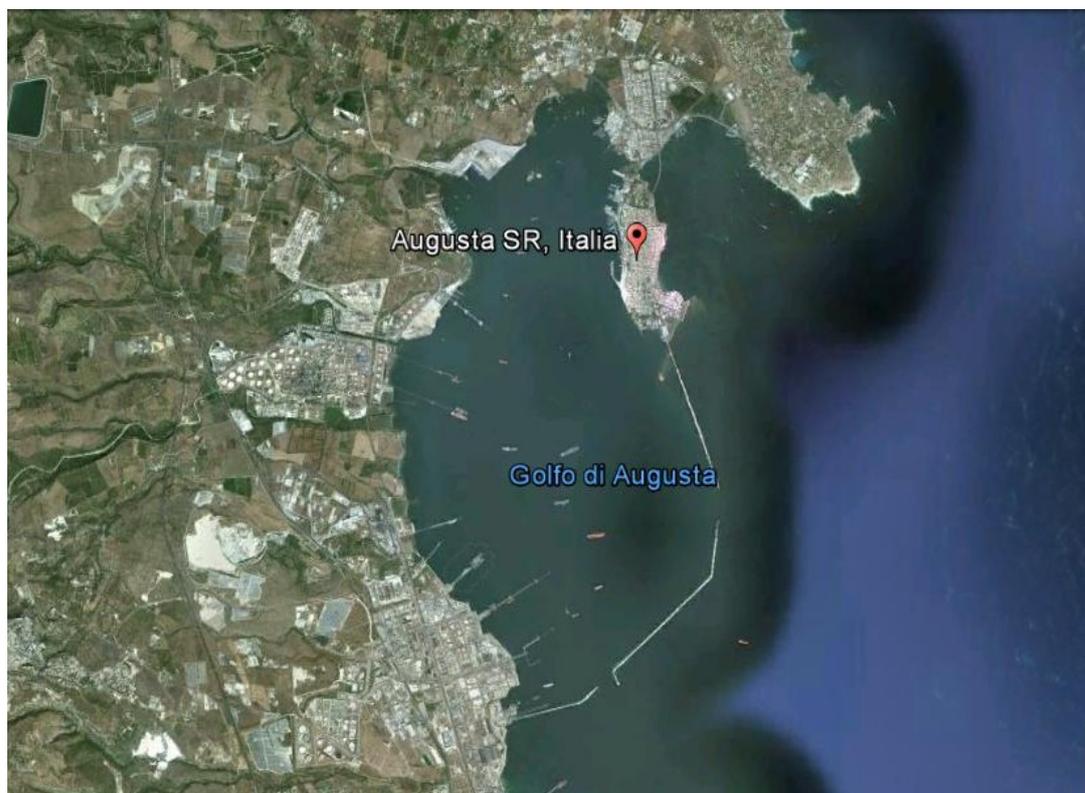
## I.A.M.C.-C.N.R. di Capo Granitola



**Area industrializzata della Rada di Augusta (Siracusa):**

### **Relazione Tecnica sulla campagna di campionamenti subacquei Augusta 2012**

*C. Patti, V. Di Stefano, M. Sprovieri, E. Oliveri, M. Bonsignore, F. Bulfamante*



# Indice

<b>1</b>	<b>Premessa.....</b>	<b>pag. 3</b>
<b>2</b>	<b>Campionamento sedimenti e acqua della colonna.....</b>	<b>pag. 4</b>
<b>3</b>	<b>Campionamento acque all'interfaccia acqua-sedimento.....</b>	<b>pag. 6</b>
<b>4</b>	<b>Le immersioni subacquee.....</b>	<b>pag. 8</b>
<b>5</b>	<b>Campionamento all'interfaccia acqua-atmosfera.....</b>	<b>pag. 11</b>
<b>6</b>	<b>Risultati tecnici.....</b>	<b>pag. 12</b>
	<b>6.1 Immersioni subacquee.....</b>	<b>pag. 12</b>
	<b>6.2 Strumentazione tecnica impiegata.....</b>	<b>pag. 12</b>
	<b>6.2.1 Bottiglia di campionamento Niskin manuale.....</b>	<b>pag. 12</b>
	<b>6.2.2 Camera Benthica.....</b>	<b>pag. 12</b>
	<b>6.2.3 Doppio carotatore.....</b>	<b>pag. 12</b>
<b>7</b>	<b>Bibliografia.....</b>	<b>pag. 14</b>

## 1. Premessa

Nell'ambito del progetto "Dinamica dei processi di evasione, trasporto e deposizione del mercurio nell'area industrializzata della Rada di Augusta e definizione delle mappe di rischio sanitario per le popolazioni residenti" realizzato dall'IAMC-CNR di Capo Granitola in collaborazione con l'ASP di Siracusa, il gruppo di biogeochimica dell'IAMC ha studiato i meccanismi biogeochimici che stanno alla base del fenomeno di rilascio di mercurio dai sedimenti della Rada di Augusta. Nel periodo compreso tra il 2011 e il 2012 l'IAMC di Capo Granitola ha condotto diverse campagne di campionamenti nella Rada volte a rilevare la presenza e la quantità di mercurio in tutti i comparti ambientali (sedimenti marini, colonna d'acqua, biota, atmosfera) e ad investigare i flussi di rilascio di mercurio dai sedimenti verso la colonna d'acqua e dalla colonna d'acqua verso l'atmosfera.

Il presente documento descrive in maniera approfondita le attrezzature e gli strumenti utilizzati dai tecnici per i campionamenti subacquei di sedimenti ed acqua e all'interfaccia sedimento-acqua e per le misure in situ di mercurio all'interfaccia acqua-atmosfera.

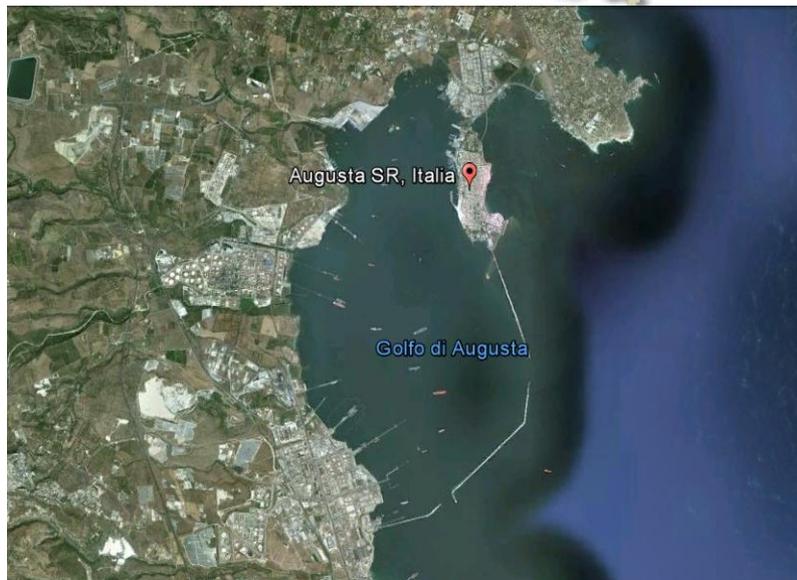


Fig. 1: Rada di Augusta inclusa nel perimetro dell'area industrializzata Augusta-Priolo-Melilli.

## 2. Campionamento sedimenti e acqua della colonna

La campagna di campionamento dei sedimenti di fondo della Rada di Augusta e dell'acqua si è svolta nei giorni 23-26 Giugno 2012 a bordo della nave oceanografica "Luigi Sanzo" (Fig. 2).

In questa occasione, è stato costruito presso i laboratori dell'IAMC-CNR di capo Granitola un doppio carotatore a mano per facilitare il campionamento del sedimento di fondo da parte del sommozzatore. Il doppio carotatore a mano è costituito da due tubi in PVC da 350 mm di lunghezza per 80 mm di sezione, che grazie all'applicazione di una maniglia in materiale metallo/plastico ha facilitato l'introduzione delle carote nel sedimento (Fig. 3) ottenendo in questo modo un campione di sedimento indisturbato. Il campionamento si è svolto introducendo il carotatore nel sedimento di consistenza melmosa; una volta inseriti i due carotatori contemporaneamente si è dapprima chiusa con tappo in plastica l'estremità superiore dei tubi e successivamente, facendo sprofondare il braccio nel sedimento, quella inferiore immediatamente prima di estrarre le carote. Una volta portati a bordo una delle due carote è stata conservata a +4°C per le analisi di microbiologia, mentre l'altra carota è stata conservata a -20°C e per le analisi di HgT, MeHg e per la raccolta delle acque interporo.



**Fig. 2:** Nave oceanografica "Luigi Sanzo" dell'IAMC- CNR di Capo Granitola impiegata per il campionamento di Maggio 2012.

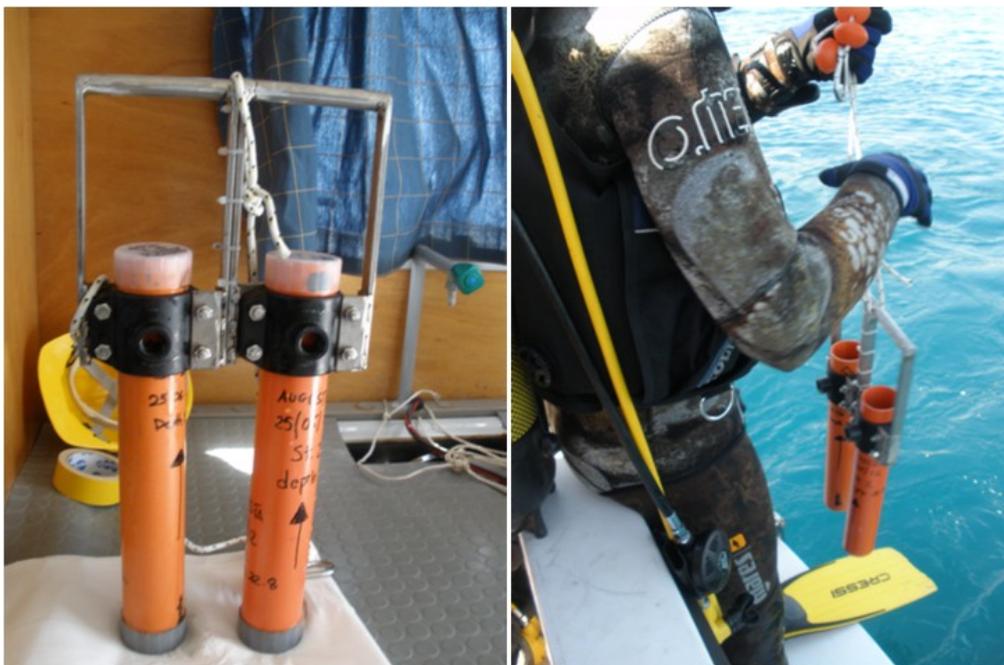


Fig. 3: Doppio carotatore di sedimenti impiegato nella campagna di Giugno 2012.

I campioni d'acqua dalla colonna sono stati raccolti per mezzo di una singola bottiglia Niskin (Fig. 4) trasportata da un sommozzatore a tre intervalli di profondità (superficie, profondità intermedia e fondo). Per ogni punto campionato sono stati conservati 3L d'acqua: 2L immediatamente acidificate con 2 ml di  $\text{HNO}_3$  (pH=2) per la successiva determinazione dei metalli pesanti, 1L per l'analisi di HgT e HgD e due bottiglie da ½ L per l'analisi di DOC e POC nella colonna d'acqua, entrambe immediatamente congelate.



Fig. 4: Bottiglia Niskin: campionamento acque Giugno 2012.

### 3. Campionamento acque all'interfaccia acqua-sedimento

Per il campionamento delle acque d'interfaccia acqua-sedimento è stato costruito presso i laboratori dell'IAMC-CNR uno strumento, la camera bentica, sul modello di Covelli (Covelli *et al*, 2008). La camera bentica è un sistema che consente di isolare *in situ* una superficie nota di sedimento creando un sistema semichiuso in cui è possibile monitorare la variazione di concentrazione di Hg nelle acque all'interfaccia sedimento acqua nel tempo, al fine di ricavare stime di flussi di Hg rilasciate dal sedimento alla colonna d'acqua. Rispetto al modello di Covelli, la camera utilizzata presenta delle modifiche progettuali significative che la rendono idonea al lavoro ad elevate profondità. La camera bentica consiste in una scatola in plexiglass trasparente aperta sul fondo (dimensioni 50 x 50 x 30 cm) e dotata di quattro alette verticali perimetrali che le permettono di fissarsi al substrato per 7 cm (Fig. 5). Internamente, nella parte superiore, è dotata di un elica di omogeneizzazione costituita da una pala rotante (30 x 3 cm), in grado di compiere 5 giri al minuto perchè collegata attraverso un asse magnetico ad un moto-riduttore elettrico alimentato da una batteria da 12 V. Il sistema elettrico è stato installato all'interno di uno scafandro cilindrico esterno alla camera e fissato ad essa nella lastra superiore di plexiglass. Questa batteria incorporata ha reso autonoma la camera alla profondità richiesta, diversamente appunto dal modello di Covelli che prevede l'alimentazione elettrica posta all'asciutto su una imbarcazione o altro e collegata alla camera tramite cablaggio. Il prelievo del campione d'acqua è avvenuto tramite un foro posto in alto alla struttura con tappo in gomma che permette di essere perforato dall'ago della siringa. Questo tipo di sistema limita la contaminazione dell'acqua all'interno della camera con quella all'esterno.

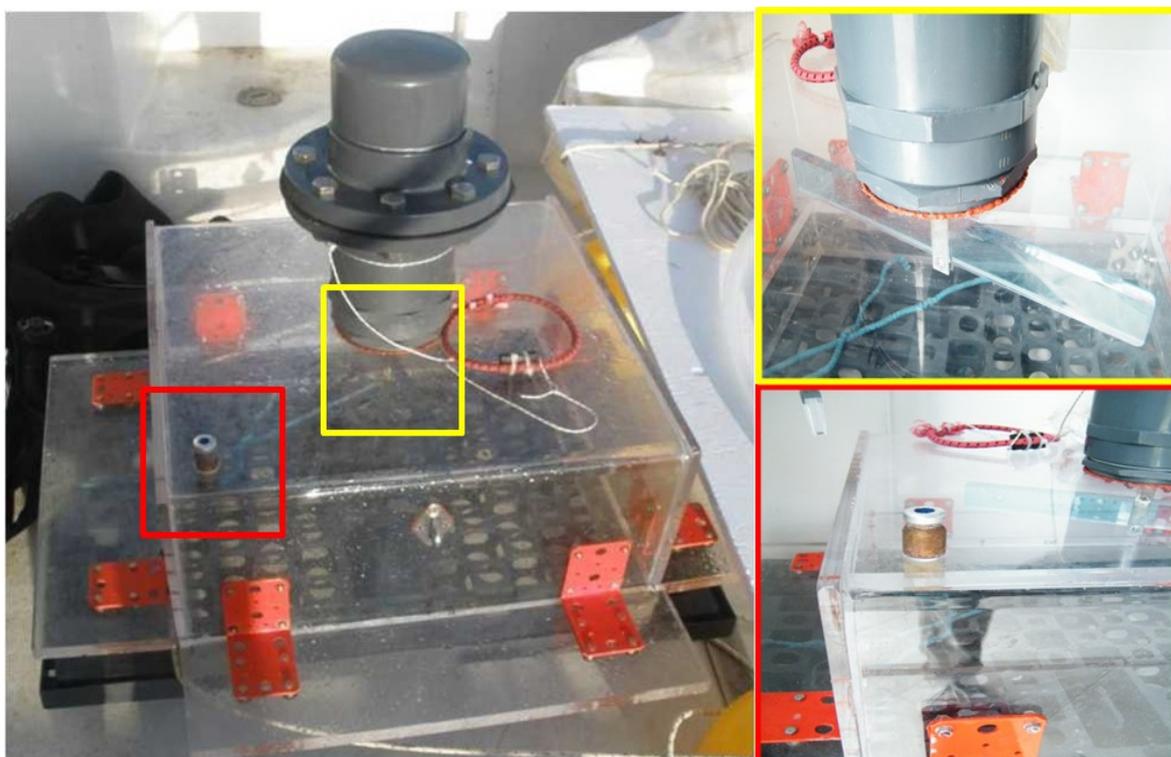
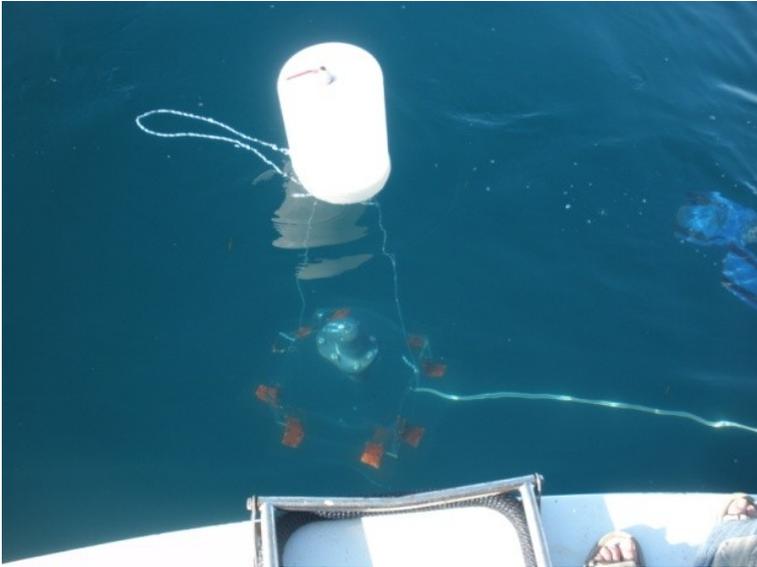


Fig. 5: Camera bentica realizzata presso i laboratori dell'IAMC-CNR di Capo Granitola.

La camera bentica è stata posizionata per la prima volta su un fondale di 28 m di profondità tramite l'utilizzo di un contenitore/boa rigido munito di valvola di scarico dell'aria utilizzato come pallone di sollevamento/paracadute (fig. 6). La camera è stata piazzata sui sedimenti della Rada di Augusta da un sub (Fig. 7).



**Fig. 6:** Camera bentica immersa e appesa al contenitore/boa prima della discesa sul fondo



**Fig. 7:** Posizionamento della camera bentica sul fondo marino per il campionamento dell'acqua all'interfaccia acqua-sedimento (foto subacquee)

La camera è stata posizionata nei punti 1, 2 e 4bis (Fig. 8). In ogni stazione l'acqua è stata campionata direttamente dalla camera bentica a quattro intervalli di tempo ( $t=0$ ,  $t=1$ ,  $t=6$ ,  $t=10$ ) ed immediatamente conservata a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

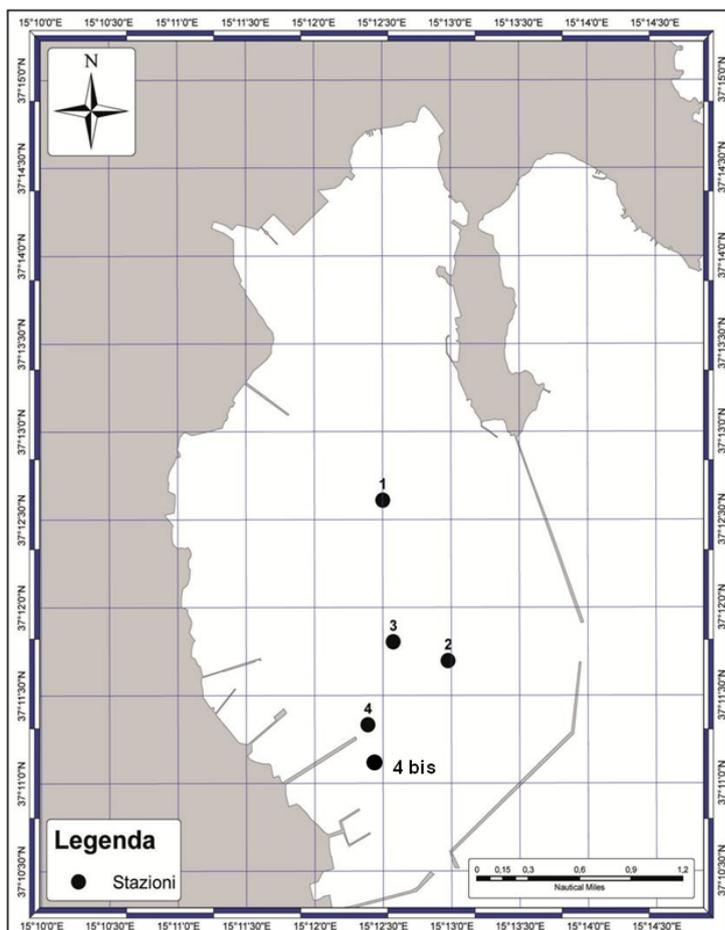


Fig. 8: Stazioni di campionamento di sedimenti: punti 1, 2 e 4 bis.

#### 4. Le immersioni subacquee

Le immersioni sono state effettuate con l'utilizzo di attrezzatura A.R.A. (Auto Respiratore ad Aria) standard. I tempi di ogni singola immersione sono stati scanditi da un computer subacqueo il quale si è occupato anche di calcolare l'assorbimento di azoto alle varie profondità e le conseguenti eventuali soste di decompressione per lo smaltimento dello stesso; a tale scopo si è predisposta una bombola di emergenza posta a -5 m di profondità subito sotto la chiglia della m/n nel caso si fossero rese necessarie tali tappe, anche se non si è programmata alcuna immersione fuori "curva di sicurezza". La "curva di sicurezza" è quella tracciata dal limite tempo/profondità rimanendo all'interno della quale il subacqueo non è costretto a effettuare le tappe di decompressione per lo smaltimento dell'azoto tissutale in eccesso. Tutte le immersioni si sono svolte entro i 28 m di profondità e per non più di 18-19 minuti (in "curva di sicurezza"). Nella seguente tabella internazionale U.S. Navy (Fig. 9) si osserva come la "curva di sicurezza" sia indicata dai limiti di tempo (in minuti) alle varie profondità (espresse sia in piedi che in metri). A -30,5 mt è consentito un tempo massimo di fondo di 25 minuti. Si tratta dei limiti di tempi/profondità riferiti a immersioni ricreative ma che si sono potuti applicare alle immersioni in questione in quanto si è trattato di immersioni monitorate comunque da computer subacqueo e prive di sforzo fisico (elemento che incide parecchio sulla quantità di azoto assorbito dal sub) dato che si sono svolte da fermi sul posto posizionati in ginocchio.

No-Decompression Limits and Repetitive Group Designation Table For No-Decompression Air Dives

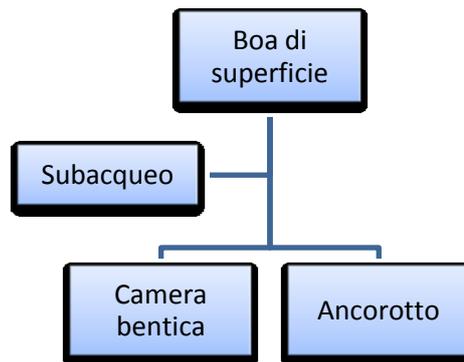
Depth feet / metres	No-Deco Limits (min)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
10 3.0		60	120	210	300											
15 4.6		35	70	110	160	225	350									
20 6.1		25	50	75	100	135	130	240	325							
25 7.6		20	35	55	75	100	125	160	195	245	315					
30 9.1		15	30	45	60	75	35	120	145	170	205	250	310			
35 10.7	310	5	15	25	40	50	30	80	100	120	140	160	190	220	270	310
40 12.2	200	5	15	25	30	40	50	70	80	100	110	130	150	170	200	
50 15.2	100		10	15	25	30	40	50	60	70	80	90	100			
60 18.2	60		10	15	20	25	30	40	50	55	60					
70 21.3	50		5	10	15	20	30	35	40	45	50					
80 24.4	40		5	10	15	20	25	30	35	40						
90 27.4	30		5	10	12	15	20	25	30							
100 30.5	25		5	7	10	15	20	22	25							
110 33.5	20			5	10	13	15	20								
120 36.6	15			5	10	12	15									
130 39.6	10			5	8	10										
140 42.7	10			5	7	10										
150 45.7	5			5												
160 48.8	5					5										
170 51.8	5					5										
180 54.8	5					5										
190 59.9	5					5										

**U.S. Navy  
Dive Tables  
Table 1**

Fig. 9: Tabella U.S. Navy per immersioni in curva di sicurezza.

Le immersioni sono state di tipo ripetitivo alla medesima profondità ed effettuando soste di sicurezza di 3 minuti a 6 m alla fine di ognuna utilizzando solo l'aria delle bombole in spalla. Ogni bombola utilizzata, dalla capacità di 18 L, è stata caricata ad aria a una pressione di 200 ATM ed è stata sufficiente per n° 2 immersioni a 28 m. In nessun caso si è reso necessario l'utilizzo della bombola di emergenza a 6 m. E' stato osservato un intervallo di superficie di 5 ore tra la prima e la seconda immersione, e di altre 5 ore tra la seconda e la terza. Considerato la durata limitata di ciascuna immersione (~18 minuti), la profondità non proibitiva (28 m la più profonda) e i lunghi intervalli di superficie si sono ritenute sicure le ripetute alla stessa profondità. Le immersioni subacquee sono state effettuate alternando i due operatori e con cadenza di n° 3 al dì per ciascun subacqueo, per un totale di 6 immersioni/die, con primo prelievo alle ore 6:00 A.M., il secondo alle 7:00 A.M., terzo alle 11:00 A.M., quarto alle 12:00 A.M., quinto alle 16:00 P.M. e l'ultimo alle 19:00 P.M.. Per via della visibilità molto scarsa riscontrata sott'acqua ad ogni immersione si è utilizzata una cima di collegamento (cima di vincolo) posta tra il subacqueo e un'altra "cima madre" legata ad un gavitello di segnalazione in superficie e zavorrata sul fondo in corrispondenza della camera bentica che altrimenti sarebbe andata perduta. La stessa camera bentica è stata vincolata a sua volta alla "cima madre" tramite altra cimetta.

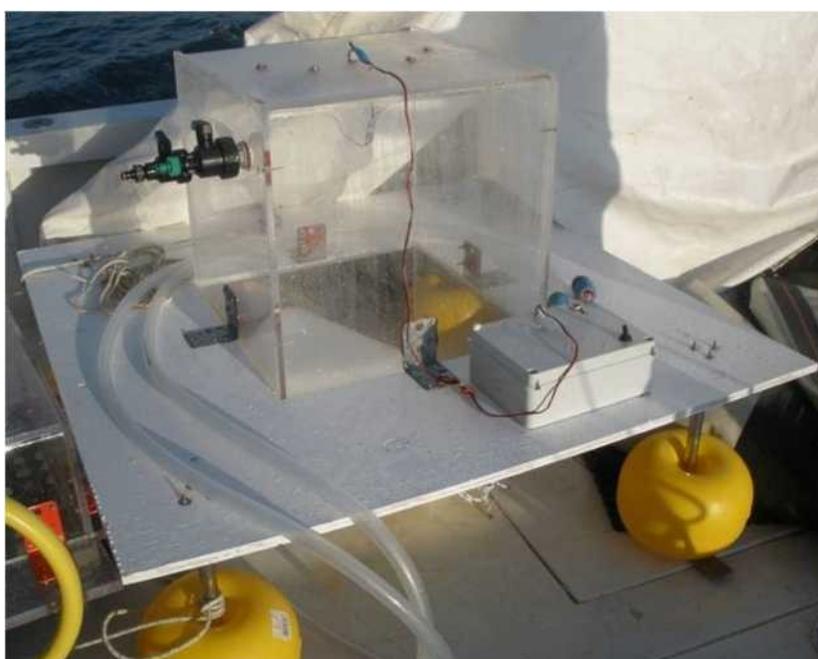
Di seguito lo schema riassuntivo delle attrezzature poste dal fondo alla superficie:



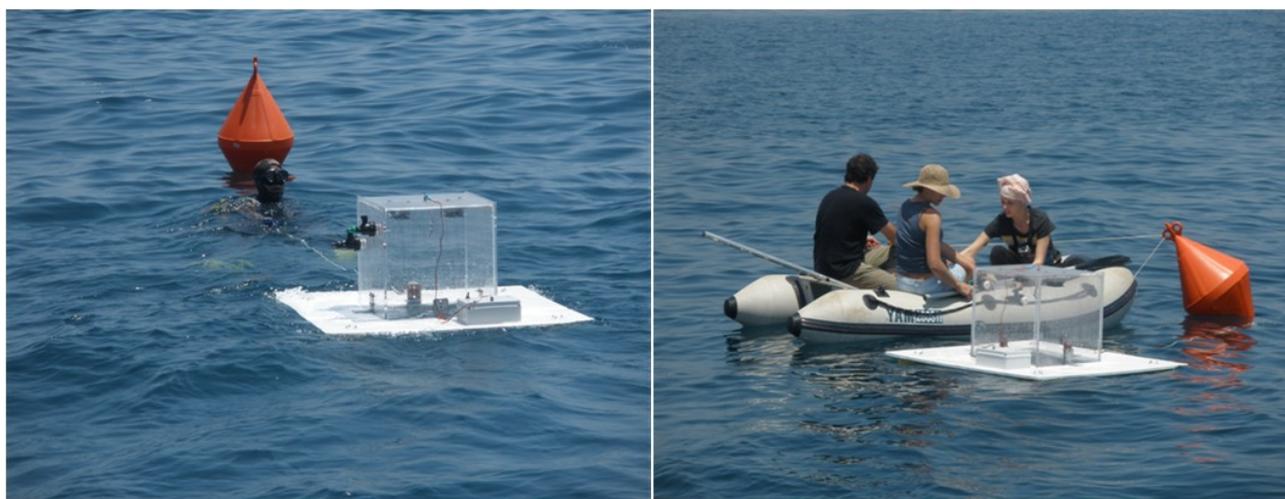
L'esperienza subacqueo è stata influenzata da diverse variabili che ne hanno complicato lo svolgimento. I principali elementi ad incidere sullo stress fisico e psichico del subacqueo in immersione, e quindi anche sull'assorbimento di azoto nei tessuti, sono stati la bassa temperatura dell'acqua (circa 16°C già a 10 m di profondità), la scarsa visibilità legata all'enorme quantità di particelle in sospensione nella colonna d'acqua, e l'inquinamento acustico provocato dalle massicce attività navali della zona. Al freddo il subacqueo ha dovuto ovviare con l'utilizzo di protezione termica adeguata tramite l'ausilio di mute invernali in neoprene con spessori tra i 7 e i 9 mm, calzari e guanti anche se il campionamento si è realizzato in pieno periodo estivo. Il problema della scarsa visibilità è abbastanza delicato. Le immersioni si sono svolte con collegamento perenne e diretto alla "cima madre" fondo-superficie, in maniera tale da permettere di mantenere almeno un riferimento visivo durante la discesa e la risalita per non perdere l'orientamento e mantenere un buon assetto. La visibilità ridotta a meno di due metri riduce sensibilmente la capacità del subacqueo di prevedere per prevenire eventuali problemi inducendo sensazioni di timore e disagio. Questo innalza fortemente e in modo variabile da persona a persona il livello di stress. La camera bentica è stata posizionata su fondo melmoso di consistenza impalpabile che ha contribuito sensibilmente a peggiorare le condizioni di visibilità che si sono modificate da "scarse" a "nulle" in prossimità del fondo. Le operazioni di campionamento dell'acqua dalla camera bentica, come pure i carotaggi, si sono quindi svolte quasi alla cieca. Il forte e continuo boato causato dai motori delle navi che transitano nella zona ha ulteriormente peggiorato il comfort subacqueo. Per ovviare a tutte le difficoltà sopra descritte, il sub ha dovuto pianificare minuziosamente e dettagliatamente ogni azione, prima dell'immersione, al fine di ridurre al minimo la probabilità che si verificassero imprevisti.

### 5. Campionamento all'interfaccia acqua-atmosfera

Per lo studio dei flussi all'interfaccia acqua-atmosfera è stata progettata e costruita presso i laboratori dell'IAMC-CNR di Capo Granitola una camera d'accumulo, strutturalmente simile alla camera bentica, ma stavolta dotata di un sistema di boe ai quattro angoli, oltre a una solida base in legno multistrato, che ne permette il galleggiamento (Fig. 8). La camera d'accumulo, posizionata sul pelo dell'acqua negli stessi punti della camera bentica, ha permesso di stimare i flussi di Hg dall'acqua all'atmosfera in maniera diretta attraverso l'analisi in continuo del LUMEX RA 915+ (uno spettrometro ad assorbimento atomico che misura il mercurio elementare gassoso (Hg<sup>0</sup>)). Le misure sono state effettuate collegando il LUMEX alla camera di accumulo (Fig. 8), e misurando le concentrazioni con tempi di acquisizione programmati di 30 e 60 min, con frame di 1 secondo.



**Fig. 8:** Camera d'accumulo utilizzata per lo studio dei flussi all'interfaccia acqua- atmosfera.



**Fig. 9:** Posizionamento della camera d'accumulo al gavitello da parte del sub e, a destra, gruppo di ricercatori ad acquisirne i dati mediante Lumex.

## 6. Risultati tecnici

### 6.1 Immersioni subacquee

Le immersioni effettuate non hanno richiesto in nessun caso soste di decompressione; la tabella US Navy utilizzata per i limiti di tempo e profondità nonché il computer subacqueo standard per immersioni ricreative si sono dimostrati efficaci per questo tipo di immersioni a scopo scientifico.

### 6.2 Strumentazione tecnica impiegata

#### 6.2.1 *Bottiglia di campionamento Niskin manuale*

La bottiglia Niskin utilizzata si è rivelata un ottimo strumento di campionamento delle acque, anche quando, come in questo caso, azionata manualmente. Il congegno di chiusura meccanica e la sua sufficiente maneggevolezza conferma l'indicazione del suo utilizzo laddove si renda necessario il prelievo selettivo di acqua a una certa profondità, anche quando lo stesso venga effettuato a mano.

#### 6.2.2 *Camera bentica*

Per quanto riguarda la camera bentica le incognite sulla sua messa in opera erano due: l'elevata profondità di esercizio mai tentata e il fondale impalpabile e melmoso. La profondità in sé non ha inficiato in alcun modo il funzionamento e i risultati scientifici lo confermano. Ovviamente non la si è lasciata precipitare sul fondo vista l'elevata profondità, ma il recipiente rigido munito di valvola di scarico aria e azionato come un pallone di sollevamento ha permesso all'operatore di accompagnare comodamente la camera bentica per tutta la discesa mantenendola sempre in assetto neutro. La risalita è stata effettuata riempiendo il contenitore rigido collegato alla camera con l'aria delle bombole del sub. Il contenitore rigido opportunamente dimensionato è stato quindi utilizzato come pallone di sollevamento per la risalita e come "paracadute" durante la discesa. La camera bentica ha un peso totale di 18 kg mentre il volume del contenitore rigido si attesta intorno ai 35 L. La consistenza del fondale ha posto il problema di posizionare la camera senza rimescolare i sedimenti, condizione necessaria per la riuscita dell'esperimento; le "alette" laterali, parti integranti della camera, nel momento del contatto sul fondo penetrano a ghigliottina nel sedimento ponendosi come "fondamenta" alla camera; la repentinità dell'operazione "congela" la fluidodinamica all'interno della camera, impedendo di fatto un possibile rimescolamento del sedimento anche negli strati più superficiali come documentato da videoripresa. La struttura della camera ha quindi permesso al sedimento sottostante di rimanere imperturbato. La batteria per l'omogeneizzatore da 30 Ah ha dato al motore un'autonomia d'esercizio di ben 24 ore continuative.

Le siringhe utilizzate per il prelievo di acqua da camera bentica nei primi 2 giorni erano dotate di ago da 0.3 mm Ø (diametro interno). In questa configurazione la siringa si è dimostrata poco idonea allo scopo in quanto lo stantuffo interno risultava estremamente "incollato" e quindi molto duro da manovrare nell'azione di aspirazione dell'acqua, tanto che in un prelievo si è verificato il distacco dell'elemento di tenuta in gomma dallo stantuffo che ha reso inutilizzabile la siringa stessa. L'ago da 0.3 mm Ø è stato quindi sostituito da un altro da 0,7 mm Ø che ha permesso di ridurre considerevolmente la forza impressa dall'operatore subacqueo per azionare la siringa, operazione che così è risultata meno faticosa ed estremamente più semplice e rapida.

#### 6.2.3 *Il doppio carotatore*

Il sistema metallico che tiene uniti i due carotatori ha permesso una semplice ed efficiente penetrazione dei tubi sul fondale, complice un sedimento molle. La chiusura dei tappi nella parte inferiore dei carotatori

deve essere effettuata ovviamente prima di estrarre i tubi dal sedimento per impedirne lo svuotamento. Tale operazione è risultata particolarmente agevole sempre grazie al tipo di sedimento trovato che ha permesso al sub di raggiungere l'estremità inferiore del tubo affondando il braccio nel sedimento in posizione laterale rispetto ad esso senza doverlo inclinare. La metodologia si rivela un ottimo strumento di campionamento manuale di sedimento anche ad elevate profondità, ad eccezione di sedimenti molto compatti/duri per i quali è probabilmente più indicato un box-corer.

## 7. Bibliografia

- Covelli, S., Acquavita, A., Piani, R., Predonzani, S., De Vittor, C., 2009. Recent contamination of mercury in an estuarine environment (Marano lagoon, Northern Adriatic, Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 82, 273e284.
- Covelli, S., Faganeli, J., De Vittor, C., Predonzani, S., Acquavita, A., Horvat, M., 2008. Benthic fluxes of mercury species in a lagoon environment (Grado lagoon, Northern Adriatic Sea, Italy). *Applied Geochemistry* 23, 529e546.
- Covelli, S., Horvat, M., Faganeli, J., Brambati, A., 1999. Porewater distribution and benthic flux of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 48, 415–428.
- “The Encyclopedia of Recreational Diving”, (Padi 2008);
- “Instructor Manual”, (Padi 2012)
- “Lezioni di Apnea”, (S. Tovaglieri 2006);
- “U.S. Navy Dive Tables”.