



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

XXIII CICLO DEL
DOTTORATO DI RICERCA IN
SCIENZE AMBIENTALI (AMBIENTE FISICO, MARINO E
COSTIERO)

MOBILITA' DELLE SPECIE MERCURIFERE IN CONDIZIONI NATURALI E PERTURBATE IN AMBIENTE LAGUNARE

Settore scientifico-disciplinare GEO/08

Dottorando

dott. Alessandro Acquavita

Responsabile dottorato di ricerca

Prof. Giorgio Fontolan

Relatore

dott. Stefano Covelli

Università degli Studi di Trieste

Dipartimento di Matematica e

Geoscienze

ANNO ACCADEMICO 2009-2010

A Marat e Fabia

INDICE

PREMESSA	1
1. Introduzione	4
1.1. Il ruolo dei sedimenti	4
1.2. I metalli pesanti	5
1.3. Il mercurio: origine, diffusione e mobilità nell'ambiente	11
1.3.1 Il ciclo biogeochimico del mercurio	13
1.4. Il mercurio negli ambienti costieri del Friuli Venezia Giulia	16
2. Scopo della tesi	20
3. Attività sperimentale	22
3.1 L'area di studio: la Laguna di Marano e Grado	22
3.2 Operazioni in campo	25
3.2.1. Prelievo di carote e sedimento superficiale	25
3.3 Allestimento dell'esperimento di risospensione	28
3.4 Operazioni in laboratorio	28
3.4.1. Subcampionamento delle carote	28
3.4.2 Analisi fisiche e chimiche del sedimento	29
3.4.3 Analisi chimiche in colonna d'acqua	34
4. Risultati e discussione	36
4.1 Distribuzione e dinamica della contaminazione da mercurio e metilmercurio	36
4.1.1. Caratteristiche tessiturali dei sedimenti lagunari	36
4.1.2 Distribuzione di carbonio e azoto nei sedimenti lagunari	38
4.1.3 Acidi umidi: composizione e variabilità nei sedimenti lagunari	39
4.1.3 Il mercurio totale, il metilmercurio e i risultati dell'analisi speciativa nei sedimenti superficiali	41
4.1.4. Estensione e dinamica della contaminazione da mercurio	45
4.1.5. Specie mercurifere e relazione con i principali descrittori geochimici	47
4.2. Il mercurio nella sequenza sedimentaria	53
4.2.1. Caratteristiche geochimiche delle carote	53
4.2.2. Il mercurio totale nelle carote di sedimento	56
4.2.3. Profili di porosità, ²¹⁰ Pb e ¹³⁷ Cs, velocità di sedimentazione e tassi di accumulo	57
4.2.4. Stima dei tassi di accumulo e geocronologia del flusso del metallo nel bacino lagunare	62
4.3. Esperimento di risospensione	69
4.3.1. Chimica della fase solida e delle acque interstiziali	69
4.3.2. Dinamica delle specie mercurifere durante la risospensione	72
4.3.3. Effetti della risospensione: equilibri tra le specie chimiche coinvolte	77
5. Conclusioni	80
Ringraziamenti	84
Riferimenti bibliografici	85

PREMESSA

L'areale marino costiero del Friuli Venezia Giulia, posto nel settore più orientale del Nord Adriatico, è conosciuto come uno degli ecosistemi maggiormente contaminati dal mercurio (Hg), metallo pesante il cui notevole interesse è legato alla spiccata neurotossicità della sua forma organica, il metilmercurio (MeHg), e alle sue proprietà di bioaccumulo e biomagnificazione lungo l'intera catena trofica fino all'uomo (Fitzgerald & Clarkson, 1991; Clarkson, 1999).

La fonte principale di Hg è dovuta agli apporti di materiale particellato veicolati nel Golfo di Trieste dal Fiume Isonzo. Quest'ultimo riceve nel suo percorso il risultato del dilavamento cui sono soggetti i terreni e le sponde fluviali dell'area di Idrija (Slovenia occidentale) da parte di un suo affluente, il torrente Idrijca. In questo sito, per un periodo di circa 500 anni, è stata condotta una intensa attività estrattiva che si è protratta fino alla definitiva chiusura dell'impianto avvenuta nel 1996. È stato stimato che circa cinque milioni di tonnellate di roccia mineralizzata a Hg, essenzialmente cinabro (HgS), e, in misura minore, Hg nativo, siano state scavate e che solo una percentuale pari al 73% del Hg ad esse associato (105.000 t) sia stato recuperato (Gosar et al., 1997). Il rimanente è stato dissipato nell'ambiente a causa della scarsa efficienza dei processi di arrostitimento del minerale: in conseguenza alle ricadute umide, i terreni circostanti, le sponde e i sedimenti del torrente Idrijca sono stati fortemente contaminati. L'influenza del Hg proveniente dal distretto minerario si è estesa all'intero Golfo di Trieste ma anche all'adiacente Laguna di Marano e Grado. A livello della Laguna, nel periodo compreso tra il 1949 e il 1984, si è sommato un ulteriore apporto dovuto allo scarico incontrollato di reflui contenenti Hg, utilizzato come catalizzatore, nell'impianto cloro-soda sito nella zona industriale di Torviscosa (Daris et al., 1993).

Nella Laguna di Marano e Grado la contaminazione è stata accertata sia nei sedimenti sia lungo l'intera catena trofica (Mattassi et al., 1991; Brambati, 1997, 2001) ponendo così seri quesiti sul comportamento (ciclo biogeochimico, trasformazione, bioaccumulo e biomagnificazione) di questo metallo in un ecosistema dove coesistono importanti attività economiche per la popolazione ivi residente (pesca, acquacoltura, venericoltura e turismo). In particolare, come riportato in Sladonja et al. (2011), a partire dagli anni '80, è stata introdotta in laguna la vongola filippina (*Tapes philippinarum*), che ha colonizzato quasi tutto l'areale risalendo il cuneo salino dei sistemi fluviali per circa 4-5 km. L'attività di

raccolta e commercializzazione del bivalve rappresenta una notevole risorsa a supporto dell'economia delle popolazioni locali, tuttavia è fortemente subordinata alle condizioni ambientali e sanitarie dell'ambiente derivanti dalle condizioni chimico-fisiche dei suoi fondali.

In questo contesto, a partire dal mese di Giugno 2008, è stato avviato un progetto di ricerca a carattere multidisciplinare denominato "MIRACLE" (*Mercury Interdisciplinary Research for Appropriate Clam farming in Lagoon Environment*), coordinato dal Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Trieste (responsabile scientifico dott. Stefano Covelli) e finanziato dal Commissario Delegato per l'emergenza Socio-Economico Ambientale determinatasi nella laguna di Marano Lagunare e Grado. Il progetto ha visto il coinvolgimento di numerose unità operative istituzionali e scientifiche a livello nazionale (ARPA FVG, OGS-BIO, ISPRA, Università di Venezia) e internazionale (Istituto "Jožef Stefan" di Lubiana, Stazione di Biologia Marina di Pirano, University of Massachusetts-Lowell). Lo scopo finale era l'individuazione di nuove aree idonee da destinarsi alla venericoltura tenendo conto della diffusa contaminazione da Hg a livello dell'intera area lagunare. In virtù del ruolo centrale svolto nei cicli biogeochimici dell'ambiente marino, una particolare attenzione è stata posta alla caratterizzazione e al comportamento dei sedimenti. I risultati della ricerca approfondita su questa matrice costituiscono l'oggetto della presente dissertazione.

L'attività di ricerca ha previsto una intensa fase di campionamento condotta a livello dell'intera Laguna seguita da una parte sperimentale di laboratorio che ha fatto luce su diversi aspetti biogeochimici del Hg. La distribuzione spaziale del metallo nei sedimenti superficiali è stata aggiornata prendendo in esame anche la forma metilata della quale non erano a disposizione dati pregressi a livello di intero areale. Le due forme mercurifere sono state correlate con i principali descrittori geochimici (granulometria, contenuto e qualità della sostanza organica) ponendo una particolare attenzione alle implicazioni che derivano dalla speciazione chimica del metallo tra le forme biodisponibili e refrattarie ai fenomeni di rimobilizzazione. L'indagine è stata successivamente estesa anche ai sedimenti sub-superficiali allo scopo di determinare lo spessore interessato dalla contaminazione. Sulla base dei tassi di sedimentazione, calcolati per la prima volta in laguna, è stata valutata l'evoluzione storica dell'accumulo di Hg, estrapolato l'inventario a livello dell'intero bacino lagunare e considerata la possibile evoluzione della contaminazione.

Nella seconda fase della ricerca, sulla base delle possibili destinazioni d'uso del sistema lagunare e i fenomeni fisici a esse associato, sono state prese in esame le dinamiche delle

specie mercurifere in colonna d'acqua a seguito di fenomeni di risospensione. Questa seconda parte delle attività è stata svolta allestendo esperimenti in condizioni controllate di laboratorio (mesocosmo) su sedimenti prelevati in due siti scelti laddove le operazioni di dragaggio, necessarie per consentire l'operosità dei canali, vengono eseguite periodicamente.

1. Introduzione

1.1. Il ruolo dei sedimenti

Negli ecosistemi acquatici si distinguono per convenzione due domini principali, quello pelagico e quello bentonico. Al loro interno vi sono quattro comparti che interagiscono fortemente tra di loro mediante complessi equilibri: la colonna d'acqua, il materiale particellato in sospensione, i sedimenti e le acque interstiziali, queste ultime soluzioni acquose che occupano le porosità del sedimento.

In particolare, se si prendono in considerazione questi equilibri nell'ecosistema acquatico, si osserva che tra il particellato sospeso e la fase disciolta sono attivi processi di adsorbimento/desorbimento e coprecipitazione il cui risultato finale è funzione del contorno chimico-fisico del sistema stesso (pH, salinità, condizioni ossido-riduttive). Il particellato ed i sedimenti depositati sono strettamente collegati tra loro attraverso i processi di sedimentazione ed erosione. A livello del sedimento avvengono i processi diagenetici, il cui risultato è la presenza di elevate concentrazioni di soluti nelle acque interstiziali (Libes, 1992). E' importante sottolineare come il complesso sedimento-acque interstiziali sia un sito particolarmente intenso di attività chimica, fisica e biologica, nel quale avvengono sia la formazione di fasi nuove minerali o alterate, sia cambiamenti nella composizione delle acque stesse. In condizioni non perturbate, i flussi diffusivi, la consolidazione e la bioturbazione del sedimento sono responsabili della diffusione dei soluti verso la sovrastante colonna d'acqua (Salomons & Förstner, 1984) incrementando, qualora gli equilibri siano spostati verso la fase disciolta, la biodisponibilità per la componente biotica.

I sedimenti costituiscono una matrice complessa e variabile nel tempo (Hakanson, 1992; Lau, 2000), dove la presenza di gradienti chimico-fisici, le attività biologiche e la bioturbazione influenzano la biodisponibilità delle sostanze eventualmente presenti. Lo strato superficiale rappresenta la porzione attiva, mentre, in assenza di importanti fenomeni di turbazione, gli strati profondi sono prevalentemente indisturbati e rappresentano un'impronta storica degli avvenimenti occorsi a carico dell'ecosistema.

Negli areali marino-costieri gli ambienti di transizione sono ecosistemi posti al confine tra il mare aperto e le terre emerse, caratterizzati da peculiarità che concorrono fra loro a formare un elevato grado di complessità. In particolare, la relativa scarsa profondità

(talvolta inferiore a 1 metro) e la presenza di una complessa morfologia (cordoni litoranei, canali, barene) generano particolari idrodinamismi e confinamenti, ovvero zone dove la circolazione e il ricambio delle masse d'acqua e del materiale solido in forma di particellato sospeso sono piuttosto scarsi. La conseguenza è che in associazione alle importanti variazioni stagionali della temperatura e dell'irraggiamento solare si creano fenomeni di alta produttività primaria e distrofia del sistema (ipossie e anossie) più spinti rispetto a quelli che avvengono nei sistemi aperti. Per questo motivo, tenendo anche in considerazione l'elevata qualità della componente biologica in termini di biodiversità e la vulnerabilità dovuta alle pressioni naturali e antropiche a carico del sistema, vi è la necessità di un monitoraggio continuo al fine di gestire e preservare la qualità di questi delicati ecosistemi (Guerra et al., 2009; Caruso et al., 2010). L'Unione Europea, con l'applicazione della Direttiva quadro in materia di acque 2000/60/CE da parte degli Stati membri, assegna infatti una particolare attenzione alle acque di transizione, quali corpi recettori dei distretti idrografici. Negli ambienti di transizione i sedimenti rappresentano il deposito più importante dei contaminanti che derivano dalle attività antropiche (Eggleton & Thomas, 2004).

Da un punto di vista quantitativo la presenza di contaminanti, che possono avere anche una origine naturale come i metalli pesanti, pone un problema riguardante la distinzione tra quello che è considerato un tenore naturale di fondo (*background*) e l'arricchimento nella sequenza sedimentaria derivante dalle attività antropiche. Inoltre, particolare importanza rivestono i fenomeni di risospensione che originano sia a causa di forzanti naturali, sia in seguito alle attività antropiche nell'ambiente. Tra le prime si possono citare il moto ondoso, le correnti marine, i flussi tidali e i fenomeni di bioturbazione, laddove il passaggio di natanti, le attività di pesca e acquacoltura e i dragaggi sono le più comuni alla seconda categoria.

1.2. I metalli pesanti

Vengono definiti "metalli pesanti" una serie di elementi in traccia facenti parte del sistema di transizione la cui densità atomica è, per definizione, $> 6.0 \text{ g cm}^{-3}$ (Alloway, 1990). A differenza della maggior parte dei composti di origine organica, i metalli non subiscono modificazioni di tipo chimico o biologico che portano alla formazione di

prodotti della degradazione, piuttosto, questi elementi vanno incontro ad una trasformazione di tipo speciativo ovvero da una forma chimica all'altra. Per questo motivo, la maggior parte degli organismi nel corso dell'evoluzione hanno sviluppato meccanismi genetici atti a regolare la loro assunzione e l'accumulo esplicando, come meccanismo finale di adattamento, lo svolgimento di importanti funzioni biologiche. Attualmente, una serie di metalli sono definiti essenziali poichè agiscono come micronutrienti coinvolti nella fine regolazione dei sistemi enzimatici coinvolti nella limitazione della crescita, la sopravvivenza e la capacità riproduttiva. Al contrario, la loro presenza in eccesso porta a fenomeni di tossicità.

Sia processi di origine naturale, quali il dilavamento delle rocce, i fenomeni erosivi e l'attività geotermale, che le attività antropiche contribuiscono al ciclo globale dei metalli pesanti tra l'atmosfera, le acque interne e gli oceani, i suoli ed i sedimenti fluviali e costieri (Salomons & Förstner, 1984). A partire dall'epoca industriale le attività antropiche rappresentano la fonte maggiore di metalli pesanti. Tra le attività più comuni si possono citare l'immissione nei corpi idrici di reflui di provenienza civile ed industriale (immissione diretta, scarichi dei depuratori, sversamenti degli sfioratori di piena), il dilavamento o erosione di suoli contaminati da attività industriali ed agricole e da traffico motorizzato, il fall out atmosferico da insediamenti civili ed industriali, centrali termiche, impianti di termovalorizzazione, trasporti, gli sversamenti accidentali di prodotti chimici e petroliferi, per rilasci da serbatoi, reattori, tubazioni, cisterne, gli apporti di inquinanti da falde contaminate e gli apporti da attività portuali o connesse alla navigazione (cantieri navali, bacini di carenaggio, degrado di scafi e strutture sommerse, sversamenti incontrollati da natanti etc...).

Tra gli elementi in traccia di maggior rilievo negli studi ambientali in quanto potenzialmente tossici per l'ambiente e per la componente biologica anche a concentrazioni molto basse si possono citare il mercurio (Hg), il cadmio (Cd), l'argento (Ag) l'arsenico (As), il piombo (Pb), il rame (Cu), il nichel (Ni), il cromo (Cr) e, in misura minore, il vanadio (V), il cobalto (Co). Alcune delle loro caratteristiche più importanti sono la bassa solubilità dei loro idrati, la spiccata attitudine a formare complessi di tipo inorganico e organico, la grande affinità per i solfuri e la variabilità associata al loro stato di ossidazione in funzione del pH e del potenziale di ossido-riduzione (Eh) nell'ambiente.

I metalli pesanti possono essere presenti nei sistemi acquosi sotto forma di ioni liberi, solubili in acqua nella fase corrispondente, dal punto di vista operativo, alla frazione non trattenuta da un filtro di porosità nominale pari a 0,45 µm; come complessi solubili

organici legati alla sostanza organica disciolta (DOM) o agli acidi umici (HAs). In questo contesto la presenza di molecole organiche capaci di formare complessi di una certa stabilità sono responsabili di una diminuzione della tossicità, imputabile a una minore biodisponibilità per gli organismi, e ad una notevole variabilità nei processi di adsorbimento/desorbimento sul materiale particolato. Sono inoltre presenti sotto forma di specie ioniche facilmente scambiabili, precipitati di ossidi e idrossidi, co-precipitati con idrossidi colloidali di Fe e Mn, complessi organici insolubili, solfuri insolubili e come forme residuali generalmente assai poco mobili (Fig. 1.1).

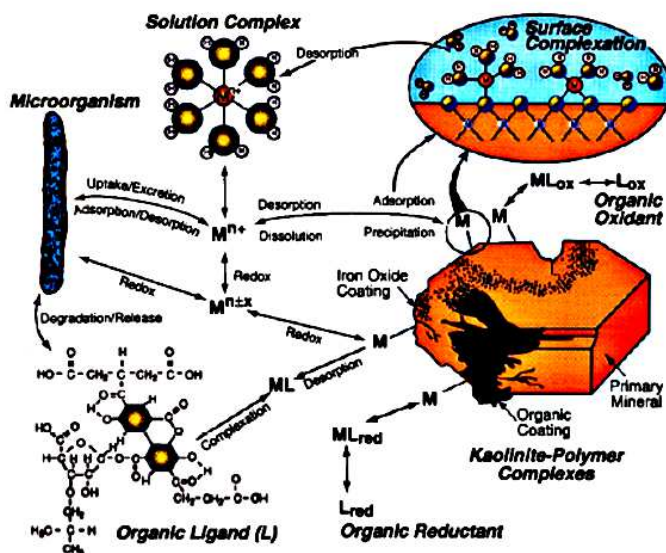


Figura 1.1. Modello speciativo dei metalli in ambiente acquatico rappresentante le interazioni con i minerali e i possibili microorganismi.

M : metallo generico; L : ligando; ML : complesso metallo-ligando. Ox e red rappresentano, rispettivamente, le forme ossidate e ridotte.

L'adsorbimento è il primo passo nella rimozione del metallo dal ciclo idrologico, cui segue il processo di sedimentazione e, infine, il seppellimento nel sedimento depositato. In generale, il processo di adsorbimento di un soluto su una fase solida può avvenire per adsorbimento fisico, chemio-adsorbimento e scambio ionico. Nel primo caso, l'adsorbimento sulla superficie di una particella è regolato dalle forze di Van der Waals dovute alle interazioni deboli ione-dipolo o dipolo-dipolo. Le sostanze solide che possono dar luogo a tali interazioni sono gli ossidi di ferro, gli idrossidi di alluminio, i minerali

argillosi e la materia organica. L'adsorbimento chimico è invece caratterizzato dalla formazione di associazioni chimiche tra ioni o molecole presenti in soluzione e la superficie della particella. L'assorbimento basato sullo scambio ionico è un processo chimico in cui una carica mobile, positiva o negativa, che controbilancia una carica di segno opposto presente nel reticolo minerale della particella (tipico nei minerali argillosi), viene sostituita da uno ione presente nella soluzione.

La fase solida che interagisce con i soluti disciolti in un'acqua naturale è costituita da una grande varietà di componenti di cui i più rappresentativi sono i minerali argillosi, i carbonati, i solfuri, il quarzo, i feldspati e i solidi organici. Questi sono usualmente ricoperti da idrati di manganese, ossidi di ferro e sostanze organiche. Gli ossiidrati di Fe/Mn sono presenti in tutte le componenti del ciclo idrologico e si presentano in forma amorfa, microcristallina e cristallina, sia come copertura di una specifica matrice solida, sia come fase solida discreta.

Le matrici organiche sulle quali è possibile l'assorbimento dei metalli possono essere di diversa origine: organismi quali i batteri e le alghe, prodotti di lisi di materiale vegetale e animale, composti a basso e alto peso molecolare adsorbiti su materiale argilloso o su substrato costituito da ossidi di metalli (Fig. 1.2).

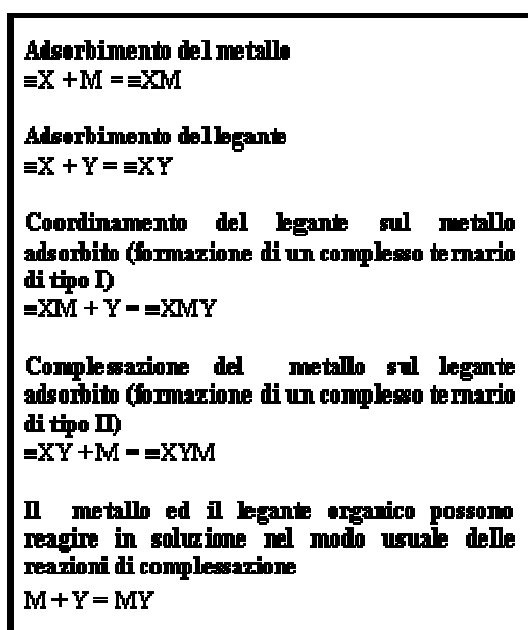


Figura 1.2. Principali reazioni di adsorbimento e formazione di complessi che avvengono tra particella, metallo e legante organico.

Un aspetto importante è la relazione esistente tra i metalli pesanti e la composizione dei sedimenti marini. Questi ultimi sono, infatti, costituiti da una componente inorganica, la matrice minerale, e da una componente organica composta da detrito organico proveniente in parte dalla colonna d'acqua sovrastante ed in parte dal benthos.

Una delle caratteristiche più importanti nel determinare la distribuzione dei metalli pesanti a livello dei sedimenti è rappresentata dalla granulometria. Dal punto di vista mineralogico, i sedimenti più grossolani (sabbiosi) sono composti per la maggior parte da quarzo (SiO_2), carbonati (CO_3^{2-}) e feldspati, mentre nei sedimenti più fini (siltoso-argillosi) predominano i minerali argillosi ($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$) e la sostanza organica. Generalmente i metalli pesanti sono costituenti della frazione residuale, inglobati cioè nella struttura cristallina dei silicati e, proprio per tale ragione, sono definiti componente litogenica. Tuttavia, la distribuzione dei metalli tra le diverse frazioni granulometriche non è omogenea. Infatti, sono le frazioni più fini del sedimento che tendono ad accumulare i metalli pesanti di origine antropica, sia per la presenza dei minerali argillosi che hanno una elevata capacità di assorbimento nei confronti dei metalli in soluzione, sia per la sostanza organica che rappresenta un ottimo agente complessante per i metalli. Al contrario, nelle frazioni siltose e di sabbia fine, invece, le concentrazioni di questi metalli sono minori, poiché condizionate dall'effetto diluente delle componenti litogeniche povere in metalli, come il quarzo, i feldspati ed i carbonati.

In sintesi, i metalli pesanti presenti nel sedimento possono far parte del reticolo cristallino dei minerali (ad es. Zn nella clorite o illite e Fe e Cr nella magnetite) oppure essere associati a composti termodinamicamente instabili come gli ossidi/idrossidi di Fe e Mn o ancora essere complessati dalla sostanza organica.

Diversi fattori chimico-fisici influenzano la mobilità dei metalli dal sedimento verso la sovrastante colonna d'acqua in condizioni naturali: salinità, pH, potenziale di ossido-riduzione, quantità e qualità della sostanza organica. Ad esempio la salinità assume una notevole importanza negli ambienti estuarili e lagunari dove si verificano continui mescolamenti tra le acque salate e quelle più dolci di provenienza continentale e dove sussiste un equilibrio tra le forme complessate con l' OH^- e il Cl^- (Morel et al., 1998). Il pH ha una influenza diretta sulla solubilità dei metalli: a pH bassi le specie ioniche dei metalli si trovano prevalentemente in soluzione, mentre all'aumentare del pH la solubilità diminuisce per la formazione e precipitazione di ossidi e idrossidi. Infine, il potenziale di ossidoriduzione (Eh) è un altro fattore molto importante che influenza il rilascio dei metalli

in soluzione da parte dei sedimenti influenzando la formazione di complessi che dipendono dallo stato di ossidazione del metallo.

Se, da un lato, il sedimento rappresenta il serbatoio finale dei contaminanti (Saulnier & Mucci, 2000; Zoumis et al., 2001) svolgendo il ruolo di accumulatore per molti composti tossici, d'altro canto può rivelarsi un importante punto di rilascio degli stessi a causa di fenomeni perturbativi (Zoumis et al., 2001). Durante gli eventi di risospensione, il destino delle sostanze contenute nel sedimento e nelle acque interstiziali segue un percorso particolarmente complesso (Bloesch, 1995; Fig. 1.3).

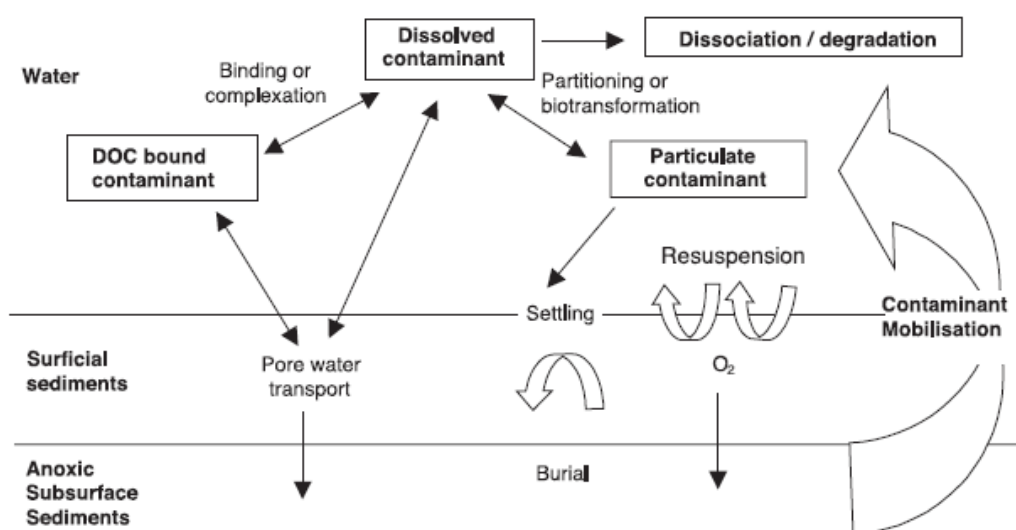


Figura 1.3. Rappresentazione schematica dei processi che avvengono tra il sedimento, le acque interstiziali e la sovrastante colonna d'acqua durante un evento di risospensione (tratta da Luoma, 1983).

La rimobilizzazione del sedimento può avvenire sia in condizioni naturali sia in seguito ad attività antropiche. Ad esempio, le correnti di marea, i venti forti e gli eventi meteorologici rilevanti possono periodicamente rimobilizzare il sedimento esponendo spessori di sedimento presenti naturalmente in condizioni anossiche a condizioni ossiche (Calmano et al., 1993). Analogamente la bioturbazione dovuta all'attività della comunità bentonica introduce ossigeno anche in profondità fino alla zona tipicamente anossica (Simpson et al., 1998). Infine, il mantenimento della profondità dei canali attraverso opere di dragaggio, lo spostamento di sedimenti contaminati nelle attività di bonifica e le attività

di pesca e ricreative costituiscono le attività antropiche che, solitamente, recano maggior disturbo agli equilibri della matrice sedimentaria.

Normalmente sono coinvolti nei processi di risospensione e, potenzialmente, nei processi di scambio solo i primissimi centimetri di sedimento; tuttavia, nelle aree lagunari, caratterizzate da fondali poco profondi e da un'intensa attività di trasporto marittimo ed in generale di forte presenza antropica, possono essere coinvolti livelli sedimentari anche relativamente più profondi. In questo caso la ripartizione di un elemento tra la fase solida e quella liquida, espressa in termini di coefficiente di partizionamento (K_d), verrà regolata dalle condizioni chimico-fisiche del sistema (es, condizioni redox, pH, salinità e temperatura; Cantwell et al., 2002; Saulnier & Mucci, 2000). Il desorbimento dalla fase solida può portare alla formazione di specie chimiche più tossiche e biodisponibili (Zhuang et al., 1994; Sturm et al., 2002).

1.3. Il mercurio: origine, diffusione e mobilità nell'ambiente

Tra le specie più rilevanti dal punto di vista ecotossicologico vi è il mercurio (Hg), metallo pesante caratterizzato da un complesso ciclo biogeochimico (Mason et al., 1993; Ullrich et al., 2001). Negli ambienti acquatici il Hg presente a livello del sedimento e delle acque interstiziali può essere trasformato nella sua forma organo-metallica più tossica, il metilmercurio (MeHg), grazie alla presenza di specifiche comunità batteriche o a reazioni di tipo abiotico di minore importanza (Compeau & Bartha, 1985; Barkay & Wagner-Döbler, 2005; Celo et al., 2006). La forma metilata è particolarmente mobile ed è facilmente bioaccumulabile lungo l'intera catena trofica grazie alla presenza del gruppo lipofilico metile ($-CH_3$; Baeyens et al., 2003; Hammerschmidt and Fitzgerald, 2006) dando così luogo al fenomeno della biomagnificazione fino all'uomo (Grandjean et al., 1997). In particolare, l'esposizione acuta al MeHg con l'assunzione di cibo contaminato ha generato in passato degli episodi di intossicazione dagli effetti catastrofici sulla popolazione di Minamata (Giappone) ed in Iraq (Takeuchi et al., 1962; Bakir et al., 1973), mentre l'esposizione sub-acuta porta a disturbi caratterizzati da atassia, parestesie alle mani e piedi, debolezza dei muscoli, indebolimento del campo visivo, danni all'udito e disordine mentale fino a forme di autismo (Adams et al., 1983; Crespo-López et al., 2007; Li et al., 2010; Crespo-López et al., 2011). Il caso della Baia di Minamata rappresenta senz'altro

l'episodio più conosciuto. A causa dello sversamento incontrollato nelle acque reflue da parte dell'industria chimica Chisso Corporation (1932-1968) di MeHg, come sottoprodotto del processo di produzione dell'acetaldeide, si verificò il bioaccumulo dell'organo metallo lungo tutta la catena trofica (Takizawa, 2000). Fino al 2001, circa 2.265 vittime erano state riconosciute ufficialmente (1.784 delle quali sono morte) e più di 10.000 hanno ricevuto risarcimenti dalla Chisso e le cause e le richieste di risarcimento continuano tutt'ora.

Sulla base di queste evidenze emerge come la presenza di Hg costituisca un potenziale pericolo per la salute umana e del biota in genere. Per questo motivo l'US-EPA (United States Environmental Protection Agency) ha proposto delle linee guida riguardanti la quantità di MeHg assimilabile con la dieta in base al peso corporeo. Il limite restrittivo è di 0.1 µg di Hg per 1 Kg di peso corporeo al giorno, che è 4.7 volte più restrittivo rispetto al limite proposto dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (0.47 µg di Hg per 1 Kg).

Il mercurio (Hg) è un elemento appartenente ai metalli di transizione nel gruppo IIB, assieme al cadmio e allo zinco, con un numero atomico pari a 80. A causa della bassa temperatura di fusione (-38.83°C) e della elevata tensione di vapore il Hg è l'unico metallo conosciuto che a temperatura ambiente si trova allo stato liquido. La presenza di Hg nell'ambiente è dovuta sia alle sorgenti naturali che al suo successivo impiego a livello industriale che ha provocato una sua dispersione e diffusione a livello globale come gas monoatomico, specie prevalente in atmosfera (Lamborg et al., 2000). E' noto, infatti, che persino regioni prive di fonti mercurifere sono caratterizzate dalla presenza del metallo e da evidenze di bioaccumulo nella catena trofica (Asmund & Nielsen, 2000; Macdonald & Loseto, 2010)

Il Hg di origine naturale si ritrova nelle rocce e nella crosta terrestre, sono noti infatti più di 25 minerali contenenti Hg a livello della crosta terrestre, tuttavia da un punto di vista quantitativo l'abbondanza media si attesta attorno ai 0,5 µg g⁻¹. La fonte naturale principale di Hg è rappresentata dal minerale di cinabro (HgS), conosciuto ed utilizzato da più di duemila anni. A livello mondiale i depositi più importanti sono localizzati nell'area mediterranea a Idrija (Slovenia), sul Monte Amiata (Italia) e nella penisola iberica (Almadén, Spagna; Schroeder & Munthe, 1998). Altri importanti fonti naturali sono rappresentate dalle sorgenti geotermali, dai risultati dell'attività vulcanica e come prodotto di combustione durante gli incendi delle foreste, per cui il Hg nell'atmosfera rappresenta il veicolo principale per il trasporto e la diffusione di questo contaminante da fonti naturali su ampia scala (Mason et al., 1994).

Le fonti antropiche, numerose e diffuse a scala globale, sono responsabili di circa il 75% del Hg presente nel ciclo globale. Tra di queste vanno citate le attività di tipo estrattivo, come quelle occorse nei depositi cinabrieri di Almadén (Spagna) e Idrjia (Slovenia) sfruttati intensamente nel corso dei secoli (Gosar et al., 1997; Hernández et al., 1999), l'estrazione dell'oro (Lacerda et al., 1993), la lavorazione di minerali solfurei, la produzione di vernici, la lavorazione del legno e della carta e gli impianti cloro-soda (Baldi & Bargagli, 1984; Krom et al., 1994). Il Hg è stato utilizzato in molti prodotti di uso comune come antibatterico, amalgami dentali, antiparassitario e nei sali disinfettanti. Inoltre, è ben noto il suo utilizzo nei termometri, nonché nel settore elettrico ed elettronico (pile, interruttori, lampade a fluorescenza), come catalizzatore nella preparazione di prodotti chimici industriali e come elettrodo nelle celle elettrolitiche di impianti cloro-soda. In passato, il nitrato di Hg veniva utilizzato anche per la preparazione dei cappelli di feltro. Il Hg si lega facilmente con altri metalli quali oro, argento e stagno, formando legami chiamati amalgami. Per questo motivo, il Hg è stato impiegato diffusamente nell'industria mineraria per il recupero dell'oro.

1.3.1 Il ciclo biogeochimico del mercurio

A causa delle sue proprietà chimico-fisiche il Hg è caratterizzato da un ciclo biogeochimico piuttosto complesso. A livello dell'atmosfera il Hg è essenzialmente (~95%) presente sotto forma di Hg (0) in equilibrio attraverso processi di ossidazione con il Hg (II). L'equilibrio ossidativo può avvenire sia in fasi eterogenee sia in fasi omogenee gassose con l'ossidazione mediata da O₂, Cl₂ e H₂O₂ (Seigneur et al., 1994). Dal comparto atmosferico la forma ossidata può rideposarsi al suolo e nella matrice umida, compreso il comparto marino, mediante la precipitazione umida (Mason et al., 1994). Una volta all'interno del comparto marino il Hg è soggetto ad una complessa serie di equilibri e trasformazioni chimiche mediate anche dalla componente biotica e illustrati in figura 1.4.

Come si può osservare il Hg nel comparto acquatico è presente in diverse forme fisiche (disciolta, particellato, colloide) e chimiche (stato di ossidazione, forme inorganiche e organiche). La speciazione del Hg nella fase particellata non è ben definibile, mentre le forme presenti nella fase disciolta sono rappresentate dallo ione bivalente Hg²⁺ complessato in una varietà di complessi organici ed inorganici influenzati dalle condizioni

ossido-riduttive del sistema, e dalle forme organiche metilate ovvero il MeHg e il dimetil-Hg (DMHg; Fitzgerald et al., 2007).

In condizioni anossiche il Hg forma complessi ad elevata stabilità con lo zolfo (S). Alcune applicazioni di modellistica speciativa hanno evidenziato come, in funzione del pH e a concentrazione di S^{2-} costante, prevalgano le forme come HgS^0 , $Hg(S_2H)^-$, $Hg(SH)_2^0$ e $HgS_{(s)}$ (Hurley et al., 1994). Nelle forme organo-metalliche l'unico complesso di particolare importanza è rappresentato dal CH_3HgS^- .

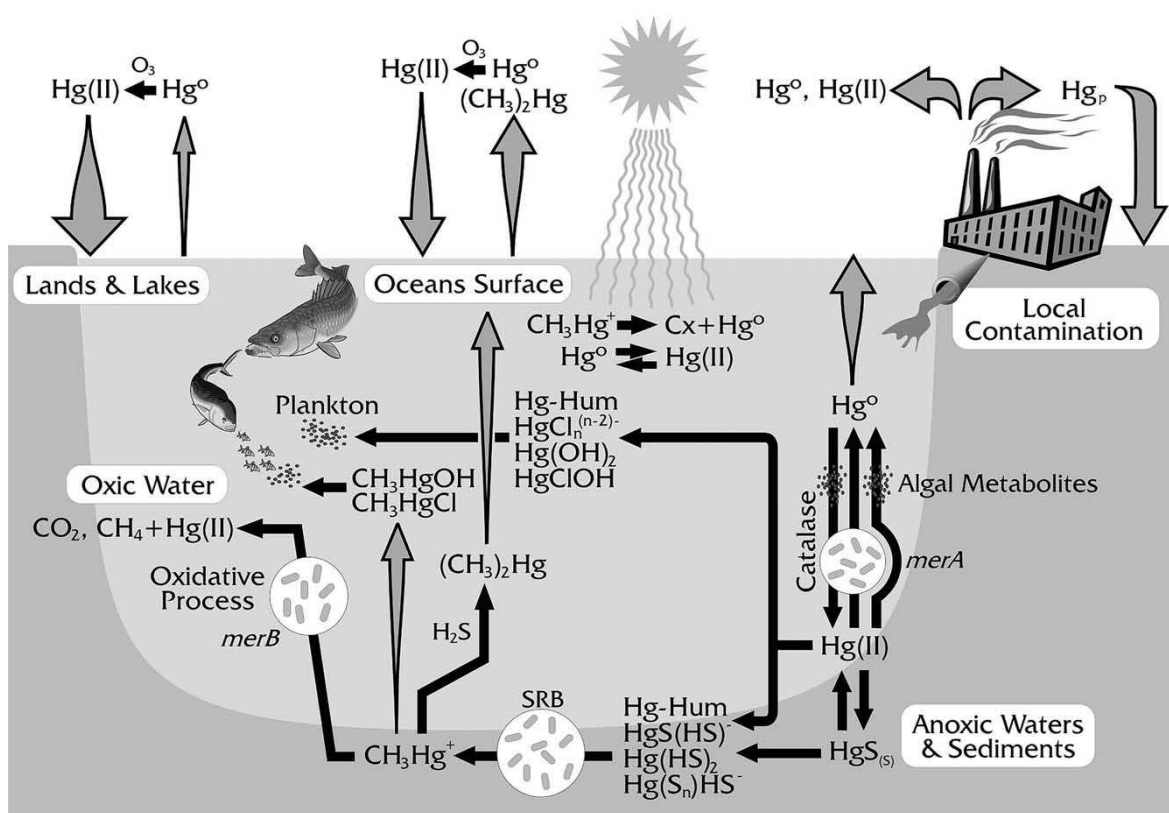


Figura 1.4. Il ciclo biogeochimico del mercurio (Hg) nell'ambiente. Le frecce nere rappresentano le principali trasformazioni e gli uptake. Le frecce grigie indicano i flussi e la loro direzione tra i diversi comparti ambientali. La larghezza delle frecce indica la relativa proporzione e la relativa importanza nei sistemi naturali.

Come si può osservare la speciazione del $Hg(II)$ in ambienti acquosi ossici o anossici è controllata dalla presenza dei cloruri, degli idrossidi e dai solfuri (Morel et al., 1998). Le trasformazioni mediate dai batteri sono rappresentate nei cerchi bianchi. SRB è l'acronimo di Sulphate Reducing Bacteria, $merB$ e $merA$ si riferiscono all'attività genica codificante per gli enzimi organomercurio liasi e mercurio reductasi, rispettivamente.

Un gruppo di frecce indica il coinvolgimento di alghe unicellulari. Le trasformazioni mediate dalla radiazione solare sono poste sotto il sole.

I processi di degradazione del MeHg mediati dalla radiazione solare portano alla produzione di $Hg(II)$ e di specie alogenate di cui non si conosce ancora la struttura definitiva (tratta da Barkay et al., 2003).

Laddove prevalgono le condizioni ossiche il Hg disciolto è presente sotto forma di (Hg^0), ovvero la forma gassosa (DGM, Dissolved Gaseous Mercury) essenzialmente inerte e volatile prontamente scambiabile con l'atmosfera. Le specie relative allo stato di ossidazione (II) sono invece molteplici ed evidenziabili solamente attraverso precisi calcoli termodinamici (Fig. 1.5). La presenza dello ione libero Hg^{2+} è esclusa, mentre in relazione al pH e alla salinità del sistema si trovano idrossi, cloridrossi e cloro complessi ($\text{Hg}(\text{OH})^+$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$, HgCl^+ , HgClOH , HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-}). Inoltre, una parte del Hg(II) è complessato con la sostanza organica disciolta (DOM, Dissolved Organic Matter), costituita per circa il 20% da un insieme di carboidrati, acidi carbossilici, aminoacidi ed idrocarburi e per il restante 80% da acidi umici, un complesso di composti che derivano dalla decomposizione di piante ed organismi animali (Ravichandran, 2004). Queste interazioni sono piuttosto importanti ed influenzano la mobilità, la solubilità e la tossicità del Hg.

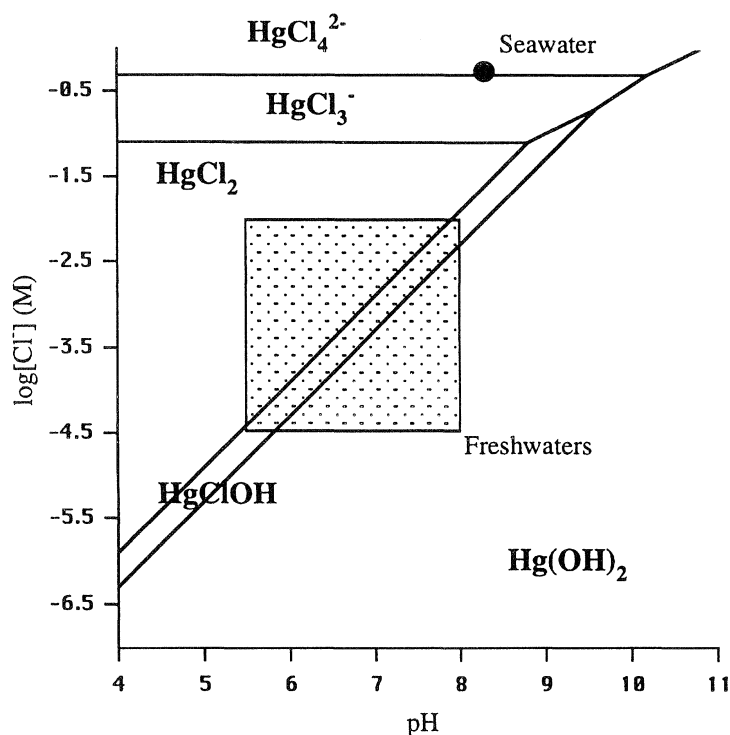


Figura 1.5. Diagramma di dominanza degli ossi-idrossi e cloro-complessi in funzione del pH e della concentrazione dei cloruri (Cl). Come modello di acqua di mare è stato scelto di applicare un pH = 8.3 e una $[\text{Cl}^-] = 0.55\text{M}$ (tratta da Morel et al., 1998).

Il Hg adsorbito e seppellito all'interno del sedimento può entrare nelle cellule batteriche per diffusione passiva attraverso la membrana cellulare, dove può avvenire la sua trasformazione in MeHg (Fitzgerald et al., 2007). La metilazione è una reazione chimica in cui si ha il trasferimento di un gruppo metile ($-\text{CH}_3$), base forte instabile in acqua, da un composto organico ad uno ione metallico, in tal caso il Hg ($\text{CH}_3\text{-Hg}$). Per questo motivo non è una reazione di tipo spontaneo, ma necessita di processi fotochimici o di una catalisi mediata da microrganismi, prevalentemente batteri solfato-riduttori (Compeau e Bartha, 1985; Gilmour et al., 1992; Choi et al., 1994) e in misura minore batteri ferro-riduttori (Kerin et al., 2006), in grado di produrre, attraverso l'azione di specifici enzimi intracellulari, mono e dimetil-Hg a partire dagli ioni bivalenti. Per una piccola percentuale, la metilazione del Hg può avvenire anche per via abiotica, con il contributo di acidi umici e fulvici (Celo et al., 2006). Questo processo avviene nei primi centimetri di sedimento dove è massima l'intensità della reazione. Questo si verifica perché l'attività batterica aumenta all'aumentare della temperatura e della presenza di carbonio organico biodegradabile e, dato che nei centimetri superficiali si trova solitamente un'elevata quantità di materiale organico depositato in tempi recenti, la velocità di metilazione tende ad essere maggiore in questo strato. Tuttavia, affinché la metilazione batterica possa avvenire, deve anche sussistere una concentrazione ottimale di solfati ($100 - 500 \mu\text{M}$) alla quale la reazione di metilazione è massima (Gilmour et al., 1992). In presenza di concentrazioni più elevate di solfati, il processo di metilazione tende a rallentare poiché il substrato utile alla metilazione (lo ione Hg^{2+}) viene rimosso a causa della formazione di solfuri (Benoit et al., 1999).

La forma organica del Hg diviene facilmente assimilabile dagli organismi, siano essi animali o vegetali. In concorrenza con i processi di metilazione vi sono anche reazioni che portano alla demetilazione del MeHg con formazione di metano (CH_4) ed Hg^0 che ritornerà nell'atmosfera (demetilazione per via riduttiva) oppure reazioni di ossidazione nelle quali il gruppo metile è convertito ad anidride carbonica (CO_2) e lo ione Hg^{2+} rimane disponibile per la metilazione.

1.4. Il mercurio negli ambienti costieri del Friuli Venezia Giulia

L'areale marino-costiero del Friuli-Venezia Giulia è interessato da un elevato grado di anomalia per la presenza di Hg a livello dei sedimenti e della colonna d'acqua sia nel

Golfo di Trieste che nell'adiacente Laguna di Marano e Grado (RAFVG, 1992; Brambati, 1997). L'origine della contaminazione è duplice essendo causata dagli apporti di materiale terrigeno e di sabbie provenienti dal fiume Isonzo e dal sistema fluviale Aussa-Corno.

Le acque fluviali isontine dilavano i terreni mercuriferi del distretto minerario di Idrija (Slovenia occidentale) un importante centro di produzione di Hg. In più di 500 anni di attività 12 milioni di tonnellate di roccia sono state escavate ricavando 100.000 ton di Hg elementare e 7.000 ton di cinabro (Kocman et al., 2011). Durante le operazioni di arrostitimento del minerale più di 35.000 ton di Hg sono state disperse nell'ambiente, principalmente sotto forma di Hg⁰ e come residui di lavorazione rilasciate sulle sponde fluviali dell'Idrijca (Dizdarevič, 2001). Di conseguenza le attività minerarie risultano in una significativa contaminazione dell'ambiente circostante con la presenza di Hg in acque, suoli, sedimenti fluviali e biota.

Il fiume Idrijca è uno dei principali emissari del fiume Isonzo (Soča in sloveno) per cui, a seguito del dilavamento dei terreni mercuriferi del distretto minerario, la contaminazione si è estesa anche al bacino isontino. Gli apporti sedimentari isontini vengono dispersi nel Golfo di Trieste, prevalentemente verso occidente a causa del sistema di circolazione antiorario caratterizzante l'Adriatico settentrionale, e raggiungono l'adiacente Laguna di Marano e Grado. In questo ambiente di transizione risultano contaminati i sedimenti, con un gradiente negativo est-ovest (da ~10 a 1 µg g⁻¹) e numerosi organismi facenti parti della catena trofica (Brambati, 1997).

In aggiunta, all'interno della Laguna, si devono aggiungere i 186.000 kg di Hg sversati nel fiume Aussa, immissario della Laguna di Marano, da parte dell'impianto soda-cloro del complesso industriale di Torviscosa. Lo sversamento iniziato nel 1949 si è protratto fino al 1984, anno in cui vennero adottati adeguati metodi di recupero e di depurazione dei reflui (Daris et al., 1993). I sedimenti fluviali risultano così fortemente contaminati (Acquavita et al., 2008; Covelli et al., 2009) assieme alla relativa colonna d'acqua. Per tali ragioni l'ambiente lagunare risulta aver subito una duplice contaminazione con modalità e tempi differenti in relazione alle due sorgenti sopra citate.

Prendendo in considerazione il Golfo di Trieste sono molto numerosi gli studi svolti a comprendere la speciazione del Hg, parametro che, alla fine, permette una valutazione sulla interazione e biodisponibilità del metallo nell'ambiente acquatico (Covelli et al., 1999; Horvat et al., 1999; Covelli et al., 2001; Faganeli et al., 2003a). In particolare, è stato evidenziato che lo spessore di sedimento interessato alla contaminazione è di circa 1 metro in prossimità della foce isontina; le concentrazioni del metallo in prossimità della foce

raggiungono i 25-30 $\mu\text{g g}^{-1}$ ed evidenziano un netto decremento esponenziale con la distanza dal punto sorgente verso il mare aperto. Dal punto di vista speciativo, il Hg è presente in forma detritica (cinabro, HgS) nei sedimenti siltoso-sabbiosi in prossimità della foce fluviale e nei lidi costieri ad essa adiacenti (Biester et al., 2000). Al contrario, nell'area più centrale del Golfo di Trieste prevalgono le associazioni con le particelle più fini come ad esempio le argille, i colloidali e la sostanza organica (Covelli et al., 2001). L'evoluzione storica della contaminazione da Hg nei sedimenti marini recenti è stata studiata attraverso l'analisi di dettaglio su carote profonde prelevate nel Golfo di Trieste (Covelli et al., 2006). Il calcolo del fattore di arricchimento ha evidenziato che la contaminazione eccede il background naturale fino ad un massimo di 60 volte. L'andamento con la profondità è ben correlata con i dati relativi all'attività estrattiva ad Idrija, tanto da permettere la stima di tassi deposizionali indicativi, in almeno due carote (GT2 e AA1), ed il calcolo dei flussi di Hg nei sedimenti di fondo. Sebbene il flusso di Hg nei sedimenti sia diminuito durante gli ultimi 80 anni e l'attività mineraria si sia arrestata nel 1996, è da ritenere al momento che l'ambiente marino non possa ritornare in un periodo di tempo breve ad una situazione simile a quella originaria, pre-attività estrattiva, poiché gli apporti fluviali sono ancora caratterizzati da elevati tenori di Hg. Infatti, stime recenti sulla quantità di Hg accumulato nella valle del fiume Idrijca riportano 2029 tonnellate di metallo (Žibret e Gosar, 2006). Secondo Žagar et al., (2006), invece, la quantità totale di Hg nei sedimenti del letto e delle sponde fluviali dell'Isonzo ammonterebbe a non meno di 10.000 tonnellate.

Per quel che riguarda la Laguna di Marano e Grado i sedimenti risultano contaminati soprattutto nella zona più orientale di Grado con valori di Hg attorno ai 10 $\mu\text{g g}^{-1}$, circa un ordine di grandezza più elevati rispetto a quello di Marano ($\sim 1 \mu\text{g g}^{-1}$).

La distribuzione e la speciazione del Hg nei sedimenti lagunari è stata oggetto di uno studio accurato condotto da Piani et al. (2005). I risultati della ricerca mostrano che il cinabro (HgS), caratterizzato da una solubilità molto bassa ($K_{ps} = 10^{-36.8}$, Ravichandran et al., 1998) e, quindi, refrattario a fenomeni di rimobilizzazione dalla fase solida, scarsamente solubile, domina il settore centrale della Laguna; alla foce del fiume Aussa, al contrario, il 98% del Hg totale è costituito da forme non cinabrifere ed è associato a materiale ricco in sostanza organica. E' quindi ipotizzabile che il Hg sia più facilmente rimobilizzabile in prossimità di queste zone (foce fiumi Zellina ed Aussa).

Il ciclo biogeochimico del Hg all'interfaccia acqua-sedimento è stato studiato in dettaglio da Covelli et al. (2008), in due siti localizzati nel bacino di Grado, con l'utilizzo

di camere bentiche sia *in situ* che in laboratorio. Gli autori hanno misurato flussi sostanziali di MeHg dal sedimento alla colonna d'acqua, in particolare laddove si verificano condizioni di ipossia, possibili durante il periodo estivo. In generale, i sedimenti di Grado sono risultati essere una potenziale sorgente di contaminazione per quanto riguarda il MeHg, ponendo un rischio di bioaccumulo del metallo lungo la catena trofica. Minor attenzione è stata invece fino a questo momento posta al bacino maranese, dove le attività di pesca ed acquacultura, ed in particolare la molluschicoltura (*Tapes philippinarum*), sono limitate ad alcune aree in concessione poste in prossimità della bocca di Lignano.

2. Scopo della tesi

Il lavoro svolto durante questa tesi è inserito all'interno del progetto scientifico MIRACLE (*Mercury Interdisciplinary Research for Appropriate Clam farming in Lagoon Environment*), uno studio a carattere multidisciplinare, condotto allo scopo di verificare la possibile coesistenza tra l'attività di venericoltura e la presenza di sedimenti contaminati da Hg fino a 2 ordini di grandezza superiori al valore di fondo naturale. Tenendo conto che le attività di pesca, la raccolta di molluschi e lo sfruttamento delle valli da pesca sono praticate estensivamente all'interno della laguna, c'è una particolare attenzione rivolta ai potenziali rischi degli effetti della presenza del Hg all'interno della catena trofica (Brambati, 2001).

Dalla letteratura scientifica emerge il ruolo centrale svolto dal sedimento nei processi biogeochimici del Hg; per questo motivo, con questa tesi, ci si è prefisso lo scopo di verificare il comportamento, in condizioni naturali e perturbate, del metallo all'interno di questa matrice.

In particolare, nella prima fase della ricerca, è stata effettuata una valutazione preliminare dei dati di Hg presenti in letteratura a partire dal 1991 allo scopo di ottenere una distribuzione spaziale sull'attuale estensione della contaminazione da Hg nei sedimenti superficiali. Considerando l'importanza della forma metilata (MeHg) e la scarsità di dati riguardante l'intera area lagunare (Covelli et al., 2008), lo studio dell'estensione della contaminazione è stato esteso anche a questa specie. Inoltre, allo scopo di comprendere il comportamento delle specie mercurifere e, in particolare, la loro possibile mobilità e biodisponibilità, si è provveduto all'applicazione di tecniche speciative capaci di distinguere tra forme cinabrifere e non cinabrifere (Fernandez-Martinez & Rucando, 2003). La parte finale dedicata ai sedimenti superficiali è stata quella di cercare le eventuali correlazioni tra le diverse specie mercurifere e i principali descrittori geochimici, quali la granulometria e la quantità e qualità della sostanza organica.

Tenendo conto dell'estensione e degli spessori della contaminazione nei sedimenti dell'ecosistema lagunare si è studiata la quantità di Hg (inventario) a livello dei diversi sottobacini. La determinazione dei tassi di sedimentazione, utilizzando i radionuclidi ^{210}Pb e ^{137}Cs , ha permesso di comparare gli accumuli di Hg nelle diverse aree e quantificare gli input in termini temporali in relazione alle due sorgenti quella mineraria e quella industriale dell'impianto cloro-soda.

Nella seconda parte sono state investigate le dinamiche del rilascio delle specie mercurifere all'interfaccia acqua-sedimento in seguito ad un evento di risospensione, evento che a livello della Laguna avviene periodicamente in seguito ad attività antropiche quali la pesca, la venericoltura e i dragaggi. In questo lavoro sono stati effettuati due esperimenti in microcosmo in due siti, BAR RIS e A3, localizzati, rispettivamente, in Laguna di Grado e all'interno del fiume Aussa.

3. Attività sperimentale

3.1 L'area di studio: la Laguna di Marano e Grado

La Laguna di Marano e Grado è il sistema di transizione posto più a settentrione nel bacino del Nord Adriatico (Fig. 3.1). Questo sistema, la cui origine risale al IV-VI secolo D.C., rappresenta il risultato dell'evoluzione deltizia dei fiumi Tagliamento ad Ovest ed Isonzo a Est. Il profilo morfologico attuale è stato anche largamente influenzato dalle importanti attività di bonifica condotte all'inizio del 1900. La superficie lagunare, stimata in circa 160 km², si sviluppa lungo una progressione arcuata parallela alla linea di costa per circa 32 km con una distanza media tra la linea di costa e le isole del cordone litorale di circa 5 km.

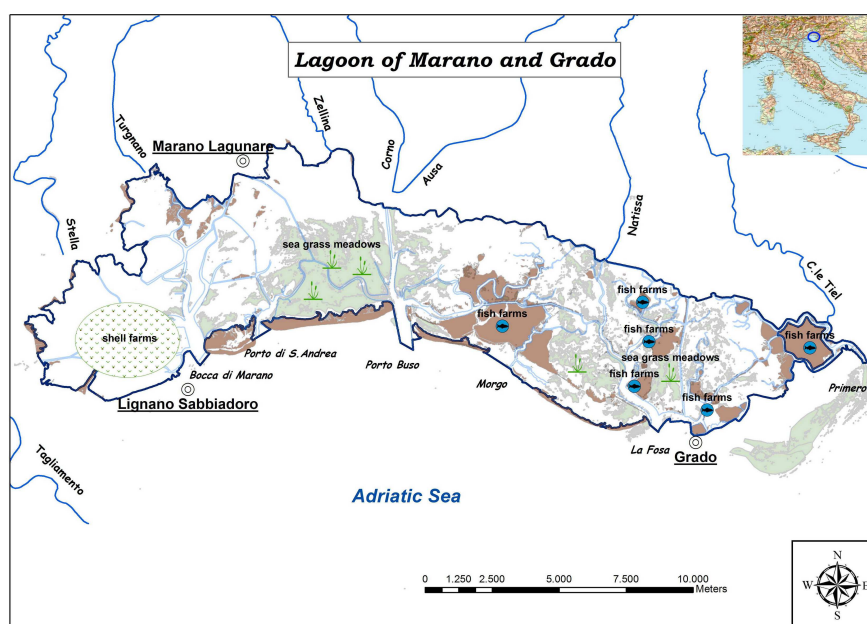


Figura 3.1. Rappresentazione schematica della Laguna di Marano e Grado e dei suoi principali elementi morfologici e destinazioni d'uso.

In generale, l'assetto idrologico nei sistemi lagunari è sottoposto a continue pressioni antropiche che inducono un'evoluzione senza un preciso indirizzo strategico. Nel caso della Laguna di Marano e Grado nell'ultimo trentennio sono state realizzate diverse opere. Tra queste le più importanti sono la realizzazione delle dighe foranee di Porto Buso e di

Grado, la creazione del porto commerciale di Porto Nogaro, all'interno del fiume Corno, con il relativo approfondimento a $-7,50$ m s.l.m. del canale di collegamento tra la foce dell'Aussa-Corno e la bocca di Porto Buso, la diga interna di Porto Lignano, la stabilizzazione dell'Isola di S. Andrea e la realizzazione di numerosi porti turistici per circa 6000 ormeggi, con i relativi canali di collegamento al sistema navigabile interno costituito dalla "Litoranea Veneta". Accanto agli elementi di maggior carico antropico, che hanno prodotto significative modifiche della circolazione delle acque lagunari, si registra, dal 1998, il sostanziale blocco delle attività di dragaggio dei canali, con progressivo interrimento di una parte del reticolo navigabile e dell'imbonimento delle "secche" prospicienti le foci fluviali interne.

Il collegamento con il mare aperto avviene attraverso sei bocche di porto (Lignano, S. Andrea, Buso, Morgo, La Fosa di Grado, Primero). La portata massima complessiva, stimata negli anni '50 dall'Istituto Idrografico del Magistrato delle Acque, è pari a $8750 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$ al colmo di una marea sigiziale. L'ingresso marino determina all'interno della laguna degli areali d'influenza o sottobacini lagunari in comunicazione con il mare aperto tramite canali sfocianti nelle bocche di porto di Marano, S. Andrea, Buso, Morgo, Grado e Primero.

All'interno della laguna vi sono numerosi canali navigabili che collegano le bocche di porto a località e porti perilagunari o alle foci di corsi d'acqua sfocianti nella laguna stessa. I porti principali sono quelli di Marano Lagunare e Grado (pesca e diportistica), di Lignano e di Aprilia Marittima (diportistica), di S. Giorgino di Nogaro e di Torviscosa (industriali). Inoltre, da molti secoli è presente la via navigabile canalizzata detta "Litoranea Veneta", che collega la foce dell'Isonzo con Venezia attraverso la Laguna di Caorle.

L'assetto idrologico interno è caratterizzato dalla dominanza dell'ingresso marino (presenza di acque a salinità elevata con un valore medio di 33,7, e cuneo salino che penetra i corsi d'acqua che sfociano in Laguna per almeno altri 4-5 km dalla loro foce). Sulla base delle attuali normative europee in materia di acque (Water Framework Directive, 2000/60/CE) sono stati definiti i corpi idrici lagunari in funzione dei valori di salinità (Bettoso et al. 2010).

Ai principali corsi d'acqua di risorgiva afferenti in Laguna di Marano e Grado vanno aggiunti una serie di canali artificiali, tra cui i più importanti sono il Canale di Bevazzana (tratto della Litoranea Veneta) ed il Canale Anfora, che collegano alla Laguna rispettivamente il fiume Tagliamento ed il fiume Terzo, affluente del Natissa.

Se la stima dell'afflusso marino non è stata oggetto di verifiche successive agli anni '50, per quel che riguarda le portate dei fiumi afferenti sono stati effettuati diversi tentativi che non hanno portato tuttavia ad una precisa modellazione idrometrica. Mediando le diverse valutazioni si può tuttavia indicare un ordine di grandezza relativo al contributo di acqua dolce proveniente dall'entroterra attraverso le diverse vie in condizioni di morbida che può essere ragionevolmente stimato in $100 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$. I fiumi Stella ed Aussa con, rispettivamente, 50 e $8 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$, rappresentano i contributi più importanti. L'apporto di acque dolci di morbida provenienti dai fiumi Tagliamento ed Isonzo nell'ambiente lagunare, attraverso i rispettivi canali di "Bevazzana" e Isonzato, è limitato solo alle fasi di marea decrescente. Il contributo delle acque dolci incide per il 70-80% sulla laguna di Marano, mentre la laguna di Grado ha caratteristiche significativamente più marine. L'apporto fluviale di piena è modesto dal momento che il bacino tributario dei corsi d'acqua è quasi interamente confinato al territorio di risorgiva della Bassa Friulana. Nella circostanza di grandi eventi meteorologici, le portate del Fiume Stella e del Cormor raggiungono complessivamente i $200 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$. In termini di volumi totali, può essere considerato significativo anche l'apporto delle 22 idrovore che, in condizioni di media piovosità, recapitano annualmente un volume totale di 200 milioni di $\text{m}^3 \text{ y}^{-1}$, pari all'intero volume dell'acqua contenuta nel bacino lagunare al colmo di una marea di 1 metro.

Ferrarin et al. (2011), applicando il modello matematico agli elementi finiti SHYFEM (Umgiesser et al., 2004), particolarmente adatto per ambienti costieri poco profondi e caratterizzati da una geometria articolata, hanno calcolato che all'interno della Laguna tempi di residenza delle acque siano piuttosto brevi (< 6 giorni); un ricambio ancora più basso avviene nelle zone in prossimità della gronda (tempi di residenza > 12 giorni). Nel caso in cui tra le forzanti del modello venga inclusa la Bora il tempo di residenza medio diminuisce in maniera significativa (1.6 ± 1.4 giorni). Dal punto di vista idrodinamico le bocche più attive risultano essere quelle di Lignano, Porto Buso e Grado, con rispettivamente il 34, 31 e 24% di volume transitato rispetto al totale.

Il contributo principale di apporti solidi è di origine fluviale ed entra attraverso le bocche tidali, sotto forma di materiale particellato fine (peliti e argille) proveniente dalle zone deltizie di Isonzo e Tagliamento. Materiale più grossolano deriva dall'erosione a carico delle isole del cordone litorale (Covelli et al., 2009).

La Laguna di Marano e Grado, in quanto interessata storicamente dall'introduzione di Hg ed altri contaminanti di origine estrattiva od industriale, comprende un'ampia area, sia a mare che a terra, vincolata dal perimetro del SIN (Sito Inquinato di Interesse Nazionale -

Laguna di Marano e di Grado), individuato con D.M. 468/01 e perimetrato con D.M. 24 febbraio 2003. Il decreto definisce il sito come area da sottoporre ad interventi di caratterizzazione, messa in sicurezza di emergenza, bonifica, ripristino ambientale e attività di monitoraggio a carico del Commissario Delegato per la Laguna di Marano e Grado (Ramieri et al., 2011).

Il SIN ricopre un'area di circa 13.500 ha, di cui circa 6.500 ha a mare. Per la parte a terra il sito interessa principalmente il territorio dei comuni di Torviscosa e S. Giorgio di Nogaro e, in misura minore, di Marano Lagunare, Carlino, Cervignano del Friuli, Terzo d'Aquileia e Aquileia. La parte a mare occupa circa la metà della laguna, interessando i Comuni di Marano Lagunare e Grado.

L'ambito interessato dalla Laguna di Marano e di Grado comprende alcuni siti destinati alla protezione della fauna selvatica migratoria e sottoposti alla Convenzione di Ramsar del 1971 (Valle Cavanata e Oasi Avifaunistica delle Foci del Fiume Stella). Inoltre, a seguito dell'applicazione della Direttiva Habitat (Dir. 92/43/CEE, recepita in Italia dal D.P.R. 8 settembre 1997 n. 357) riguardante la tutela della biodiversità, l'intero perimetro lagunare è stato individuato, nella ricognizione promossa dallo Stato denominata "Natura 2000", quale area da inserire tra i Siti di Interesse Comunitario e Zone di Protezione Speciale (SIC/ZPS – IT3320037).

3.2 Operazioni in campo

3.2.1. Prelievo di carote e sedimento superficiale

In accordo con il programma operativo del Progetto MIRACLE, nei mesi di Giugno e Luglio 2008 è stata effettuata una campagna di prelievo di 13 carote di sedimento più una carota in area di barena (diam. = 10 cm; lung. = 1 m) dai fondali della Laguna di Grado e Marano (Fig. 3.2). I siti di campionamento sono stati scelti lontani dall'influenza dei canali lagunari in aree subtidali ed intertidali facendo in modo da assicurare una copertura di tutti i sei bacini individuati da Dorigo (1965). Contestualmente, sono state prelevate anche carote più piccole (diam. = 8 cm; lung. = 50 cm) per la determinazione dei tassi di sedimentazione mediante l'attività del ^{137}Cs e del ^{210}Pb . Infine, carote di 20 cm di lunghezza sono state prelevate per l'analisi del contenuto di MeHg e per le analisi specie nei sedimenti superficiali. Una volta completato il campionamento tutto il set di

carote è stato accuratamente sigillato, trasportato in laboratorio e conservato al buio in camera fredda ($T = 4^{\circ}\text{C}$) fino alle successive operazioni di subcampionamento.

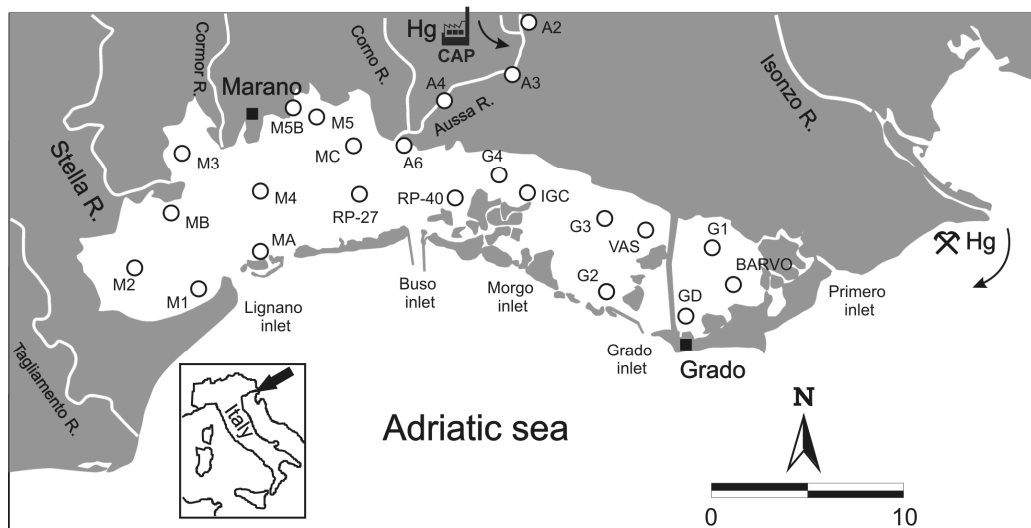


Figura 3.2. Mappa dell'area di studio comprendente i punti di campionamento delle carote di sedimento. Sono riportate anche le stazioni di prelievo di campioni all'interno dell'asta fluviale del fiume Aussa tramite benna.

Per l'allestimento dell'esperimento di risospensione, il sedimento è stato prelevato da un operatore subacqueo ai siti sperimentali BAR RIS (profondità di circa 3 metri, Ottobre 2009) e A3 (profondità di circa 1.5 metri, Settembre 2010; Fig. 3.3) per mezzo di una camera costruita in Plexiglas ($h = 25$ cm; $d = 25$ cm; spessore = 0.6 cm; Fig. 3.4) già utilizzata con successo in studi relativi al comportamento biogeochimico dei sali nutritivi (Bertuzzi et al., 1996) e del Hg (Covelli et al., 2008; Emili et al., 2011). Lo spessore medio del sedimento all'interno della camera era di circa 10 cm con una colonna d'acqua sovrastante di circa 15 cm (rapporto acqua/sedimento = 1,5). Contestualmente al prelievo del sedimento, si è provveduto alla raccolta di un volume di acqua superficiale in colonna d'acqua pari a 10 L per mezzo di una bottiglia tipo Niskin. La camera bentica è stata riportata in superficie con la massima cura, in modo da evitare risospensione e perturbazione all'interfaccia acqua-sedimento, e trasferita in laboratorio per l'allestimento del mesocosmo. Nel mesocosmo condotto in A3, sulla base dei risultati ottenuti per BAR RIS, si è deciso di campionare anche una carota di sedimento (diam. = 16 cm; lung. = 30 cm) per la determinazione chimico-fisica delle acque interstiziali e della fase solida. La carota è stata estrusa in laboratorio e processata, come riportato in Covelli et al. (2008).

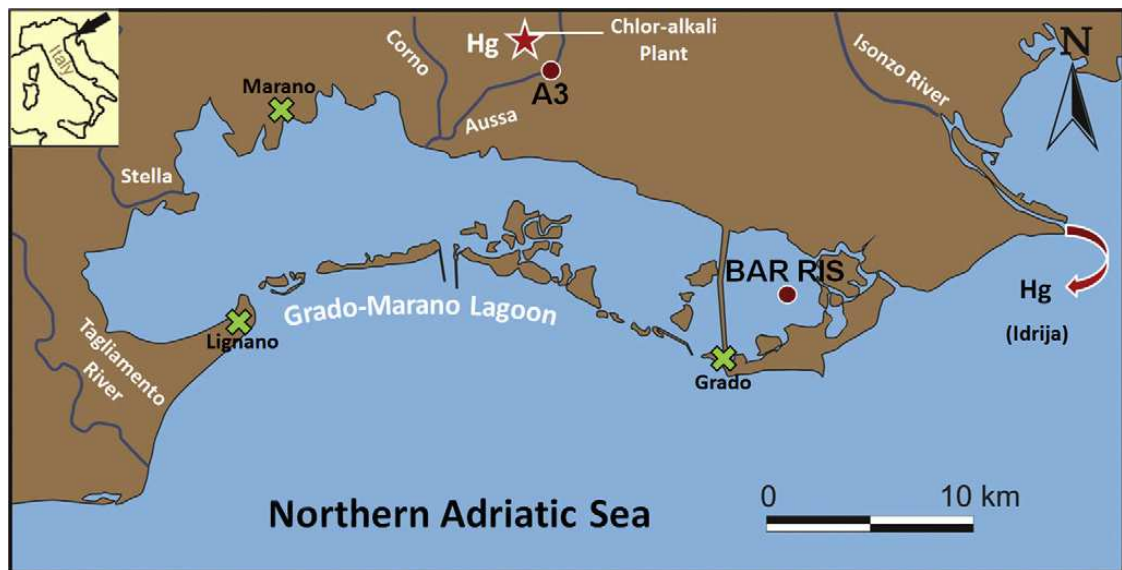


Figura 3.3. Siti selezionati per l'esperimento di risospensione in Laguna di Grado (BAR RIS) e il sistema fluviale Aussa-Corno (A3).

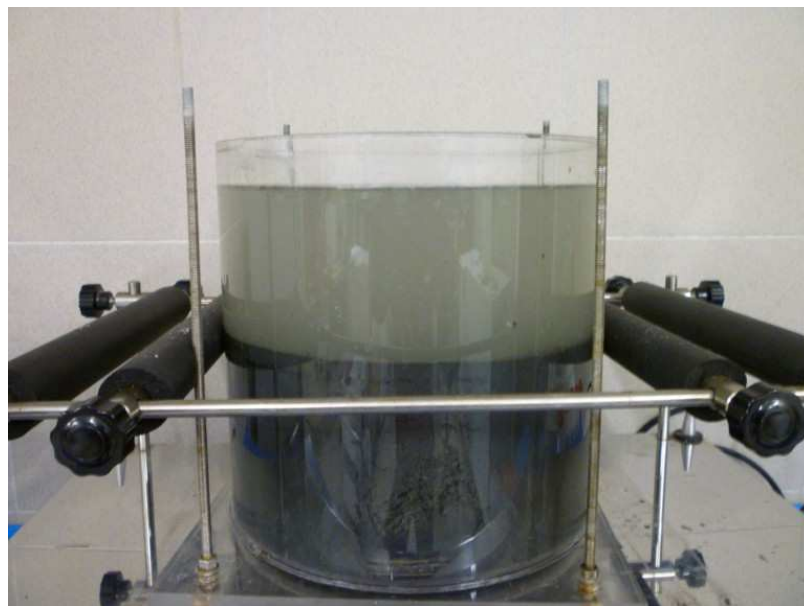


Figura 3.4. Particolare della camera benthica utilizzata nell'esperimento di risospensione.

3.3 Allestimento dell'esperimento di risospensione

Una volta giunti in laboratorio l'acqua sovrastante il sedimento è stata rimossa e sostituita con quella prelevata *in situ*; contestualmente sono stati determinati i parametri chimico-fisici di base della colonna d'acqua (pH, T, O₂ disciolto) per mezzo di un multimetro portatile (Crison, pH45). Il potenziale di ossido-riduzione (E_h) è stato misurato con un elettrodo combinato (Ag/AgCl-Pt) calibrato con una soluzione tampone a potenziale noto (220 mV). I risultati ottenuti sono stati corretti per il potenziale dell'H₂.

La simulazione della risospensione è stata effettuata ponendo la camera benthica chiusa su un agitatore meccanico di tipo orizzontale. L'agitazione è stata condotta a ~130-150 oscillazioni al minuto (t = 10 min). Ultimata l'agitazione si è immediatamente provveduto al campionamento della risultante sospensione (fase solida + fase particellata) usando una siringa di plastica e trasferendo il tutto in un contenitore in borosilicato. Ogni aliquota ottenuta è stata centrifugata (3280 rpm; t = 10 min) per permettere la completa separazione tra le due fasi. In totale sono stati effettuati 6 prelievi (t1-t6, da 0 a 1020 minuti, rispettivamente) post-risospensione più il t0 pre-risospensione.

3.4 Operazioni in laboratorio

3.4.1. Subcampionamento delle carote

Prima del subcampionamento, le carote sono state sottoposte a radiografie ai raggi-X allo scopo di evidenziare le eventuali variazioni di densità e tessiture, le strutture sedimentarie presenti e la presenza di fenomeni di bioturbazione (es., Bouma, 1964; Baker & Friedman, 1969). L'operazione è stata eseguita dai tecnici della S.G.P. S.r.l. di Trieste presso i laboratori siti all'interno dello stabilimento Wärtsilä di Trieste. La sorgente di raggi-X utilizzata era costituita da un generatore unidirezionale Balteau Baltospot GFD 300/5. Il film usato è del tipo industriale, modello Agfa Structurix D4 con dimensioni 10 x 48cm. I film ottenuti sono stati processati utilizzando una sviluppatrice automatica Agfa-Gevaert Structurix NDT E ed acquisiti per mezzo di uno scanner.

Dopo un attento esame delle radiografie, le carote sono state sezionate longitudinalmente per mezzo di una sega circolare su slitta, per il taglio dell'involucro in PVC, ottenendo così due emicilindri. E' quindi seguita una descrizione macroscopica per

evidenziare caratteristiche del campione visibili ad occhio nudo quali il colore (Munsell Soil Colour Chart, 1975), il grado di omogeneità e d'idratazione, la tessitura, le strutture sedimentarie, l'attività biologica (bioturbazione), la presenza di forme biologiche integre e bioclasti, l'accumulo di sostanza organica ed i resti vegetali.

Il successivo sub campionamento per le analisi chimico-fisiche è stato condotto su livello selezionati. Nei primi dieci centimetri, gli intervalli presi in considerazione sono stati: 0-1, 1-2, 5-6 e 9-10 cm. A partire dai 10 fino ai 50 cm, è stato prelevato un livello centimetrico ogni 10 cm, mentre è stata scelta ancora una quota intermedia tra i 50 cm ed il fondo e, infine, la quota di fondo stessa.

3.4.2 Analisi fisiche e chimiche del sedimento

Per l'analisi granulometrica, il sedimento è stato pretrattato con perossido d'idrogeno (H₂O₂, 10 volumi, 40 mL, t = 48h) allo scopo di eliminare la sostanza organica. Dopo una setacciatura ad umido (d = 2mm, limite ghiaia-sabbia secondo Wentworth) la determinazione finale è stata condotta con un granulometro laser (Malvern Mastersizer, 2000) su aliquote di campione pari a 2 mL. I risultati sono stati espressi in termini di percentuali di frequenza per ogni singola classe granulometrica d'intervallo 0.5 Φ (-log₂ diam [mm]).

La porosità (ϕ) è stata calcolata mediante la perdita in peso del sedimento ottenuta a 110 °C, come riportato in Loring and Rantala (1992), e applicando la seguente equazione (Johnson et al., 1992):

$$\phi = (M_w/\rho_w)/(M_s/\rho_s) + (M_w/\rho_w),$$

dove M_w è il peso perso come H₂O, M_s è il peso del sedimento secco, $\rho_w = 1.025 \text{ g cm}^{-3}$ rappresenta la densità dell'acqua e ρ_s è la densità del sedimento misurata con un picnometro (Micromeritics, AccuPyc 1330).

L'analisi del carbonio totale ed organico (C_{tot} , C_{org}) e dell'azoto totale (N_{tot}) è stata condotta su una aliquota di sedimento liofilizzato (CoolSafe, 55-4 SCANVAC) ed omogeneizzato; la determinazione finale è avvenuta alla temperatura di combustione di 975°C utilizzando un analizzatore elementare (Perkin Elmer, 2400 CHN). La distinzione

tra il C_{tot} e il C_{org} è stata ottenuta previa acidificazione del campione con HCl 1M (Hedges and Stern, 1984). Quale standard per la determinazione è stata utilizzata l'acetanilide ($CH_3CONHC_6H_5$). Il limite di rilevabilità del metodo per il C_{tot} e C_{org} è dello 0.1%. La precisione analitica per tutti e tre i parametri considerati è del 3%.

La determinazione dei tassi di sedimentazione è stata effettuata su 4 stazioni rappresentative, tre nel bacino di Marano (MB, M4 e M5B) e una in quello di Grado (G3), mediante metodi radioisotopici: l'attività del ^{210}Pb e del ^{137}Cs . La scelta è dipesa dall'ubicazione dei siti all'interno della Laguna e dalla minima bioturbazione presente lungo la sequenza sedimentaria. Il ^{210}Pb ($t_{1/2}=22.26$ anni) decade a ^{210}Bi e poi a ^{210}Po ($t_{1/2}=138.38$ giorni) emettendo particelle beta e radiazioni gamma a bassa energia. Per questo motivo, l'attività del ^{210}Pb può essere sia misurata direttamente (spettrometria gamma) che attraverso la misura del suo figlio, ^{210}Po in spettrometria alfa. In questo caso, si ipotizza che i due radionuclidi si trovino in equilibrio secolare (cioè che le loro attività siano uguali).

Nell'analisi del profilo di attività dei radionuclidi è importante considerare il problema della compattazione dei sedimenti, cioè il progressivo decremento del contenuto di acqua negli strati via via che vengono seppelliti e mentre cresce il peso che grava su di loro. Per far sì che il profilo del radionuclide non sia influenzato da questo fenomeno occorre correggere l'asse delle profondità come se tutti gli strati avessero la medesima porosità. In questo caso, tutte le volte che si cita il dato di velocità di sedimentazione andrebbe anche riportato il valore della porosità di riferimento. Un modo alternativo è quello di usare la profondità espressa come massa cumulativa ($g\ cm^{-2}$); questa procedura è di gran lunga migliore perché è un sistema univoco e permette di calcolare un tasso di accumulo (T_a) in $g\ cm^{-2}\ a^{-1}$ che, a differenza della velocità di sedimentazione (V) in $cm\ a^{-1}$, è indipendente dal contenuto di acqua.

Tra i due valori esiste la relazione:

$$T_a = V (1 - \phi_m) \rho_s$$

dove ϕ_m è la porosità media nell'intervallo considerato e ρ_s è il peso specifico del sedimento ($g\ cm^{-3}$). Il tasso di accumulo del sedimento esprime il flusso netto di particelle all'interfaccia acqua-sedimento e ha una importanza fondamentale per il calcolo dei flussi di altre sostanze legate al trasporto di particelle verso il sedimento (ad es., metalli, nutrienti, sostanza organica o inquinanti). Rappresenta un'informazione di base per

elaborare qualsiasi bilancio di massa.

Per il calcolo del contenuto d'acqua, della porosità e della densità apparente (*dry bulk density*) dei sedimenti é stata utilizzata la perdita in peso ottenuta seccando il sedimento alla temperatura di 60°C. Questa quantità costituisce il peso dell'acqua contenuta nel sedimento e permette il calcolo della porosità secondo la formula suggerita da Berner (1971):

$$\phi = w \rho_s / [w \rho_s + (1 - w) \rho_w]$$

dove w corrisponde alla frazione d'acqua sul peso totale, ρ_s alla densità media delle particelle di sedimento e ρ_w alla densità dell'acqua interstiziale. I valori utilizzati di ρ_s e ρ_w sono stati rispettivamente 2.6 e 1.029 g cm⁻³. Dalla relazione precedente è possibile quindi ricavare il valore della densità apparente (ρ_a) in g cm⁻³:

$$\rho_a = \rho_s (1 - \phi)$$

A questo punto la profondità di massa (Z , in g cm⁻²) viene calcolata come la sommatoria dello spessore di ogni fetta (s) moltiplicato per la sua densità apparente:

$$Z_n = s_1 \rho_{a1} + s_2 \rho_{a2} + \dots s_n \rho_{an}$$

In questo lavoro sono state utilizzate le metodiche riportate in Frignani et al. (1991, 1993). In breve, si è estratto il ²¹⁰Po dal sedimento secco mediante attacco acido a caldo (HNO₃ = 8N, T = 110°C), rimuovendo la sostanza organica con H₂O₂ al 30% ed evaporando fino a piccoli volumi. L'HNO₃ è stato eliminato mediante aggiunte di HCl concentrato, mentre il Fe presente è stato ridotto mediante aggiunta di acido ascorbico. La deposizione spontanea del ²¹⁰Po è avvenuta su dischetti d'argento e l'efficienza è stata valutata con l'aggiunta di uno standard interno (²⁰⁹Po) in quantità nota. Il conteggio delle emissioni alfa, eseguito tramite rilevatori a barriera superficiale al Si, si è protratto per circa 2 giorni. L'errore analitico è compreso tra il 5 e il 10%.

La misura dell'attività del ¹³⁷Cs (durata circa 24 ore) è stata effettuata attraverso la spettrometria gamma. Il ¹³⁷Cs emette radiazioni gamma con energia caratteristica di 661.66, 31.82 e 3.19 keV. Per la misurazione dell'attività del ¹³⁷Cs è stato considerato il

picco corrispondente ai 661.66 keV, poiché per questa energia la resa (frazione di atomi che decade emettendo radiazioni) è più alta. La rilevazione è stata effettuata direttamente sul sedimento, precedentemente essiccato e disaggregato, posto in recipienti cilindrici di plexiglas. Sono state utilizzate diverse geometrie di conteggio (10-50 ml) alle quali corrispondono indicativamente determinate quantità in peso di sedimento (12-60 g). Sono stati utilizzati due rivelatori coassiali Ortec EG&G al Ge intrinseco collegati all'analizzatore multicanale. I rivelatori sono alloggiati in pozzetti di Pb e criostatati con N₂ liquido.

Per la determinazione del mercurio totale (Hg) è stata condotta una digestione totale del sedimento liofilizzato (circa 200 mg), come riportato in Loring and Rantala (1992), in un sistema chiuso a microonde (Milestone, MLS 1200) mediante aggiunta di una miscela di acidi forti (1,5 mL HF + 5 mL *aqua regia*). La soluzione ottenuta è stata analizzata con la tecnica dei vapori freddi (CVAAS; Perkin Elmer, AAnalyst 100-FIAS) utilizzando NaBH₄ al 3% in NaOH 1% quale agente riducente. Il livello di accuratezza è stato valutato con un materiale certificato (PACS-2 Marine sediment, NRCC) ed i risultati ottenuti evidenziavano un recupero compreso tra il 95 e il 107% (n = 5). Il limite di rilevabilità del metodo è di 0.13 µg g⁻¹.

Per la determinazione del metilmercurio (MeHg) circa 300 mg di campione sono stati pesati direttamente all'interno di provette in Teflon del volume di 30 mL. Di seguito è stata aggiunta una miscela (V = 6 mL) di H₂SO₄ al 5%, KBr al 18% ed 1.0 mL di CuSO₄ 1M. La provetta è stata chiusa e agitata vigorosamente per circa 15 minuti. Dopo questa prima fase sono stati aggiunti 10 mL di CH₂Cl₂ e i campioni sono stati nuovamente posti in agitazione per altri 15 minuti. Dopo una centrifugazione condotta a 3200 rpm per 5 minuti la fase organica è stata separata dalla fase acquosa e il CH₂Cl₂ è stato raccolto in un contenitore in Teflon da 60 mL. L'estrazione è stata ripetuta con altri 5 mL di CH₂Cl₂. Circa 35 mL di Milli-Q sono stati aggiunti alla fase di CH₂Cl₂, successivamente si è proceduto all'evaporazione della fase organica a bagnomaria alla temperatura di 90°C. I campioni così ottenuti sono stati flussati con N₂ per 5 minuti allo scopo di rimuovere il residuo di CH₂Cl₂. Un'aliquota di questa fase ottenuta è stata posta in contenitori in Teflon di reazione, aggiustando il pH a 4.6 e addizionando 100 µL di tampone acetato e 50 µL di NaBEt₄ 1% quale agente etilante. La risultante etilazione è stata condotta a temperatura ambiente per 15 minuti. Il MeHg (etilato a etil-metilmercurio) è stato adsorbito in flusso di N₂-Hgfree su una trappola in Tenax per 15 minuti. Successivamente il MeHg è stato desorbito alla temperatura di 180°C (flusso di Ar) in colonna cromatografica. Le specie

mercurifere sono state convertite ad Hg^0 per pirolisi a 600°C e la misura finale è stata condotta con la tecnica dei vapori freddi applicata alla fluorescenza atomica (CV AFS). Il limite di rilevabilità è di $10 \text{ pg MeHg g}^{-1}$ calcolato sulla base della deviazione standard ottenuta dall'analisi di 3 bianchi (Horvat et al., 1993; Liang et al., 1994).

La speciazione chimica del Hg è stata effettuata sull'aliquota di sedimento corrispondente al livello superficiale (0-1 cm).

E' stata applicata una metodica di estrazione per la determinazione quantitativa della frazione di mercurio associata ai solfuri (Fernandez-Martinez & Rucando, 2003). In particolare si è proceduto al trattamento di 0.25 grammi del campione con 10 ml di una soluzione di HNO_3 (50% v/v) sotto agitazione per 21 ore. In questo modo, dal prelievo del surnatante opportunamente centrifugato (3500 rpm, $t = 15$ minuti), si estrae la frazione contenente tutte le specie di mercurio ad eccezione dell' HgS . La determinazione analitica del Hg è stata effettuata sempre con la tecnica di spettrofotometria di assorbimento atomico, applicando la tecnica dei "vapori freddi" (CVAAS; Perkin Elmer AAnalyst 100-FIAS).

L'estrazione degli acidi umici (HAs) è stata condotta con il metodo riportato in Moreda-Piñheiro et al. (2004). In dettaglio, la sostanza umica (HSs) è costituita da tre componenti: l'umina, gli acidi umici (HAs) e gli acidi fulvici (FAs), definiti in accordo alla loro solubilità a determinati valori di pH. L'umina è insolubile a qualsiasi valore di pH, gli HAs sono insolubili a $\text{pH} < 2.0$ e, infine, gli FAs sono solubili a qualsiasi valore di pH. Per la separazione, 1 gr di sedimento liofilizzato è stato addizionato e mescolato per 1 ora con 10 mL di HCl 0.1 M. Dopo una centrifugazione a 4000 rpm, il precipitato è stato neutralizzato con NaOH 1M fino a $\text{pH} = 9$ e messo in agitazione per 4 ore. L'umina precipitata, separata per centrifugazione, è stata lavata 3 volte con MilliQ e HCl 0.1M. L'estratto alcalino è stato acidificato a $\text{pH} 2$ (HCl 6M) e lasciato a riposo overnight per separare gli FAs dagli HAs. Gli HAs precipitati sono stati separati per centrifugazione, ri-disciolti in NaOH 0.1M e ri-precipitati con HCl 6M. La procedura è stata ripetuta in doppio. Alla fine il precipitato ottenuto è stato trattato con HF 0.3M, separato per centrifugazione, lavato 2 volte con MilliQ e congelato a -20°C per almeno 48 ore. Le analisi sono state poi condotte sul materiale liofilizzato.

Il C_{org} e N_{tot} negli HA sono stati determinati impiegando un CHNS-O Elemental Analyser (Fison EA1108) utilizzando come standard l'acetanilide. Il limite di rilevabilità del metodo è di $0.4 \mu\text{mol}$ per il C_{org} e di $0.9 \mu\text{mol}$ per l' N_{tot} . Il rapporto $\delta^{13}\text{C}$ nella sostanza organica sedimentaria (SOM; $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) e negli HAs ($\delta^{13}\text{C}_{\text{HA}}$) è stato determinato con Isotope

Ratio Mass Spectrometer (Delta Plus, Thermo Finnigan) accoppiato al CHNS-O Elemental Analyser (Fison EA1108). I risultati sono stati espressi in parti per milione (‰). Come materiale standard certificato è stato impiegato il saccarosio (IAEA-CH6).

Gli spettri nell'UV-visibile (200-800 nm) sono stati registrati per mezzo di uno spettrofotometro UV-VIS (ATI Unicam UV2) dotato di cella in quarzo con un cammino di 1 cm e con una apertura della slitta di 2nm, previa solubilizzazione degli HAS con NaOH 0.001M.

3.4.3 Analisi chimiche in colonna d'acqua

Per la determinazione del THg, circa 100 mL di campione sono stati trasferiti in contenitori di Teflon e addizionati con 0.5 mL di HCl concentrato e 1 mL di BrCl. La bottiglia è stata chiusa e lasciata reagire a temperatura ambiente sotto luce UV per una notte. Immediatamente prima della determinazione sono stati aggiunti 60 µL di una soluzione al 12% di NH₂OH.HCl e una aliquota del campione è stata posta in cella di riduzione. La riduzione è stata condotta con SnCl₂ e il Hg risultante è stato concentrato su di una trappola in oro. Il rilascio dalla trappola è avvenuto per riscaldamento e la misura del Hg(0) è stata eseguita da una unità CVAAS Brooks Rand. Il metodo è basato sull' EPA Method 1631 (Revision E): Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry (U.S. Environmental Protection Agency). Il limite di rilevabilità è di 0.2 ng L⁻¹ mentre la riproducibilità è compresa tra il 5 e il 10%. Per ogni serie di campioni sono stati analizzati due bianchi allo scopo di valutare la presenza di eventuali contaminazioni.

Nella determinazione del MeHg circa 70 mL di campione sono stati posti in un contenitore in Teflon (V = 125 mL) ed addizionati con 5 mL di HCl concentrato e 30 mL di CH₂Cl₂. I contenitori chiusi sono stati posti in agitazione a temperatura ambiente per tutta la notte. Successivamente, si è proceduto alla rimozione della fase acquosa e all'aggiunta di 40 mL di acqua Milli-Q. La fase organica risultante è stata evaporata a bagnomaria alla temperatura di 90°C. I campioni così ottenuti sono stati flussati con N₂ per 5 minuti allo scopo di rimuovere il residuo di CH₂Cl₂. Una aliquota di questa fase ottenuta è stata posta in contenitori in Teflon di reazione, aggiustando il pH a 4.6 e addizionando 100 µL di tampone acetato e 50 µL di NaBEt₄ 1% quale agente etilante. La risultante

etilazione è stata condotta a temperatura ambiente per 15 minuti. Il MeHg (etilato a etilmetilmercurio) è stato adsorbito in flusso di N₂ su una trappola in Tenax per 15 minuti. Successivamente il MeHg è stato desorbito alla temperatura di 180°C (flusso di Ar) in colonna cromatografica. Le specie mercurifere sono state convertite ad Hg(0) per pirolisi a 600°C e la misura finale è stata condotta con la tecnica dei vapori freddi applicata alla fluorescenza atomica (CV AFS). Il limite di rilevabilità è di 50 pg L⁻¹ MeHg, calcolato sulla base della deviazione standard ottenuta dall'analisi di 3 bianchi (Horvat et al. 1993; Liang et al., 1994). La riproducibilità del metodo è compresa tra il 5 ed il 10%. Il recupero di MeHg è stato stimato aggiungendo quantità note di MeHg prima della fase di estrazione. L'analisi ha dimostrato recuperi medi del 75%, perciò i fattori di recupero sono stati utilizzati per il calcolo finale dei risultati. Per ogni serie di campioni sono stati analizzati due bianchi allo scopo di valutare la presenza di eventuali contaminazioni.

La determinazione del Hg reattivo (RHg) è stata eseguita immediatamente, utilizzando il SnCl₂ per convertire le specie mercurifere facilmente riducibili o reattive in Hg⁰. Dal punto di vista operativo, la differenza tra il Hg totale e quello reattivo è una misura della presenza di associazioni stabili tra Hg e componenti organiche (metil- e dimetil-mercurio).

Fe e Mn disciolti sono stati determinati in assorbimento atomico tramite fornello di grafite (Perkin Elmer AAnalyst 100, GFAAS) utilizzando Mg(NO₃)₂ come modificante di matrice. Il limite di rilevabilità del metodo è risultato pari a 0.01 μmol L⁻¹ con una RSD < 4%.

4. Risultati e discussione

4.1 Distribuzione e dinamica della contaminazione da mercurio e metilmercurio

4.1.1. Caratteristiche tessiturali dei sedimenti lagunari

Sulla base della classificazione tessiturale di Nota (1958), il sedimento superficiale è costituito da peliti molto sabbiose nelle aree prospicienti il margine esterno della Laguna e da peliti sabbiose nelle aree contermini il margine perilagunare interno, evidenziando quindi un decremento della componente grossolana dalle zone prossime al mare aperto alle aree più interne della laguna. In tutti i siti investigati è stata evidenziata la presenza di peliti pure, ad eccezione delle stazioni RP27 ed RP40 i cui risultati riportati sono relativi allo studio di Piani et al. (2005). Considerando l'intera laguna, la componente sabbiosa prevale in prossimità dei porti turistici e lungo le arterie lagunari principali, quale risultato dell'efficienza dei flussi mareali e/o come risultante delle attività di dragaggio delle principali vie o aree da diporto. Tuttavia, va sottolineato che nella zona orientale (bacino di Grado) l'estensione delle componenti sabbiose è maggiore, probabilmente a causa di una maggior efficienza dei flussi mareali coadiuvati anche dalla minore presenza di aree barenicole. I sedimenti più fini sono localizzati nei settori più interni, laddove vi è una minor efficienza dei flussi mareali smorzati e dove maggiore l'apporto di materiale fine proveniente dai fiumi di risorgiva (Piani, 1997). Questi corsi d'acqua, la cui influenza è piuttosto limitata, tendono a espandere i propri apporti sedimentari lungo i margini perilagunari piuttosto che verso le bocche lagunari, a causa della diffusione e circolazione delle masse d'acqua di provenienza marina.

Allo scopo di fornire una descrizione più dettagliata del sedimento all'interno della laguna è stata applicata anche la classificazione secondo Shepard (1954). In questo modo si possono evidenziare le frazioni di sedimento utili a verificare potenziali correlazioni con le caratteristiche chimiche dei sedimenti.

Prendendo in esame il settore di Grado nei siti G2, GD, BAR-VO e IGC, prossimi al margine esterno lagunare, il materiale sedimentario è caratterizzato da percentuali di sabbia comprese tra il 53 e il 47% (Fig. 4.1). Nelle stazioni più interne (G1, G3 e G4) prevalgono la pelite (78.6-81.3%) e le argille (5.0-10.4%). Nell'area di Marano, le stazioni del margine

esterno lagunare e i canali principali (M1, MA, MB, MC, and M4) evidenziano sedimenti con tenori di sabbia compresi tra 19.8 e 83.9%, mentre le aree più interne, a minor energia (M2, M3 e M5), presentano valori inferiori (6.6-14.1%). Il sedimento in M5B (barena) ha una composizione granulometrica simile alle stazioni attigue. La percentuale del silt nelle stazioni M1, MA, MB, MC ed M4 è compresa tra 14.6 e 70.7% mentre nelle rimanenti tra 78.7 a 87.0%. Analogamente a quanto descritto per l'area orientale la componente argillosa è compresa tra l'1.5 e il 9.0%. All'interno del fiume Aussa solamente la stazione A6 (confluenza all'interno della laguna) è caratterizzata da una percentuale elevata di sabbia (41.3%); negli altri siti prevale la componente pelitica.

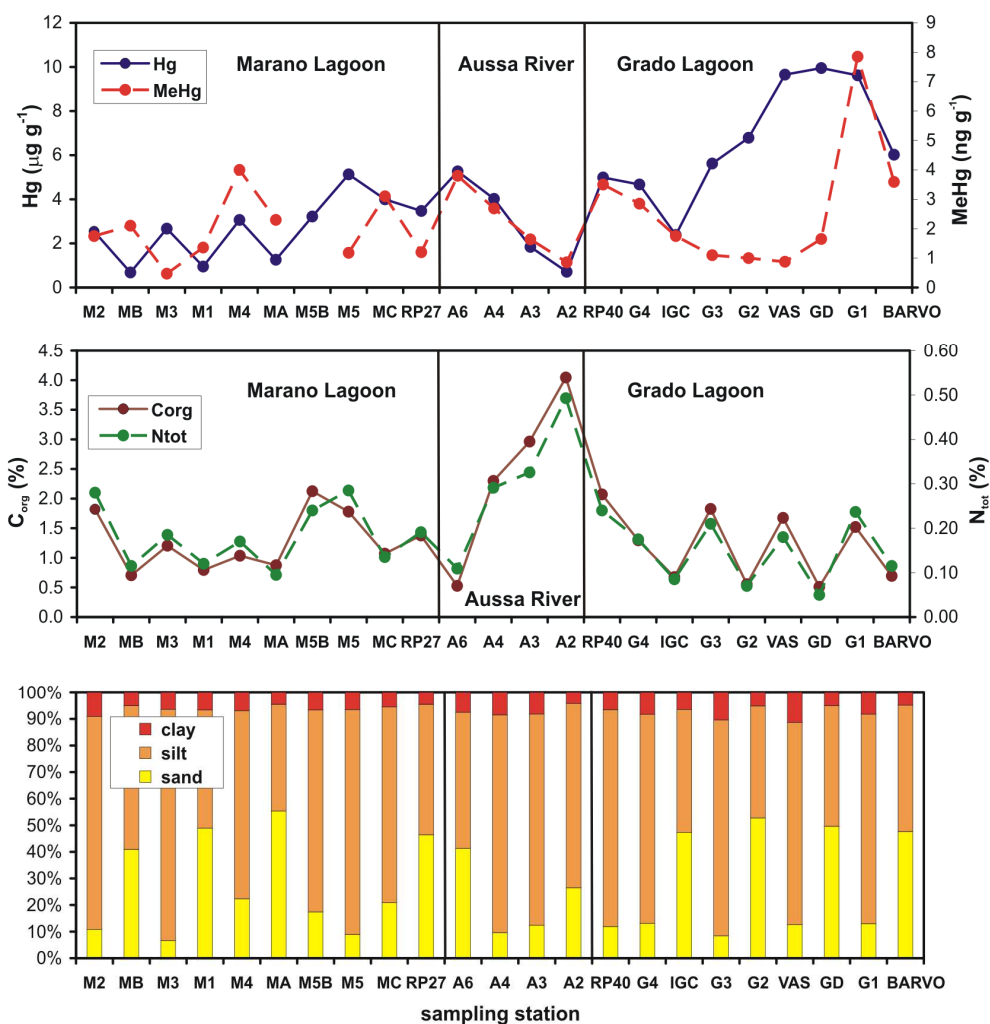


Figura 4.1. Concentrazione del (a) mercurio totale (Hg) e metilmercurio (MeHg); (b) C_{org} e N_{tot} e (c) distribuzione delle frazioni granulometriche secondo Shepard (1954) nelle stazioni di campionamento procedendo da ovest verso est. Si distinguono i tre sistemi oggetti di studio: la laguna di Marano, il sistema fluviale dell'Aussa e la laguna di Grado. N.b: Nel caso del MeHg non è stato determinato il valore in barena (sito M5B).

4.1.2 Distribuzione di carbonio e azoto nei sedimenti lagunari

Il contenuto in carbonio totale è dato dalla somma delle frazioni inorganica e organica ($C_{tot} = C_{inorg} + C_{org}$). Nei sedimenti lagunari il C_{inorg} presenta valori compresi tra 3.42 e 7.13% (media = $5.50 \pm 1.26\%$), con una distribuzione caratterizzata da un arricchimento nel settore più occidentale (M2 e MA) e nel sito GD. La presenza della frazione inorganica è dovuta in gran parte agli apporti carbonatici, in particolare per la componente sabbiosa, provenienti dai fiumi Isonzo e Tagliamento (Brambati et al., 1970).

I tenori di carbonio organico (C_{org}) risultano piuttosto variabili e sono più elevati nella barena (M5B, 2.13%) e nel sito RP-40 (2.07%). Il valore medio nell'intero areale lagunare è pari a $1.23 \pm 0.52\%$. Come risultato degli elevati apporti terrigeni, i sedimenti del fiume Aussa risultano maggiormente arricchiti in C_{org} , essendo i valori trovati da 2 a 3 volte maggiori (2.30-4.40%) rispetto a quelli lagunari. Il contenuto in C_{org} è generalmente correlato positivamente con la frazione più fine del sedimento (pelite) a causa di fenomeni di adsorbimento (Guerzoni et al., 1984; Giani et al., 2009) dovuti all'alta superficie specifica, alla capacità di scambio ionico e alla presenza di cariche elettriche superficiali. In questo studio, l'assenza di una correlazione significativa tra i due parametri è probabilmente dovuta agli apporti terrigeni provenienti dai fiumi che sfociano in Laguna, i quali risultano arricchiti in sostanza organica autoctona (Covelli et al., 2012).

I valori di azoto totale (N_{tot}) presentano una variabilità e una distribuzione spaziale molto simile a quella già evidenziata per il C_{org} , e sono compresi in un intervallo di concentrazione tra lo 0.05 e lo 0.28%. La relazione diretta tra questi due parametri ci indica, inoltre, la quasi esclusiva presenza di N in forma organica.

Negli areali marino/costieri e, in particolare, negli ecosistemi di transizione, il rapporto molare C/N (C_{org}/N_{tot}) è utile nella distinzione dell'origine, sia essa marina o terrestre/fluviatile, della sostanza organica sedimentaria (SOM; Tolun et al., 2002; Tesi et al., 2007; Giani et al., 2009). In particolare la SOM di origine algale (marina) è caratterizzata da valori del C/N compresi tra 4 e 10, mentre l'origine da piante vascolari (terrestre) produce rapporti ≥ 20 . Nel sistema lagunare il valore medio del rapporto C/N è pari a $8.6 \pm 1.5\%$, evidenziando che l'origine della SOM potrebbe essere individuata nei residui della degradazione di alghe, zooplancton, fitoplancton e batteri.

Tuttavia, una indicazione più precisa sull'origine della SOM comunemente utilizzata in geochimica, paleoclimatologia e paleoceanografia, si può ricavare dal calcolo del rapporto isotopico $\delta^{13}C_{org}$ ($^{13}C/^{12}C$) espresso in ‰ (Altabet, 1996). In un studio condotto nel Golfo

di Trieste, Faganeli et al. (2003b) suggeriscono come la presenza di SOM di origine marina sia supportata da valori di $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ compresi tra -20.3 e -23.0‰, laddove valori inferiori sono un indice di apporti prettamente terrigeni. Nel sistema lagunare si assiste ad un apprezzabile decremento del $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (valori più negativi), da -20.4 a -21.6 ‰, seguendo la direttrice est-ovest (Grado-Marano); tali valori supportano la provenienza prettamente marina della SOM. Al contrario, a differenza da quanto emerge dal semplice calcolo del rapporto C/N, lungo il fiume Aussa si registrano valori pari a -28‰, tipici di apporti sedimentari di origine terrestre.

4.1.3 Acidi umidi: composizione e variabilità nei sedimenti lagunari

Gli acidi umici (HA) rappresentano una classe di sostanze naturali che si formano a seguito della biodegradazione microbica della sostanza organica (vegetale o animale). Da un punto di vista chimico gli HA presentano una refrattarietà maggiore rispetto ai loro precursori, perciò sono scarsamente degradabili (Coates et al., 2002). I valori medi ottenuti per alcuni tra i più importanti parametri che caratterizzano gli HA vengono riportati, suddivisi tra la Laguna e il fiume Aussa, in tabella 4.1.

HA	Marano and Grado Lagoon			Aussa River		
	min	max	mean	min	max	mean
C_{humic} (%)	16.04	51.71	35.12±13.20	47.83	51.59	50.47±1.78
N_{humic} (%)	1.91	6.16	3.67±1.34	4.79	5.64	5.17±0.35
$(\text{C/N})_{\text{humic}}$	9.04	14.28	11.15±1.69	10.60	11.70	11.40±0.54
$\delta^{13}\text{C}_{\text{humic}}$ (‰)	-24.29	-19.26	-21.15±1.41	-28.39	-22.76	-25.80±2.49
$\text{C}_{\text{humic}}/\text{C}_{\text{org}}$ (%)	4.87	48.65	30.97±10.76	16.15	39.49	29.18±10.09
mg HA/g sediment	1.22	12.47	3.75±2.97	1.79	31.01	16.14±12.31
mg C_{humic} /g sediment	0.33	6.23	1.73±2.01	0.86	15.95	8.28±6.36
$\text{A}_{272}/\text{A}_{407}$	2.61	3.60	3.04±0.37	2.50	2.70	2.60±0.12
$\text{A}_{465}/\text{A}_{665}$	0.70	3.70	2.98±0.74	3.30	4.15	3.71±0.35

Tabella 4.1. Caratteristiche principali degli acidi umici (HA) nei sedimenti della Laguna e del fiume Aussa. Vengono riportati i valori relativi all'analisi elementare, i rapporti isotopici, le relative percentuali rispetto al C_{org} e i principali rapporti spettroscopici utilizzati nel determinare l'origine della sostanza umica.

Osservando i valori ottenuti è evidente l'arricchimento in HA presente nel fiume Aussa, dove si registra anche un netto gradiente positivo procedendo dalla zona di foce verso l'interno dell'asta fluviale. Il valore più elevato è associato al sito A2 con 31.01 mg g^{-1} , laddove la media è pari a $16.14 \pm 12.31 \text{ mg g}^{-1}$. Nell'ecosistema lagunare la distribuzione risulta omogenea e il contenuto totale è significativamente inferiore ($3.75 \pm 2.97 \text{ mg g}^{-1}$). Tuttavia è possibile osservare degli arricchimenti in prossimità dei margini perilagunari nelle stazioni G1 e MC con 12.5 e 8.5 mg g^{-1} , rispettivamente. I valori in Laguna sono significativamente più elevati rispetto a quelli riportati in uno studio condotto nel delta del fiume Po (Calace et al., 2006a). Il contributo degli HA al pool di C_{org} sedimentario è, in media, pari al 31%, valore analogo a quello riportato per la Laguna di Venezia (Calace et al., 2006b).

Il rapporto C/N negli HA è leggermente più elevato rispetto a quello della SOM, tuttavia conferma che anche gli HA hanno una origine prettamente marina (Ishiwatari, 1992). Il $\delta^{13}\text{C}_{\text{humic}}$ nei sedimenti lagunari presenta un valore medio di $-21.14 \pm 1.69\%$, indice di un'origine marino/costiera che rispecchia quanto già osservato per la SOM (Fig. 4.2). Tuttavia, alcuni segnali di input terrestri sono evidenziati nel settore di Marano, probabilmente associati agli apporti fluviali più importanti dati dai fiumi Stella, Cormor e Aussa. La conferma è data dalle stazioni in prossimità delle bocche tidali nello stesso settore (MA, M1 e M4) che sono di influenza prettamente marina.

I rapporti spettroscopici A_{272}/A_{407} e A_{465}/A_{665} ottenuti dagli spettri di assorbimento degli HA sono spesso utilizzati negli ambienti di transizione per distinguere tra le sorgenti fluviali e marine (Ertel & Hedges, 1985; Chin et al., 1994; Fokken & Liebezeit, 2000). In dettaglio, la lunghezza d'onda (λ) di 272 nm corrisponde all'assorbimento specifico di composti a carattere aromatico come la lignina, mentre l'assorbimento a $\lambda = 407 \text{ nm}$ discrimina tra l'origine marina e quella terrestre. Fokken & Liebezeit (2000) suggeriscono che valori del rapporto $A_{272}/A_{407} > 3.4$ sono un indice di origine prettamente terrestre, valori < 1.9 sono tipicamente marini, mentre i valori intermedi sono associati ad origini miste; queste ultime sono tipiche di ambienti costieri poco profondi. Analogamente, il rapporto A_{465}/A_{665} viene comunemente impiegato per caratterizzare il grado di umificazione (Schnitzer, 1978). All'interno dell'ecosistema lagunare entrambi i rapporti presentano valori bassi, senza una differenza significativa tra i settori di Marano e Grado (Tab. 4.1), tipici della presenza di HA a basso grado di condensazione e con la prevalenza di composti di tipo alifatico piuttosto che aromatico.

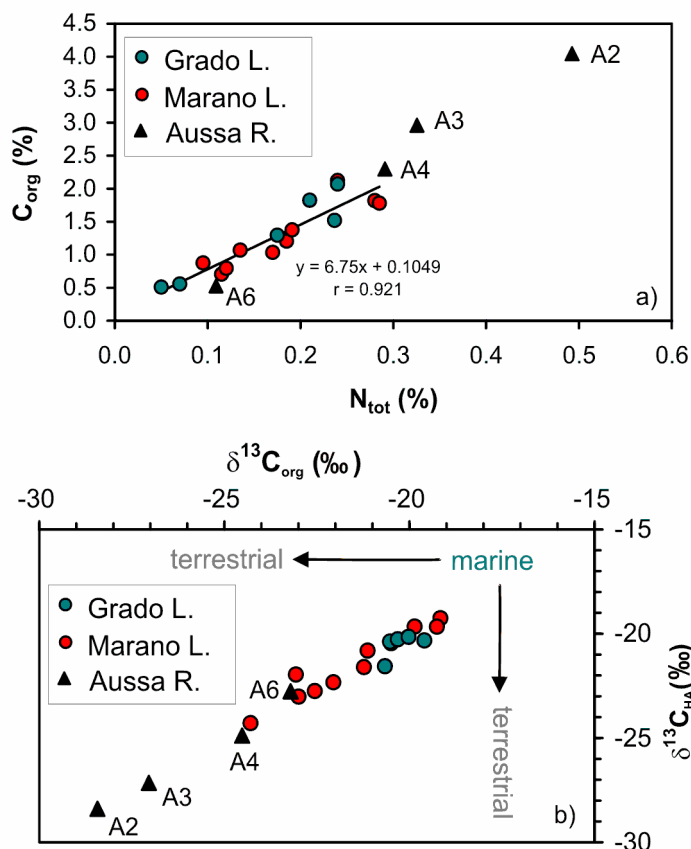


Figura 4.2. Correlazione tra il (a) C_{org} and N_{tot} negli HA; e (b) HA $\delta^{13}C$ della SOM e $\delta^{13}C$ degli HA nei sedimenti lagunari. La linea continua riportata in (a) rappresenta la regressione lineare ottenuta considerando tutti i siti oggetto di studio.

4.1.3 Il mercurio totale, il metilmercurio e i risultati dell'analisi speciativa nei sedimenti superficiali

Negli studi di geochimica con il termine di valore di fondo si fa comunemente riferimento alla distribuzione delle concentrazioni di metalli e metalloidi la cui presenza non è riconducibile ad alcuna sorgente puntuale e/o specifica attiva, nel presente o in passato, nell'area di interesse. Nell'areale marino-costiero del Friuli Venezia Giulia, il valore di fondo per il Hg totale nei sedimenti è stato ricavato dall'analisi di 3 carote profonde (GT1, GT2 e GT3), riconosciute come sedimento depositato in età pre-mineraria, raccolte al centro del Golfo di Trieste (Covelli et al., 2006). Il valore ottenuto, pari a $0.13 \pm 0.04 \mu\text{g g}^{-1}$, è stato preso come riferimento anche in questo progetto di ricerca sull'ecosistema lagunare (Covelli et al., 2012).

Nei siti oggetto di studio le concentrazioni di Hg rilevate sono state sempre superiori rispetto al valore di fondo (Fig. 4.1). I tenori più elevati sono relativi al settore orientale di

Grado nei siti VAS, GD e G1. Queste zone rappresentano il sito preferenziale per l'accumulo del Hg di origine isontina e veicolato in Laguna attraverso le bocche di porto di Primero e Grado. L'elevato grado di accumulo è favorito sicuramente dalla morfologia, caratterizzata da fondali molto bassi associati a corpi idrici fortemente modificati, quali le ex valli da pesca; in queste zone l'idrodinamismo è particolarmente scarso e favorisce la deposizione ma non la dispersione del materiale particellato. Tali evidenze sono confermate anche all'intera scala di bacino: Grado presenta un valore medio di Hg pari a $6.63 \pm 2.70 \mu\text{g g}^{-1}$, il quale risulta essere da 2 a 3 volte maggiore rispetto a quello di Marano ($2.69 \pm 1.41 \mu\text{g g}^{-1}$). Una evidente zona di accumulo all'interno del settore di Marano è rappresentata dal bacino di Buso (zona della confluenza del fiume Aussa), dove è stato registrato un valore di $5.10 \mu\text{g g}^{-1}$ nel sito M5, quale risultato degli apporti di particellato sospeso contaminato dai reflui dell'industria cloro-soda sita in Torviscosa. La conferma è rappresentata dalle concentrazioni stimate lungo l'asta fluviale (A2-A6).

A differenza di quanto osservato per il Hg totale, le concentrazioni del metilmercurio (MeHg) sono caratterizzate da una distribuzione spaziale omogenea e sono paragonabili a quelle riportate in letteratura relative ad altre aree contaminate da Hg nel Mar Mediterraneo (Tab. 4.2). Il valore più elevato (7.85 ng g^{-1}) è stato registrato nel sito G1 situato nella laguna di Grado. A causa della morfologia e di opere antropiche che hanno modificato l'ambiente il sito è prettamente confinato e caratterizzato da uno scarso ricambio idrico e di materiale solido condizioni ideali per i processi di metilazione. Considerando l'insieme dei dati, il MeHg, in analogia a quanto riportato in altri sistemi marino-costieri, rappresenta in media lo 0.08% del pool di Hg totale (Covelli et al., 2001, 2008; Bloom et al., 2004; Muresan et al., 2007). E' importante sottolineare come, malgrado la minore quantità di Hg totale a disposizione per i processi di metilazione, le percentuali più elevate di MeHg siano state rilevate nel settore di Marano (0.13 e 0.31%). Questo potrebbe significare la presenza di specie mercurifere maggiormente biodisponibili per la comunità batterica responsabile della metilazione, e/o processi di demetilazione meno efficaci. Non può essere esclusa neppure la presenza di un contorno chimico-fisico che favorisce la metilazione in misura maggiore rispetto al settore di Grado. In questo contesto bisogna anche sottolineare come il contenuto di MeHg sia caratterizzato da variazioni, anche piuttosto importanti, su scala stagionale (Canário et al., 2007; Emili et al., 2012) e quindi come i valori relativi ad un'unica campagna possano essere poco significativi in un contesto globale.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Location	THg ($\mu\text{g g}^{-1}$ d.w.)	MeHg (ng g^{-1} d.w.)	Authors	Notes
Marano and Grado Lagoon	1.62-10.6	na	<i>Brambati, 1997</i>	Surface sediment (grab and cores). Data refers to the 1992 campaign.
	0.13-6.58	na	<i>Piani et al., 2005</i>	Surface sediment (grab). Central sector (Buso basin).
	0.40-0.57	na	<i>Sfriso et al., 2008</i>	Marano Lagoon.
	9.5-14.4	0.2-17.1	<i>Covelli et al., 2008</i>	Top 0-10 cm surface sediment (core). Grado Lagoon.
	0.68-9.95	0.47-7.85	<i>This study</i>	Top 0-1 cm surface sediment (core). Marano and Grado Lagoon.
Venice Lagoon	0.64-3.41	0.40-1.56	<i>Bloom et al., 2004</i>	Top 0-3 cm surface sediment (core). Northern lagoon.
	0.1-3.4	na	<i>Berto et al., 2006</i>	Top 0-3 cm surface sediment (grab). Southern lagoon.
	< 0.1-2.1	na	<i>Bernardello et al., 2006</i>	Top 0-5 cm surface sediment (core). Data refers to the 1998 sampling.
	0.5-4.8	na	<i>Zonta et al., 2007</i>	Top 0-10 cm surface sediment (core). Northern Tresse Island samples are excluded.
	0.10-1.22	na	<i>Sfriso et al., 2008</i>	Central Venice Lagoon.
Pialassa Baiona (Ravenna)	0.13-250	0.13-44.6	<i>Trombini et al., 2003</i>	Top 0-5 cm surface sediment (core).
	11-43	na	<i>Matteucci et al., 2005</i>	Top 0-3 cm surface sediment (core). Southern ponds (2000–2002).
	0.88-38.0	na	<i>Fabbri et al., 2006</i>	Top 0-5 cm surface sediment (core).
	0.37-5.51	na	<i>Guerra et al., 2009</i>	Top 0-5 cm surface sediment (box corer).
	14.4-79.0	2.1-13.04	<i>Covelli et al., 2011</i>	Top 0-7 cm surface sediment (core). Data refers to one sample at Chiaro Magni site.
Northern Adriatic Sea	0.12-1.93	na	<i>Giani et al., 1994</i>	Top 0-2 cm surface sediment (core). Ravenna Harbour entrance.
	0.13-0.51	na	<i>Giani et al., 1994</i>	Top 0-2 cm surface sediment (core). Offshore Ravenna Harbour entrance.
	0.05-0.23	na	<i>Fabbri et al., 2001</i>	Top 0-1 cm surface sediment. Sediment cores collected in front of the Po River delta.
Gulf of Trieste	0.10-23.3	0.2-60.1	<i>Covelli et al., 2001</i>	Top 0-2 cm surface sediment (core).
	< 0.4-14.92	na	<i>Acquavita et al., 2010</i>	Top 0-5 cm surface sediment (core).
	0.77-4.02	0.13-1.07	<i>Emili et al., 2011</i>	Top 0-3.5 cm surface sediment (core). Data refer to AA1 and CZ (centre of the Gulf).
Kaštela Bay (Croatia)	17.6-74.0	6.05-16.4	<i>Kwokal et al., 2002</i>	Top 0-1 cm surface sediment (core).

Tabella 4.2. Concentrazioni di mercurio totale (THg) e metilmercurio (MeHg) in sedimenti del Nord Adriatico relativi a studi condotti negli ultimi 15 anni.

Il comportamento biogeochimico di un metallo pesante in un sistema acquoso, sia esso dulciaquicolo che marino, non può essere dedotto considerando solamente la concentrazione totale dell'elemento nella matrice sedimento. Tra gli elementi di transizione il Hg è caratterizzato da un comportamento biogeochimico molto complesso, dovuto, essenzialmente, alle sue proprietà chimico-fisiche di base. In questo contesto, diverse tecniche di speciazione sono state utilizzate allo scopo di studiare la mobilità del Hg dalla matrice sedimento e il suo grado di biodisponibilità per la potenziale trasformazione nella sua forma più tossica, il MeHg (Issaro et al., 2009). A livello della Laguna di Marano e Grado, il cinabro (HgS) rappresenta la forma chimicamente più stabile essendo caratterizzata da una solubilità estremamente bassa ($K_{sp} = 10^{-36.8}$). La presenza di

HgS in Laguna è dovuta all'immissione nel sistema del particellato sospeso proveniente dal fiume Isonzo attraverso le maggiori bocche di porto ed i canali (Covelli et al., 2007). In aggiunta a questo apporto di Hg si è sovrapposto quello di origine industriale proveniente dagli scarichi dell'impianto cloro-soda.

In questo studio si è ritenuto di procedere ad una distinzione tra il Hg di tipo cinabrerifero (HgS) e quello non-cinabrerifero (non-HgS) presente in Laguna basandosi su una metodica di tipo speciativo (Fernández-Martínez & Rucandio, 2003; Fig. 4.3).

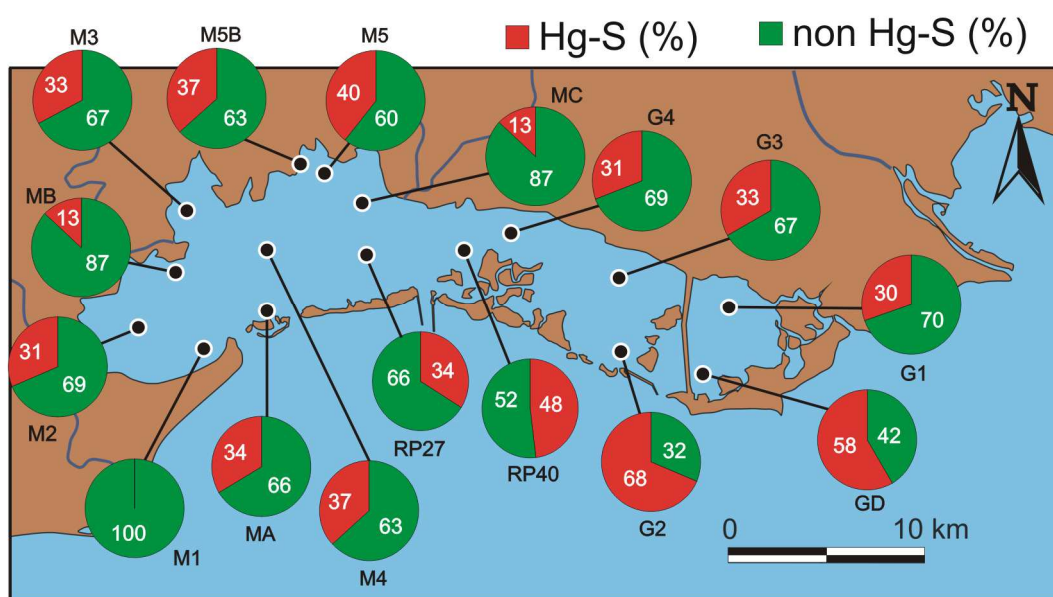


Figura 4.3. Distribuzione areale e percentuali corrispondenti alle forme speciate del mercurio (HgS e non-HgS) nei sedimenti superficiali (0-1 cm).

L'unico sito investigato nel quale è stata riscontrata solo la frazione non-HgS è M1, appartenente al settore di Marano. Questa specie predomina in questo bacino con una media del 70%, evidenziando particolari arricchimenti come quello relativo a MC (87%). Per quanto riguarda la forma più stabile, maggiormente presente nell'area orientale della Laguna (valore medio del 45%), le percentuali più elevate sono state rilevate nei siti GD e G2 (58 e 68%, rispettivamente), ubicati in prossimità del margine lagunare esterno e caratterizzati da percentuali significative di sabbia. Nelle aree più interne, prossime alla gronda lagunare e alle bocche dei fiumi di risorgiva, i tenori si mantengono pressoché costanti (~30%; G1, G3 e G4). Per quanto concerne l'area occidentale, la componente cinabrerifera è sempre < 40% (massimo osservato in M5), evidenziando come in prossimità

del margine perilagunare (M5, M5B, M4) vi siano i valori più elevati (37-40%). Questa condizione è probabilmente attribuibile all'influenza della componente cinabrifera (HgS) di provenienza extralagunare (isontina) veicolata dai flussi mareali all'interno della laguna (Piani & Covelli, 2001; Piani et al., 2005; Covelli et al., 2011).

4.1.4. Estensione e dinamica della contaminazione da mercurio

Il Golfo di Trieste è soggetto all'apporto continuo di particolato sospeso, contaminato da Hg, proveniente dal fiume Isonzo. Considerando l'intera area le concentrazioni sono piuttosto variabili essendo comprese tra il valore di fondo di $0.13 \mu\text{g g}^{-1}$ e i $30.4 \mu\text{g g}^{-1}$ trovati in prossimità della foce fluviale. In uno studio condotto da Covelli et al. (2001) sono stati presi in considerazione tutti i dati relativi al sedimento ottenuti a partire dalla dismissione dell'attività mineraria di Idrija avvenuta nel 1979. Il risultato su $n = 80$ campioni indica che il valore medio del Hg nel Golfo di Trieste è pari a $5.0 \mu\text{g g}^{-1}$ con una mediana di $3.1 \mu\text{g g}^{-1}$.

In analogia a quanto svolto per il Golfo di Trieste, in questo studio sono stati raccolti tutti i dati comprendenti i lavori pubblicati a partire dagli anni '90 nei quali le metodiche analitiche impiegate nella determinazione del Hg fossero comparabili (RAFVG, 1991; Marocco, 1995; Brambati, 1997; Viso, 2004; Piani et al., 2005). Il risultato finale è un set di dati comprendenti $n = 178$ campioni con un intervallo di concentrazioni comprese tra 0.13 e $14.01 \mu\text{g g}^{-1}$ (media $4.62 \mu\text{g g}^{-1}$; mediana $4.16 \mu\text{g g}^{-1}$). A questi risultati sono stati aggiunti quelli ottenuti dai campioni del progetto MIRACLE ($0.68 - 9.95 \mu\text{g g}^{-1}$; media $4.35 \mu\text{g g}^{-1}$; mediana $4.00 \mu\text{g g}^{-1}$; $n = 17$) ed è stata applicata una analisi di tipo geostatistico (Kriging) ottenendo così una interpolazione capace di descrivere l'attuale distribuzione del Hg in laguna, ipotizzandone le direttrici di trasporto e dispersione (Fig. 4.4a).

Osservando la mappa risulta che la contaminazione è estesa all'intera Laguna, tuttavia il settore orientale (Grado) è quello maggiormente contaminato. I tenori di Hg più elevati sono localizzati nell'area in prossimità dell'Isola di Barbana, un ambiente a forte naturalità. Un gradiente negativo est-ovest con valori di Hg che, mediamente, arrivano sino a $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ è piuttosto evidente ma non uniforme, mentre valori prossimi al fondo naturale non vengono mai osservati (Covelli et al., 2006). La dispersione del Hg in laguna è governata

da due fattori principali. Da un lato vi è chiaramente il punto di origine della contaminazione, dall'altro il sistema di circolazione delle masse d'acqua e del particolato in sospensione che è prevalentemente regolato dai flussi mareali. Dalla distribuzione delle granulometrie (Fig. 4.4b) è evidente il decremento delle frazioni più grossolane muovendo dalle bocche di porto verso la zona di gronda. Tuttavia, la tessitura del sedimento esercita un controllo solamente parziale sulla distribuzione del Hg in quanto anche la frazione sabbiosa, come già osservato nel Golfo di Trieste (Biester et al., 2000; Covelli et al., 2001) ne risulta arricchita.

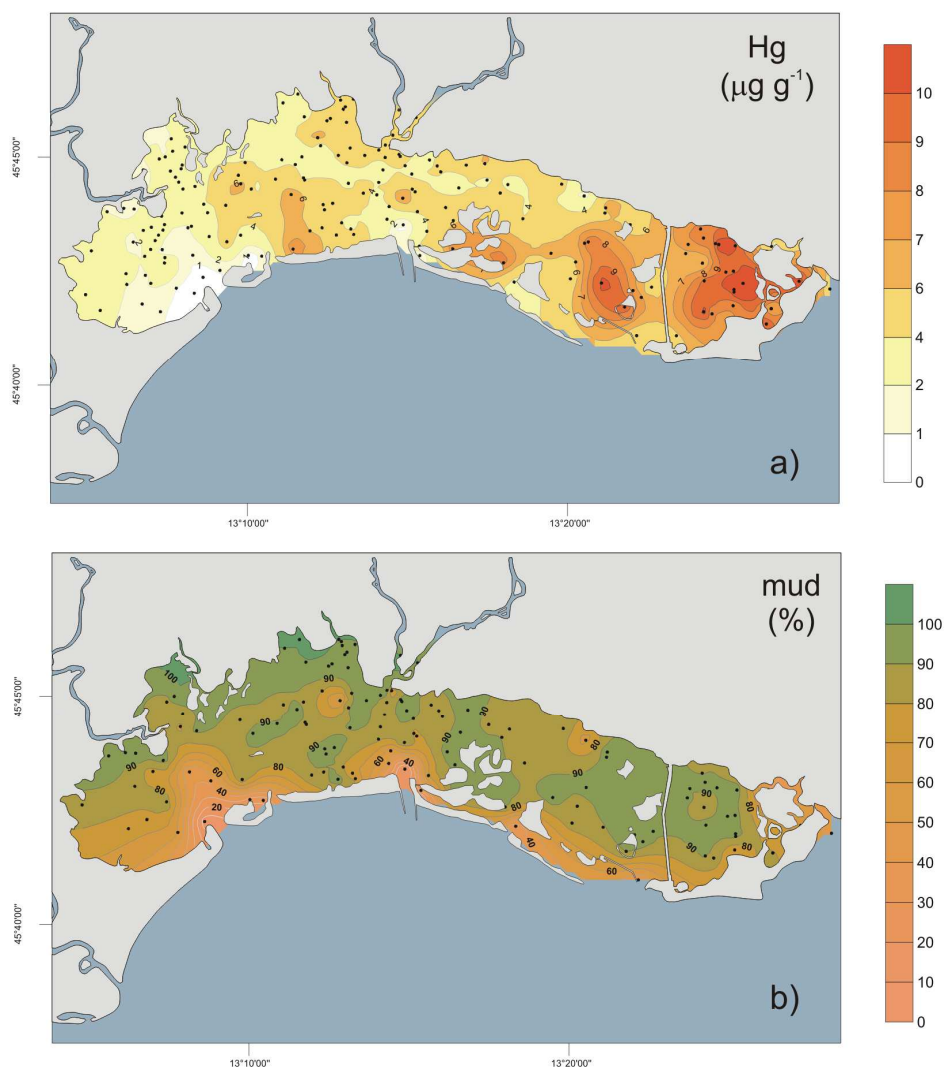


Figura 4.4 – (a) Rappresentazione della distribuzione areale del Hg nei sedimenti superficiali della laguna. I dati utilizzati per l'interpolazione sono stati ricavati dalla letteratura (RAFVG, 1991; Marocco, 1995; Brambati, 1997; Viso, 2004; Piani et al., 2005). (b) Mappatura della distribuzione del sedimento fine ($< 63 \mu m$) nei sedimenti superficiali.

Come evidenziato dall'accumulo prevalente nel settore di Grado, la maggior parte del Hg presente in Laguna è dovuta agli apporti isontini a causa della corrente marina di tipo antiorario dominante nel Golfo di Trieste. A questa tendenza generale si aggiungono delle forzanti naturali, quali condizioni di vento forte da ENE (Bora) associate ad eventi di piena fluviale. L'ingresso del Hg in Laguna avviene prevalentemente attraverso le bocche di Grado e Porto Buso come suggerito dall'applicazione di traccianti passivi (Ferrarin et al., 2010) ed avviene progressivamente durante i continui cicli di marea (Covelli et al., 2007). Il contributo di Hg di origine industriale è inferiore rispetto a quello di origine mineraria, e risulta evidente nell'accumulo osservato nel bacino di Buso (fino a $6.6 \mu\text{g g}^{-1}$). A causa della prevalente circolazione antioraria all'interno della Laguna si può sicuramente escludere un'influenza dell'apporto industriale al settore più orientale. All'interno del bacino di Buso la speciazione applicata da Piani et al (2005) evidenzia, tuttavia, che la componente cinabrifera è ubiquitaria ad eccezione dei sedimenti dell'Aussa. E' quindi plausibile che le azioni della marea siano piuttosto efficaci nel mescolare gli apporti sedimentari, ma non sufficientemente intensi da trasportare sedimento più grossolano nella zona del fiume Aussa a causa della presenza del cuneo salino (Covelli et al., 2009).

4.1.5. Specie mercurifere e relazione con i principali descrittori geochimici

La presenza nei sedimenti di Hg di origine antropica viene spesso descritta correlandola con descrittori geochimici come la granulometria, in particolare la frazione più fine, e il contenuto in sostanza organica (Devai et al., 2005; Khwaja et al., 2006; Bengston and Picado, 2008; Vane et al., 2009; Feyte et al., 2010). In dettaglio, le interazioni del Hg con la sostanza organica sono principalmente dovute alla presenza di gruppi funzionali contenenti lo zolfo (es., cisteina, mercaptoacetati), il quale presenta un'affinità per il Hg maggiore rispetto ai gruppi contenenti ossigeno (es., acetati, citrati, EDTA) (Förstner and Wittman, 1979; Horowitz and Elrick, 1987; Ravichandran, 2004). La frazione più fine del sedimento, quella siltoso-argillosa, lega i metalli in un virtù di una elevata superficie specifica che, grazie alla presenza di cariche elettriche superficiali, aumenta la capacità di scambio ionico.

La definizione di frazione fine non è univoca; in questo studio si è deciso di considerare la frazione pelitica (silt + argilla), rappresentata dall'insieme delle particelle di diametro <

62.5 μm . Allo scopo di distinguere l'origine antropogenica e litogenica del Hg, è stata messa in relazione la sua concentrazione con l'abbondanza relativa di frazioni granulometriche più ristrette dal punto di vista dimensionale (< 2, < 16, < 63 e 2–16 μm).

I tenori di Hg correlano bene con la frazione 2–16 μm (silt medio-fine; $r = 0.684$, $n = 14$; $p < 0.01$) e con la frazione < 16 μm ($r = 0.693$, $n = 14$; $p < 0.01$), ad esclusione dei campioni relativi ai siti G1, G2, GD, BARVO e VAS (Fig. 4.5a).

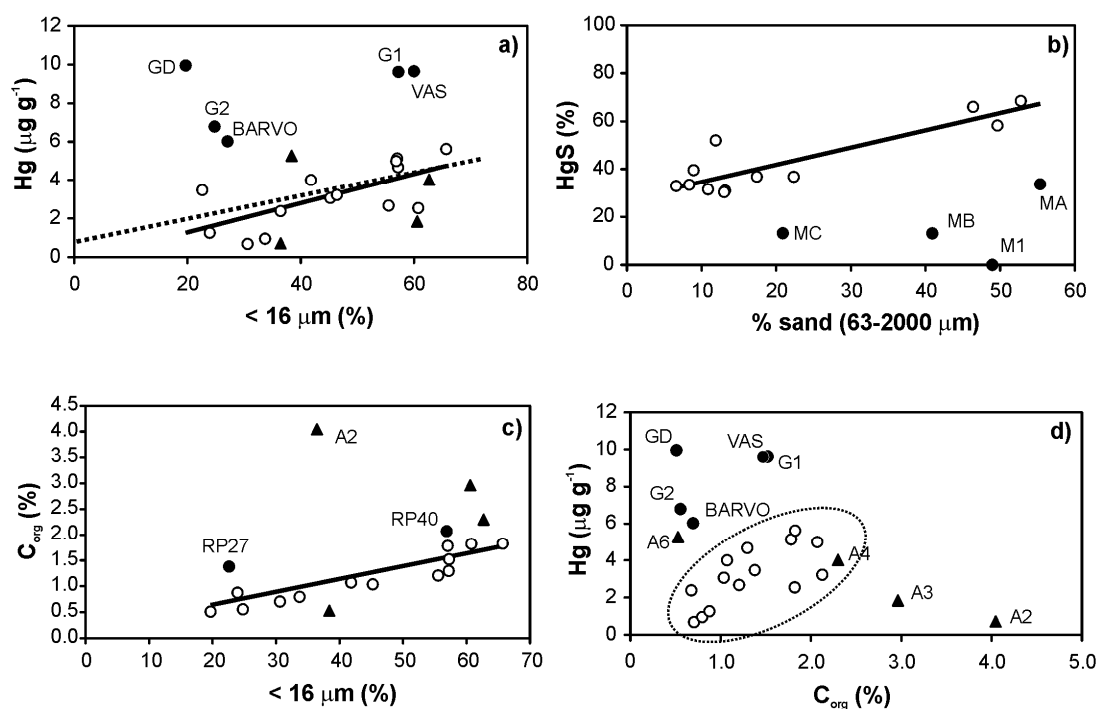


Figura 4.5 – (a) Variabilità del tenore di Hg totale in relazione alla frazione < 16 μm ; (b) HgS e frazione sabbiosa; (c) C_{org} e frazione < 16 μm ; e (d) concentrazioni del Hg e C_{org} . I cerchi aperti corrispondono ai campioni utilizzati nella correlazione, quelli neri corrispondono agli outliers. La linea continua in (a) rappresenta la regressione lineare ($y = 0.0758x + 0.235$), ottenuta utilizzando tutti i dati ad eccezione degli outliers e dei campioni fluviale (triangoli neri). La linea tratteggiata in rosso corrisponde all'equazione $y = 0.0598x + 0.8016$ ottenuta per il Golfo di Trieste da Covelli et al. (2001).

Questa correlazione suggerisce che il Hg è associato con il materiale più fine (< 16 μm) quale conseguenza del trasporto e della dispersione del materiale particellato ad una distanza piuttosto importante rispetto alla fonte primaria (foce isontina). Questo comportamento è simile a quello descritto per i sedimenti del settore centrale del Golfo di Trieste (Covelli et al., 2001), come evidenziato dalle relazioni lineari riportate in figura 4.5 a. Da un punto di vista chimico, in questi ambienti il Hg dovrebbe essere speciato come

Hg^{2+} , Hg^+ e Hg^0 , forme adsorbite debolmente dalla sostanza organica, dai colloidali e dalle microparticelle degli ossidi di Fe e Mn. Tuttavia, la presenza di alcune forme complessate come solfuri litogenici e autigenici non può essere esclusa.

Come osservato in figura 4.5a, i siti G1, G2 e GD, appartenenti al settore di Grado, sono privi di una correlazione significativa con la frazione $< 16 \mu\text{m}$. Si può quindi ipotizzare che questi siti siano sotto la diretta influenza della foce isontina, dove il sedimento più grossolano è arricchito in Hg (Biester et al., 2000; Covelli et al., 2001) sotto forma di microcristalli di cinabro.

Ad avvalorare questa ipotesi ci sono i risultati ottenuti dalla speciazione (Fig. 4.4). Se si escludono dalla regressione i campioni M1 (assenza totale di HgS), MB e MC (valore basso $\sim 13\%$) ed MA (alto contenuto in sabbia e basso in HgS), si ottiene una correlazione positiva ($r = 0.880$, $n = 12$, $p < 0.001$) tra la percentuale di HgS e il contenuto in sabbia (Fig. 4.5b). Queste evidenze confermano i dati ottenuti da Piani et al. (2005), mediante l'applicazione di un altro metodo di speciazione (termodesorbimento), estendendo però la possibile influenza degli input fluviali ad una area significativamente più estesa del bacino maranese.

Per quanto concerne il Hg non cinabrifero (valore medio $49 \pm 22\%$), Piani et al. (2005) avevano evidenziato la correlazione significativa con il materiale più fine e la sostanza organica (OM); alla foce del fiume Aussa questa forma rappresenta circa il 98% del Hg come conseguenza della contaminazione proveniente dall'impianto cloro-soda. In dettaglio, laddove lo sversamento nel comparto acquoso è causato da questo tipo di impianto, una frazione compresa tra il 70 e il 90% del metallo può complessare con la OM facilmente degradabile ed essere rimobilizzato nell'ambiente circostante (Smith & Loring, 1981; Gagnon et al. 1997; Biester et al., 2002). Al contrario, all'interno del sistema fluviale non si evidenzia una correlazione tra il Hg e il C_{org} , probabilmente a causa del fatto che il carico organico rilasciato a monte, in seguito alle attività industriali, è ricco in lignin-solfonati, particolarmente refrattari ai processi di umificazione e privi di molecole di zolfo affini al Hg (Covelli et al., 2009).

Come si evince dalla figura 4.5c, il C_{org} in laguna correla positivamente con la frazione $< 63 \mu\text{m}$ ($r = 0.784$, $n = 15$, $p < 0.001$), e, in misura più significativa, con la frazione $< 16 \mu\text{m}$ ($r = 0.930$, $n = 13$, $p < 0.001$) ad esclusione di 3 siti (RP-27, RP-40 e M5B). Non si può quindi escludere che, in analogia a quanto osservato per altri metalli in tracce, il Hg sia parzialmente associato alla OM, come confermato dalla correlazione riportata in figura 4.5d, ad esclusione dei siti investigati nel settore di Grado. Un simile comportamento

geochimico è stato osservato laddove la contaminazione di Hg è piuttosto elevata (Mason & Lawrence, 1999; Benoit et al., 2006). Questi autori suggeriscono che, laddove vi sia una differenza nell'origine del Hg e della OM accoppiata ad ambienti caratterizzati da bassi tempi di residenza nella colonna d'acqua, il rapporto Hg/OM risulta piuttosto variabile. Un comportamento simile è stato osservato nell'adiacente Golfo di Trieste, dove le aree meno contaminate risultano caratterizzate dall'associazione della OM autoctona con la frazione siltoso-argillosa e parzialmente con il Hg (Covelli et al., 2001).

Il comportamento geochimico del MeHg è notevolmente diverso rispetto a quello del Hg, evidenziando come le due forme chimiche siano connesse da complessi equilibri indipendenti tra di loro (Fig. 4.6).

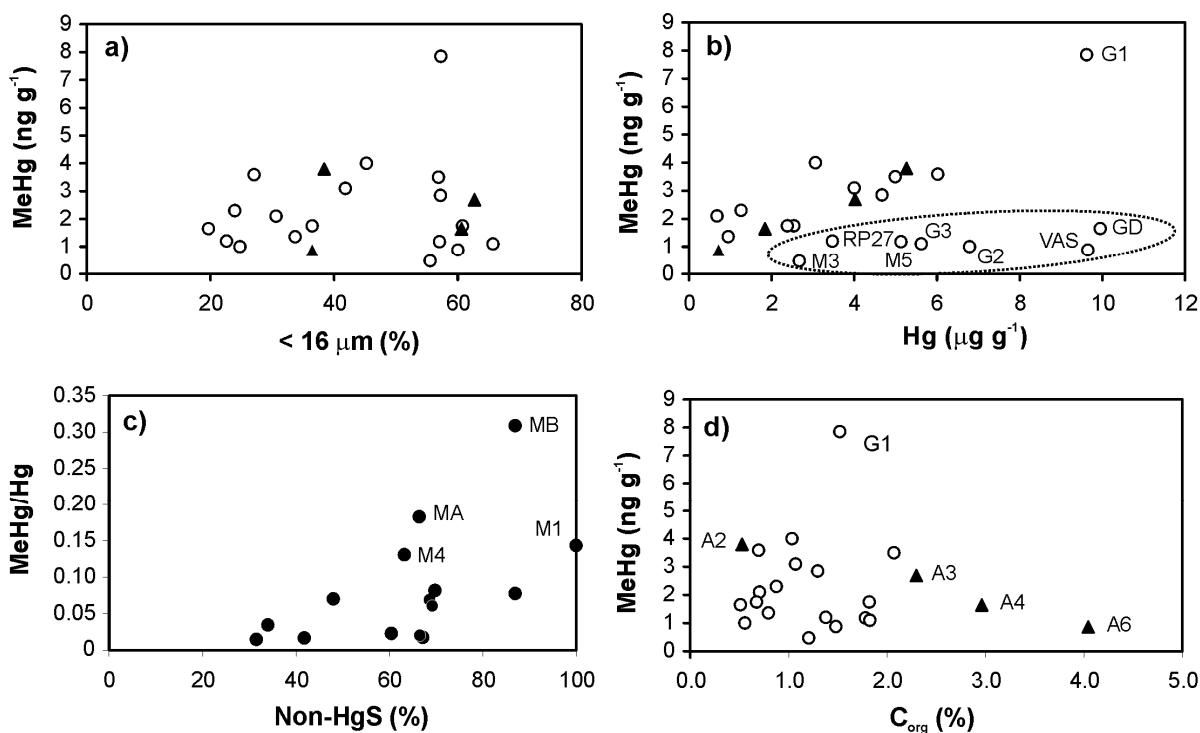


Figura 4.6 – Correlazioni del MeHg versus (a) percentuale della frazione < 16 μm; (b) Hg totale; (c) non-HgS; e (d) contenuto in C_{org}.

In questo studio non è stata trovata una correlazione significativa con la frazione fine suggerendo che i parametri fisici non influenzano la distribuzione e l'accumulo della forma organica nei sedimenti lagunari. Da questa considerazione si è ipotizzato che la presenza del MeHg sia regolata da altri fattori.

Il quantitativo di MeHg che entra in Laguna con il particolato sospeso durante la plume fluviale risulta piuttosto modesto (Covelli et al., 2007). Questo significa che la quasi totalità del pool stimato viene prodotto *in situ*, come risultato dell'attività batterica all'interfaccia acqua-sedimento (Covelli et al., 2008; Emili et al., 2011; 2012), come confermato dalle misure dei tassi di metilazione/demetilazione (Hines et al., 2012). In aggiunta, i processi di produzione e degradazione del MeHg subiscono una notevole influenza stagionale come conseguenza della variazione di temperatura del sistema.

Le relazioni esistenti tra la speciazione del Hg e i tenori di MeHg sono di difficile interpretazione poiché sedimenti diversi sembrano essere in possesso di diverso potenziale di metilazione (Bloom et al., 2003). Ad esempio, Canário et al. (2007) sottolineano la mancanza di correlazione tra i tenori di MeHg e i diversi parametri ambientali dovuta probabilmente all'interdipendenza tra le variabili stesse che influenzano la metilazione; tuttavia, evidenziano come le elevate temperature del periodo estivo promuovono le attività microbiche e, di conseguenza, la produzione di MeHg.

Nella laguna di Marano e Grado i tenori di MeHg non sono correlati al pool di Hg nel sedimento. Per questo motivo sono stati ricercati altri fattori che possano influenzare la metilazione (Mikac et al., 1999; Ullrich et al., 2001). Una debole relazione è stata evidenziata per un ristretto numero di campioni localizzati nel settore occidentale della laguna (ad esclusione di M3 e M5; fig.4.6b). Analogamente, anche G1, RP-40 e G4 pur evidenziando tenori simili di MeHg sono caratterizzati da un intervallo piuttosto ampio di concentrazioni di Hg. Tuttavia, una delle considerazioni più interessanti emerge dalla relazione osservata tra il rapporto MeHg/Hg e la % di non-HgS (Fig. 4.6c), la quale suggerisce come la biodisponibilità e/o il potenziale Hg utile per i processi di metilazione sia in qualche modo legato alla quantità di Hg associato al sedimento in una forma meno refrattaria.

All'interfaccia acqua-sedimento la presenza di OM fornisce ai batteri l'energia necessaria per i processi di metilazione (Mason et al., 1994; Hintelmann & Wilken, 1995; Ullrich et al., 2001); si potrebbe quindi ipotizzare che vi sia una correlazione tra i tenori di MeHg e il C_{org} . In questo studio tale correlazione è assente (Fig. 4.6d) portando all'ipotesi che la produzione di MeHg non dipenda dal pool di C_{org} in toto, ma piuttosto dalla disponibilità di OM labile.

La relazione tra i tenori di MeHg e il $\delta^{13}C_{org}$ sedimentario permette di discriminare i siti influenzati dagli apporti di SOM di origine terrestre rispetto a quelli marini (Fig. 4.7a). Come già riportato in precedenza, valori minori di -26 ‰ sono tipici di piante terrestri,

laddove valori più positivi indicano una origine marina (Faganeli et al., 1994; Ogrinc et al., 2005). All'interno del fiume Aussa le stazioni A2 e A3 sono quelle tipicamente terrestri, mentre A4 e A6 sono influenzate dagli apporti marini dovuti alla presenza costante del cuneo salino. Osservando le relazioni che intercorrono all'interno del fiume si può notare come la produzione di MeHg sia favorita in condizioni tipicamente marne piuttosto che dulciaquicole. MC, ma anche M5, MB e M3, hanno caratteristiche molto simili ad A6. Tutti questi siti, ad eccezione di M3 e M5, presentano valori di MeHg molto simili, compresi tra 2.1 e 3.8 ng g⁻¹.

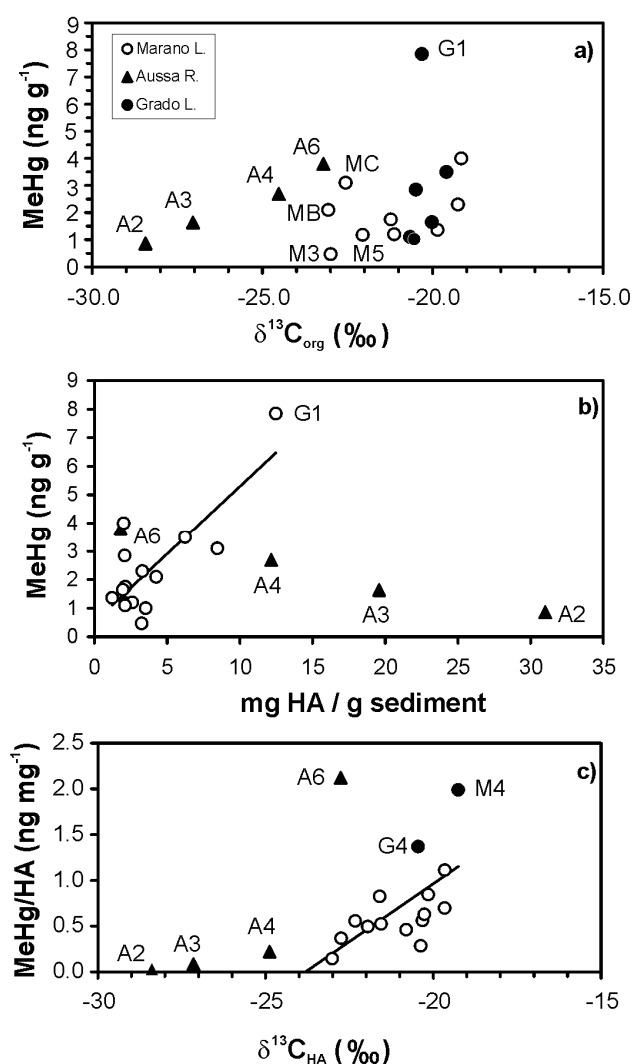


Figura 4.7 – Relazione tra il contenuto di MeHg e (a) il $\delta^{13}C$ sedimentario, e (b) il contenuto di acidi umici (HA) nei sedimenti.

(c) Relazione tra il contenuto di MeHg normalizzato rispetto al contenuto in HA e il $\delta^{13}C$ nel sedimento. I cerchi vuoti costituiscono i siti inclusi nelle correlazione, quelli in nero gli outliers, i triangoli neri rappresentano i campioni fluviali.

Considerando la percentuale elevata di acidi umici (HA) che costituiscono fino al 40% del C_{org} lagunare, valore paragonabile a quello riportato da Giani et al. (2010) in sedimenti pelitici di fronte al delta del Po, ci si pone la questione sul possibile ruolo degli HA nei cicli biogeochimici del Hg in Laguna. La significativa correlazione tra il contenuto in MeHg e gli HA ($r = 0.795$, $n = 15$, $p < 0,001$; fig. 4.7b) suggerisce che la presenza di HA favorisca l'attività di metilazione in modo analogo a quanto riportato da Bloom et al. (2003). Tuttavia bisogna considerare che la presenza di batteri solfo-riduttori non può, da sola, giustificare l'ubiquità della forma organo-metallica del Hg (Celo et al., 2006; Weber, 1985). L'interazione del Hg con gli HA è molto importante nel comportamento del metallo in quanto sono diversi i modi con i quali ne viene influenzata la speciazione. Ad esempio, fenomeni di metilazione di tipo abiotico a partire dal Hg^{2+} sono stati già descritti in presenza di un contorno di OM capace di supportare i processi biotici (Nagase et al., 1984; Weber et al., 1985; Mierle et al., 1991). Attualmente numerosi fenomeni che vedono coinvolta la OM nella regolazione dei cicli biogeochimici del Hg devono ancora essere delucidati.

In questo studio è stata anche osservata una correlazione significativa ($r = 0.610$, $n = 13$; $p < 0.05$; fig. 4.7c) tra il contenuto di MeHg normalizzato a quello degli HA (campioni prettamente lagunari, esclusi A6, M4 e G4) e il $\delta^{13}C_{HA}$ suggerendo che la struttura degli HA di origine marina, meno refrattari e dotati di un minore grado di aromaticità, favorisca il legame e/o la produzione di MeHg.

4.2. Il mercurio nella sequenza sedimentaria

4.2.1. Caratteristiche geochimiche delle carote

La granulometria nei sedimenti subsuperficiali (profondità < 6 cm) del settore di Grado mostra una distribuzione piuttosto uniforme lungo il profilo sedimentario con l'eccezione delle carote G2 e GD, dove si osserva un decremento della componente sabbiosa con la profondità a partire dai 10 cm (da 52.8 a 1.9% e da 49.6 a 25.2%, rispettivamente; Fig. 4.8), associato ad un incremento del silt; quest'ultimo è compreso in un intervallo percentuale piuttosto ampio (26.7-74.8%). La componente argillosa è stata rilevata in una

percentuale compresa tra il 5.0 e il 19.8% ed è maggiormente presente nei sedimenti profondi prossimi ai margini perilagunari o alla aree barenali (G2, G3 e G4).

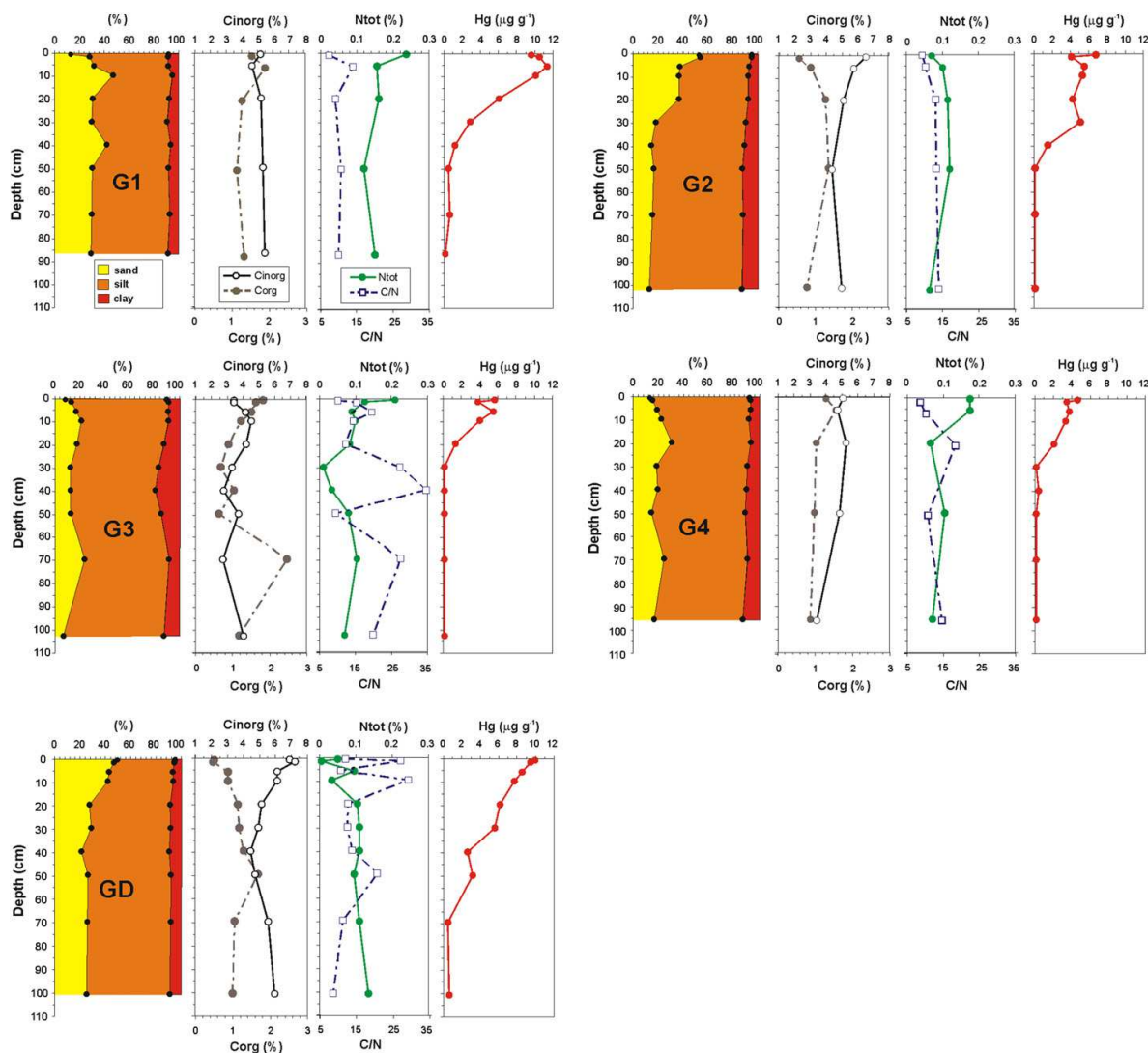


Figura 4.8 – Profili verticali delle variazioni in percentuale delle componenti principali del sedimento (sabbia, silt ed argilla; Shepard, 1954), del C_{inorg} , C_{org} , N_{tot} , rapporto molare C/N e del Hg nelle carote prelevate nella laguna di Grado.

Considerando l'area occidentale di Marano (Fig. 4.9) le distribuzioni presentano un decremento della sabbia dai 6 cm sino al fondo. Alcune eccezioni sono rappresentate dalla carota MA (livelli 49-50 e 87-88.5 cm, sabbia) e dalla M2 (39-40 e 98-99 cm, pelite molto sabbiosa). Il contenuto in sabbia deve essere messo in relazione alla provenienza del campione. Ad esempio le carote M1 e MA, poste in prossimità dei cordoni litoranei e delle

principali bocche tidali, sono caratterizzate dai valori più elevati (64.4 e 76.2%, rispettivamente). Al contrario, nelle zone più interne (es., M3 e M5) i valori sono significativamente inferiori (10.9-14.2%).

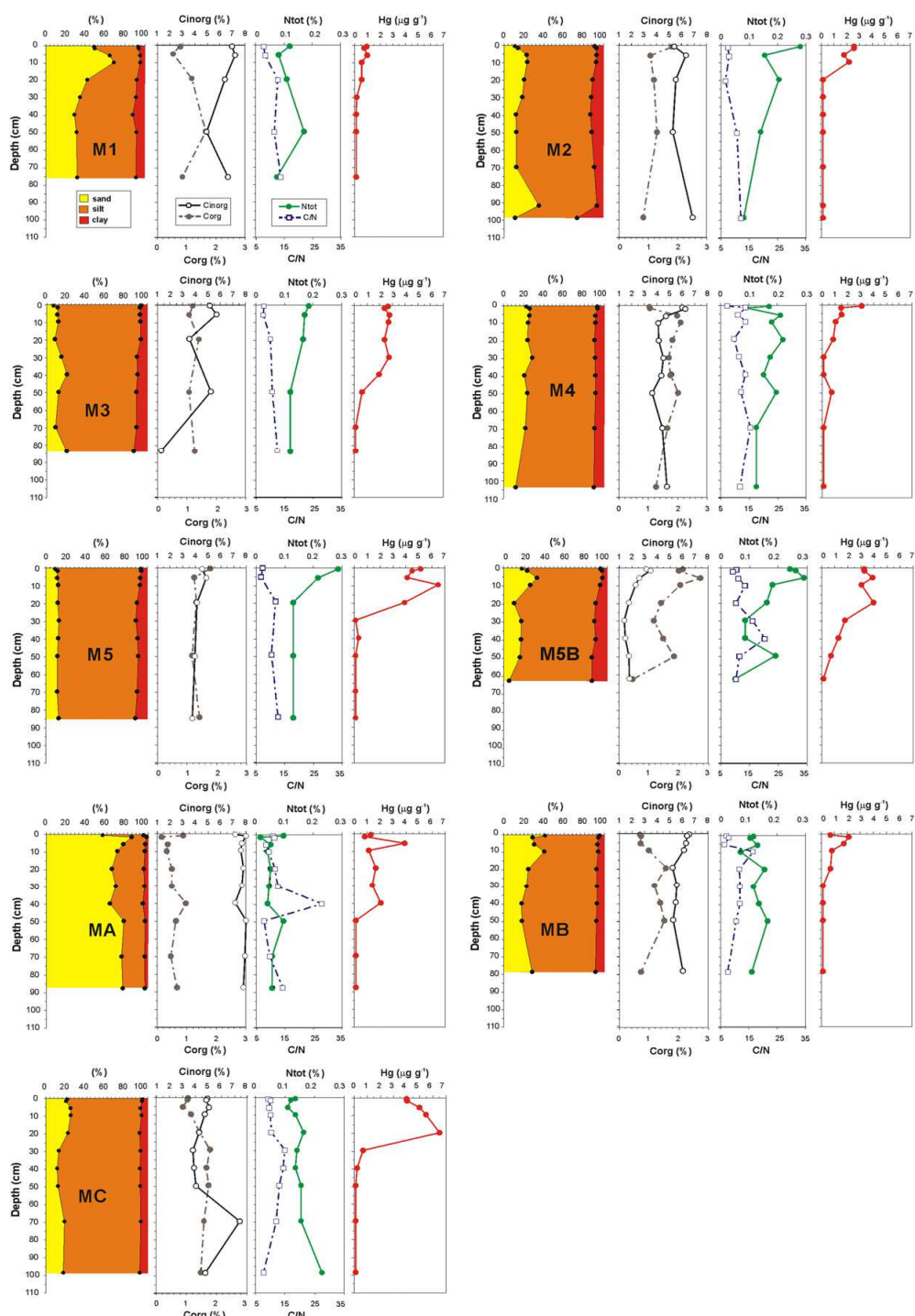


Figura 4.8 – Profili verticali delle variazioni in percentuale delle componenti principali del sedimento (sabbia, silt ed argilla; Shepard, 1954), del C_{inorg} , C_{org} , N_{tot} , rapporto molare C/N e del Hg nelle carote prelevate nella laguna di Marano.

Il contenuto in carbonio inorganico (C_{inorg}) è compreso tra 2.73% (G3, 69-70 cm) e 7.24% (GD, 1-2 cm) nella laguna di Grado e tra 1.30% (M3, 83-84 cm) e 8.05% (MA 1-2 cm) in quella di Marano, confermando così l'origine carbonatica dei sedimenti quale risultato degli apporti dei fiumi Isonzo e Tagliamento (Brambati, 1969). I profili di C_{inorg} seguono gli andamenti della frazione sabbiosa nelle carote, dove quest'ultima rappresenta la frazione granulometrica più abbondante (G2 e GD nel settore di Grado e M1, MB e MA in quello di Marano). Considerando l'intero dataset ottenuto è evidente una correlazione positiva ($r = 0.713$, $n = 103$, $p < 0.001$) tra la componente sabbiosa e il C_{inorg} . I valori di C_{org} , eccezion fatta per la carota M5B, risultano sempre inferiori (sino ad un ordine di grandezza) rispetto a quelli del C_{inorg} , e compresi in un intervallo tra lo 0.32% (MA, 1-2 cm) e il 2.48% (G3, 69-70 cm). In quasi tutti i profili si assiste ad un leggero incremento dovuto alla presenza di fonti di torba o sacche di OM. Il C_{org} è positivamente correlato con la pelite ($r = 0.531$, $p < 0.001$).

Il contenuto in N_{tot} (0.02-0.29%, media $0.13 \pm 0.06\%$) generalmente decresce con la profondità, tuttavia alcuni arricchimenti sono stati osservati in alcune carote (G2, GD, M4, MB, MC). Il rapporto C/N risulta compreso tra 7.1 e 11.9 nei livelli superficiali e mostra un incremento fino a valori prossimi a 20 nei livelli profondi. Questi andamenti sono attribuibili ai bassi valori di N, velocemente degradato nei processi di prima diagenesi, piuttosto che ad un aumento del C_{org} .

4.2.2. Il mercurio totale nelle carote di sedimento

I valori di Hg nei livelli subsuperficiali (Figg. 4.7 e 4.8) evidenziano sempre un netto incremento a partire dai valori di fondo relativi al livello basale delle carote verso la superficie. L'incremento è generalmente progressivo e si traduce nell'individuazione del valore di concentrazione più elevato nei primi centimetri di sedimento. I profili descrivono in modo piuttosto chiaro la dinamica della contaminazione storica da Hg che ha affetto i sedimenti dell'intera area lagunare in maniera simile a quelli già osservati nel prodelta del fiume Isonzo e all'interno del Golfo di Trieste (Covelli et al., 2001; 2006). In questi siti gli apporti sono legati esclusivamente all'attività estrattiva condotta nel distretto minerario di Idrija, dove Gosar & Žibret (2011) trovano profili simili e numerosi arricchimenti nei sedimenti del torrente Idrijca. Questi depositi vengono continuamente erosi durante gli

eventi di piena e rappresentano perciò un rischio di continua contaminazione per tutto il bacino drenante e per il vicino (~80 km) bacino del Nord Adriatico.

Il valore di fondo naturale ($0.13 \pm 0.04 \mu\text{g g}^{-1}$, Covelli et al., 2006) nelle carote studiate è stato trovato a profondità diverse. In dettaglio, in G2, G4, MC, MA e MC il fondo corrisponde a 50 cm di sequenza sedimentaria, laddove in M5B (62-63 cm), M3 e M4 (69-70 cm) e G1 (86-87 cm) lo spessore interessato dalla contaminazione è significativamente maggiore. Livelli pre-industriali di Hg sono stati rilevati a profondità minori in M1 (39-40 cm), MB e G3 (29-30 cm), e M2 (19-20 cm). Tra tutti i campioni fa eccezione la carota GD, dove persino a una profondità pari a ~1 metro si evidenzia una concentrazione pari a $0.61 \mu\text{g g}^{-1}$.

4.2.3. Profili di porosità, ^{210}Pb e ^{137}Cs , velocità di sedimentazione e tassi di accumulo

Il profilo teorico di porosità dovrebbe essere caratterizzato da un andamento esponenziale, con valori minimi in profondità. In questo studio solamente la carota G3 mostra questa tendenza, MB e M5B hanno dei profili piuttosto omogenei, mentre M4 è caratterizzata addirittura da valori crescenti verso il basso (Fig. 4.9). Sia i valori assoluti che gli andamenti sembrano in questo caso maggiormente influenzati dalla granulometria dei sedimenti, con valori minori in corrispondenza dei livelli più grossolani (da descrizione visiva e analisi di laboratorio). Le carote MB e M5B mostrano valori abbastanza costanti con la profondità, mentre variazioni significative vengono riscontrate nelle carote M4 e G3. In particolare la carota M4 è caratterizzata da sedimenti più grossolani in superficie che passano verso sedimenti più porosi in profondità. Al contrario, la carota G3 fino a circa 20 cm è costituita da sedimenti ad alta porosità. Sotto questo livello il sedimento si presenta invece nettamente più compatto.

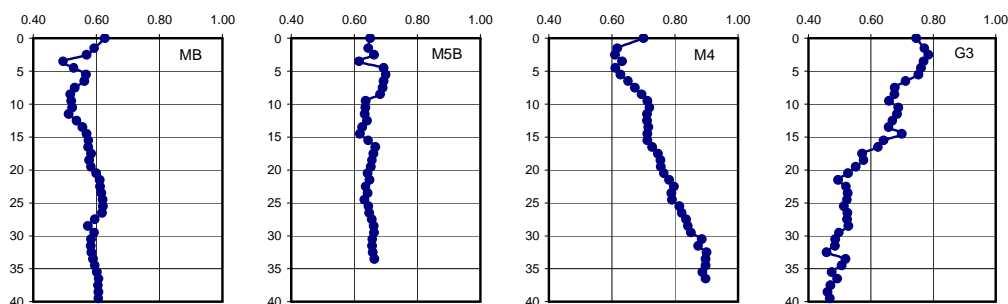


Fig. 4.9 – Profili di porosità per le 4 carote studiate: MB, M4, M5B e G3

Il profilo dei radionuclidi ^{137}Cs e ^{210}Pb è riportato in figura 4.10. Questi due isotopi vengono comunemente impiegati nel calcolo del tasso di sedimentazione occorso in un intervallo di tempo variabile attorno agli ultimi 50-150 anni. Il ^{210}Pb , radionuclide naturale appartenente alla serie di decadimento dell' ^{238}U , ha un tempo di dimezzamento ($t^{1/2}$) pari a 22.3 anni. Al contrario, il ^{137}Cs ($t^{1/2} = 30.2$ anni) è un radionuclide artificiale prodotto dalla fissione nucleare. La sua immissione nell'ambiente risale ai primi anni '50 con l'inizio degli esperimenti e costruzione delle centrali nucleari. Il picco massimo delle emissioni è stato raggiunto nel 1963. L'incidente alla centrale termonucleare di Chernobyl (aprile 1986) ha determinato un'ulteriore massiccia ricaduta a vasta scala sull'Europa e l'accumulo nei sedimenti del Nord Adriatico. Sebbene il ^{137}Cs sia dotato di una maggiore mobilità nel comparto marino rispetto al ^{210}Pb viene comunemente usato per confermare i risultati ottenuti con il ^{210}Pb . Infatti, se la profondità dei picchi di ^{137}Cs , corrispondenti agli anni 1963 e 1986, è in perfetto accordo con la profondità prevista attraverso il ^{210}Pb , il sedimento non è affetto da mescolamento e i tassi di sedimentazione forniti dai due radionuclidi sono attendibili.

In questo studio l'attività del ^{210}Pb decresce esponenzialmente con la profondità (Fig. 4.10). Tuttavia i profili non sono molto regolari, essendo caratterizzati da diverse oscillazioni, e suggeriscono una sedimentazione di tipo non costante.

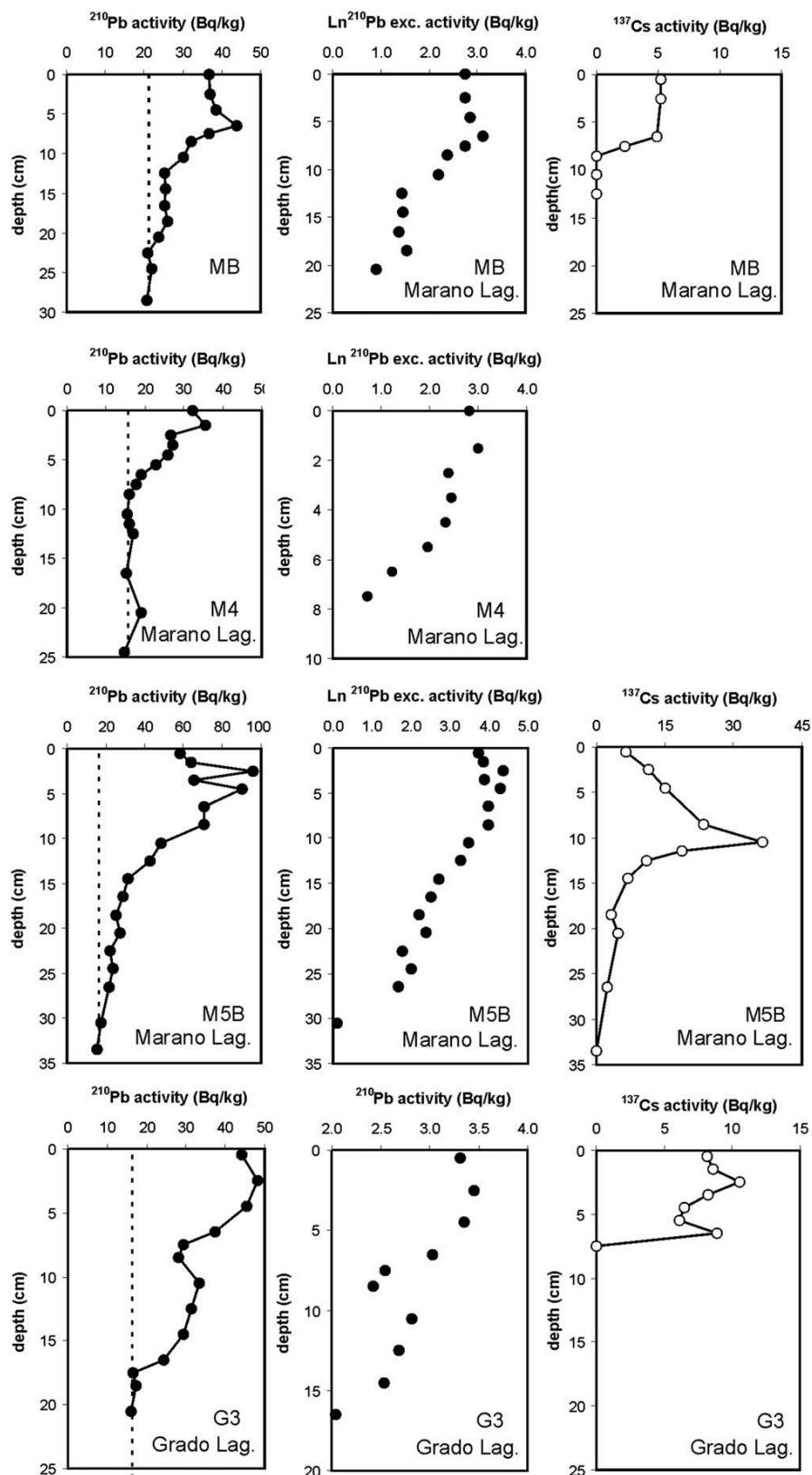


Fig. 4.10 – Profili di attività di ^{210}Pb totale, del logaritmo naturale del ^{210}Pb in eccesso e del ^{137}Cs (Bq/kg). La linea tratteggiata nel profilo di ^{210}Pb totale marca il livello di ^{210}Pb di background scelto per ogni carota.

Tutte le carote sono caratterizzate da uno strato superficiale mescolato che in MB arriva fino ad uno spessore di 6 cm. Alcuni livelli intermedi presentano profili del ^{210}Pb quasi verticali come si evidenzia nella carota MB (12-19 cm). In questo caso diversi meccanismi, quali deposizioni rapide, brusche risospensioni e attività di bioturbazione, trasportano il materiale sedimentario e con esso il ^{210}Pb verso il fondo.

Il tasso di sedimentazione medio per le singole carote è stato calcolato utilizzando il modello CF-CS (Constant Flux of ^{210}Pb -Constant Sedimentation Rate; Robbins, 1978) e laddove il decremento delle attività era più regolare è stata applicata una regressione eliminando così i dati dello strato superficiale mescolato e quelli relativi agli intervalli quasi verticali.

Nella parte centrale della Laguna di Marano (M4) il tasso medio di sedimentazione risulta piuttosto basso (0.083 cm y^{-1} ; Tab. 4.3). Basandosi su questa stima è plausibile aspettarsi il picco relativo a Chernobyl (^{137}Cs) confinato nei primi 2 centimetri di sedimento con il massimo che non dovrebbe eccedere i 4 cm. A causa di questa discrepanza nei calcoli, il ^{137}Cs è stato quindi omesso. La carota MB è caratterizzata da un tasso di sedimentazione, basato sul ^{210}Pb , più elevato con 0.12 cm y^{-1} ; in questo caso i picchi relativi ai massimi fall-out del 1963 e del 1986 non sono stati rilevati, tuttavia il picco del 1954 era presente a 7 cm supportando così la stima ottenuta. Il profilo più complesso è associato alla carota G3 campionata al centro della Laguna di Grado. Al di sotto dello strato superficiale mescolato, l'attività del ^{210}Pb mostra un profilo tendenzialmente in calo verso il basso, ma con fluttuazioni in relazione alla porosità, probabilmente collegate a variazioni granulometriche. Nell'intervallo tra 10 e 15 cm era evidente già durante la fase di subcampionamento la presenza di bivalvi e tracce di bioturbazione. Per questi motivi nel calcolo finale è stata impiegata solamente la porzione del profilo tra 3 e 9 cm ed utilizzato il modello CF-CS per il calcolo della velocità di sedimentazione. Il valore medio ottenuto è stato di 0.13 cm y^{-1} . Anche in questo caso, l'attività del ^{137}Cs (1954) conferma il risultato ottenuto. In aggiunta, il picco di dimensioni modeste rilevato a 2.5 cm che dovrebbe corrispondere a quello di Chernobyl porta ad una stima di 0.11 cm y^{-1} . L'ultima carota presa in considerazione è la M5B appartenente ad un'area barenicola. Nei primi 5 cm l'attività del ^{210}Pb è piuttosto variabile, mentre nel resto della sequenza si assiste ad un decremento esponenziale. Applicando i 2 modelli di calcolo si evidenzia una notevole differenza: 0.26 cm y^{-1} con il ^{210}Pb e 0.48 cm y^{-1} con il ^{137}Cs .

Questa differenza fa porre alcune importanti considerazioni sul modello applicato per il calcolo. Il modello CF-CS fornisce una stima del tasso di sedimentazione relativa agli

ultimi 100 anni, ovvero un periodo di tempo molto più lungo rispetto ai 20 anni del picco di ^{137}Cs relativo all'episodio di Chernobyl. Nel caso di M5B i risultati potrebbero essere comparabili solamente assumendo che il tasso di sedimentazione subisca un incremento nel tempo. Il modello CF-CS non risulta quindi adatto a questa situazione poiché parte dal presupposto che sia il flusso di ^{210}Pb sia quello di sedimento sia costante nel tempo. Al contrario, il modello CRS parte dall'assunzione che l'apporto di sedimento sia variabile e quello di ^{210}Pb costante, per questo motivo è stato applicato anche questo tipo di calcolo (Fig. 4.11).

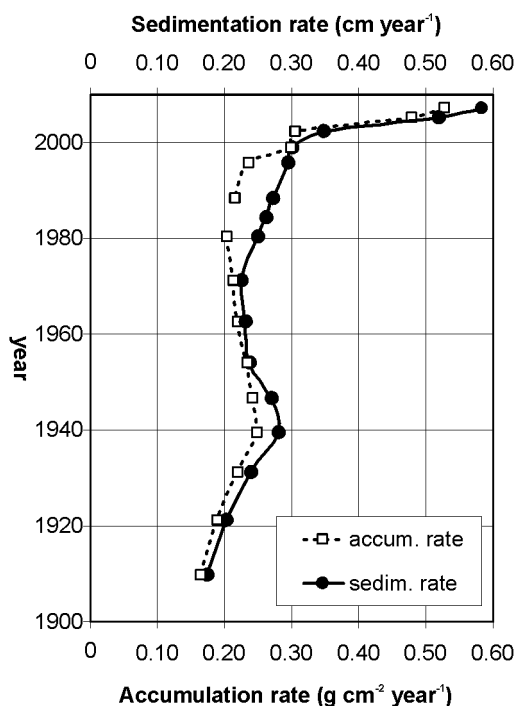


Fig. 4.11 – Variazione nel tempo della velocità di sedimentazione lineare (cm y^{-1}) e del tasso di accumulo ($\text{g cm}^{-2} \text{y}^{-1}$) calcolata sulla carota M5B mediante modello CRS applicato al profilo di ^{210}Pb .

Come si può osservare il tasso di sedimentazione è rimasto piuttosto costante per tutto il '900 (0.24 cm y^{-1}) per poi subire un notevole incremento negli ultimi 10-20 anni. L'osservazione delle carote effettuata durante il subcampionamento e i profili di porosità rivelavano una discontinuità ad una profondità di circa 5 cm. E' probabile che questi segnali rappresentino un cambiamento nel regime della sedimentazione occorso circa 15 anni prima del 2008 (basandosi sulle misure di tipo CRS). Il sito M5B è una barena localizzata

nella parte nord della Laguna di Marano che viene periodicamente sommersa durante gli eventi di alta marea. In questa parte del Nord Adriatico eventi importanti di acqua alta, associati a rinforzi dei venti prevalenti come scirocco e bora, incrementano i riflussi mareali. Negli ultimi 15 anni si è assistito ad una maggiore frequenza di questi eventi (Bellucci et al., 2007) in Laguna di Venezia, quindi è lecito ipotizzare una influenza anche nell'adiacente Laguna di Marano e Grado. Per questo motivo, allo scopo di ricostruire la storia della contaminazione da Hg o altri metalli, è stato impiegato un tasso medio di accumulo di 0.24 cm y^{-1} fino ad una profondità di 5 cm e un valore di 0.41 cm y^{-1} per il sedimento sottostante.

Core	Surface $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ Bq kg^{-1}	Max $^{210}\text{Pb}_{\text{tot}}$ Bq kg^{-1}	Supported ^{210}Pb Bq kg^{-1}	Max ^{210}Pb penetration cm	$S^{210}\text{Pb}$ cm y^{-1}	$A^{210}\text{Pb}$ $\text{g cm}^{-2} \text{y}^{-1}$	Method ^{210}Pb	$S^{137}\text{Cs}$ cm y^{-1}	Method ^{137}Cs
MB	36.8	43.9	21.2	22	0.12	0.15	CF-CS (6-13 cm) n=5	0.13	onset
M4	32.3	32.3	15.7	8	0.083	0.072	CF-CS (1-8 cm) n=6	-	-
M5B	58.4	96.1	16.4	33.5	0.26	0.24	CF-CS (8-27 cm) n=10	0.48	Chernobyl
					0.41	0.37	CRS (0-5 cm) n=5		
					0.24	0.22	CRS (>5 cm) n=11		
G3	44.2	48.3	16.7	17	0.13	0.097	CF-CS (3-9 cm) n=4	0.11	Chernobyl
								0.13	onset

Tab. 4.3 - Velocità di sedimentazione (S , cm y^{-1}) e tassi di accumulo (A , $\text{g cm}^{-2} \text{y}^{-1}$) calcolati stazione per stazione mediante ^{210}Pb e ^{137}Cs .

4.2.4. Stima dei tassi di accumulo e geocronologia del flusso del metallo nel bacino lagunare

In assenza di rilevanti migrazioni postdeposizionali o rimobilizzazione del Hg dai sedimenti della Laguna è possibile ricostruire la geocronologia dell'apporto del metallo nei sedimenti recenti. In particolare, prendendo come punto di riferimento le indicazioni sull'attività storica dell'estrazione del Hg ad Idrija e sull'attività industriale del polo chimico di Torviscosa, è possibile ottenere una indicazione sull'apporto di Hg di origine antropica.

Il flusso deposizionale o d'accumulo del metallo (HgAR) verso il sedimento ($\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$) può essere determinato attraverso il prodotto della concentrazione di Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$) nel sedimento (Hg_s) ed il tasso di accumulo delle particelle ω :

$$\text{HgAR} = \omega \cdot (\text{Hg})_s$$

$$\text{con } \omega = (1-\phi) \cdot S \cdot \rho_s$$

dove ϕ rappresenta la porosità del sedimento, S è la velocità di sedimentazione in millimetri per anno (mm y^{-1}) e ρ_s è la densità media del sedimento (2.65 g cm^{-3}).

Il Hg di origine antropica può essere calcolato dalla differenza tra il Hg totale e quello determinato come valore di fondo pre-industriale:

$$\text{HgAR}_{\text{antropogenico}} = \text{HgAR}_{\text{totale}} - \text{HgAR}_{\text{naturale}}$$

Applicando il valore della velocità media di sedimentazione stimata attraverso l'analisi dell'attività del ^{210}Pb nei 40 cm più superficiali delle stazioni MB, M4, M5B e G3, come precedentemente esposto (cfr paragrafo 1.3), e calcolando il flusso di accumulo del metallo per ciascun livello, tenendo conto della variabilità verticale della porosità e della densità, si ottengono i profili riportati in figura 4.12.

Dall'analisi dei profili appare chiaro che l'apporto antropico di Hg è stato registrato dai sedimenti lagunari con modalità diverse a seconda del settore preso in considerazione. La data chiave per l'inizio dell'accumulo di Hg in Laguna sembra risalire attorno al 1800 per MB, M5B e G3, laddove gli apporti in M4 sembrano essere antecedenti.

E' importante formulare alcune considerazioni. Secondo quanto riportato da Mlakar (1974) l'attività mineraria nel distretto di Idrija risale alla fine del 15° secolo, tuttavia l'arricchimento a livello dei sedimenti lagunari è ascrivibile al 1800 periodo in cui vi è stato un notevole incremento dell'attività. E' probabile, quindi, che la fase precedente sia stata insufficiente, in termini di Hg estratto e disperso nell'ambiente, per evocare un accumulo di Hg quantificabile a livello lagunare. D'altro canto questi due secoli potrebbero rappresentare il tempo necessario affinché il materiale sedimentario raggiunga la Laguna e quindi, si potrebbe speculare ipotizzando che, in assenza di nuovi apporti, questo sia il tempo necessario affinché avvenga una autodepurazione del sistema.

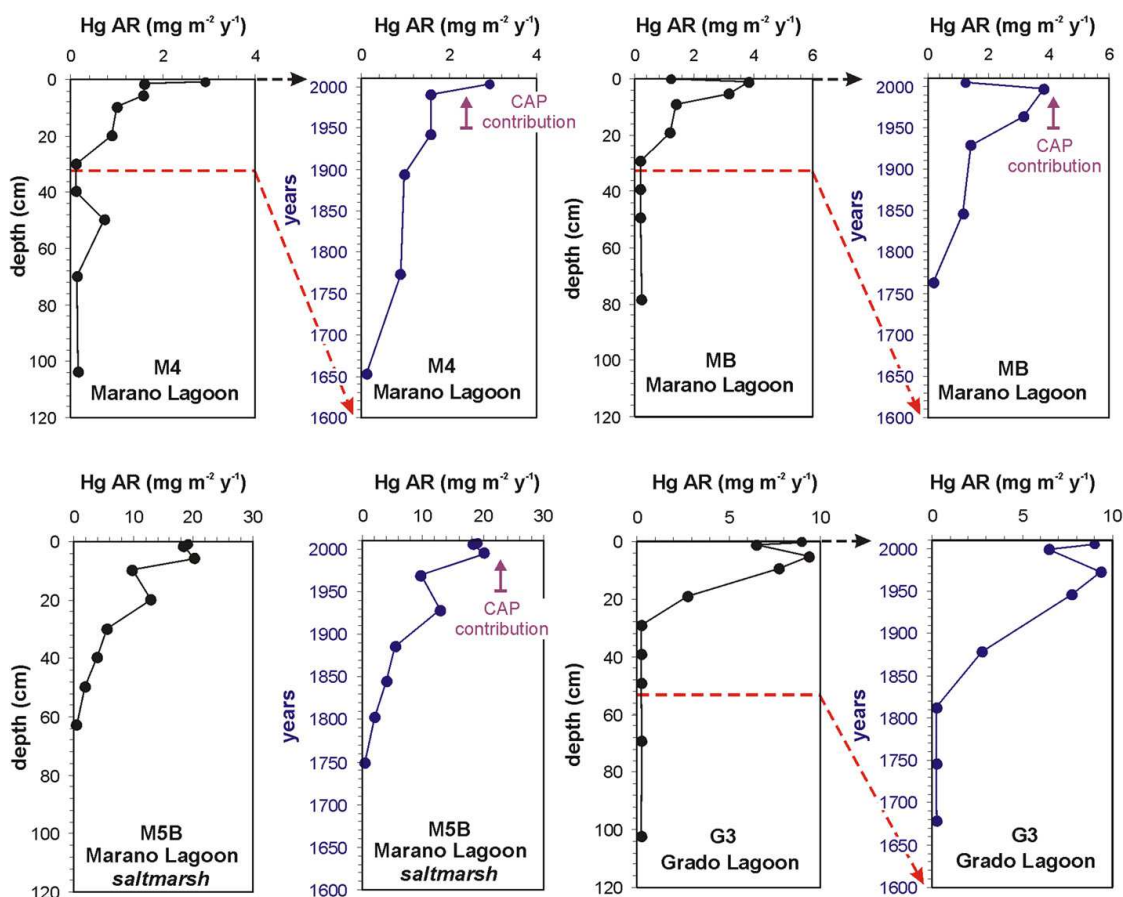


Fig. 4.12 – Stima del flusso di Hg nelle carote di sedimento prelevate in Laguna di Marano (M4, MB e M5B) e Laguna di Grado (G3). In tali profili, la profondità può anche essere sostituita con un'età calendario stimata e da ritenere “significativamente valida” almeno per gli ultimi 100-150 anni. La scala temporale è calcolata sulla base delle velocità di deposizione stimate per ciascuna stazione sulla base dell'attività ^{210}Pb .

L'incremento del flusso del Hg fino al 1950 dovrebbe essere imputabile esclusivamente agli apporti di provenienza isontina in associazione al trasporto dei sedimenti intercettati dai flussi tidali e condotti all'interno della laguna in corrispondenza delle bocche lagunari fino alla bocca più occidentale, quella di Lignano. Successivamente, la presenza del Hg nei livelli più superficiali della sequenza sedimentaria potrebbe essere data dalla sommatoria dei due input, quello minerario e quello industriale. Un leggero decremento del flusso deposizionale del Hg, in epoca recente, è identificabile solo nella stazione MB e, in misura minore, nella carota della barena (M5B). Al contrario, nella carota MA sembra invece esserci una controtendenza, con un incremento al top della carota di difficile interpretazione: si potrebbe ipotizzare una risospensione recente associata a dragaggi dei canali attigui.

Nel sito G3, in Laguna di Grado, il picco dell'accumulo risale al 1971 e, intervallato da una flessione nel 1998, al 2005. Vista la posizione della carota G3, è plausibile che i valori più elevati dei tassi di accumulo in epoca recente non siano in relazione agli apporti di metallo di provenienza industriale quanto piuttosto a quello di origine mineraria.

Attualmente, malgrado la chiusura dell'attività mineraria sia avvenuta circa 15 anni fa, non si assiste ad una diminuzione del flusso di Hg all'interno dell'ecosistema lagunare. Infatti, pur considerando la rarità con la quale si verificano, gli eventi di piena fluviale danno un grande contributo nel trasporto di Hg sotto forma di particolato nel Golfo di Trieste (Covelli et al., 2007). Inoltre, il dilavamento dei sedimenti contaminati nel distretto minerario e la loro periodica risospensione introduce da 200 a 800 kg di Hg in un anno idrologico (Kocman et al., 2009). Perciò, essendo una riduzione degli apporti mercuriferi in tempi brevi non prevedibile, sarà necessario continuare a monitorare il livello di rischio per l'esposizione da Hg.

Un'ulteriore stima del HgAR, comprendente l'intera laguna, è stata fatta considerando il contenuto di Hg nel livello più superficiale (0-1 cm). In questo calcolo è stata fatta l'assunzione che i tassi di sedimentazione relativi ai siti MB, M4 e G3 possano essere estesi anche al resto delle stazioni (M2 e M3 = MB; M1, MA, M5 e MC = M4; G1, G2, G4 e GD = G3). I risultati indicano che l'HgAR è quasi ordine di grandezza più elevato nella Laguna di Grado (Fig. 4.13) in particolar modo nel settore più orientale (GD, 27.21 mg Hg m² y⁻¹ G1, 15.91 mg Hg m² y⁻¹; G2, 14.82 mg Hg m² y⁻¹).

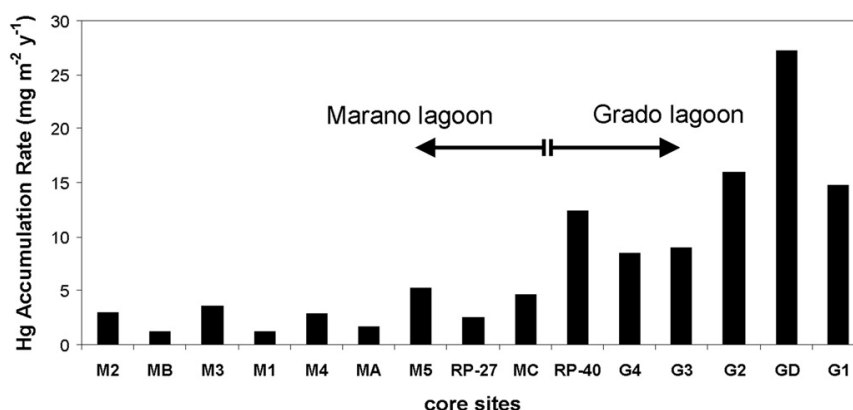


Figura 4.13. Stima dei flussi annuali (tassi di accumulo) di Hg, calcolati per tutti i siti investigati (0-1 cm). I tassi di sedimentazione utilizzati sono quelli stimati nei tre siti MB, M4 e G3. Il tasso di accumulo relativo al campione prelevato in barena (M5B) non viene riportato. Al contrario, i siti RP-27 e RP-40, già considerati dallo studio di Piani et al. (2005), sono stati ricampionati ed inclusi in questo studio.

I valori di flusso ottenuti per il settore di Grado sono inferiori rispetto a quelli calcolati per il delta dell'Isonzo da Covelli et al. (2006), pari a $31.49 \text{ mg Hg m}^2 \text{ y}^{-1}$, mentre nelle zone più orientali del Golfo di Trieste i flussi sono inferiori ($1.77 - 4.23 \text{ mg Hg m}^2 \text{ y}^{-1}$).

In aggiunta alla stima dei flussi è stato calcolato anche l'inventario cumulato del Hg, che permette di quantificare l'ammontare di metallo accumulatosi nel sedimento a seguito dei naturali processi di sedimentazione in una superficie pari a 1 m^2 (Kolak et al., 1998). In particolare, se al valore di Hg determinato si sottrae il fondo naturale è possibile calcolare l'inventario antropogenico, in questo caso quello conseguente all'inizio dell'attività mineraria, applicando la seguente formula:

$$\text{Hg Inv (mg m}^{-2}\text{)} = \Sigma[(\text{Hg}^*)_s (1-\phi) \rho_s d]$$

dove $(\text{Hg}^*)_s$ è la concentrazione del Hg corretta per il valore di fondo e d è lo spessore di sedimento tra i singoli livelli analizzati in una carota.

I risultati riportati in tabella 4.4 evidenziano differenze significative tra i due settori della laguna. Il metallo è accumulato prevalentemente nel settore orientale della laguna maggiormente influenzato dagli apporti isontini, tuttavia anche nel bacino di Buso (MC e M5) l'accumulo è molto elevato a causa degli apporti provenienti dal sistema Aussa-Corno (Piani & Covelli, 2001).

Sulla base degli inventari di Hg^* è stato possibile procedere ad una prima stima, seppur grossolana, del Hg accumulatosi nei sedimenti per l'effetto complessivo dell'attività mineraria ed industriale nell'ambito di ciascun sottobacino lagunare. Bisogna sottolineare che, a causa virtù di alcune problematiche, è probabile che sia stata operata una sottostima rispetto al reale quantitativo di Hg accumulato nei sedimenti lagunari. Ad esempio, con un numero più significativo di profili di Hg nella sequenza sedimentaria si sarebbe potuto definire con una maggiore approssimazione la variabilità spaziale degli spessori interessati dalla presenza del metallo. Inoltre, nelle aree di barena (~760 ha, 5% dell'intera superficie lagunare; Fontolan et al., 2012) la dinamica della sedimentazione è diversa rispetto alle piane di marea a causa del maggior tasso di accrescimento e di "effetto trappola" operato dalla vegetazione per le particelle più fini. Non si è potuto tenere conto nemmeno della superficie occupata dai canali lagunari, il cui battente d'acqua è spesso ridotto per effetto del periodico accumulo di sedimenti con spessori, in relazione alla presenza del Hg, che spesso superano quanto riscontrato per le piane di marea. Tuttavia, questa prima valutazione fornisce un ordine di grandezza dell'effetto "reservoir" della Laguna.

	Lagoon sub-basin	Core	Total Hg Inv (mg m ⁻²)	Hg Inv (mg m ⁻²)	Hg burial (tons)
1	MARANO 5056 ha	M2	417	248	
		M1	466	317	
		MB	399	334	
		M3	1529	1376	
		<i>mean</i>	<i>703</i>	<i>569</i>	<i>29</i>
2	S.ANDREA 2150 ha	M4	623	435	
		MA	1511	1310	
		<i>mean</i>	<i>1067</i>	<i>872</i>	<i>19</i>
3	BUSO 3556 ha	M5	1959	1806	
		MC	2085	1914	
		G4	1442	1257	
		<i>mean</i>	<i>1829</i>	<i>1659</i>	<i>59</i>
4	MORGO 297 ha	G2	2565	2369	7
5	GRADO 3314 ha	G3	1140	945	
		G2	2565	2369	
		GD	4886	4694	
		<i>mean</i>	<i>2864</i>	<i>2669</i>	<i>88</i>
6	PRIMERO 1368 ha	G1	3708	3547	49

Tab. 4.4 - Inventario antropogenico del Hg per singolo punto stazione, valore medio estrapolato per singolo sottobacino e valore cumulato stimato per la Laguna di Marano e Grado.

In conclusione, tenendo in considerazione l'inventario medio del Hg per singolo sottobacino (Tab. 4.4) e la loro superficie stimata da Dorigo (1965), la quantità di Hg intrappolato nei sedimenti lagunari dovrebbe ammontare a circa 251 t (Fig. 4.14). Di queste ~ 140 presenti a Grado e Primero sono da considerare esclusivamente in relazione con l'attività mineraria di Idrija.

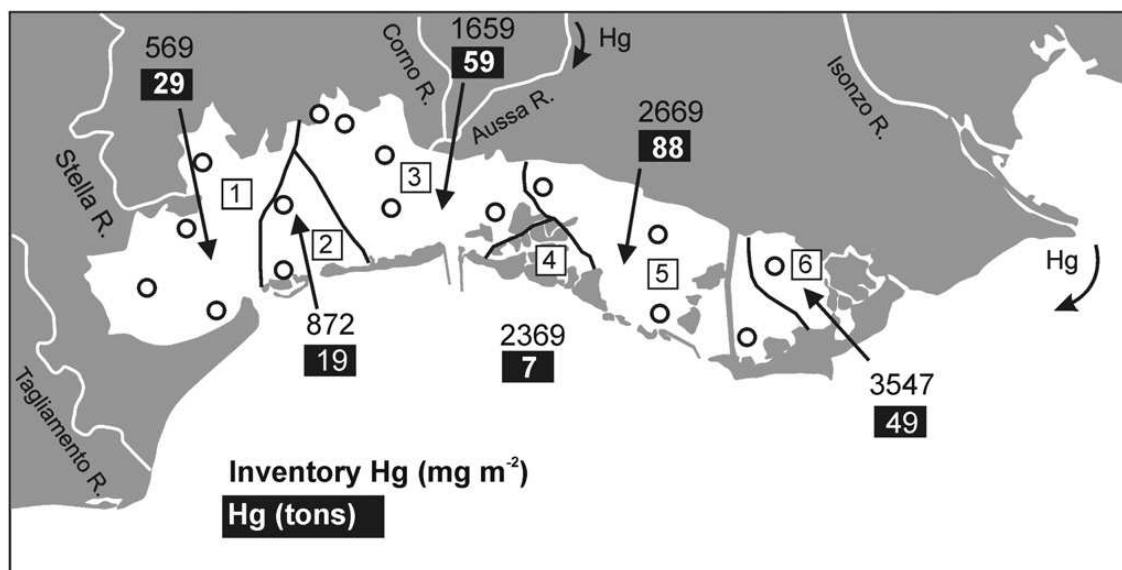


Figura 4.14. Inventario del Hg di origine antropica e quantità del Hg seppellito nei sedimenti dei sei sottobacini della Laguna di Marano e Grado.

Stime recenti sul Hg accumulato nella valle del torrente Idrija pari a 2029 t sono state fornite da Žibret & Gosar (2006), mentre tra la città di Idrija e il delta del Fiume Isonzo dovrebbero essere accumulate ~10.000 t (Žagar et al., 2006). Di queste almeno 900 dovrebbero essere seppellite nel Golfo di Trieste (Covelli et al., 2006). La somma di questi tre contributi più le 291 relative alla Laguna è pari a 13180 t, che è ~ 3 volte inferiore rispetto alla quantità di Hg disperso nell'ambiente durante i 5 secoli di attività mineraria (37000 t; Diždarevič, 2001). E' quindi presumibile che attualmente ci sia una sottostima riguardo al Hg totale accumulato nei sedimenti fluviali, così come quello presente nell'ambiente marino del Golfo di Trieste e lagunare.

4.3. Esperimento di risospensione

4.3.1. Chimica della fase solida e delle acque interstiziali

In A3 il sedimento è caratterizzato da una granulometria piuttosto omogenea con una prevalenza della componente più fine (peliti argillose), mentre la frazione più grossolana, costituita dalle sabbie, risulta sempre < 10% (3.7-9.3%) e mostra un leggero incremento a livello dello strato più profondo investigato (3.5-5.0 cm). All'interno delle peliti (< 63 μm) c'è una prevalenza del silt (85.1-88.6%) sull'argilla (5.6-7.7%). Il contenuto d'acqua decresce progressivamente con la profondità (69.2-63.8%).

La chimica della fase solida nella carota A3 è riportata in figura 4.14 e confrontata in tabella 4.5 con i dati pregressi ottenuti da Covelli et al. (2008) relativi al sito di Barbana (BAR) posto nella Laguna di Grado.

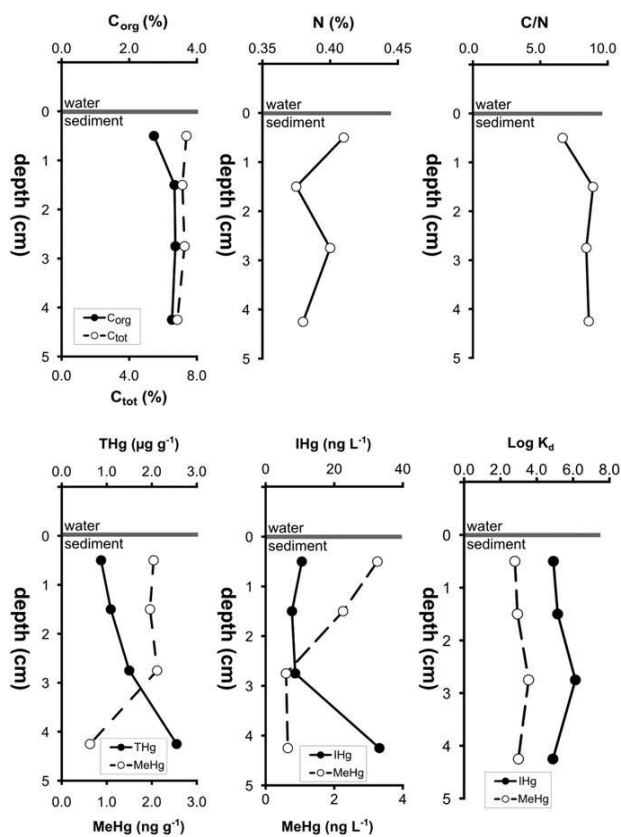


Figura. 4.15 – Profili verticali relativi alla fase solida (C_{org} , N, C/N, THg) del sedimento e alle acque interstiziali (IHg e MeHg) nel sito A3 (Fiume Aussa). E' riportata anche il coefficiente di distribuzione solido/liquido (K_D in scala logaritmica, L Kg^{-1}).

Site	Sediment grain-size			Sediment chemistry				
	sand (%)	silt (%)	clay (%)	THg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	MeHg (ng g^{-1})	C _{tot} (%)	C _{org} (%)	N _{tot} (%)
A3	6.3	86.6	6.1	1.5	1.7	7.2	3.2	0.39
BAR	10.5	66.4	23.1	11.4	7.5	6.5	1.4	0.17

Tabella 4.5 – Confronto tra le caratteristiche della fase solida (dati medi) in A3 e BAR (i dati di BAR sono tratti da Covelli et al., 2008).

I tenori di C_{tot}, C_{org} and N_{tot} ($7.16\pm 0.23\%$, $3.18\pm 0.30\%$ e $0.39\pm 0.02\%$, rispettivamente) risultano essere più elevati rispetto a quelli riportati per la Laguna di Marano e Grado (Piani et al., 2005; Covelli et al., 2008; Acquavita et al., 2012), come contributo di materiale particellato ricco in sostanza organica proveniente dai suoli circostanti. Il rapporto C/N, che evidenzia un incremento dal livello superficiale verso il fondo (6.7-8.6), suggerisce che la sostanza organica in A3 derivi principalmente dalla degradazione del plancton (Hedges et al., 1997) e che negli strati più profondi vi sia una attiva degradazione della sostanza organica labile.

Il potenziale di ossido-riduzione (E_h) è caratterizzato da un rapido decremento dalla superficie verso il fondo (da +80 a -193 mV) dove il valore è tipico di condizioni redox di tipo sub-ossico/anossico; è quindi probabile che nei livelli più profondi vi sia una attiva solfato-riduzione con la formazione di H₂S e che avvenga la dissoluzione degli ossidrossidi di Fe e Mn e quella dei Fe(III)-fosfati (Wildish et al., 1999). Queste condizioni sono anche favorevoli alla produzione e all'efflusso dalle acque interstiziali del MeHg come suggerito da Mason et al. (2006).

Il mercurio totale (THg) varia tra 0.87 e 2.55 $\mu\text{g g}^{-1}$, valori comparabili a quelli osservati in altri ambienti soggetti alla contaminazione da impianti cloro-soda (Bloom et al., 1999; Heyes et al., 2004; Canario et al., 2005). Il profilo piuttosto eterogeneo suggerisce una assenza di bioturbazione e/o una progressiva riduzione del Hg trasportato dal sistema fluviale dopo la chiusura dell'impianto nel 1996. La contaminazione in A3 è quindi circa un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella riportata per BAR (da 9.5 ± 2.0 a $13.3\pm 3.8 \mu\text{g g}^{-1}$; Covelli et al., 2008).

Il profilo netto del MeHg ($1.69\pm 0.61 \text{ ng g}^{-1}$) suggerisce la presenza di un intervallo, localizzato nei primi 3 cm di sedimento dove il E_h diminuisce velocemente

approssimandosi allo zero, ideale per i processi di metilazione e conferma l'assenza di fenomeni di bioturbazione come già osservato per il profilo del THg (Benoit et al., 2006). I tenori riscontrati in questi 5 cm superficiali di sedimento fluviale sono paragonabili a quelli dell'adiacente Laguna di Marano e Grado ma circa un ordine di grandezza inferiori a quelli riportati per BAR (21.9 ng g⁻¹, 0-1 cm) da Covelli et al. (2008). Tuttavia, bisogna considerare che i processi di metilazione sono caratterizzati da fluttuazioni stagionali piuttosto importanti che occorrono sia in sedimenti contaminati che incontaminati da Hg; come tendenza generale i valori più elevati sono relativi ai periodi di massima attività microbica, quando le temperature sono più elevate (Canario et al., 2007; Covelli et al., 2008; Emili et al., 2012; Hines et al., 2012). In media, il MeHg in A3 rappresenta lo 0.14% del THg, risultato simile a quello trovato in altri ambienti di transizione (Bloom et al., 2004; Muresan et al., 2007), laddove a BAR nel livello 0-1 costituiva il 2% del pool totale. Analogamente a quanto osservato nei sedimenti superficiali della laguna non vi è nessuna correlazione significativa tra il THg e il MeHg, confermando così che il pool di metallo totale non è un fattore limitante sulla presenza di MeHg a livello sedimentario.

Allo scopo di poter effettuare un tentativo di bilancio sulle conseguenze determinate dalla risospensione alle dinamiche delle specie mercurifere, particolare attenzione è stata posta alla caratterizzazione chimica delle acque interstiziali. Il contributo delle specie mercurifere è stato espresso considerando il mercurio inorganico (IHg = THg – MeHg) e il MeHg.

I valori di IHg sono compresi tra 7.67 e 33.15 ng L⁻¹ (valore medio 15.0±1.30 ng L⁻¹) con un netto incremento nel livello più profondo considerato. Il profilo del MeHg mostra un andamento opposto con un netto gradiente negativo verso gli strati profondi (da 3.26 a 0.65 ng L⁻¹) associato alla produzione netta di MeHg all'interfaccia acqua-sedimento. In media, la forma organo-metallica costituisce una percentuale piuttosto variabile del pool totale compresa tra l'1.6 e il 23.6%. In questo contesto è utile osservare come la percentuale di MeHg sia più elevata rispetto a quella trovata a Barbana ed Artalina in Laguna di Grado (Covelli et al., 2008), sebbene per Barbana vi sia la totale assenza di dati riguardanti il periodo estivo.

L'affinità relativa del Hg tra la fase disciolta e quella solida è spesso descritta introducendo il coefficiente di distribuzione K_D calcolato come il rapporto tra il Hg nella fase solida e quello in fase disciolta ed espresso il L kg⁻¹ (Hammerschmidt et al., 2004). Il calcolo del log K_D permette una interpretazione più agevole dei dati ottenuti. Il log K_D per il IHg è compreso tra 4.89 e 6.13, con una media di 5.27±0.58. E' di particolare importanza

il dato ottenuto per il MeHg che suggerisce come la forma più tossica sia legata alla fase solida con 2 ordini di grandezza inferiori (valore medio 3.07 ± 0.33). Emili et al. (2012), in relazione ad uno studio sulla mobilità delle specie mercurifere all'interfaccia acqua-sedimento, evidenziano come in un sito localizzato all'interno della Laguna di Marano (MB) il $\log K_D$ per il MeHg sia costante durante tutto il periodo dell'anno (media 3.39 ± 0.11), mentre in un altro sito (MC) vi sia un incremento evidente del MeHg legato alla fase solida durante il periodo estivo (2.84 in autunno; 3.77 in inverno; 4.11 in estate; valore medio 3.57 ± 0.66). Perciò il valore di K_D per il MeHg trovato nell'asta fluviale è paragonabile a quelli già osservati in Laguna.

4.3.2. Dinamica delle specie mercurifere durante la risospensione

Durante lo svolgimento dell'esperimento di risospensione sono state prese in considerazione le dinamiche associate al particolato in sospensione (TSM) e le variazioni chimico- fisiche a livello della colonna d'acqua.

In entrambi gli esperimenti la perturbazione indotta al sedimento ha interessato uno spessore pari a circa 5 cm. La concentrazione del TSM al tempo $t = 1$ (immediatamente successivo alla risospensione) parte da un valore significativamente elevato con 61.3 e 26.6 $g L^{-1}$, e subisce un notevole decremento a 0.10 e 0.48 $g L^{-1}$ in BAR RIS e A3, rispettivamente, alla fine della sperimentazione ($t = 6$). Analizzando le caratteristiche dimensionali del TSM possono essere fatte alcune considerazioni (Fig. 4.16). Al tempo $t = 0$, corrispondente ai due mesocosmi prima della risospensione, il silt fine (5.5-6.5 Φ) caratterizza il sedimento di A3 con una distribuzione chiaramente unimodale centrata su 6.5 Φ . Il sedimento di BAR RIS risulta invece bimodale, evidenziando la presenza di una frazione più grossolana (4.0-4.5 Φ) per una percentuale vicina al 6% (moda secondaria), mentre la moda principale è rappresentata dal silt molto fine (7.0 Φ , ~8%). Anche successivamente all'evento di risospensione i due sistemi si comportano in modo diverso. Osservando i singoli stadi durante la deposizione si evidenzia che in A3, da $t = 1$ a $t = 5$, si verifica solo uno spostamento della moda da 6.5 a 7.5 Φ . Al contrario, in BAR RIS al tempo $t=1$ prevale la frazione del silt fine (5.5 e 6.0 Φ); durante l'esperimento da $t = 3$ a $t = 5$ prevale la frazione del silt molto fine-argilla (8.0-8.5 Φ), mentre alla fine, $t=6$, si ritorna ad una situazione bimodale simile a quella osservata al $t = 0$.

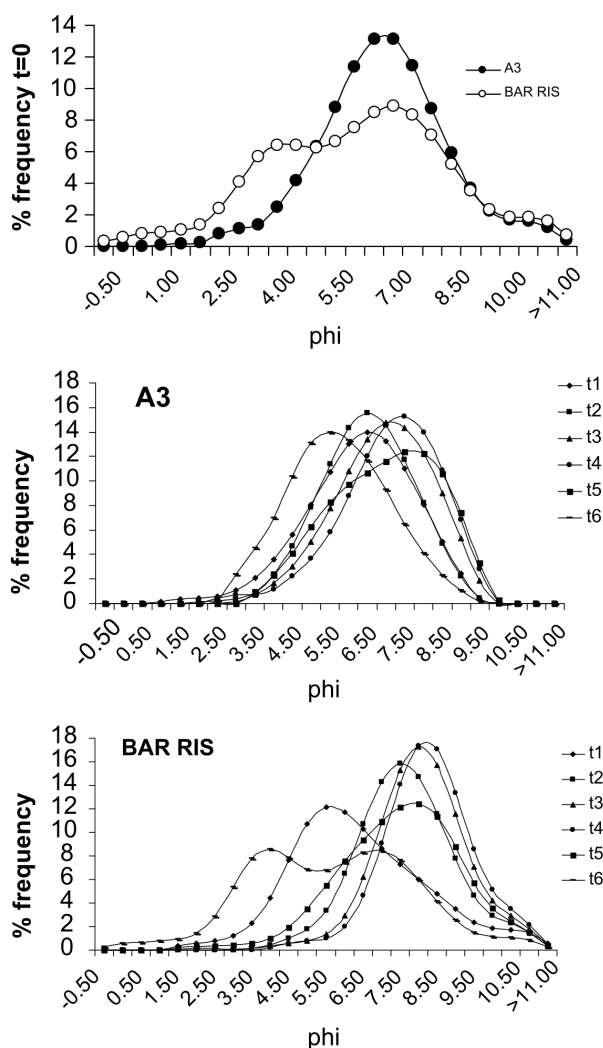


Figura. 4.16 – Granulometria nei sedimenti delle due carote prelevate per l’esperimento di risospensione e relativa distribuzione delle dimensioni delle particelle in seguito alla risospensione. Gli intervalli dimensionali sono riportati in unità $\Phi = -\log_2 [\text{diam} (\text{mm})]$.

Le condizioni chimico-fisiche della colonna d’acqua precedenti all’esperimento di risospensione sono riassunte in tabella 4.6.

Siti	Parametri fisici			Parametri chimici						
	pH	Eh (mV)	T (°C)	O ₂ (mg L ⁻¹)	THg (ng L ⁻¹)	RHg (ng L ⁻¹)	MeHg (pg L ⁻¹)	RHg/THg (%)	Fe (µg L ⁻¹)	Mn (µg L ⁻¹)
A3	7.95	278	23.1		38.1	2.82	180	7.4	8.6	45.9
BAR RIS	8.26	300	9.15	9.15	14.9	0.80	101	5.4	2.6	6.5

Tabella 4.6 – Confronto tra i soluti presenti nella colonna d’acqua in A3 e BAR al tempo $t = 0$ (pre-risospensione).

Allo scopo di definire le condizioni ossido-riduttive di un sistema vengono comunemente usate le misure di ossigeno disciolto (O_2) e il potenziale di ossido-riduzione E_h . Purtroppo, a causa di un inconveniente strumentale il dato di O_2 in A3 non è disponibile.

In entrambi i sistemi al tempo $t = 0$ vi sono le condizioni caratteristiche di una buona ossigenazione ($E_h \sim 300$ mV), tuttavia la presenza di un sedimento più fine suggerisce che, a livello delle acque interstiziali, in A3, potrebbero verificarsi condizioni di scarsa ossigenazione rispetto a BAR RIS. La presenza di condizioni sub-ossiche a livello del sedimento è nota per essere favorevole alla riduzione degli ossi-idrossidi di Fe e Mn associati nel sedimento con il conseguente rilascio di Fe^{2+} e Mn^{2+} verso la sovrastante colonna d'acqua. Questi processi potrebbero essere la causa della presenza di concentrazioni più elevate, fino ad un ordine di grandezza, del Fe e Mn in A3 (8.6 e 45.9 ng L⁻¹, rispettivamente) rispetto a BAR RIS (2.6 e 6.5 ng L⁻¹, rispettivamente). Inoltre, come già osservato da Ullrich et al. (2001), queste condizioni possono essere anche accompagnate da un efflusso di specie mercurifere all'interfaccia acqua-sedimento, giustificando così l'elevata concentrazione di THg, RHg e MeHg in A3, a dispetto della minore quantità di Hg totale misurata nel sedimento di partenza rispetto a BAR RIS.

Le concentrazioni di THg in entrambi i mesocosmi (38.1 e 14.9 ng L⁻¹ in A3 e BAR RIS, rispettivamente) sono paragonabili a quelle riportate in Covelli et al. (2008, 2009) ma significativamente più elevate rispetto a Lavaca Bay – Texas – USA, un sito contaminato dalla presenza di un analogo impianto cloro-soda (Gill et al., 1999). Il mercurio reattivo (RHg), con una concentrazione di 2.8 e 0.8 ng L⁻¹, rappresenta circa il 6% del THg ed è significativamente inferiore ai valori medi trovati in BAR e ART (5.0 ng L⁻¹; Covelli et al., 2008). Infine, il valore di partenza del MeHg è piuttosto basso in entrambi i siti (0.18 e 0.10 ng L⁻¹) rappresentando circa lo 0.05 % del THg per entrambi i siti.

Durante l'esperimento di risospensione le stesse specie chimiche sono state monitorate per un periodo di tempo pari a 17 ore, durante il quale sono stati effettuati complessivamente 6 prelievi della colonna d'acqua (Figg. 4.17 e 4.18).

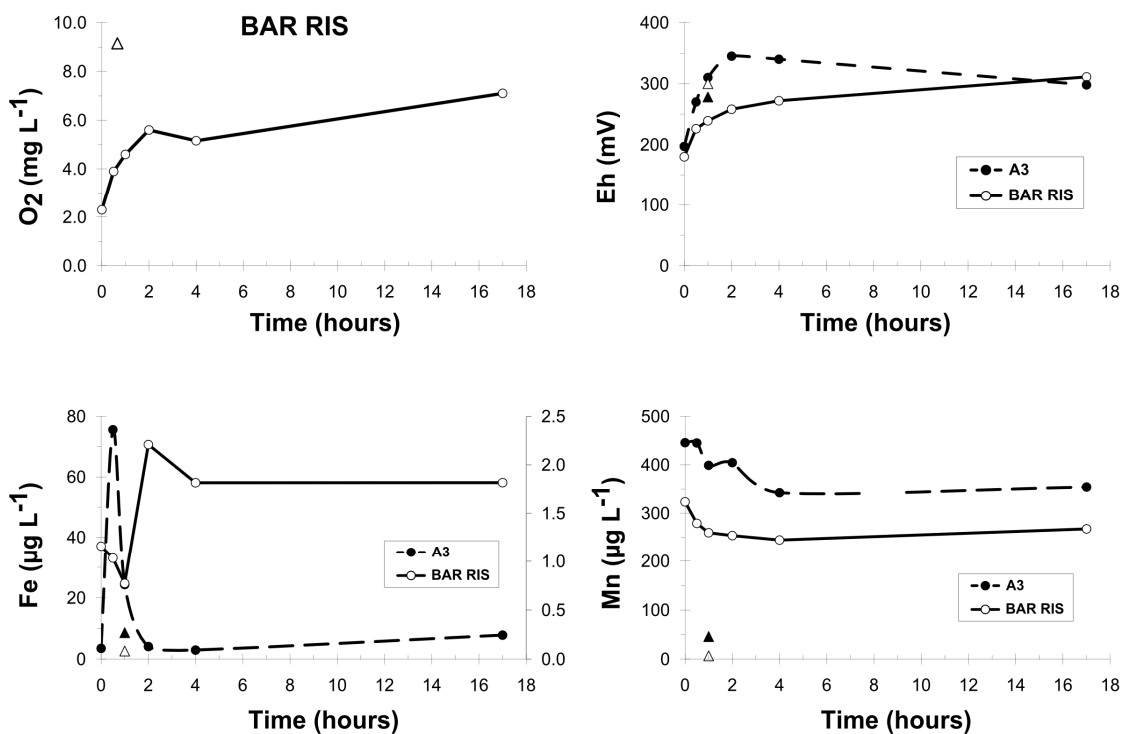


Fig. 4.17 – Variazioni della concentrazione di O₂, Fe e Mn, e EH, nella colonna d’acqua durante le 17 ore dell’esperimento. I triangoli rappresentano la concentrazioni pre-risospensione.

Il valore di O₂ all’interno della camera è funzione di due distinti processi; da un lato abbiamo il consumo dovuto alle attività metabolica del sistema, dall’altro, visto che si è operato con un sistema aperto, vi è l’apporto di O₂ atmosferico verso la colonna d’acqua. Come si può osservare in BAR RIS il tenore di O₂ diminuisce drasticamente da 9.15 a 2.13 mg L⁻¹ immediatamente dopo la risospensione (t=1) quale conseguenza dell’efflusso di acque intestiziali scarsamente ossigenate dal sedimento risospeso. In seguito, i valori di O₂ risalgono fino a raggiungere i 7.1 ng L⁻¹, comunque un valore più basso rispetto a quello di partenza. L’andamento dell’E_H è parallelo a quello dell’ O₂.

Alcuni autori evidenziano come a valori di O₂ di circa 0.2 mg L⁻¹ si instaurano condizioni tipiche di ipossia con la conseguente riduzione a livello del sedimento ed il rilascio di Fe(II) e Mn(II), specie chimiche potenzialmente associate ai metalli, Hg compreso (Mason et al., 2006). In nessuno dei 2 mesocosmi sono stati raggiunti valori così bassi di ossigenazione. Tuttavia, se si prendono in considerazione gli andamenti del Mn(II), simili in entrambi i sistemi, si osserva un sostanziale rilascio del metallo nella colonna d’acqua immediatamente dopo l’evento risospensivo. Quando i sistemi si riossigenano si assiste ad una leggera diminuzione del Mn(II) probabilmente dovuta ad una

precipitazione con i relativi idrossidi (Saulnier & Mucci, 2000; Zoumis et al., 2001). Nel caso del Fe(II) questo tipo di comportamento è stato osservato solo in BAR RIS dove, dopo la risospensione, il valore è ritornato simile a quello di partenza.

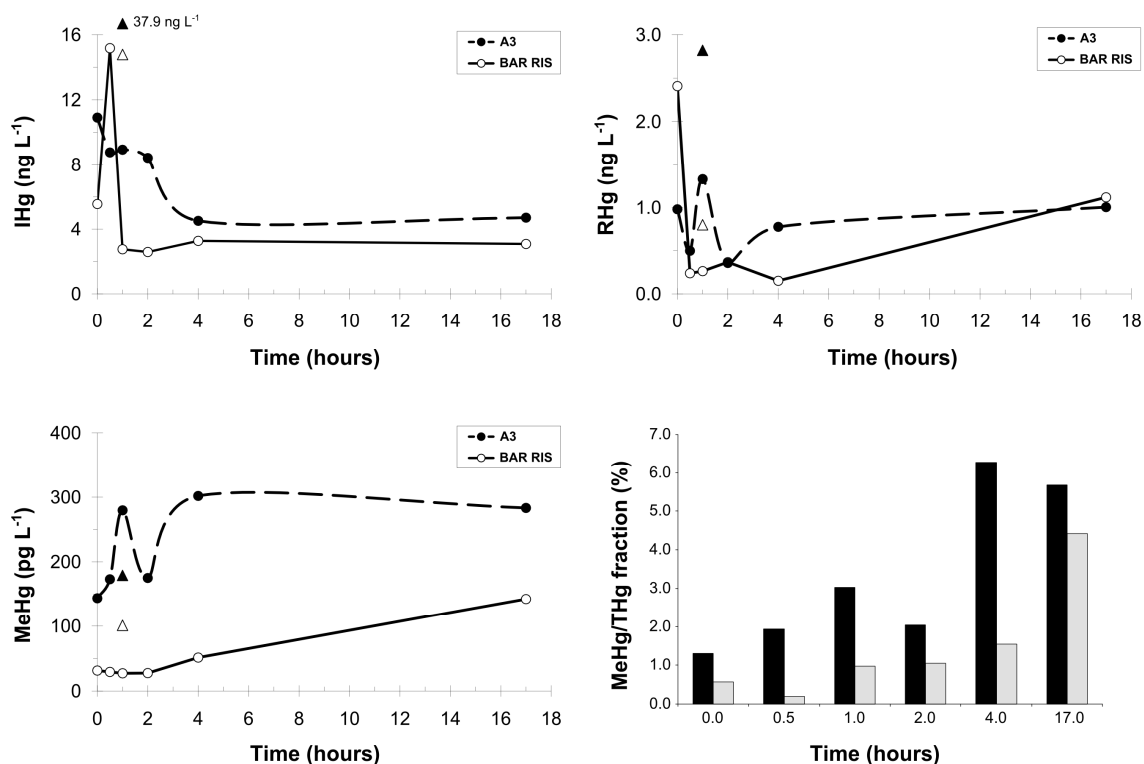


Fig. 4.18 – Variazioni della concentrazione di IHg, RHg e MeHg nella colonna d'acqua e del rapporto MeHg/THg durante le 17 ore dell'esperimento: i triangoli rappresentano la concentrazioni pre-risospensione.

L'andamento del Hg inorganico (IHg = THg – MeHg) è simile in entrambi i sistemi. Durante l'esperimento il valore medio di IHg è di 7.7 ± 2.6 in A3 e di 5.4 ± 4.9 in BAR RIS. Tuttavia è significativa la variazione di questo parametro in seguito alla risospensione. Infatti dal confronto con i valori relativi a $t = 0$ non ci sono evidenze di un desorbimento del Hg dal particolato sospeso e neanche di un significativo rilascio dalla acque interstiziali. Al contrario, è ipotizzabile che il TSM risospeso adsorba attivamente il IHg presente nella fase disciolta e che a quest'ultimo processo si aggiunga la coprecipitazione con gli ossi-idrossidi di Fe e Mn (Gagnon et al., 1997; Muresan et al., 2007).

Con il termine di Hg reattivo (RHg) si intende la somma di un insieme di complessi del Hg^{2+} (Cl^- , Br^- , OH^-) presenti in fase disciolta, ma anche la frazione di Hg gassoso (DGM) e alcune specie debolmente legate a complessi di tipo inorganico e organico (Fitzgerald and Mason, 1997). L'importanza di questo insieme di specie è data dal fatto di essere prontamente coinvolte in trasformazioni chimiche che le rendono potenzialmente biodisponibili per i processi di metilazione.

In A3 il valore medio osservato durante l'esperimento è di $0.82 \pm 0.36 \text{ ng L}^{-1}$, con un andamento piuttosto irregolare lungo le 17 ore ed una significativa diminuzione in seguito alla risospensione; in BAR RIS il picco massimo è presente al $t = 1$ (2.41 ng L^{-1}) mentre nel seguito dell'esperimento l'andamento è simile al mesocosmo osservato per A3. I valori trovati in questo studio sono inferiori a quelli riportati da Covelli et al. (2008) per la Laguna di Grado (5.0 ng L^{-1}). In quest'ultimo sito, il RHg rappresentava la specie più importante a livello della colonna d'acqua. Malgrado un valore assoluto inferiore rispetto a quello pregresso, la tendenza delle dinamiche lungo la colonna d'acqua è confermata in BAR RIS. Infatti, a $t = 1$ e $t = 6$, questa frazione prontamente biodisponibile costituisce il 43.2 e 34.7% rispettivamente del pool totale di THg, laddove in A3 la percentuale è circa del 10%.

Il contenuto in MeHg è significativamente più elevato in A3 ($226 \pm 69 \text{ pg L}^{-1}$), rispetto a BAR RIS ($51 \pm 45 \text{ pg L}^{-1}$), dove un marcato rilascio in seguito alla risospensione è evidente. Il comportamento in BAR RIS è completamente diverso essendo caratterizzato da un costante incremento della concentrazione fino al raggiungimento di un valore costante alle 17 ore. Quello che risulta interessante considerare è il rapporto che si ottiene tra il MeHg e il THg durante la durata dell'esperimento (Fig. 4.19). Infatti, la percentuale di MeHg aumenta costantemente in un modo indipendente dalla quantità di THg presente nel pool iniziale.

4.3.3. Effetti della risospensione: equilibri tra le specie chimiche coinvolte

Durante gli esperimenti condotti è stato osservato che la porzione di sedimento con le relative acque interstiziali coinvolta nella perturbazione era di circa 5 cm. Per questo motivo si è deciso di procedere con un calcolo, anche se approssimativo, del rilascio delle specie mercurifere in colonna d'acqua. A questo scopo, si è assunto quali valori di Hg nelle

acque interstiziali per BAR RIS i risultati ottenuti dagli esperimenti condotti in precedenza a BAR (Covelli et al., 2008): 38.4 ng L^{-1} e 2.9 ng L^{-1} di IHg e MeHg, rispettivamente. Considerando il contenuto medio di acqua del sedimento pari al 50%, i tenori delle specie mercurifere al tempo $t = 0$ e i volumi finali di fase disciolta coinvolti nella risospensione, approssimativamente 20 ng L^{-1} di IHg e 819 pg L^{-1} di MeHg dovrebbero essere presenti nella camera al tempo $t = 1$. Perciò si può stimare che circa il 70% del IHg e il 96% del MeHg vengono ri-adsorbiti dalla fase solida (particellato sospeso e sedimento) già 30 minuti dopo il fenomeno risospensivo. Analogamente, anche in A3 avviene lo stesso processo con il 53% dell'IHg e l'80% del MeHg adsorbiti sulla fase solida.

E' noto che i fenomeni perturbativi nella colonna d'acqua che coinvolgono la fase solida e quella liquida implicano una ridistribuzione delle specie chimiche tra le 2 fasi, quantificabile in termini di $\log K_D$, e il loro rilascio dalle acque interstiziali come conseguenza della perturbazione a carico del sedimento. Nel caso del Hg il comportamento biogeochimico è fortemente influenzato dalla natura e concentrazione associata alla fase solida e dallo stato ossido-riduttivo del sistema (Morel et al., 1998; Ullrich et al., 2001) e dalla presenza di ossi-idrossidi di Fe e Mn, i quali possiedono una elevata capacità di adsorbire e co-precipitare con le specie mercurifere quale risultato della loro dissoluzione in condizioni redox sub-ossiche/ipossiche (Gagnon et al., 1997).

In questo contesto, si può ipotizzare che le dinamiche delle specie mercurifere dopo l'evento di risospensione siano il risultato di due equilibri che avvengono in modo opposto. Da un lato, la transizione da condizioni ossiche a condizioni sub-ossiche porta al rilascio di Fe(II) e Mn(II) assieme alle specie mercurifere complessate sommate al rilascio della frazione presente nelle acque interstiziali, dall'altro, si assiste ad una traslocazione di metalli in forma disciolta, e quindi anche del Hg, quando sono presenti Fe/Mn idrossidi e argille (Calmano et al., 1993; Förstner, 1995; Stephens et al., 2001; Caille et al., 2003). In entrambi i due mesocosmi studiati sembra che gli equilibri siano spostati verso questi ultimi processi.

Un altro fattore da tenere in considerazione è la capacità del IHg di formare nei sistemi acquosi complessi stabili con la sostanza organica disciolta (DOM; Benoit et al., 2001). Di questa frazione il carbonio organico disciolto (DOC) interagisce e sposta gli equilibri del Hg dalla fase disciolta in sistemi dove la sua concentrazione risulta $\geq 5.0 \text{ mg L}^{-1}$. In questo studio non è stata eseguita una misura puntuale del DOC, tuttavia dati pregressi riportano valori medi di 3.0 e 2.1 mg L^{-1} in A3 e BAR, rispettivamente (Covelli et al., 2008, 2009). Per questi motivi si conferma come l'adsorbimento sugli ossi-idrossidi di Fe e Mn possa

essere il principale processo che regola il destino del Hg rilasciato nella colonna d'acqua dopo la risospensione: tale ipotesi è ulteriormente avvalorata dalla correlazione ottenuta tra il IHg e il Mn ($r = 0.9479$, $n = 11$, $p < 0,01$).

Una delle principali conseguenze potenzialmente a rischio è il rilascio di quantità significative di MeHg dalle acque interstiziali. Bloom & Lasorsa (1999) suggerivano che esporre sedimenti profondi contaminati da Hg a porzioni sedimentarie superficiali attive dal punto di vista biologico in associazione con solfati e sostanza organica biodisponibile poteva favorire la produzione netta di MeHg. Nel caso in cui queste condizioni avvengano nei nostri sistemi dovremmo aspettarci concentrazioni elevate di MeHg in entrambi gli esperimenti, considerando che il valore a livello delle acque interstiziali è da 10 a 40 volte più elevato. Come si è potuto osservare questo non accade, in quanto l'andamento del MeHg è simile a quello del IHg. Tuttavia, l'incremento della concentrazione osservato alla fine dell'esperimento (17 ore) suggerisce che la risospensione possa in qualche modo rimobilizzare la sostanza organica favorendo così l'incremento del metabolismo dei batteri solfato-riduttori (Gilmour et al., 1992).

5. Conclusioni

A causa della complessità e delle numerose variabili che influenzano la distribuzione ed il ciclo del Hg negli ambienti marino-costieri la scelta oculata di un nuovo sito o l'estensione delle aree preesistenti da destinare alle attività di venericoltura nella Laguna di Marano e Grado, obiettivo del progetto MIRACLE, non può essere fatta a priori. Laddove i tenori di Hg nel sedimento sono più elevati rispetto al valore di fondo naturale è chiaro che la funzione di deposito del metallo è associata anche a processi attivi come fonte secondaria all'interfaccia acqua-sedimento.

In questo studio, tenendo in considerazione questo ruolo fondamentale operato dai sedimenti, sono state esplorate diverse tematiche riguardanti sia lo stato della Laguna in condizioni naturali, sia la serie di eventi che si possono verificare in caso di perturbazione del sistema. I risultati ottenuti forniscono delle informazioni preliminari utili sulle condizioni ambientali all'interno della Laguna di Marano e Grado, dove contemporaneamente è stato verificato il bioaccumulo di Hg e MeHg in bivalvi trapiantati e nelle popolazioni naturali.

Al contrario di quanto si osserva generalmente per i metalli, la concentrazione del Hg totale all'interno dell'areale lagunare non evidenzia una distribuzione correlata alla tessitura del sedimento. I valori più elevati sono confinati nel settore orientale (Grado) quale conseguenza degli apporti storici di sedimento contaminato provenienti dal Fiume Isonzo; una seconda zona preferenziale di accumulo è presente nel bacino centrale di Buso, tuttavia l'impatto dell'impianto cloro-soda è localizzato all'interno del Fiume Aussa e nelle immediate vicinanze della sua immissione in Laguna. Il materiale particellato più fine ($< 16 \mu\text{m}$) trasportato in sospensione dalle correnti superficiali e da quelle di marea estende la sua influenza a quasi tutto il sistema lagunare.

Nel bacino di Grado la componente sabbiosa è significativamente arricchita nella forma di Hg non biodisponibile presente sotto forma di solfuro (HgS). Questa frazione è apparentemente costituita da Hg in forma detritica (microcristalli di cinabro) che si accumula dove la presenza di condizioni idrodinamiche più spinte, vicino alle bocche tidali e ai canali lagunari, lo permettono.

Il contenuto di MeHg non è in relazione con il pool di Hg totale a disposizione. La presenza di concentrazioni più elevate in sedimenti a basso grado di contaminazione suggerisce che un ruolo fondamentale nei processi di metilazione potrebbe essere svolto

dalle condizioni ambientali e/o dalla speciazione del Hg che è più disponibile per i processi di metilazione quando non si trova speciato come solfuro. Perciò, malgrado l'elevato pool di Hg totale a disposizione il contenuto medio nel sistema lagunare è basso e comparabile a quello di altri sistemi meno contaminati. Sebbene in molti sistemi la sostanza organica (OM) autoctona associata ai sedimenti finisecchi eserciti un controllo sulla distribuzione del Hg e del MeHg questo non si evidenzia in Laguna di Marano e Grado. Tuttavia, pur essendo il contenuto di MeHg indipendente da quello della OM la qualità di quest'ultima ne influenza i processi di produzione. Infatti, a livello dell'interfaccia acqua-sedimento, le interazioni tra gli HAS e il MeHg favoriscono l'accumulo di quest'ultimo, specialmente dove gli HAS sono di origine marina e strutturalmente più favoriti per creare legami con il MeHg.

Sulla base di queste evidenze è chiaro che il ruolo della OM andrebbe meglio investigato in futuro; allo stesso modo, nelle zone assenti alla venericoltura in Laguna, andrebbe verificata la speciazione del Hg utile in una valutazione del rischio finale di rilascio dal sedimento.

Dall'analisi delle sequenze sedimentarie emerge chiaramente come la presenza del Hg nella Laguna di Marano e Grado rappresenti un problema non estinguibile in tempi stimabili. Per questo motivo il comportamento biogeochimico del metallo all'interfaccia acqua-sedimento dovrebbe essere verificato di volta in volta a seconda delle diverse destinazioni d'uso in programma nelle diverse aree lagunari.

Nello stesso tempo la quantità di sedimento interessato dalla contaminazione e la quantità di Hg intrappolata nella matrice, assieme alla complessità e vulnerabilità dell'ecosistema lagunare, rendono impossibile una bonifica in toto dell'areale, opzione irrealizzabile anche da un punto di vista economico e gestionale. Una parziale rimozione del sedimento potrebbe essere praticabile, con le precauzioni del caso, in piccole aree come, ad esempio, le valli da pesca. Tuttavia, laddove si procedesse ad un dragaggio a fini migliorativi della qualità del sedimento si può ipotizzare che tale bonifica garantirebbe la salubrità dell'area per un numero limitato di anni, ma nuovo materiale contaminato continuerebbe ad entrare in Laguna durante le ingressioni tidali. A questo problema si potrebbe ovviare con particolari sistemi di chiuse che limiterebbero lo scambio di acque e materiale particellato contaminato durante le maree, gli eventi atmosferici più importanti e durante le operazioni di dragaggio dei canali lagunari.

D'altro canto le attività di dragaggio sono indispensabili per garantire l'efficienza dei canali e la corretta circolazione dell'acqua e, in questo contesto, una delle maggiori problematiche attuali è l'impossibilità di traslocare il materiale dragato ai lati dei canali in

ottemperanza alla legislazione nazionale. Alcune aree però sottoposte in passato alle attività di dragaggio sono state colonizzate dalla vegetazione (alofite) e, di conseguenza, estese pseudo-barene si sono formate lungo i canali. I sedimenti contaminati con qualsiasi forma di Hg vengono periodicamente dragati e depositati in siti specifici, specialmente nelle aree perilagunari, le quali non sono connesse con le acque della laguna. Riuscire a mantenere il sedimento all'interno della laguna, evitando il trasporto dei sedimenti in altri siti o in casse di colmata, risulta essere, allo stesso modo, sia vantaggioso dal punto di vista economico sia evita il depauperamento del sedimento, superando il concetto che negli ultimi anni ha trattato il sedimento come un rifiuto e non come risorsa. Dimostrare che la pratica del dragaggio non pone problematiche in termini di rimobilizzazione del Hg può portare un grande contributo dal punto di vista dei regolamenti e una sfida per un miglior uso della risorsa naturale nel prossimo futuro.

Gli effetti negativi, siano essi diretti o indiretti, delle attività di pesca e dragaggio rappresentano una tra le più importanti tematiche gestionali all'interno degli ecosistemi contaminati. E' chiaro che il primo problema riguarda la diffusione dei contaminanti a livello della colonna d'acqua e le conseguenze sul comparto bentonico e sugli organismi pelagici. Tuttavia, l'interpretazione di questi effetti è complicata poiché sono coinvolti diversi processi che intercorrono tra la fase solida e quella disciolta. Attualmente, le applicazioni di modelli cinetici, termodinamici e chimici all'ambiente reale sono ancora poco affidabili, ciononostante vi è una considerazione generale comune, ovvero che le conseguenze di un evento di risospensione siano temporanee a causa della diluizione che i contaminanti, e in questo caso il Hg, subiscono all'interno di un corpo idrico. In aggiunta, diversi autori enfatizzano la conseguente deposizione del contaminante.

Gli esperimenti in mesocosmo oggetto di questa tesi supportano queste ipotesi. Infatti, le concentrazioni nella fase disciolta di IHg e MeHg dopo l'evento risospensivo sono paragonabili a quelli evidenziati in condizioni naturali. Tuttavia, non si può escludere che, durante i processi post-deposizionali, occorra un cambiamento dei siti di legame del Hg con la fase solida. In questo caso una produzione netta di MeHg potrebbe avvenire alla fine dell'evento risospensivo.

L'apporto di specie mercurifere dalle acque interstiziali sembra essere di poca importanza considerando che l'affinità della forma inorganica del Hg per la frazione fine del sedimento e per la sostanza organica induce una pronta precipitazione e il seppellimento nel sedimento. D'altro canto, se gli eventi di risospensione persistono per lunghi periodi e coinvolgono volumi piuttosto elevati, gli input di sali nutritivi (es., diverse

forme biodisponibili di azoto, fosforo e sostanza organica) potrebbero avviare importanti fioriture di fitoplancton con conseguenti fenomeni di ipossia/anossia che favoriscono i processi di metilazione.

In conclusione, sono necessari ulteriori studi allo scopo di verificare le perturbazioni che occorrono in un particolare sistema. Sarebbe utile accoppiare studi condotti in mesocosmo con studi condotti *in situ*, ad esempio condotti durante le operazioni di dragaggio, allo scopo di verificare sul campo gli effetti reali delle perturbazioni a livello del sedimento. Infatti, negli ambienti soggetti alla contaminazione da Hg, solitamente caratterizzati da un contorno biogeochimico piuttosto eterogeneo, i comportamenti del metallo sono diversi a seconda della concentrazione, speciazione, granulometria, qualità e quantità della sostanza organica e contorno chimico-fisico del sistema.

Ringraziamenti

Un ringraziamento sentito al Dott. Stefano Covelli, per l'insostituibile sostegno e aiuto fornito non solamente durante le fasi sperimentali e di stesura della tesi, ma per l'amicizia e la proficua collaborazione che continua da diversi anni.

Allo stesso modo ringrazio l'altro componente dello staff, il Dott. Andrea Emili.

Il Dott. Lous Carrasco del Environmental Chemistry Department, IDAEA-CSIC, Jordi Girona Barcelona, Spain per l'aiuto nell'esperimento di risospensione.

Per la fase di campionamento Stefano "Nino" Caressa.

Per le analisi granulometriche e di carbonio e azoto i sigg. Maurizio Bussi e Cristiano Landucci e la Dott.ssa Raffaella Piani.

Per le analisi dei radionuclidi e la determinazione dei tassi di sedimentazione il Dott. Leonardo Langone del CNR-ISMAR di Bologna.

Per le analisi di caratterizzazione degli acidi umici il Dott. Michele Giani dell'OGS-BIO e la Dott.ssa Daniela Berto e Federico Rampazzo dell'ISPRA di Chioggia.

Per le analisi di MeHg nei sedimenti e nelle acque la Dott.ssa Milena Horvat, Mrs. Vesna Fajon e Dott.ssa Neža Koron dell'Istituto Jožef Stefan di Ljubljana.

Per il sostegno e i consigli i Dott.ri Nicola Bettoso e Sergio Predonzani.

Per lo stimolo continuo nell'attività il Dott. Giorgio Mattassi.

Riferimenti bibliografici

Acquavita, A., Covelli, S., Emili, A., Berto, D., Faganeli, J., Fajon, V., Giani, M., Horvat, M., Koron, N., Piani, R., Rampazzo, F., 2012. Mercury in the sediments of the Marano & Grado Lagoon (northern Adriatic sea): sources, distribution and speciation. *Estuarine Coastal and Shelf Sciences*, *in press*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2012.02.012>.

Acquavita, A., Predonzani, S., Mattassi, G., Rossin, P., Tamberlich, F., Falomo, J., Valic, I., 2010. Heavy metal contents and distribution in coastal sediments of the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea, Italy). *Water, Air and Soil Pollution*, 211, 95-111.

Acquavita, A., Predonzani, S., Mattassi, G., Rossin, P., Crovatto, K., Verri, G., 2008. Heavy metals and organic pollutants in fluvial sediments (Aussa-Corno river, Italy): characterization and future perspectives for remediation. 5th International SedNet conference, Oslo, 27-29 maggio.

Adams, C. R., Ziegler, D. K., and Lin, J. T., 1983. Mercury intoxication simulating amyotrophic lateral sclerosis. *Journal of American Medical Association*, 250, 642-643.

Alloway, B.J., 1990. Heavy metals in soils: Their origins, chemical behaviour & bioavailability. Edt. Halsted Pr, pp. 339.

Altabet, M.A., 1996. Nitrogen and carbon isotopic tracers of the source and transformation of particles in the deep sea. In Honjo, S., et al. (Eds.), *Particle flux in the ocean*, Wiley, pp. 155-184.

Asmund, G., Nielsen, S. P., 2000. Mercury in dated Greenland marine sediments. *Science of the Total Environment*, 245, 61-72.

Baldi, F., Bargagli, R., 1984. Mercury pollution in marine sediments near a chlor-alkaly plant: distribution and availability of the metal. *Science of the Total Environment*, 39, 15-26.

Baker, S.R., Friedman, G.M., 1969. A non destructive core analysis technique using X-rays. *Journal of Sedimentary Petrology*, 39, 1371-1383.

Bakir, F., Damluji, S. F., Amin-Zaki, L., Murtadha, M., Khalidi, A., Al-Rawi, N. Y., Tikriti, S., Dhahir, H. I., Clarkson, T. W., Smith, J. C., Doherty, R.A., 1973. Methylmercury poisoning in Iraq. *Science*, 181, 230-241.

Barkay, T., Wagner-Döbler, I., 2005. Microbial transformations of mercury: potentials, challenges, and achievements in controlling mercury toxicity in the environment. *Advances in Applied Microbiology*, 57, 1-52.

Barkay, T., Miller, M. M., Summers, A. O., 2003. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *FEMS Microbiology Reviews*, 27, 355-384.

Bellucci, L.G., Frignani, M., Cochran, J.K., Albertazzi, S., Zaggia, L., Cecconi, G., Hopkins, H., 2007. ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs as chronometers for salt marsh accretion in the Venice Lagoon e links to flooding frequency and climate change. *Journal of Environmental Radioactivity*, 97, 85-102.

Bengston, G., Picado, F., 2008. Mercury sorption to sediments: dependence on grain size, dissolved organic carbon, and suspended bacteria. *Chemosphere*, 73, 526– 531.

Benoit, J.M., Shull, D.H., Robinson, P., Ucran, L.R., 2006. Infaunal burrow densities and sediment monomethyl mercury distributions in Boston Harbor, Massachusetts. *Marine Chemistry*, 102, 124-133.

Benoit, J.M., Mason, R.P., Gilmour, C.C., Aiken, G.R., 2001. Constants for mercury binding by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 4445-4451.

Benoit, J. M., Gilmour, C. C., Mason, R. P., Heyes, A., 1999. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. *Environmental Science and Technology*, 33, 951-957.

Bernardello, M., Secco, T., Pellizzato, F., Chinellato, M., Sfriso, A., Pavoni, B., 2006. The changing state of contamination in the Lagoon of Venice. Part 2: Heavy metals. *Chemosphere*, 64, 1334–1345.

Berto, D., Giani, M., Covelli, S., Boscolo, R., Cornello, M., Macchia, S., Massironi, M., 2006. Mercury in sediments and *Nassarius reticulatus* (*Gastropoda Prosobranchia*) in the southern Venice Lagoon. *Science of the Total Environment*, 368, 298-305.

Bertuzzi, A., Faganeli, J., Brambati, A., 1996. Annual variation of benthic nutrient fluxes in shallow coastal waters (Gulf of Trieste, Northern Adriatic). *Marine Ecology*, 17, 261-278.

Bettoso, N., Aleffi, I.F., Faresi, L., Rossin, P., Mattassi, G., 2010. Evaluation on the ecological status of the macrozoobenthic communities in the Marano and Grado Lagoon (Northern Adriatic Sea). *Annales*, 20, 193-206.

Biester, H., Müller, G., Schöler, H.F., 2002. Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emission from chlor-alkali plants. *Science of the Total Environment*, 284, 191–203.

Biester, H., Gosar, M., Covelli, S., 2000. Occurrence and fractionation of mercury species from dumped mining residues in sediments of the Idrija mining area. *Environmental Science and Technology*, 34, 3330-3336.

Bloesch, J., 1995. Mechanisms, measurement and importance of sediment resuspension in lakes. *Marine Freshwaters Research*, 46, 295-304.

Bloom, N.S., Moretto, L.M., Scopece, P., Ugo, P., 2004. Seasonal cycling of mercury and monomethyl mercury in the Venice Lagoon (Italy). *Marine Chemistry*, 91, 85-99.

Bloom, N.S., Preus, E., Katon, J., Hiltner, M., 2003. Selective extractions to assess biogeochemically relevant fraction of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta*, 479, 233–248.

Bloom, N.S., Lasorsa, B., 1999. Changes in mercury speciation and the release of methyl mercury as a result of marine sediment dredging activities. *The Science of the Total Environment*, 237/238, 379-385.

Bouma, A.H., 1964. Notes on X-ray interpretation of marine sediments. *Marine Geology*, 2, 278-309.

Brambati, A., 2001. Coastal sediments and biota as indicators of Hg contamination in the Marano and Grado Lagoons. *RMZ e Materials & Geoenvironment* 48, 165-171.

Brambati, A., 1997. *Metalli pesanti nelle Lagune di Marano e Grado. Piano di studi finalizzato all'accertamento della presenza di eventuali sostanze persistenti nelle Lagune di Grado e Marano e al loro risanamento. Regione Autonoma Friuli-Venezia Giulia, Direzione Regionale dell'Ambiente, Servizio dell'Idraulica, Trieste, 1996, 174 pp.*

Brambati, A., 1970. Provenienza, trasporto e accumulo dei sedimenti recenti nelle lagune di Marano e di Grado e nei litorali tra i fiumi Isonzo e Tagliamento. *Memorie della Società Geologica Italiana*, 9, 281–329.

Brambati, A., 1969. Sedimentazione recente nelle Lagune di Marano e Grado (Adriatico settentrionale). *Studi Trentini Scienze Naturali e Acta Geologica A*, XLVI, 142-239.

Caille, N., Tiffreau, C., Leyval, C., Morel, J.L., 2003. Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. *Science of the Total Environment*, 301, 239-250.

Calace, N., Cardellicchio, N., Petronio, B.M., Pietrantonio, M., Pietroletti, M., 2006a. Sedimentary humic substances in the northern Adriatic Sea (Mediterranean Sea). *Marine Environmental Research*, 61, 40–58.

Calace, N., Palmieri, N., Mirante, S., Petronio, B.M., Pietroletti, M., 2006b. Dissolved and particulate humic substances in water channels in the historic centre of Venice. *Water Research*, 40, 1109-1118.

Calmano, W.W., Hong, J., Förstner, U., 1993. Binding and mobilisation of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science and Technology*, 28, 223-235.

Canário, J., Branco, V., Vale, C., 2007. Seasonal variation of monomethylmercury concentrations in surface sediments of the Tagus Estuary (Portugal). *Environmental Pollution*, 148, 380-383.

Canario, J., Vale, C., Caetano, M., 2005. Distribution of monomethylmercury and mercury in surface sediments of the Tagus Estuary (Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 50, 1121-1145.

Cantwell M.G., Burgess R.M., Kester D.R., 2002. Release and phase partitioning of metals from anoxic estuarine sediments during periods of simulated resuspension. *Environmental Science and Technology*, 36, 5328–5334.

Caruso, G., Leonardi, M., Monticelli, L.S., Decembrini, F., Azzaro, F., Crisafi, E., Zappalà, G., Bergamasco, A., 2010. Assessment of the ecological status of transitional waters in Sicily (Italy): first characterisation and classification according to a multiparametric approach. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 1682-1690.

Celo, V., Lean, D. R. S., Scott, S. L., 2006. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 368, 126-137.

Chin, Y.P., Alken, G., O’Coughlin, E., 1994. Molecular weight polydispersivity and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science and Technology*, 28, 1853-1858.

Choi, S.-C., Bartha, R., 1994. Environmental factors affecting mercury methylation in estuarine sediments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 53, 805-812.

Clarkson, T.W., 1999. Human toxicology of mercury. *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, 11, 303-317.

Coates, J.D., Cole, K.A., Chakraborty, R., O’Connor, S.M., Achenbach, L.A., 2002. Diversity and ubiquity of bacteria capable of utilizing humic substances as electron donors for anaerobic respiration. *Applied Environmental Microbiology*, 68, 2445–2452.

Compeau, G., Bartha, R., 1985. Sulfate-reducing bacteria: Principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Applied and Environmental Microbiology*, 50, 498-502.

Covelli, S., Langone, L., Acquavita, A., Piani, R., Emili, A., 2012. Historical flux of mercury associated with mining and industrial sources in the Marano & Grado Lagoon (northern Adriatic sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, *in press*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2011.12.038>.

Covelli, S., Emili, A., Acquavita, A., Koron, N., Faganeli, J., 2011. Benthic biogeochemical cycling of mercury in two contaminated northern Adriatic coastal lagoons. *Continental Shelf Research*, 31, 1777-1789.

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, 273–284.

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, 529-546.

Covelli, S., Piani, R., Acquavita, A., Predonzani, S., Faganeli, J., 2007. Transport and dispersion of particulate Hg associated with a river plume in coastal Northern Adriatic environment. *Marine Pollution Bulletin*, 55, 436–450.

Covelli, S., Fontolan, G., Faganeli, J., Ogrinc, N., 2006. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Marine Geology*, 230, 29-51.

Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M., Brambati, A., 2001. Mercury contamination of coastal sediments as the result of a long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea). *Applied Geochemistry*, 16, 541-558.

Covelli, S., Horvat, M., Faganeli, J., Brambati, A., 1999. Porewater distribution and benthic fluxes of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48, 415-428.

Crespo-López, M.E., Lima de Sa, A.L., Herculano, A.M., Burbano, R.R., Martins do Nascimento, J.L., 2007. Methylmercury genotoxicity: A novel effect in human cell lines of the central nervous system. *Environment International*, 33, 141-146.

Crespo-López, M.E., Macêdo, G.L., Arrifano, G.P.F., Pinheiro, M.N., do Nascimento, J.L.M., Herculano, A.M., 2011. Genotoxicity of mercury: Contributing for the analysis of Amazonian populations. *Environment International*, 37, 136–141.

Daris, F., Piani, C., Mattassi, G., Brisotto, R., 1993. Distribuzione del mercurio in sedimenti e prodotti ittici delle Lagune di Grado e Marano. In: Atti del convegno "Il mercurio nelle Lagune di Grado e Marano – Aspetti igienico sanitari. Villa Manin di Passariano (UD) – 4 dicembre 1993: 24-45.

Devai, I., Patrick, Jr. W.H., Neue, H.-U., DeLaune, R.D., Kongchum, M., Rinklebe, J. 2005. Methyl mercury and heavy metal content in soils of rivers Saale and Elbe (Germany). *Analytical Letters*, 38, 1037-1048.

Dizdarevič, T., 2001. The influence of mercury production in Idrija mine on the environment in the Idrija region and over a broad area. *RMZ e Materials & Geoenvironment*, 48, 56-64.

Dorigo, L., 1965. La laguna di Grado e le sue foci. *Ricerche e rilievi idrografici*, vol. 155. Ufficio Idrografico del Magistrato alle Acque, Venezia, p. 231.

Eggleton, J., Thomas, K.V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30, 973-980.

Emili, A., Acquavita, A., Koron, N., Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M., Žižek, S., Fajon, V., 2012. Benthic flux measurements of Hg species in a northern Adriatic lagoon environment (Marano and Grado Lagoon). *Submitted to Estuarine, Coastal and Shelf Science*.

Emili, A., Koron, N., Covelli, S., Faganeli, J., Acquavita, A., Predonzani, S., De Vittor, C., 2011. Does anoxia affect mercury cycling at the sediment–water interface in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea)? Incubation experiments using benthic flux chambers. *Applied Geochemistry*, 26, 194–204.

Ertel, J.R., Hedges, J.I., 1985. Sources of sedimentary humic substances: vascular plant debris. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2097-2107.

Fabbri, D., Baravelli, V., Giannotti, K., Donnini, F., Fabbri, E., 2006. Bioaccumulation of cyclopenta[cd]pyrene and benzo[ghi]fluoranthene by mussels transplanted in a coastal lagoon. *Chemosphere*, 64, 1083–1092.

Fabbri, D., Gabbianelli, G., Locatelli, C., Lubrano, D., Trombini, C., Vassura, I., 2001. Distribution of mercury and other heavy metals in core sediments of the Northern Adriatic Sea. *Water, Air, and Soil Pollution*, 129, 143–153.

Faganeli, J., Horvat, M., Covelli, S., Fajon, V., Logar, M., Lipej, L., Cermelj, B., 2003a. Mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). *Science of the Total Environment*, 304, 315-326.

Faganeli, J., Ogrinc, N., Pezdič, J., 2003b. ^{13}C as an indicator of sources of the settling and sedimentary organic matter in the Gulf of Lions (W Mediterranean). *RMZ-Materials and Geoenvironment*, 50, 651-662.

Faganeli, J., Peždič, J., Ogorelec, B., Misič, M., Najdek, M., 1994. The origin of sedimentary OM in the Adriatic. *Continental Shelf Research*, 14, 365-384.

Fernández-Martínez, R., Rucandio, M.I., 2003. Study of the extraction conditions for the quantitative determination of Hg bound to sulfide in soils from Almaden (Spain). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 1089-1096.

Ferrarin, C., Umgiesser, G., Bajo, M., Bellafigliore, D., De Pascalis, F., Ghezzi, M., Mattassi, G., Scroccaro, I., 2010. Hydraulic zonation of the lagoons of Marano and Grado, Italy. A modelling approach. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 87, 561-572.

Feyte, S., Tessier, A., Gobeil, C., and Cossa, D., 2010. In situ adsorption of mercury, methylmercury and other elements by iron oxyhydroxides and organic matter in lake sediments. *Applied Geochemistry*, 25, 984-995.

Fitzgerald, W. F., Lamborg, C. H., Hammerschmidt, C. R., 2007. Marine biogeochemical cycling of mercury. *Chemical Reviews*, 107, 641-662.

Fitzgerald, W.F., Mason, R.P., 1997. Biogeochemical cycling of mercury in the marine environment. In: Siegel, A., Sigel, H. (Eds.), *Metal Ions in Biological Systems*, vol. 34. Mercury and its effects on environmental biology, pp. 53-111.

Fitzgerald, W.F., Clarkson, T.W., 1991. Mercury and monomethylmercury - present and future concerns. *Environmental Health Perspectives*, 96, 159-166.

Fontolan, G., Pillon, S., Bezzi, A., Villalta, R., Lipizer, M., Triches, A., D'Aiotti, A., 2012. Historical transformations and human impact in the Marano & Grado Lagoon (northern Adriatic sea): implications for sediment budget and management. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, *in press*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2012.02.007>.

Fooker, U., Liebezeit, G., 2000. Distinction of marine and terrestrial origin of humic acids in North Sea surface sediments by absorption spectroscopy. *Marine Geology*, 164, 173-181.

Förstner, U., 1995. Non linear release of metals from aquatic sediments. In: Salomons, W., Stigliani, A. (Eds.), *Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments*. Springer Verlag, Berlin, pp. 247-308.

Förstner, U., Wittman, G.T.W., 1979. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Berlin, New York, Springer Verlag, pp. 486.

Frignani, M., Langone, L., Albertazzi, S., Ravaioli, M., 1993. Cronologia di sedimenti marini. Analisi di ^{210}Pb via ^{210}Po per spettrometria alfa. IGM-CNR Technical Report 28, p. 24.

Frignani, M., Langone, L., Ravaioli, M., Sticchi, A., 1991. Cronologia di sedimenti marini. Analisi di radionuclidi naturali ed artificiali mediante spettrometria gamma. IGM-CNR Technical Report 24, p. 32.

Gagnon, C., Pelletier, E., Mucci, A., 1997. Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Marine Chemistry*, 59, 159-176.

Giani, M., Rampazzo, F., Berto, D., 2010. Humic acids contribution to sedimentary organic matter on a shallow continental shelf (northern Adriatic Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 90, 103-110.

Giani, M., Berto, D., Rampazzo, F., Savelli, F., Alvisi, F., Giordano, P., Ravaioli, M., Frascari, F. 2009. Origin of sedimentary organic matter in the north-western Adriatic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84, 573-583.

Giani, M., Gabellini, G., Pellegrini, D., Costantini, S., Beccaloni, E., Giordano, R. 1994. Concentration and partitioning of Hg, Cr and Pb in sediments of dredge and disposal sites of the Northern Adriatic Sea. *Science of the Total Environment*, 158, 97-112.

Gill, G.A., Bloom, N.S., Cappellino, S., Dobbs, C., Driscoll, C.T., Mason, R., McShea, L., Rudd, J.W.M., 1999. Sediment-water fluxes of mercury in Lavaca Bay, Texas. *Environmental Science and Technology*, 33, 663-669.

Gilmour, C.C., Henry, E.A., Mitchell, R., 1992. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environmental Science and Technology*, 26, 2281-2287.

Gosar, M., Žibret, G., 2011. Mercury contents in the vertical profiles through alluvial sediments as a reflection of mining in Idrija (Slovenia). *Journal of Geochemical Exploration*, 110, 81-91.

Gosar, M., Pirc, S., Bidovec, M., 1997. Mercury in the Idrijca River sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrija mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 125-131.

Grandjean, P., Weihe, P., White, R.F., Debes, F., Araki, S., Yokoyama, K., Murata, K., Sorenson, N., Dahl, R., Jorgensen, P., 1997. Cognitive deficit in 7-year-old children with prenatal exposure to methylmercury. *Neurotoxicology and Teratology*, 19, 417-428.

Guerra, R., Pasteris, A., Ponti, M., 2009. Impacts of maintenance channel dredging in a northern Adriatic coastal lagoon. I: effects on sediment properties, contamination and toxicity. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 85, 134-142.

Guerzoni, S., Frignani, M., Giordani, P., Frascari, F., 1984. Heavy metals in sediments from different environments of a Northern Adriatic sea area, Italy. *Environmental Geology Water Science*, 6, 111-119.

Hakanson, L., 1992. Sediment Variability. In: *Sediment Toxicity Assessment*, Burton, Jr. G.A. (Ed.). Lewis Publishers, Boca Raton, FL., pp: 19-36.

Hammerschmidt, C.R., Fitzgerald, W.F., 2006. Bioaccumulation and trophic transfer of methylmercury in Long Island Sound. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 51, 416-424.

Hammerschmidt, C.R., Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., Balcom, P.H., Visscher, P.T., 2004. Biogeochemistry of methylmercury in sediments of Long Island Sound. *Marine Chemistry*, 90, 31-52.

Hedges, J.I., Keil, R.G., Benner, P., 1997. What happens to terrestrial organic matters in the ocean. *Organic Geochemistry*, 27, 195-211.

Hedges, J.I., Stern, J.H., 1984. Carbon and nitrogen determinations in carbonate containing solids. *Limnology and Oceanography*, 29, 657-663.

Hernandez, A., Jebrak, M., Higuera, P., Oyarzun, R., Morata, D., Munha, J., 1999. The Almaden mercury mining district, Spain. *Miner. Depos.*, 34, 539-548.

Heyes, A., Miller, C., Mason, R.P., 2004. Mercury and methylmercury in Hudson River sediment: impact of tidal resuspension on partitioning and methylation. *Marine Chemistry*, 90, 75-89.

Hines, M., Poitras, E., Covelli, S., Faganeli, J., Emili, A., Žižek, S., Horvat, M. Mercury methylation and demethylation in Hg-contaminated lagoon sediments (Marano & Grado Lagoons, Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, *in press*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2011.12.021>.

Hintelmann, H., Wilken, R.D., 1995. Levels of total and methylmercury compounds in sediments of the polluted Elbe River: influence of seasonally and spatially varying environmental factors. *Science of the Total Environment*, 166, 1-10.

Horowitz, A.J., Elrick, K.A., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry*, 2, 437-451.

Horvat, M., Covelli, S., Faganeli, J., Logar, M., Mandič, V., Rajar, R., Sirca, A., Žagar, D., 1999. Mercury in contaminated coastal environments; a case study: the Gulf of Trieste. *The Science of the Total Environment*, 237-238, 43-56.

Horvat, M., Bloom, N.S., Liang, L., 1993. Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methyl mercury compounds in low level environmental samples: Part I. Sediments. *Analytica Chimica Acta*, 281, 135-152.

Hurley, J. P., Krabbenhoft, D. P., Babiarz, C. L., Andren, A. W., 1994. Cycling processes of mercury at the sediment-water interface in seepage lakes. In: *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*. American Chemical Society, Washington, DC.

Ishiwatari, R., 1992. Macromolecular material (humic substance) in the water column and sediments. *Marine Chemistry*, 39, 151-166.

Issaro, N., Abi-Ghanem, C., Bermond, A., 2009. Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Analytica Chimica Acta*, 631, 1-12.

Johnson, T.C., Evans, J.E., Eisenreich, S.J., 1982. Total organic carbon in Lake Superior sediments: comparison with hemipelagic and pelagic marine environments. *Limnology and Oceanography*, 15, 958-960.

Kerin, E. J., Gilmour, C. C., Roden, E., Suzuki, M. T., Coates, J. D., Mason, R. P., 2006. Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 72, 7919-7921.

Khwaja, A. R., Bloom, P. R., Brezonik, P. L., 2006. Binding constants of divalent mercury (Hg^{2+}) in soil humic acids and soil organic matter. *Environmental Science and Technology*, 40, 844-849.

Kocman, D., Vreča, P., Fajon, V., Horvat, M., 2011. Atmospheric distribution and deposition of mercury in the Idrija Hg mine region, Slovenia. *Environmental Research*, 111, 1-9.

Kocman, D., Kanduč, T., Ogrinc, N., Kotnik, J., Horvat, M., 2009. Distribution and partitioning of Hg between water, suspended matter and bottom sediments of the Idrijca River, Slovenia. In: *Abstracts book - 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Guiyang, Guizhou, China, 7-12 June 2009. GUIYANG: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sci., S12, p. 69.

Kolak, J.J., Long, D.T., Beals, T.M., 1998. Anthropogenic inventories and historical and present accumulation rates of copper in Great Lakes sediments. *Applied Geochemistry*, 13, 59-75.

Krom, M. D., Kaufman, A., Hornung, H., 1994. Industrial mercury in combination with natural ^{210}Pb as time-dependent tracers of sedimentation and mercury removal from Haifa Bay, Israel. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 38, 625-642.

Kwokal, Ž., Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., Branica, M., 2002. A comparison of anthropogenic mercury pollution in Kaštela Bay (Croatia) with pristine estuaries in Öre (Sweden) and Krka (Croatia). *Marine Pollution Bulletin*, 44, 1152-1157.

Lacerda, L. D., Carvalho, C. E. V., Rezende, C. E., Pfeiffer, W. C., 1993. Mercury in sediments from the Paraíba do Sul River continental shelf, S.E Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 26, 220-222.

Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., Graunstein, W.C., Turekian, K.K., 2000. An examination of the atmospheric chemistry of mercury using ^{210}Pb and ^7Be . *Journal of Atmospheric Chemistry*, 36, 325-338.

Lau, S.S.S., 2000. The significance of temporal variability in sediment quality for contamination assessment in a coastal wetland. *Water Research*, 34, 387-394.

Liang, L., Horvat, M., Bloom, N.S., 1994. An improved method for speciation of mercury by aqueous phase ethylation, room temperature precollection, GC separation and CV AFS detection. *Talanta*, 41, 371-379.

Li, P., Feng, X., Qiu, G., 2010. Methylmercury exposure and health effects from rice and fish consumption: A review. *International Journal in Environmental Research on Public Health*, 7, 2666--2691.

Libes, S.M., (1992). *An Introduction to Marine Biogeochemistry*. Edt. by John Wiley and Sons (WIE), pp. 752.

Loring, D.H., Rantala, R.T.T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, 32, 235-283.

Luoma, S.N., 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms—a review. *Science of the Total Environment*, 28, 1-22.

Macdonald, R.W., Loseto, L.L., 2010. Are arctic ocean ecosystems exceptionally vulnerable to global emissions of mercury? A call for emphasized research on methylation and the consequences of climate change. *Environmental Chemistry*, 7, 133-138.

Marocco, R., 1995. Sediment distribution and dispersal in northern Adriatic lagoons (Marano and Grado paralic system). *Giornale di Geologia*, 57, 77-89.

Mason, R.P., Kim, E.-H., Cornwell, J., Heyes, D., 2006. An examination of the factors influencing the flux of mercury, methylmercury and other constituents from estuarine sediment. *Marine Chemistry*, 102, 96-110.

Mason, R.P., Lawrence, A.L., 1999. Concentration, distribution, and bioavailability of mercury and methylmercury in sediments of Baltimore Harbor and Chesapeake Bay, Maryland, USA. *Environmental Toxicology Chemistry*, 18, 2438-2447.

Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Morel, F.M.M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 3191-3198.

Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., Hurley, J. P., Hanson, A. K., Donaghay, P. L., Sieburth, J. M., 1993. Mercury biogeochemical cycling in a stratified estuary. *Limnology and Oceanography*, 38, 1227-1241.

Mattassi, G., Daris, F., Nedoclan, G., Crevatin, E., Modonutti, G.B., Lach, S., 1991. La qualità delle acque della Laguna di Marano. USL N°8 "Bassa Friulana", pp. 101.

Matteucci, G., Rossini, P., Guerzoni, S., Arcangeli, A., Fonti, P., Langone, L., Miserocchi, S., 2005. Recent evolution of sedimentary heavy metals in a coastal lagoon contaminated by industrial wastewaters (Pialassa Baiona, Ravenna, Italy). *Hydrobiologia*, 550, 167-173.

Mierle, G., Ingram, R., 1991. The role of humic substances in the mobilization of mercury from watersheds. *Water, Air and Soil Pollution*, 56, 349-357.

Mikac, N., Niessen, S., Ouddane, B., Wartel, M., 1999. Speciation of mercury in sediments of the Seine estuary (France). *Applied Organometallic Chemistry*, 13, 715-725.

Mlakar, L., 1974. An outline of production of the Idrija mercury mine through the centuries. *Idrijska Razgledi*, 3-4, 1-115.

Moreda-Piñeiro, A., Barrera, A. B., Barrera, P. B., 2004. New trends involving the use of ultrasound energy for the extraction of humic substances from marine sediments. *Analytica Chimica Acta*, 524, 97-107.

Morel, M.M.F., Kraepiel, A.M.L., Amyot, M., 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 29, 543-566.

Munsell Soil Color Charts, 1975. Macbeth Division of Kollmorgen Corporation, Baltimore, Maryland.

Muresan, B., Cossa, D., Jézéquel, D., Prévot, F., Kerbellec, S., 2007. The biogeochemistry of mercury at the sediment–water interface in the Thau lagoon. 1. Partition and speciation. *Estuarine, Coastal and Shelf Sciences*, 72, 472-484.

Nagase, H., Ose, Y., Sato, T., Ishikawa, T., 1984. Mercury methylation by compounds in humic material. *Science of the Total Environment*, 32, 147-156.

Nota, D.J.G., 1958. Sediments of the Western Guyana shelf. Reports of the Orinoco Shelf Expedition, vol. II, Mededelingen van de Landbouwhogeschool te Wageningen, Nederland, 58, 1-98.

Ogrinc, N., Fontolan, G., Faganeli, J., Covelli, S. 2005. Carbon and Nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): indicators of sources and preservation. *Marine Chemistry*, 95, 163-181.

Piani, R., Covelli, S., Biester, H., 2005. Mercury contamination in Marano Lagoon (Northern Adriatic sea, Italy): source identification by analyses of Hg phases. *Applied Geochemistry*, 20, 1546-1559.

Piani, R., Covelli, S., 2001. Contributo antropico di metalli pesanti e ^{137}Cs nei sedimenti del bacino di Buso (Laguna di Marano e Grado, Italia settentrionale). *Studi Trentini di Scienze Naturali – Acta Geologica*, 77, 169-177.

Piani, R., 1997. Flussi di sostanze inquinanti nel bacino di Buso (Laguna di Marano e Grado). Tesi di dottorato in Scienze Ambientali (Scienze del Mare), Università degli Studi di Trieste, inedita pp. 101.

RAFVG, 1992. Risanamento della baia di Panzano - Studio di fattibilità (studio integrativo per l'approfondimento delle conoscenze relative all'inquinamento da mercurio) SEADATA s.r.l., Rapporto conclusivo, Direzione regionale dei lavori pubblici, 223 pp.

RAFVG, 1991. La qualità delle acque della Laguna di Marano. Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, USL 8. Regional Technical Report, Udine, 1991, pp. 101.

Ramieri, E., Barbanti, A., Picone, M., Menchini, G., Bressan, E., Dal Forno, E., 2011. Integrated plan for the sustainable management of the Lagoon of Marano and Grado. Littoral DOI:10.1051/litt/201105008.

Ravichandran, M., 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter-a review. *Chemosphere*, 55, 319-331.

Ravichandran, M., Aiken, G. R., Reddy, M. M., Ryan, J. N., 1998. Enhanced dissolution of cinnabar (mercuric sulphide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades. *Environmental Science and Technology*, 32, 3305-3311.

Robbins, J.A., 1978. Geochemical and geophysical application of radioactive lead. In: Nriagu, J.O. (Ed.), *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*. Elsevier, Amsterdam, pp. 285-393.

Saulnier, I., Mucci, A., 2000. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments : Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry*, 15, 203-222.

Schnitzer, M., 1978. Chapter 1 Humic Substances: Chemistry and Reactions. *Developments in Soil Science*, 8, 1-64.

Schroeder, W.H., Munthe, J., 1998. Atmospheric mercury – an overview. *Atmospheric Environment*, 32, 809-822.

Seigneur, C., Wrobel, J., Constantinou, E., 1994. A chemical kinetic mechanism for atmospheric inorganic mercury. *Environmental Science and Technology*, 28, 1589-1597.

Sfriso, A., Argese, E., Bettiol, C., Facca, C., 2008. Tapes philippinarum seed exposure to metals in polluted areas of the Venice lagoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 79, 581-590.

Shepard, F.P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, 24, 151-158.

Simpson, L.S., Apte, S.C., Batley, G.E., 1998. Effect of short-term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. *Environmental Science and Technology*, 32, 620-625.

Sladonja, B., Bettoso, N., Zentilin, A., Tamberlich, F., Acquavita, A., 2011. Manila Clam (*Tapes philippinarum* Adams & Reeve, 1852) in the Lagoon of Marano and Grado (Northern Adriatic Sea, Italy): socio-economic and environmental pathway of a shell farm. In: *Aquaculture and the environment – a shared destiny*. Edited by Barbara Sladonja, Intech, pp. 51-78.

Smith, J.N., Loring, D.H., 1981. Geochronology of mercury pollution in the sediments of the Saguenay Fjord, Quebec. *Environmental Science and Technology*, 15, 944-951.

Solomons, W., Förstner, U., 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer Verlag, New York. 349 p.

Stephens, S.R., Alloway, B.J., Parker, A., Carter, J.E., Hodson, M.E., 2001. Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental Pollution*, 114, 407-413.

Sturm T.W., Amirtharajah A., Tiller C.L., 2002. Mobilization and fate of inorganic contaminants due to resuspension of cohesive sediment. <http://www.hsrb.org/hsrb/html/ssw/yr5-mobil.html>.

Takeuchi, T., Norikawa, N., Matsumoto, H., and Shiraishi, Y. (1962). Pathological study of Minamata disease in Japan. *Acta Neuropathologica*, 2, 40-57.

Takizawa, Y., 2000. Understanding Minamata Disease and strategies to prevent further environmental contamination by methylmercury. *Water Science and Technology*, 42, 139-146.

Tolun, L., Catagay, M.N., Carrigan, W.J., 2002. Organic geochemistry and origin of Late Glacial- Holocene sapropelic layers and associated sediments in the Marmara Sea. *Marine Geology*, 190, 47-60.

Trombini, C., Fabbri, D., Lombardo, M., Vassura, I., Zavoli, E., Horvat, M., 2003. Mercury and methylmercury contamination in surficial sediments and clams of a coastal lagoon (Pialassa Baiona, Ravenna, Italy). *Continental Shelf Research*, 23, 1821-1831.

Ullrich, S. M., Tanton, T. W., Abdrashitova, S. A., 2001. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31, 241-293.

Umgiesser, G., Melaku Canu, D., Cucco, A., Solidoro, C., 2004. A finite element model for the Venice Lagoon. Development, set up, calibration and validation. *Journal of Marine Systems*, 51, 123-145.

Vane, C.H., Jones, D.J., Lister, T.R., 2009. Mercury contamination in surface sediments and sediment cores of the Mersey Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 928-946.

Viso, Y., 2004. Meccanismi di trasporto e dispersione del mercurio di provenienza isontina nel Golfo di Trieste. Università degli Studi di Trieste, Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali, Dipartimento di Scienze Geologiche Ambientali e Marine, Tesi non pubblicata, 139 pp.

Weber, J.H., Resinger, K., Stoepler, M., 1985. Methylation of mercury (II) by fulvic acid. *Environmental Technology Letters*, 6, 203-208.

Wildish, D.J., Akagi, H.M., Hamilton, N., Hargrave, B.T., 1999. A Recommended Method for monitoring Sediments to Detect Organic Enrichment from Mariculture in the Bay of Fundy, Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences No. 2286, St. Andrews, N.B., p. 30.

Žagar, D., Knap, A., Warwick, J.J., Rajar, R., Horvat, M., Cetina, M., 2006. Modelling of mercury transport and transformation processes in the Idrijca and Soča River system. *Science of the Total Environment*, 368, 149-163.

Žibret, G., Gosar, M., 2006. Calculation of the mercury accumulation in the Idrijca River alluvial plain sediments. *Science of the Total Environment*, 368, 291-297.

Zonta, R., Botter, M., Cassin, D., Pini, R., Scattolin, M., Zaggia, L., 2007. Sediment chemical contamination of a shallow water area close to the industrial zone of Porto Marghera (Venice Lagoon, Italy). *Marine Pollution Bulletin*, 55, 529-542.

Zhuang Y., Allen H.E., Fu G., 1994. Effect of aeration of sediment on cadmium binding. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13, 717- 724.

Zoumis T., Schmidt A., Grigorova L., Calmano W., 2001. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *The Science of the Total Environment*, 266, 195-202.

Allegato 1. Dati relativi alle granulometrie nei sedimenti superficiali (0-1 cm).

	sabbia sabbia %	sabbia media 500-250 μm	sabbia fine 250-125 μm	sabbia molto fine 125-62.5 μm
M2	10.9	2.2	2.6	5.4
MB	40.9	0.6	12.4	27.9
M3	6.6	0.3	0.6	5.6
M1	48.9	3.7	20.8	23.2
M4	22.3	3.2	5.3	12.2
MA	55.4	7.9	17.3	24.3
M5B	17.4	2.7	4.5	9.2
M5	8.9	1.0	1.6	6.2
MC	20.9	1.1	2.9	16.8
RP-27	46.4	7.1	9.7	24.5
G4	13.2	2.0	3.1	7.4
RP-40	11.9	2.0	2.9	6.5
G3	8.4	1.4	2.0	4.5
G2	52.8	3.7	17.1	29.9
G1	13.0	2.9	3.3	6.1
GD	49.6	5.4	12.1	29.9
BAR-vo	47.6	5.0	14.8	25.5
IGC	47.3	22.5	14.7	5.1
VAS 0-5	12.6	2.1	3.2	5.9
A2	26.5	2.5	7.6	14.7
A3	12.4	1.2	1.9	4.8
A4	9.6	1.8	1.9	4.6
A6	41.3	3.7	14.2	21.5

Allegato 2. Dati relativi alle granulometrie nei sedimenti superficiali (0-1 cm).

	pelite %	silt %	silt grosso 62.5-31	silt medio 31-16	silt fine 16-8	silt molto fine 8-2	< 16	2-16	argilla %
M2	89.1	80.1	11.5	16.9	21.6	30.1	60.8	51.7	9.0
MB	59.1	54.0	18.6	9.8	10.6	14.9	30.6	25.6	5.1
M3	93.4	87.0	17.2	20.6	22.3	26.8	55.5	49.2	6.4
M1	51.1	44.4	9.5	7.9	10.3	16.8	33.7	27.1	6.6
M4	77.7	70.7	15.9	16.5	17.4	20.9	45.2	38.3	6.9
MA	44.6	40.2	13.4	7.3	7.8	11.7	23.9	19.5	4.5
M5B	82.6	76.0	15.3	20.9	19.9	19.9	46.4	39.8	6.6
M5	91.1	84.6	14.9	19.1	22.9	27.7	57.1	50.6	6.5
MC	79.1	73.6	22.9	14.4	14.9	21.4	41.8	36.3	5.5
RP-27	53.6	49.1	22.2	8.8	7.1	11.0	22.6	18.1	4.5
G4	86.8	78.6	12.9	16.8	21.3	27.7	57.2	49.0	8.3
RP-40	88.1	81.6	13.4	17.8	21.9	28.5	56.9	50.4	6.5
G3	91.6	81.3	9.0	16.9	23.6	31.7	65.7	55.3	10.4
G2	47.2	42.1	15.5	7.0	7.5	12.2	24.8	19.7	5.1
G1	87.0	78.8	11.5	18.2	22.3	26.8	57.3	49.0	8.2
GD	50.4	45.4	23.3	7.4	5.5	9.3	19.7	14.7	5.0
BAR-vo	52.4	47.6	16.6	8.7	9.0	13.3	27.1	22.3	4.8
IGC	52.7	46.3	7.7	8.5	11.1	19.0	36.5	30.0	6.4
VAS 0-5	87.4	76.1	11.1	16.2	19.7	29.0	60.0	48.7	11.3
A2	73.5	69.4	18.0	19.1	17.0	15.3	36.5	32.3	4.1
A3	87.6	79.5	9.6	17.4	23.7	28.8	60.6	52.5	8.1
A4	90.4	81.9	9.8	17.9	24.1	30.1	62.7	54.2	8.5
A6	58.7	51.2	11.2	9.1	11.6	19.3	38.4	30.9	7.5

Allegato 3. Dati relativi a C, N, e specie mercurifere nei sedimenti superficiali (0-1 cm).

	C_{tot} %	N_{tot} %	C_{org} %	C/N	Hg_{tot} [$\mu\text{g g}^{-1}$]	MeHg [ng g^{-1}]	MeHg/THg %	Hg-S %	non Hg-S %
M2	7.26	0.28	1.82	7.58	2.54	1.75	0.069	31	69
MB	7.24	0.12	0.71	7.15	0.68	2.10	0.309	13	87
M3	6.37	0.19	1.21	7.60	2.67	0.47	0.018	33	67
M1	7.76	0.12	0.80	7.73	0.95	1.36	0.143	0	100
M4	7.07	0.17	1.04	7.10	3.06	4.00	0.131	37	63
MA	8.00	0.10	0.88	10.75	1.26	2.30	0.183	34	66
M5B	5.27	0.24	2.13	10.33	3.22			37	63
M5	6.30	0.29	1.78	7.29	5.13	1.18	0.023	40	60
MC	6.01	0.14	1.07	9.25	4.00	3.10	0.078	13	87
RP-27		0.19	1.38	7.21	3.47	1.20	0.035	66	34
G4	6.37	0.18	1.30	8.63	4.67	2.85	0.061	31	69
RP-40		0.24	2.07	8.63	4.99	3.50	0.070	52	48
G3	5.24	0.21	1.83	10.14	5.62	1.10	0.020	33	67
G2	7.07	0.07	0.56	9.25	6.79	1.00	0.015	68	32
G1	6.73	0.24	1.52	7.49	9.62	7.85	0.082	30	70
GD	7.40	0.05	0.51	11.90	9.95	1.65	0.017	58	42
BAR-vo			0.70		6.02	3.59	0.060		
IGC			0.68		2.38	1.75	0.074		
VAS 0-5			1.48		9.65	0.88	0.009		
A2			4.04		0.72	0.9	0.120		
A3			2.96		1.84	1.6	0.089		
A4			2.30		4.02	2.7	0.067		
A6			0.53		5.26	3.8	0.072		

Allegato 4. Caratteristiche degli acidi umici.

	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	C umico %	N umico %	C/N umico (mol/mol)	$\delta^{13}\text{C}$ umico ‰	Cumico/Corg %	mg umico/g sed mg/g	mg C umico/gsed mg/g	A2/A4 Adimensionale	E4/E6 Adimensionale
M2	-21.230	25.5	3.3	9.0	-21.598	29.7	2.1	0.5	2.9	2.5
MB	-23.066	49.7	5.9	9.9	-21.954	29.9	4.2	2.1	2.7	3.3
M3	-22.996	16.0	1.9	9.8	-23.015	43.3	3.2	0.5	3.4	2.4
M1	-19.859	31.6	3.4	10.8	-19.659	48.6	1.2	0.4	3.6	2.4
M4	-19.162	16.5	1.9	9.9	-19.259	32.0	2.0	0.3	3.0	2.9
MA	-19.257	43.1	3.5	14.3	-19.663	16.2	3.3	1.4	2.9	3.6
M5B	-24.294	29.6	2.9	12.1	-24.285	32.3	2.3	0.7	3.6	3.7
M5	-22.056	26.5	3.1	9.9	-22.33	31.5	2.1	0.6		3.6
MC	-22.557	51.7	5.1	11.8	-22.745	40.8	8.5	4.4	2.6	2.9
RP-27	-21.129	25.7	3.3	9.1	-20.811	4.87	2.6	0.7	3.5	2.9
G4	-20.495	22.2	2.3	11.3	-20.456	35.7	2.1	0.5	3.6	0.7
RP-40	-19.597	51.0	5.0	11.8	-20.323	30.1	6.2	6.2	2.6	3.4
G3	-20.661	26.6	2.4	13.0	-21.558	30.6	2.1	0.6	3.2	3.4
G2	-20.317	49.4	4.4	13.1	-20.375	31.3	3.5	1.7	2.8	3.3
G1	-20.527	49.0	6.2	9.3	-20.268	40.3	12.5	6.1	2.7	3.2
GD	-20.024	47.8	4.2	13.4	-20.152	18.3	2.0	0.9	2.8	3.3
BAR-vo										
IGC										
VAS 0-5										
A2	-28.43	51.45	5.64	10.60	-28.39	39.49	31.01	15.95	2.7	4.2
A3	-27.04	51.59	5.13	11.70	-27.15	34.12	19.58	10.10	2.5	3.7
A4	-24.52	51.00	5.11	11.60	-24.88	26.95	12.16	6.20	2.5	3.7
A6	-23.21	47.83	4.79	11.70	-22.76	16.15	1.79	0.86	2.7	3.3

Allegato 5. Caratteristiche geochemiche delle carote di sedimento a Grado.

Stazione	av. depth cm	H ₂ O %	sand %	silt %	clay %	C _{inorg} %	C _{tot} %	Hg tot µg g ⁻¹	Ntot %	Corg %	C/N
G1 0-1	0.5	37.9	13.0	78.8	8.2	5.2	6.73	9.62	0.24	1.52	7.5
G1 5-6	5.5	32.5	31.8	59.7	8.4	4.7	6.56	11.36	0.16	1.88	14.1
G1 19-20	19.5	29.2	30.7	61.6	7.7	5.2	6.51	6.05	0.16	1.27	9.2
G1 49-50	49.5	20.9	30.4	61.3	8.3	5.4	6.49	0.50	0.12	1.12	10.9
G1 86-87	86.5	21.9	29.3	62.1	8.6	5.5	6.82	0.13	0.15	1.32	10.2
G2 0-1	0.5	21.2	52.8	42.1	5.1	6.5	7.07	6.79	0.07	0.56	9.3
G2 5-6	5.5	22.7	37.4	55.5	7.0	5.7	6.60	5.51	0.10	0.87	10.2
G2 19-20	19.5	24.2	36.6	55.7	7.7	5.1	6.38	4.29	0.12	1.28	12.9
G2 49-50	49.5	28.0	16.3	71.2	12.5	4.4	5.72	0.13	0.12	1.36	13.2
G2 101-102	101.5	17.5	12.9	74.2	12.8	5.0	5.76	0.13	0.07	0.78	13.9
G3 0-1	0.5	36.3	8.4	81.3	10.4	3.4	5.24	5.62	0.21	1.83	10.1
G3 1-2	1.5	33.5	13.1	77.9	9.0	3.4	5.04	3.78	0.13	1.65	15.4
G3 5-6	5.5	33.8	17.0	73.4	9.5	4.2	5.69	5.48	0.09	1.52	19.6
G3 9-10	9.5	28.7	21.2	69.7	9.1	4.5	5.76	4.00	0.10	1.24	14.5
G3 19-20	19.5	25.4	17.8	69.4	12.9	4.2	5.08	1.34	0.09	0.90	12.4
G3 29-30	29.5	19.5	12.4	70.6	17.1	3.3	4.00	0.13	0.02	0.71	27.4
G3 39-40	39.5	22.1	12.6	67.7	19.8	2.7	3.78	0.13	0.04	1.04	34.7
G3 49-50	49.5	21.3	12.6	72.2	15.2	3.7	4.37	0.13	0.08	0.65	9.5
G3 69-70	69.5	25.7	23.8	67.5	8.7	2.7	5.21	0.13	0.11	2.48	27.6
G3 102-103	102.5	21.5	6.9	80.2	12.9	4.0	5.24	0.13	0.07	1.19	19.8
G4 0-1	0.5	31.2	13.2	78.6	8.3	5.1	6.37	4.67	0.18	1.30	8.6
G4 5-6	5.5	27.6	18.8	73.9	7.3	4.7	6.28	3.74	0.18	1.55	10.3
G4 19-20	19.5	24.9	30.4	62.5	7.1	5.3	6.28	2.08	0.07	1.03	18.4
G4 49-50	49.5	21.7	14.3	74.1	11.6	4.8	5.83	0.13	0.11	0.98	10.9
G4 95-96	95.5	22.1	16.5	70.1	13.4	3.4	4.28	0.13	0.07	0.88	14.7
GD 0-1	0.5	14.9	49.6	45.4	5.0	6.9	7.40	9.95	0.05	0.51	11.9
GD 1-2	1.5	14.4	46.8	47.6	5.6	7.2	7.70	9.46	0.02	0.47	27.1
GD 5-6	5.5	19.7	42.8	50.4	6.8	6.1	6.99	8.56	0.10	0.87	10.6
GD 9-10	9.5	24.6	41.9	51.5	6.5	6.1	7.00	7.67	0.04	0.88	29.2
GD 19-20	19.5	26.3	27.4	63.7	8.9	5.1	6.27	6.17	0.11	1.14	12.7
GD 29-30	29.5	29.3	28.7	62.7	8.6	4.9	6.10	5.56	0.11	1.18	12.5
GD 39-40	39.5	24.8	21.0	69.3	9.7	4.4	5.73	2.61	0.11	1.30	13.7
GD 49-50	49.5	26.5	26.2	65.5	8.3	4.7	6.42	3.18	0.10	1.68	20.6
GD 69-70	69.5	23.9	25.7	65.8	8.4	5.6	6.62	0.48	0.11	1.06	11.2
GD 100-101	100.5	19.7	25.2	65.6	9.2	5.9	6.94	0.61	0.14	1.00	8.6

Allegato 6. Caratteristiche geochemiche delle carote di sedimento a Marano.

Stazione	av. depth cm	H ₂ O %	sand %	silt %	clay %	C _{inorg} %	C tot %	Hg tot µg g ⁻¹	N _{tot} %	C _{org} %	C/N
M1 0-1	0.5	21.0	48.9	44.4	6.6	7.0	7.76	0.95	0.12	0.80	7.7
M1 5-6	5.5	18.7	64.5	30.7	4.8	7.2	7.77	0.98	0.08	0.57	8.2
M1 19-20	19.5	21.0	41.9	49.9	8.2	6.4	7.57	0.57	0.11	1.19	12.6
M1 49-50	49.5	27.1	31.1	60.3	8.6	4.9	6.59	0.13	0.17	1.66	11.4
M1 75-76	75.5	20.0	31.7	59.3	9.0	6.7	7.55	0.13	0.08	0.88	13.7
M2 0-1	0.5	39.8	10.9	80.1	9.0	5.4	7.26	2.54	0.28	1.82	7.6
M2 5-6	5.5	33.4	22.7	70.3	7.0	6.3	7.42	1.78	0.16	1.08	8.1
M2 19-20	19.5	36.7	20.1	68.8	11.1	5.5	6.73	0.13	0.21	1.20	6.8
M2 49-50	49.5	25.4	12.3	75.6	12.1	5.3	6.61	0.13	0.14	1.30	10.8
M2 98-99	98.5	23.0	11.1	62.3	26.5	6.9	7.75	0.13	0.08	0.85	12.3
M3 0-1	0.5	34.0	6.6	87.0	6.4	5.2	6.37	2.67	0.19	1.21	7.6
M3 5-6	5.5	27.5	10.3	82.1	7.6	5.7	6.78	2.76	0.17	1.09	7.4
M3 19-20	19.5	21.7	7.8	85.4	6.8	3.5	4.96	2.39	0.17	1.41	10.0
M3 49-50	49.5	27.6	11.5	77.3	11.2	5.3	6.36	0.62	0.12	1.09	10.5
M3 83-84	83.5	25.1	19.6	66.6	13.7	1.3	2.57	0.13	0.12	1.28	12.4
M4 0-1	0.5	33.3	22.3	70.7	6.9	6.0	7.07	3.06	0.17	1.04	7.1
M4 1-2	1.5	28.2	25.9	67.5	6.6	6.3	7.34	1.48	0.09	1.05	13.6
M4 5-6	5.5	29.7	25.7	65.5	8.8	4.7	6.70	1.52	0.21	1.97	10.9
M4 9-10	9.5	33.3	24.3	66.9	8.8	4.1	6.22	1.06	0.18	2.10	13.6
M4 19-20	19.5	29.2	23.9	66.3	9.7	4.2	5.96	0.86	0.22	1.81	9.6
M4 29-30	29.5	30.0	28.4	62.4	9.1	4.5	6.21	0.13	0.18	1.69	11.3
M4 39-40	39.5	29.0	20.6	70.5	8.9	4.4	6.12	0.13	0.15	1.75	13.6
M4 49-50	49.5	30.5	23.5	67.7	8.8	3.6	5.65	0.72	0.20	2.01	12.0
M4 69-70	69.5	22.5	21.7	68.6	9.7	4.4	6.08	0.13	0.13	1.64	15.3
M4 103-104	103.5	19.3	12.0	77.7	10.3	4.8	6.07	0.13	0.13	1.25	11.7
M5 0-1	0.5	30.6	8.9	84.6	6.5	4.5	6.30	5.13	0.29	1.78	7.3
M5 5-6	5.5	35.6	10.9	81.8	7.3	4.8	6.08	4.09	0.22	1.25	6.8
M5 19-20	19.5	23.3	11.5	78.0	10.4	4.1	5.41	3.91	0.13	1.32	11.8
M5 49-50	49.5	25.8	11.2	79.4	9.3	4.0	5.14	0.13	0.13	1.17	10.5
M5 84-85	84.5	24.8	12.3	75.7	12.0	3.7	5.16	0.13	0.13	1.42	12.7
M5B 0-1	0.5	24.2	17.4	76.0	6.6	3.1	5.27	3.22	0.24	2.13	10.3
M5B 1-2	1.5	26.4	22.6	72.1	5.3	3.5	5.45	3.27	0.26	2.00	9.0
M5B 5-6	5.5	29.6	32.0	63.2	4.8	2.6	5.28	3.89	0.29	2.72	10.9
M5B 9-10	9.5	27.1	25.6	67.4	7.1	2.3	4.29	3.03	0.18	2.04	13.2
M5B 19-20	19.5	26.5	9.9	78.7	11.4	1.7	3.12	3.96	0.16	1.40	10.2
M5B 29-30	29.5	27.6	16.8	70.5	12.6	1.4	2.53	1.75	0.09	1.16	15.9
M5B 39-40	39.5	27.5	16.6	72.0	11.4	1.4	2.90	1.28	0.09	1.46	20.0
M5B 49-50	49.5	29.1	15.5	69.4	15.1	1.7	3.57	0.68	0.19	1.83	11.2
M5B 62-63	62.5	16.6	5.1	79.9	15.0	1.8	2.23	0.13	0.05	0.43	10.0

APPENDICE

MA 0-1	0.5	18.7	55.4	40.2	4.5	7.1	8.00	1.26	0.10	0.88	10.7
MA 1-2	1.5		83.9	14.6	1.5	8.0	8.18	0.79	0.02	0.16	11.3
MA 5-6	5.5	12.0	75.7	21.6	2.7	7.7	8.04	3.90	0.05	0.36	8.3
MA 9-10	9.5		69.9	26.8	3.2	7.6	7.90	1.13	0.04	0.32	9.3
MA 19-20	19.5	16.3	64.4	31.4	4.2	7.8	8.30	1.67	0.05	0.49	11.4
MA 29-30	29.5		68.2	28.2	3.6	7.7	8.16	1.38	0.05	0.49	12.6
MA 39-40	39.5		62.6	32.4	5.1	7.1	8.11	2.03	0.04	0.96	28.0
MA 49-50	49.5	18.3	76.2	20.7	3.1	8.0	8.62	0.13	0.10	0.62	7.6
MA 69-70	69.5		73.9	22.7	3.3	7.9	8.36	0.13	0.06	0.46	9.8
MA 87-88.5	87.5	19.1	75.1	21.6	3.3	7.8	8.46	0.13	0.06	0.67	14.2
MB 0-1	0.5	22.1	40.9	54.0	5.1	6.5	7.24	0.68	0.12	0.71	7.2
MB 1-2	1.5	22.0	28.6	65.2	6.2	6.4	7.11	2.10	0.11	0.73	8.1
MB 5-6	5.5	22.0	30.3	62.5	7.2	6.3	7.00	1.74	0.13	0.72	6.5
MB 9-10	9.5	22.5	40.3	53.5	6.2	6.1	7.11	0.79	0.07	1.00	16.6
MB 19-20	19.5	23.9	24.4	67.5	8.1	5.2	6.80	0.69	0.16	1.58	11.9
MB 29-30	29.5	25.5	22.7	69.7	7.6	5.5	6.73	0.13	0.12	1.19	12.0
MB 39-40	39.5	23.9	17.8	74.6	7.6	5.5	6.86	0.13	0.14	1.39	12.0
MB 49-50	49.5	25.4	17.9	73.8	8.2	5.3	6.77	0.13	0.17	1.51	10.7
MB 78-79	78.5	18.5	28.3	62.7	9.1	6.1	6.78	0.13	0.11	0.73	7.7
MC 0-1	0.5	25.0	20.9	73.6	5.5	4.9	6.01	4.00	0.14	1.07	9.2
MC 1-2	1.5	25.2	19.8	74.4	5.9	4.9	5.90	4.02	0.12	1.05	10.2
MC 5-6	5.5	23.7	24.2	68.4	7.4	5.0	5.93	4.97	0.11	0.90	9.5
MC 9-10	9.5	27.7	24.4	69.3	6.3	4.7	5.88	5.47	0.14	1.18	10.2
MC 19-20	19.5	25.6	21.5	70.3	8.2	4.3	5.72	6.49	0.16	1.44	10.3
MC 29-30	29.5	32.1	12.7	80.1	7.2	3.8	5.60	0.67	0.14	1.80	15.0
MC 39-40	39.5	28.7	11.0	81.1	7.9	3.9	5.55	0.22	0.14	1.68	14.5
MC 49-50	49.5	28.6	11.8	80.6	7.6	4.0	5.78	0.13	0.16	1.75	13.1
MC 69-70	69.5	26.2	18.1	74.9	7.0	7.4	8.99	0.13	0.16	1.60	12.0
MC 98-99	98.5	28.2	17.1	74.9	8.0	4.8	6.25	0.13	0.23	1.50	7.8

Allegato 7. Andamento delle concentrazioni delle specie chimiche durante l'esperienza di risospensione.

A 3	t	ora	min	pH	Eh	O ₂	conc. TSS	V	THg	RHg	MeHg	Fe	Mn	IHg
					mV	mg/L	g/L	L	ng/L	ng/L	pg/L	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	ng/L
	t0	18:04	pre-risosp	7.95	278			6.8	38.1	2.82	179.11	8.62	45.91	37.9
	t1	18:14	0	8.12	197		26.8	6.4	11.06	0.98	143.76	3.50	445.74	10.9
	t2	18:44	30	7.46	270		0.49	6.0	8.9	0.50	173.18	75.62	445.06	8.8
	t3	19:14	60	8.10	310		0.11	5.6	9.22	1.33	279.53	24.29	398.92	8.9
	t4	20:14	120	8.08	345		0.02	5.2	8.61	0.36	175.09	4.11	404.38	8.4
	t5	22:14	240	8.02	340		0.01	4.8	4.81	0.78	301.74	2.96	342.49	4.5
	t6	10:00	946	7.99	298			4.4	4.99	1.00	283.25	7.83	354.07	4.7
BAR RIS	t0	15:50	pre-risosp	8.26	300	9.15		6.8	14.9	0.80	100.9	2.6	6.5	14.8
	t1	16:00	0	7.92	180	2.30	61.3	6.3	5.6	2.41	31.4	1.2	323.7	5.5
	t2	16:30	30	7.88	226	3.90	0.10	5.8	15.2	0.24	29.3	1.0	279.1	15.2
	t3	17:00	60	7.89	239	4.60	0.05	5.3	2.8	0.26	27.1	0.8	259.7	2.8
	t4	18:00	120	7.90	258	5.60	0.04	4.8	2.6	0.37	27.5	2.2	253.8	2.6
	t5	20:00	240	7.90	272	5.16	0.04	4.3	3.3	0.15	51.4	1.8	244.6	3.3
	t6	09:00	1020	7.79	311	7.10		3.8	3.2	1.12	142.4	1.8	267.7	3.1