



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI TRIESTE

DMG dipartimento
di matematica
e geoscienze

Dipartimento di Matematica e Geoscienze (DMG)
Università di Trieste

e

Camera di Commercio Industria Artigianato e Agricoltura di Gorizia
Azienda Speciale per il Porto di Monfalcone

**Studio geochimico sulla potenziale mobilità e biodisponibilità del
mercurio nei sedimenti di escavo del canale del Porto di Monfalcone**

Prot. DMG N° 50 dd. 20/01/2013

CUP NR. D47D99000000002. CIG NR. 466413237C



Relazione finale

Trieste - Marzo 2013



Il gruppo di lavoro “MercuriLab del DMG:

Dott. Stefano Covelli (resp. scientifico) _____

Dott. Andrea Emili

Dipartimento di Matematica e Geoscienze (DMG)
Università degli Studi di Trieste
Comprensorio San Giovanni
Via Weiss 2
34128 Trieste
tel. +39 040 558 2045 – fax. +39 040 558 2048
E-mail : covelli@units.it



INDICE

1. INTRODUZIONE.....	1
1.1 Premessa allo studio.....	1
1.2 Piano delle indagini.....	1
2. ATTIVITÀ DI LABORATORIO.....	4
2.1 Analisi granulometriche nei sedimenti.....	4
2.2 Determinazione dei limiti liquido e plastico.....	5
2.3 Analisi del contenuto totale di mercurio nei sedimenti.....	5
2.3.1 Analisi del Hg totale tramite analizzatore automatico di Hg (DMA-80).....	5
2.3.2 Solubilizzazione dei campioni di sedimento.....	6
2.3.3 Analisi del Hg totale sul sedimento solubilizzato.....	7
2.4 Analisi speciativa del mercurio.....	7
2.4.1 Spettrofotometria a fluorescenza atomica.....	9
3. RISULTATI.....	10
3.1 Caratteristiche granulometriche nei sedimenti.....	10
3.2 Limiti di Atterberg: limiti liquido e plastico ed indice di plasticità.....	14
3.3 Concentrazioni totali di mercurio nei campioni di sedimento.....	15
3.4 Speciazione del mercurio nei sedimenti.....	18
4. DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	20
4.1 Il mercurio nel Golfo di Trieste: la fonte di contaminazione.....	20
4.2 Il mercurio nei sedimenti del porto di Monfalcone.....	26
4.3 Relazione tra le frazioni granulometriche del sedimento e il mercurio.....	27
4.4 Speciazione del mercurio nei sedimenti: mobilità e biodisponibilità.....	31
5. SINTESI CONCLUSIVA.....	33

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

ALLEGATI



1. INTRODUZIONE

1.1 Premessa allo studio

L'Azienda Speciale per il Porto di Monfalcone (ASPM) è impegnata nel redigendo Studio di Impatto Ambientale del progetto definitivo di escavo del canale di accesso al Porto di Monfalcone ove nei sedimenti sono state riscontrate concentrazioni di mercurio elevate, al di sopra dei valori limite riportati nelle colonna A e B della Tabella 1, dell'Allegato 5 della Parte Quarta, Titolo V del D.Lgs. n. 152/06.

In relazione a tali evidenze, il Dipartimento di Matematica e Geoscienze (DMG) dell'Università di Trieste ha proposto e portato a compimento uno studio preliminare per verificare la mobilità e potenziale biodisponibilità del metallo presente nei sedimenti, anche alla luce di considerazioni scientifiche derivate dalla rielaborazione dei dati pregressi ottenuti durante le attività di ricerca che il DMG ha portato a termine nel corso degli anni. Il DMG, infatti, e nello specifico il gruppo di ricerca denominato MercuriLab, è impegnato nello svolgimento di attività di studio, ricerca e controllo sui processi biogeochimici inerenti al mercurio che caratterizzano l'ambiente marino e costiero e nella realizzazione, anche in collaborazione con altri organismi ed istituti operanti nel settore, di iniziative di ricerca applicata sulla contaminazione da mercurio a tutela dell'ambiente e degli ecosistemi. Sia il DMG che l'ASPM hanno pertanto interesse a potenziare la ricerca nell'ambito del tema della mobilità del mercurio presente nei sedimenti costieri del Golfo di Trieste.

1.2 Piano delle indagini

Sono stati oggetto dello studio 19 campioni di sedimento relativi a 16 sondaggi eseguiti nelle giornate dell'11, 12 e 13 ottobre 2011 presso il canale di accesso ed il bacino del Porto di Monfalcone. Le coordinate dei punti di prelievo sono riportate in Tab. 1.1-1 e l'ubicazione dei punti è illustrata nella Fig. 1.1-1.

I campioni di sedimento, già analizzati per il contenuto di Hg, oltre che per altri parametri chimici, dai laboratori ARPA FVG ed i cui rapporti di prova (da NRC 4966/11 a NRC 4984/11) sono stati trasmessi all'Azienda Speciale per il Porto di Monfalcone in data 19/01/2012, sono stati conservati in congelatore e forniti dal Dipartimento Provinciale di Gorizia dell'ARPA FVG al Dipartimento di Matematica & Geoscienze dell'Università di Trieste per l'esecuzione delle analisi previste.

Tabella 2.1-1 – Sintesi delle informazioni relativi ai 16 sondaggi geognostici eseguiti lungo l'asse del canale di accesso al Porto di Monfalcone nel 2011 (da Caressa & Gordini, 2001), da cui sono stati prelevati i campioni di sedimento oggetto delle analisi svolte nell'ambito del presente studio.

Sondaggi geognostici ambientali

ID Verticale d'indagine	Quota fondale marino al momento del prelievo (metri)	Lunghezza di carotaggio (metri)	Data prelievo	Ora GMT	Latitudine WGS 84	Longitudine WGS 84	Latitudine Gauss-Boaga Fuso E	Longitudine Gauss-Boaga Fuso E
NS1	-13,43	1,17	11.10.2011	09.26.16	45,4440	13,3664	5066126	2411922
NS2	-12,88	1,64	11.10.2011	10.08.32	45,4453	13,3642	5066368	2411647
NS3 FS	-12,57	1,36	11.10.2011	10.55.58	45,4466	13,3624	5066610	2411414
NS4	-12,09	1,59	11.10.2011	11.41.30	45,4480	13,3605	5066867	2411173
NS5	-11,90	1,63	11.10.2011	12.27.54	45,4493	13,3585	5067110	2410914
NS6	-12,39	1,54	12.10.2011	08.44.22	45,4507	13,3564	5067373	2410648
NS7 FS	-12,42	1,77	12.10.2011	08.50.30	45,4520	13,3547	5067633	2410432
NS8	-12,09	1,57	12.10.2011	10.20.19	45,4532	13,3527	5067861	2410180
NS9	-12,03	1,56	12.10.2011	11.09.05	45,4556	13,3493	5068311	2409742
NS10	-11,75	1,50	12.10.2011	12.12.03	45,4579	13,3460	5068742	2409324
NS11 FS	-11,60	1,84	12.10.2011	12.29.26	45,4602	13,3428	5069166	2408918
NS12	-10,96	1,60	12.10.2011	13.59.55	45,4624	13,3396	5069579	2408503
NS13	-12,06	1,65	13.10.2011	07.46.59	45,4644	13,3364	5069966	2408095
Area 07	-11,60	0,83	13.10.2011	09.47.35	45,4671	13,3325	5070471	2407601
Area 23 FS	-11,72	0,73	13.10.2011	10.18.05	45,4692	13,3321	5070865	2407558
Area 42	-11,29	0,15	13.10.2011	11.27.57	45,4711	13,3310	5071222	2407422

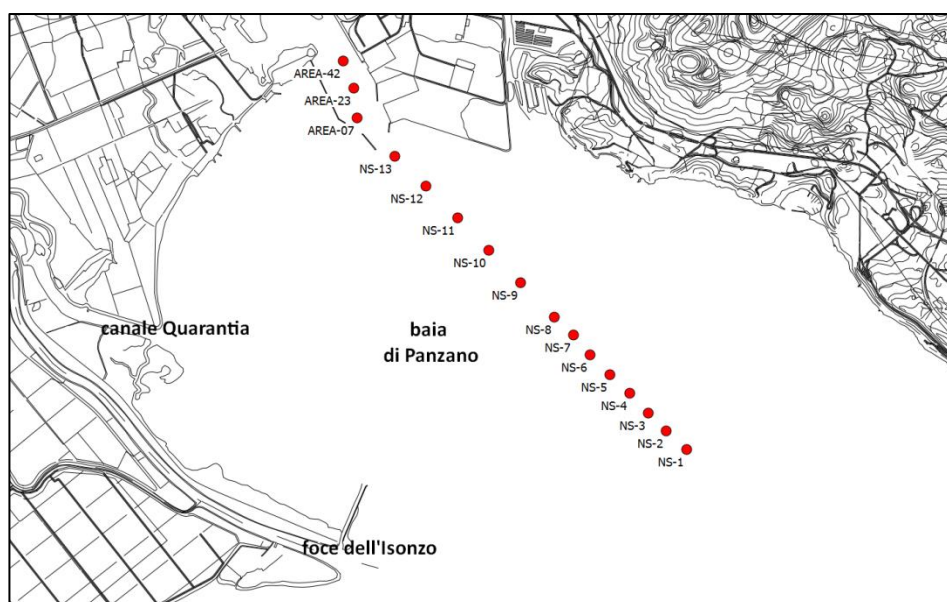


Figura 2.1-1 - Ubicazione dei 16 sondaggi geognostici eseguiti lungo l'asse del canale di accesso al Porto di Monfalcone nel 2011 (da Caressa & Gordini, 2011), da cui sono stati prelevati i campioni di sedimento oggetto delle analisi svolte nell'ambito del presente studio.



Nel periodo compreso tra Gennaio e Marzo 2013, il Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università di Trieste ha effettuato le indagini concordate tra le parti contraenti, ed articolate nelle seguenti attività:

- Analisi del contenuto totale di mercurio previa combustione, amalgama, desorbimento termico e determinazione via spettroscopia di emissione atomica (Direct Mercury Analyzer, DMA-80) sui campioni di sedimento forniti dall'ASPM.
- Analisi speciativa del mercurio, tramite estrazione sequenziale selettiva su un aliquota di campioni di sedimento ritenuta significativa.
- Analisi del contenuto totale di mercurio nei campioni di sedimento, corrispondenti all'aliquota al punto precedente, previa solubilizzazione a caldo con HCl + HNO₃ (metodica EPA 3051) e determinazione per via spettrofotometrica (CV-AAS).
- Analisi granulometrica da eseguire preventivamente alla speciazione su tutti i campioni di sedimento disponibili.
- Determinazione dei limiti di Atterberg (limite liquido, di plasticità ed indice di plasticità) su tutti i campioni di sedimento disponibili.

Nei successivi Capitoli verranno descritti le metodologie impiegate, presentati e discussi i risultati analitici ottenuti.



2. ATTIVITÀ DI LABORATORIO

2.1 Analisi granulometriche nei sedimenti

Le analisi granulometriche sono state effettuate sul sedimento per mezzo di un granulometro laser (Malvern Mastersizer 2000). Questo strumento è in grado di eseguire automaticamente ed in modo molto rapido le analisi sulle particelle di sedimento di diametro compreso tra 0.02 μm e 2 mm.

Lo strumento analizza la diffrazione del raggio laser che si osserva quando questo incontra i granuli di diverse dimensioni. In funzione della dimensione del granulo si avrà un diverso tipo di diffrazione.

Ai fini dell'analisi, i campioni di sedimento sono stati preparati in contenitori di plastica a cui si sono addizionati 50 ml di acqua distillata e 50 ml di acqua ossigenata a 10 volumi per eliminare, o almeno ridurre, la sostanza organica presente.

La soluzione è stata lasciata decantare per 24 ore. Al termine del periodo, il sedimento è stato lavato con acqua distillata su setaccio di luce 2 mm che rappresenta il limite superiore della sabbia molto grossa, secondo la classificazione granulometrica di Wentworth. Il passante è stato lasciato decantare per ulteriori 24 ore.

Le analisi sono state eseguite, mediamente, su 2 ml di campione, prelevati a mezzo di una pipetta da una sospensione in permanente stato di agitazione meccanica. I risultati, riportati nel dettaglio negli allegati, sono forniti dal software in percentuali di frequenza per ogni singola classe granulometrica di intervallo 0.5 ϕ ($=-\log_2$ diametro particelle in mm). Sulla base della scala in ϕ , la sabbia ha un intervallo granulometrico compreso tra -0.5 e 4.5 ϕ escluso, che corrisponde all'intervallo 500-62.5 μm . Con il termine pelite, invece, si intende la somma di due granulometrie, il silt e l'argilla, il cui diametro in ϕ deve essere maggiore di 4.5, ovvero minore, nella scala millimetrica, di 62.5 μm .

A partire da questi risultati, i sedimenti marini possono essere classificati in base alla ripartizione dimensionale di Nota (1958) in peliti (pelite >95 %), peliti sabbiose (pelite tra 95 e 70%), peliti molto sabbiose (pelite tra 70 e 30%), sabbie pelitiche (pelite tra 30 e 5%) e sabbie (pelite <5%). In questo studio i sedimenti sono stati classificati anche in base alle tre componenti principali (sabbia, silt e argilla) secondo i campi di distribuzione presenti nella classificazione ternaria di Shepard (1954).

2.2 Determinazione dei limiti liquido e plastico

I contenuti d'acqua, determinati in laboratorio, che descrivono i passaggi critici di comportamento del terreno, come ad esempio il passaggio dallo stato plastico a quello fluido viscoso (limite liquido, W_L) oppure quello sotto il quale il campione di suolo perde il comportamento plastico (limite plastico, W_P) vengono definiti limiti di Atterberg. Le procedure utilizzate per la determinazione dei due limiti di Atterberg richiesti sono oramai standardizzate.

Il limite W_L è stato determinato con il «cucchiaino di Casagrande», una sorta di coppa in ottone in cui il campione umido ed omogeneo è stato sistemato e successivamente inciso con apposito attrezzo. Il W_L è stato determinato facendo cadere ripetutamente la coppa da un'altezza di 1 cm, fino a far chiudere l'incisione per 10 cm di lunghezza. Sono state eseguite più prove utilizzando più aliquote dello stesso campione a contenuto d'acqua diverso. I risultati sono stati riportati in un grafico semilogaritmico dove in ascissa vi è il numero dei colpi ed in ordinata la percentuale d'acqua (vedi Allegati). Il limite W_L , ricavato dal grafico, è definito come il contenuto d'acqua corrispondente a 25 cadute del cucchiaino contenente il campione.

Il limite W_P , invece, è definito come il contenuto d'acqua di un campione al quale si producono le prime screpolature a seguito della formazione, per rotolamento con il palmo della mano su una superficie di roccia porosa, di un cilindretto di 3 mm di diametro e 10 cm di lunghezza.

La differenza fra W_L e W_P determina l'indice plastico (IP) caratteristico del materiale.

2.3 Analisi del contenuto totale di mercurio nei sedimenti

2.3.1 Analisi del Hg totale tramite analizzatore automatico di Hg (DMA-80)

L'analizzatore automatico di mercurio Milestone DMA-80 è stato usato per lo *screening* iniziale dei campioni di sedimento, in modo da orientare la scelta per le successive analisi specieative verso i campioni caratterizzati dal maggior contenuto in Hg totale.

Il DMA-80 permette di velocizzare le procedure di analisi, eliminando la fase di preparazione del campione. Infatti, è possibile eseguire l'analisi direttamente sul campione tal quale, per una vasta gamma di matrici (suoli, sedimenti, piante, tessuti animali, sangue, etc.) senza bisogno di mineralizzare il sedimento.

Lo strumento opera in pieno accordo con il metodo US-EPA 7473 e combina diverse tecniche analitiche in modo automatizzato: la decomposizione termica del campione, la conversione catalitica e riduzione a Hg^0 delle specie presenti, la formazione dell'amalgama e il rilascio del Hg



dalla trappola in oro con la lettura della concentrazione in spettrofotometria ad assorbimento atomico.

Il DMA-80 possiede uno spettrofotometro a doppia cella la cui sensibilità è compresa tra 0,005 e 1200 ng di Hg. È dunque possibile analizzare campioni solidi in cui la concentrazione di Hg varia dall'ordine dei ppb fino ai ppm, senza alcuna necessità di diluizione.

Le analisi sono state eseguite in duplice o triplice replica in modo da minimizzare l'errore standard percentuale che è risultato in media < 5%.

2.3.2 Solubilizzazione dei campioni di sedimento

Sui campioni di sedimento selezionati in base al loro maggior contenuto in Hg totale, come indicato dalle analisi effettuate con il DMA-80, sono state eseguite delle analisi di approfondimento. Il contenuto in Hg totale è stato ri-determinato sul campione mineralizzato e sono state eseguite le analisi speciative descritte nella sezione 2.4.

Il processo di solubilizzazione è basato sul metodo US-EPA 3051 e prevede la digestione totale del sedimento a caldo, mediante una miscela di acidi forti in un sistema chiuso a microonde (Loring e Rantala, 1992). Le tecniche analitiche che impiegano la tecnologia a microonde permettono di ovviare a numerosi problemi legati al processo di solubilizzazione, come la possibilità di contaminazione, la perdita degli analiti di interesse, possibili fenomeni di adsorbimento specifici e l'incompleta disgregazione della matrice.

Per la solubilizzazione, 200 mg di sedimento liofilizzato, macinato e omogeneizzato sono stati pesati in appositi contenitori ad alta pressione (*teflon bombs*). Il materiale di cui sono costituite le *teflon bombs* (politetrafluoroetilene, PTFE) è inerte e privo, quindi, di problemi di contaminazione e/o adsorbimento. Ciascun campione è stato addizionato con 3 mL di *aqua regia* – una miscela di acido nitrico (HNO₃) e cloridrico (HCl) in rapporto 1:3 – 1.5 mL di acido fluoridrico (HF) e 5 mL di acqua grado reagente (Milli-Q; ρ=18,2 MΩ cm). Le *teflon bombs* sono state chiuse con una coppia di serraggio pari a 35 N/m ed inserite nel sistema a microonde (Milestone MLS 1200). Per testare la validità del metodo, sono stati preparati anche i relativi bianchi analitici e il materiale certificato di riferimento (PACS-2 Marine Sediment, NRCC; 3.04±0.20 mg/kg Hg).

Il metodo prevede una serie di cicli operativi caratterizzati da una serie di *step* di riscaldamento del campione. Una volta terminato il primo ciclo, i campioni sono stati raffreddati a temperatura ambiente per 30 minuti. Successivamente, sono stati aggiunti sotto cappa aspirante 5 mL di una soluzione satura di acido bórico (H₃BO₃ al 6%) per tamponare l'eccesso di acido fluoridrico. Una volta completate le aggiunte e richiuse le *teflon bombs*, è stato effettuato un secondo ciclo



operativo e le soluzioni così ottenute sono state raffreddate e portate a volume noto con acqua Milli-Q in matracci tarati da 50 mL. In seguito, le soluzioni sono state trasferite in contenitori di polietilene e conservate al buio in camera fredda a 4°C fino al momento dell'analisi.

2.3.3 Analisi del Hg totale sul sedimento solubilizzato

Le analisi per il contenuto in Hg totale del sedimento solubilizzato (cfr. 2.3.2) sono state portate a termine per mezzo della tecnica dei vapori freddi accoppiata alla spettrofotometria ad assorbimento atomico (CV-AAS) mediante uno spettrofotometro Perkin-Elmer AAnalyst 100 ed una unità FIAS 100 per la generazione dei vapori freddi (Hg gassoso).

Mediante una soluzione basica di sodioboroidruro (NaBH_4) allo 0.3% in idrossido di sodio (NaOH) allo 0.1%, il Hg^{2+} presente nel campione viene ridotto a Hg gassoso (Hg^0). I vapori di Hg così ottenuti, dopo aver attraversato un filtro in politetrafluoroetilene (PTFE), vengono trasportati ad una cella in quarzo posta lungo il cammino ottico dello spettrofotometro. L'assorbanza misurata a 253,7 nm è proporzionale alla quantità di Hg presente nel campione.

Per la calibrazione dello strumento sono state impiegate soluzioni a concentrazione nota di Hg, ottenute a partire da una soluzione madre certificata (CertiPUR®, Merck). L'accuratezza del metodo è stata verificata analizzando un materiale di riferimento certificato (PACS-2 Marine Sediment, NRCC; 3.04 ± 0.20 mg/kg Hg). Il limite di rilevabilità dello strumento è pari a 0.13 $\mu\text{g/L}$ di Hg.

2.4 Analisi speciativa del mercurio

Allo scopo di valutare la potenziale mobilità e biodisponibilità del Hg dai diversi composti in cui può essere presente nei sedimenti, è possibile sottoporre i campioni di sedimento ad una specifica procedura analitica che consiste in una sequenza di attacchi effettuati sul campione solido mediante dei reattivi specifici. La procedura, detta di Estrazione Sequenziale Selettiva (ESS), permette di ottenere degli estratti il cui contenuto in Hg è associabile alle specie chimiche in cui il metallo è presente nel sedimento, classificate in base alla loro diversa solubilità nel mezzo estraente. Ognuna delle classi sarà quindi formata da più specie di Hg che hanno una simile capacità di mobilizzarsi dalla fase solida a quella disciolta.

Lo schema adottato per l'estrazione sequenziale è basato sulla procedura proposta da Bloom et al. (2003) e modificata da Shi et al. (2005). A circa 400 mg di sedimento liofilizzato, finemente macinato e pesato in contenitori di vetro borosilicato vengono aggiunti 20 mL della soluzione

estraente. In Tab. 2.4-1 sono indicati gli estraenti e le relative specie estratte, raggruppate in base alla loro solubilità nell'estraente.

Una volta aggiunto l'estraente, il sedimento viene lasciato "digerire" per 18-24 h sotto cappa, a temperatura ambiente. Al termine del periodo, le vials sono centrifugate a 3000 giri/minuto per 20 minuti e l'estratto, filtrato su microfiltri a 0.45 μm (Millipore Millex HA) mediante siringhe in polietilene, è versato in contenitori di borosilicato pretrattati. La filtrazione non viene effettuata per le ultime due frazioni (Hg-e, Hg-s), poiché l'elevata acidità degli estraenti usati discioglie i microfiltri in cellulosa.

In ciascun passaggio, al sedimento rimasto nelle vials dopo il prelievo dell'estratto sono aggiunti 10 mL di acqua milli-Q. Il sedimento è, quindi, risospeso e nuovamente centrifugato. Infine, il risciacquo è aggiunto all'estratto portando a volume finale di 50 o 100 mL. Per preservare il campione, sono aggiunti 1 mL (Hg-w, Hg-h) o 1.5 mL (Hg-o) di HNO_3 . Gli estratti sono conservati al buio a 4°C fino al momento dell'analisi.

Tabella 2.4-1 - Schema operativo usato per l'estrazione sequenziale selettiva

Frazione	Tipologia frazione	Specie estratte	Estraente
F1	Solubile in acqua	HgCl_2 , HgSO_4	acqua deionizzata
F2	Solubile in "acidi gastrici umani"	HgO	$\text{CH}_3\text{COOH}+\text{HCl}$
F3	Complessi organici	Hg legato ad acidi umici, Hg_2Cl_2	KOH
F4	Complessi forti	Hg_2 , Hg^0	HNO_3
F5	Cinabro	$\alpha\text{-HgS}$, $\beta\text{-HgS}$, HgSe , HgAu	aqua regia
F6	Residui	Hg residuale	$\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HF}$

Gli estratti F1 e F2 rappresentano le frazioni più mobili e, quindi, più facilmente scambiabili dal sedimento. La mobilità è tendenzialmente decrescente per le componenti F3, F4 e F5: quest'ultima frazione rappresenta il Hg legato ai solfuri, principalmente cinabro e metacinabro, composti poco solubili e quindi più stabili nella fase solida.



Allo scopo di valutare l'efficacia del metodo di estrazione, sono stati calcolati i recuperi percentuali dell'estrazione sequenziale, ossia quanto Hg è stato estratto dall'analisi speciativa, rispetto al dato totale ottenuto per mineralizzazione. Il recupero percentuale medio è risultato essere del 65%, in linea con quanto riscontrato in letteratura.

La determinazione della concentrazione del Hg disciolto all'interno delle singole frazioni estratte è stata eseguita in spettrofotometria a fluorescenza atomica, descritta nella seguente sezione.

2.4.1 Spettrofotometria a fluorescenza atomica

Il vantaggio di questa tecnica rispetto alla spettrofotometria di assorbimento atomico risiede nella sua maggior sensibilità che consente di abbassare notevolmente (dai ppb ai ppt) il limite di rilevabilità per il Hg.

Il Hg totale in ogni estratto è stato determinato dopo l'ossidazione del campione con cloruro di bromo (BrCl; 0,5 mL/100 mL campione), effettuata almeno 12 ore prima dell'analisi per convertire tutte le specie del Hg presenti in soluzione a Hg²⁺. In fase di analisi, il campione è stato inizialmente trattato con idrossilammina (NH₂OH·HCl; 0,25 mL 30%) per rimuovere gli alogenuri in eccesso e, in seguito, si è proceduto con la riduzione a Hg⁰ utilizzando cloruro stannoso (SnCl₂) come agente riducente, facendo gorgogliare il campione in un bubbler sotto flusso di azoto. Il Hg⁰ che si sviluppa viene preconcentrato su di una trappola in oro, dove forma un amalgama che lo intrappola stabilmente. L'ultima fase dell'analisi prevede il desorbimento termico del Hg⁰ che si ottiene riscaldando la trappola in oro a circa 800°C in flusso di Ar e la lettura mediante spettrofotometria atomica di fluorescenza.

Le analisi sono state condotte dai laboratori ARPA-FVG del Dipartimento Provinciale di Trieste con un analizzatore Brooks-Rand Model III.

3. RISULTATI

3.1 Caratteristiche granulometriche dei sedimenti

Ai risultati ottenuti dall'analisi granulometrica è stato possibile applicare la classificazione ternaria di Shepard (1954) che tiene conto delle tre componenti principali del sedimento (sabbia, silt ed argilla) e quella binaria di Nota (1958), ampiamente utilizzata in studi e ricerche relativi ai sedimenti dell'Adriatico (Tab. 3.1-1).

I sedimenti prelevati lungo l'asse del canale di accesso al Porto di Monfalcone sono caratterizzati tipicamente da "silt argillosi" (n=13), secondo la classificazione di Shepard, con una componente argillosa subordinata (21.4-28.8 %) a quella siltosa (67.8-73.7 %). La terza componente, quella sabbiosa, ammonta a percentuali ridottissime, comprese tra 0.4 e 7.0 %. Sei campioni (NS-3, NS-8, NS-11, NS-13, AREA-07, AREA-23) sono classificati come "silt" e presentano una componente siltosa preponderante (75.3-82.5 %) sulla frazione argillosa (9.7-23.2 %) e su quella sabbiosa (0.4-10.4 %). Il campione AREA-42, invece, è classificato come "silt sabbioso" per la maggior percentuale di sabbia (15 %) considerando l'insieme dei campioni analizzati, e con la frazione siltosa nettamente maggioritaria (72.7 %) anche sulla componente argillosa (11.6 %).

Nell'ambito della componente siltosa, la frazione più abbondante è quella del "silt molto fine" (2-8 μm) con percentuali variabili fra 24.6 % (AREA-42) e 45.3 % (NS-7 fondo), seguita in ordine decrescente, dal punto di vista percentuale, dal "silt fine", dal "silt medio" e dal "silt grossolano".

Considerando, invece, la classificazione binaria di Nota (1958), riportata anche nella carta sedimentologica dell'Adriatico settentrionale (Fig. 3.1-1, Brambati et al., 1983), i campioni si classificano come "peliti" (frazione pelitica > 95%) ad eccezione di un gruppo ristretto (NS-8, NS-12, NS-13, AREA-23, AREA-47) che, per la maggior percentuale di sabbia, sono classificati come "peliti sabbiose" (frazione pelitica compresa fra 70 e 95 %). La presenza di una maggior percentuale della componente sabbiosa, seppur contenuta, caratterizza il tratto del canale più prossimo all'entrata del Porto di Monfalcone, ad eccezione del campione denominato AREA-07, chiaramente pelitico. A conferma della presenza di materiali molto fini, i valori della mediana, o 50° percentile (Md), oscillano fra 4.0 e 6.7 μm , nell'ambito delle "peliti", e fra 6.8 e 13.4 μm per il gruppo di campioni classificati come "peliti sabbiose".

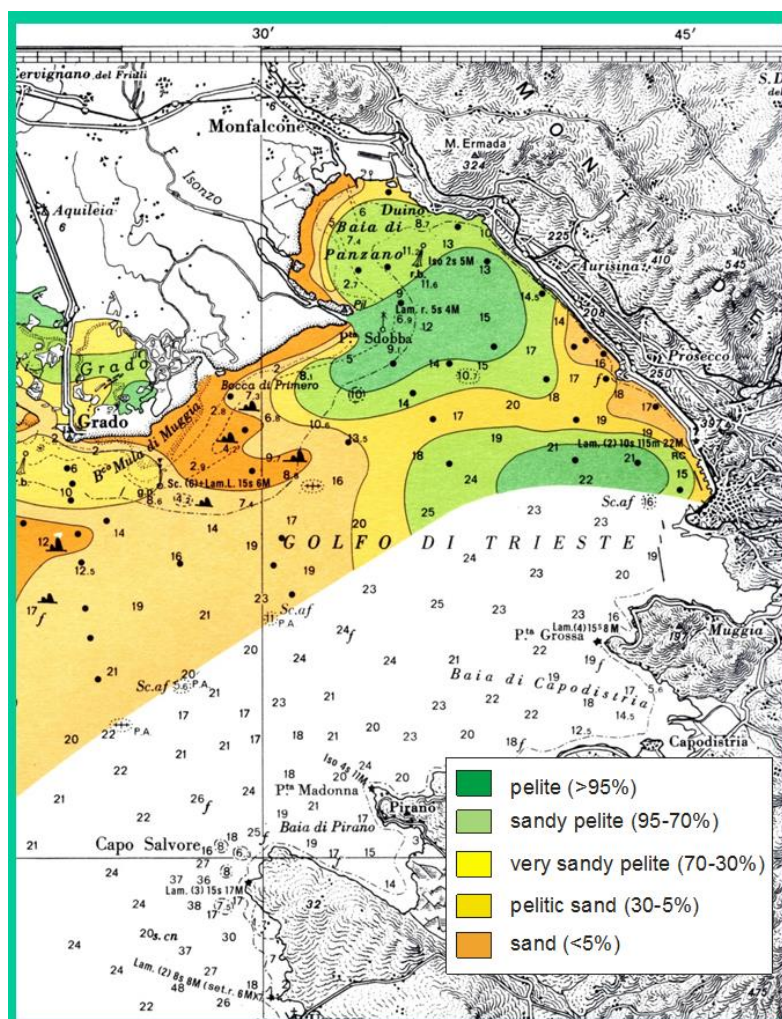


Figura 3.1-1 – Distribuzione delle aree caratterizzate dalle cinque tipologie di sedimento (pelite, pelite sabbiosa, pelite molto sabbiosa, sabbia pelitica e sabbia) nel Golfo di Trieste. Trattasi di uno stralcio della Carta Sedimentologica dell’Adriatico Settentrionale in scala 1:250.000 pubblicata da Brambati et al. (1983).

Le distribuzioni di frequenza (Fig. 3.1-2) evidenziano, insieme all’evidente somiglianza dei campioni di “pelite”, la presenza di sedimenti unimodali (moda tra 7.0 e 8.0 phi, corrispondenti a 8 e 4 μm) asimmetrici, con una “coda” di materiale piú grossolano il cui contributo è maggiore per le stazioni di prelievo ubicate nel settore di canale prossimo all’entrata del Porto di Monfalcone, eccezione fatta per il campione NS-8.

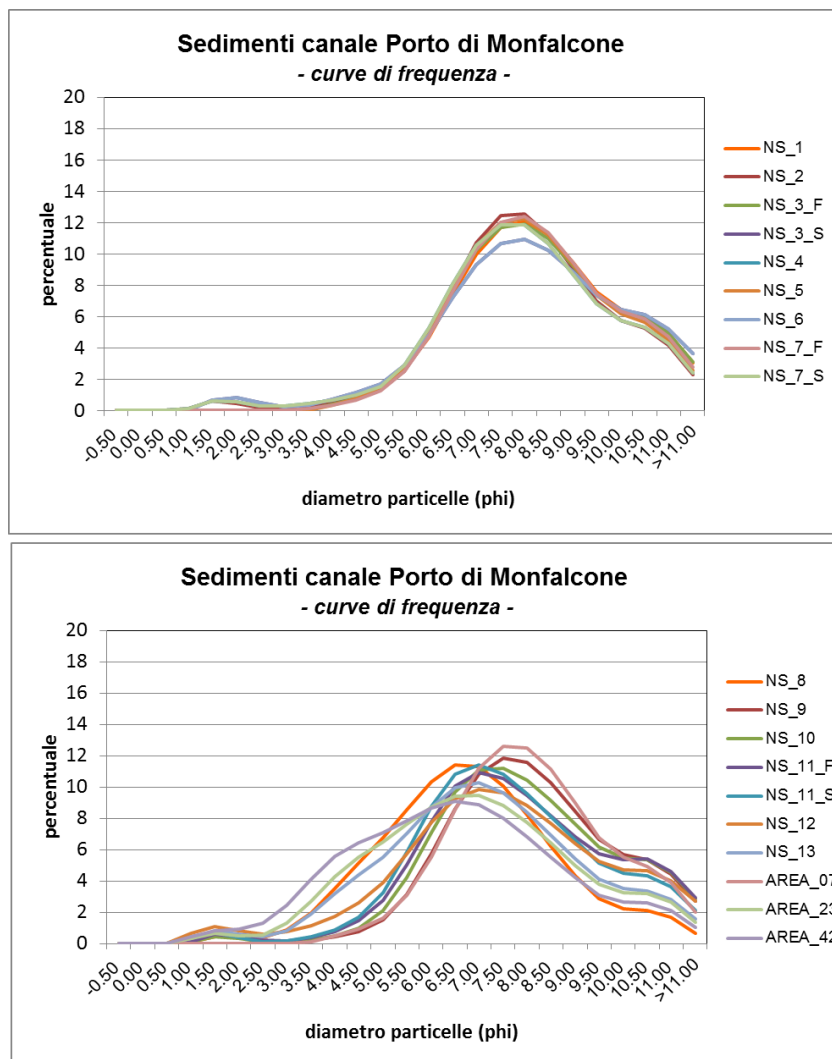


Figura 3.1-2 – Distribuzione delle percentuali di frequenza delle singole frazioni granulometriche intervallate a 0.5 phi (v. testo).

Tab. 3.1-1 – Percentuali delle principali componenti granulometriche e relativa classificazione dei sedimenti. Sono riportati anche i parametri statistici della distribuzione granulometrica.

sigla	parametri statistici										argilla (< 2 µm) %	Classificazione Shepard (1954)	sabbia (2000-53 µm) %	pelite (< 53 µm) %	Classificazione Nota (1953)	curva di frequenza
	Mz phi	So phi	Sk	Kg	C	Md µm	sabbia (2000-62.5 µm) %	silt (62.5-2 µm) %	argilla (< 2 µm) %	Classificazione Shepard (1954)						
NS_1	8.07	1.68	0.08	0.95	53	4.0	0.5	71.4	28.1	silt argilloso	silt argilloso	1.0	99.0	pelite sabbiosa	mal classata, simmetrica, mesocurtica	
NS_2	8.04	1.66	0.11	0.95	54	4.2	0.6	72.3	27.1	silt argilloso	silt argilloso	1.0	99.0	pelite	mal classata, asimmetrica positiva, mesocurtica	
NS_3_F	7.90	1.68	0.06	1.03	301	4.5	2.4	73.2	24.5	silt argilloso	silt argilloso	2.9	97.1	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica	
NS_3_S	7.77	1.60	0.11	1.00	52	5.0	0.4	77.9	21.7	silt argilloso	silt argilloso	1.0	99.0	pelite	mal classata, asimmetrica positiva, mesocurtica	
NS_4	8.05	1.68	0.09	0.94	51	4.1	0.5	71.6	27.9	silt argilloso	silt argilloso	1.0	99.0	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica	
NS_5	7.98	1.65	0.09	0.96	49	4.3	0.4	73.3	26.3	silt argilloso	silt argilloso	0.9	99.1	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica	
NS_6	7.99	1.89	0.01	1.00	314	4.2	3.4	67.8	28.8	silt argilloso	silt argilloso	4.1	95.9	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica	
NS_7_F	8.04	1.64	0.09	0.95	49	4.1	0.5	72.4	27.1	silt argilloso	silt argilloso	0.9	99.1	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica	
NS_7_S	7.85	1.77	0.05	1.04	311	4.7	3.0	72.4	24.6	silt argilloso	silt argilloso	3.7	96.3	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica	
NS_8	6.52	1.86	0.05	1.07	255	11.1	7.8	82.5	9.7	silt	silt	11.1	88.9	pelite sabbiosa	mal classata, simmetrica, mesocurtica	
NS_9	7.85	1.75	0.09	0.99	324	4.7	2.4	72.8	24.8	silt argilloso	silt argilloso	2.9	97.1	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica	
NS_10	7.75	1.81	0.12	0.94	196	5.2	1.9	73.7	24.4	silt argilloso	silt argilloso	2.5	97.5	pelite	mal classata, asimmetrica positiva, mesocurtica	
NS_11_F	7.63	1.92	0.12	0.94	299	5.8	2.8	73.2	24.0	silt argilloso	silt argilloso	3.8	96.2	pelite	mal classata, asimmetrica positiva, mesocurtica	
NS_11_S	7.40	1.86	0.12	1.00	382	6.7	3.2	77.0	19.8	silt	silt	4.3	95.7	pelite	mal classata, asimmetrica positiva, mesocurtica	
NS_12	7.31	2.18	0.02	1.05	455	6.8	7.0	71.6	21.4	silt argilloso	silt argilloso	8.7	91.3	pelite sabbiosa	molto mal classata, simmetrica, mesocurtica	
NS_13	6.85	2.08	0.04	1.04	380	9.0	8.1	76.4	15.4	silt	silt	10.9	89.1	pelite sabbiosa	molto mal classata, simmetrica, mesocurtica	
AREA_07	7.84	1.63	0.09	1.00	56	4.7	0.6	76.2	23.2	silt	silt	1.2	98.8	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica	
AREA_23	6.64	2.15	0.05	1.00	359	10.3	10.4	75.3	14.3	silt	silt	13.9	86.1	pelite sabbiosa	molto mal classata, simmetrica, mesocurtica	
AREA_42	6.24	2.23	0.04	1.00	399	13.4	15.7	72.7	11.6	silt sabbioso	silt sabbioso	19.9	80.1	pelite sabbiosa	molto mal classata, simmetrica, mesocurtica	

Legenda parametri statistici
Mz: dimensione media del sedimento in unità phi
So: classazione (sorting) del sedimento in unità phi
Sk: asimmetria (skewness) del sedimento
Kg: appuntimento (kurtosis) del sedimento
C: granulo più grossolano del sedimento (in µm)
Md: mediana o dimensione (in µm) corrispondente al 50° percentile della distribuzione granulometrica

3.2 Limiti di Atterberg: limiti liquido e plastico ed indice di plasticità

I valori del limite liquido W_L sono compresi fra un minimo di 25 (AREA-23) ed un massimo di 48 (NS-8), anche se la maggioranza dei campioni (Tab. 3.2-1), corrispondenti alle “peliti”, presenta valori più elevati (fra 41 e 48), mentre le “peliti sabbiose” sono caratterizzate da valori inferiori (da 37 a 25).

Per quanto riguarda il limite plastico W_P , l’intervallo è più ristretto, da 18 a 24. Anche qui i valori più bassi sono propri dei sedimenti più grossolani (AREA-23 ed AREA-42).

L’indice di plasticità IP, pertanto, è generalmente più elevato per i campioni più fini e compreso fra un massimo di 26 (NS-8) ed un minimo di 7 (AREA-23).

Tabella 3.2-1 – Limiti di Atterberg determinati per i sedimenti e loro classificazione

sigla	Parametri geotecnici			
	Limite Plastico	Limite Liquido	Indice Plasticità	Classificazione di Casagrande
	W_P	W_L	IP	
NS_1	22	45	23	Argille di media plasticità
NS_2	21	44	23	Argille di media plasticità
NS_3_F	24	45	21	Argille di media plasticità
NS_3_S	22	44	22	Argille di media plasticità
NS_4	21	44	23	Argille di media plasticità
NS_5	22	46	24	Argille di media plasticità
NS_6	23	48	25	Argille di media plasticità
NS_7_F	22	46	24	Argille di media plasticità
NS_7_S	22	46	24	Argille di media plasticità
NS_8	21	47	26	Argille di media plasticità
NS_9	21	46	25	Argille di media plasticità
NS_10	20	41	21	Argille di media plasticità
NS_11_F	20	37	17	Argille di media plasticità
NS_11_S	21	36	15	Argille di media plasticità
NS_12	19	36	17	Argille di media plasticità
NS_13	18	35	17	Argille di media plasticità
AREA_07	23	42	19	Argille di media plasticità
AREA_23	18	25	7	Terreni incoerenti/Argille di bassa plasticità
AREA_42	18	26	8	Argille di bassa plasticità

Riportando i valori del limite liquido e dell’indice di plasticità nel grafico cartesiano conosciuto come «Carta di Casagrande» (Fig. 3.2-1), i campioni sono stati classificati come “argille di media plasticità”, ad eccezione di due campioni, l’AREA-23 che si plotta a cavallo del limite che distingue i due campi, i “terreni incoerenti” e le “argille di bassa plasticità”, e il campione AREA-42 classificato come “argille di bassa plasticità”.

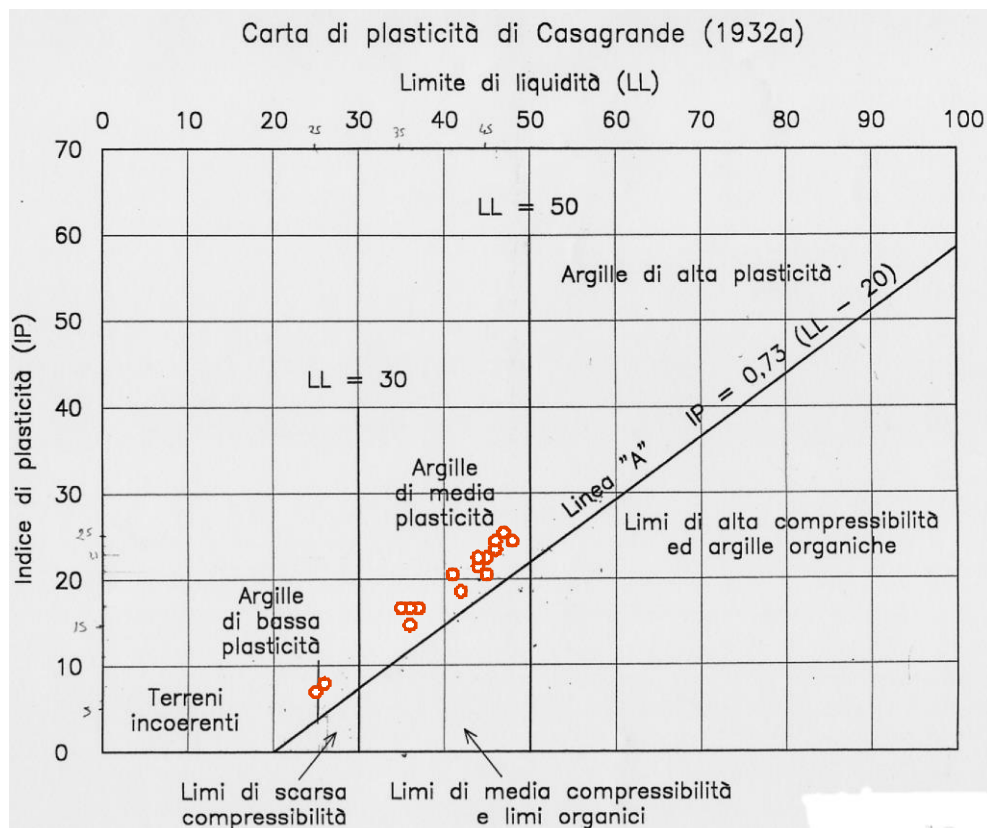


Figura 3.2-1 – Classificazioni dei campioni di sedimento in base alla Carta di Casagrande

3.3 Concentrazioni totali di mercurio nei campioni di sedimento

I campioni di sedimento provenienti dal canale di accesso al porto di Monfalcone sono stati sottoposti ad uno *screening* preliminare in merito al contenuto in Hg totale, in modo da orientare la scelta dei campioni da sottoporre alle successive analisi di speciazione. L'analisi è stata eseguita per mezzo del DMA-80 descritto in 2.3.1 e i risultati sono riportati in Tab. 3.3-1.

I dati ottenuti variano da un minimo di 0.10 mg/kg di Hg (NS-11 fondo) ad un massimo di 13.50 mg/kg (NS-5), con un valore medio pari a 4.42 mg/kg. Questi risultati sono in buon accordo con i risultati delle analisi eseguite sugli stessi campioni da ARPA-FVG (Fig. 3.3-1), nel periodo 19/10/2011 – 12/01/2012, ed i cui rapporti di prova (da NRC 4966/11 a 4984/11) sono stati trasmessi all'Azienda Speciale per il Porto di Monfalcone in allegato alla comunicazione del 19/01/2012 (n. prot. 176/2012, ARPA FVG – Dipartimento Provinciale di Gorizia).

Tabella 3.3-1 – Risultati analitici ottenuti con il DMA-80 a confronto con i dati ARPA

	ANALISI Hg TOTALE DMA-80		ARPA-FVG
	media [mg/kg]	ds	[mg/kg]
NS-01	8.47	0.12	6.45
NS-02	7.32	0.31	10.08
NS-03 fondo	3.23	0.09	2.04
NS-03 sup.	9.01	0.27	7.88
NS-04	11.11	0.19	8.50
NS-05	13.50	0.27	8.91
NS-06	8.34	0.27	11.14
NS-07 fondo	0.27	0.00	0.65
NS-07 sup.	8.65	0.05	7.75
NS-08	6.36	0.05	5.97
NS-09	1.12	0.05	2.35
NS-10	0.94	0.12	0.58
NS-11 fondo	0.10	0.01	0.08
NS-11 sup.	1.00	0.19	0.91
NS-12	0.30	0.00	0.79
NS-13	0.58	0.02	0.90
AREA-07	2.81	0.25	2.52
AREA-23	0.36	0.04	0.68
AREA-42	0.54	0.04	0.74

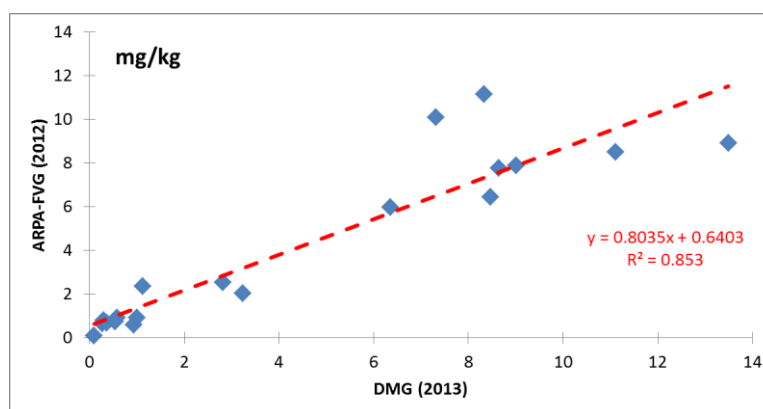


Figura 3.3-1 – Scatterplot dei risultati ottenuti dal DMA-80 a confronto con i dati ARPA e relativa retta di regressione

Sulla base dei risultati ottenuti, sono stati scelti 6 campioni da sottoporre alla procedura di mineralizzazione descritta in 2.3.2 ed alla successiva analisi con la tecnica dei vapori freddi (Perkin-Elmer FIAS-100) descritta in 2.3.3: NS-3 superficie, NS-4, NS-5, NS-6, NS-7 superficie, NS-8. Si è ritenuto di scegliere un numero di campioni sufficientemente rappresentativo dell'insieme considerando, allo stesso tempo, quei campioni di sedimento con il contenuto di Hg totale più elevato, superiore al limite riportato sulla colonna B della Tabella 1, dell'Allegato 5 della Parte Quarta, Titolo V del D.Lgs. n. 152/06. I risultati dell'analisi per il contenuto in Hg totale sono riportati in Tab. 3.3-2 e messi a confronto con i valori ottenuti dal DMA-80.

Tabella 3.3-2 – Risultati analitici ottenuti con il FIAS-100 a confronto con il DMA-80

	analisi Hg FIAS		analisi Hg DMA	
	media [mg/kg]	ds	media [mg/kg]	ds
NS-3 sup.	8.11	0.56	9.01	0.27
NS-4	9.61	0.16	11.11	0.19
NS-5	12.04	0.32	13.50	0.27
NS-6	7.56	0.16	8.34	0.27
NS-7 sup.	7.96	0.22	8.65	0.05
NS-8	6.53	0.18	6.36	0.05

I valori di concentrazione del Hg totale ottenuti dalle due diverse tecniche analitiche sono risultati in buon accordo, come illustrato dal grafico di Fig. 3.3-2.

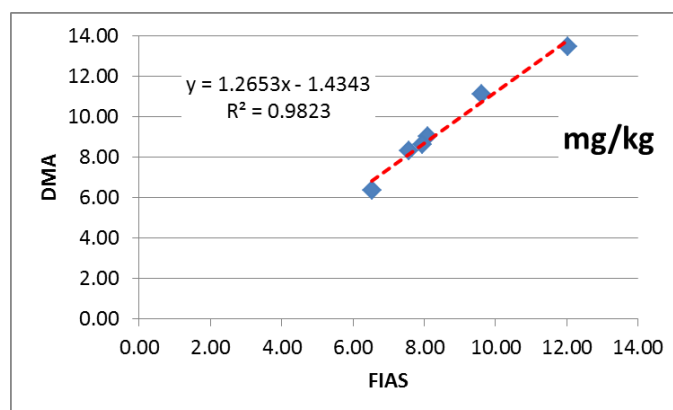


Figura 3.3-2 – Scatterplot dei risultati ottenuti dal FIAS-100 a confronto con il DMA-80 e relativa retta di regressione

3.4 Speciazione del mercurio nei sedimenti

I risultati relativi all'estrazione sequenziale selettiva eseguita sui campioni di sedimento selezionati fra quelli prelevati nel canale di accesso al porto di Monfalcone (cfr. 3.3), sono riportati in Tab. 3.4-1. Si evidenzia come le frazioni F1 e F2, le più solubili, rappresentino una percentuale molto ridotta del Hg estratto. Per tutti i campioni considerati, infatti, la somma di tali frazioni è risultata sempre inferiore allo 0.5%, con un valore medio pari allo 0.21%.

Tabella 3.4-1 – Valori percentuali del Hg associato alle singole frazioni ottenute dall'estrazione sequenziale selettiva applicata a 6 campioni di sedimento del canale di accesso al Porto di Monfalcone

sigla	F1 + F2 %	F3 %	F4 %	F5 %	F4 + F5 %
NS-3	0.21	1.30	32.6	65.9	98.5
NS-4	0.15	1.16	41.9	56.7	98.7
NS-5	0.12	0.73	45.1	54.1	99.1
NS-6	0.19	0.96	43.9	54.9	98.9
NS-7	0.23	1.47	55.6	42.7	98.3
NS-8	0.36	0.71	59.7	39.9	98.9

La frazione F3, indicativa del Hg legato alla sostanza organica ed in particolare agli acidi umici, varia da 0.71% a 1.47%, con un valore medio di 1.06%. La maggior parte (il 99% circa) del Hg estratto è risultato essere incluso nelle ultime due frazioni, distribuito in percentuale variabile tra F4 e F5 a seconda del campione. Ad eccezione dei campioni NS-7 (superficie) e NS-8, prevale (> 50%) la frazione F5, caratterizzata dal solfuro di Hg (HgS).

Per confronto, si riportano in Tab. 3.4-2 i risultati relativi all'analisi speciativa eseguita, applicando la stessa metodica, su due livelli sedimentari di una carota prelevata in Laguna di Grado (località Barbana; BAR) e nella Pialassa Baiona (Ravenna; RA). Nel primo caso si tratta di sedimenti simili per origine e livello di contaminazione da Hg a quelli dell'area di Monfalcone; nel secondo caso, la contaminazione da Hg è dovuta alla presenza di un impianto industriale di produzione dell'acetaldeide, posto nell'area lagunare della Pialassa Baiona a Ravenna. I dati sono stati pubblicati in Covelli et al. (2011), a cui si rimanda per maggiori dettagli.



Tabella 3.4-2 – Valori percentuali del Hg associato alle singole frazioni ottenute dall'estrazione sequenziale selettiva applicata ai campioni prelevati in Laguna di Grado (BAR) ed a Ravenna (RA)

sigla	F1 + F2 %	F3 %	F4 %	F5 %	F4 + F5 %
BAR 0-1	0.2	2.7	43.6	53.5	97.1
BAR 1-2	0.2	4.3	53.3	42.2	95.5
RA 0-1	0.2	6.3	87.8	5.7	93.5
RA 1-2	0.4	4.8	87.0	7.8	94.8

4. DISCUSSIONE DEI RISULTATI

4.1 - Il mercurio nel Golfo di Trieste: la fonte di contaminazione

Sebbene la sorgente primaria di mercurio (Hg) nella regione di Idria (Slovenia) sia legata a depositi di sottosuolo, la maggior parte del mercurio che si ritrova nel terreno e nei sedimenti subsuperficiali lungo le sponde del torrente Idrijca e del fiume Isonzo è rappresentata dal metallo rimobilizzato dall'attività mineraria, includendo anche i prodotti del processo di arrostitimento della roccia mineralizzata. Tuttavia, le forme di mercurio volatile sono indubbiamente un'importante via di diffusione, trasporto e deposizione nell'ambiente attraverso le precipitazioni meteoriche (Bloom & Watras 1989) e si suppone che la regione di Idria non sia sfuggita a questo fenomeno.

Fino al 1977, quando l'attività mineraria era a pieno regime, circa 20 kg di Hg sotto forma di vapori o particelle (Kosta et al., 1978), venivano emessi giornalmente dal camino dell'impianto di arrostitimento. Durante i periodi di attività estrattiva, il Hg nell'aria superava i 2500 ng m^{-3} , ma anche successivamente alla chiusura della miniera (1996), le concentrazioni del metallo misurate in prossimità degli impianti di arrostitimento e presso i condotti d'aria della miniera, risultavano ancora elevate, al di sopra dei 300 ng m^{-3} . L'aria contaminata era dispersa da alcuni punti sorgente, individuati negli impianti di lavorazione e nei condotti di areazione della miniera, per un'estensione che era in relazione alle condizioni atmosferiche, soprattutto la direzione e l'intensità del vento, mentre la temperatura influenzava la produzione dei vapori di Hg e il loro rilascio nell'atmosfera (Gosar et al., 1997a). Gli stessi autori hanno individuato anche negli scarti di lavorazione abbandonati o utilizzati come materiale di costruzione altre possibili fonti di rilascio in condizione naturali di Hg volatile, senza escludere gli affioramenti di scisti carboniferi contenenti Hg nativo presenti nella zona.

La distribuzione geografica del Hg nei suoli dell'area di Idria dipende moltissimo dalla morfologia. Tenori del metallo prossimi a 10 mg kg^{-1} sono stati riscontrati nelle valli ed alla base dei versanti, mentre valori più contenuti si sono rinvenuti sulle alture circostanti e nelle zone più distanti dal sito della miniera (Gosar et al., 1997a).

Alcune determinazioni sul contenuto di Hg eseguite sui sedimenti di alveo del torrente Idrijca (Gosar et al., 1997b), hanno evidenziato tenori che oscillano tra 300 mg kg^{-1} ed oltre 1000 mg kg^{-1} nei pressi del centro abitato. Dall'abitato di Idria, verso valle, le concentrazioni diminuiscono notevolmente, da circa 300 a 5 mg kg^{-1} a 20 km di distanza dalla confluenza dell'Idrijca con l'Isonzo. Il background naturale, individuato nei sedimenti a monte dell'abitato di Idria, raggiunge i 2 mg kg^{-1} .

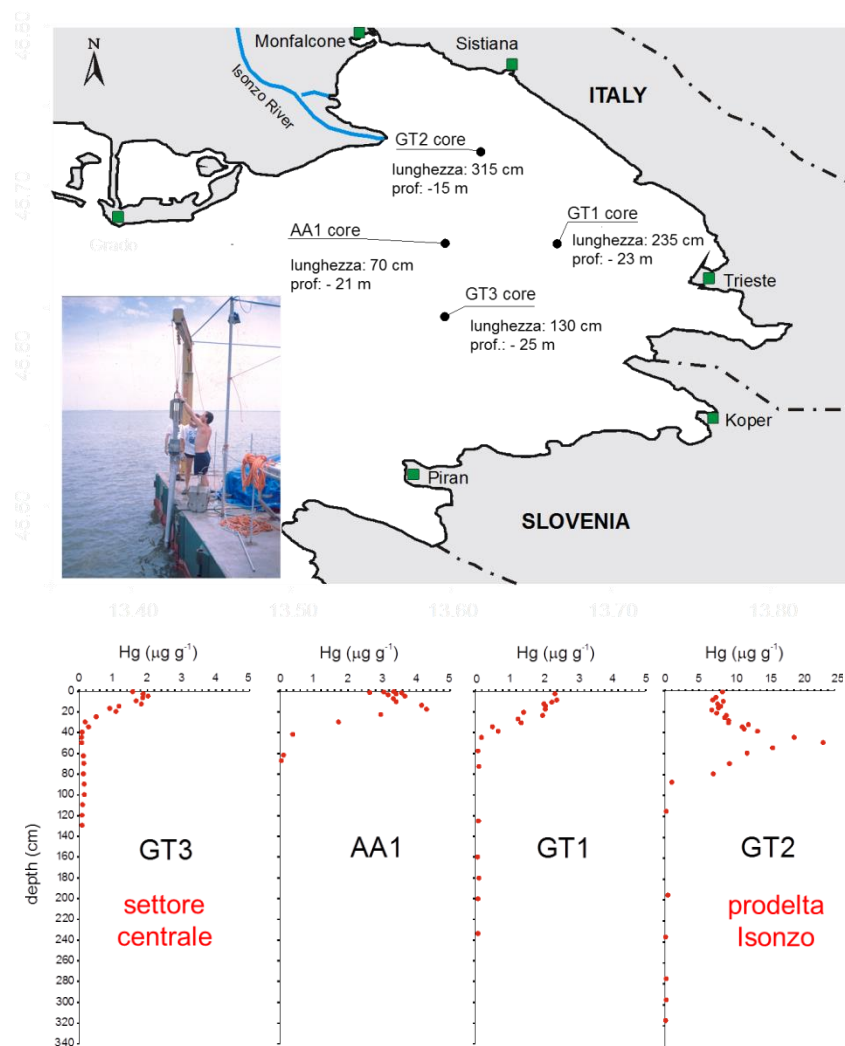


Figura 4.1-1 – Profili delle concentrazioni di mercurio (Hg) in alcune carote di sedimento raccolte nel Golfo di Trieste (da Covelli et al., 2001 e 2006). E' evidente l'incremento esponenziale del metallo nella porzione sommitale delle carote per effetto dei contributi provenienti dalla miniera di Idria (Slovenia) attraverso gli apporti isontini.

La variabilità delle concentrazioni rinvenute sembra non dipendere solo dalla distanza dai "punti sorgente" ma pure dalle condizioni idrologiche. Gran parte del materiale alluvionale, a cui si aggiunge la porzione più superficiale del suolo contaminata da Hg interessata dalla precipitazioni, è dilavato dalla corrente e preso in carico per essere disperso a valle. I risultati di ricerche portate a termine dall'inizio del nuovo millennio nel Golfo di Trieste (Biester et al., 2000; Covelli et al., 2001; 2006a e 2006b) hanno evidenziato che, nei sedimenti marini in prossimità della foce dell'Isonzo, il Hg si è accumulato fino a circa un metro di profondità con spessori che via via si riducono fino a 20-40 cm procedendo verso il largo, nell'area centrale del Golfo (Fig. 4.1-1).

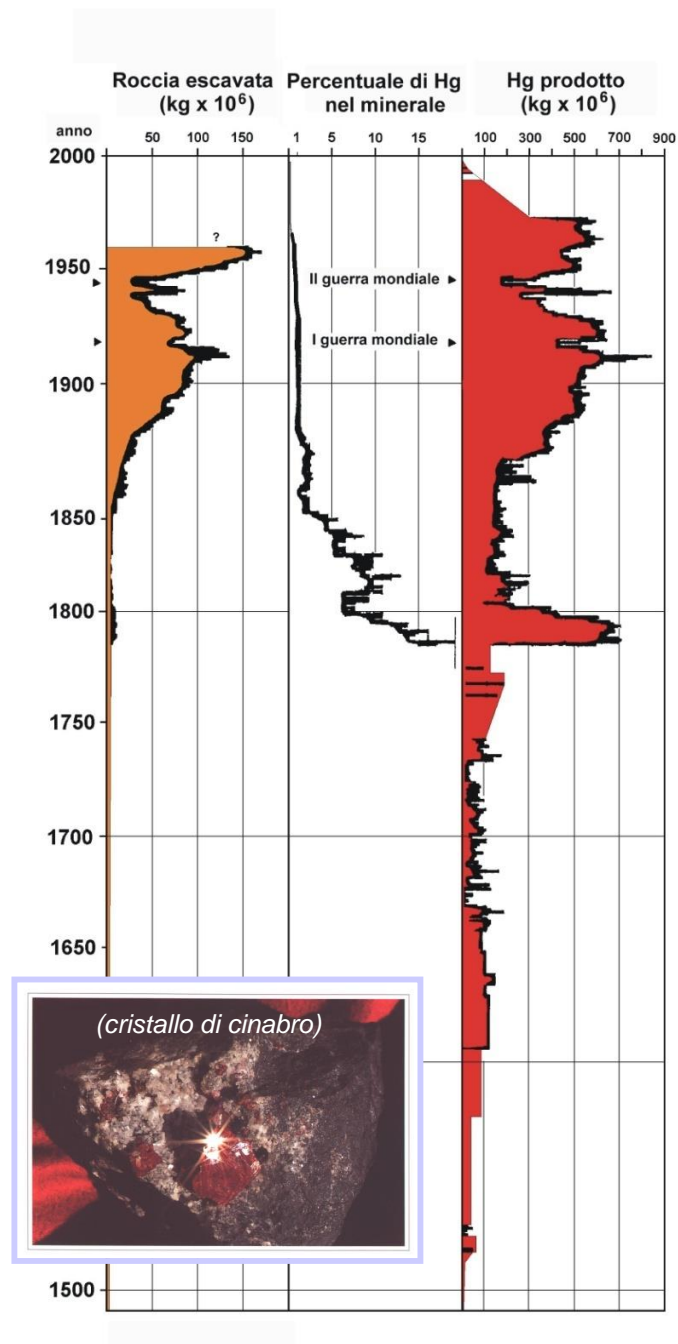


Figura 4.1-2 – Attività produttiva alla miniera di Idria (Slovenia) a partire dal 1496, anno di inizio di sfruttamento del giacimento per la maggior parte costituito da cinabro (HgS) ma anche mercurio metallico (da Mlakar, 1974 in Covelli et al., 2001 e 2006b). In evidenza la quantità di roccia escavata e la produzione relativa del mercurio. Si noti la somiglianza con i profili del Hg nelle carote di sedimento della figura precedente.

L'andamento delle concentrazioni con la profondità si correla molto bene con i dati relativi all'attività estrattiva della miniera di Idria (Fig. 4.1-2).

Le analisi speciative sul Hg eseguite da Biester et al. (2000) applicando la tecnica pirolitica, hanno evidenziato che il metallo associato alle particelle di sedimento è prevalentemente in forma detritica (cinabro o solfuro di Hg, HgS) in prossimità della foce fluviale isontina e nei lidi costieri ad essa adiacenti, forma che lo rende meno accessibile da parte della componente batterica (solfato-riduttori) per la sua trasformazione nel suo composto organico più tossico, il metilmercurio, e perciò meno incline ad essere accumulato nella catena trofica.

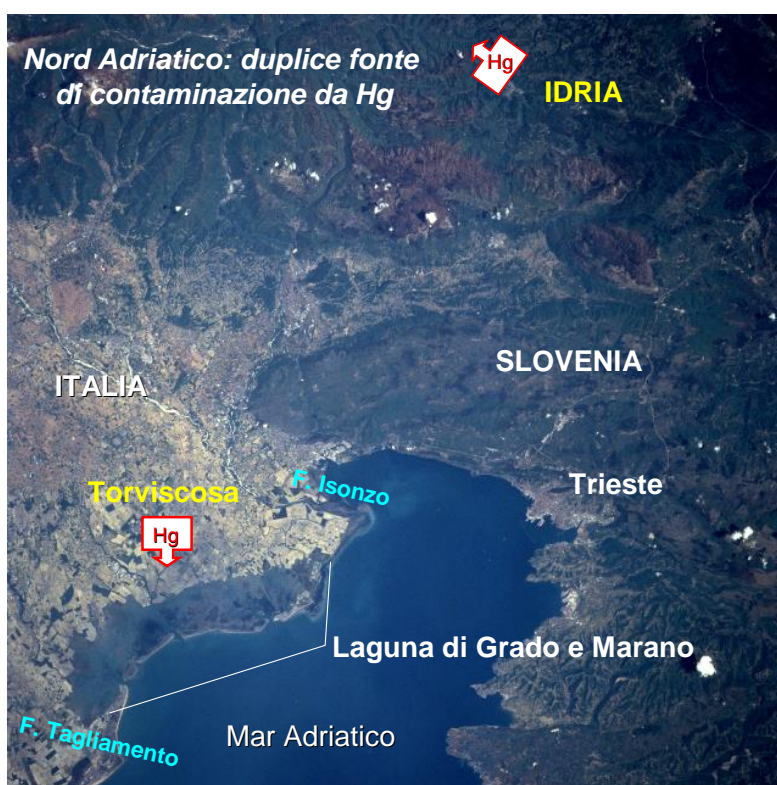


Figura 4.1-3 – Immagine satellitare del Golfo di Trieste e della Laguna di Grado & Marano. Sono messe in evidenza le due fonti di mercurio nell'area: la miniera di Idria (ca. 500 anni) e il polo industriale di Torviscosa (anni '30-'80).

La sorgente terrigena del Hg e la sua dispersione, oltre che nel Golfo di Trieste per la costruzione del suo delta sommerso, anche verso ovest prevalentemente lungo riva, fino a lambire i lidi della laguna di Marano e Grado, e poi verso il mare aperto è evidenziata chiaramente dall'elaborazione (Fig. 4.1-4) eseguita utilizzando un database storico delle concentrazioni del metallo nei sedimenti del Golfo (Covelli et al., 2001). Le aree di accumulo preferenziale del Hg sono relegate al settore italiano del Golfo mentre il settore sloveno, i cui tenori sono comunque sempre al di sopra del *background* naturale individuato per il Mediterraneo ($0.1 \mu\text{g g}^{-1}$, Bacci 1989), risente solo in minima parte della deposizione di materiale arricchito nel metallo.



La figura mette chiaramente in risalto l'influenza degli apporti isontini sulla distribuzione del Hg nell'area del Golfo prossima alla foce fluviale che teoricamente dovrebbe seguire un andamento radiale in quanto il fiume rappresenta una fonte di immissione puntuale di materiale. In realtà, i tenori del metallo più elevati sono presenti alla foce (circa $24 \mu\text{g g}^{-1}$) e in prossimità dei lidi costieri lungo la direttrice foce Isonzo-Grado. È volutamente riportata l'isolinea di $14 \mu\text{g g}^{-1}$ come valore massimo per una miglior rappresentazione grafica dei dati, considerato il brusco decremento delle concentrazioni di Hg allontanandosi dalla foce fluviale. Appare evidente, quindi, che il trasporto del metallo avvenga preferenzialmente lungo costa in direzione Nordest-Sudovest. Un tale andamento potrebbe essere dovuto alle correnti lungo riva nel tratto di litorale interessato, in parte al sistema di circolazione anticiclonico del Golfo o ancor più alle condizioni meteo-marine in relazione al regime idrologico del fiume Isonzo: il vento di Bora (Est-Nordest) associato ad eventi di piena determinano una deformazione in tale direzione della *plume* fluviale che, altrimenti, presenterebbe un fronte di diffusione circolare e simmetrico. Accanto a questa direttrice di trasporto se ne può individuare una seconda o, più precisamente, è riconoscibile un settore circolare compreso tra nord ed est, in cui è inclusa la Baia di Panzano ed il canale di accesso al Porto di Monfalcone, dove le concentrazioni di Hg nei sedimenti appaiono mediamente elevate e molto uniformi.

La distribuzione del Hg in mare (e nella Laguna di Marano e Grado) dipende, quindi, dalle correnti marine e dall'interscambio delle masse d'acqua tra mare e laguna per le correnti di marea, oltre che dal trasporto e dispersione delle particelle di sedimento.

Volendo fare un raffronto con quanto riportato in letteratura, le concentrazioni di mercurio (Hg) nei sedimenti marini del Mediterraneo sono, in media, pari a $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ (Bacci, 1989), due volte il *background* naturale a scala mondiale stimato in $0.05 \mu\text{g g}^{-1}$ (Nelson et al., 1975). Ciò viene imputato al fatto che nell'area mediterranea sono presenti due tipi di sorgenti distinte. Da una parte l'esistenza di alcuni tra i più rilevanti giacimenti minerari di Hg conosciuti, con tenori ben superiori ai 20 ng g^{-1} , valore medio delle rocce cristalline (Steinnes, 1990). Dall'altra, la presenza delle numerose potenziali fonti di contaminazione industriale che gravitano in quello che è, a tutti gli effetti, un bacino semichiuso il cui ricambio d'acqua e materiale in sospensione con l'ambiente oceanico è forzatamente limitato.

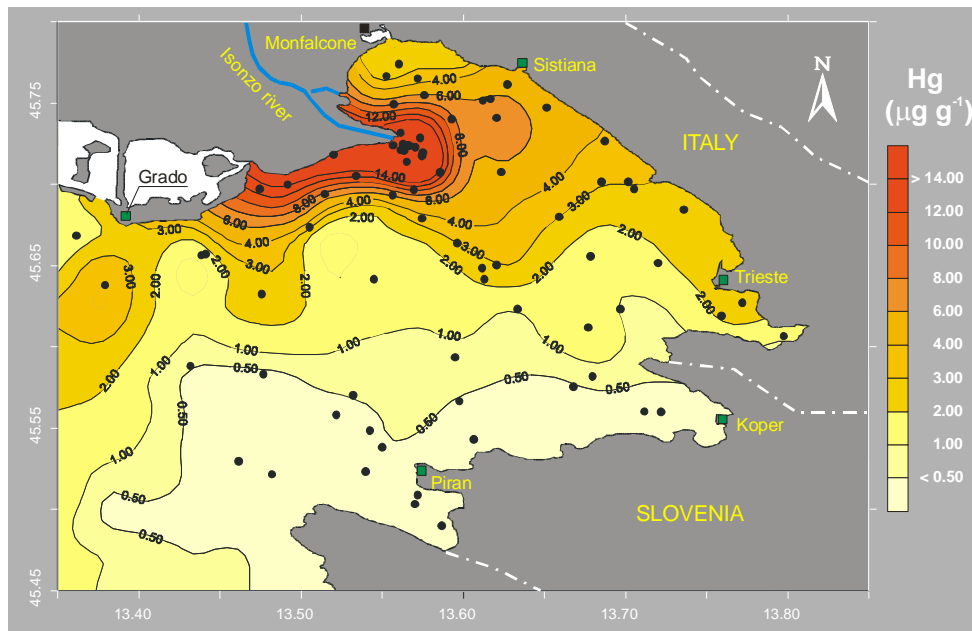


Figura 4.1-4 – Distribuzione areale delle concentrazioni di mercurio (Hg) nei sedimenti del Golfo di Trieste (da Covelli, 2000 e Covelli et al., 2001). I valori massimi reali di concentrazione del metallo in corrispondenza della foce sono pari a circa $24 \mu\text{g g}^{-1}$.

Nel grafico di Figura 4.1-5 sono riportati i tenori di Hg totale nei sedimenti del Mare Adriatico, con il Golfo di Trieste e la Laguna di Marano e Grado in evidenza, a confronto con i valori riscontrati nei sedimenti raccolti lungo l’asse del canale di accesso al Porto di Monfalcone. Sulla base dei dati esistenti in letteratura sull’intero bacino adriatico (Kosta et al., 1978, Donazzolo et al., 1981; Ferrara & Maserti, 1992) risulta evidente l’esistenza di un “gradiente positivo” dal settore meridionale a quello settentrionale con valori fino a tre ordini di grandezza superiori al background per l’area mediterranea. Tali tenori, spesso superano abbondantemente il limite di $0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ indicato dal D.M. 260/2010, in riferimento allo Standard di Qualità dei Sedimenti (SQA-MA) marini. In prossimità della foce isontina, ricerche condotte da diversi autori, in tempi diversi, hanno sempre evidenziato i tenori massimi, rispettivamente di $23.6 \mu\text{g g}^{-1}$ (Bussani & Princi, 1979), $25 \mu\text{g g}^{-1}$ (Donazzolo et al., 1983) e $35 \mu\text{g g}^{-1}$ (Kosta et al., 1978). In questo senso, l’intero Golfo di Trieste può essere considerato una “provincia” geochimica a sé nel contesto del Mar Adriatico per quanto concerne la presenza “storica” del mercurio nei sedimenti marini costieri.

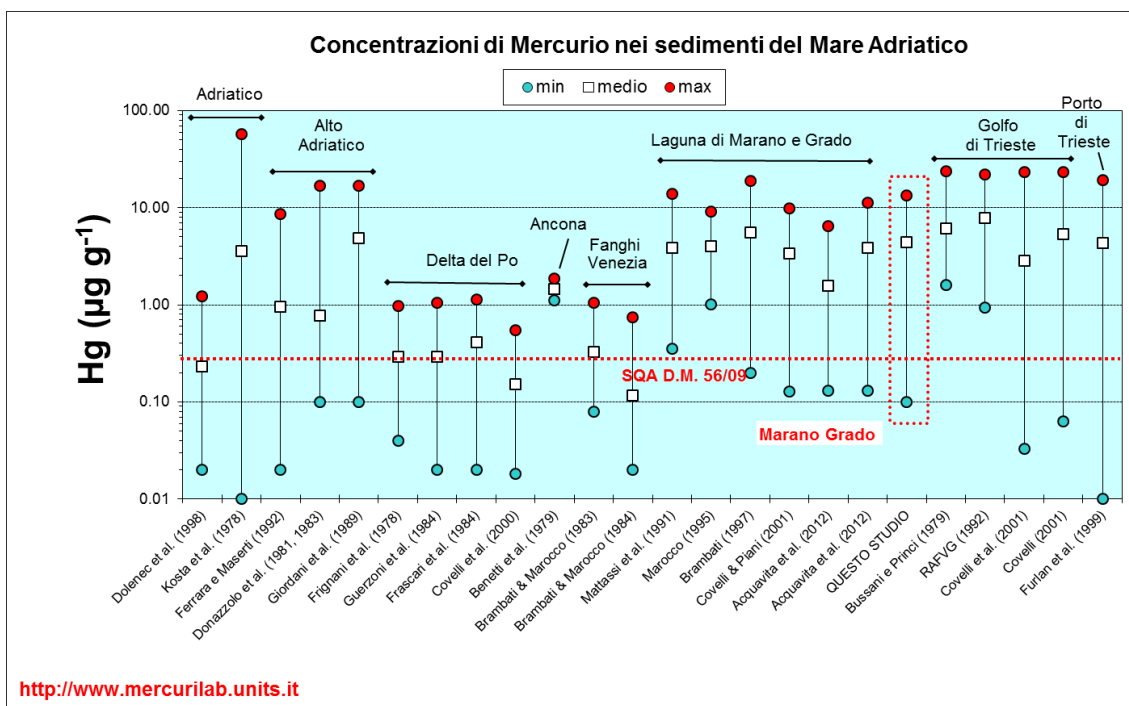


Figura 4.1-5 – Distribuzione areale delle concentrazioni di mercurio (Hg) nei sedimenti del Mare Adriatico sulla base di studi progressi. Per confronto, nel riquadro in rosso, sono riportati i tenori del metallo nei sedimenti raccolti lungo l'asse del canale di accesso al Porto di Monfalcone analizzati in questo studio dall'Università di Trieste (DMG). E' riportato anche lo Standard di Qualità Ambientale riportato nel D.M. 260/10 (0.3 $\mu\text{g/g}$).

4.2 Il mercurio nei sedimenti del porto di Monfalcone

Come già evidenziato dal documento ARPA-FVG del 19/01/2012 (n. prot. 176/2012), i valori più elevati di Hg (6.36-13.50 mg/kg) si riscontrano al largo, nei campioni da NS-1 a NS-8 posti in mezzo al Golfo di Panzano (Fig. 4.2-1). Muovendosi verso costa, in direzione dei bacini portuali, tali valori tendono a diminuire sensibilmente (0.30-2.81 mg/kg) a partire dal campione NS-09.

I valori più elevati, ottenuti per i campioni del largo, sono in accordo con quanto evidenziato e descritto per l'area in merito alla contaminazione da Hg riconducibile all'attività storica della miniera di Idria, considerando il dataset storico disponibile per il Golfo di Trieste (cfr Fig. 4.1-4 da Covelli et al., 2001).



Figura 4.2.1 – Posizione geografica dei punti di campionamento e corrispondente contenuto in Hg (mg/kg)

4.3 Relazione tra le frazioni granulometriche del sedimento e il mercurio

La presenza di elevate concentrazioni di metalli in tracce nei sedimenti è associata generalmente alla componente fine, siltoso-argillosa. Questa peculiarità è da attribuirsi principalmente a fattori chimico-fisici che favoriscono la capacità di ritenzione dei metalli da parte delle particelle più fini: superficie specifica, capacità di scambio ionico, cariche elettriche superficiali, presenza di ossidi ed idrossidi di Ferro e Manganese, contenuto in sostanza organica e concentrazione di minerali argillosi.

La definizione di “frazione fine” non è però univoca nella letteratura scientifica. La scelta ricade solitamente sulla frazione pelitica, comprensiva di silt ed argilla, che a seconda della classificazione adottata può essere intesa come particelle di dimensioni $<53 \mu\text{m}$ (es. Loring, 1990; Brambati 1997) o $<62.5 \mu\text{m}$ (es. Donazzolo et al., 1981; Donazzolo et al., 1983). Tuttavia, al fine di distinguere nei sedimenti la componente dei metalli di derivazione antropogenica da quella litogenica, un approccio efficace è relazionare la loro concentrazione con l’abbondanza relativa di frazioni più “ristrette” dal punto di vista dimensionale, quali $<20 \mu\text{m}$ (es. Ackermann et. al., 1980), $<16 \mu\text{m}$ (es. Zwolsman et al. 1996) o $<2 \mu\text{m}$ (es. Covelli & Fontolan, 1997). Se la

granulometria è l'unico parametro che controlla la distribuzione degli elementi in tracce nei sedimenti, in particolare metalli di origine antropica, allora le più elevate concentrazioni coincidono con le aree in cui è abbondante la componente più fine, specialmente la frazione argillosa per la nota capacità assorbente e per l'elevata superficie specifica che la caratterizza, e quindi i tenori più bassi sono associati a sedimenti prevalentemente sabbiosi.

Il Hg non sfugge a questo comportamento generale solo parzialmente, in quanto molto dipende dalla forma chimica in cui esso si trova nell'ambiente acquatico. Se da una parte vi sono casi studio in cui vi è una buona correlazione del Hg con la componente fine $< 63 \mu\text{m}$ (Rae & Aston, 1981) o $< 20 \mu\text{m}$ (Barghigiani et al., 1996), dall'altra è emersa la buona affinità tra il metallo ed il Carbonio organico (C_{org}) quale indice della sostanza organica associata alla particelle (Lindberg & Harriss, 1974; Crecelius et al., 1975; Rae & Aston, 1981; Smith & Loring, 1981; Baldi & Bargagli, 1982). Il fatto che il C_{org} si accumuli e si preservi in zone costiere a sedimentazione fine non implica necessariamente che il Hg presente sia complessato dalla sostanza organica nel sedimento. Tuttavia, in particolare nelle situazioni di contaminazione indotta da impianti industriali per la produzione di soda-cloro, è stato notato che il Hg associato alla sostanza organica facilmente ossidabile (estrazione con H_2O_2) può raggiungere tenori elevati, variabili tra il 70 ed il 90 % del totale presente (Creceilius et al., 1975; Smith & Loring, 1981).

Considerata la particolare distribuzione delle concentrazioni di Hg nei sedimenti del Golfo di Trieste (Fig. 4.1-4), Covelli et al. (2001) hanno ritenuto fosse interessante indagare in modo approfondito l'associazione tra le frazioni granulometriche ed il Hg, laddove elementi maggiori quali Ferro ed Alluminio, insieme ad altri metalli in tracce, avevano evidenziato una buona correlazione con la componente argillosa $< 2 \mu\text{m}$ (Covelli & Fontolan, 1997). Le concentrazioni maggiori si associavano ai sedimenti più fini, generalmente riscontrati nei settori più distali rispetto alla foce del fiume Isonzo (cfr. Fig. 3.1-1).

Relativamente al Hg, le indicazioni più utili si sono rivelate quelle ottenute dal confronto tra il metallo e la percentuale della frazione 2-16 μm (Fig. 4.3-1), rappresentativa del silt fine e medio, o in alternativa, della frazione $< 16 \mu\text{m}$. Senza evidenziare i campioni per ubicazione o provenienza, entrambe le relazioni sembrano apparentemente prive di significato, evidenziando una distribuzione dei punti casuale o, per lo meno, non è riscontrabile l'esistenza di un'unica funzione lineare tra le due variabili, supposto che vi sia una sola sorgente di immissione del metallo, quella fluviale isontina. Da un esame più attento, gli Autori hanno però potuto discriminare singoli gruppi di campioni ed individuare due andamenti lineari principali: il primo relativo ai campioni di sedimento del Golfo ed il secondo relativo ai campioni di sedimento i cui

punti di prelievo sono ubicati in prossimità della foce del fiume Isonzo e lungo i litorali limitrofi.

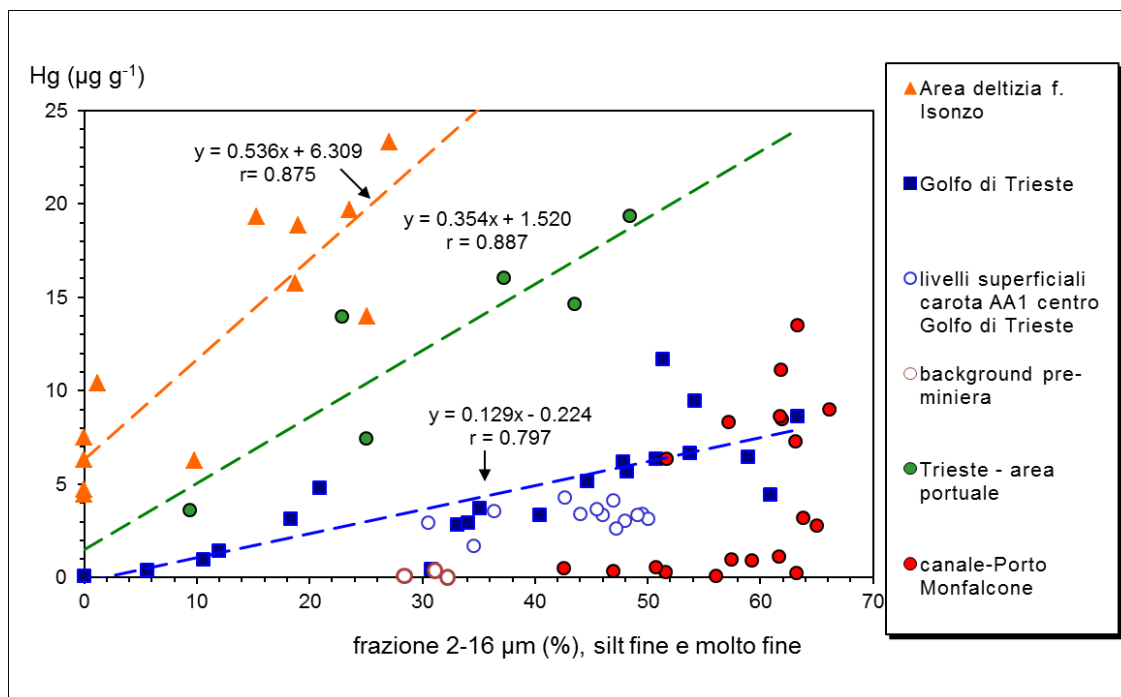


Figura 4.3-1 – Relazione tra mercurio (Hg) presente e frazione del silt fine e molto fine (2-16 µm) nei sedimenti del Golfo di Trieste (modificato da Covelli et al., 2001) che mette in evidenza l'esistenza di due "famiglie" relativamente alla provenienza del Hg, indicate come "Golfo di Trieste" (Isonzo) e "Trieste area portuale" (apporti urbani ed industriali). Inserendo nel grafico i campioni di sedimento provenienti dal canale di accesso del Porto di Monfalcone, questi rientrano nella famiglia "Golfo di Trieste" associata agli apporti del F. Isonzo per i sedimenti più fini, pelitici, di origine isontina.

La prima indicazione suggerita da tale rappresentazione grafica è che i sedimenti costieri e più prossimi alla foce risultano anomali per il più elevato tenore di Hg rispetto ai campioni del Golfo, a parità di percentuale relativa alla frazione granulometrica. Questo comportamento è da relazionarsi alla presenza di Hg detritico, intendendo con questo termine particelle di sedimento in cui è presente cinabro e che si depositano nelle aree a prevalente componente sabbiosa. Un meccanismo fondamentale nella selezione dei granuli è quello legato alla densità che tende a separare le frazioni caratterizzate da minerali pesanti e da quelle costituite da minerali leggeri. Questo processo tenderebbe ad intrappolare il Hg in forma di cinabro nelle aree prossime alla costa accrescendone il contenuto e, viceversa, tenderebbe a diluirne la concentrazione nei sedimenti di mare aperto (Hans Nelson et al., 1975). In prossimità della foce dell'Isonzo, come osservato localmente lungo la costa tirrenica influenzata dagli apporti terrigeni provenienti da corsi d'acqua drenanti aree cinabrifere (Baldi & Bargagli, 1982), e nelle aree a più elevato

idrodinamismo, il Hg si presenterebbe per la maggior parte in forma di cinabro. Secondo quanto riportato dagli studi condotti sui sedimenti fluviali dell'Idria, dove le concentrazioni rilevate oscillano tra 100 e 300 $\mu\text{g g}^{-1}$ con punte di oltre 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ nei pressi degli impianti minerari, le particelle di cinabro presenti ammontano all'1% della frazione di minerali pesanti che corrisponderebbe al 10% di Hg totale in forma di solfuro. Se a tale frazione si aggiunge il Hg in forma di patina di rivestimento di cinabro, osservata sui minerali opachi, una buona parte del metallo nel sedimento sarebbe presente come HgS (Gosar et al., 1997).

Nella parte centrale del Golfo, cioè in un'area più distale rispetto alla foce fluviale, il Hg sarebbe piuttosto associato alle particelle più fini e potrebbe essere rappresentato sia da minuscoli cristalli di cinabro che, parzialmente, da Hg in forma di Hg^{2+} , Hg^+ e Hg^0 adsorbiti sulla componente più fine, prevalentemente argillosa (Baldi & Bargagli, 1982). Gli Autori non escludono che il Hg, come accade per gli altri metalli in tracce, sia parzialmente associato alla sostanza organica nelle aree a sedimentazione fine anche se, considerata la scarsa quantità del C organico nei sedimenti marino costieri dell'area, è probabile che questa componente contribuisca solo in piccola parte al tenore di metallo totale presente nei sedimenti del Golfo.

Nel grafico di Figura 4.3-1 sono anche individuabili alcuni campioni provenienti dall'area portuale di Trieste che si discostano nettamente dagli andamenti descritti con modalità differenti. Risultano, infatti, fortemente "arricchiti" i sedimenti prelevati nell'area portuale (Furlan et al., 1999) sicuramente legati ad input antropogenici locali, individuabili con buona probabilità negli scarichi urbani e/o fluviali sotterranei confluenti nell'area portuale. La distribuzione dei relativi punti nell'area del grafico compresa tra le due funzioni principali esclude una provenienza isontina di questo Hg.

Un'ulteriore conferma a sostegno di quanto esposto arriva dai punti rappresentativi dei livelli subsuperficiali della carota di sedimento prelevata nel sito AA1 nel settore centrale del Golfo (cfr Fig. 4.1-1). Quest'ultimi, infatti, ricadono nel campo della funzione "Golfo di Trieste", a testimoniare il perdurare del processo di selezione delle particelle, in base al comportamento idraulico e alle caratteristiche mineralogiche, in tutto lo spessore di materiale interessato dalla contaminazione indotta dall'attività estrattiva della miniera di Idria nel più recente passato. Da tale contaminazione sono esclusi i tre livelli più profondi della carota, i cui tenori di concentrazione sono prossimi al valore di *background* medio per l'area, e che non avrebbero risentito degli apporti del Hg antropogenico.

Inserendo nello stesso grafico i campioni di sedimento provenienti dal canale di accesso al Porto di Monfalcone, analizzati in questo studio, si può notare che, eccezion fatta per i sedimenti con i tenori di Hg più bassi ($< 1 \mu\text{g g}^{-1}$), il gruppo di campioni che presentano concentrazioni di metallo significativamente elevate, relativamente al settore del canale più distante dall'area

portuale, si inserisce perfettamente all'interno della funzione lineare rappresentativa della "famiglia geochimica" individuata per il Golfo di Trieste. Ciò giustifica l'origine comune del Hg in associazione alla componente più fine del sedimento, quella pelitica e, più specificatamente rappresentata dalle particelle di silt fine e molto fine.

4.4 Speciazione del mercurio nei sedimenti: mobilità e biodisponibilità

Come evidenziato da diversi autori (Bloom et al. 2003; Shi et al. 2005; Issaro et al. 2009), le frazioni F1 e F2 rappresentano i composti più solubili del Hg, più mobili e facilmente scambiabili dal sedimento. La somma delle frazioni F1 e F2 può essere considerata un buon indicatore della percentuale di Hg potenzialmente accessibile agli organismi ed in particolare ai batteri capaci di trasformare le forme inorganiche del Hg in metil-Hg, più tossico e facilmente accumulabile lungo la catena trofica. Nei campioni sottoposti all'estrazione sequenziale, la somma delle frazioni F1 e F2 si attesta attorno allo 0.2% del Hg estratto e non costituisce, quindi, un elemento di particolare attenzione rispetto al potenziale «rischio» associato a tali sedimenti.

La frazione F3, indicativa del Hg legato alla sostanza organica ed in particolare agli acidi umici, è anch'essa poco presente nei campioni considerati e rappresenta in media l'1.06% del Hg estratto. La mobilità di questa specie verso la colonna d'acqua è inferiore a quella delle frazioni F1 e F2 e dipende dalle condizioni redox del sistema che possono favorire il rilascio del Hg nel caso di un elevato tasso di degradazione della sostanza organica, condizione che potrebbe verificarsi solo in caso di anossia spinta e prolungata nel tempo, evento raro e conseguente a particolari condizioni ambientali.

La netta prevalenza delle frazioni F4 e F5 che costituiscono complessivamente il 98.7% del Hg estratto, fa ritenere che la mobilità del Hg dal sedimento verso la colonna d'acqua sia molto ridotta, considerata la scarsa solubilità dei composti associati a queste frazioni.

Ad eccezione dei campioni NS-7 (superficie) e NS-8, prevale (> 50%) la frazione F5 caratterizzata dal solfuro di Hg (HgS). Studi recenti (Jonsson et al., 2012) hanno evidenziato come le diverse specie geochimiche del Hg che possono essere presenti nei sedimenti siano caratterizzate da diversi potenziali in termini di produzione di metil-Hg da parte dei batteri metilanti. In dettaglio, il solfuro di Hg (HgS), nelle due forme di cinabro (α -HgS) e metacinabro (β -HgS), oltre ad essere caratterizzato da una solubilità molto bassa ($K_{ps} \approx 10^{-36.8}$; Ravichandran 2004) e, quindi, più stabile nella fase solida, è risultato essere di gran lunga la specie caratterizzata dalla minore tendenza ad essere metilata.

La frazione F4 rappresenta, in media, il 46% del Hg estratto e costituisce la frazione più abbondante nei campioni NS-7 (55.6%) e NS-8 (59.7%). Questa frazione comprende le forme del

Hg legate in “complessi forti”, principalmente Hg elementare insieme alle forme di Hg legate agli organo-solfuri amorfi ed alla fase cristallina con ossidi di ferro e manganese. Si tratta di composti normalmente poco solubili e poco bioaccessibili, che possono rilasciare significative quantità di Hg solo in casi eccezionali di anossia spinta e prolungata nel tempo.

I sedimenti prelevati a Barbana e quelli della Pialassa Baiona, riportati a titolo di esempio in Tab. 3.4-2, sono caratterizzati, come nel caso di Monfalcone, da percentuali molto basse delle frazioni F1 e F2 (< 0.5%) e dalla prevalenza delle frazioni F4 e F5. A differenza di Monfalcone, presentano percentuali superiori della frazione F3 (> 2%) ed una diversa distribuzione del Hg nelle frazioni F4 e F5. A Barbana la situazione è simile a quella evidenziata per Monfalcone, con una distribuzione più o meno omogenea tra le 2 frazioni e variabile in funzione della profondità. A Ravenna, a causa della diversa origine della contaminazione, ovvero dallo sversamento di Hg elementare invece che da materiale detritico di origine mineraria, si nota un evidente sbilanciamento verso la frazione F4 che, con l'87-88% del Hg estratto, prevale nettamente su tutte le altre frazioni. Nel già citato studio di Covelli et al. (2011), si riportavano i risultati ottenuti dalla sperimentazione *in situ* mediante l'ausilio di camere bentiche e i relativi flussi di Hg e metil-Hg dal sedimento verso la colonna d'acqua. Gli autori sottolineavano come il flusso di metil-Hg fosse fortemente dipendente dalle condizioni redox del sistema. Le condizioni fortemente anossiche riscontrate a Ravenna agivano da “barriera naturale”, limitando la produzione di metil-Hg rispetto a quanto osservato a Barbana, probabilmente a causa della riduzione della biodisponibilità del Hg in seguito alla sua precipitazione e/o adsorbimento come solfuro. D'altra parte, in uno studio condotto in laboratorio, forzando il sedimento di Barbana a condizioni di anossia spinta (Covelli et al. 2008; Emili et al. 2011) si sono osservati flussi di metil-Hg fino a 15 volte più elevati rispetto alle condizioni naturali.

In conclusione, benché l'effettiva mobilità del Hg dal sedimento alla fase disciolta sia anche dipendente da numerosi fattori ambientali, alcuni dei quali (come l'anossia spinta) non facilmente riscontrabili in condizioni normali, la distribuzione del Hg nelle diverse frazioni ottenute dall'estrazione sequenziale selettiva, fortemente associata alle frazioni meno mobili induce a ritenere che non sussista un immediato e significativo rischio di trasferimento del Hg dal sedimento alla colonna d'acqua associato ai campioni di sedimento considerati. Tuttavia, una verifica di tale evidenze attraverso sperimentazioni in laboratorio sulla risospensione forzata del sedimento oppure un monitoraggio sul campo in contemporanea alle operazioni di dragaggio potrebbero portare ulteriori elementi di approfondimento sugli aspetti legati alla rimobilizzazione del metallo.

5. SINTESI CONCLUSIVA

La presenza di elevate concentrazioni di Hg nei sedimenti del Golfo di Trieste è una caratteristica geochimica peculiare di quest'area, legata ad un'attività mineraria protrattasi nel tempo. Tuttavia, ai fini del bioaccumulo non è tanto importante quanto Hg sia presente nei sedimenti ma, piuttosto, quale Hg, ovvero la sua speciazione chimica e le condizioni ambientali (temperatura, carico e qualità della sostanza organica, condizioni redox del sistema, misura dell'attività batterica, ecc.) che possano influenzare la sua mobilità e biodisponibilità.

Questo importante concetto non viene preso in considerazione dalla normativa specifica riguardante la qualità e/o lo stato di contaminazione dei sedimenti. Ci si affida piuttosto, in maniera più semplicistica, a valori limite di concentrazione del metallo per regolamentare l'utilizzo delle aree marine e per gestire eventuali movimentazioni e/o trattamento di materiale proveniente, ad esempio, dal dragaggio periodico dei canali navigabili.

Per valutare la mobilità del metallo vi sono alcune possibili soluzioni che passano attraverso l'esecuzione di prove di verifica della biodisponibilità e della scambiabilità del contaminante attraverso tecniche di estrazione selettiva e/o saggi biologici e/o prove di bioaccumulo.

Nel presente studio si è intrapresa la prima via, la più semplice da punto di vista operativo avendo a disposizione i campioni di sedimento precedentemente raccolti ed analizzati dall'ARPA FVG.

In sintesi, i risultati più salienti dello studio:

- La conferma dei risultati analitici, in termini di concentrazione totale di Hg, rispetto a quanto ottenuto da ARPA FVG applicando un diverso approccio analitico.
- La caratterizzazione granulometrica dei sedimenti che, oltre a classificarli in base alle singole componenti principali (sabbia, silt ed argilla) ha permesso di analizzare le relazioni fra le singole classi dimensionali delle particelle con il contenuto del metallo. E' stato confermato che, nei materiali indagati, la presenza di elevate concentrazioni di Hg è associata alla componente più fine, siltoso-argillosa, dispersa nelle acque del Golfo di Trieste a seguito degli apporti terrigeni del Fiume Isonzo. La plurisecolare attività estrattiva della miniera di Idria ha contribuito a contaminare non solo il bacino idrografico dell'Isonzo ma anche i sedimenti dell'intero Golfo di Trieste.
- In relazione a quanto evidenziato dalle ricerche pregresse che hanno avuto come obiettivo il Hg nei sedimenti dell'area costiera regionale, è emerso che una buona parte di esso è presente in forma minerale, il solfuro di Hg (cinabro), in particolare nelle particelle a dimensioni maggiori come quelle sabbiose o siltose grossolane. Nelle componenti più fini (silt fine ed argilla), il metallo può essere presente in forme diverse, potenzialmente, ma non necessariamente,



più mobili e rimobilizzabili rispetto al solfuro. La mobilità dei metalli e del Hg nello specifico, infatti, dipende anche dalle condizioni ambientali al contorno (condizioni redox) che influenzano i processi biogeochimici di degradazione della sostanza organica all'interfaccia acqua-sedimento ma anche i processi di trasformazione del Hg inorganico in metilmercurio.

- L'analisi speciativa, applicando l'estrazione sequenziale selettiva su un set di campioni con le più elevate concentrazioni del metallo, ha messo in luce che le frazioni di Hg più "mobile" rappresentano una percentuale molto ridotta.

In prospettiva futura, si potrebbero eseguire sperimentazioni in laboratorio ed *in situ* al fine di comprendere meglio le dinamiche legate alla rimobilizzazione ed alla biodisponibilità del Hg nell'ambiente acquatico, in relazione a condizioni ambientali perturbate come quelle che, presumibilmente, si vengono a creare durante le operazioni di dragaggio.

Si tratterebbe nello specifico di una serie di esperimenti di mesocosmo, da portare a compimento in laboratorio per valutare gli effetti della risospensione indotta meccanicamente sulla mobilità del Hg dal sedimento alla colonna d'acqua, prelevando campioni di sedimento con un operatore subacqueo per mezzo di una camera benthica da incubazione, già utilizzata con successo in studi relativi al comportamento biogeochimico dei nutrienti (Bertuzzi et al., 1996) e del Hg (Covelli et al., 2008; Emili et al., 2011; Acquavita et al., 2012).

Il passo successivo sarebbe l'eventuale monitoraggio da condurre *in situ* parallelamente alle operazioni di dragaggio, allo scopo di verificare sul campo gli effetti reali delle perturbazioni a livello del sedimento.

Nei sedimenti contaminati da Hg, i comportamenti del metallo in termini di mobilità e biodisponibilità possono essere diversi, e non per esclusivo effetto della concentrazione totale presente quanto piuttosto del contorno biogeochimico del sistema acqua-sedimento, tra cui speciazione, granulometria, qualità e quantità della sostanza organica e condizioni redox del sistema.



RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Acquavita A., Covelli S., Emili A., Berto D., Faganeli J., Giani M., Horvat M., Koron N., Rampazzo F., 2012. Mercury in the sediments of the Marano and Grado Lagoon (Northern Adriatic Sea): sources, distribution and speciation. *Estuarine, Coastal & Shelf Science*, 13, 20-31.
- Ackermann F., 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters*, 1, 518-527.
- Bacci E., 1989. Mercury in the Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin*, 20, 2, 59-63.
- Baldi F., Bargagli R., 1982. Chemical leaching and specific surface area measurements of marine sediments in the evaluation of mercury contamination near cinnabar deposits. *Marine Environmental Research*, 6, 69-82.
- Barghigiani C., Ristori T., Lopez Arena J., 1996. Mercury in marine sediment from a contaminated area of the northern Tyrrhenian Sea: < 20 μm grain-size fraction and total sample analysis. *The Science of the Total Environment*, 192, 63-73.
- Benetti E., Bernardini A., Paoloni G., Mazzarini L., Savini S., Comunian E. 1979. Contenuto in metalli pesanti delle acque di mare e dei sedimenti delle coste della provincia di Ancona. Nota 1: ricerca del Cu, Zn, Pb, Ni, Cd e Hg. *Inquinamento*, 1, 31-38.
- 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.
- Biester H., Gosar M., Covelli S., 2000. Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija mercury mine. *Environmental Science & Technology*, 34, 3330-3336.
- Bloom N.S., Watras C.J., 1989. Observations of methylmercury in precipitation. *The Science of the Total Environment*, 87/88, 199-207.
- Bloom N.S., Preus E., Katon J., Hiltner M., 2003. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta*, 479, 233-248.
- Brambati A., 1997. Metalli Pesanti nelle Lagune di Grado e Marano. Regione Friuli-Venezia Giulia, pp. 174.
- Brambati A., Marocco R., 1983. Dispersion and sedimentation of industrial waste of bauxite, blends, fluorites and phosphorites dumped in the Gulf of Venice, Italy. *Bollettino di Oceanologia Teorica ed Applicata*, 3, 215-224.
- Brambati A., Marocco R., 1984. Le discariche dei residui di lavorazione di bauxiti, fluorine e fosforiti nel Golfo di Venezia. *Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti - Rapporti e Studi*, 9, 369-402.
- Brambati A., Ciabatti M., Fanzutti G.P., Marabini F., Marocco, R., 1983. A new sedimentological textural map of the northern and central Adriatic Sea. *Boll. Oceanol. Teor. Appl.* 1: 267-271.
- Bussani M., Princi M., 1979. Mercurio nel Golfo di Trieste. *Bollettino dei chimici dell'Unione Italiana dei Laboratori Provinciali*, 5, 224-237.
- Caressa S., Gordini E., 2011. Sondaggi Geognostici Ambientali Sul Canale Di Accesso Al Porto Di Monfalcone - Verbale delle indagini. Comune di Monfalcone, Provincia di Gorizia.



- Camera di Commercio Industria Artigianato ed Agricoltura di Gorizia, Azienda Speciale per il Porto di Monfalcone, Dicembre 2011, pp. 31.
- Covelli S., 2001. Evoluzione storica recente dell'accumulo di mercurio nei sedimenti del Golfo di Trieste. *Studi Trentini di Scienze Naturali - Acta geologica*, 77, 155-167.
- Covelli S., Fontolan G., 1997. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines: Gulf of Trieste, Italy. *Environmental Geology*, 30 (1/2), 34-45.
- Covelli S., Fontolan G., Sartore L., Tesolin V., Zamariolo A., 2000. Aspetti geochimici dei sedimenti della Sacca di Goro (delta del Po, Adriatico settentrionale). *Studi Costieri*, 2, 81-103.
- 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., Piani R., Kotnik J., Horvat M., Faganeli J., Brambati A., 2006a. Behaviour of Hg species in a microtidal deltaic system: The Isonzo River mouth (northern Adriatic Sea). *Science of the Total Environment*, 368, 210-223.
- Covelli S., Fontolan G., Faganeli J., Ogrinc N., 2006b. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Marine Geology*, 230 (1-2), 29-51.
- Covelli S., Piani R., Acquavita A., Predonzani S., Faganeli J., 2007. Transport and dispersion of particulate Hg associated to a river plume in coastal Northern Adriatic environments. *Marine Pollution Bulletin*, 55, 436-450.
- 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., 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, 16, 1777-1789.
- Creclius E.A., Bothner M.H., Carpenter R., 1975. Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Puget Sound. *Environmental Science & Technology*, 9, 4, 325-333.
- Dolenec T., Faganeli J., Pirc S. 1998. Major, minor and trace elements in surficial sediments from the open Adriatic sea: a regional geochemical study. *Geologica Croatica*, 51, 59-73.
- Donazzolo R., Hieke Merlin O., Menegazzo Vitturi L., Orio A.A., Pavoni B., Perin S., Rabitti S. 1981. Heavy metals contamination in surface sediments from the Gulf of Venice. *Marine Pollution Bulletin*, 12, 417-425.
- Donazzolo R., Hieke Merlin O., Menegazzo Vitturi L., Orio A.A., Pavoni B., Rabitti S. 1983. Toxic elements in bottom sediments of the Northern Adriatic sea (the Italian area). *Thalassia Jugoslavica*, 19, 111-119.
- 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.



- 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.
- Jonsson S., Skyllberg U., Nilsson M.B., Westlund P., Shchukarev A., Lundberg E., Björn E., 2012. Mercury Methylation Rates for Geochemically Relevant Hg(II) Species in Sediments. *Environmental Science & Technology*, 46, 11653-11659.
- 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.
- Ferrara R., Maserti B.E. 1992. Mercury concentration in the water, particulate matter, plankton and sediment of the Adriatic Sea. *Marine Chemistry*, 38, 237-249.
- Frascardi F., Frignani M., Giordani P., Guerzoni S., Ravaioli M. 1984. Sedimentological and geochemical behaviour of heavy metals in the area near the Po river delta. *Memorie Società Geologica Italiana*, 27, 469-481.
- Frignani M., Frascari F., Quarantotto G., Poletti R. 1978. Trace heavy metals in Adriatic sea sediments off the Italian coast from Pesaro to Po delta. *Giornale di Geologia*, 43, 21-45.
- Furlan N., Fontolan G., Sartore L., Milani B., Mosca R., Meriani S. 1999. Caratterizzazione chimico-fisica dei sedimenti del porto di Trieste e problematiche derivanti dall'eventuale dragaggio e smaltimento a mare. *Bollettino Società Adriatica di Scienze*, 74, 3-26.
- Giordani P., Guerzoni S., Rovatti G. 1989. Metalli pesanti e nutrienti nei sedimenti del mare Adriatico. *Bollettino di Oceanologia Teorica ed Applicata*, N.S., 167-176.
- Gosar M., Pirc S., Sajn R., Bidovec M., Mashyanov N. R., Sholupov S. E., 1997a. Distribution of mercury in the atmosphere over Idrija. *Environmental Geochemistry and Health*, 19(3), 101–110.
- Gosar M., Pirc S., Bidovec M., 1997b. Mercury in the Idrija River sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrija mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 125-131.
- Guerzoni S., Frignani M., Giordani P., Frascari F. 1984. Heavy metals in sediments from different environments of a Northern Adriatic Sea area. *Environmental Geology & Water Science*, 6, 111-119.
- Kosta L., Ravnik V., Byrne A.R., Stirn J., Dermelj M., Stegnar, P., 1978. Some trace elements in the waters, marine organisms and sediments of the Adriatic by neutron activation analysis, *Journal Radioanalytical Chemistry*, 44, 317-332.
- Lindberg S.E., Harriss R.C., 1974. Mercury-organic matter associations in estuarine sediments and interstitial water. *Environmental Science & Technology*, 8, 459-462.
- Loring D.H., 1990. Lithium - a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Marine Chemistry*, 29, 155-168.
- Marocco R. 1995. Sediment distribution and dispersal in northern Adriatic lagoons (Marano and Grado paralic system). *Giornale di Geologia*, 57, 77-89.
- 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.
- Mlakar L., 1974. An outline of production of the Idrija mercury mine through the centuries. *Idrijska razgledi*, 3-4, 1-115.



- Nelson C.H., Pierce D.E., Leong K.W., Wang F.F.H., 1975. Mercury distribution in ancient and modern sediment of northeastern Bering Sea. *Marine Geology*, 18, 91-104.
- 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.
- Piani R., Covelli S., 2001. Contributo antropico di metalli pesanti e ¹³⁷Cs nei sedimenti del bacino di Buso (Laguna di Marano e Grado, Italia settentrionale). *Studi Trentini di Scienze Naturali - Acta geologica*, 77, 169-177.
- Rae J.E., Aston S.R., 1981. Mercury in coastal and estuarine sediments of the northeastern Irish Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 12, 367-371.
- Ravichandran M., 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review. *Chemosphere*, 55, 319-331.
- Regione Autonoma Friuli-Venezia Giulia 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, pp. 223.
- Shepard F.P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *J. Sed. Petrol.*, 24: 151-158.
- Shi J., Liang L., Jiang G., Jin X., 2005. The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River, China. *Environment International*, 31, 357-365.
- Smith J.N., Loring D.H., 1981. Geochronology of mercury pollution in the sediments of the Saguenay Fjord, Quebec. *Environmental Science & Technology*, 15, 944-951.
- Steinnes E., 1990. Mercury. In: Alloway, B.J. (Ed.) *HEAVY METALS IN SOILS*, Blackie and Son, Glasgow, 245-259.
- US EPA (Environmental Protection Agency) Method 3051a - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision 1, February 2007.
- US EPA (Environmental Protection Agency) Method 7473 - Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry. Revision 0, February 2007.
- Zwolsman J.J.G., Van Eck G.T.M., Burger G., 1996. Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments from the Scheldt estuary, South-west Netherlands. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 43, 55-79.

ALLEGATO 1

(Frequenze classi granulometriche)

sigla	frequenze a 0,5 Φ ; NB! $\Phi = -\log_2$ (diametro in mm)																									
	-0.50 %	0.00 %	0.50 %	1.00 %	1.50 %	2.00 %	2.50 %	3.00 %	3.50 %	4.00 %	4.50 %	5.00 %	5.50 %	6.00 %	6.50 %	7.00 %	7.50 %	8.00 %	8.50 %	9.00 %	9.50 %	10.00 %	10.50 %	11.00 %	>11.00 %	4.25 %
NS_1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.42	0.82	1.40	2.60	4.68	7.40	9.97	11.68	12.09	11.25	9.50	7.57	6.46	6.04	4.95	3.07	0.52
NS_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.15	0.42	0.74	1.25	2.46	4.69	7.66	10.46	12.19	12.39	11.22	9.22	7.20	6.13	5.81	4.85	3.14	0.47
NS_3_F	0.00	0.00	0.00	0.15	0.63	0.48	0.16	0.10	0.28	0.57	0.85	1.30	2.48	4.76	7.82	10.69	12.42	12.53	11.22	9.09	6.97	5.76	5.26	4.20	2.28	0.54
NS_3_S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.36	0.81	1.63	3.31	6.02	9.19	11.78	12.99	12.59	10.94	8.62	6.40	5.15	4.63	3.64	1.83	0.52
NS_4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.38	0.77	1.39	2.70	4.93	7.71	10.21	11.71	11.92	10.99	9.28	7.45	6.41	6.02	4.95	3.09	0.49
NS_5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.36	0.78	1.44	2.79	5.07	7.92	10.48	12.03	12.24	11.22	9.37	7.38	6.19	5.65	4.51	2.55	0.50
NS_6	0.00	0.00	0.00	0.02	0.69	0.85	0.51	0.26	0.36	0.71	1.13	1.72	2.91	4.86	7.21	9.31	10.64	10.93	10.25	8.87	7.35	6.46	6.12	5.19	3.67	0.72
NS_7_F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.36	0.69	1.26	2.51	4.73	7.60	10.30	12.04	12.38	11.39	9.50	7.49	6.32	5.84	4.72	2.75	0.44
NS_7_S	0.00	0.00	0.00	0.15	0.64	0.55	0.31	0.27	0.43	0.69	0.98	1.54	2.91	5.25	8.09	10.53	11.87	11.84	10.64	8.73	6.82	5.75	5.33	4.30	2.39	0.62
NS_8	0.00	0.00	0.00	0.13	0.47	0.44	0.43	0.87	1.97	3.52	5.14	6.75	8.57	10.36	11.44	11.31	10.08	8.24	6.23	4.36	2.91	2.25	2.12	1.72	0.70	3.29
NS_9	0.00	0.00	0.00	0.17	0.69	0.54	0.21	0.11	0.21	0.43	0.78	1.53	3.16	5.73	8.60	10.83	11.84	11.56	10.30	8.46	6.65	5.68	5.36	4.43	2.71	0.50
NS_10	0.00	0.00	0.00	0.12	0.46	0.34	0.12	0.09	0.23	0.52	1.02	2.11	4.23	7.10	9.70	11.11	11.22	10.42	9.15	7.62	6.16	5.48	5.36	4.54	2.90	0.65
NS_11_F	0.00	0.00	0.00	0.15	0.62	0.48	0.22	0.19	0.38	0.78	1.48	2.79	5.04	7.82	10.07	10.95	10.55	9.45	8.15	6.84	5.73	5.35	5.41	4.63	2.92	0.95
NS_11_S	0.00	0.00	0.00	0.45	0.71	0.39	0.15	0.20	0.44	0.87	1.69	3.28	5.86	8.76	10.82	11.41	10.82	9.60	8.15	6.59	5.18	4.50	4.37	3.65	2.11	1.08
NS_12	0.00	0.00	0.00	0.70	1.11	0.84	0.63	0.78	1.18	1.76	2.60	3.90	5.75	7.74	9.25	9.86	9.63	8.81	7.67	6.40	5.25	4.73	4.65	4.04	2.73	1.66
NS_13	0.00	0.00	0.00	0.36	0.81	0.59	0.43	0.86	1.90	3.19	4.37	5.54	7.05	8.74	9.99	10.27	9.63	8.42	6.96	5.44	4.13	3.52	3.39	2.82	1.58	2.80
AREA_07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.49	0.94	1.65	3.10	5.54	8.56	11.19	12.62	12.52	11.13	8.97	6.80	5.52	4.95	3.89	2.02	0.60
AREA_23	0.00	0.00	0.00	0.36	0.67	0.51	0.57	1.30	2.71	4.27	5.53	6.53	7.61	8.72	9.44	9.47	8.83	7.75	6.43	5.02	3.80	3.25	3.18	2.67	1.39	3.54
AREA_42	0.00	0.00	0.00	0.44	0.86	0.93	1.33	2.48	4.12	5.56	6.47	7.11	7.88	8.69	9.12	8.87	8.02	6.83	5.52	4.21	3.13	2.65	2.59	2.16	1.04	4.14

sigla	parametri statistici						sabbia	silt	argilla	Classificazione Shepard (1954)	sabbia	pelite	Classificazione Nota (1953)	curva di frequenza
	Mz	So	Sk	Kg	C	Md	(2000-62.5 µm)	(62.5-2 µm)	(< 2 µm)		(2000-53 µm)	(< 53 µm)		
	phi	phi		µm	µm	µm	%	%	%		%	%		
NS_1	8.07	1.68	0.08	0.95	53	4.0	0.5	71.4	28.1	silt argilloso	1.0	99.0	pelite sabbiosa	mal classata, simmetrica, mesocurtica
NS_2	8.04	1.66	0.11	0.95	54	4.2	0.6	72.3	27.1	silt argilloso	1.0	99.0	pelite	mal classata, asimmetrica positiva, mesocurtica
NS_3_F	7.90	1.68	0.06	1.03	301	4.5	2.4	73.2	24.5	silt argilloso	2.9	97.1	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica
NS_3_S	7.77	1.60	0.11	1.00	52	5.0	0.4	77.9	21.7		1.0	99.0	pelite	mal classata, asimmetrica positiva, mesocurtica
NS_4	8.05	1.68	0.09	0.94	51	4.1	0.5	71.6	27.9	silt argilloso	1.0	99.0	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica
NS_5	7.98	1.65	0.09	0.96	49	4.3	0.4	73.3	26.3	silt argilloso	0.9	99.1	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica
NS_6	7.99	1.89	0.01	1.00	314	4.2	3.4	67.8	28.8	silt argilloso	4.1	95.9	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica
NS_7_F	8.04	1.64	0.09	0.95	49	4.1	0.5	72.4	27.1	silt argilloso	0.9	99.1	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica
NS_7_S	7.85	1.77	0.05	1.04	311	4.7	3.0	72.4	24.6	silt argilloso	3.7	96.3	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica
NS_8	6.52	1.86	0.05	1.07	255	11.1	7.8	82.5	9.7	silt	11.1	88.9	pelite sabbiosa	mal classata, simmetrica, mesocurtica
NS_9	7.85	1.75	0.09	0.99	324	4.7	2.4	72.8	24.8	silt argilloso	2.9	97.1	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica
NS_10	7.75	1.81	0.12	0.94	196	5.2	1.9	73.7	24.4	silt argilloso	2.5	97.5	pelite	mal classata, asimmetrica positiva, mesocurtica
NS_11_F	7.63	1.92	0.12	0.94	299	5.8	2.8	73.2	24.0	silt argilloso	3.8	96.2	pelite	mal classata, asimmetrica positiva, mesocurtica
NS_11_S	7.40	1.86	0.12	1.00	382	6.7	3.2	77.0	19.8	silt	4.3	95.7	pelite	mal classata, asimmetrica positiva, mesocurtica
NS_12	7.31	2.18	0.02	1.05	455	6.8	7.0	71.6	21.4	silt argilloso	8.7	91.3	pelite sabbiosa	molto mal classata, simmetrica, mesocurtica
NS_13	6.85	2.08	0.04	1.04	380	9.0	8.1	76.4	15.4	silt	10.9	89.1	pelite sabbiosa	molto mal classata, simmetrica, mesocurtica
AREA_07	7.84	1.63	0.09	1.00	56	4.7	0.6	76.2	23.2	silt	1.2	98.8	pelite	mal classata, simmetrica, mesocurtica
AREA_23	6.64	2.15	0.05	1.00	359	10.3	10.4	75.3	14.3	silt	13.9	86.1	pelite sabbiosa	molto mal classata, simmetrica, mesocurtica
AREA_42	6.24	2.23	0.04	1.00	399	13.4	15.7	72.7	11.6	silt sabbioso	19.9	80.1	pelite sabbiosa	molto mal classata, simmetrica, mesocurtica

Legenda parametri statistici

Mz: dimensione media del sedimento in unità phi

So: classazione (sorting) del sedimento in unità phi

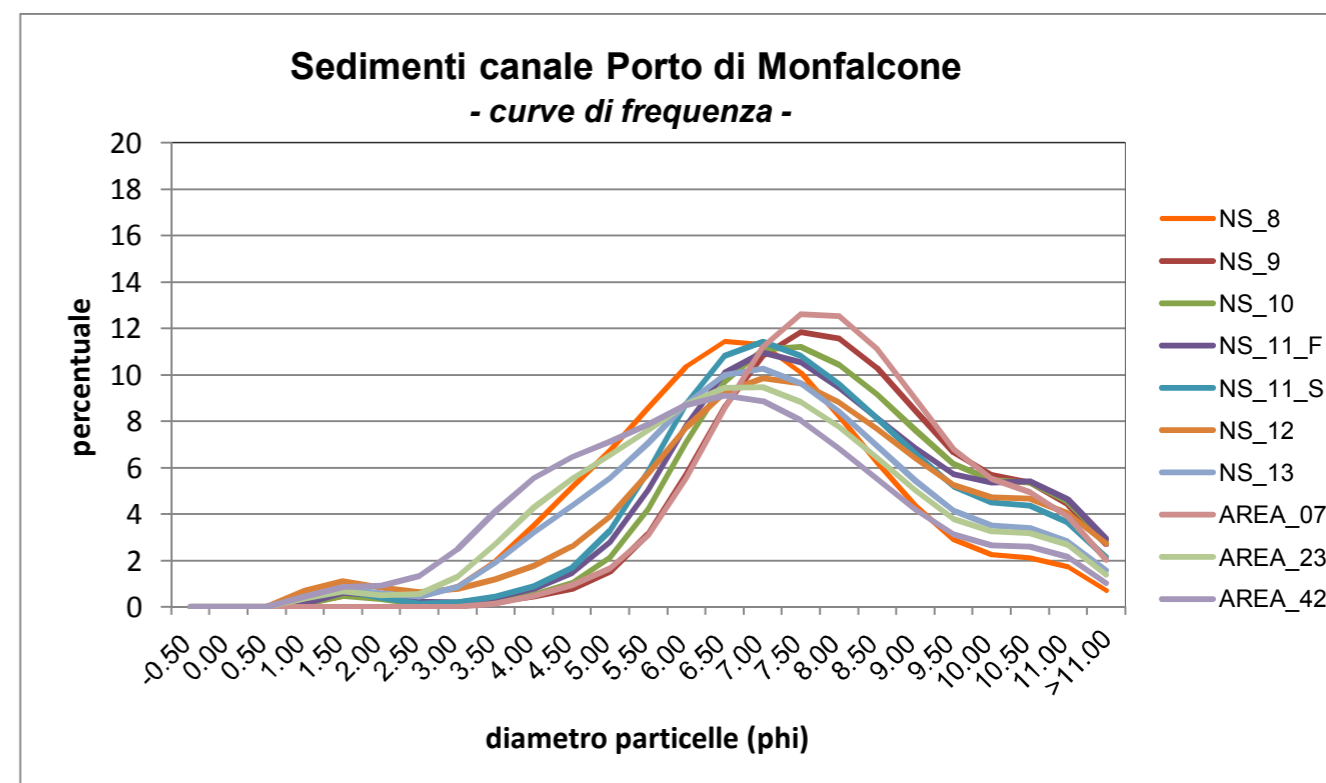
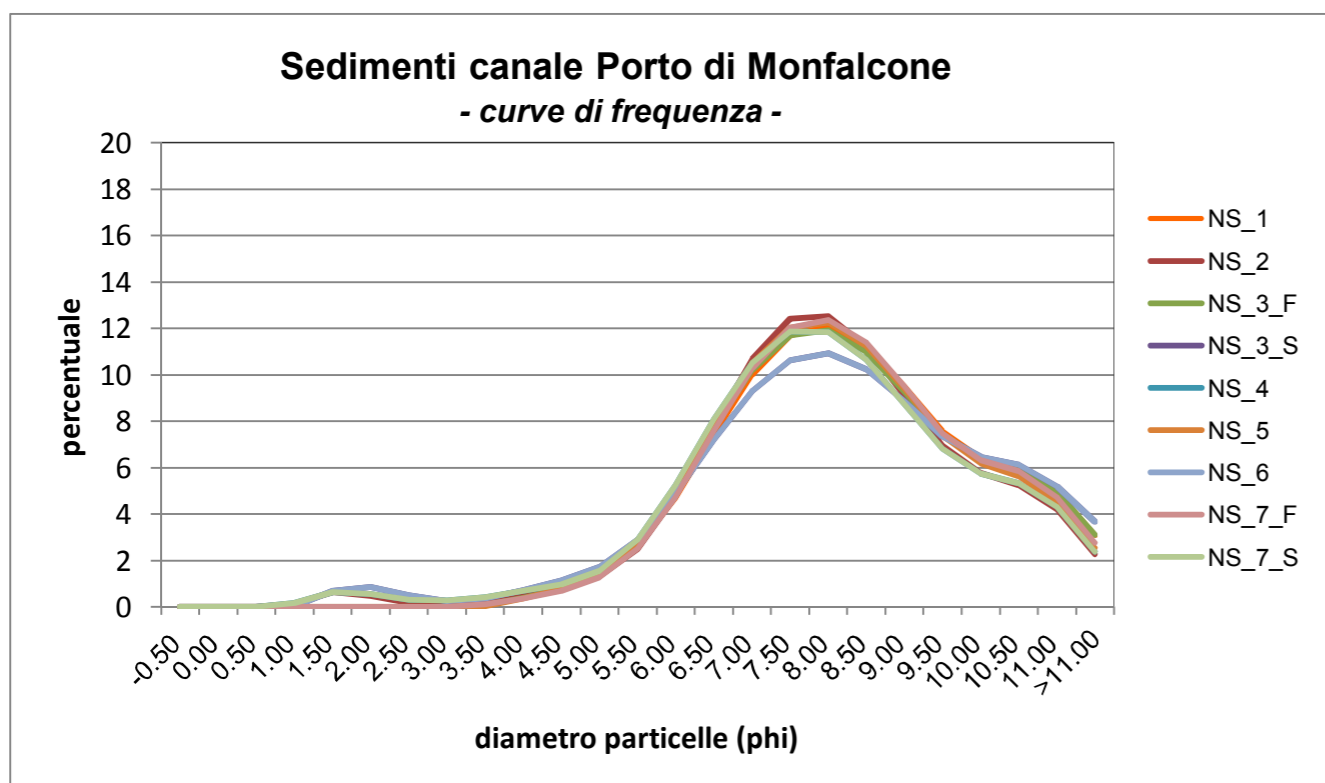
Sk: asimmetria (skewness) del sedimento

Kg: appuntamento (kurtosis) del sedimento

C: granulo più grossolano del sedimento (in µm)

Md: mediana o dimensione (in µm) corrispondente al 50° percentile della distribuzione granulometrica

sigla	frequenze a 0,5 Φ ; NB! $\Phi = -\log_2$ (diametro in mm)																									
	-0.50	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00	4.50	5.00	5.50	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50	9.00	9.50	10.00	10.50	11.00	>11.00	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
NS_1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.42	0.82	1.40	2.60	4.68	7.40	9.97	11.68	12.09	11.25	9.50	7.57	6.46	6.04	4.95	3.07	
NS_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.15	0.42	0.74	1.25	2.46	4.69	7.66	10.46	12.19	12.39	11.22	9.22	7.20	6.13	5.81	4.85	3.14	
NS_3_F	0.00	0.00	0.00	0.15	0.63	0.48	0.16	0.10	0.28	0.57	0.85	1.30	2.48	4.76	7.82	10.69	12.42	12.53	11.22	9.09	6.97	5.76	5.26	4.20	2.28	
NS_3_S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.36	0.81	1.63	3.31	6.02	9.19	11.78	12.99	12.59	10.94	8.62	6.40	5.15	4.63	3.64	1.83	
NS_4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.38	0.77	1.39	2.70	4.93	7.71	10.21	11.71	11.92	10.99	9.28	7.45	6.41	6.02	4.95	3.09	
NS_5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.36	0.78	1.44	2.79	5.07	7.92	10.48	12.03	12.24	11.22	9.37	7.38	6.19	5.65	4.51	2.55	
NS_6	0.00	0.00	0.00	0.02	0.69	0.85	0.51	0.26	0.36	0.71	1.13	1.72	2.91	4.86	7.21	9.31	10.64	10.93	10.25	8.87	7.35	6.46	6.12	5.19	3.67	
NS_7_F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.36	0.69	1.26	2.51	4.73	7.60	10.30	12.04	12.38	11.39	9.50	7.49	6.32	5.84	4.72	2.75	
NS_7_S	0.00	0.00	0.00	0.15	0.64	0.55	0.31	0.27	0.43	0.69	0.98	1.54	2.91	5.25	8.09	10.53	11.87	11.84	10.64	8.73	6.82	5.75	5.33	4.30	2.39	
NS_8	0.00	0.00	0.00	0.13	0.47	0.44	0.43	0.87	1.97	3.52	5.14	6.75	8.57	10.36	11.44	11.31	10.08	8.24	6.23	4.36	2.91	2.25	2.12	1.72	0.70	
NS_9	0.00	0.00	0.00	0.17	0.69	0.54	0.21	0.11	0.21	0.43	0.78	1.53	3.16	5.73	8.60	10.83	11.84	11.56	10.30	8.46	6.65	5.68	5.36	4.43	2.71	
NS_10	0.00	0.00	0.00	0.12	0.46	0.34	0.12	0.09	0.23	0.52	1.02	2.11	4.23	7.10	9.70	11.11	11.22	10.42	9.15	7.62	6.16	5.48	5.36	4.54	2.90	
NS_11_F	0.00	0.00	0.00	0.15	0.62	0.48	0.22	0.19	0.38	0.78	1.48	2.79	5.04	7.82	10.07	10.95	10.55	9.45	8.15	6.84	5.73	5.35	5.41	4.63	2.92	
NS_11_S	0.00	0.00	0.00	0.45	0.71	0.39	0.15	0.20	0.44	0.87	1.69	3.28	5.86	8.76	10.82	11.41	10.82	9.60	8.15	6.59	5.18	4.50	4.37	3.65	2.11	
NS_12	0.00	0.00	0.00	0.70	1.11	0.84	0.63	0.78	1.18	1.76	2.60	3.90	5.75	7.74	9.25	9.86	9.63	8.81	7.67	6.40	5.25	4.73	4.65	4.04	2.73	
NS_13	0.00	0.00	0.00	0.36	0.81	0.59	0.43	0.86	1.90	3.19	4.37	5.54	7.05	8.74	9.99	10.27	9.63	8.42	6.96	5.44	4.13	3.52	3.39	2.82	1.58	
AREA_07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.49	0.94	1.65	3.10	5.54	8.56	11.19	12.62	12.52	11.13	8.97	6.80	5.52	4.95	3.89	2.02	
AREA_23	0.00	0.00	0.00	0.36	0.67	0.51	0.57	1.30	2.71	4.27	5.53	6.53	7.61	8.72	9.44	9.47	8.83	7.75	6.43	5.02	3.80	3.25	3.18	2.67	1.39	
AREA_42	0.00	0.00	0.00	0.44	0.86	0.93	1.33	2.48	4.12	5.56	6.47	7.11	7.88	8.69	9.12	8.87	8.02	6.83	5.52	4.21	3.13	2.65	2.59	2.16	1.04	



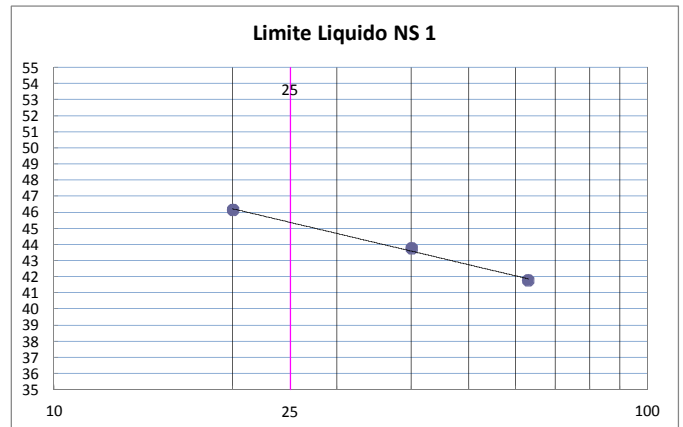
ALLEGATO 2

(Parametri geotecnici, prove di laboratorio)

Campione	Limite Plastico	Limite Liquido	Indice Plasticità
NS. 1	22	45	23
NS. 2	21	44	23
NS. 3 FONDO	24	45	21
NS. 3 SUP.	22	44	22
NS. 4	21	44	23
NS. 5	22	46	24
NS. 6	23	48	25
NS. 7 FONDO	22	46	24
NS. 7 SUP.	22	46	24
NS. 8	21	47	26
NS. 9	21	46	25
NS. 10	20	41	21
NS. 11 FONDO	20	37	17
NS. 11 SUP.	21	36	15
NS. 12	19	36	17
NS. 13	18	35	17
AREA 07	23	42	19
AREA 23	18	25	7
AREA 42	18	26	8

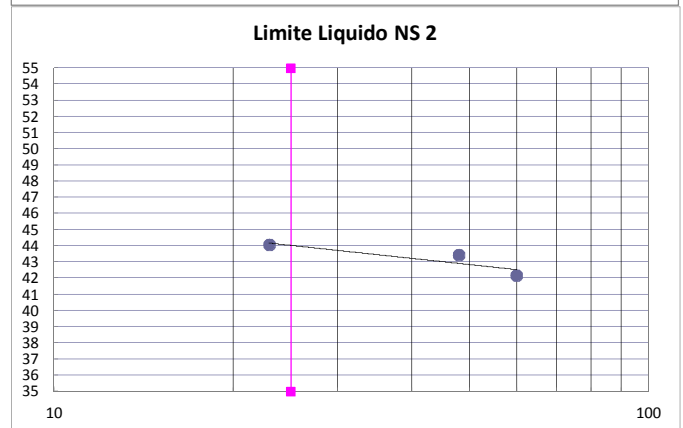
NS 1

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità	
3	/	6.3879	8.6343	8.2274	2.2464	1.8395	22.12	22
9	/	6.3093	8.6374	8.2168	2.3281	1.9075	22.05	
15	20	6.5188	15.8020	12.8698	9.2832	6.3510	46.17	45
19	40	6.2748	10.8980	9.4904	4.6232	3.2156	43.77	
20	63	6.5163	13.1265	11.1786	6.6102	4.6623	41.78	23



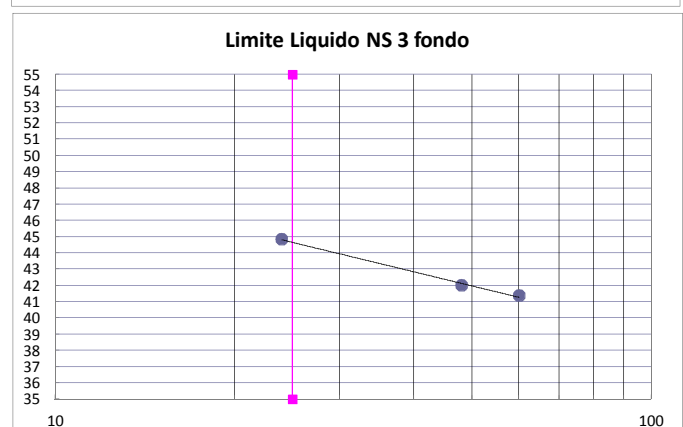
NS 2

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità	
7	/	6.2771	8.3087	7.9563	2.0316	1.6792	20.99	21
8	/	6.2481	8.9155	8.4440	2.6674	2.1959	21.47	
10	48	6.2882	11.0940	9.6391	4.8058	3.3509	43.42	44
11	60	6.2866	12.9229	10.9553	6.6363	4.6687	42.14	
12	23	6.2878	18.3483	14.6598	12.0605	8.3720	44.06	23



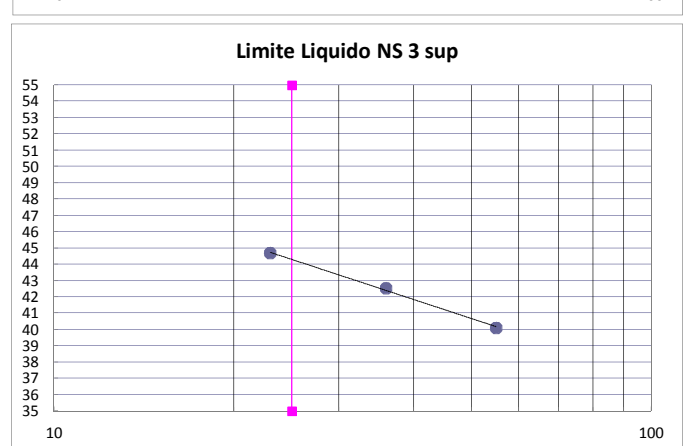
NS 3 fondo

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità	
13	/	6.3063	9.3617	8.7611	3.0554	2.4548	24.47	24
14	/	6.3038	9.9874	9.2685	3.6836	2.9647	24.25	
16	60	6.2789	12.7190	10.8342	6.4401	4.5553	41.38	45
17	48	6.2572	10.3950	9.1713	4.1378	2.9141	41.99	
18	24	6.2934	11.3157	9.7607	5.0223	3.4673	44.85	21



NS 3 superficie

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità	
1	/	6.3789	9.4472	8.9002	3.0683	2.5213	21.70	22
2	/	6.3372	9.7239	9.0916	3.3867	2.7544	22.96	
4	55	6.1455	10.6780	9.3804	4.5325	3.2349	40.11	44
5	36	6.1466	12.3764	10.5177	6.2298	4.3711	42.52	
6	23	6.2003	13.1163	10.9805	6.9160	4.7802	44.68	22



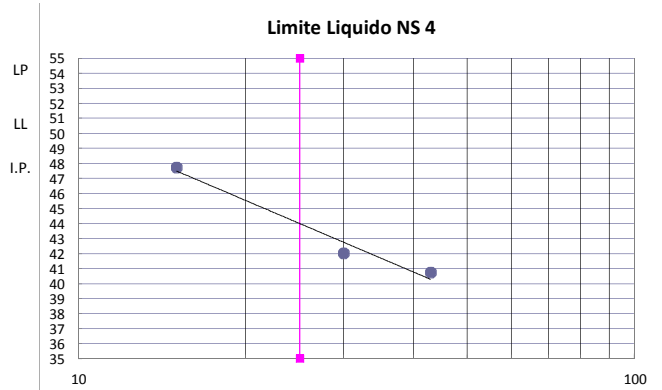
NS 4

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità
1	/	34.29	38.2781	37.5721	3.9855	3.2795	21.53
2	/	43.50	46.8788	46.2837	3.3748	2.7797	21.41
3	43	44.44	50.2113	48.5395	5.7745	4.1027	40.75
4	30	41.76	48.6066	46.5795	6.8494	4.8223	42.04
5	15	33.06	41.4255	38.7215	8.3680	5.6640	47.74

21

44

23



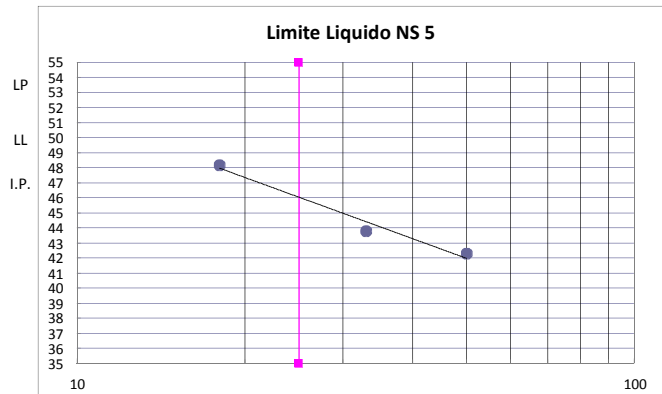
NS 5

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità
1	/	34.29	39.1299	38.2432	4.8373	3.9506	22.44
2	/	43.50	47.8004	47.0284	4.2964	3.5244	21.90
3	50	44.44	48.8761	47.5559	4.4393	3.1191	42.33
4	33	41.76	48.0122	46.1064	6.2550	4.3492	43.82
5	18	33.06	39.7163	37.5504	6.6588	4.4929	48.21

22

46

24



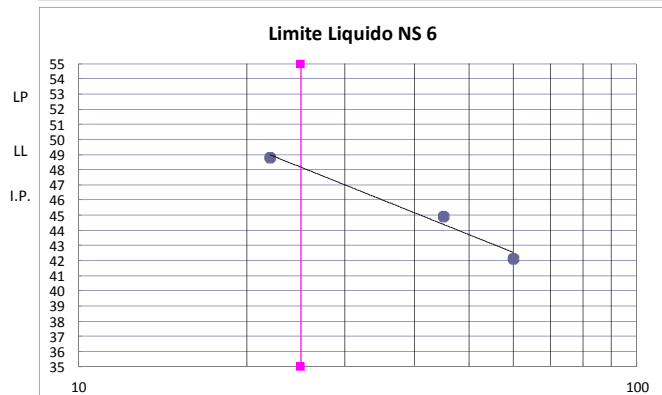
NS 6

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità
1	/	6.38	11.6509	10.6517	5.2720	4.2728	23.39
2	/	6.34	11.1561	10.2555	4.8189	3.9183	22.98
3	60	6.39	13.5008	11.3913	7.1129	5.0034	42.16
4	45	6.15	13.1670	10.9901	7.0215	4.8446	44.93
5	22	6.15	12.2450	10.2440	6.0984	4.0974	48.84

23

48

25



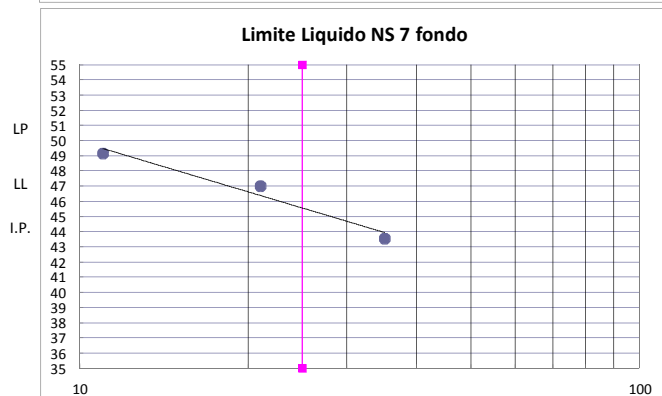
NS 7 fondo

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità
6	/	6.20	12.0697	10.9960	5.8694	4.7957	22.39
7	/	6.28	11.8024	10.7861	5.5253	4.5090	22.54
8	35	6.25	14.5367	12.0208	8.2886	5.7727	43.58
9	21	6.31	12.2195	10.3288	5.9102	4.0195	47.04
10	11	6.29	12.8954	10.7170	6.6072	4.4288	49.19

22

46

24



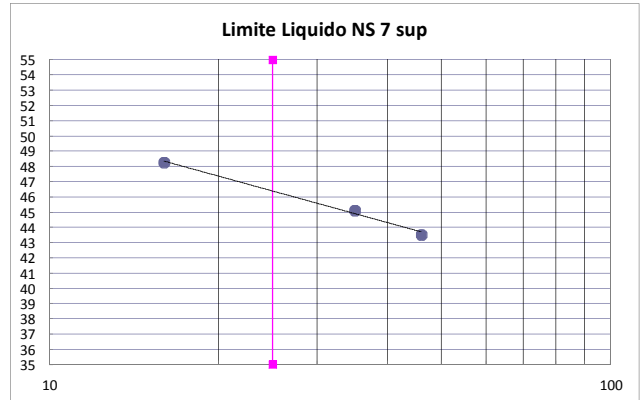
NS 7 superficie

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità	
11	/	6.29	9.2703	8.7434	2.9837	2.4568	21.45	22
12	/	6.29	10.4112	9.6658	4.1234	3.3780	22.07	
13	35	6.31	13.4781	11.2481	7.1718	4.9418	45.13	46
14	46	6.30	13.2090	11.1144	6.9052	4.8106	43.54	
15	16	6.52	12.4407	10.5123	5.9219	3.9935	48.29	24

LP

LL

I.P.



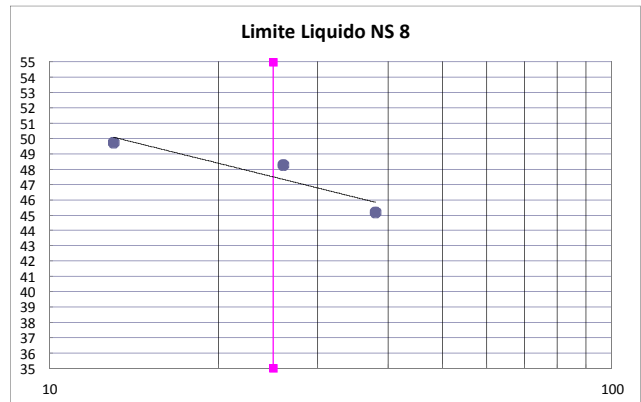
NS 8

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità	
16	/	6.28	9.6498	9.0807	3.3709	2.8018	20.31	21
17	/	6.26	10.6103	9.8629	4.3531	3.6057	20.73	
18	26	6.29	13.2464	10.9815	6.9530	4.6881	48.31	47
19	38	6.27	15.4313	12.5805	9.1565	6.3057	45.21	
20	13	6.52	14.2091	11.6535	7.6928	5.1372	49.75	26

LP

LL

I.P.



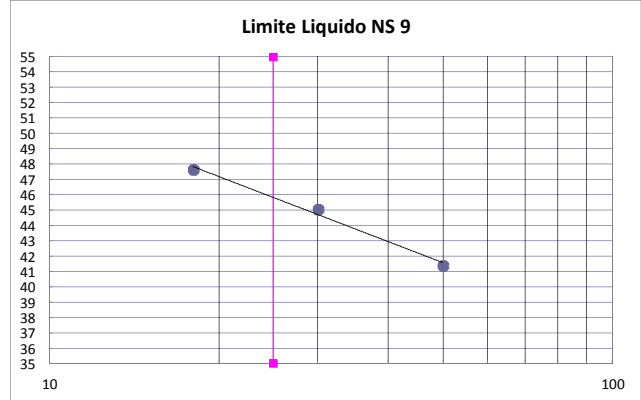
NS 9

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità	
14	/	6.30	9.2936	8.7695	2.9898	2.4657	21.26	21
15	/	6.52	9.8170	9.2500	3.2982	2.7312	20.76	
C	50	43.01	51.1704	48.7802	8.1654	5.7752	41.39	46
D	30	42.47	50.7729	48.1940	8.3024	5.7235	45.06	
E	18	43.88	52.6978	49.8538	8.8133	5.9693	47.64	25

LP

LL

I.P.



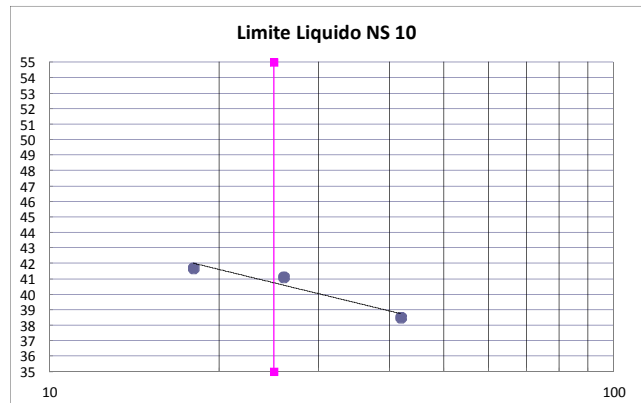
NS 10

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità	
I	/	7.76	11.2078	10.6238	3.4437	2.8597	20.42	20
L	/	32.86	37.8478	37.0160	4.9852	4.1534	20.03	
F	26	18.18	26.7024	24.2200	8.5191	6.0367	41.12	41
G	42	18.21	27.3440	24.8047	9.1343	6.5950	38.50	
H	18	18.14	26.3671	23.9468	8.2240	5.8037	41.70	21

LP

LL

I.P.



NS 11 fondo

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità
P	/	30.42	33.3032	32.8332	2.8875	2.4175	19.44
Q	/	32.49	36.1286	35.5311	3.6398	3.0423	19.64
M	18	18.40	27.4324	24.9559	9.0358	6.5593	37.76
N	28	18.21	30.5787	27.2577	12.3671	9.0461	36.71
O	50	18.10	25.4610	23.5468	7.3618	5.4476	35.14

20

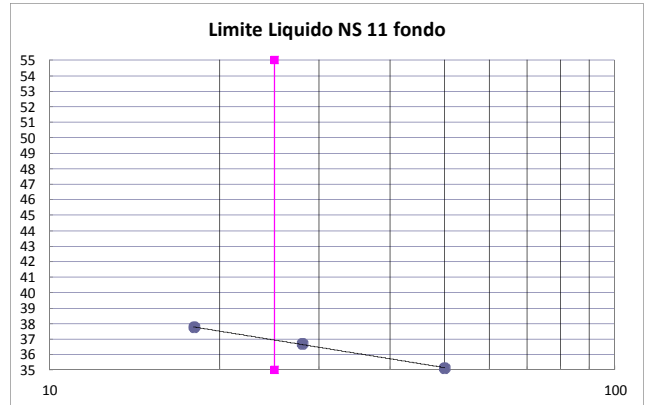
37

17

LP

LL

I.P.



NS 11 superficie

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità
1	/	6.3789	8.3870	8.0475	2.0081	1.6686	20.35
2	/	6.3372	8.9980	8.5393	2.6608	2.2021	20.83
3	17	6.1455	11.9470	10.3678	5.8015	4.2223	37.40
4	45	6.1466	11.6443	10.2363	5.4977	4.0897	34.43
5	27	6.2003	14.8420	12.5654	8.6417	6.3651	35.77

21

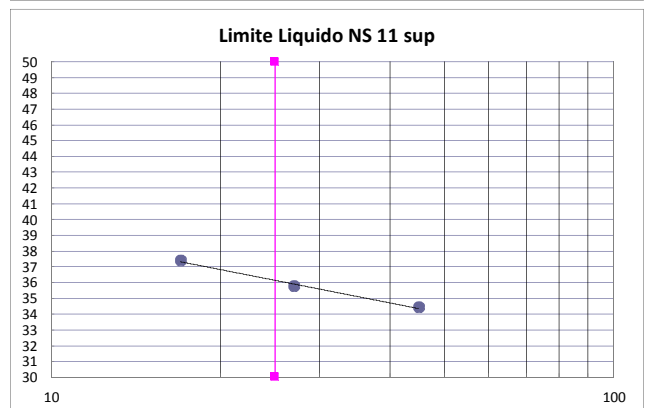
36

15

LP

LL

I.P.



NS 12

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità
6	/	6.20	9.4493	8.9356	3.2490	2.7353	18.78
7	/	6.28	9.2000	8.7340	2.9229	2.4569	18.97
8	40	6.25	15.6603	13.1833	9.4122	6.9352	35.72
9	32	6.31	13.5084	11.6345	7.1991	5.3252	35.19
10	20	6.29	12.4781	10.8019	6.1899	4.5137	37.14

19

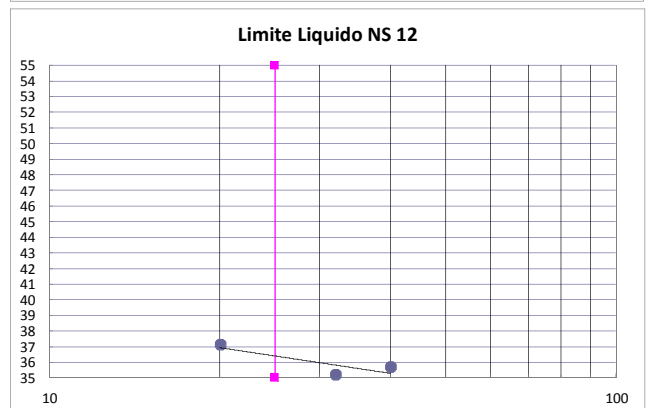
36

17

LP

LL

I.P.



NS 13

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità
14	/	6.3038	9.1018	8.6670	2.7980	2.3632	18.40
15	/	6.5188	9.7274	9.2411	3.2086	2.7223	17.86
11	31	6.2866	13.5176	11.6738	7.2310	5.3872	34.23
12	13	6.2878	11.2894	9.9929	5.0016	3.7051	34.99
13	24	6.3063	13.2315	11.4572	6.9252	5.1509	34.45

18

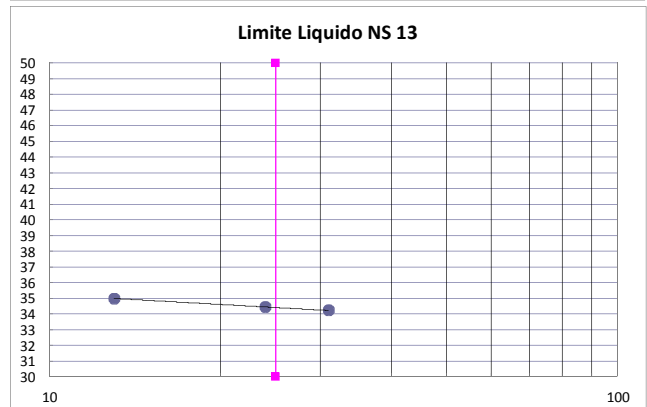
35

17

LP

LL

I.P.

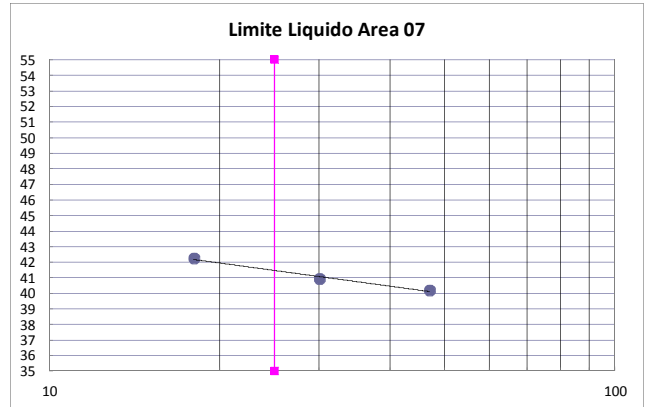


AREA 07

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità
16	/	6.2789	9.2709	8.7122	2.9920	2.4333	22.96
17	/	6.2572	7.8959	7.5996	1.6387	1.3424	22.07
18	47	6.2934	11.0498	9.6859	4.7564	3.3925	40.20
19	18	6.2748	11.6844	10.0776	5.4096	3.8028	42.25
20	30	6.5163	11.9505	10.3727	5.4342	3.8564	40.91

23
42
19

LP
LL
I.P.



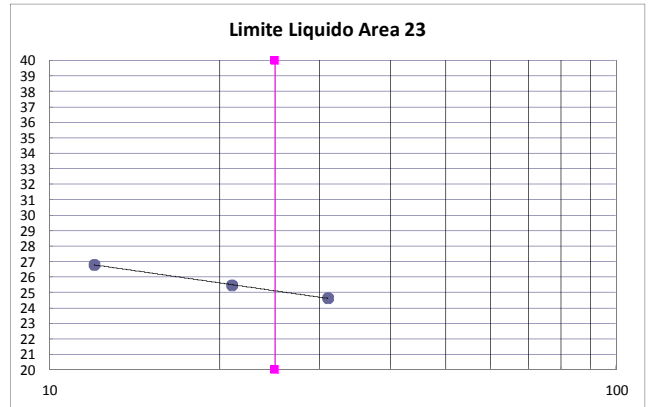
AREA 23

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità
A	/	43.45	48.8703	48.0334	5.4238	4.5869	18.25
B	/	42.34	46.4863	45.8658	4.1428	3.5223	17.62
C	12	43.01	49.6248	48.2254	6.6198	5.2204	26.81
D	21	42.47	52.4927	50.4592	10.0222	7.9887	25.45
E	31	43.88	50.3606	49.0800	6.4761	5.1955	24.65

18
25
7

LP
LL
I.P.

25.0000 20.0000
25.0000 40.0000

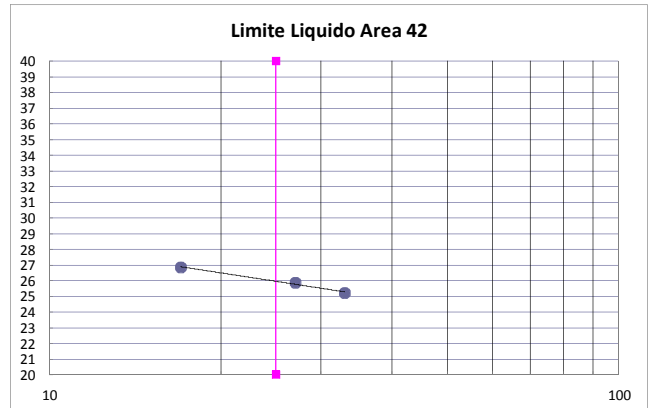


AREA 42

n	colpi	tara	peso umido	peso secco	netto umido	netto secco	%umidità
I	/	7.76	10.2401	9.8627	2.4760	2.0986	17.98
L	/	32.86	37.1443	36.4875	4.2817	3.6249	18.12
F	17	18.18	24.5279	23.1845	6.3446	5.0012	26.86
G	33	18.21	23.9775	22.8160	5.7678	4.6063	25.22
H	27	18.14	24.5095	23.2004	6.3664	5.0573	25.89

18
26
8

LP
LL
I.P.



ALLEGATO 3

(analisi Hg)

Risultati DMA-80 Porto Monfalcone		
sigla	media [mg/kg]	ds
AREA-07	2.81	0.25
AREA-23	0.36	0.04
AREA-42	0.54	0.04
NS-01	8.47	0.12
NS-02	7.32	0.31
NS-03 FONDO	3.23	0.09
NS-03 SUP.	9.01	0.27
NS-04	11.11	0.19
NS-05	13.50	0.27
NS-06	8.34	0.27
NS-07 SUP.	8.65	0.05
NS-08	6.36	0.05
NS-09	1.12	0.05
NS-10	0.94	0.12
NS-11 FONDO	0.10	0.01
NS-11 SUP.	1.00	0.19
NS-12	0.30	0.00
NS-13	0.58	0.02
NS-7 FONDO	0.27	0.00

Risultati FIAS-100 Porto Monfalcone

MINERALIZZAZIONE MILESTONE MLS-1200				ANALISI PERKIN-ELMER FIAS-100					
sigla	peso [g]	miscela di attacco	volume finale [L]	diluizione	[µg/L]	ds	rds %	[µg/g]	ds
NS-3 SUP.	0.2022	aqua regia	0.1	1	16.40	1.14	6.94	8.11	0.56
NS-4	0.2008	aqua regia	0.1	1	19.30	0.33	1.72	9.61	0.16
NS-5	0.2026	aqua regia	0.1	1	24.40	0.65	2.65	12.04	0.32
NS-6	0.2076	aqua regia	0.05	1	31.40	0.65	2.08	7.56	0.16
NS-7 SUP.	0.2079	aqua regia	0.05	1	33.10	0.91	2.76	7.96	0.22
NS-8	0.2005	aqua regia	0.05	1	26.20	0.71	2.73	6.53	0.18

Estrazione Sequenziale Selettiva Porto Monfalcone - 1

n.	sigla	peso [g]
1	NS-3 SUP.	0.4036
2	NS-4	0.4000
3	NS-5	0.4009
4	NS-6	0.4015
5	NS-7 SUP.	0.4040
6	NS-8	0.4008

					CV-AFS	
n.	sigla	frazione	miscela di attacco	volume finale [L]	[ng/L]	[µg/g]
1	NS-3 SUP.	F1	acqua MilliQ	0.05	39.90	0.005
2	NS-4	F1	acqua MilliQ	0.05	59.40	0.007
3	NS-5	F1	acqua MilliQ	0.05	48.90	0.006
4	NS-6	F1	acqua MilliQ	0.05	51.10	0.006
5	NS-7 SUP.	F1	acqua MilliQ	0.05	82.50	0.010
6	NS-8	F1	acqua MilliQ	0.05	58.10	0.007

					CV-AFS	
n.	sigla	frazione	miscela di attacco	volume finale [L]	[ng/L]	[µg/g]
1	NS-3 SUP.	F2	CH ₃ COOH + HCl	0.06	27.40	0.004
2	NS-4	F2	CH ₃ COOH + HCl	0.06	23.60	0.004
3	NS-5	F2	CH ₃ COOH + HCl	0.06	19.60	0.003
4	NS-6	F2	CH ₃ COOH + HCl	0.06	20.30	0.003
5	NS-7 SUP.	F2	CH ₃ COOH + HCl	0.06	15.70	0.002
6	NS-8	F2	CH ₃ COOH + HCl	0.06	49.80	0.007

					CV-AFS	
n.	sigla	frazione	miscela di attacco	volume finale [L]	[ng/L]	[µg/g]
1	NS-3 SUP.	F3	1M KOH	0.06	378.00	0.06
2	NS-4	F3	1M KOH	0.06	549.00	0.08
3	NS-5	F3	1M KOH	0.06	383.00	0.06
4	NS-6	F3	1M KOH	0.06	326.00	0.05
5	NS-7 SUP.	F3	1M KOH	0.06	550.00	0.08
6	NS-8	F3	1M KOH	0.06	191.00	0.03

					CV-AAS	
n.	sigla	frazione	miscela di attacco	volume finale [L]	[ng/L]	[µg/g]
1	NS-3 SUP.	F4	12M HNO ₃	0.1	5.69	1.41
2	NS-4	F4	12M HNO ₃	0.1	11.90	2.98
3	NS-5	F4	12M HNO ₃	0.1	14.10	3.52
4	NS-6	F4	12M HNO ₃	0.1	8.95	2.23
5	NS-7 SUP.	F4	12M HNO ₃	0.1	12.50	3.09
6	NS-8	F4	12M HNO ₃	0.1	9.67	2.41

					CV-AAS	
n.	sigla	frazione	miscela di attacco	volume finale [L]	[ng/L]	[µg/g]
1	NS-3 SUP.	F5	<i>aqua regia</i>	0.1	11.50	2.85
2	NS-4	F5	<i>aqua regia</i>	0.1	16.10	4.03
3	NS-5	F5	<i>aqua regia</i>	0.1	16.90	4.22
4	NS-6	F5	<i>aqua regia</i>	0.1	11.20	2.79
5	NS-7 SUP.	F5	<i>aqua regia</i>	0.1	9.59	2.37
6	NS-8	F5	<i>aqua regia</i>	0.1	6.36	1.59

Estrazione Sequenziale Selettiva Porto Monfalcone - 2							
	Hg estratto	«water»	«stomach»	«organic»	«strong»	«cinnabar»	
	[µg/g]	F1 %	F2 %	F3 %	F4 %	F5 %	tot
NS-3 SUP.	4.32	0.11	0.09	1.30	32.6	65.9	100
NS-4	7.09	0.10	0.05	1.16	41.9	56.7	100
NS-5	7.80	0.08	0.04	0.73	45.1	54.1	100
NS-6	5.08	0.13	0.06	0.96	43.9	54.9	100
NS-7 SUP.	5.56	0.18	0.04	1.47	55.6	42.7	100
NS-8	4.04	0.18	0.18	0.71	59.7	39.3	100