

Il WOE è un approccio integrato chimico-ecotossicologico-biologico che riflette l'esigenza di gestire una grande mole di dati ambientali eterogenei, superando le limitazioni dell'approccio "pass to fail" di tipo tabellare, per valutare lo stato di pericolosità di un sistema complesso come quello dei sedimenti. Tale comparto è infatti caratterizzato da fenomeni di mobilità inter- e intra-matrice dei contaminanti, in relazione al cambiamento dei parametri chimico-fisici dell'ambiente, da fenomeni di speciazione chimica, e da effetti dovuti all'interazione sinergica e/o antagonistica di miscele di inquinanti, che producono non linearità complesse nei confronti delle comunità biologiche. Al momento, sulla scorta di tale approccio, nelle norme tecniche vigenti sono state considerate due delle principali *Line Of Evidence* (LOE): l'analisi chimica ed ecotossicologica (saggi biologici). La LOE relativa ai saggi biologici è basata sull'utilizzo di un indice sintetico di pericolo ecotossicologico (*Hazard Quotient*, HQ), che consente di formulare una valutazione oggettiva della tossicità, indipendentemente dalla specifica batteria di saggi utilizzata. Sulla base di criteri di integrazione ponderata, l'indice attribuisce pesi specifici ad alcune variabili fondamentali caratteristiche dei saggi, tra cui: la significatività statistica della differenza di effetto tra campione e controllo (contemplando così anche la variabilità tra le repliche di origine biologica, ma anche quella dovuta alla correttezza di esecuzione del saggio); la severità dell'effetto (tipologia di *end-point*), inteso come gravità del danno biologico misurato (dalle alterazioni comportamentali fino alla morte degli individui); la tipologia di esposizione (acuta o a breve termine, cronica o a lungo termine); la rappresentatività ambientale della matrice testata (es. sedimento tal quale e acqua di elutriazione) rispetto alle finalità dell'indagine. L'applicazione di tale indice prevede infatti per ciascun saggio una correzione dell'effetto percentuale misurato in funzione della sua significatività statistica e un confronto con la specifica soglia di tossicità, superata la quale l'effetto è considerato biologicamente rilevante. L'effetto pesato così ottenuto viene ulteriormente corretto in funzione della tipologia di matrice, di *end-point* e di esposizione. La sommatoria degli effetti pesati dell'intera batteria viene quindi confrontata con l'effetto massimo teorico ottenibile dalla specifica batteria di saggi utilizzata e il rapporto normalizzato. L'indice di pericolo ecotossicologico HQ<sub>C</sub> così ottenuto è infine collocato in una delle 5 classi nelle quali è suddivisa la scala di pericolo. I dettagli dell'indice sintetico sono riportati in Piva *et al.*, 2011. Per quanto riguarda la LOE chimica, la valutazione dei risultati procede secondo percorsi differenti, in funzione dei diversi regolamenti tecnici.

Nel caso dell'Allegato Tecnico al DM 173/2016, poiché sono già indicati valori chimici di riferimento su base nazionale (L1 e L2, che tengono conto anche degli aspetti sanitari connessi agli Standard di Qualità Ambientale e, nel caso degli arenili, alla destinazione d'uso delle aree), le risultanze analitiche vengono elaborate mediante uno specifico indice di pericolo chimico HQ<sub>C</sub> che tiene conto della tipologia delle sostanze, del numero dei contaminanti che eccedono il/i riferimento/i (L1, L2 o riferimenti locali), nonché dell'entità di tali superamenti. Viene dunque abbandonata la logica del mero superamento del valore tabellare ("pass to fail"), anche minimo e da parte di un unico parametro, come principio fondamentale per la classificazione chimica.

L'elaborazione dei dati chimici inizia con il calcolo del rapporto tra le concentrazioni dei contaminanti misurate nei sedimenti e i valori di L1 e L2, ovvero il *Ratio To Reference* (RTR); il valore di RTR viene corretto in funzione del "peso" (*RTR weight*, RTR<sub>w</sub>) dello specifico contaminante (pari a 1 se non contemplato dalla Direttiva 2013/39/UE) (Europa, 2013); pari a 1,1 se inserito nella lista delle sostanze "prioritarie"; pari a 1,3 se inserito nella lista delle sostanze "pericolose e prioritarie" o annoverato nella convenzione di Stoccolma sui POP, per ottenere un valore di RTR<sub>w</sub> pesato, al fine di enfatizzare l'importanza delle variazioni osservate per i contaminanti pericolosi. Il calcolo dell'indice HQ<sub>C</sub> è ottenuto dalla media degli RTR<sub>w</sub> delle sostanze con RTR ≤ 1 (cioè con valori inferiori rispetto al proprio riferimento), addizionato con la sommatoria degli RTR<sub>w</sub> dei contaminanti con RTR >1. Analogamente all'indice di pericolo ecotossicologico, l'HQ<sub>C</sub> è assegnato a una delle 6 classi nelle quali è suddivisa la scala di pericolo

chimico. I dettagli dell'indice sintetico sono riportati in Piva *et al.*, 2011. Entrambi gli indici costituiscono parte integrante di un modello software-assistito per la valutazione ponderata e integrata del pericolo associato ai sedimenti, sviluppato da Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) in collaborazione con l'Università Politecnica delle Marche, con specifico riferimento all'applicazione dell'Allegato Tecnico al DM 173/2016 (SediquaSoft 109.0<sup>®</sup>). Una estensione del modello rispetto alle due linee di evidenza considerate in ambito marino costiero, è stata sviluppata da ISPRA, in collaborazione con l'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente (ARPA) Veneto e con enti di ricerca locali, per la laguna di Venezia. In particolare è stato infatti sottoposto da oltre un anno ai due Dicasteri di competenza MiTE e del Ministero delle Infrastrutture e della Mobilità Sostenibili (MiMS) un nuovo documento tecnico di riferimento, in sostituzione del cosiddetto "Protocollo fanghi" del 1993, per la gestione dei sedimenti in ambito lagunare, nel rispetto delle direttive comunitarie in tema di acque e ambienti acquatici, con l'obiettivo di poter riutilizzare, sotto certe condizioni, i materiali di dragaggio provenienti dai canali lagunari per la realizzazione di strutture morfologiche (velme e barene) nelle aree di basso fondale, necessarie per contrastare i fenomeni di degrado dell'ambiente lagunare. Il nuovo documento, dal punto di vista metodologico, analogamente a quanto adottato dall'allegato tecnico al DM 173/2016 si basa sulla integrazione delle linee di evidenza chimica ed ecotossicologica, integrata in questo caso anche con analisi dei dati di bioaccumulo, nonché sul principio del "non peggioramento" dello stato ecologico dei corpi idrici lagunari entro i quali sono individuati i siti di conferimento dei sedimenti dragati. L'approvazione di questo nuovo protocollo è stata demandata a un Decreto interministeriale MiMS-MiTE, di concerto con il Ministero della Salute e della Regione del Veneto, previsto dall'art. 95 commi 27 *bis*, *ter*, *quater*, *quinqües* e *sexies* del DL 14 agosto 2020 n. 104 (Italia, 2020) convertito con Legge 126 del 13 ottobre 2020. L'ISPRA, Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) e ISS, con il contributo dell'intero Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) e delle Università italiane, hanno collaborato alla emanazione dei criteri ambientali per la caratterizzazione e gestione dei sedimenti in ambito marino (ripascimento delle coste, riempimento di banchine e vasche di colmata, immersione in mare oltre le 3 miglia dalla costa), con la stesura delle norme tecniche attualmente in vigore riportate nell'Allegato Tecnico al DM 173/2016. Per valutare l'applicazione a livello nazionale di tale DM e raccoglierne le criticità, è stato istituito un Osservatorio "esperto" Nazionale (Decreto Direttoriale PNM 19983 del 7/8/2019) (MATTM, 2019), coinvolgendo rappresentanti degli Enti nazionali di ricerca (ISPRA, CNR, ISS), una rappresentanza del Sistema Nazionale di Protezione Ambientale (SNPA) costituita da referenti di n. 5 ARPA regionali e due rappresentanti delle Regioni (a nome della Conferenza Stato-Regioni).

Le attività svolte dall'Osservatorio sono finalizzate a:

- verificare mediante l'acquisizione, la raccolta di dati e informazioni derivanti dall'attuazione del regolamento da parte delle Regioni, l'eventuale necessità di un aggiornamento dello stesso;
- svolgere azioni ricognitive e informative rivolte agli enti pubblici nazionali e regionali finalizzate a una divulgazione dei contenuti del regolamento.

Le evidenze emerse dall'attività vengono sottoposte all'attenzione della Direzione Generale competente del MiTE, per gli eventuali seguiti di competenza.

Nel corso dei primi due anni di funzionamento ISPRA ha coordinato la raccolta e la discussione delle informazioni e delle osservazioni richieste alle Regioni che comprendevano: la documentazione tecnica e i verbali delle riunioni plenarie dell'Osservatorio sono disponibili nella sezione del sito web di ISPRA-SNPA dedicata al DM 173/2016 (MATTM, 2016c) che accoglie anche la documentazione e il software di supporto per l'applicazione dell'Allegato tecnico. (<https://www.isprambiente.gov.it/it/attivita/tema-mare/movimentazione-e-gestione-dei-sedimenti-marino-costieri-osservatorio-esperto-dm-173-16>). Oltre le questioni di natura

prettamente tecnico-scientifica legate all'applicazione dell'Allegato tecnico, l'Osservatorio ha raccolto istanze di carattere più generale sulla gestione dei sedimenti da movimentare nei diversi ambienti, evidenziando la necessità di un approccio complessivo, mediante l'applicazione di criteri tecnici e procedure amministrative comuni o quantomeno maggiormente comparabili per i differenti ambiti di applicazione.

## Bibliografia

- Avio CG, Gorbi S, Milan M, Benedetti M, Fattorini D, d'Errico G, Pauletto M, Bargelloni L, Regoli F. Pollutants bioavailability and toxicological risk from microplastics to marine mussels. *Environmental Pollution* 2015;198:211-22.
- Benedetti M, Ciaprini F, Piva F, Onorati F, Fattorini D, Notti A, Ausili A, Regoli F. A multidisciplinary weight of evidence approach for classifying polluted sediments: integrating sediment chemistry, bioavailability, *Provisional tolerable weekly intake* s responses and bioassays. *Environment International* 2011;38:17-28.
- Chapman PM. Determining when contamination is pollution – weight of evidence determinations for sediments and effluents. *Environ Int* 2007; 33:492-501.
- Chapman PM, Hollert H. Should the sediment quality triad become a tetrad, a pentad, or possibly even a hexad? *J. Soil Sediments* 2006;6:4-8.
- Chapman PM, McDonald BG, Lawrence GS. Weight-of-evidence issues and frameworks for sediment quality (and other) assessments. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 2002; 8:1489-1515.
- Commissione Europea. Decisione del 3 maggio 2000 che sostituisce la Decisione 94/3/CE che istituisce un elenco di rifiuti conformemente all'articolo 1, lettera a), della Direttiva 75/442/CEE del Consiglio relativa ai rifiuti e la Decisione 94/904/CE del Consiglio che istituisce un elenco di rifiuti pericolosi ai sensi dell'articolo 1, paragrafo 4, della direttiva 91/689/CEE del Consiglio relativa ai rifiuti pericolosi. *Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee* L 226 del 6 settembre 2000.
- Dagnino A, Sforzini S, Dondero F, Fenoglio S, Bona E, Jensen J, Viarengo A. A “Weight of-Evidence” approach for the integration of environmental “Triad” data to assess ecological risk and biological vulnerability. *Integr Environ Assess Manag* 2008;4(3):314-326.
- Europa. Direttiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 12 agosto 2013 che modifica le Direttive 2000/60/CE e 2008/105/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque. *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea* L 226/1 del 24/8/2013.
- Italia. Legge 84/1994. Riordino della legislazione in materia portuale. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale*, 21 del 4 febbraio 1994.
- Italia. Decreto legislativo 152 del 3 aprile 2006. Norme in materia ambientale. *Gazzetta Ufficiale* 88 - *Supplemento Ordinario* 96 del 14 aprile 2006.
- Italia. Decreto Legge 14 agosto 2020. Misure Urgenti per il rilancio e sostegno dell'economia. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale* del 14 agosto 2020.
- Italia. Legge 156 del 9 novembre 2021. Conversione in Legge, con modificazioni, del Decreto-Legge 10 settembre 2021, n. 121, recante disposizioni urgenti in materia di investimenti e sicurezza delle infrastrutture, dei trasporti e della circolazione stradale, per la funzionalità del Ministero delle infrastrutture e della mobilità sostenibili, del Consiglio superiore dei lavori pubblici e dell'Agenzia nazionale per la sicurezza delle infrastrutture stradali e autostradali. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale* 267 del 9 novembre 2021a.
- Italia. Legge 31 luglio 2002, 179. Disposizioni in Materia Ambientale. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale* 189 del 13 agosto 2002.

- Italia. Legge 29 luglio 2021, 108. Conversione in Legge, con modificazioni, del Decreto Legge 31 maggio 2021, 77, recante governance del Piano nazionale di ripresa e resilienza e prime misure di rafforzamento delle strutture amministrative e di accelerazione e snellimento delle procedure. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale* 181 del 30 luglio 2021b.
- Long ER, Chapman PM. A Sediment Quality Triad: measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition in Puget Sound. *Marine Pollution Bulletin* 1985;16(10): 405-15.
- MATTM (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare). Decreto Ministeriale 7 novembre 2008. Disciplina delle operazioni di dragaggio nei siti di bonifica di interesse nazionale. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale*, 284 del 4 dicembre 2008.
- MATTM (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare). Decreto Ministeriale 15 luglio 2016, 172. Regolamento recante la disciplina delle modalità e delle norme tecniche per le operazioni di dragaggio nei siti di interesse nazionale, ai sensi dell'articolo 5-bis, comma 6, della Legge 84 del 28 gennaio 1994. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale*, 208 del 6 settembre 2016a.
- MATTM (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare). Decreto Direttoriale 8 giugno 2016 ai sensi del Regolamento recante la disciplina delle modalità e delle norme tecniche per le operazioni di dragaggio nei siti di interesse nazionale, ai sensi dell'articolo 5-bis, comma 6, della Legge 84 del 28 gennaio 1994. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale*, 145 del 23 giugno 2016b.
- MATTM (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare). Decreto 15 luglio 2016, 173. Regolamento recante modalità e criteri tecnici per l'autorizzazione all'immersione in mare dei materiali di escavo di fondali marini. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale* 208 del 6 settembre 2016c, Suppl. Ordinario 40.
- MATTM (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare). Decreto Direttoriale PNM 1993 del 7 agosto 2019 di istituzione dell'Osservatorio esperto sul DM 173/2016 ai sensi del Regolamento 173 del 15 luglio 2016 recante modalità e criteri tecnici per l'autorizzazione all'immersione in mare dei materiali di escavo di fondali marini. *Gazzetta Ufficiale, Serie Generale*, 208 del 6 settembre 2016, Suppl. Ordinario 40 (v. Allegato tecnico).
- Piva F, Ciaprin F, Onorati F, Benedetti M, Fattorini D, Ausili A, Regoli F. Assessing sediment hazard through a weight of evidence approach with bioindicator organisms: a practical model to elaborate data from sediment chemistry, bioavailability, *Provisional tolerable weekly intake* s and ecotoxicological bioassays. *Chemosphere* 2011;83(4):475-85.
- Regoli F, d'Errico G, Nardi A, Mezzelani M, Fattorini D, Benedetti M, Di Carlo M, Pellegrini D, Gorbi S. Application of a weight of evidence approach for monitoring complex environmental scenarios: the case-study of off-shore platforms. *Front Mar Sci* 2019a;6:377-91.
- Regoli F, d'Errico G, Onorati F, Pellegrini D, Mugnai C. *Application of weight ed criteria and integrated approach to assess sediment quality in marine and fresh water ecosystems*. Conference room MARE 3-4. 11th International SedNet Conference Dubrovnik (HR), April 3-5 2019. St. Petersburg (FL): SedNet; 2019b.
- Regoli F, Pellegrini D, Cicero AM, Nigro M, Benedetti M, Gorbi S, Fattorini D, d'Errico G, Di Carlo M, Nardi A, Gaion A, Scuderi A, Giuliani S, Romanelli G, Berto D, Trabucco B, Guidi P, Bernardeschi M, Scarcelli V, Frenzilli G. A multidisciplinary weight of evidence approaches for environmental risk assessment at the Costa Concordia wreck: integrative indices from mussel watch. *Marine Environmental Research* 2014;96:92-104.

# PRESENZA E ORIGINE DEL MERCURIO NEI SEDIMENTI DELLA REGIONE AUTONOMA FRIULI VENEZIA GIULIA

Antonella Ausili (a), Elena Romano (a), Chiara Maggi (b), Luisa Bergamin (a), Paolo de Alti (c), Katia Crovatto (c), Anna Lutman (d), Enrico Veschetti (e)

- (a) *Centro Nazionale per la Caratterizzazione Ambientale e la protezione della Fascia Costiera, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Roma*
- (b) *Centro Nazionale per la rete dei Laboratori, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Roma*
- (c) *Direzione centrale difesa dell'ambiente, energia e sviluppo sostenibile,*
- (a) *Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, Trieste*
- (d) *Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli Venezia Giulia, Palmanova (Ud)*
- (e) *Dipartimento Ambiente e Salute, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

Il mercurio (Hg) è un elemento presente in tracce nella parte superiore della crosta terrestre, con concentrazioni medie di  $0,08 \text{ mg kg}^{-1}$  (Li & Schoonmaker, 2003). Esso viene mobilizzato tramite l'attività tettonica e vulcanica, cosicché importanti depositi si trovano in regioni mineralizzate caratterizzate da zone di subduzione attive o passate. È presente in natura principalmente come cinabro (HgS) e, secondariamente, come livingstonite ( $\text{HgSb}_4\text{S}_7$ ), per cui si ritrova naturalmente nell'ambiente come prodotto della dissoluzione dei solfuri, mentre il mercurio nativo è più raro (Jonasson & Boyle, 1972; Fitzgerald & Lamborg, 2005). Il Hg, quindi, è naturalmente presente nel sistema biogeochimico della terra, anche se secoli di attività umane hanno apportato quantità crescenti di questo elemento nell'atmosfera, nei suoli e in ambiente marino; in quest'ultimo il contributo è prevalentemente dovuto a apporti fluviali, dilavamento di suoli e terreni o per precipitazione atmosferica.

Pur essendo possibili successive mobilizzazioni, in generale la destinazione finale sono i sedimenti; in particolare questo contaminante tende ad accumularsi nella frazione fine, specialmente in quella argillosa, grazie alle proprietà di adsorbimento della sua struttura cristallina (Brigatti *et al.*, 2005; Alves Martins *et al.*, 2015). La maggior parte di Hg antropico deriva dall'utilizzo di combustibili fossili, ma sono numerosi i processi industriali che possono rilasciare questo elemento in atmosfera. Tra questi processi, i principali sono la produzione di cemento, di metalli non ferrosi, di ghisa e acciaio, di soda caustica (impianti cloro-soda), la manifattura di prodotti elettrici, la produzione di oro, nonché la produzione diretta di mercurio da attività mineraria (Selin, 2009).

## Caratteristiche del territorio

Per capire quale possa essere l'entità dell'apporto di Hg di origine naturale nei sedimenti marini della fascia costiera del Friuli Venezia Giulia (FVG) e verificare l'eventuale presenza di una anomalia geochemica, è necessario considerare la geologia dell'entroterra, tenendo conto delle caratteristiche dei bacini idrografici dei fiumi che sfociano nell'area, oltre che del trasporto da parte delle correnti, della morfologia costiera e della granulometria dei sedimenti stessi (Romano *et al.*, 2018).

I principali fiumi della regione sono Tagliamento e Isonzo, che sfociano rispettivamente a sud e a nord della laguna di Grado e Marano. Il primo non influenza la distribuzione di Hg nei

sedimenti marini in quanto drena principalmente le Alpi e Prealpi Carniche e Giulie, costituite per la quasi totalità da calcari e calcari dolomitici con anomalie geochimiche di Ba, Cu, Fe, Pb, Sb, Zn (Zucchini, 1998).

Diversamente, il fiume Isonzo (Soča in sloveno) viene influenzato dagli apporti del suo affluente Idrijca, in territorio sloveno, che drenano l'omonimo distretto minerario, situato alla congiunzione tra Alpi e Dinaridi. In quest'area i depositi minerali si sono formati per risalita di soluzioni idrotermali nel Triassico medio, durante la fase di *rifting* dell'apertura della Tetide.

Queste si sono sovrapposte a una successione di rocce clastiche e carbonatiche di età dal Paleozoico superiore all'Anisico. Si stima che lo spessore della sequenza interessata dalle mineralizzazioni sia di circa 800 m. Attualmente il giacimento è inglobato in una complessa struttura geologica che si è formata durante il parossismo dell'orogenesi alpina. Il deposito di minerale è stato sollevato e tagliato in blocchi e, nella fase finale dell'orogenesi, disgregato e dislocato lungo faglie (Palinkaš *et al.*, 1995).

Per quanto riguarda la circolazione costiera e il relativo trasporto solido, a carattere prevalentemente fine, questo presenta due direzioni preferenziali, verso Est e verso Ovest rispetto alla foce del fiume Isonzo; mentre il trasporto solido al largo è diretto verso Ovest nel settore settentrionale della foce del Tagliamento e verso Est a Sud della foce dell'Isonzo (Ferretti *et al.*, 2003).

## Sorgenti di Hg per i sedimenti marini

Le sorgenti di Hg nei sedimenti marini possono avere origini naturali (geogeniche) o derivanti da attività antropiche.

### Contributo naturale

Per conoscere l'entità del contributo naturale occorre analizzare sedimenti in cui sia assente l'effetto delle attività antropiche. Visto l'elevato grado di antropizzazione della fascia costiera italiana e, ancor più, di quella dell'alto Adriatico, la scelta migliore è determinare il valore di fondo di un elemento, ovvero quel valore che consente di discriminare il contributo naturale da quello antropico, andando ad analizzare sedimenti di carote deposti in epoca pre-industriale (Piani *et al.*, 2005; Romano *et al.*, 2018). Seguendo questo approccio, il valore di fondo di Hg determinato per il Golfo di Trieste risulta pari a  $0,17 \text{ mg kg}^{-1}$  (Covelli *et al.*, 2001), mentre per la laguna di Marano e Grado è di  $0,13 \pm 0,04 \text{ mg kg}^{-1}$  (Covelli *et al.*, 2012). Questi valori sono significativamente più elevati di quelli registrati in altre aree del Mediterraneo come il Canale di Sicilia ( $0,038 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Di Leonardo *et al.*, 2006) o la piattaforma tirrenica ( $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Sprovieri *et al.*, 2006).

### Contributo antropico

Il maggior contributo antropico per la fascia costiera del FVG è determinato dagli apporti del fiume Isonzo, e più in particolare da uno dei suoi affluenti principali, l'Idrijca, che drena buona parte del sito minerario di Idrija in Slovenia. Idrija rappresenta il secondo distretto minerario di Hg per importanza al mondo, in funzione ininterrottamente dagli inizi del XVI secolo fino al 1996, in cui sono state estratte oltre 5 milioni di t di minerale di Hg di cui circa il 27% disperso nell'ambiente e/o trasportato in mare. Di conseguenza, i sedimenti e i depositi di pianura alluvionale nell'area risultano molto arricchiti in Hg antropico, che va a sommarsi ai livelli

naturali già elevati. La maggior parte di Hg che risiede nei materiali superficiali, compresi i sedimenti fluviali, è derivata principalmente da Hg ri-mobilizzato dalle attività minerarie (Horvat *et al.*, 1999). Durante il funzionamento della miniera, la maggior parte del materiale di scarto, altamente contaminato da Hg, è stato depositato lungo la riva dei fiumi e poi disperso durante le inondazioni (Biestler *et al.*, 1999). Tutto ciò ha reso il bacino dell'Isonzo la principale sorgente di Hg nel Golfo di Trieste che risulta essere così una delle aree marine più contaminate per durata e quantità di metallo accumulato (Horvat *et al.*, 1999; Covelli *et al.*, 2001).

Analisi effettuate nel 1998 su acqua e sedimenti fluviali (Idrijca e Soča) e marini in prossimità della foce del fiume Isonzo hanno mostrato che il Hg totale (THg) nel fiume Idrijca aumentava di più di 20 volte a valle della miniera, con metilmercurio (MeHg) pari allo 0,5%. Le concentrazioni aumentavano ulteriormente a valle e nell'ambiente estuarino alla foce dell'Isonzo, con MeHg che rappresentava quasi l'1,5% del totale. Per quanto riguarda le acque del Golfo di Trieste, in prossimità della foce, contenevano fino a 65 ng L<sup>-1</sup> di THg, con circa 0,05 ng L<sup>-1</sup> di MeHg; mentre i sedimenti avevano concentrazioni di 4 µg g<sup>-1</sup> di THg e di circa 3 ng g<sup>-1</sup> di MeHg. Il Hg nelle acque interstiziali dei sedimenti variava tra 1 e 8 ng L<sup>-1</sup> di cui il MeHg rappresentava fino all'85%.

Gli aumenti di THg e MeHg nell'estuario hanno evidenziato la rimobilizzazione di Hg, presumibilmente come dissoluzione e riciclo di cinabro, e la produzione attiva di MeHg, che penetrava nelle acque di fondo e probabilmente entrava nella catena alimentare marina (Hines *et al.*, 2000).

Un altro studio, condotto quasi contemporaneamente al precedente, ha sostanzialmente confermato questi risultati (Horvat *et al.*, 1999). Attraverso analisi su acqua, sedimenti e biota in ambiente di estuario e marino sono state confermate concentrazioni molto elevate di Hg nei sedimenti fluviali e nell'acqua. Per l'areale del Golfo di Trieste è stato calcolato un bilancio di massa annuale provvisorio di Hg dal quale è risultato che la principale fonte di mercurio inorganico era il Soca-Isonzo e, in particolare, i suoi sedimenti.

L'utilizzo di una camera bentica ha mostrato come solo il 74% di Hg venisse immagazzinato nei sedimenti, mentre il 26% fosse riciclato; il 25% di quest'ultimo era in forma di MeHg (Horvat *et al.*, 1999).

Un esteso campionamento dei sedimenti marini (80 stazioni) in tutto il Golfo di Trieste ha evidenziato, per quanto riguarda le concentrazioni di THg, valori medi di 5,04 mg kg<sup>-1</sup> e mediane di 3,10 mg kg<sup>-1</sup>. Le concentrazioni sono risultate molto elevate lungo la zona litoranea del settore settentrionale, dove il Hg era presente in forma detritica, come cinabro, nei sedimenti sabbiosolimosi vicino alla foce del fiume e alle spiagge circostanti, mentre nei sedimenti dell'area del Golfo risultava associato alle frazioni fini del sedimento e/o alla sostanza organica. I primi 50 cm di sedimenti nel settore centrale del Golfo di Trieste sono risultati notevolmente contaminati, arricchiti fino a 25 volte oltre il fondo naturale regionale e l'andamento verticale delle concentrazioni è risultato ben correlato ai dati storici dell'attività di estrazione del Hg presso la miniera di Idrija, confermandone così l'origine (Covelli *et al.*, 2001). Per determinare la capacità del sistema di trasformare e mobilizzare Hg, producendo MeHg, sono state analizzate carote di sedimento prelevate da un bacino di acqua dolce, da un sito di estuario salmastro e da tre siti marini nel Golfo di Trieste (Hines *et al.*, 2006). I risultati hanno mostrato che il Hg è stato prontamente metilato e demetilato in tutti i siti.

Analogamente ai sedimenti, anche la colonna d'acqua è stata studiata in numerose stazioni del Golfo di Trieste per indagare le sorgenti e il destino di Hg. In particolare, sono stati studiati THg e Hg disciolto, Hg reattivo, MeHg totale e disciolto, THg e MeHg nel mesozooplankton insieme alla velocità di sedimentazione di Hg particolato. Le concentrazioni più elevate di THg nello strato superficiale sono risultate limitate all'area del Golfo di fronte alla foce dell'Isonzo, espandendosi in direzione ovest, mentre concentrazioni più elevate negli strati d'acqua di fondo sono risultate associate alla risospensione dei sedimenti. Il Hg disciolto ha mostrato concentrazioni più elevate

nello strato superficiale nell'area davanti al pennacchio del fiume, mentre al fondo sono state osservate concentrazioni più elevate in alcune stazioni, probabilmente a causa della rimobilizzazione dei sedimenti. La relazione tra Hg disciolto nello strato superficiale e salinità ha mostrato che il Soča-Isonzo è la più importante fonte di THg e Hg disciolto nel Golfo di Trieste.

Il MeHg totale più elevato nello strato inferiore della colonna d'acqua è il risultato della rimobilizzazione di MeHg da sedimenti, compresi i flussi bentonici (Faganeli *et al.*, 2003).

Lo studio della granulometria e dei profili di metalli ed elementi in tracce di tre carote datate al radiocarbonio, di lunghezza compresa tra 130 e 320 cm, ha permesso di ricostruire l'evoluzione paleoambientale della contaminazione nel Golfo di Trieste (Covelli *et al.*, 2006). Le acque reflue urbane, gli effluenti industriali, l'attività mineraria di Idrija sono stati considerati come potenziali fonti di inquinamento. I risultati dimostrano che i sedimenti recenti nel settore centrale del Golfo di Trieste sono notevolmente contaminati da Hg (fino a 23,32 mg kg<sup>-1</sup>) fino a una profondità massima di 90 cm e arricchiti fino a 60 volte rispetto al valore di fondo. L'andamento storico di Hg risulta ben correlato con l'attività estrattiva della miniera di Idrija rappresentando così la causa della contaminazione da Hg nei sedimenti marini. I valori più elevati sono stati registrati nella carota prossima alla foce dell'Isonzo, che è risultato essere tuttora una fonte attiva nell'apporto di Hg per le zone costiere.

Nel descrivere la distribuzione di Hg lungo le coste del FVG si deve dedicare particolare attenzione alla laguna di Marano e Grado in quanto caratterizzata da uno scarso scambio con il mare aperto, con tendenza ad accumulare i contaminanti che riceve da terra, e a causa della presenza di un sito industriale attivo sin dal 1940 collegato alla laguna tramite il sistema fluviale Aussa-Corno che è stato utilizzato come scarichi di reflui industriali derivanti dalle attività di manifattura di cellulosa, fibre tessili artificiali e cloro-soda. In particolare, gli impianti cloro-soda che lavoravano con la tecnologia di celle al Hg sono stati a lungo fonte di una pesante contaminazione dell'ambiente circostante (Baldi & Bargagli, 1984; Romano *et al.*, 2021).

Quest'area è anche influenzata dagli apporti del fiume Isonzo, che arrivano in parte anche all'interno della laguna apportando Hg dall'area mineraria. Sedimenti sia superficiali che di carote sono stati analizzati per il contenuto di THg e le sue diverse fasi sono state separate in composti di cinabro (HgS) e non-cinabro (Piani *et al.*, 2005). I risultati hanno mostrato che il THg aveva fattori di arricchimento >10 e il cinabro dominava nel settore centrale, nei pressi dei principali canali tidali, dove esisteva un flusso più efficace. Diversamente, i composti non-cinabro erano arricchiti nei sedimenti fini e in associazione alla materia organica. Il cinabro rosso, proveniente dall'area mineraria, è risultato stabile nelle condizioni riscontrate durante lo studio, mentre le forme di Hg legate organicamente, ad esempio quella legata agli acidi umici, sono risultate potenzialmente trasformabili in una forma biodisponibile (MeHg). Infatti, fino al 98% del THg alla foce dell'Aussa-Corno e in prossimità del margine interno della laguna era presente nella forma organica. Questo dato, associato alle elevate concentrazioni riscontrate (4,1-6,6 mg kg<sup>-1</sup>), indica che Hg nella laguna di Marano è soggetto a trasformazione biochimica (metilazione).

Al fine di ricostruire l'evoluzione storica dell'accumulo di Hg nei sedimenti della laguna, Covelli *et al.* (2012) hanno studiato la distribuzione di questo elemento in 13 carote profonde circa 1 m, i cui tassi di sedimentazione sono stati determinati mediante uno studio radiometrico (<sup>210</sup>Pb e <sup>137</sup>Cs). I livelli di fondo naturale di Hg sono stati osservati tra 50 e 100 cm di profondità e le massime concentrazioni, fino a 12 mg kg<sup>-1</sup>, sono state rilevate al top delle carote; tuttavia, nel settore occidentale le concentrazioni di Hg nei sedimenti superficiali non superavano i 7 mg kg<sup>-1</sup>.

Il flusso di Hg è notevolmente aumentato dopo il 1800, quando l'attività mineraria si è intensificata e dopo il 1950, soprattutto nel settore centro-occidentale, si è registrato anche il contributo industriale apportato dall'Aussa-Corno. Nonostante la chiusura della miniera negli anni '90 del secolo scorso, non si sono osservate diminuzioni nell'apporto di Hg e si è anche stimato che circa 251 t di Hg siano intrappolate nei sedimenti della laguna (Covelli *et al.*, 2012).

## Bibliografia

- Alves Martins MV, Mane MÂ, Frontalini F, Santos J, Sobrinho da Silva F, Terroso D, Miranda P, Figueira R, Mattos Laut LL, Bernardes C, Mendonça Filho JG, Coccioni R, Alveirinho Dias J, Rocha F. Early diagenesis and clay mineral adsorption as driving factors of metal pollution in sediments: the case of Aveiro Lagoon (Portugal). *Environ Sci Pollut Res Int* 2015;22(13):10019-33.
- Baldi F, Bargagli R. Mercury pollution in marine sediments near a chloralkali plant: distribution and availability of the metal. *Science of the Total Environment* 1984;39(1-2):15-26.
- Biester H, Gosar M, Müller G. Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration* 1999;65:195-204.
- Brigatti MF, Colonna S, Malferrari D, Medic L, Poppi L. Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS, and EXAFS study. *Applied Clay Science* 2005;28(1-4):1-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.03.006>.
- Covelli S, Faganeli J, Horvat M, Brambati A. Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Applied Geochemistry* 2001;16:541-58.
- Covelli S, Fontolan G, Faganeli J, Ogri N. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Marine Geology* 2006;230:29-51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2006.03.013>.
- Covelli S, Langone L, Acquavita A, Piani R, Emili A. Historical flux of mercury associated with mining and industrial sources in the Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2012;113:7-19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.12.038>
- Di Leonardo R, Tranchida G, Bellanca A, Neri R, Angelone M, Mazzola S. Mercury levels in sediments of central Mediterranean Sea: a 150+ year record from box-cores recovered in the Strait of Sicily. *Chemosphere* 2006;65:2366-76. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.076>.
- Faganeli J, Horvat M, Covelli S, Fajon V, Logar M, Lipej L, Cermelj B. Mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Science of the Total Environment* 2006;304:315-32.
- Ferretti O, Barsanti M, Delbono I, Furia S. *Elementi di Gestione Costiera, tipi morfosedimentologici dei litorali italiani* (Parte I). Roma: ENEA; 2003. Technical Report. p. 44.
- Fitzgerald WF, Lamborg CH. Geochemistry of mercury in the environment. In: Lollar BS (Ed.). *Treatise on Geochemistry*. New York: Elsevier; 2005. p. 107-48.
- Hines ME, Faganeli J, Adatto I, Horvat M. Microbial mercury transformations in marine, estuarine and freshwater sediment downstream of the Idrija Mercury Mine, Slovenia. *Applied Geochemistry* 2006;21(11):1924-1939. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.08.008>
- Hines ME, Horvat M, Faganeli J, Bonzongo JCJ, Barkay T, Major EB, Scott KJ, Bailey EA, Warwick JJ, Lyons WB. Mercury biogeochemistry in the Idrija River, Slovenia, from above the mine into the gulf of Trieste. *Environmental Research* 2000;83(2):129-39. DOI: <https://doi.org/10.1006/enrs.2000.4052>
- Horvat M, Covelli S, Faganeli J, Logar M, Mandić V, Rajar R, Širca A, Zăgar D. Mercury in contaminated coastal environments; a case study: the Gulf of Trieste. *Sci Total Environ* 1999;237-238:43-56. DOI:10.1016/S0048-9697(99)00123-0.
- Jonasson IR, Boyle RW. Geochemistry of mercury and origins of natural contamination of the environment. *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin* 1972;65:32-39.
- Li YH, Schoonmaker JE. Chemical composition and mineralogy of marine sediments. In: Holland HD, Turekian KK (Ed.). *Treatise on Geochemistry. Sediments diagenesis and sedimentary rocks*. Amsterdam: Elsevier; 2003. vol. 7. p. 1-35. DOI:<https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/07088-2>.

- Palinkaš LA, Pirc S, Miko SF, Durn G, Namjesnik K, Kapelj S. The Idrija mercury mine, Slovenia. A semi-millennium of continuous operation: an ecological impact. In: Richardson M (Ed.). *Environmental toxicology assessment*. London: CRC Press; 1995. p. 317-39.
- Piani R, Covelli S, Biester H. Mercury contamination in Marano Lagoon (Northern Adriatic Sea, Italy): Source identification by analyses of Hg phases. *Applied Geochemistry* 2005;20(8):1546-59.
- Romano E, Bergamin L, Canepa M, Maggi C, Ausili A & Gruppo di Lavoro. *Definizione delle province geochimiche a mare e dei relativi valori di fondo nei sedimenti marini*. Roma: Linee Guida Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA); 2018.
- Romano E, Bergamin L, Croudace IW, Pierfranceschi G, Sesta G, Ausili A. Measuring anthropogenic impacts on an industrialised coastal marine area using chemical and textural signatures in sediments: a case study of Augusta Harbour (Sicily, Italy). *Science of the Total Environment* 2021;755:142683. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142683>
- Selin NE. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: a review. *Annual Review of Environment and Resources* 2009;34:43-63.
- Sprovieri M, Sammartino S, Salvagio Manta D, Marsella E, Ferraro L. Heavy metals in top core sediments from the southern Campania shelf (Italy). Hints to define large-scale geochemical backgrounds. *Chemistry and Ecology* 2006;22(1):65-91. DOI: <https://doi.org/10.1080/02757540500456716>.
- Zucchini R. Miniere e mineralizzazioni nella provincia di Udine. Aspetti storici e mineralogici. *Catalogo della collezione mineralogica del Museo friulano di Storia Naturale* 1998;40:1-147.

## MOVIMENTAZIONE E GESTIONE DEI SEDIMENTI NELLA REGIONE AUTONOMA FRIULI VENEZIA GIULIA

Paolo de Alti (a), Katia Crovatto (a), Francesca Delli Quadri (b), Anna Lutman (b)

(a) *Direzione centrale difesa dell'ambiente, energia e sviluppo sostenibile,  
Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, Trieste*

(b) *Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli Venezia Giulia, Trieste*

Gli ambienti costieri sono caratterizzati da un ecosistema assai dinamico, in cui i processi naturali e quelli di origine antropica si sommano e interagiscono modificandone le caratteristiche geomorfologiche, fisiche e biologiche; in tale contesto, i litorali sabbiosi sono i territori maggiormente soggetti a continue evoluzioni e ciò li rende particolarmente vulnerabili. La movimentazione dei sedimenti a opera del mare (correnti, maree, moto ondoso) sottopone i territori costieri a continui cambiamenti, riscontrabili anche nell'arco di una sola stagione, che si evidenziano con variazione della posizione della linea di riva e di superfici territoriali emerse e sommerse. L'azione del mare viene contrastata principalmente dall'apporto fluviale di materiale detritico, ridistribuito dalle correnti indotte dal moto ondoso a ripascimento naturale dei litorali.

Al contrario tutti quegli interventi, come opere idrauliche e marittime, che costituiscono uno sbarramento al progressivo apporto di sedimenti alla foce dei fiumi è un ostacolo al loro flusso litoraneo; tali interventi quindi contribuiscono al deficit di sedimenti in ingresso e in distribuzione nel processo di alimentazione naturale dei litorali. Una parte significativa dell'erosione costiera può essere compensata, se ne sussistono le condizioni, mediante la movimentazione di sedimenti dai luoghi di accumulo a quelli in erosione. È questo il ruolo dei depositi litoranei, ovvero degli accumuli naturali (foci fluviali, barre, depositi lagunari, ecc.) ma spesso anche artificiali (foci armate, moli portuali, ecc.), che tendono a formarsi con continuità e rappresentano quindi una sorta di risorsa rinnovabile. Gli accumuli presso foci fluviali o bocche lagunari sono gestiti generalmente con la finalità di assicurare l'efficienza idraulica delle foci dei corsi d'acqua (capacità di scarico delle piene) e favorire gli scambi idrici fra mare e laguna, la circolazione idrica e l'ossigenazione delle acque lagunari (MATTM-Regioni, 2018).

In quest'ottica, in Friuli Venezia Giulia (FVG) gli interventi di movimentazione dei sedimenti hanno pertanto avuto, nel corso degli anni, una duplice funzionalità: quella di mantenere l'efficienza dell'asta fluviale e/o del canale lagunare al suo sbocco in mare e nel contempo quella di ridistribuire il materiale, prevalentemente sabbioso, nelle aree costiere soggette a erosione. Le operazioni di movimentazione sono sempre state eseguite sulla base di una valutazione di compatibilità ambientale del materiale movimentato, valutazione che attualmente, come indicato all'interno dell'Allegato Tecnico al DM 173/2016 (MATTM, 2016), comprende una complessa caratterizzazione fisica, chimica, ecotossicologica e microbiologica. Ciò ha comportato una conoscenza sempre più approfondita delle caratteristiche dei sedimenti dell'area costiera nord Adriatica e, in particolare, per quanto riguarda l'areale costiero del FVG, del loro arricchimento per quanto riguarda l'elemento mercurio, vista l'origine di tali materiali dal bacino di provenienza del fiume Isonzo.

Il Mar Mediterraneo è un'area caratterizzata dalla presenza di mercurio di origine naturale e antropica; sebbene copra una superficie pari a solo l'1% circa degli oceani del Mondo, quasi il 65% della riserva mondiale di mercurio è presente sotto forma di cinabro nell'area mediterranea. Le più importanti fonti di mercurio nel Mediterraneo in termini di tonnellate/anno ( $t a^{-1}$ ) sono le deposizioni atmosferiche (38), l'afflusso attraverso i fiumi (13) e attraverso i sedimenti (19)

mentre le vie di uscite principali del metallo avvengono attraverso l'atmosfera (68) e la deposizione nei sedimenti marini (25).

Il bilancio di massa finale del mercurio nel sistema mediterraneo è negativo ovvero con una perdita del metallo molto lenta in quanto complessivamente le uscite superano le entrate di circa  $5 \text{ t a}^{-1}$  (Živković *et al.*, 2017).

## Sedimenti arricchiti di mercurio nel Golfo di Trieste

Il Golfo di Trieste è un bacino poco profondo (fino a 25 m) ed è localizzato nella parte nord-orientale del mar Adriatico. La presenza di mercurio nei sedimenti costieri dell'Alto Adriatico è stata oggetto di ampio studio e approfondimento nel corso degli ultimi 25 anni: a causa della presenza della miniera di Hg di Idrija (Slovenia), rimasta in attività per circa 500 anni (Covelli *et al.*, 2001), gli apporti fluviali del fiume Isonzo, che riceve nel suo percorso il risultato del dilavamento cui sono soggetti i terreni e le sponde fluviali dell'area di Idrija da parte di un suo affluente (il torrente Idrijca), sono interessati da un elevato grado di contaminazione da questo metallo.

Gli apporti fluviali dell'Isonzo sono dispersi nelle acque del Golfo di Trieste verso occidente, a causa del prevalente sistema di circolazione antioraria delle correnti e contribuiscono pertanto all'elevata concentrazione di Hg riscontrata nei sedimenti costieri. La sorgente terrigena del Hg (fiume Isonzo) e la sua dispersione nel Golfo di Trieste è evidenziata chiaramente dall'elaborazione (Figura 1) eseguita utilizzando un database storico delle concentrazioni del metallo nei sedimenti del Golfo (Covelli *et al.*, 2001).

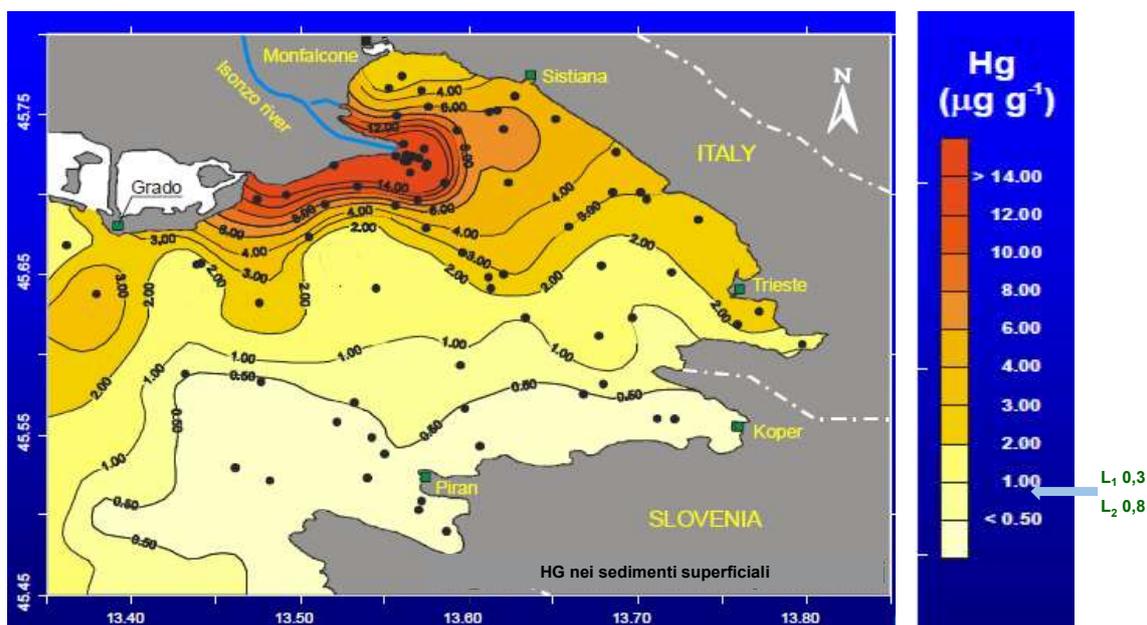
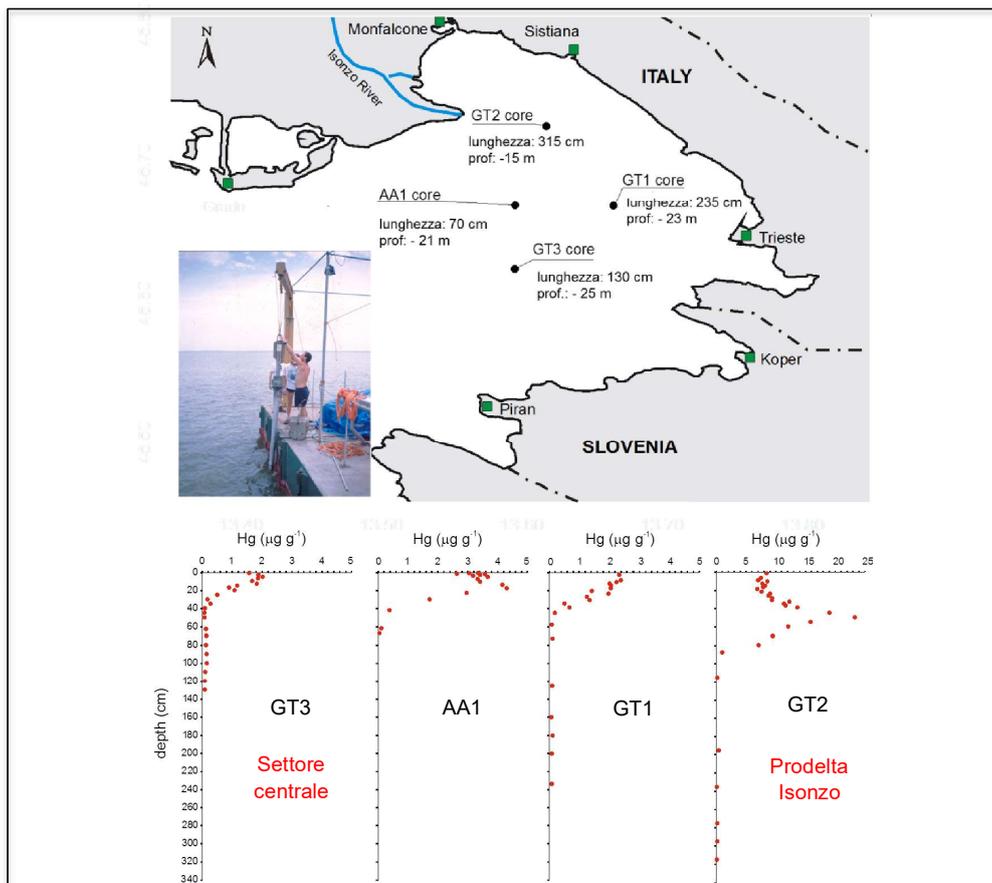


Figura 1. Distribuzione areale delle concentrazioni di mercurio (Hg) nei sedimenti del Golfo di Trieste. I valori chimici di riferimento nazionali del metallo (L1 e L2), previsti dal DM 173/2016 sono stati riportati sulla legenda dei colori a destra. (Fonte: per gentile concessione di Covelli S.)

Nella legenda della Figura 1 sono stati riportati, lungo la scala graduata delle concentrazioni, i valori chimici di riferimento nazionali (L1 e L2) per il parametro mercurio, pari a 0,3 e 0,8  $\mu\text{g/g}$ , fissati dal DM 173/2016 al fine di evidenziare come l'intero areale marino-costiero regionale abbia delle concentrazioni di mercurio nei sedimenti uniformemente superiori al valore di L1 nazionale

Va quindi evidenziato che malgrado la chiusura dell'attività mineraria di sia avvenuta 25 anni fa (1996) i tenori di mercurio all'interno dell'ecosistema del Golfo di Trieste non sono diminuiti nel tempo. 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 2. Profili delle concentrazioni di mercurio (Hg) in alcune carote di sedimento raccolte nel Golfo di Trieste. È 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. (Fonte: per gentile concessione di Covelli S.)**

Il valore di concentrazione del Hg pari a  $0,13 \pm 0,04 \text{ mg kg}^{-1}$  rappresenta il valore pre-minerario per l'area marina del Golfo di Trieste, calcolato dai livelli profondi di alcune carote di sedimento corrispondenti alla deposizione del materiale sedimentario in un'epoca antecedente all'incremento "esponenziale" dell'attività estrattiva nella miniera di Idria cioè a partire dal 1800 circa (Covelli *et al.*, 2006).

Gli stessi autori 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 (Figura 2).

Sulla base dei profili di concentrazione di Hg in queste carote (riportate in Figura 2), è stata stimata una quantità di metallo "sepolto" nei sedimenti dell'area interessata dai carotaggi pari a non meno di 900 tonnellate. A queste si aggiunge la stima di Žibret & Gosar (2006) per i sedimenti dei terrazzi alluvionali dell'affluente dell'Isonzo, l'Idrijca, che ammonta a 2029 tonnellate a cui si affianca la stima del dott. Dusan Žagar, dell'Università di Ljubljana, che valuta in non meno di 12.000 le tonnellate del metallo ancora presenti nel bacino idrografico dell'Isonzo a valle della confluenza con l'Idrijca (Žagar *et al.*, 2006). Tutto questo sedimento con presenza di mercurio potrà, in futuro, essere interessato da fenomeni erosivi e trasportato dalla corrente fluviale a mare.

Pertanto, non è possibile prevedere l'arrestarsi degli apporti di materiale arricchiti da Hg che continueranno ancora per molti decenni. Approfondendo l'analisi delle forme con cui si presenta il metallo nell'ambiente costiero, le analisi specieative 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 a 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 a essere accumulato nella catena trofica. Al contrario, nell'area più centrale del Golfo di Trieste prevalgono le associazioni con le particelle più fini come ad esempio le argille, i colloidali e la sostanza organica (Covelli *et al.*, 2001).

Ulteriori approfondimenti (Emili *et al.*, 2014) hanno evidenziato inoltre che la mobilità del mercurio all'interfaccia sedimento-acqua è influenzata in maniera significativa dalle condizioni redox dell'ambiente. Le oscillazioni del potenziale redox del fondale, in cui si alternano condizioni ipossiche e anossiche, influenzano il comportamento biogeochimico del mercurio.

Esperimenti di incubazione in laboratorio condotti con sedimenti altamente contaminati ( $13 \mu\text{g g}^{-1}$ ) del Golfo di Trieste hanno evidenziato all'interfaccia sedimento-acqua in condizioni anossiche, un flusso sia di Hg che di MeHg dai sedimenti nella colonna d'acqua, mentre il ristabilirsi di condizioni di ossigenazione porta a un rapido calo delle concentrazioni di MeHg e Hg, dovuto probabilmente a precipitazione del metallo con composti ossidati di Fe e Mn. Pertanto, se durante gli eventi anossici, i sedimenti del Golfo di Trieste possono essere considerati un'importante fonte di specie di Hg disciolto per la colonna d'acqua, d'altra parte la riossigenazione del substrato mitiga il rilascio di Hg e MeHg dal sedimento, agendo così come una "difesa" naturale dalla possibile interazione tra il metallo e gli organismi acquatici.

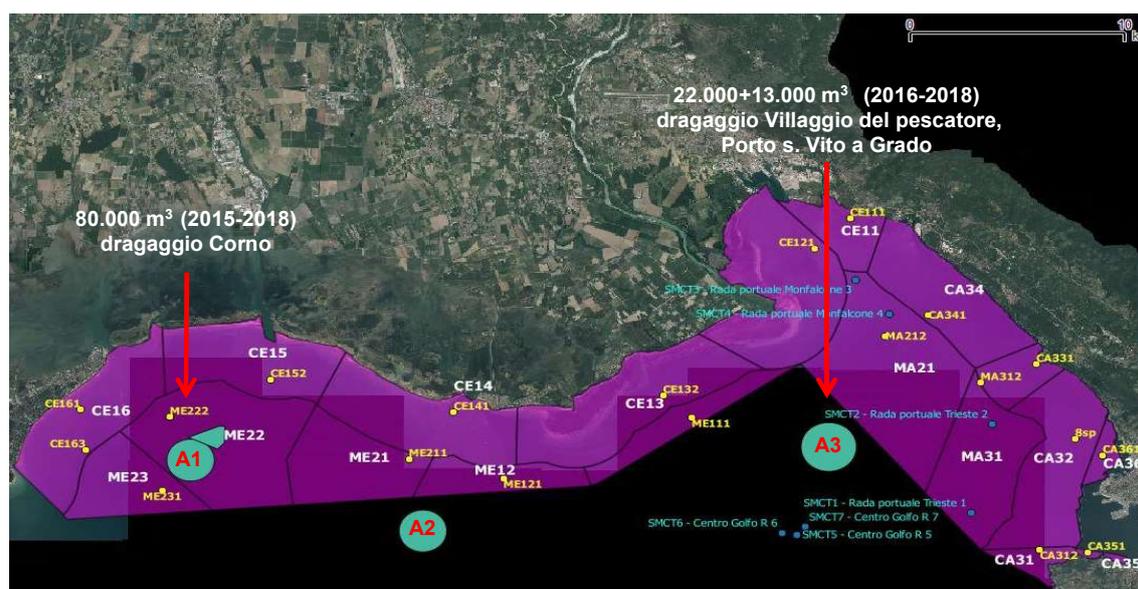
## Gestione dei sedimenti arricchiti di mercurio

Tenendo in considerazione i profili di concentrazione del mercurio nelle carote del Golfo di Trieste (vedi Figura 2) e gli spessori di sedimento interessato dalla presenza del metallo (da 90 cm a 20 cm) è possibile stimare grossolanamente, per difetto, i volumi di sedimento ipoteticamente da dragare per ricondurre le concentrazioni del metallo ai valori pre-minerari. Considerando il solo settore italiano delle acque del Golfo, tralasciando quelle slovene, e arrivando fino alla bocca lagunare di Porto Buso, parliamo di  $450 \text{ km}^2$  di superficie di fondale, con uno spessore medio di sedimenti arricchiti di Hg pari a 35 cm porta, sempre per difetto, a un volume di circa  $160.000.000$  ( $160$  milioni) di  $\text{m}^3$  di sedimento con presenza di mercurio da movimentare. Si stima quindi che un volume di sedimenti arricchiti da mercurio pari a circa  $4.500.000 \text{ m}^3$  ( $4,5$  milioni di  $\text{m}^3$ ) verrebbe mobilitato nel Golfo di Trieste a seguito di una

risospensione naturale ipotizzata per il solo primo centimetro dei 450 km<sup>2</sup> di superficie di fondale (dal Golfo di Trieste fino alla bocca lagunare di Porto Buso). Seguendo il panorama nazionale e internazionale in tema di gestione dei sedimenti, la Regione FVG si è sempre orientata a considerare tali materiali come una risorsa cercando modalità gestionali più sostenibili, anche dal punto di vista economico, evitando nel contempo che il sedimento possa diventare un rifiuto. In quest'ottica, sono stati gestiti, negli anni, gli interventi di spostamento dei sedimenti. I quantitativi movimentati, rispettivamente, nella Laguna di Marano e Grado sono riportati in Tabella 1 (77.400 m<sup>3</sup> medi/anno) mentre quelli immersi a mare sono riportati in Figura 3 (28.800 m<sup>3</sup> medi/anno).

**Tabella 1. Storico dei volumi dragati e gestiti all'interno della Laguna di Marano e Grado.**  
(Fonte: Studio di assetto morfologico ambientale della Laguna di Marano e Grado, 2018)

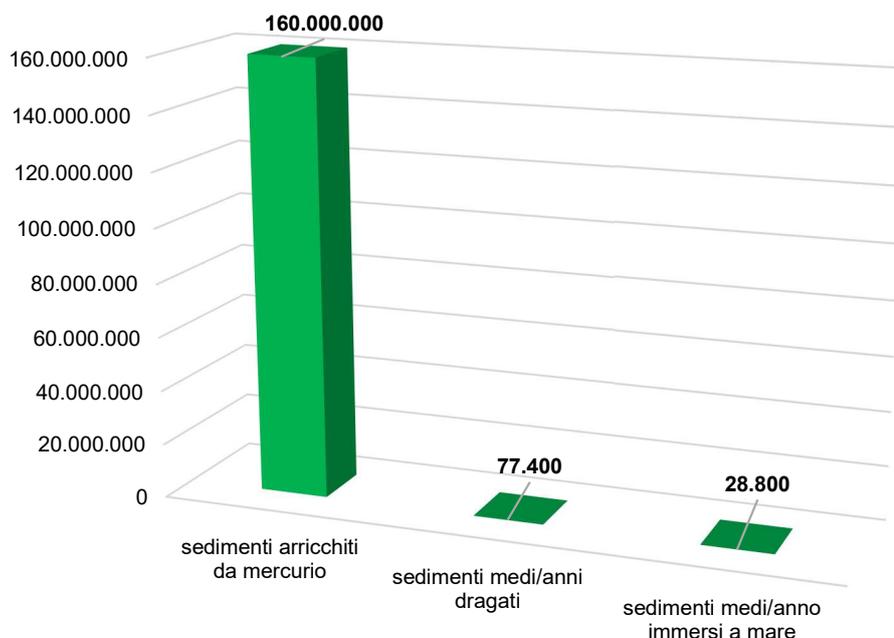
Anno/Canale	2008	2009	2010	2011	2013	2014	2015	2017 (previsti)
Cialisia	12000					51000		10000
Coron	40000		7200		37000		122000	
Pantani	73000						70000	65000
Marano			1500	800		18000	70000	
Barbana		1800			3000	5000	20000	5000
Tajada								7000



**Figura 3. Rappresentazione dei corpi idrici marino costieri del FVG (Direttiva 2000/60) e delle 3 aree a mare (A1, A2 e A3) di immersione dei sedimenti (Decreto 45/98 Capitaneria di Porto di Monfalcone) (in bianco in dragaggi che dal 2015 al 2018 hanno avuto come destino l'immersione a mare dei sedimenti (nelle aree A1 e A3)).** (Fonte: per gentile concessione dell'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente, ARPA-FVG)

Dai quantitativi movimentati, quindi, si evidenzia che l'immersione a mare nella Regione FVG è da sempre stata utilizzata come ultima opzione gestionale dei materiali dragati, in quanto il loro riutilizzo è sempre stato il primo presupposto adottato.

Come riportato in Figura 4, risulta evidente che i quantitativi di sedimenti movimentati negli ultimi anni dalla Regione FVG sono infinitesimi rispetto al totale di sedimenti arricchiti in mercurio, come sopra stimati per l'areale costiero friulano. Infine se consideriamo che 28,800 m<sup>3</sup>/anno sono stati immersi a mare negli ultimi 4 anni significa che in totale è stato portato a mare una quantità pari a 0,00072% rispetto al totale, stimato per difetto, di sedimenti arricchiti di mercurio.



**Figura 4. Quantità (m<sup>3</sup>) di sedimenti costieri arricchiti in mercurio (stimati per un areale di 450 km<sup>2</sup> e profondità di 35 cm), dei sedimenti medi/annui movimentati 2008-2017 in laguna di Marano e Grado e dei sedimenti medi/annui immersi 2015-2018 a mare. (Fonte: per gentile concessione di ARPA-FVG)**

## Bibliografia

- Biester H, Gosar M, Covelli S. Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija Mercury Mine, Slovenia *Environ Sci Technol* 2000;34:3330-6.
- Covelli S, Faganelli J, Horvat M, Brambati A. Mercury contamination of coastal sediments as the result of a long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, Northern Adriatic sea). *Applied Geochemistry* 2001;16:541-58.
- Covelli S, Fontolan G, Faganelli J, Ogrinc N. Anthropogenic markers in the holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Marine Geology* 2006;230:29-51.
- Covelli S, Piani R, Acquavita A, Predonzani S, Faganelli J. Transport and dispersion of particulate Hg associated with a river plume in coastal Northern Adriatic environments. *Marine Pollution Bulletin* 2007;55:436-50.
- Emili A, Carrasco L, Acquavita A, Covelli S. A laboratory-incubated redox oscillation experiment to investigate Hg fluxes from highly contaminated coastal marine sediments (Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea). *Environ Sci Pollut Res* 2014;21:4124-33.

- Kockman D, Horvat M, Kotnik J. Mercury fractionation in contaminated soils from the Idrija mercury mine region. *Journal of Environmental Monitoring* 2004;6:696-703.
- MATTM-Regioni (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare-Regioni). *Linee guida per la difesa della costa dai fenomeni di erosione e dagli effetti dei cambiamenti climatici*. Versione 2018 – Documento elaborato dal Tavolo Nazionale sull'Erosione Costiera MATTM-Regioni con il coordinamento tecnico di ISPRA. Roma: MATTM-Regioni; 2018.
- MATTM (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare). Decreto 173 del 15 luglio 2016. Regolamento recante modalità e criteri tecnici per l'autorizzazione all'immersione in mare dei materiali di escavo di fondali marini. *Gazzetta Ufficiale - Serie Generale* 208 del 6 settembre 2016 - Suppl. Ordinario 40.
- Žagar D, Knap A, Warwick JJ, Rajar R, Horvat M, Cetina M. Modelling of mercury transport and transformation processes in the Idrijca and Soca River system. *Science of the Total Environment* 2006;368:149-63.
- Žibret G, Gosar M. Calculation of the mercury accumulation in the Idrijca River alluvial plain sediments. *Science of the Total Environment* 2006;368:291-97.
- Živković I, Kotnik J, Šolc M, Horvat M. The abundance, distribution and speciation of mercury in waters and sediments of the Adriatic Sea: a review. *Acta Adriatica* 2017;58(1):165-86.