



Venezia2021

Programma di ricerca scientifica per una laguna “regolata”

Linea 2.2

*Inquinanti prioritari e rilascio di sostanze
pericolose dal sedimento*

D2.2.5.2

*Calibrazione del modello e set-up
degli scenari*

**Donata Melaku Canu, Ginevra Rosati
(OGS)**

31/03/2020

Indice

1. Introduzione	1
2. Costruzione del data-set e del setup	2
2.1 Costruzione del data-set con dati pregressi e dati misurati	2
2.1.1. <i>Dati sulle specie del mercurio</i>	2
2.1.2. <i>Dati sui processi del ciclo del mercurio</i>	5
2.1.3. <i>Forzanti e variabili ausiliarie</i>	5
2.2 Setup per le simulazioni	8
2.2.1. <i>Setup per le simulazioni in multi-box</i>	8
2.2.2. <i>Setup 2005</i>	9
2.2.3. <i>Setup 2008</i>	11
3. Analisi di sensitività e calibrazione	14
3.1 Calibrazione del modello multi-box per il ciclo del Hg	14
3.2 Sensitività e calibrazione del modulo di trasporto dei sedimenti	22
3.2.1. <i>Test parametrizzazione della frizione al fondo</i>	22
3.2.2. <i>Test di sensitività ai valori di tCE e tCD</i>	29
3.3.3. <i>Test di sensitività agli input fluviali e ai boundaries marini</i>	34
4. Bibliografia	39

1. Introduzione

Il WP2.2.5 - Modello integrato del mercurio – prevede lo sviluppo di un modello integrato del mercurio nella laguna di Venezia in grado di simulare le dinamiche del mercurio (Hg), quali speciazioni e trasformazioni, input di origine locale e globale, e gli scambi con i sistemi adiacenti alla laguna (mare, bacino scolante, atmosfera).

Una prima fase del lavoro è stata svolta conducendo simulazioni di lungo periodo sul ciclo del mercurio nella laguna di Venezia in un sistema multi-box, utilizzando il modello WASP-Merc7. Parallelamente, è stato sviluppato un codice per simulare il ciclo del Hg integrabile all'interno di un modello idrodinamico esistente e già applicato alla laguna (modello SHYFEM). In questo Deliverable vengono descritti il dataset creato per l'implementazione delle attività modellistiche e i test di stabilità e sensitività effettuati sul codice.

2. Costruzione del data-set e del setup

2.1 Costruzione del data-set con dati pregressi e dati misurati

È stato costruito un data-set comprensivo di tutte misure disponibili sulle concentrazioni delle specie del mercurio (Hg) nelle matrici ambientali della laguna (sezione 2.1.1) e sui processi del ciclo del mercurio (sezione 2.1.2) in laguna o ambienti simili. È stato inoltre costruito un dataset sulle concentrazioni e le dinamiche dei sedimenti organici e inorganici (silt, POM, sabbia) in laguna (sezione 2.1.3). I dati sono stati usati dapprima per calibrare le simulazioni multi-box (capitolo 3.1) delle dinamiche di lungo periodo del Hg (Melaku Canu e Rosati, 2019), inizializzate solo con concentrazioni background di Hg per ricostruire retrospettivamente l'andamento di input e concentrazioni in laguna dal periodo preindustriale a fine secolo (1900-2100).

In una seconda fase, i parametri selezionati per le simulazioni multi-box sono stati usati insieme ai dati per calibrare il modello integrato agli elementi finiti per il ciclo del Hg (SHYFEM-MERC-SED4MERC). Per testare il modello integrato agli elementi finiti sono stati selezionati gli anni 2005, 2008 e 2019. Il 2005 è stato selezionato insieme ad altri gruppi di ricerca che partecipano al progetto perché rappresenta un "anno tipico" dal punto di vista climatologico (vento, piogge, temperature) rispetto al periodo 2000-2018, il 2008 è stato selezionato per la buona disponibilità di dati (Tabella 2), mentre il 2019 è stato selezionato come "stato attuale" relativo al progetto. Il setup per il 2005 e il 2008 sono presentati in sezione 2.3 e 2.3, il setup 2019 è in corso, attraverso l'acquisizione dei dati del progetto.

2.1.1. Dati sulle specie del mercurio

Sono stati raccolti e integrati tutti i dati disponibili dalla letteratura e da progetti pregressi sulle specie del mercurio nelle acque, nei sedimenti e nelle acque interstiziali della laguna di Venezia (Donazzolo et al., 1984; Guédron et al., 2012; Han et al., 2007; Kim et al., 2011; MAV-CORILA, 2011; MAV-CVN, 2005, 2004, 1999; Zonta et al., 2018) per un periodo che va dal 1977 al 2010 (Tabella 1 e 2). Il dataset sulle specie del Hg è stato a sua volta suddiviso tra dati "storici" (Tabella 1) e dati "recenti" (Tabella 2). I dati storici si riferiscono esclusivamente alle concentrazioni di Hg_T nei sedimenti della laguna nel 1977 e nel 1997-98; mentre a partire dagli anni 2000 gli studi hanno iniziato a monitorare anche il metilmercurio (MeHg) e le altre matrici ambientali (acque, acque di poro, biota), in cui le concentrazioni sono molto più basse e quindi più difficili da rilevare.

I dati più recenti mostrano che le concentrazioni di mercurio e metilmercurio totale (Hg_T e $MeHg_T$) nelle acque (2002-2003) variano tra 2-200 ng/l e 0.03-0.3 ng/l (Bloom et al., 2004), mentre nei sedimenti il Hg_T misurato nel 2008 a scala di bacino è compreso nel range 0.03-3.9 $\mu\text{g/g}$ (Zonta et al., 2018) e il MeHg misurato nel 2005-2008 è nel range 0.01-2.5 ng/g (Guédron et al., 2012; Han et al., 2007; Kim et al., 2011).

Tabella 1. Dati storici sulle concentrazioni di HgT nei sedimenti della laguna. Per ogni variabile è indicato il range e il limite di rilevabilità (D.L.), la zona e il numero di osservazioni.

Variabile		1977	1978 - 1996	1997	1998	area, #osservazioni
Hg _T sedimenti (µg g ⁻¹)	range	0.05 - 3.8 ⁽¹⁾		0.1 -1.9 ⁽²⁾		⁽¹⁾ intero bacino #139 oss.
	D.L.	N.A.		N.A.		⁽²⁾ intero bacino #79 oss.
⁽¹⁾ Donazzolo et al., 1984; ⁽²⁾ MAV-CVN, 1999						

Tabella 2. Dati disponibili sulle concentrazioni di Hg nei comparti ambientali della laguna in anni recenti. Per ogni variabile è indicato il range e il limite di rilevabilità (D.L.), la zona e il numero di osservazioni.

Variabile		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	#osservazioni
Hg _T acque (ng l ⁻¹)	range	2-200 ⁽¹⁾									⁽¹⁾ intero bacino, dati aggregati
	D.L.	<0.07									
MeHg _T acque (ng l ⁻¹)	range	0.03-0.3 ⁽¹⁾									
	D.L.	<0.013									
Hg _D acque (ng l ⁻¹)	range	0.8-3.3 ⁽¹⁾							2.6-4.7 ⁽²⁾		⁽¹⁾ intero bacino, dati aggregati ⁽²⁾ zona centrale, #12 oss. ⁽³⁾ intero bacino, #862 oss.
	range	0.2-130 ⁽³⁾									
	D.L.	< 0.07 ⁽¹⁾ ; <2.16 ⁽²⁾ ; <0.25-1 ⁽³⁾									
MeHg _D acque (ng l ⁻¹)	range	0.008-0.07 ⁽¹⁾							0.1-0.3 ⁽²⁾		⁽¹⁾ intero bacino, dati aggregati ⁽²⁾ zona centrale, #8 oss.
	D.L.	<0.013							<0.11		
Hg _T sedimenti (μg g ⁻¹)	range				0.05-1.4 ⁽⁴⁾⁽⁵⁾			0.03-3.9 ⁽⁶⁾			⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾ centro-nord, #66 oss. ⁽⁷⁾ intero bacino #1900 oss.
	D.L.				<0.002 ⁽⁴⁾⁽⁵⁾			<0.002			
MeHg _p sedimenti (ng g ⁻¹)	range				0.01-1.8 ⁽⁴⁾⁽⁵⁾			0.13-2.5 ⁽⁷⁾			⁽⁵⁾⁽⁶⁾ zona centro nord, #66, ⁽⁷⁾ zona nord, #47 oss.
	D.L.				<0.008			<0.05			
Hg _D acque di poro (ng l ⁻¹)	range				0.8-29 ⁽⁴⁾			3.5-41.5 ⁽⁷⁾			⁽⁴⁾ zona centro nord, #35 oss. ⁽⁷⁾ zona nord, #26 oss.
	D.L.				<0.44			<0.01			
MeHg _D acque di poro (ng l ⁻¹)	range				0.04-3.2 ⁽⁴⁾			0.02-1.5 ⁽⁷⁾			
	D.L.				<0.019			<0.004			

Bloom et al., (2004); ⁽²⁾ MAV-CORILA, (2011); ⁽³⁾ MAV-CVN (2004; 2005); ⁽⁴⁾ Han et al., (2007); ⁽⁵⁾ Kim et al., (2011); ⁽⁶⁾ Zonta et al., (2018); ⁽⁷⁾ Guédron et al., (2012)

2.1.2. Dati sui processi del ciclo del mercurio

I principali parametri necessari per l'implementazione del modello del ciclo del Hg in multibox sono quelli che rappresentano i processi di partizione tra fasi solide e liquide (definiti con costanti di partizione K_D , l/kg) e quelli che rappresentano i processi di trasformazione, anche in funzione della variabilità dei parametri ambientali. I processi di trasformazione sono stati definiti attraverso delle costanti cinetiche modulate dalle variabili ambientali. In Tabella 3 e Tabella 4 sono riportati i range determinati sperimentalmente in laguna o in ambienti similari per i tassi di metilazione e demetilazione del mercurio in acque e sedimenti (Han et al., 2007; Hines et al., 2012; Monperrus et al., 2007; Sharif et al., 2014) e per le costanti di partizione (k_D , l/kg). Durante la calibrazione del modello multi-box è stato effettuato un tuning di questi parametri. Per quanto riguarda le trasformazioni fotochimiche, essendo disponibili meno informazioni in letteratura, i tassi vengono posti in accordo con Soerensen et al., (2016). Anche questi sono modulati dalla variabilità ambientale e rappresentati nel modello in funzione della radianza.

Tabella 3. Tassi di trasformazione (%/d) delle specie del mercurio determinati sperimentalmente e pubblicati in letteratura.

	Acque		Sedimenti	
	range	sito riferimento	range	sito riferimento
Metilazione (% d ⁻¹)	0.8-6.3 ⁽¹⁾ 0.01-0.4 ⁽²⁾	Laguna di Thau Estuario fiume Adour	0.04-4.32 ⁽³⁾	Laguna di Venezia
Demetilazione (% d ⁻¹)	3.8-10.9 ⁽¹⁾ 6.8-22.1 ⁽²⁾	Laguna di Thau Estuario fiume Adour	1.33-51.2 ⁽⁴⁾	Laguna di Marano-Grado

⁽¹⁾ Monperrus et al., (2007); ⁽²⁾ Sharif et al., (2014); ⁽³⁾ Han et al., (2007); ⁽⁴⁾ Hines et al., (2012)

Tabella 4. Costanti di partizione (l/kg) delle specie del mercurio determinate sperimentalmente e pubblicati in letteratura.

	sedimenti		sito riferimento
	Range	Media	
K_D Hg (l kg ⁻¹)	1.5·10 ⁴ – 9.3·10 ⁴ ⁽¹⁾ 3.6·10 ⁴ – 1.2·10 ⁵ ⁽²⁾ 1.1·10 ⁴ – 2.6·10 ⁵ ⁽³⁾	5.1·10 ⁴ ⁽¹⁾ 6.3·10 ⁴ ⁽²⁾ 1.1·10 ⁵ ⁽³⁾	Laguna di Venezia
K_D MeHg (l kg ⁻¹)	8.6·10 ² – 3.2·10 ⁴ ⁽¹⁾ 9.1·10 ¹ – 2.0·10 ³ ⁽²⁾	7.5·10 ³ ⁽¹⁾ 7.6·10 ² ⁽²⁾	Laguna di Venezia

⁽¹⁾ Guédron et al., (2012); ⁽²⁾ Han et al., (2007); ⁽³⁾ Kim et al., (2011)

2.1.3. Forzanti e variabili ausiliarie

Nelle simulazioni condotte con il modello multi-box, le condizioni ambientali e meteo sono state impostate secondo i dati misurati nel 2002-2005 (ARPAFVG, MAV-CVN, 2005, 2004) e gli scambi idrodinamici sono stati definiti in accordo con Solidoro et al., (2004).

Per il modello integrato agli elementi finiti, sono state utilizzate le forzanti fisiche idrodinamiche fornite dal modello agli elementi finiti SHYFEM prodotte dalla Linea 1.3. Nello specifico sono stati utilizzati i parametri: temperatura dell'acqua, radiazione luminosa, velocità della corrente, coefficiente di attrito al fondo.

Forzanti meteo: è stata utilizzata la serie di dati di velocità del vento del setup del modello agli elementi finiti SHYFEM.

Per quanto riguarda la dinamica del sedimento, sono stati acquisiti i dati disponibili sulla composizione del sedimento al fondo necessarie ad inizializzare il modello (Zonta et al., 2018). Per la calibrazione di entrambi i modelli vengono usati i dati di concentrazione dei solidi organici e inorganici in sospensione nelle acque acquisiti nel periodo 2002-2005 a scala mensile (MAV-CVN, 2005) per 18 stazioni di campionamento (da B a 31B punti rossi in Figura 1). Solo per la calibrazione di il modello integrato agli elementi finiti, sono state utilizzate anche le concentrazioni di particolato in sospensione acquisite ogni 30 minuti in 8 stazioni di campionamento (da VE01 a VE08, Figura 2) durante l'event di Bora del 9-13 Dicembre 2005 in laguna al boundary marino (stazioni LMR, MAM, CHM in Figura 3) (Carniello et al., 2012)

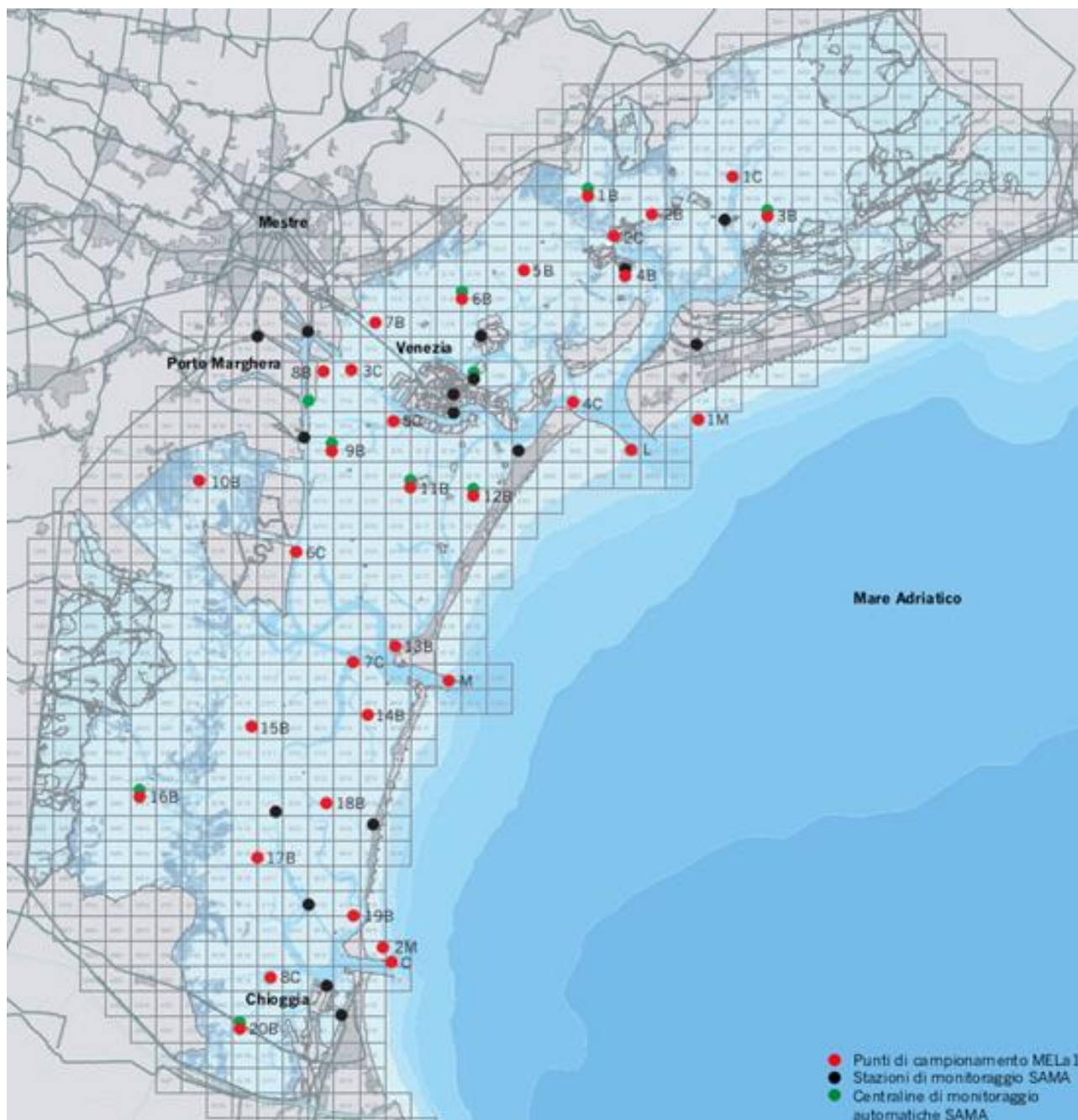


Figura 1. Stazioni di campionamento dei progetti MELa (punti rossi) e del monitoraggio SAMA (punti neri e verdi) per particolato in sospensione (SPM), salinità, temperatura.



Figura 2. Stazioni di campionamento in laguna per il particolato in sospensione (SPM) durante l'evento di Bora del 9-13 Dicembre 2005 (Carniello et al., 2012).

The Venice Lagoon

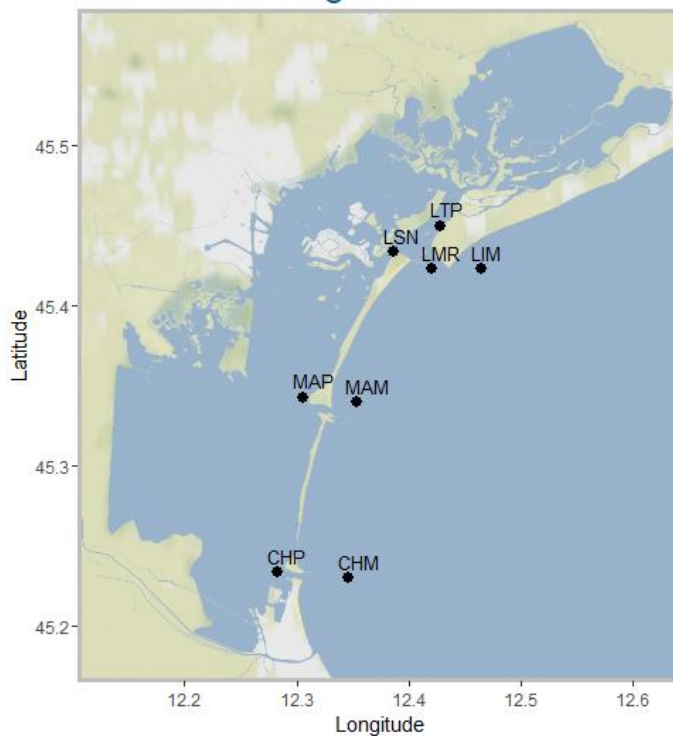


Figura 3. Stazioni di campionamento marine per il particolato in sospensione (SPM) durante l'evento di Bora del 9-13 Dicembre 2005 (Carniello et al., 2012).

2.2 Setup per le simulazioni

Per testare e validare il modello integrato agli elementi finiti sono stati selezionati gli anni 2005, 2008 e 2019. Il 2005 è stato selezionato insieme ad altri gruppi di ricerca che partecipano al progetto perché rappresenta un “anno tipico” dal punto di vista climatologico (vento, piogge, temperature) rispetto al periodo 2000-2018, il 2008 è stato selezionato per la buona disponibilità di dati (Tabella 2), mentre il 2019 è stato selezionato come “stato attuale” relativo al progetto. Il setup per il 2005 e il 2008 sono presentati in sezione 2.2.1 e 2.2.2, mentre il setup 2019 è in costruzione attraverso l’acquisizione dei dati del progetto.

2.2.1. Setup per le simulazioni in multi-box

Per le simulazioni in multibox (Rosati et al., 2020), è stato costruito un setup pluriennale di 200 anni, dal 1900 al 2100 (Tabella 5). Le condizioni idrodinamiche e meteorologiche sono state applicate in maniera recursiva, mentre i carichi di Hg e MeHg, i tassi di produzione primaria, e i tassi di risospensione, sono stati variati nel tempo come descritto nel deliverable di progetto D2.2.5.1, “Rappresentazione del ciclo del mercurio in multi-box” (Melaku Canu e Rosati, 2019).

Tabella 5. Setup per il modello multi-box.

Riferimento setup 2005	Fonte	da	a	dato
Portate e scambi tra box	Solidoro et al., 2004	gen 1999	dic 1999	portate fluviali
Hg fiumi	Bloom et al., 2004; Rosati et al., under review	1900	2100	carico di mercurio totale dai fiumi
MeHg fiumi	Bloom et al., 2004; Rosati et al., under review	1900	2100	carico di metilmercurio dai fiumi
SPM fiumi	Collavini et al., 2005	1998	2000	carico di solidi in sospensione proveniente dai fiumi
Hg urbano	Bloom et al., 2004; Rosati et al., under review	1900	2100	carico di mercurio totale da scarichi cittadini
MeHg urbano	Bloom et al., 2004; Rosati et al., under review	1900	2100	carico di metilmercurio totale da scarichi cittadini
Hg industriale	Rosati et al., under review	1900	2100	carico di mercurio totale da scarichi cittadini
MeHg industriale	Rosati et al., under review	1900	2100	carico di metilmercurio totale da scarichi cittadini
Hg boundary marino	Bloom et al., 2004; Kotnik et al., 2015	2001	2003	concentrazioni di mercurio inorganico boundary marino
MeHg boundary marino	Bloom et al., 2004; Kotnik et al., 2015	2001	2003	concentrazioni di metilmercurio al boundary marino
Hg0 boundary marino	Kotnik et al., 2015	2001	2003	concentrazioni di mercurio elementare al boundary marino
SPM boundary marino	MELA	gen 2005	dic 2005	concentrazioni di solidi in sospensione al boundary marino, scala mensile

Riferimento setup 2005	Fonte	da	a	dato
Hg0 boundary atmosferico	(Gencarelli et al., 2014)	2010	2010	concentrazioni medie di mercurio elementare in atmosfera
Input Hg atmosfera	Bloom et al., 2004; Rosati et al., under review	1900	2100	deposizione atmosferica del mercurio

2.2.2. Setup 2005

Il setup fisico e termofisico del modello, per l'anno 2005 (Tabella 6) è stato definito in accordo con il setup utilizzato nella linea 1.3 che è stato derivato aggiornando i prodotti del progetto Ritmare SOLVE (WP2.4_UO-OGS2_D1 – Modello integrato SHYFEM-BFM per la Laguna di Venezia, 15/11/2017 Canu et al.). Le forzanti fisiche includono:

- 1) dati meteorologici (vento, radiazione solare, umidità, temperatura, pressione (ISPRA e Cavanis)
- 2) Livelli dell'acqua al boundary marino (ISPRA)

Tabella 6. Forzanti fisiche per il 2005 usate nel setup del modello.

Riferimento setup 2005	Ente	Info Stazioni	da	a	Dato
Livelli	ISPRA	Lido nord	gen-05	dic-05	Livelli
Meteo	ISPRA	Lido sud	gen-05	dic-05	Vento, temperatura, umidità, pre
Meteo		Cavanis*	gen-05	dic-05	radiazione solare
Portata	CVN	Foci	gen-05	dic-05	mc/giorno
Carichi	ARPA	Foci	gen-05	dic-05	N, P bacino
Carichi	Analisi statistica	Scarico Venezia e isole	gen-05	dic-05	N, P/bacino
Temperatura	VESTA	fusina, scarico industriale	gen-05	dic-05	°C
Depuratori Campalto e Fusina	VESTA				portata scarico, N, P modulato
Temperatura boundary marino	Dal dato mensile delle sazioni MELA M1 e M2		gen-05	dic-05	°C
Salinità boundary marino	Dal dato mensile delle sazioni MELA M1 e M2		gen-05	dic-05	(chioggia, malamocco e lido)

***MAV, Magistrato Acque di Venezia (Provveditorato Interregionale per le Opere Pubbliche per il Veneto, Trentino, Alto Adige e Friuli Venezia Ex Magistrato alle Acque – Venezia

*Dati di radiazione solare perché nella stazione meteo di Lido non è completa

Gli input e le condizioni al contorno per le specie del mercurio e sedimenti per l'anno 2005 (Tabella 7) sono stati definiti in accordo con i prodotti di progetti pregressi (DRAIN, CORILA, MELA) e con dati da letteratura. Per l'inizializzazione del modello sono disponibili alcuni dati di concentrazione di Hg e MeHg nei sedimenti (Han et al., 2007) (Tabella 2) e per la calibrazione sono disponibili i dati MELA di solidi organici e inorganici in sospensione (sezione 2.1.3), i dati di solidi totali in sospensione dell'evento di bora di dicembre (sezione 2.1.3) e anche dati MELA di Hg disciolto nelle acque (Tabella 2), sebbene questi dati vadano valutati con cautela a causa degli elevati valori del limite di rilevabilità delle misure del dataset, dovuti a limiti tecnici spesso incontrati nelle misure di Hg (Collavini et al., 2005; Lamborg et al., 2012; Soccio et al., 2018). Gli input e le condizioni al contorno per la laguna (Tabella 7) comprendono:

- portata dei fiumi, dati di portata dati CVN rielaborati nel progetto SOLVE.
- carico di Hg dai fiumi, dati 2001-2003 (Bloom et al., 2004)
- solidi in sospensione (SPM) nei fiumi, dati 1998–2000 progetto DRAIN (Collavini et al., 2005)
- concentrazioni di Hg al boundary marino 2001-2005 (Bloom et al., 2004; Kotnik et al., 2015)
- concentrazioni di solidi in sospensione (SPM) in laguna e al boundary marino (Figure 4 e 5), dati MELA 2005 e dati acquisiti da Università di Padova per evento di bora 9-13 Dicembre 2005 (Carniello et al., 2014).
- Input atmosferico di Hg e MeHg, dati 2001-2003 (Bloom et al., 2004)
- concentrazioni medie di Hg0 in atmosfera (Gencarelli et al. 2014)

Tabella 7. Input e condizioni al contorno per le specie del Hg e particolato in sospensione (SPM) per il 2005.

Riferimento setup 2005	Fonte	da	a	dato
portate	CVN	gen 2005	dic 2005	portate fluviali
Hg fiumi	Bloom et al., 2004	2001	2003	carico di mercurio totale dai fiumi
MeHg fiumi	Bloom et al., 2004	2001	2003	carico di metilmercurio dai fiumi
SPM fiumi	Collavini et al., 2005	1998	2000	carico di solidi in sospensione proveniente dai fiumi
Hg boundary marino	Bloom et al., 2004; Kotnik et al., 2015	2001	2003	concentrazioni di mercurio inorganico boundary marino
MeHg boundary marino	Bloom et al., 2004; Kotnik et al., 2015	2001	2003	concentrazioni di metilmercurio al boundary marino
Hg0 boundary marino	Kotnik et al., 2015	2001	2003	concentrazioni di mercurio elementare al boundary marino
SPM boundary marino	MELA	gen 2005	dic 2005	concentrazioni di solidi in sospensione al boundary marino, scala mensile
Input SPM	Carniello et al., 2014	9/12/2005	13/12/2005	concentrazioni di solidi in sospensione al boundary marino e nei fiumi durante evento di Bora
Hg0 boundary atmosferico	Gencarelli et al., 2014	2010	2010	concentrazioni medie di mercurio elementare in atmosfera
Input Hg atmosfera	Bloom et al., 2004	2001	2003	deposizione atmosferica annuale del mercurio
Input MeHg atmosfera	Bloom et al., 2004	2001	2003	deposizione atmosferica annuale del metilmercurio

Solidi in sospensione nelle acque

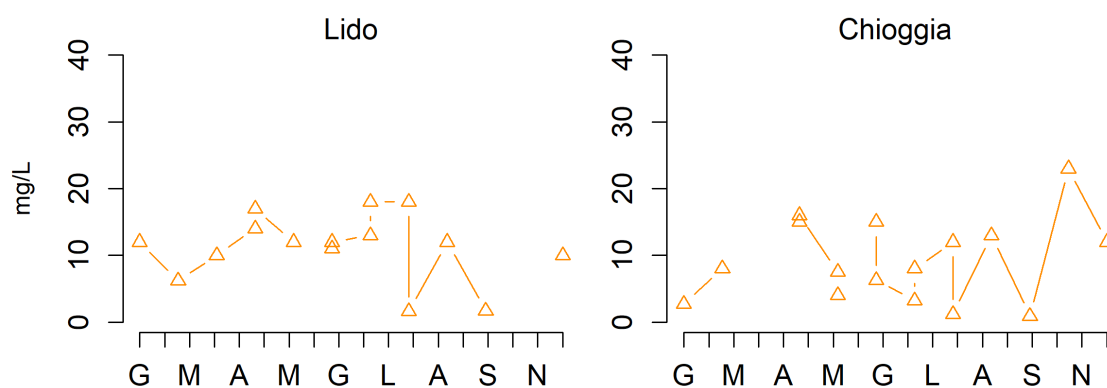


Figura 4. Concentrazioni di solidi sospesi ai boundaries marini (stazioni 1M e 2M, vedi Figura 1) per il 2005, dati MELa.

Solidi in sospensione nelle acque

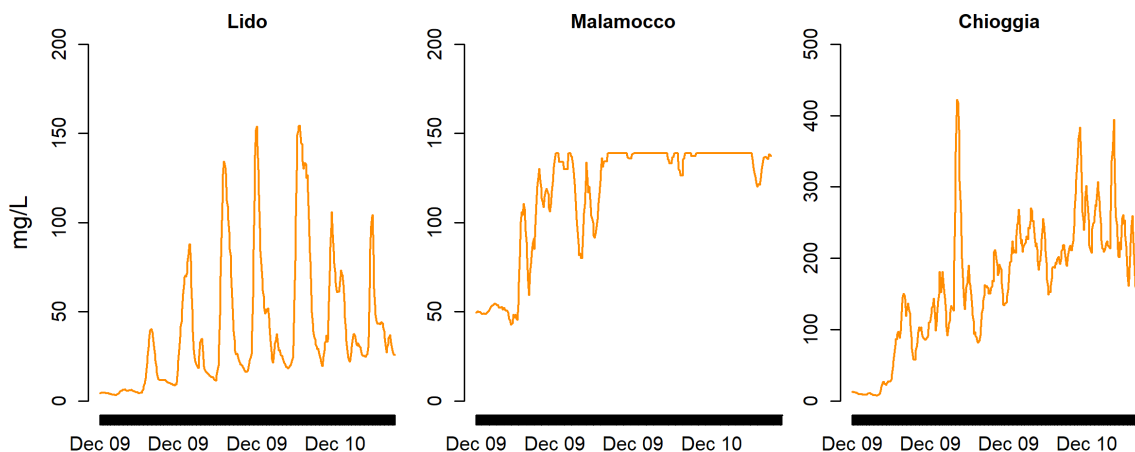


Figura 5. Concentrazioni di solidi sospesi (SPM) ai boundaries marini (stazioni LMR, MAM e CHM, vedi Figura 3) durante l'evento di Bora del 9-13 Dicembre 2005 (Carniello et al., 2012).

2.2.3. Setup 2008

Il setup fisico e termolinico del modello, per l'anno 2008, è stato definito in accordo con il setup utilizzato nella linea 1.3 che è stato derivato dai prodotti del progetto Ritmare SOLVE (WP2.4_UO-OGS2_D1 – Modello integrato SHYFEM-BFM per la Laguna di Venezia (Canu et al., 2016).

I dati di Hg_p nel sedimento raccolti nel 2008 (Zonta et al., 2018), con una distribuzione spaziale molto dettagliata (Figura 6), permetteranno di inizializzare la simulazione con concentrazioni variabili nelle varie zone della laguna. Per il $MeHg_p$ nel sedimento, i dati disponibili relativamente al periodo 2005-2008 (Han et al., 2007; Guedron et al., 2012) consentiranno di definire valori di inizializzazione spazialmente variabili in base al rapporto percentuale di $MeHg/Hg$ osservato in diverse stazioni (Figura 7) con diversi livelli di contaminazione e caratteristiche granulometriche del sedimento. Al momento il modello viene inizializzato con condizioni omogenee.

The Venice Lagoon

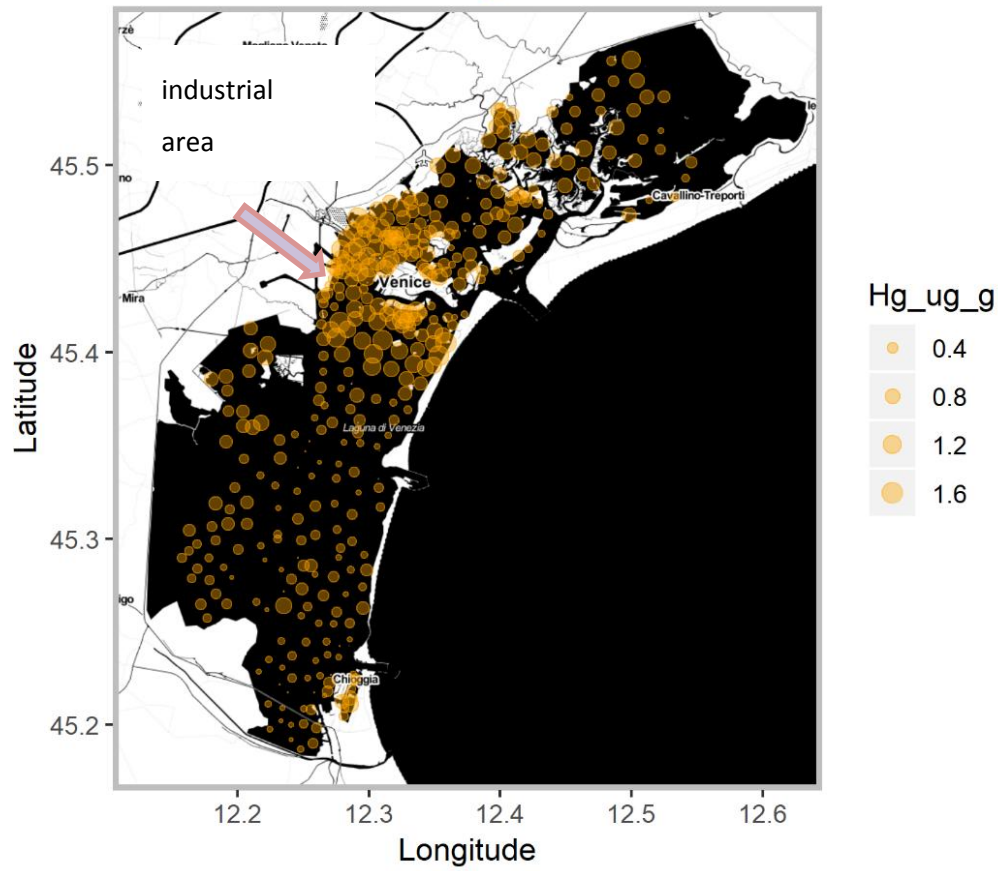


Figura 6. Distribuzione spaziale delle concentrazioni di HgP ($\mu\text{g/g}$) nei sedimenti superficiali (0-5 cm) della laguna (dati Zonta et al., 2018)

Percentuali di MeHg misurate nei sedimenti della laguna

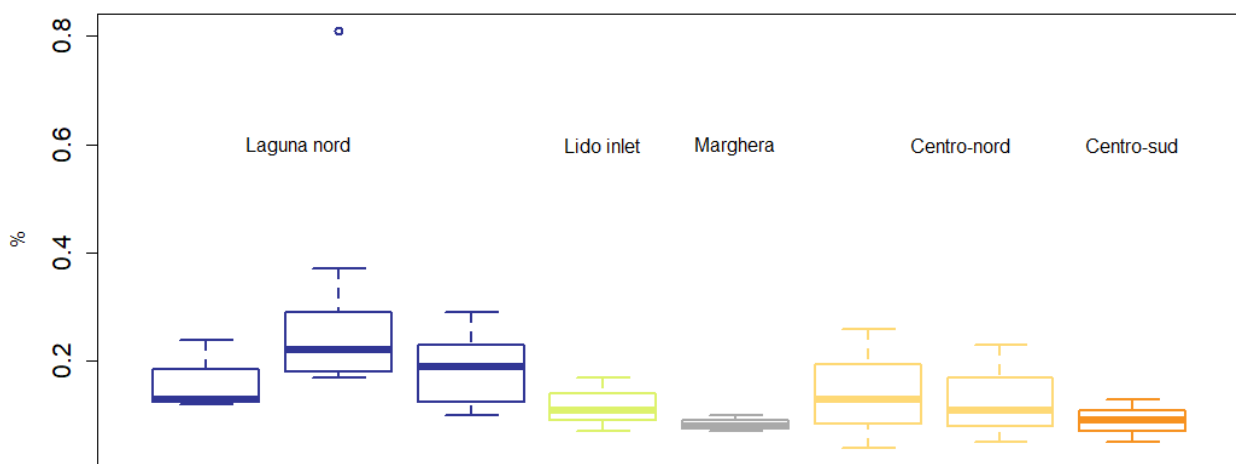


Figura 7. Distribuzione spaziale delle %MeHg nei sedimenti superficiali (0-5 cm) della laguna.

Gli input e le condizioni boundaries per l'anno 2008 sono stati definiti come quelli per il 2005 (sezione 2.2.1). Per le concentrazioni ai boundaries marini (Figura 8) sono disponibili solo i dati della bocca di Lido e non quelli per Chioggia, né Malamocco.

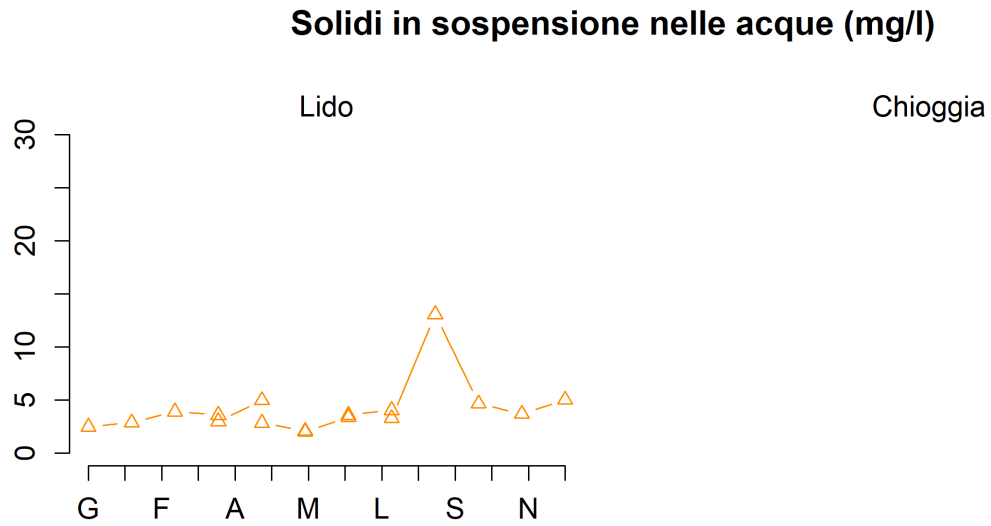


Figura 8. Concentrazioni di solidi sospesi ai boundaries marini per il 2008.

3. Analisi di sensitività e calibrazione

In questo capitolo vengono descritti i processi di calibrazione del modello a box (sezione 3.1), i test di stabilità e sensitività effettuati sul codice del modello integrato agli elementi finiti per la dinamica dei sedimenti (sezione 3.2) e del mercurio (3.3).

3.1 Calibrazione del modello multi-box per il ciclo del Hg

Le simulazioni del ciclo del mercurio in configurazione multi-box, implementate come descritto nel deliverable di progetto D2.2.5.1, “Rappresentazione del ciclo del mercurio in multi-box” (Melaku Canu e Rosati, 2019), sono state inizializzate per rappresentare le condizioni preindustriali (anno 1900), con concentrazioni di Hg_T e di sedimenti misurate in sedimenti più vecchi di 100 anni (Zonta et al., 2018). Le concentrazioni iniziali per il MeHg sono state definite in base alla %MeHg osservata in diversi siti della laguna (Han et al., 2007), che va dallo 0.02% nella parte sud a 0.6% nella parte centro-nord. Le condizioni iniziali per ogni box di acqua e sedimento sono riportate in Tabella 8.

La massa di Hg e MeHg nel modello aumenta nel tempo dalla condizione pre-industriale a causa degli input provenienti dall’atmosfera, dai fiumi, dagli scarichi urbani e industriali, che sono stati ricostruiti in base ai cambiamenti socio-economici locali e globali (Melaku Canu e Rosati, 2019). La fuoriuscita dal sistema di specie del Hg avviene per volatilizzazione del mercurio elementare ed export verso il mar Adriatico. All’interno del sistema, la proporzione tra Hg^{II} , MeHg e Hg^0 in fase disciolta e particolata e la sua variabilità spaziale dipende dai tassi di trasformazione, dalle costanti di partizione e dalle condizioni ambientali (temperatura, intensità luminosa, trasporto idrodinamico, dinamica dei sedimenti organici e inorganici).

La dinamica dei sedimenti è stata modulata per riprodurre il periodo di eutrofizzazione (1980-1990) e il periodo di forte erosione (1990-2002) dovuto alla proliferazione e al prelievo incontrollato del bivalve alloctono *T. philippinarum* (Melaku Canu e Rosati, 2019). La dinamica dei sedimenti per il presente è stata calibrata per ottenere il miglior accordo possibile con le concentrazioni osservate di solidi organici e inorganici in sospensione nelle acque (Figura 9 e 10) e con la quantità di carbonio organico presente nel sedimento (Figura 11), mentre per le dinamiche passate sono state tenute in considerazione le stime sull’intensità dei processi di erosione/deposizione (Sarretta et al., 2010), che variano a seconda del sottobacino/box considerato (Figura 12).

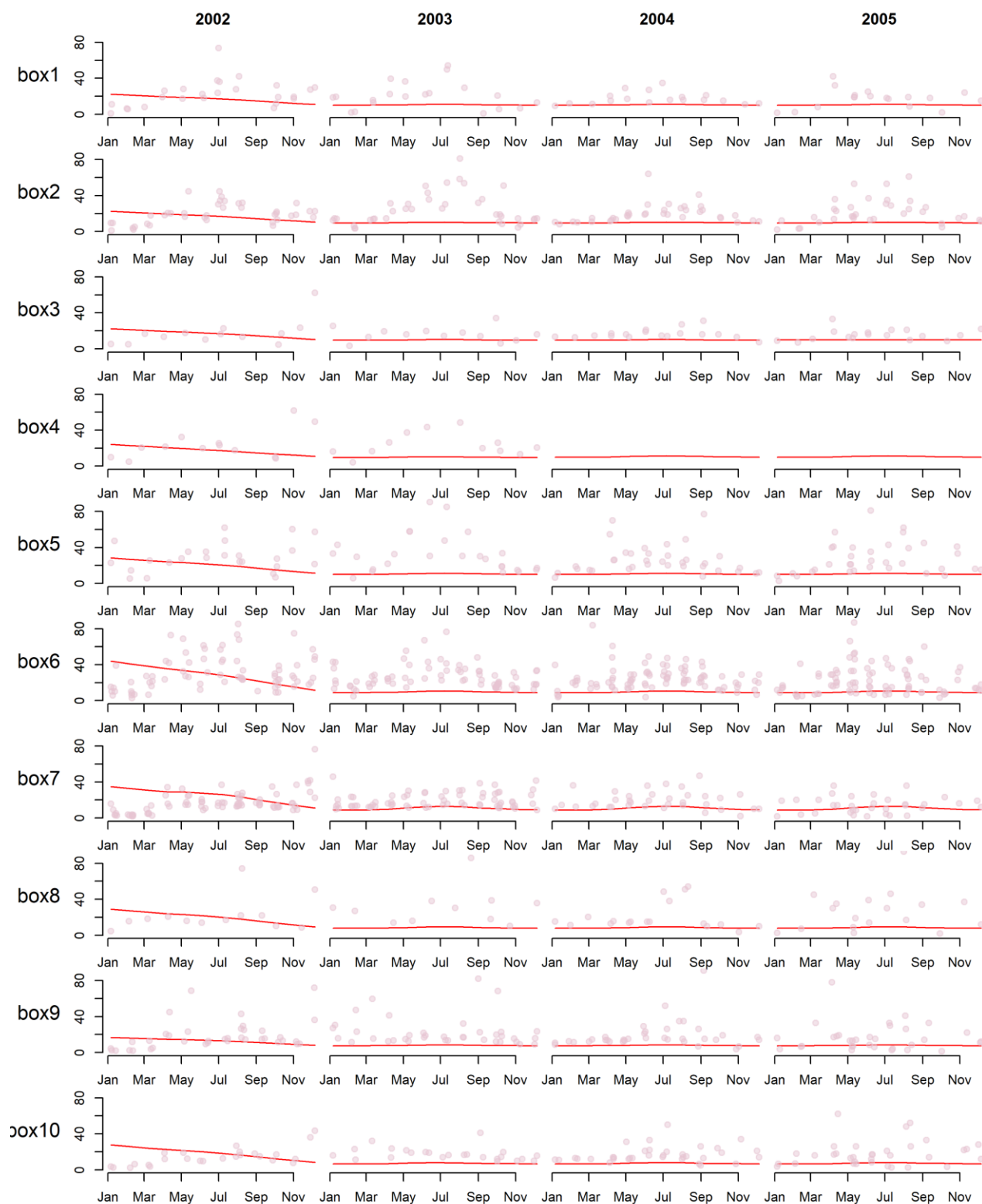


Figura 9. Concentrazioni modellizzate (linee) e osservate (punti) di particolato in sospensione nelle acque (SPM, suspended particulate matter) per ogni box del modello. Dati progetto MELa (2002 – 2005) per 28 stazioni di campionamento (MAV-CVN, 2005, 2004).

Particulate Organic Matter (mg/l)

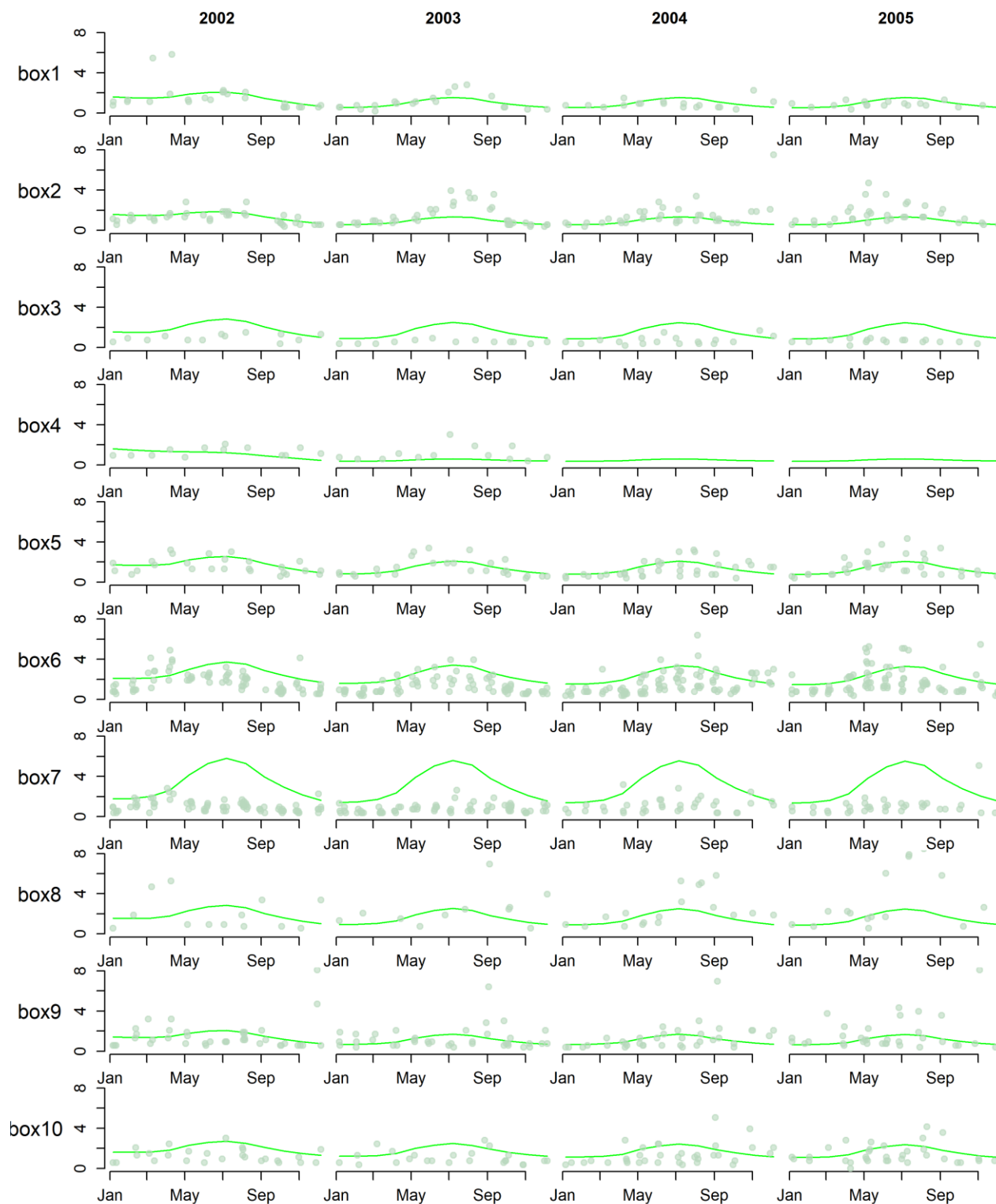


Figura 10. Concentrazioni modellizzate (linee) e osservate (punti) di particolato organico in sospensione nelle acque (POM, suspended organic matter) per ogni box del modello. Dati progetto MELa (2002 – 2005) per 28 stazioni di campionamento (MAV-CVN, 2005, 2004).

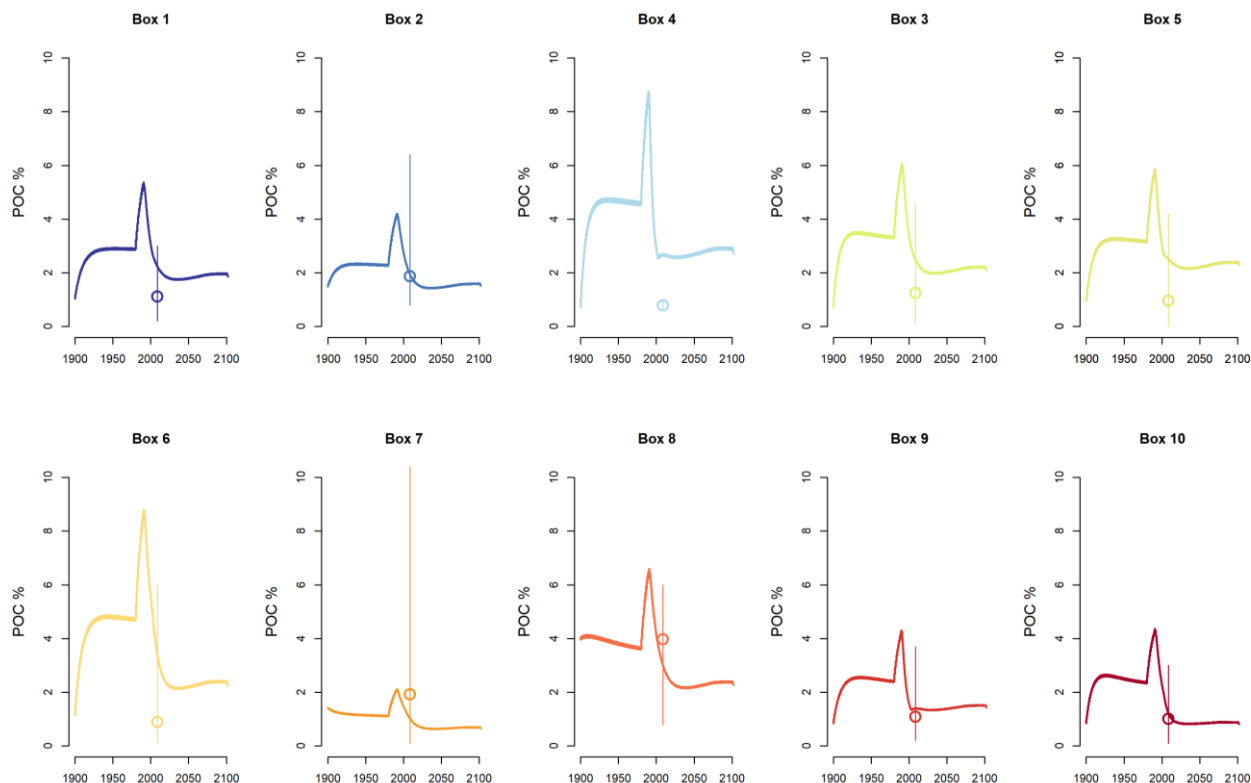


Figura 11. Percentuali di carbonio organico nei sedimenti superficiali (0 – 5 cm) modellizzate dal 1900 al 2100 (linee) e osservate nel 2008 (punti) per ogni box del modello. Dati Zonta et al., (2008) per 380 stazioni di campionamento.

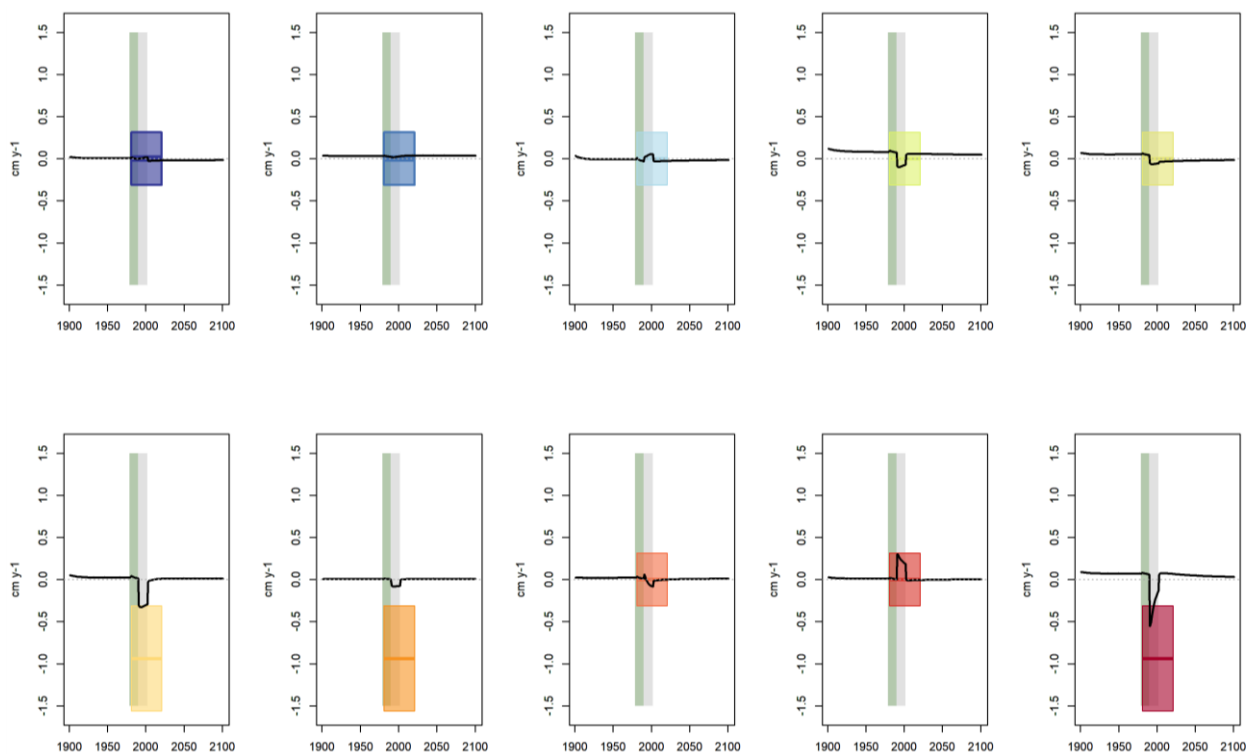


Figura 12. Dinamica del sedimento al fondo nello strato superficiale (0 – 5 cm). Valori >0 indicano deposizione netta, valori <0 indicano erosione netta. Le velocità di deposizione e risospensione sono state calibrate cercando di riprodurre i pattern spaziali di deposizione/erosione stimati da Sarretta et al., (2010), qui rappresentati dai boxplot. Sullo sfondo, il pannello verde indica il periodo di eutrofizzazione (1980-1990) e il pannello grigio il periodo di elevata risospensione dei sedimenti (1990-2002).

Una volta calibrata la dinamica dei sedimenti, sono stati calibrati i processi di partizione e trasformazione del mercurio, effettuando un tuning sui parametri all'interno degli intervalli riportati nelle Tabelle 3 e 4, cercando di ottimizzare il fitting con le concentrazioni di specie del Hg osservate nelle matrici ambientali in diversi anni (Tabelle 1 e 2, Figure 13-15).

I tassi di metilazione e demetilazione sono applicati in modo spazialmente variabile al modello come le condizioni iniziali (Tabella 8), mentre i valori di K_D sono applicati in maniera spazialmente omogenea (Tabella 9) sia ai box di acque che di sedimento.

Tabella 8. Condizioni iniziali per le concentrazioni di HgII, MeHg nei sedimenti (ng/g) e concentrazioni di silt, sabbie, POM e DOC in acque e sedimenti (g/m³) in ogni box. Le ultime due colonne riportano i tassi di metilazione e demetilazione in acque e sedimenti utilizzati per ogni box in base a dati sito specifici (Han et al., 2007) e calibrazione (vedi Tabella 3).

Box di acqua o sedimento		HgII ng g ⁻¹	MeHg ng g ⁻¹	Silt g m ⁻³	Sabbia g m ⁻³	POM g m ⁻³	DOC g m ⁻³	kmet % d ⁻¹	kdem % d ⁻¹
ACQUE	Box1	0	0	5	0	0.1	3.2	0.10	9.00
	Box2	0	0	5	0	0.1	3.4	0.10	9.00
	Box3	0	0	5	0	0.1	2.6	0.10	9.00
	Box4	0	0	5	0	0.1	3.2	0.10	9.00
	Box5	0	0	5	0	0.1	3.4	0.10	9.00
	Box6	0	0	5	0	0.1	3.0	0.10	9.00
	Box7	0	0	5	0	0.1	2.6	0.10	9.00
	Box8	0	0	5	0	0.1	3.7	0.10	9.00
	Box9	0	0	5	0	0.1	4.1	0.10	9.00
	Box10	0	0	5	0	0.1	2.8	0.10	9.00
SEDIMENTI Strato A (0-5cm)	Box1	130	0.34242	688,221	76,550	15,229	11.8	2.90	17.00
	Box2	130	0.34242	655,096	103,034	21,870	11.8	2.90	17.00
	Box3	130	0.46959	490,281	279,151	10,569	14	0.68	17.00
	Box4	130	0.34242	618,427	151,255	10,319	11.8	2.90	17.00
	Box5	130	0.78574	629,854	136,224	13,923	11.8	2.75	17.00
	Box6	130	0.78574	630,620	132,552	16,827	14	2.75	17.00
	Box7	130	0.02486	433,745	325,487	20,768	4.9	1.91	17.00
	Box8	130	0.02486	423,695	297,352	58,953	11.8	1.91	17.00
	Box9	130	0.02486	342,941	424,724	12,334	11.8	1.91	17.00
	Box10	130	0.02486	342,745	424,724	12,530	14	1.91	17.00
SEDIMENTI Strato B (5 – 10 cm)	Box1	130	0.19523	834,095	92,775	18,457	1.4	0.50	8.00
	Box2	130	0.19523	793,949	124,873	26,505	1.4	0.50	8.00
	Box3	130	0.36152	594,200	338,319	12,809	1.8	0.83	8.00
	Box4	130	0.19523	749,507	183,314	12,506	1.4	0.55	8.00
	Box5	130	0.09398	763,357	165,097	16,874	1.4	0.92	8.00
	Box6	130	0.09398	764,286	160,648	20,394	1.8	0.04	8.00
	Box7	130	0.00439	525,681	394,476	25,170	1.9	0.34	8.00
	Box8	130	0.00439	513,501	360,379	71,448	1.4	0.34	8.00
	Box9	130	0.00439	415,630	514,748	14,949	1.4	0.34	8.00
	Box10	130	0.00439	415,393	514,748	15,186	0	0.34	8.00

Tabella 9. Coefficienti di partizione per il Hg e il MeHg ai sedimenti organici (silt, sabbia), inorganici (POM, particulate organic matter) e al carbonio organico disciolto (DOC) usati nelle simulazioni multi-box.

$k_{D \text{ Hg-POM}}$	coefficiente di partizione Hg-POM	1×10^5	$l \text{ kg}^{-1}$
$k_{D \text{ MeHg-POM}}$	coefficiente di partizione MeHg-POM	8×10^3	$l \text{ kg}^{-1}$
$k_{D \text{ Hg-silt}}$	coefficiente di partizione Hg-silt	1×10^5	$l \text{ kg}^{-1}$
$k_{D \text{ MeHg-silt}}$	coefficiente di partizione MeHg-silt	8×10^3	$l \text{ kg}^{-1}$
$k_{D \text{ Hg-DOC}}$	coefficiente di partizione Hg-DOC	1×10^4	$l \text{ kg}^{-1}$
$k_{D \text{ MeHg-DOC}}$	coefficiente di partizione MeHg-DOC	1×10^4	$l \text{ kg}^{-1}$

Il confronto tra l'evoluzione temporale delle concentrazioni modellizzate e osservate di Hg_T nei sedimenti di ogni box è mostrato in Figura 11. Il modello riproduce la variabilità spazio-temporale indicata dai dati raccolti nel 1977, 1997 e 2008 nei sedimenti e mostra un accordo soddisfacente con le concentrazioni di MeHg nei sedimenti (Figura 12) osservate tra il 2005 e il 2009 (Han et al., 2007; Guedron et al., 2012) e con le concentrazioni di Hg e MeHg in acque filtrate (Hg_T , $MeHg_T$) e non filtrate (Hg_D , $MeHg_D$) misurate nel 2002-2003 (Bloom et al., 2004) e nel 2009-2010 (MAV-CORILA, 2011) e mostrate in Figura 13. In Figura 11, viene riportato anche il limite di concentrazione per Hg_T nei sedimenti ($0.3 \mu\text{g/g}$) stabilito dalla direttiva n. 260/28/11/2010 in recepimento alla Water Framework Directive (WFD, 2000/60/CE). Si osserva come tale limite venga superato sistematicamente a partire dagli anni '50 e fino alla fine della simulazione (2100) in tutti i box del modello della zona centro-nord (box da 1 a 6), sia nei sedimenti superficiali (0-5 cm, strato A) che in quelli sub-superficiali (5-10 cm, strato B).

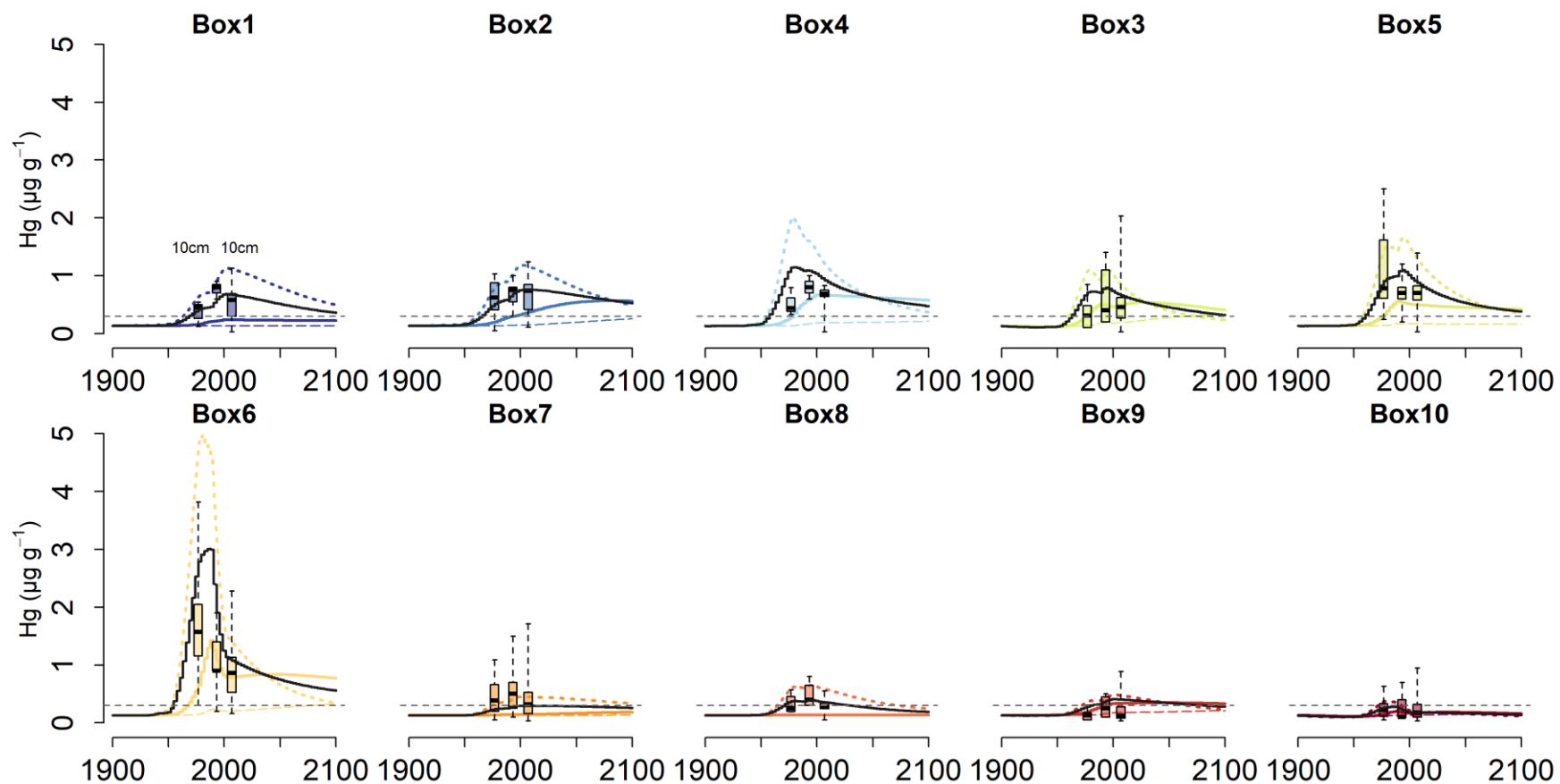


Figura 13. Evoluzione temporale (1900-2100) delle concentrazioni modellizzate di HgT nei sedimenti superficiali dello strato A (0 – 5 cm, linea tratteggiata) e sub-superficiali degli strati B (5 – 10 cm, linea continua) e C (10 – 20 cm, linea a tratteggio lungo) confrontate con le concentrazioni misurate (boxplot) su carote di sedimento di 10 o 15 cm nel 1977 (Donazzolo et al., 1984), 1997 (MAV-CVN, 1999) e 2008 (Zonta et al., 2018). La linea continua nera indica la concentrazione media dei primi 10 cm di sedimento (strati A e B). La linea orizzontale grigia indica il limite di concentrazione per HgT nei sedimenti (0.3 µg/g) stabilito dalla direttiva n. 260 28/11/2010 in recepimento alla Water Framework Directive (WFD, 2000/60/CE).

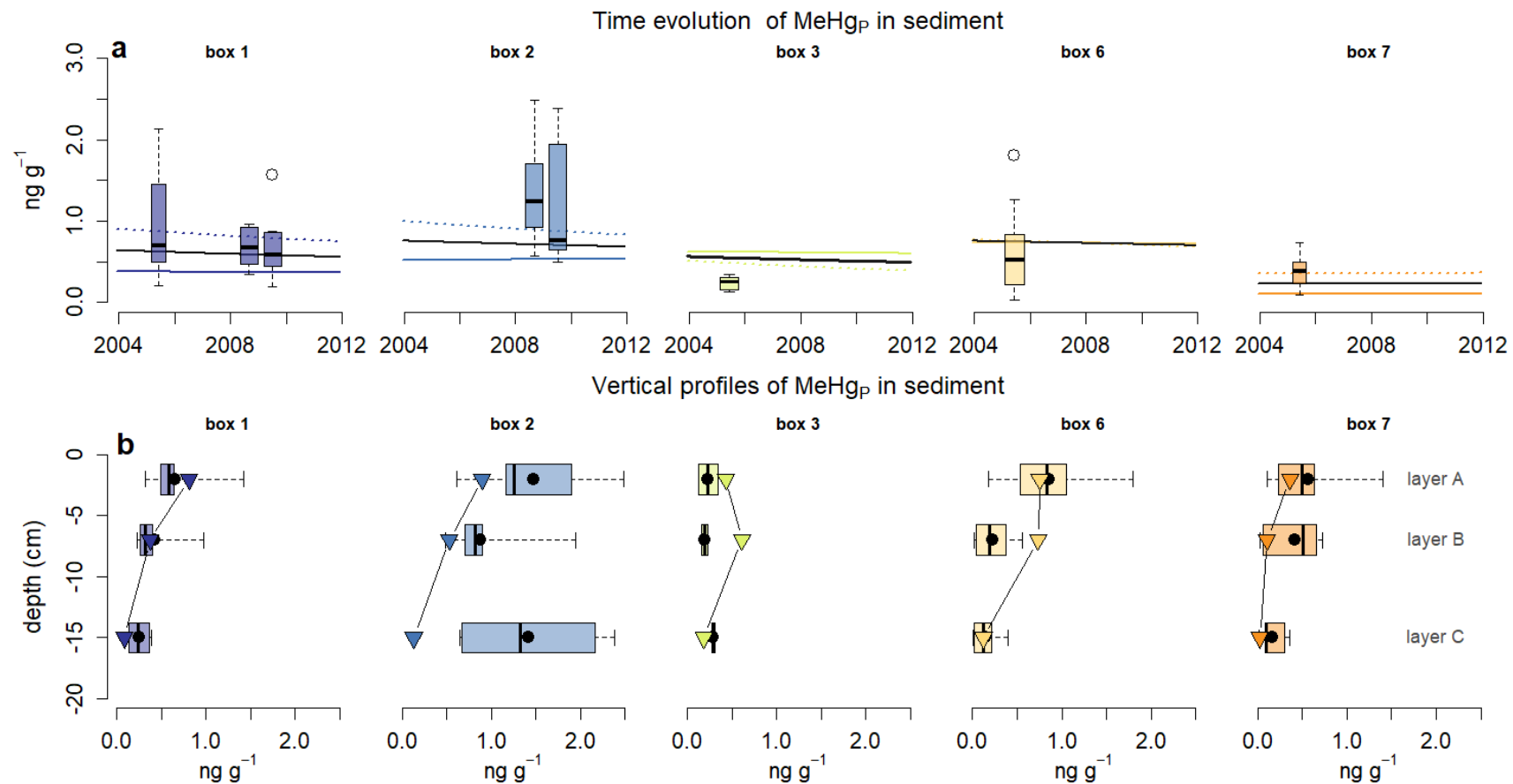
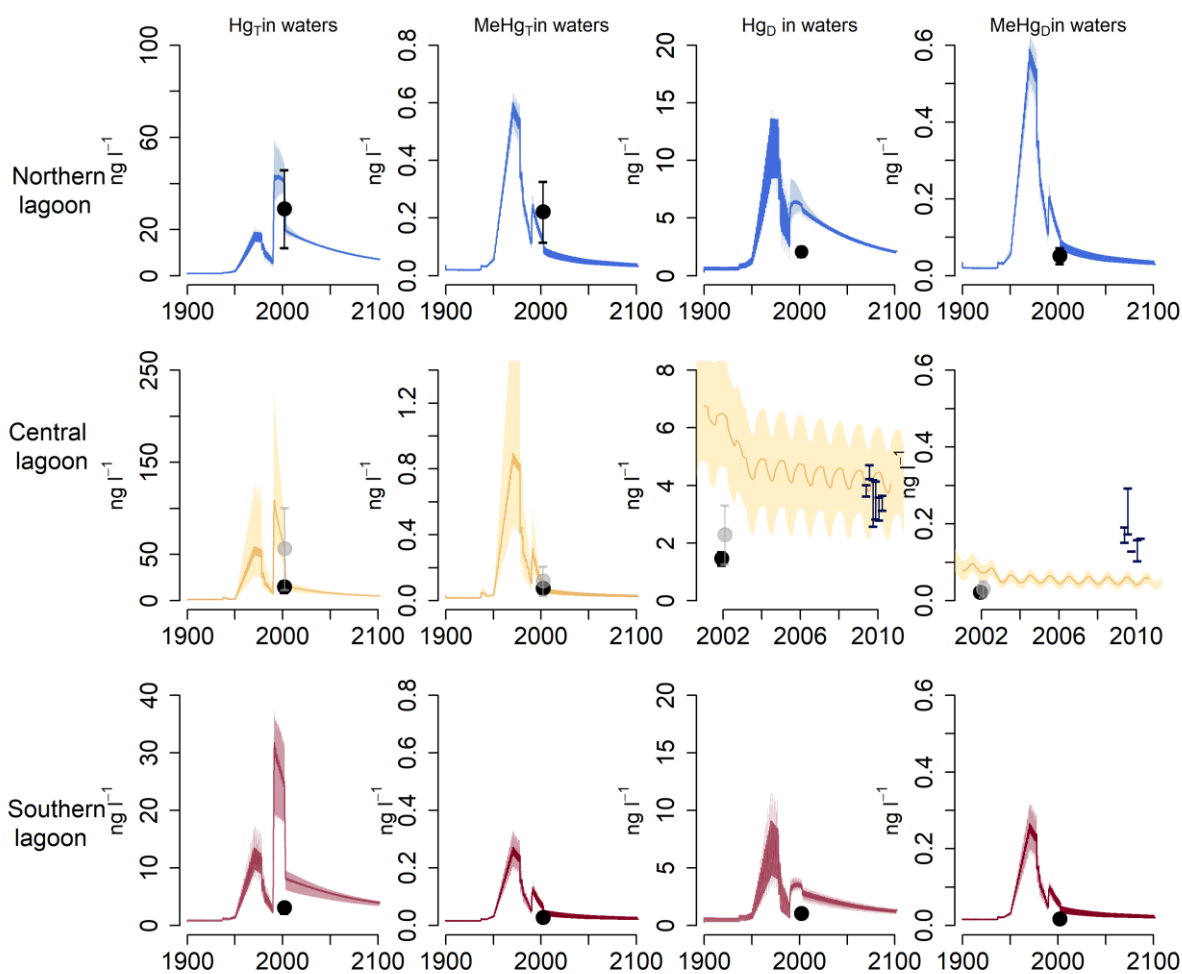


Figura 14. a) Evoluzione temporale (2005-2020) delle concentrazioni modellizzate di MeHg nei sedimenti superficiali dello strato A (0 – 5 cm, linea tratteggiata) e sub-superficiali dello strato B (5 – 10 cm, linea continua) confrontate con le concentrazioni misurate (boxplot) su carote di sedimento di 10-15 cm nel 2005 (Han et al., 2007), 2006 (Kim et al., 2011) e 2008 – 2009 (Guédron et al., 2012); b) profili verticali delle concentrazioni di MeHg modellizzate (triangoli rovesciati) e osservate (boxplot) nei diversi strati del sedimento.



Figura

15. Evoluzione temporale (1900-2100) delle concentrazioni modellizzate di Hg e MeHg totale (HgT e MeHgT) e disciolto (HgD e MeHgD) nelle acque della laguna per la zona nord, centro e sud, comparate con i dati 2001-2003 (punti neri) (Bloom et al,2004) e i dati CORILA 2009-2010 (barre blu).

3.2 Sensitività e calibrazione del modulo di trasporto dei sedimenti

Il modulo per il trasporto semplificato dei sedimenti, descritto nel deliverable D2.2.5.1, “Rappresentazione del ciclo del mercurio in multi-box” (Melaku Canu e Rosati, 2019), è stato modificato e testato in diverse configurazioni. In particolare, sono stati esplorati gli effetti della parametrizzazione della frizione al fondo (sezione 3.2.1) e dei coefficienti di soglia critica per erosione e deposizione dei sedimenti (sezione 3.2.2). Come descritto nella sezione 2.1.3, i risultati delle simulazioni relativi all’anno 2005 vengono confrontati con i dati mensili di particolato totale (SPM) e organico (POM) in sospensione (dati MELa) e con un set di dati acquisiti ogni 30 minuti durante un evento di Bora del 9-13 Dicembre 2005 (dati Carniello et al., 2012).

3.2.1. Test parametrizzazione della frizione al fondo

Il modello SHYFEM contiene diverse opzioni per il calcolo della frizione al fondo (R). Sono state testate le due formulazioni (equazioni 1 e 2) che consentono di rappresentare la variabilità spaziale del coefficiente, in funzione dei parametri fisici (equazioni 1 e 2).

se $ireib=2$
$$R = \frac{g}{C^2} \frac{|u|}{z}$$
 equazione 1

se $ireib=5$ $R = \lambda \frac{|u|}{z}$ equazione 2

$$C = k_s z^{1/6}$$

k_s = coefficiente di Stickler

g = accelerazione gravitazionale

u = velocità corrente nella direzione x

z = profondità dell'acqua

λ = coefficiente di Strickler

Nelle Figure 16 e 17 è mostrato il confronto tra le concentrazioni di SPM modellizzate per le simulazioni *ir2_37* e *ir5_36* (ottenute adottando, rispettivamente, le equazioni 1 e 2) e le osservazioni disponibili per il 2005. Le due simulazioni variano solo per la parametrizzazione di *ireib* e hanno entrambe valori di $tCD=0.65$ e $tCE=0.05$ nei bassifondi e nei canali e $tCE=0.4$ alle bocche di porto (vedi sezione 3.2.2). In Figura 16, i risultati del modello sono confrontati con i dati MELa, mentre in Figura 17 sono confrontati con i dati dell'evento di Bora di dicembre 2005.

Il modello cattura meglio l'andamento a scala mensile (Figura 16) rispetto agli eventi estremi (Figura 17), poiché attualmente la formulazione per lo sforzo di taglio al fondo in Shyfer non comprende il contributo delle onde, ma solo quello della corrente, pertanto l'effetto dell'evento di bora è visibile solo in maniera indiretta. Le concentrazioni di SPM modellizzate sono più elevate per la simulazione con *ireib=5*, tuttavia in entrambe le configurazioni vi è una sottostima delle concentrazioni nelle aree più interne e meno influenzate dalla risospensione associata alle correnti dei canali, visibile sia in Figura 14 (stazioni B01, B06, B07, B08, B09, B10, B16, B17, B20, CI, cfr. Figura 1) che in Figura 15 (stazioni VE 01, VE 02, VE 05, VE 07, cfr. Figura 2).

Solidi in Sospensione

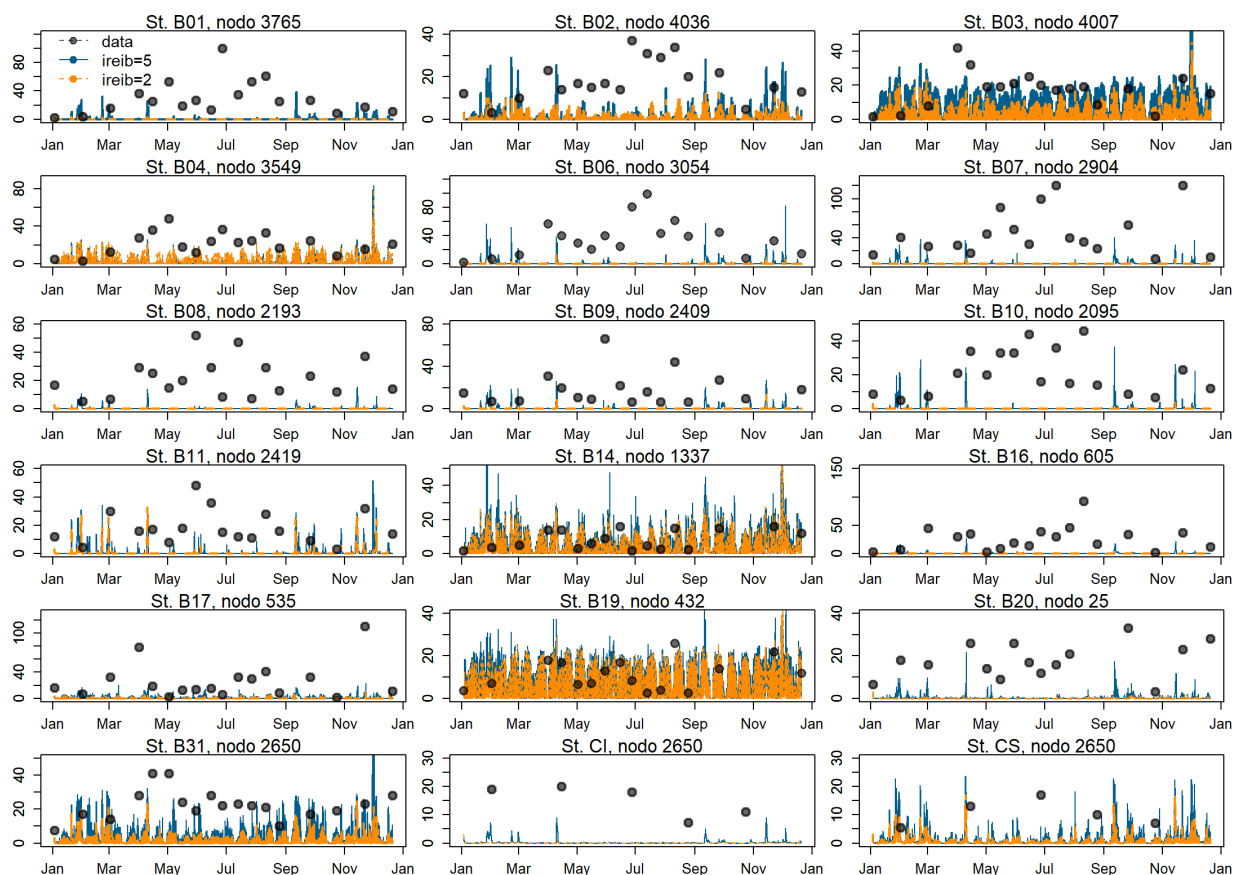


Figura 16. Confronto tra le concentrazioni di SPM modellizzate per il 2005 (linee colorate) nelle simulazioni *ir5_36* (*ireib*=5, linea blu) e *ir2_37* (*ireib*=2, linea arancione) e i dati MELa 2005 a scala mensile (punti neri).

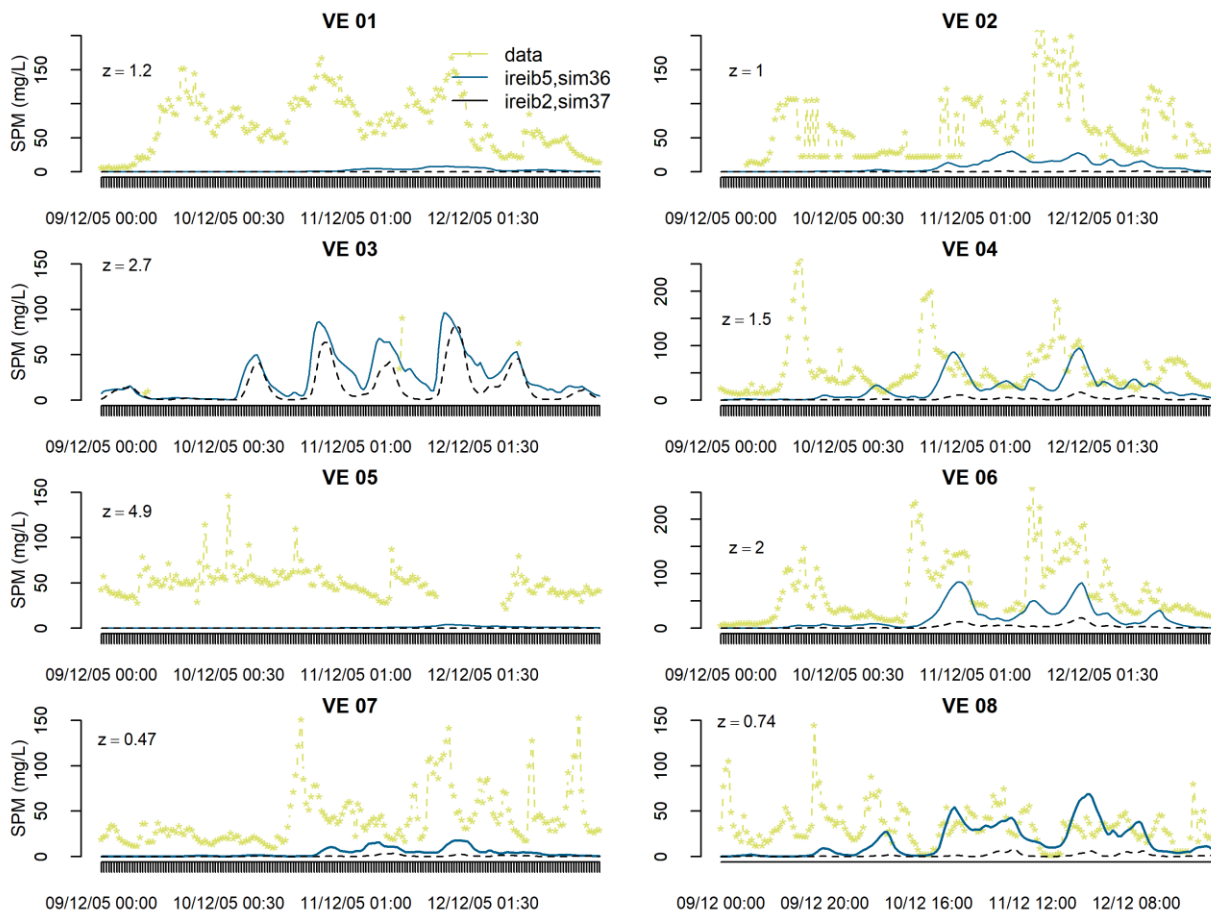


Figura 17. Confronto tra le concentrazioni di SPM modellizzate per il 2005 nelle simulazioni *ir5_36* (*ireib*=5, linea blu) e *ir2_37* (*ireib*=2, linea nera) e i dati (punti gialli) dell'evento di Bora del dicembre 2005 (Carniello et al., 2012).

La parametrizzazione della frizione al fondo (R) influenza anche l'idrodinamica del modello, sono quindi stati testati anche i dati MELa di temperatura (Figura 18), salinità (Figura 19) e i dati SAMA dei livelli di marea (Figure 20 e 21). Relativamente alle configurazioni esplorate, mantenendo costanti gli altri parametri, l'idrodinamica del modello tende ad essere in accordo migliore con le osservazioni per la parametrizzazione di *ireib*=2, mentre le concentrazioni modellizzate di solidi in sospensione tendono ad essere in accordo migliore con i dati per la parametrizzazione di *ireib*=5. Per temperatura e salinità non si osservano differenze particolarmente significative.

Temperatura

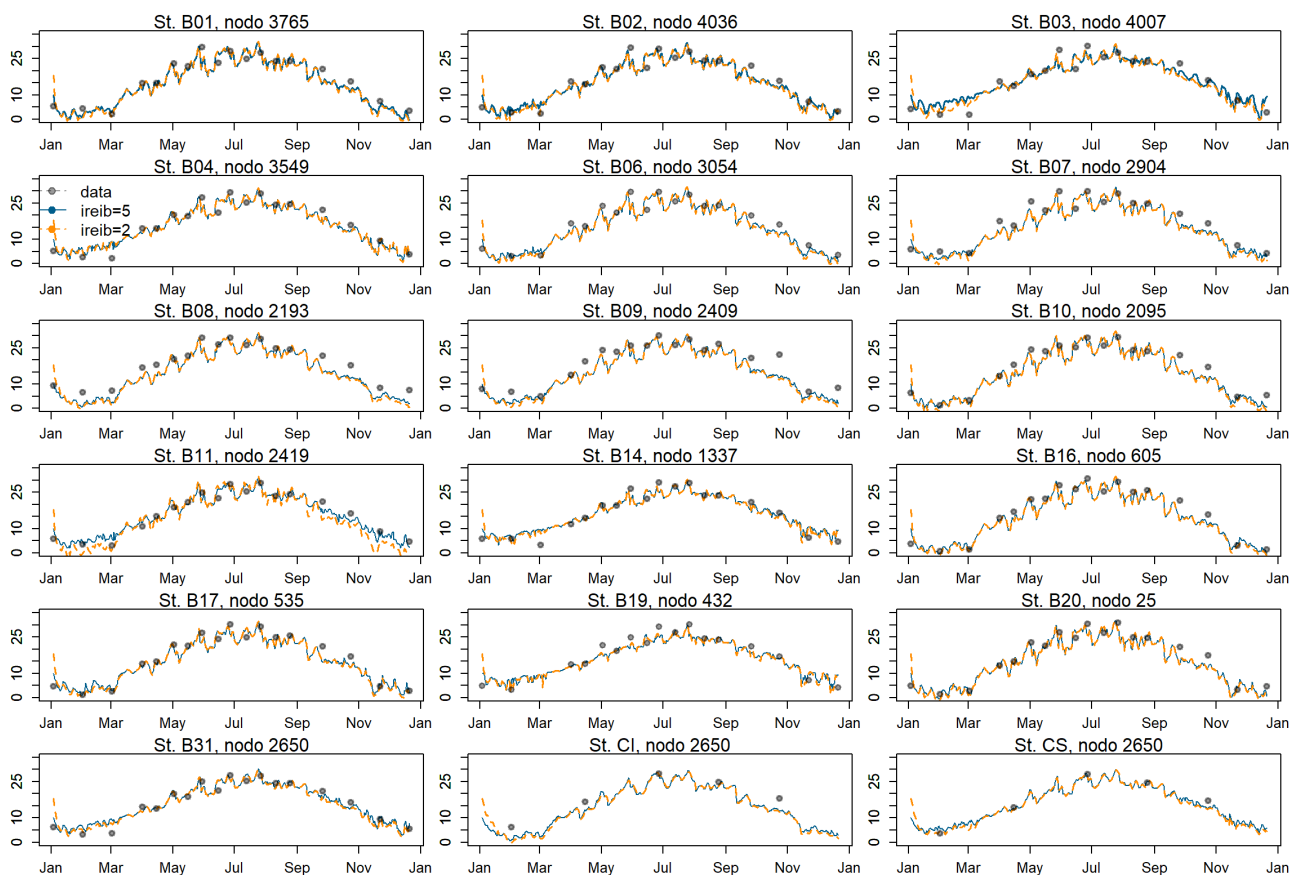


Figura 18. Confronto tra la temperatura modellizzata per il 2005 nelle simulazioni *ir5_36* (ireib=5, linea blu) e *ir2_37* (ireib=2, linea arancione) e i dati (punti grigi) di temperatura a scala mensile (MELA).

Salinità

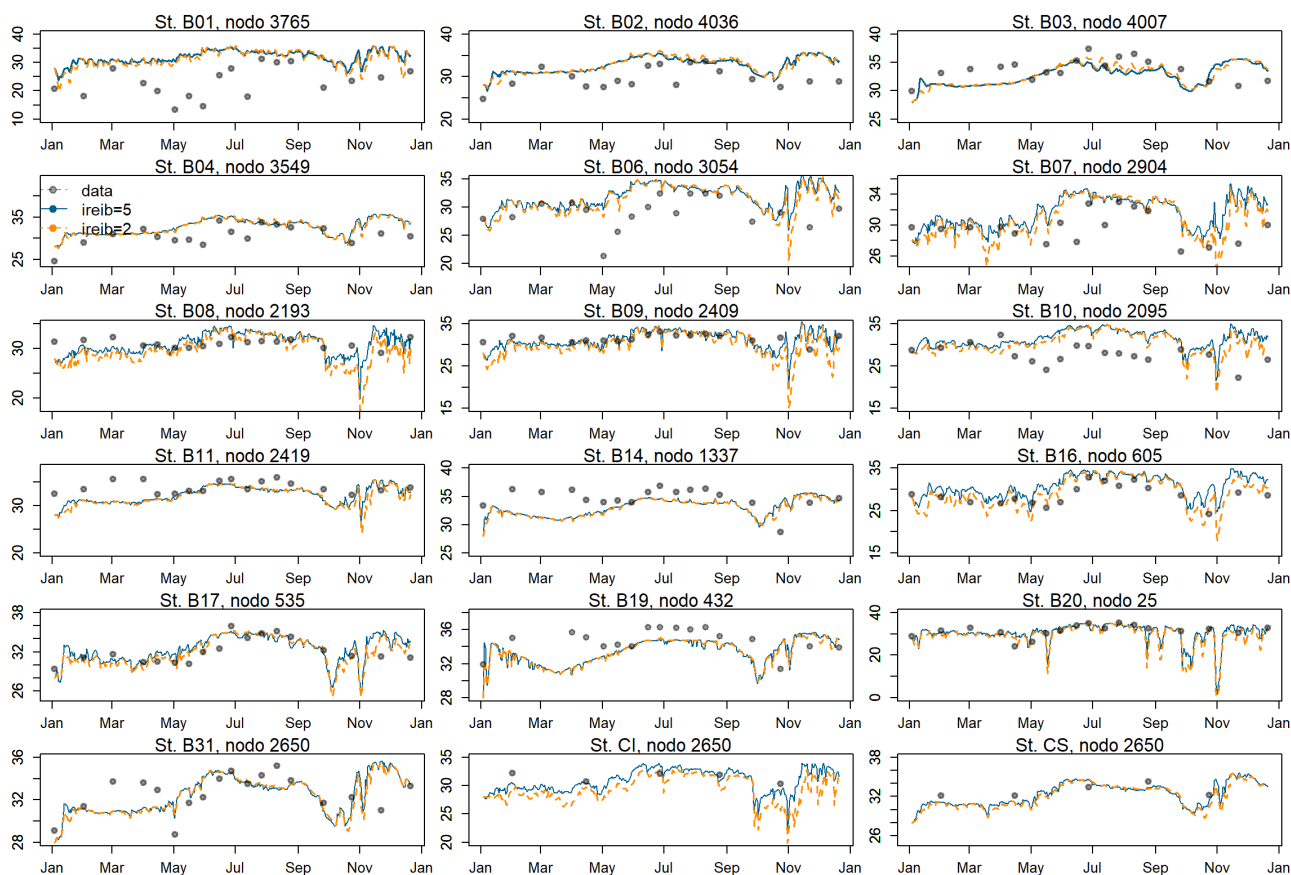


Figura 19. Confronto tra la temperatura modellizzata per il 2005 nelle simulazioni *ir5_36* (ireib=5, linea blu) e *ir2_37* (ireib=2, linea arancione) e i dati (punti grigi) di salinità a scala mensile (MELA).

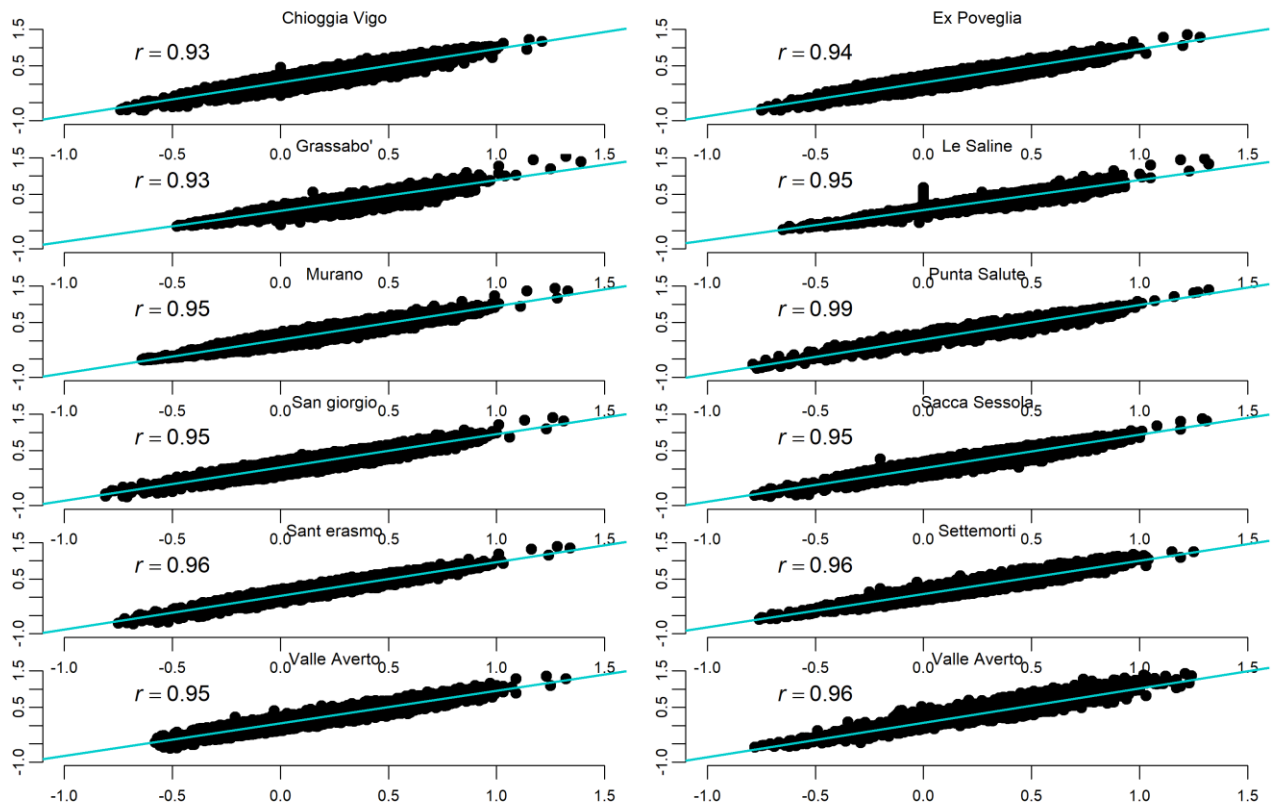


Figura 20. Correlazione tra le osservazioni dei livelli di marea (rete SAMA) e i livelli modellizzati per il 2005 nella simulazione *ir2_37* (*ireib=2*).

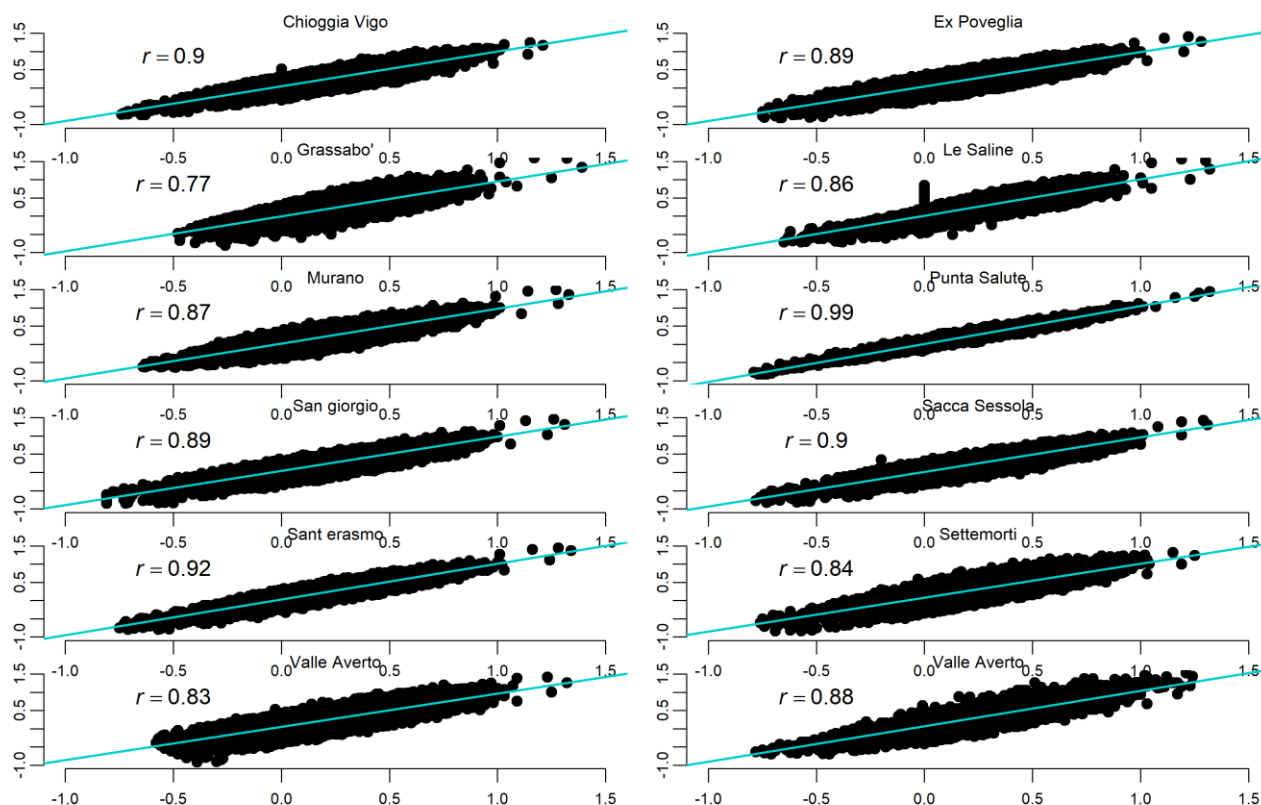


Figura 21. Correlazione tra le osservazioni dei livelli di marea (rete SAMA) e i livelli modellizzati per il 2005 nella simulazione ir5_36 (ireib=5).

3.2.2. Test di sensitività ai valori di τ_{CE} e τ_{CD}

Osservata, nelle le stazioni di campionamento più interne, la discrepanza maggiore tra le concentrazioni modellizzate di particolato in sospensione e quelle misurate (vedi sezione 3.2.1), è stata implementata una nuova funzione per far variare spazialmente nel modello il parametro di shear stress critico per l'erosione (τ_{CE}), ovvero il valore soglia oltre al quale lo stress indotto dalla corrente al fondo comincia a causare erosione. Questa differenziazione serve a differenziare in maniera indiretta le dinamiche di risospensione al variare della composizione del sedimento (sabbioso o più fine $63 \mu m$). Sono stati assegnati dei valori di τ_{CE} variabili in funzione della tipologia delle aree, differenziando le aree di canale, le bocche di porto, le aree confinate e il resto della laguna. In Tabella 10 è presentata una comparazione tra i valori di τ_{CE} e τ_{CD} (shear stress critico per la deposizione) usati nei test con τ_{CE} spazialmente omogeneo (Melaku Canu e Rosati, 2019) e degli altri test effettuati con la nuova subroutine.

Tabella 10. Valori di τ_{CE} e τ_{CD} usati nelle simulazioni test descritte in questa sezione.

simulazione	τ_{CE} bassifondi	τ_{CE} canali	τ_{CE} bocche di porto	τ_{CD}
tcd_42	1	1	1	0.65
tcd_44	1	1	1	0.75
tcd_52	1	1	1	0.45
tce_fixed 95	1	1	1	0.55
tce_var 107	0.6	0.8	0.99	0.55
tce_var 111	0.7	0.8	0.99	0.55
tce_var 112	0.75	0.8	0.99	0.55

Il confronto tra le simulazioni *tce_fixed 95*, *tce_var 107* e *tce_var 111* (Figure 22 e 23) mostra una forte risposta delle stazioni più interne al cambiamento del valore di τ_{CE} nei bassifondi. Tale soglia è più bassa (0.6 Pa) nella *tce_var 107* e più elevata nelle simulazioni *tce_var 111* (0.7 Pa) e *tce_var 95* (1 Pa) (vedi Tabella 10). Pertanto, nella simulazione *tce_var 107* avviene più risospensione nei bassifondi, che induce concentrazioni di SPM più elevate. L'accordo con il set di dati relativo all'evento di Bora è migliore per la simulazione *tce_var 107* (Figura 22), tuttavia considerando l'intero anno di simulazione, le concentrazioni di SPM simulate in *tce_var 107* tendono ad avere picchi molto elevati (Figura 23). Tali picchi sono minori in frequenza ed intensità nella simulazione *tce_var 111*, che mostra un miglior accordo con i dati a scala mensile (Figura 23).

Gli istogrammi di Figura 24 mostrano la distribuzione delle differenze percentuali di concentrazione di Silt e POM per i nodi analizzati (corrispondenti alle stazioni VE01-VE08) per un'aumento di τ_{CE} critico nei bassifondi pari a 0.1 Pa (sim *tce_var 107* e *tce_var 111*): le differenze vanno dallo 0% al 200% circa, con una maggior densità intorno ai valori del 20% e del 150%.

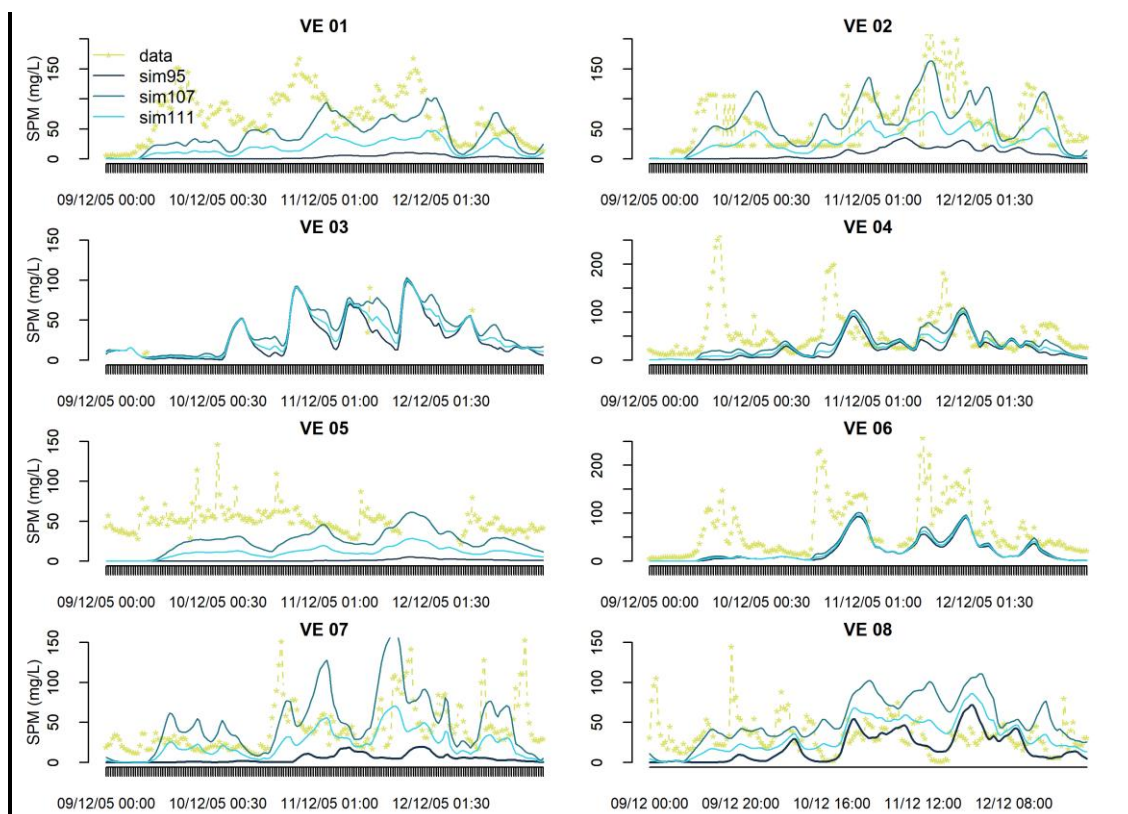


Figura 22. Confronto tra le concentrazioni di solidi sospesi (mg/l) osservate (sezione 2.1.3) durante l'evento di Bora del dicembre 2005 e le concentrazioni modellizzate al variare dello shear stress critico per l'erosione nei bassifondi (τ_{CE}) per le simulazioni *tce_fixed101* e *tce_var 107* (vedi Tabella 10).

Solidi in Sospensione

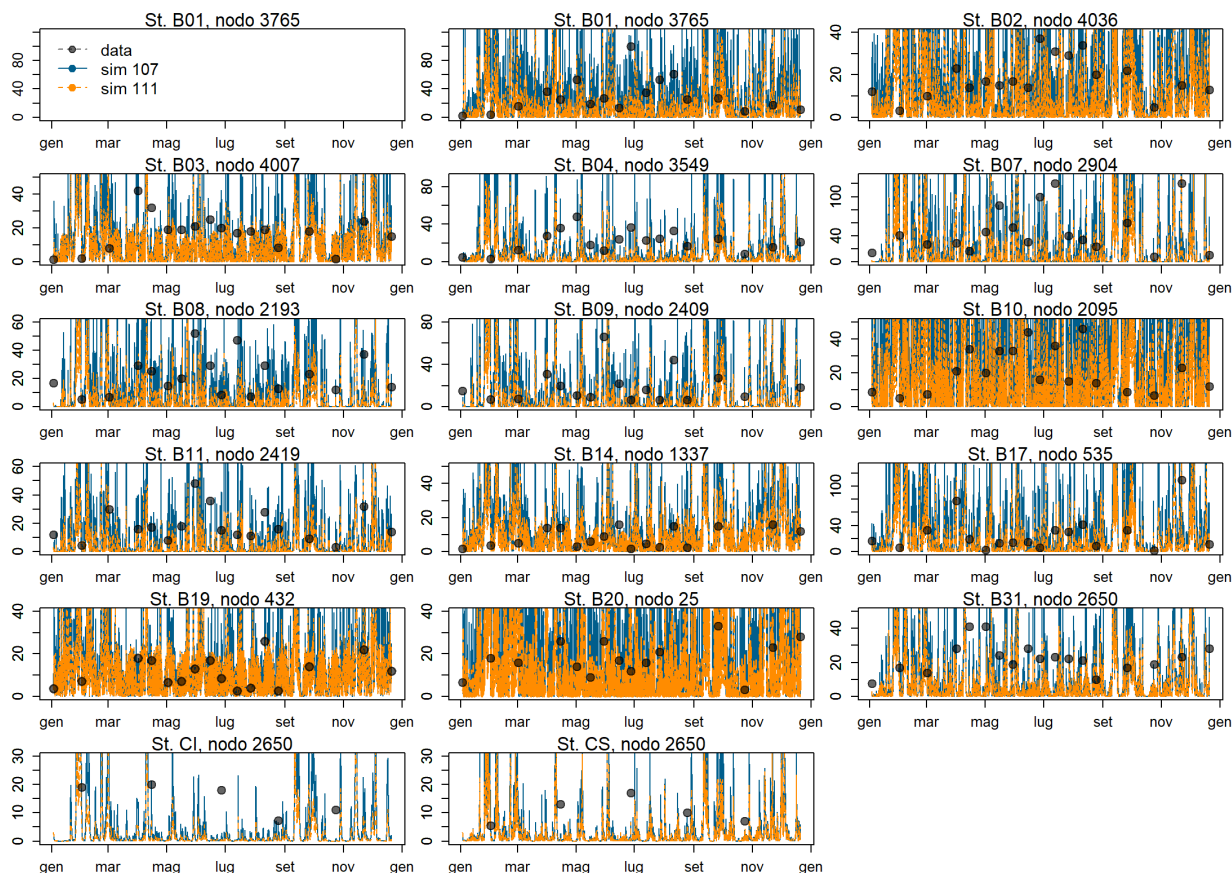


Figura 23. Confronto tra concentrazioni di solidi sospesi (mg/l) osservate mensilmente (sezione 2.1.3) e le concentrazioni modellizzate al variare dello shear stress critico per l'erosione nei bassifondi (τ_{CE}) per le simulazioni *tce_var107* e *tce_var 111* (vedi Tabella 10).

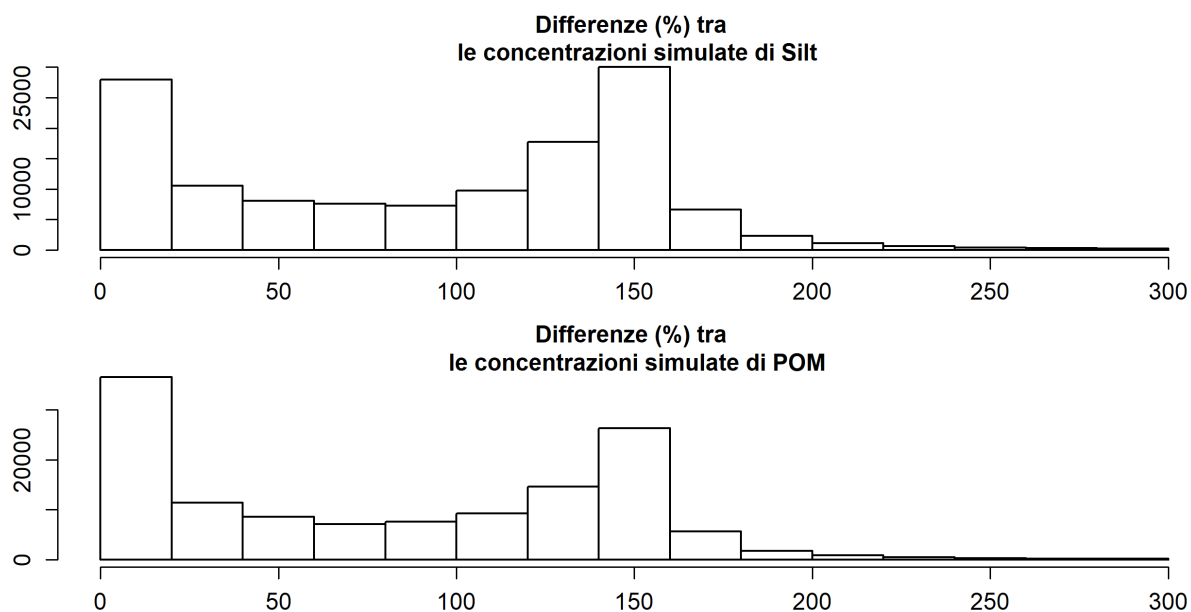


Figura 24. Istogramma delle differenze percentuali tra le concentrazioni annuali di Silt e POM delle simulazioni (Tabella 10) *tce_var107* e *tce_var 111* (vedi Tabella 10) ai nodi corrispondenti alle stazioni VE01-VE08. L'asse x indica il range di differenze (%), l'asse y indica quante volte il dato è all'interno del range.

È stato testato anche l'effetto al parametro di shear stress critico per la deposizione (τ_{CD}), ovvero il valore soglia sopra al quale lo stress indotto dalla corrente inibisce la deposizione. Le concentrazioni modellizzate di solidi sospesi tendono ad aumentare leggermente al diminuire dei valori di τ_{CD} .

Le concentrazioni simulate nella simulazione *tcd_42* ($\tau_{CD}=0.65$, vedi Tabella 10) sono più elevate delle concentrazioni simulate nella simulazione *tcd_44* ($\tau_{CD}=0.75$), in media del 11% per il silt e del 9% per il POM (Figura 25); le differenze vanno dallo 0% al 50% circa, ma sono prevalentemente <20%.

In Figura 26 è mostrato il confronto tra le concentrazioni simulate nella simulazione *tcd_44* e la simulazione nella simulazione *tcd_52* ($\tau_{CD}=0.45$) durante l'evento di Bora del Dicembre 2005. Considerando l'intera durata della simulazione (1 anno), le differenze tra le due simulazioni sono mediamente del 34% per il silt e del 29% per il POM, con un range di variazione che supera l'80% in alcuni momenti della simulazione (Figura 27).

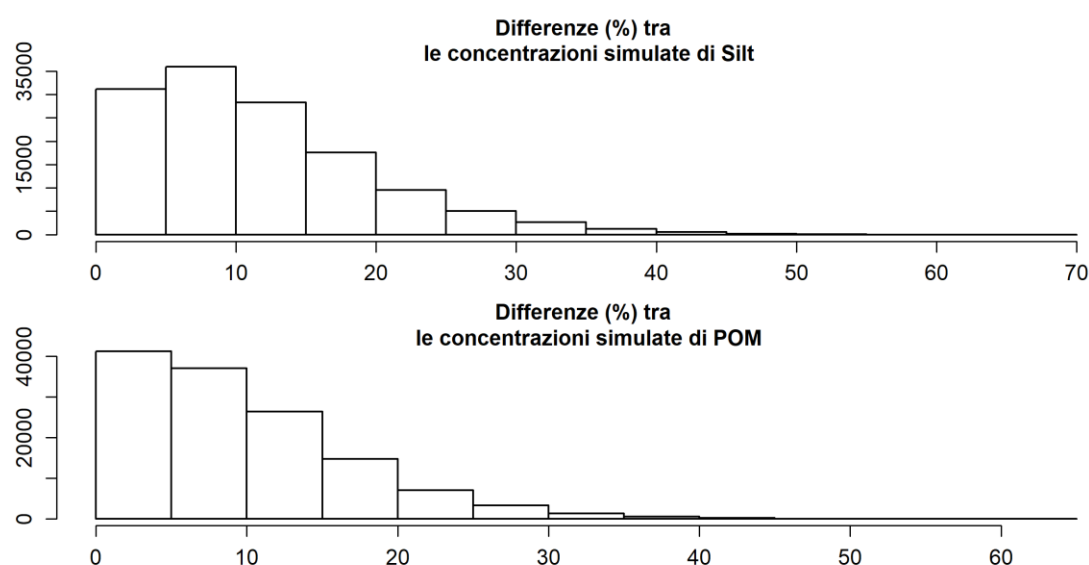


Figura 25. Istogramma delle differenze percentuali tra le concentrazioni annuali di Silt e POM delle simulazioni (Tabella 10) *tcd_42* ($\tau_{CD}=0.65$) e *tcd_44* ($\tau_{CD}=0.75$) ai nodi corrispondenti alle stazioni VE01-VE08. L'asse x indica il range di differenze (%), l'asse y indica quante volte il dato è all'interno del range.

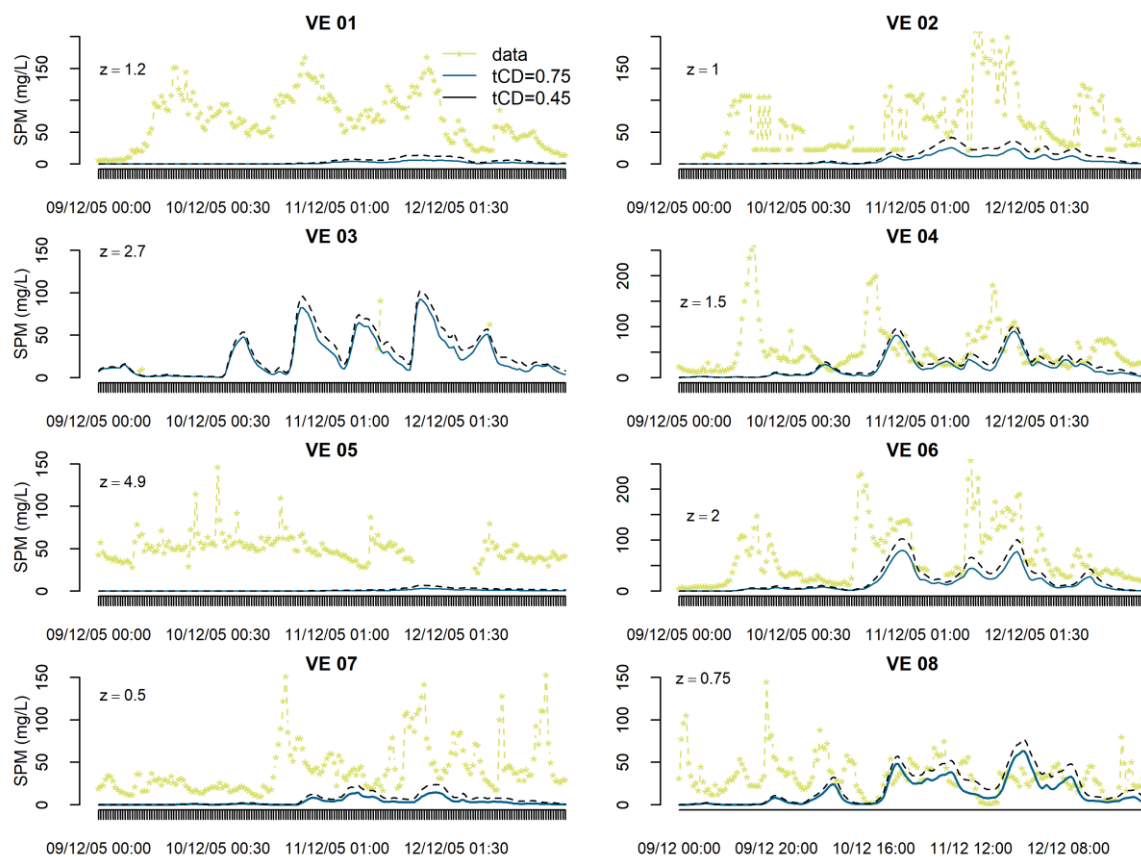


Figura 26. Confronto tra dati e concentrazioni modellizzate di silt (mg/l) al variare di τ_{CD} (0.45 e 0.75) per le simulazioni *tce_var 44* e *tce_var 52* (Tabella 10) durante l'evento di Bora del dicembre 2005 (sezione 2.1.3).

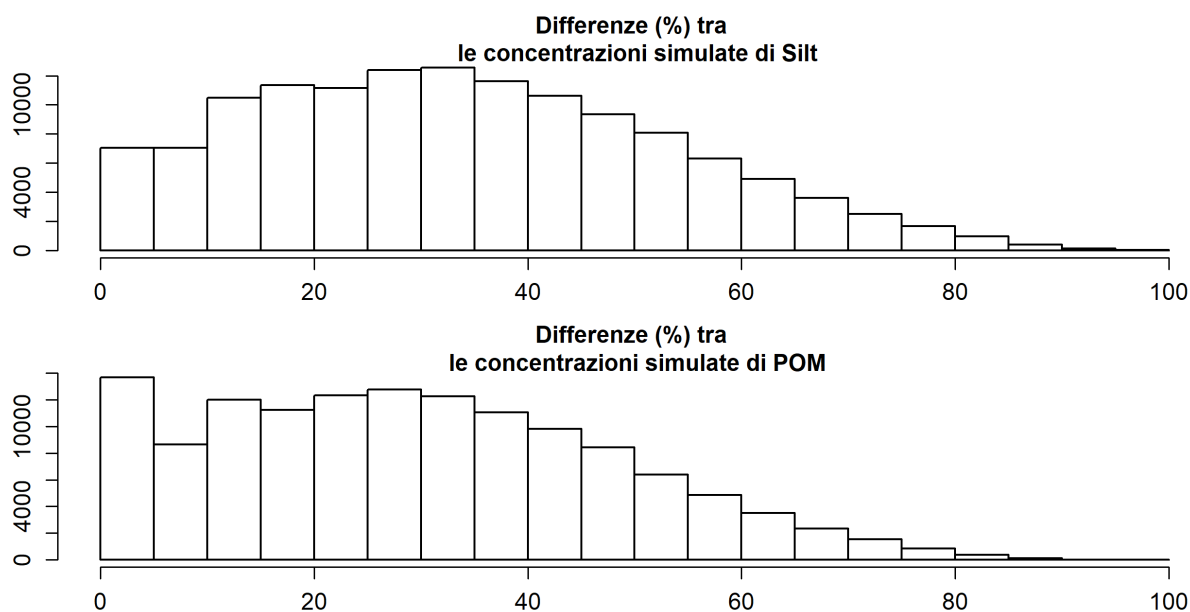


Figura 27. Istogramma delle differenze percentuali tra le concentrazioni annuali di Silt e POM delle simulazioni (Tabella 10) *tcd_44* ($t_{CD}=0.75$) e *tcd_52* ($t_{CD}=0.45$), ai nodi corrispondenti alle stazioni VE01-VE08. L'asse x indica il range di differenze (%), l'asse y indica quante volte il dato è all'interno del range.

3.3.3. Test di sensitività agli input fluviali e ai boundaries marini

Sono state effettuati dei test di sensitività per valutare l'impatto congiunto degli input fluviali e delle condizioni al contorno marine (Tabella 11) in condizioni di bassa risospensione. Nella simulazione *test_bound1* le concentrazioni sono state poste in accordo con la letteratura (Bloom et al., 2004; Kotnik et al., 2015, vedi Tabella 7), nella simulazione *test_NoSea* le concentrazioni dei boundaries marino sono state poste a 0, mentre nella simulazione *test_NoRiver* sono state poste a zero le concentrazioni dei boundaries fluviali.

Tabella 11. Concentrazioni di specie del mercurio ai boundaries marini e fluviali usate per le due simulazioni di sensitività.

	Concentrazioni mare (ng/l)			Concentrazioni fiumi		
	HgII	Hg0	MeHg	HgII	Hg0	MeHg
test_bound1	1.3	0.12	0.08	10.9	1.2	0.2
test_NoSea	0	0	0	10.9	1.2	0.2
Test_NoRiver	1.3	0.12	0.08	0	0	0

I risultati delle tre simulazioni test sono stati confrontati analiticamente ai nodi corrispondenti alle stazioni VE1-VE8 (Figura 2). La rimozione degli input marini comporta un decremento medio delle concentrazioni di mercurio pari al 25% per HgII (Hg inorganico ossidato), al 27% per Hg0 (Hg inorganico elementare) e al 48% per il MeHg (metilmercurio); la distribuzione delle differenze percentuali tra le simulazioni *test_bound1* e *test_NoSea* è mostrata in Figura 28 e il confronto tra le concentrazioni simulate è mostrato nelle Figure 29-31.

La rimozione degli input fluviali induce una diminuzione media delle concentrazioni di mercurio pari al 6% per HgII (Hg inorganico ossidato), al 7% per Hg0 (Hg inorganico elementare) e al 4% per il MeHg (metilmercurio); la distribuzione delle differenze percentuali tra le simulazioni *test_bound1* e *test_NoRiver* è mostrata in Figura 32 e il confronto tra le concentrazioni simulate è mostrato nelle Figure 33-35.

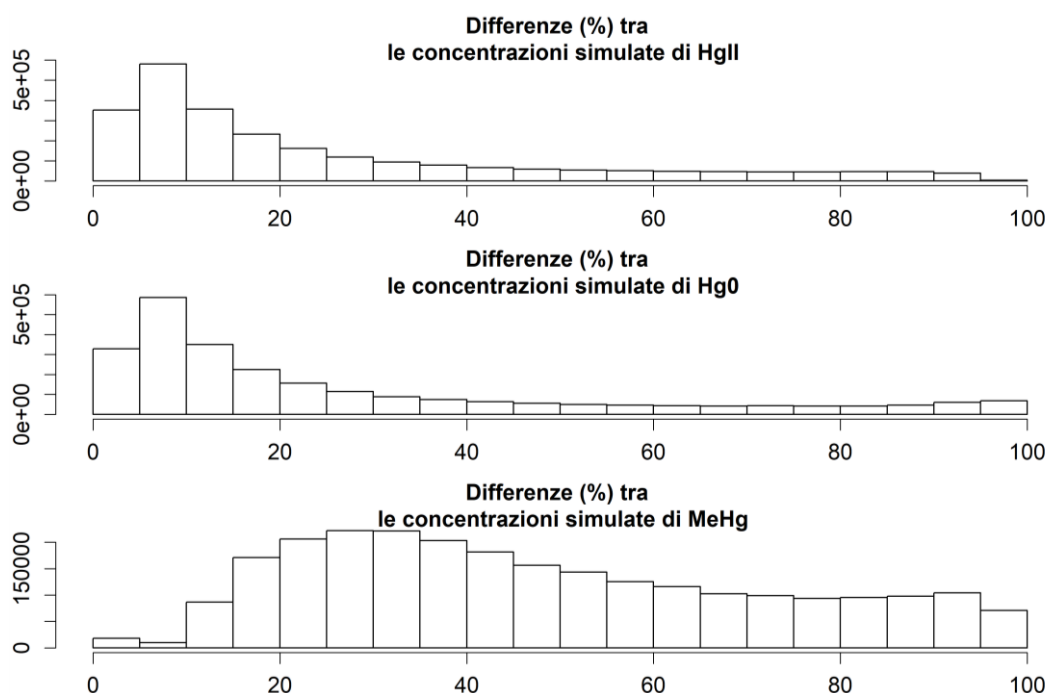


Figura 28. Istogramma delle differenze tra concentrazioni simulate di HgII, Hg0 e MeHg nella simulazione *test_bound1* e *test_NoSea* (Tabella 11). L'asse x indica il range di differenze (%), l'asse y indica quante volte il dato è all'interno del range.

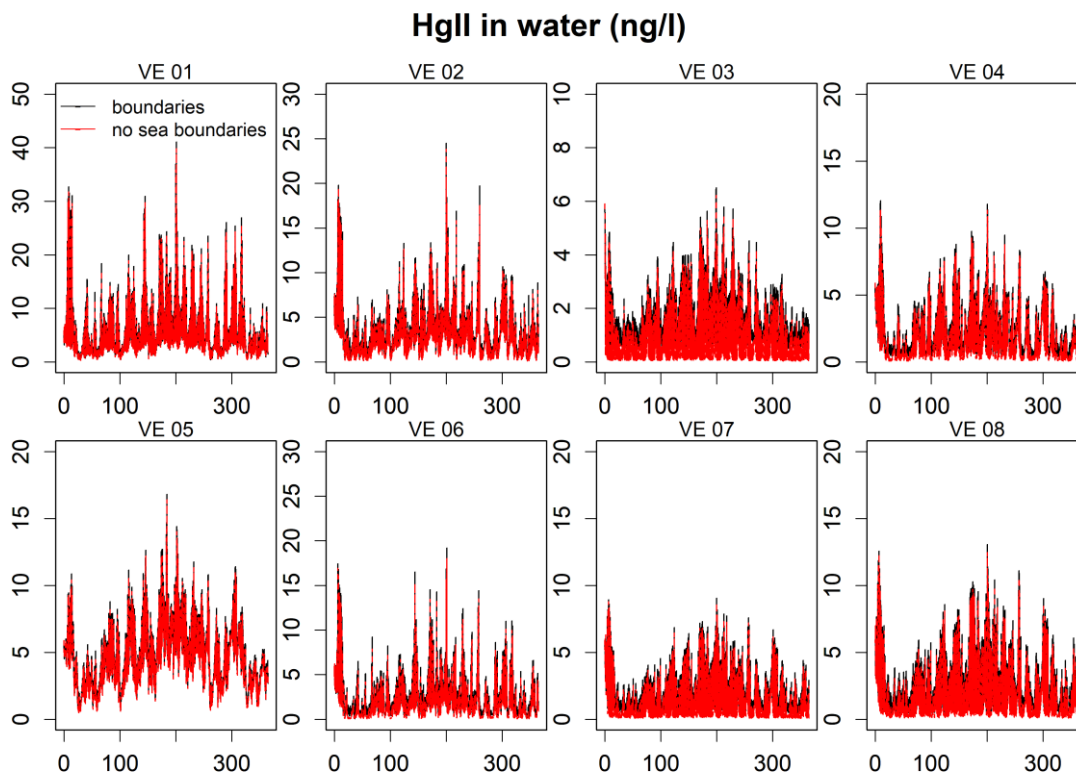


Fig. 29. Confronto tra le concentrazioni modellizzate di HgII nelle acque per le simulazioni annuali *test_bound1* e *test_NoSea* (Tabella 11).

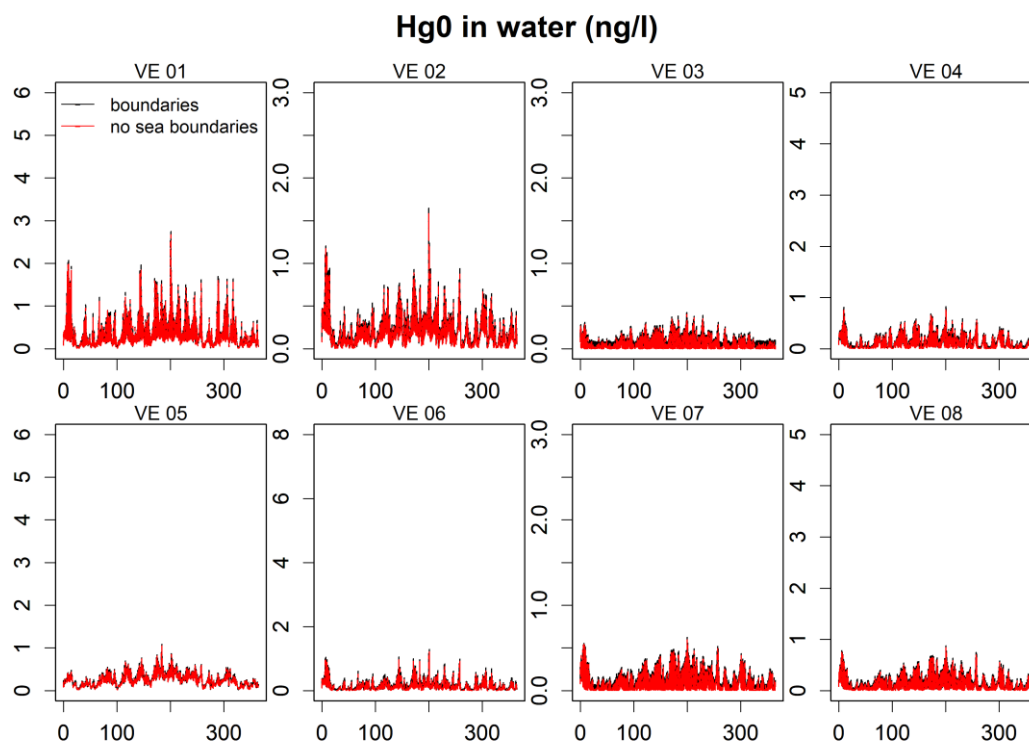


Fig. 30. Confronto tra le concentrazioni modellizzate di Hg0 nelle acque per le simulazioni annuali senza mercurio ai boundaries marini e fluviali (linea rossa) e con mercurio ai boundaries marini e fluviali (linea nera) settati come descritto in Tabella ccc.

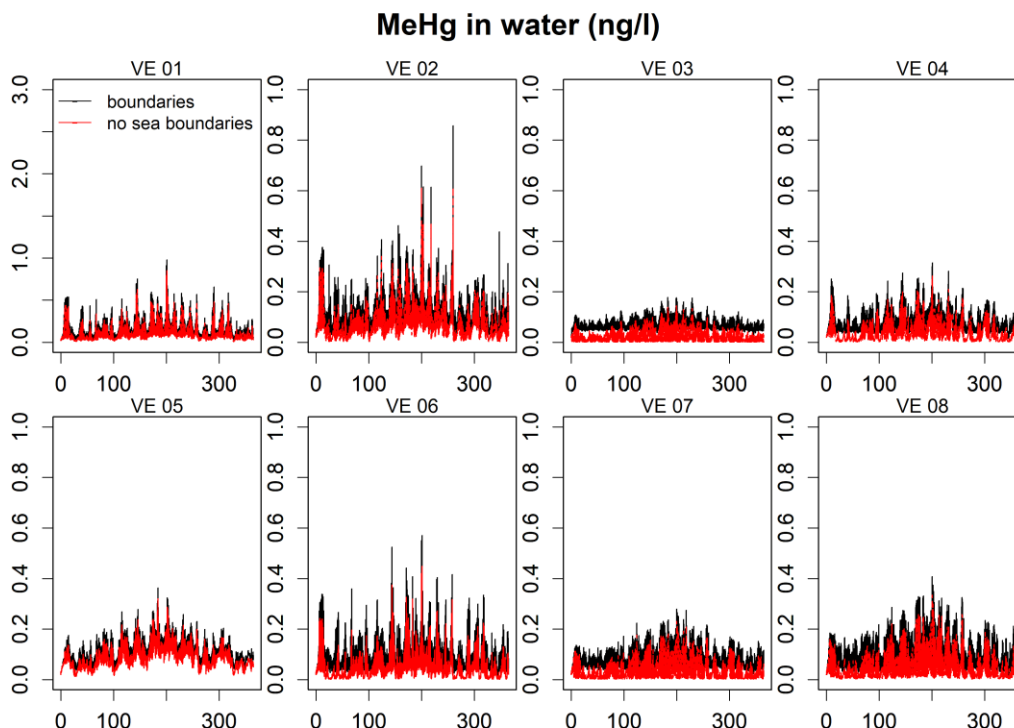


Figura 31. Confronto tra le concentrazioni modellizzate di MeHg nelle acque per le simulazioni annuali senza mercurio ai boundaries marini e fluviali (linea rossa) e con mercurio ai boundaries marini e fluviali (linea nera) settati come descritto in Tabella ccc.

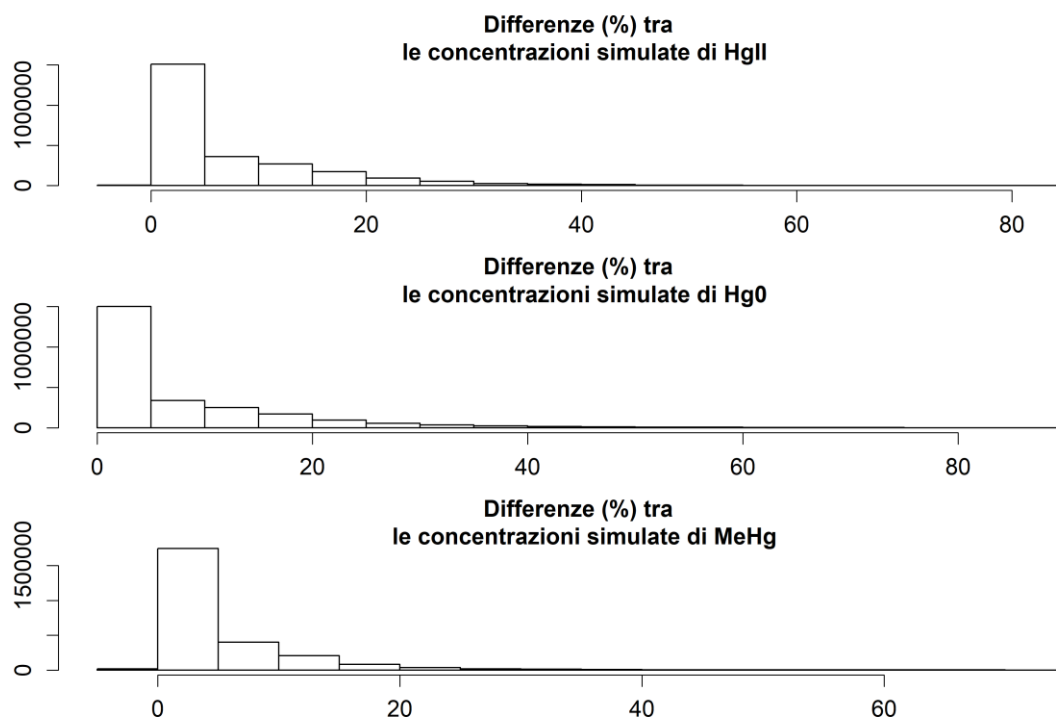


Figura 32. Istogramma delle differenze tra concentrazioni simulate di HgII, Hg0 e MeHg nella simulazione *test_bound1* e *test_NoRiv* (Tabella 11). L'asse x indica il range di differenze (%), l'asse y indica quante volte il dato è all'interno del range.

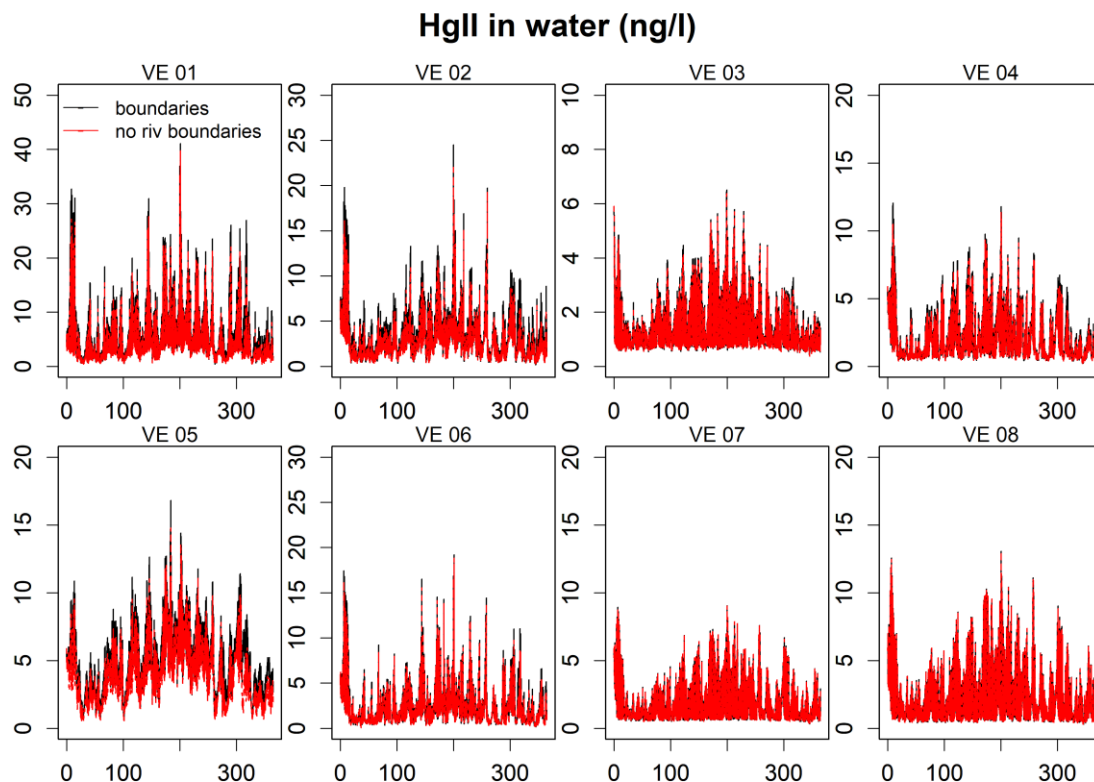


Fig. 33. Confronto tra le concentrazioni modellizzate di HgII nelle acque per le simulazioni annuali *test_bound1* e *test_NoRiv* (Tabella 11).

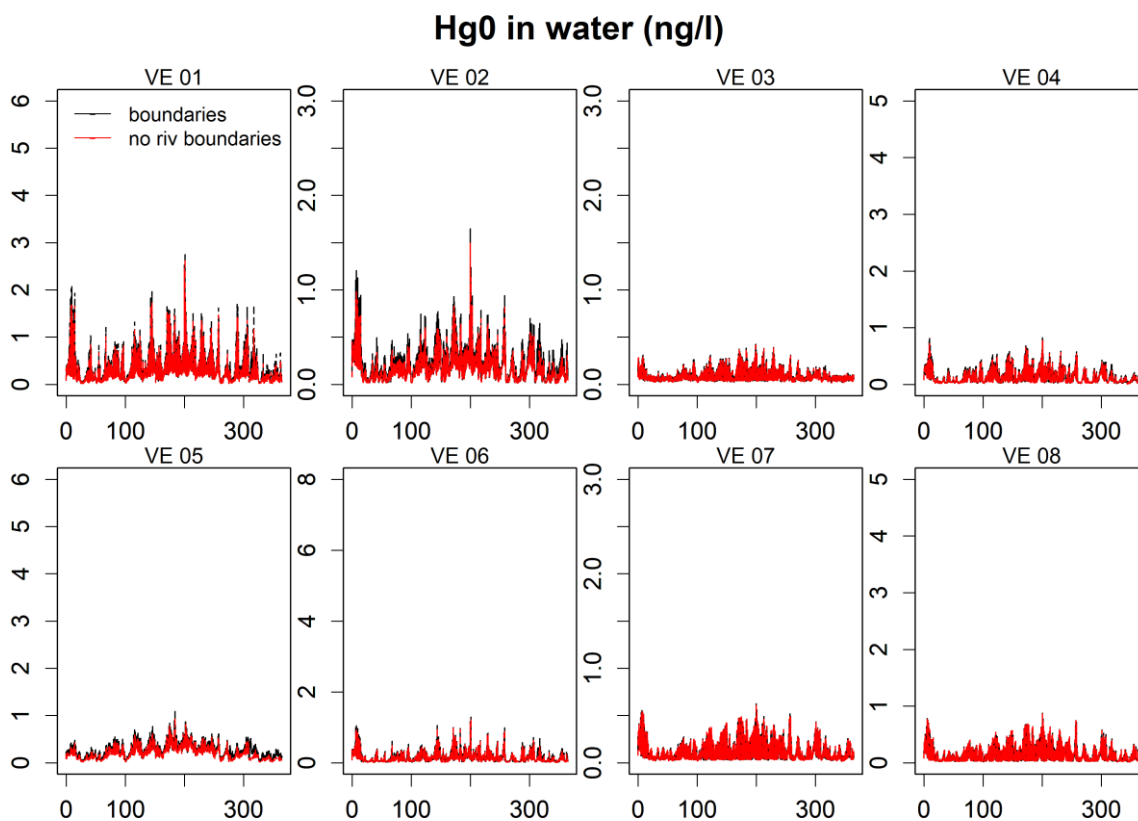


Fig. 34. Confronto tra le concentrazioni modellizzate di Hg0 nelle acque per le simulazioni annuali *test_bound1* e *test_NoRiv* (Tabella 11).

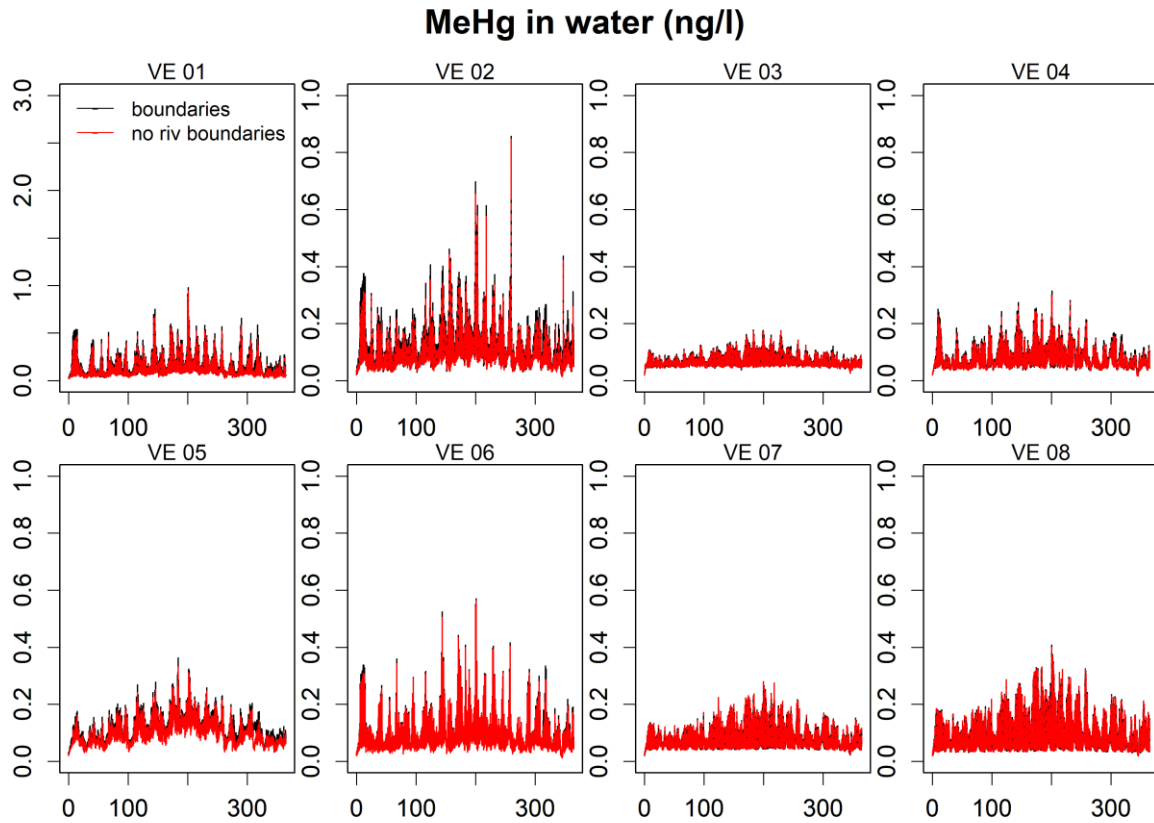


Fig. 35. Confronto tra le concentrazioni modellizzate di MeHg nelle acque per le simulazioni annuali *test_bound1* e *test_NoRiv* (Tabella 11).

4. Bibliografia

- Bloom, N.S., Moretto, L.M., Scopece, P., Ugo, P., 2004. Seasonal cycling of mercury and monomethyl mercury in the Venice Lagoon (Italy). *Mar. Chem.* 91, 85–99. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.06.002>
- Canu, D., Aveytua, L., Rosati, G., Pascolo, E., 2016. SOLVe, Sistema Osservativo della Laguna di Venezia.
- Carniello, L., Defina, a., D’Alpaos, L., 2012. Modeling sand-mud transport induced by tidal currents and wind waves in shallow microtidal basins: Application to the Venice Lagoon (Italy). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 102–103, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.03.016>
- Carniello, L., Silvestri, S., Marani, M., D’Alpaos, A., Volpe, V., Defina, A., 2014. Sediment dynamics in shallow tidal basins: In situ observations, satellite retrievals, and numerical modeling in the Venice Lagoon. *J. Geophys. Res. Earth Surf.* 119, 802–815. <https://doi.org/10.1002/2013JF003015>
- Collavini, F., Bettiol, C., Zaggia, L., Zonta, R., 2005. Pollutant loads from the drainage basin to the Venice Lagoon (Italy). *Environ. Int.* 31, 939–947. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.003>
- Donazzolo, R., Orio, A.A., Pavoni, B., Perin, G., Industriale, C., San, C.L., 1984. Heavy metals in sediments of the Venice Lagoon. *Oceanol. Acta* 7, 25–32.
- Gencarelli, C.N., De Simone, F., Hedgecock, I.M., Sprovieri, F., Pirrone, N., 2014. Development and application of a regional-scale atmospheric mercury model based on WRF/Chem: A Mediterranean area investigation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 4095–4109. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2162-3>
- Guédron, S., Hugué, L., Vignati, D.A.L., Liu, B., Gimbert, F., Ferrari, B.J.D., Zonta, R., Dominik, J., 2012. Tidal cycling of mercury and methylmercury between sediments and water column in the Venice Lagoon (Italy). *Mar. Chem.* 130–131, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.12.003>
- Han, S., Obratsova, A., Pretto, P., Choe, K.-Y., Gieskes, J., Deheyn, D.D., Tebot, B.M., 2007. Biogeochemical factors affecting mercury methylation in sediments of the Venice Lagoon, Italy. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 655–663. <https://doi.org/10.1897/06-392R.1>
- Hines, M.E., Poitras, E.N., Covelli, S., Faganeli, J., Emili, A., Žižek, S., Horvat, M., 2012. Mercury methylation and demethylation in Hg-contaminated lagoon sediments (Marano and Grado Lagoon, Italy). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 113, 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.12.021>
- Kim, M., Han, S., Gieskes, J., Deheyn, D.D., 2011. Importance of organic matter lability for monomethylmercury production in sulfate-rich marine sediments. *Sci. Total Environ.* 409, 778–784. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.050>
- Kotnik, J., Horvat, M., Ogrinc, N., Fajon, V., Žagar, D., Cossa, D., Sprovieri, F., Pirrone, N., 2015. Mercury speciation in the Adriatic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 96, 136–148. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.037>
- Lamborg, C.H., Hammerschmidt, C.R., Gill, G.A., Mason, R.P., Gichuki, S., 2012. An intercomparison of procedures for the determination of total mercury in seawater and recommendations regarding mercury speciation during GEOTRACES cruises. *Limnol. Ocean. Methods Limnol. Oceanogr. Methods* 10, 90–100. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.90>
- MAV-CORILA, 2011. Biodisponibilità e biotossicità dei contaminanti lagunari ed evoluzione normativa. Rapporto finale CORILA - Bioavailability and toxicity of pollutants in the Venice Lagoon, and regulatory changes (in italian).
- MAV-CVN, 2005. Attività di monitoraggio ambientale della laguna di Venezia. Esecutivo del II stralcio triennale (2002 - 2005) - Environmental monitoring in the Venice Lagoon. Triennial Report (2002 - 2005) (in italian).

MAV-CVN, 2004. Attività di monitoraggio ambientale della laguna di Venezia. Esecutivo del I stralcio triennale (2000 - 2003) - Environmental monitoring in the Venice Lagoon. Triennial Report (2000 - 2003) (in italian).

MAV-CVN, 1999. Mappatura dell'inquinamento dei fondali lagunari. Report Finale - Mapping of pollution of the lagoon sediment. Final Report (in italian).

Melaku Canu, D., Rosati, G., 2019. Venezia 2021 Programma di ricerca scientifica per una laguna regolata. Linea 2.2. inquinanti prioritari e rilascio di sostanze pericolose dal sedimento Deliverable D2.2.5.1. Rappresentazione del ciclo del mercurio in multi-box.

Monperrus, M., Tessier, E., Amouroux, D., Leynaert, A., Huonnic, P., Donard, O.F.X., 2007. Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 107, 49–63. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.01.018>

Sarretta, A., Pillon, S., Molinaroli, E., Guerzoni, S., Fontolan, G., 2010. Sediment budget in the Lagoon of Venice, Italy. *Cont. Shelf Res.* 30, 934–949. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2009.07.002>

Sharif, A., Monperrus, M., Tessier, E., Bouchet, S., Pinaly, H., Rodriguez-Gonzalez, P., Maron, P., Amouroux, D., 2014. Fate of mercury species in the coastal plume of the Adour River estuary (Bay of Biscay, SW France). *Sci. Total Environ.* 496, 701–713. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.116>

Soccio, G., Lava, R., Ostoich, M., Zanon, F., Marchiori, M., Rado, N., Coraluppi, E., Marcomini, A., 2018. Trace elements : critical insights from 15 years of monitoring in the Venice Lagoon catchment basin (Italy). *Environ. Monit. Assess.* 190, 2–19.

Soerensen, A.L., Schartup, A.T., Gustafsson, E., Gustafsson, B.G., Undeman, E., Björn, E., 2016. Eutrophication Increases Phytoplankton Methylmercury Concentrations in a Coastal Sea—A Baltic Sea Case Study. *Environ. Sci. Technol.* 50, 11787–11796. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02717>

Solidoro, C., Melaku Canu, D., Cucco, A., Umgiesser, G., 2004. A partition of the Venice Lagoon based on physical properties and analysis of general circulation. *J. Mar. Syst.* 51, 147–160. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2004.05.010>

Zonta, R., Botter, M., Cassin, D., Bellucci, L.G., Pini, R., Dominik, J., 2018. Sediment texture and metal contamination in the Venice Lagoon (Italy): A snapshot before the installation of the MOSE system. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 205, 131–151. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2018.03.007>