



Venezia 2021

Programma di ricerca scientifica per una laguna “regolata”

Linea 2.2

*Inquinanti prioritari e rilascio di sostanze
pericolose dal sedimento*

D2.2.5.1

*Rappresentazione del ciclo del
mercurio in multi-box*

Donata Melaku Canu (OGS)

Ginevra Rosati (OGS)

31/10/2019

Sommario

1. Introduzione	2
2. Modellizzazione a box del ciclo del Hg nella laguna di Venezia	3
3. Sviluppo di un codice numerico per il ciclo biogeochimico del mercurio	9
3.1 Sviluppo del codice OD MERCSED, per il trasporto dei sedimenti	9
3.2 Integrazione del modulo MERCSED nel modello SHYFEM e analisi di sensitività	11
3.3 Sviluppo del codice OD MERC per il ciclo biogeochimico del mercurio	14
4. Conclusioni	20
5. Bibliografia	21

1. Introduzione

Il lavoro svolto nel WP2.2.5- Modello integrato del mercurio è suddiviso in due fasi condotte in parallelo. Da una parte è stata perfezionata e ultimata la simulazione multi-box del ciclo del mercurio (Hg) nella laguna di Venezia con il modello WASP-Merc7 (capitolo 2), iniziata durante il progetto RITMARE SOLVe (Rosati and Canu, 2017), dall'altra è stato scritto un codice OD per simulare il ciclo del Hg che sia integrabile all'interno di modelli idrodinamici già esistenti ed applicati alla laguna (capitolo 3).

La prima parte del lavoro ha esplorato le dinamiche di lungo periodo del Hg in laguna, sia in relazione alle condizioni socio-economiche (fase preindustriale, industriale e postindustriale), che al variare delle condizioni ambientali. Questo lavoro ha permesso di definire parametri e input appropriati per l'area di studio ed è stato concluso con la sottomissione di una pubblicazione scientifica ad un giornale internazionale.

La seconda parte del lavoro è conclusa per quanto riguarda la scrittura e i test del codice OD, mentre solo la parte riguardante la dinamica dei sedimenti è stata integrata nel modello idrodinamico 3D SHYFEM ed è in fase di test. In generale le tempistiche risultano in accordo con quelle previste.

2. Modellizzazione a box del ciclo del Hg nella laguna di Venezia

Le simulazioni coprono un lungo arco temporale (1900-2100), andando ad investigare gli effetti combinati delle variazioni delle condizioni ambientali e dei carichi di Hg alla laguna.

La laguna di Venezia è stata rappresentata come un sistema a 10 box (Figura 1), secondo la partizione definita da precedenti studi modellistici (Solidoro et al., 2004). Sotto ogni box di acqua sono presenti 4 box di sedimenti, la cui configurazione in 'layers' è stata aggiornata seguendo l'impostazione del lavoro di Zonta et al., (2018) ovvero: layer A (0-5 cm di profondità), layer B (5-10 cm di profondità), layer C (10-20 cm di profondità) e layer D (20-30 cm di profondità). Le condizioni iniziali per il mercurio (Hg) e il metilmercurio (MeHg) sono state impostate secondo le informazioni disponibili in letteratura (Han et al., 2007; Zonta et al., 2018).

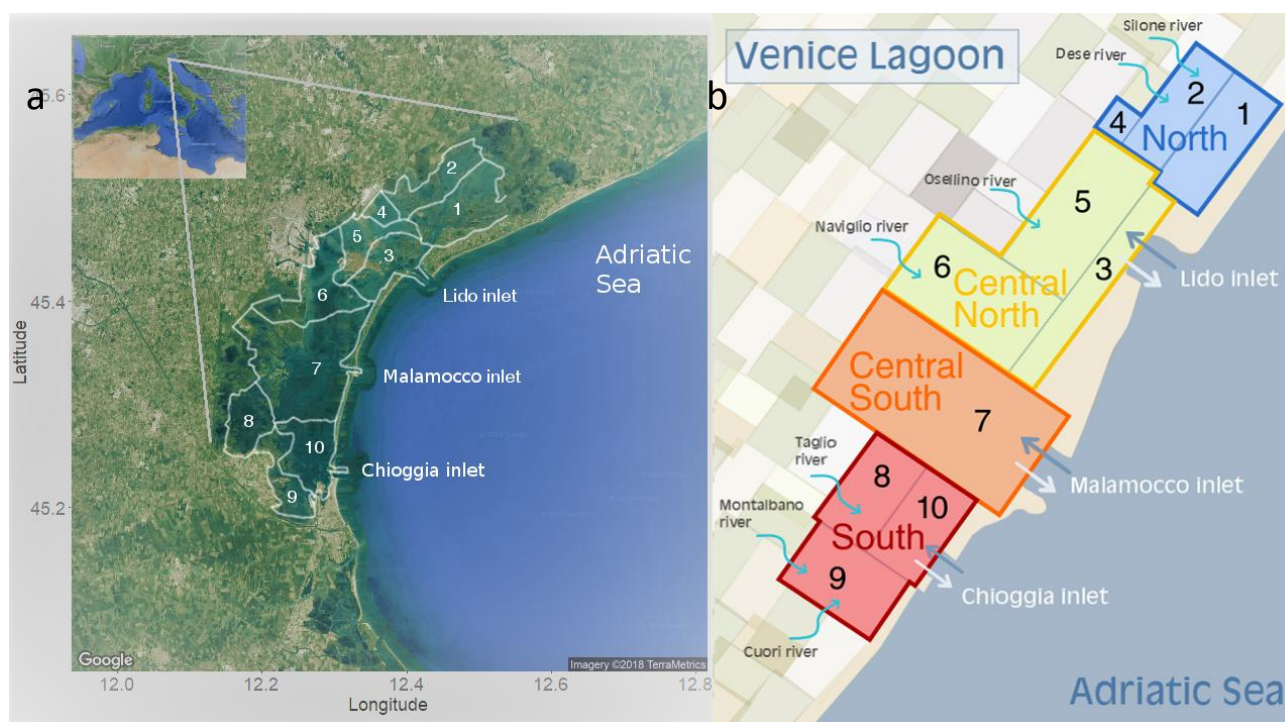


Figura 1. a) Mappa della laguna di Venezia suddivisa in 10 sottobacini (Solidoro et al., 2004); b) dominio del modello biogeochimico della laguna di Venezia utilizzato per rappresentare i 10 sottobacini. I numeri indicano i sottobacini e i colori la zona (nord, centro-nord, centro-sud, sud).

La stima dell'evoluzione temporale dei carichi industriali di Hg (Figura 2) è stata riponderata con una metodologia più rigorosa, combinando per ogni processo industriale i dati di produzione industriale, P_i, t ($Mg\ y^{-1}$) (ARPAV, 2007; Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, 2007; Porchia, 2012; Marchi et al., 2013; Perugini, 2014) con i fattori di emissione del Hg verso l'aria e l'acqua, $E_{fi, t}$ ($kgHg-emesso\ Mgi, prodotto^{-1}$) (Joint Research Center of the European Commission, 2001; Streets et al., 2011, 2017; Brinkmann et al., 2014; Berdowski et al., 2017). I carichi storici di Hg provenienti dai fiumi e dall'atmosfera sono stati scalati rispetto ai carichi degli anni '90 (Bloom et al., 2004; Rossini et al., 2005) in accordo con l'andamento globale (Amos et al., 2014, 2015).

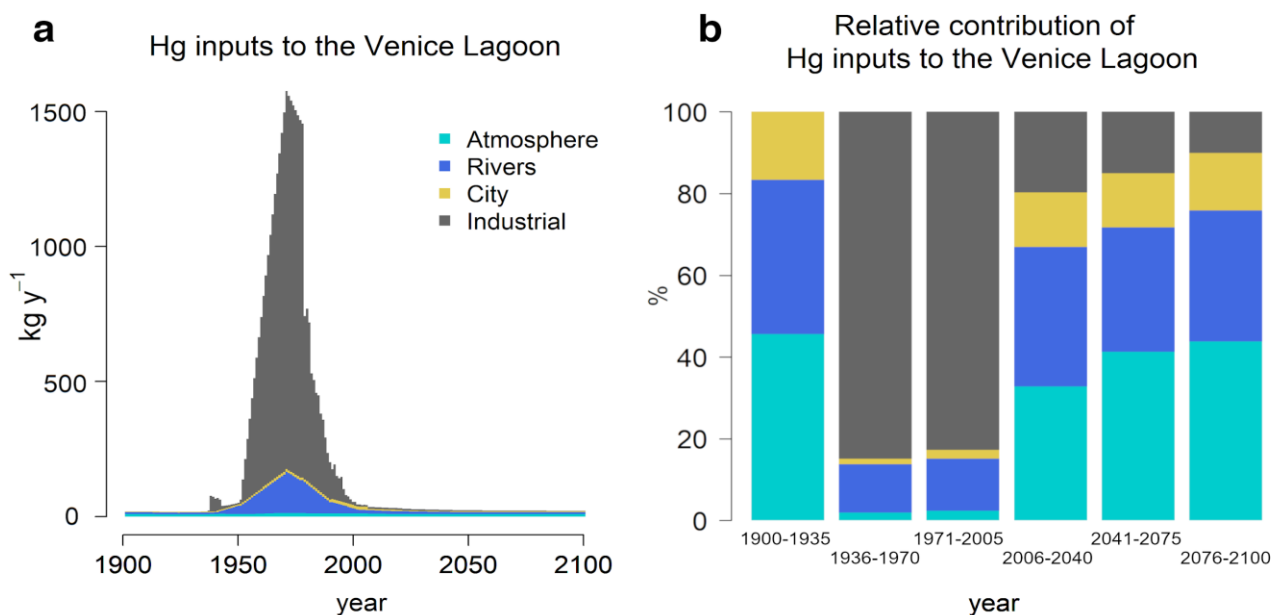


Figura 2. Evoluzione temporale (1900-2100) dei carichi di Hg alla laguna di Venezia stimati per diverse fonti (atmosfera, fiumi, città, input industriali); a) quantità totali, kg y^{-1} , b) in percentuale.

In base alle informazioni disponibili, l'andamento futuro dei carichi di Hg è definito assumendo una progressiva riduzione delle fonti di contaminazione locali (fiumi, città, industriali). Le tendenze future della deposizione atmosferica del Hg, che durante questa fase postindustriale dipende principalmente dalle emissioni globali, sono state esplorate tramite un'analisi per scenari (Figura 3). Rispetto alla simulazione di riferimento, che mantiene un valore costante dal 2015 al 2100, sono stati sviluppati 4 scenari alternativi derivati da un modello globale (Chen et al., 2018).

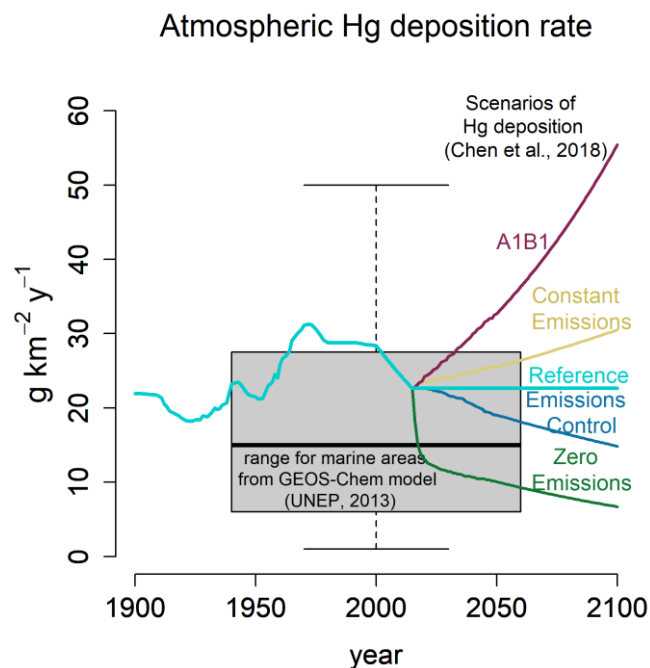


Figura 3. Evoluzione temporale (1900-2100) del tasso di deposizione atmosferica del Hg ($\text{g km}^{-2} \text{y}^{-1}$) sulla laguna di Venezia per gli scenari esplorati (A1B1, Constant Emissions, Reference, Emission Control, Zero Emissions), comparata con il range ottenuto dal modello globale GEOS-Chem (boxplot).

Tra i fattori ambientali con un impatto sul ciclo del Hg nella laguna di Venezia, sono stati selezionati i processi di eutrofizzazione (avvenuto negli anni 1980) e di elevata risospensione del sedimento (avvenuto negli anni 1990) a causa della raccolta di vongole non regolamentata (Sfriso et al., 2005; Sarretta et al., 2010; Molinaroli et al., 2013; Sfriso and Sfriso, 2017). L'eutrofizzazione è stata simulata incrementando il tasso di produzione primaria della laguna nel periodo 1980-1990, mentre i tassi di risospensione sono stati aumentati nel periodo 1991-2002 (Tabella 1), con tassi medi più alti nei sottobacini soggetti ad erosione (Sarretta et al., 2010).

Tabella 1. Parametri variati per simulare la variazione delle condizioni ambientali in laguna. La produzione di carbonio organico è stata aumentata per simulare l'eutrofizzazione, mentre la velocità di risospensione è stata aumentata per simulare l'incremento della risospensione dovuto alla raccolta di vongole.

Process	units	Baseline	Eutrophication (1980 – 1990)	Manila clam harvesting (1991 – 2002)	Recovery	Reference
Organic carbon production	Mg y ⁻¹	1.4·10 ⁵	7.04·10 ⁵	1.4·10 ⁵	1.4·10 ⁵	Solidoro et al., 2005; Sfriso and Sfriso 2017
Sediment resuspension	m d ⁻¹	1·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵	calibration (see Figures S1, S2, S5, S6)

Il modello è stato validato comparando le concentrazioni osservate nel 2008 di Hg nei layer di sedimento (Zonta et al., 2018) con quelle modellizzate (Figura 4). L'accordo tra concentrazioni osservate e modellizzate è molto buono nei layer A ($r = 0.96$, $p < 0.01$) e B ($r = 0.75$, $p < 0.01$) e diminuisce negli strati più profondi di sedimento (layer C, $r = 0.50$, n.s.; and layer D, $r = 0.23$, n.s.). Le concentrazioni di Hg modellizzate sono leggermente sovrastimate nel layer A e sottostimate nel layer B, suggerendo una sottostima del burial/remixing dei sedimenti legata all'assenza nel modello di processi naturali e antropici che determinano il rimescolamento dei sedimenti al fondo (come la bioturbazione o il dragaggio). Una spiegazione alternativa potrebbe essere la sottostima dei carichi storici di Hg alla laguna.

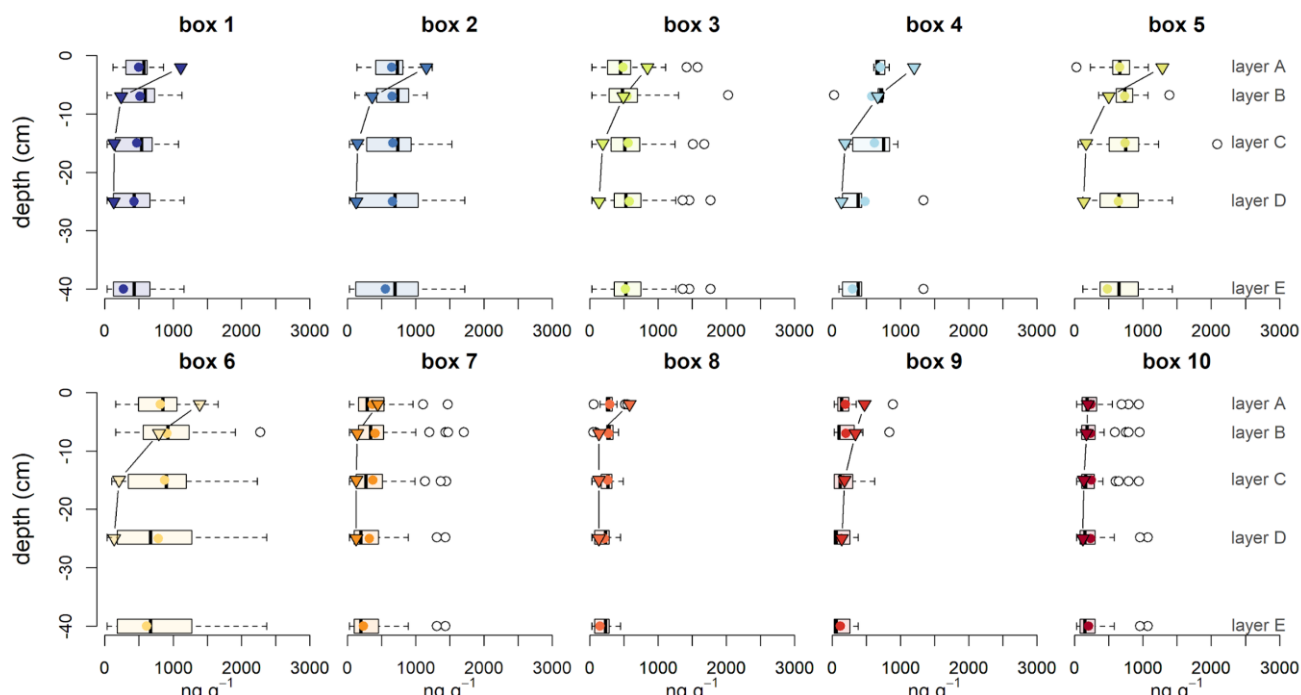


Figura 4. Confronto tra concentrazioni di Hg modellizzate e osservate nel 2008 (Zonta et al., 2018) nei layer di sedimento A (0-5 cm di profondità), B (5-10 cm di profondità), C (10-20 cm di profondità) e D (20-30 cm di profondità).

L'analisi dell'evoluzione temporale delle concentrazioni, dei flussi e degli stock di Hg e MeHg evidenzia il forte impatto dei cambiamenti ambientali indotti dalle attività antropiche. Da un lato l'eutrofizzazione ha causato un incremento del flusso di deposizione del Hg al fondo, dall'altro il successivo l'aumento della risospensione ha invertito le dinamiche favorendo un flusso netto di Hg dal sedimento alle acque della laguna. I carichi modellizzati di Hg sono massimi nel 1970 (Figura 5a), mentre l'accumulo massimo di Hg nel sedimento superficiale (~22 Mg) avviene circa 10 anni più tardi, durante il periodo di eutrofizzazione (Figura 5c), che induce anche una forte riduzione dello stock di Hg nelle acque e dell'export verso il Mar Adriatico (Figura 5b). Al contrario, agli inizi degli anni '90, quando aumenta la risospensione, il Hg viene rimobilizzato dal sedimento (Figura 5b) e lo stock di Hg nelle acque è massimo (Figura 5b).

L'andamento temporale del MeHg è simile a quello del mercurio totale (Hg_T), sebbene sia meno influenzato dalle dinamiche del sedimento; infatti il massimo livello di MeHg nelle acque si raggiunge in concomitanza con il picco degli input (Figura 5e), mentre il picco dovuto all'aumento della risospensione negli anni 1990 è meno pronunciato di quello del Hg.

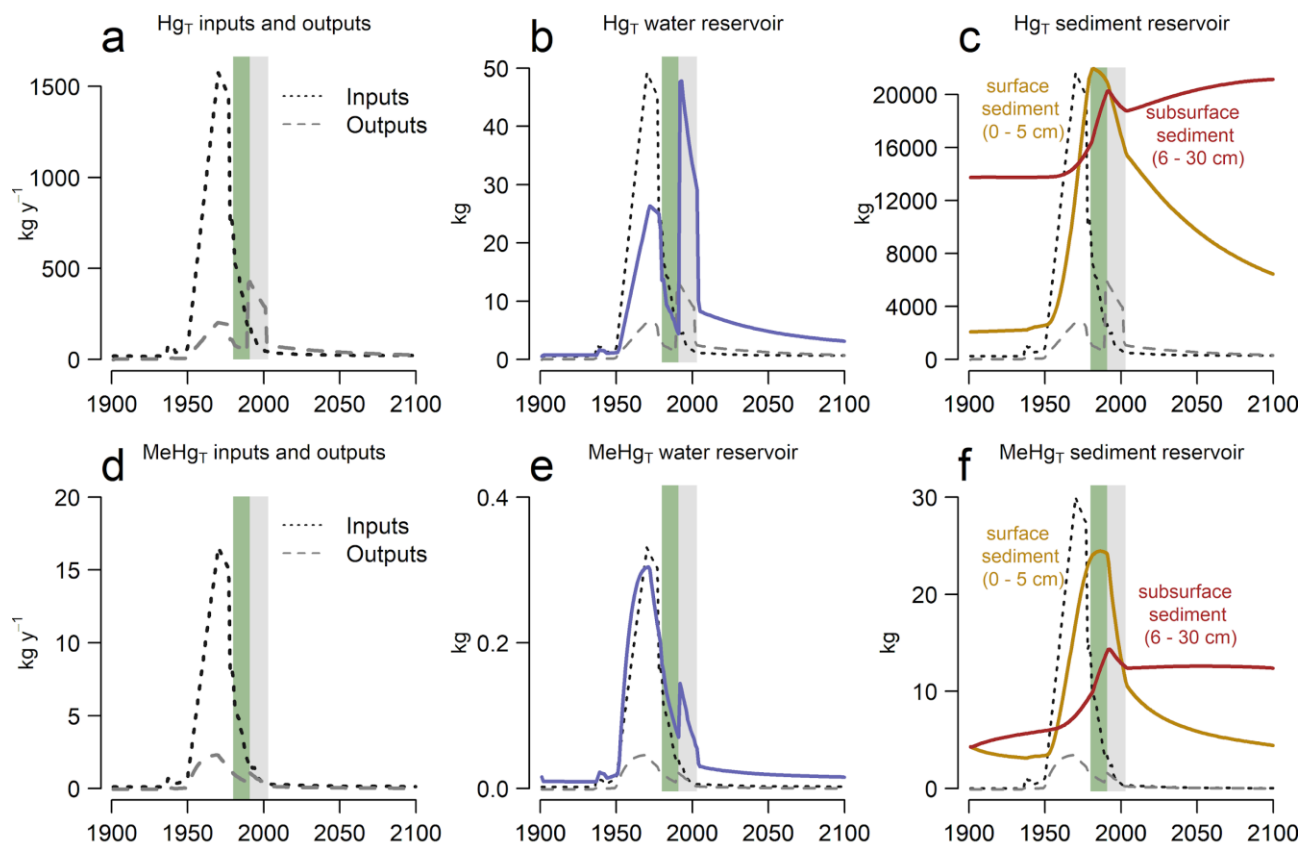


Figura 5. Evoluzione temporale dei flussi (a, d) e degli stock di Hg e MeHg nelle acque (b, e) e nei sedimenti (c, f).

La rimobilizzazione del Hg dal sedimento alle acque durante gli anni '90 causa un aumento dell'export dalla laguna ma anche una re-distribuzione del Hg dalle aree centrali, più contaminate, alle aree sud e nord, meno contaminate, fenomeno che risulta essere coerente con le osservazioni in campo (Bernardello et al., 2006; Molinaroli et al., 2013; Masiol et al., 2014; Zonta et al., 2018). Come illustrato in figura 6, l'erosione dei sedimenti nel box 6 della laguna centrale causa una significativa riduzione delle concentrazioni di Hg, che tendono invece ad aumentare nelle aree più periferiche (box 1, 2, 7, 8, 9) dove le concentrazioni di Hg nel sedimento arrivano ad un massimo alla fine degli anni '90 o agli inizi degli anni 2000.

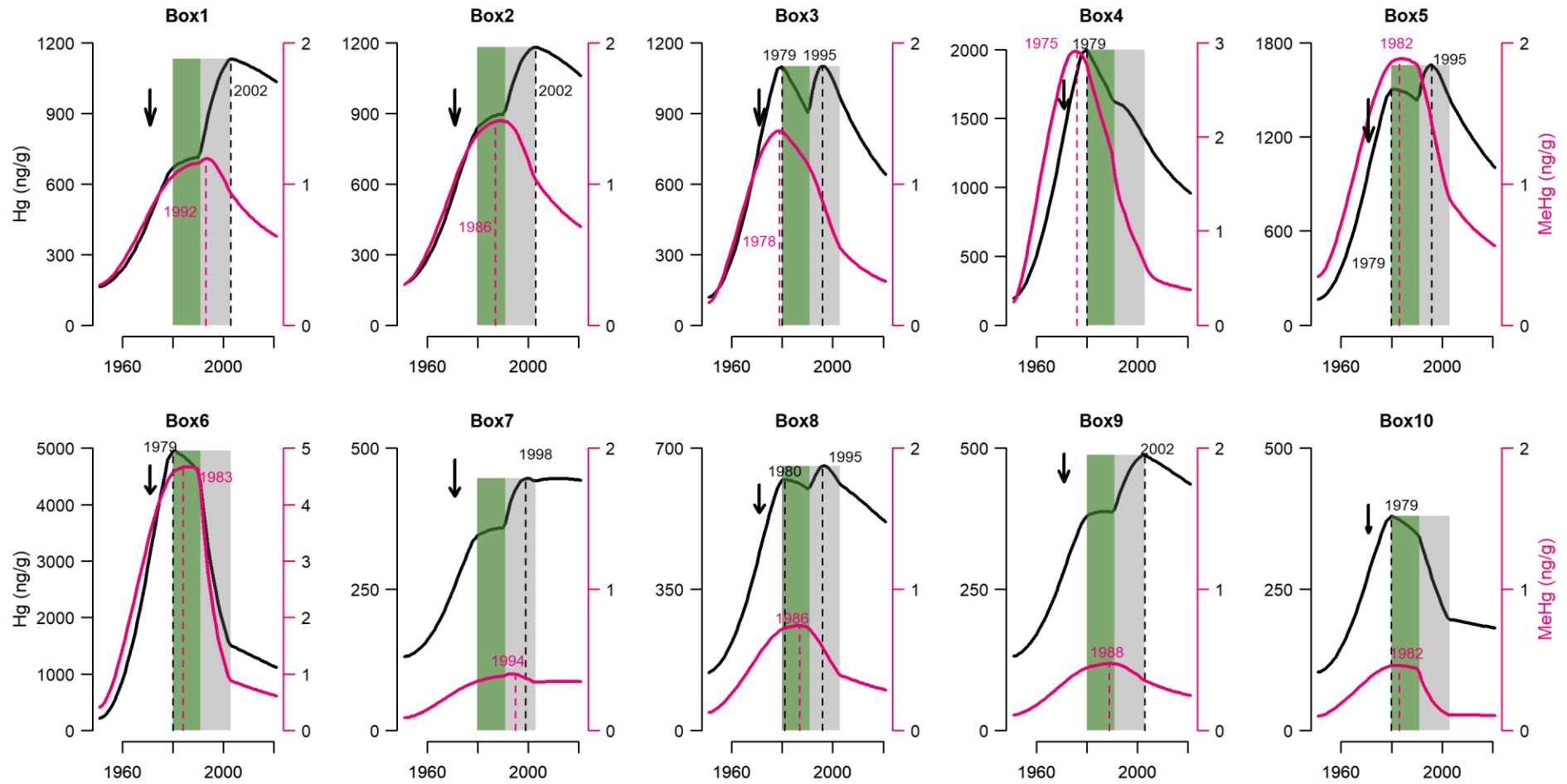


Figura 6. Evoluzione temporale delle concentrazioni di Hg_T (linea nera) e MeHg (linea rosa) nei sedimenti dei 10 box della laguna di Venezia. La freccia nera indica l'anno in cui gli input sono massimi (1970), il verde indica il periodo di eutrofizzazione (1980-1990) ed il grigio indica il periodo di elevata risospensione (1990-2002).

3. Sviluppo di un codice numerico per il ciclo biogeochimico del mercurio

3.1 Sviluppo del codice 0D MERCSED, per il trasporto dei sedimenti

È stato sviluppato un modello zero dimensionale per simulare la dinamica dei sedimenti, volto a rappresentare i processi di deposizione e risospensione del particolato organico e inorganico e delle specie del mercurio associate. Il modello viene inizializzato con la percentuale di carbonio organico nel sedimento (%OC), che viene utilizzata nell'Equazione 1 (Boyd, 1995) per stimare la percentuale di sostanza organica (OM%), a sua volta usata nell'Equazione 2 (Avnimelech et al., 2001) per correggere il peso specifico del sedimento (Figura 7a) rispetto a quello dei solidi inorganici (2.6-2.7 g(sed) cm⁻³(sed)).

$$OM = OC \times 1.7 \quad \text{Equazione 1}$$

$$\rho_s = 1.25 \times OM\% + 2.65 \times (100 - OM\%) \quad \text{Equazione 2}$$

Il contenuto di OC (in mg/g) viene anche usato per calcolare la Dry Bulk Density (g(sed) m⁻³(sed+wat)) - densità apparente a secco - del sedimento (Equazione 3, Figura 7b) (Avnimelech et al., 2001).

$$DBD = 1.776 - 0.363 \times \log_e OC \quad \text{Equazione 3}$$

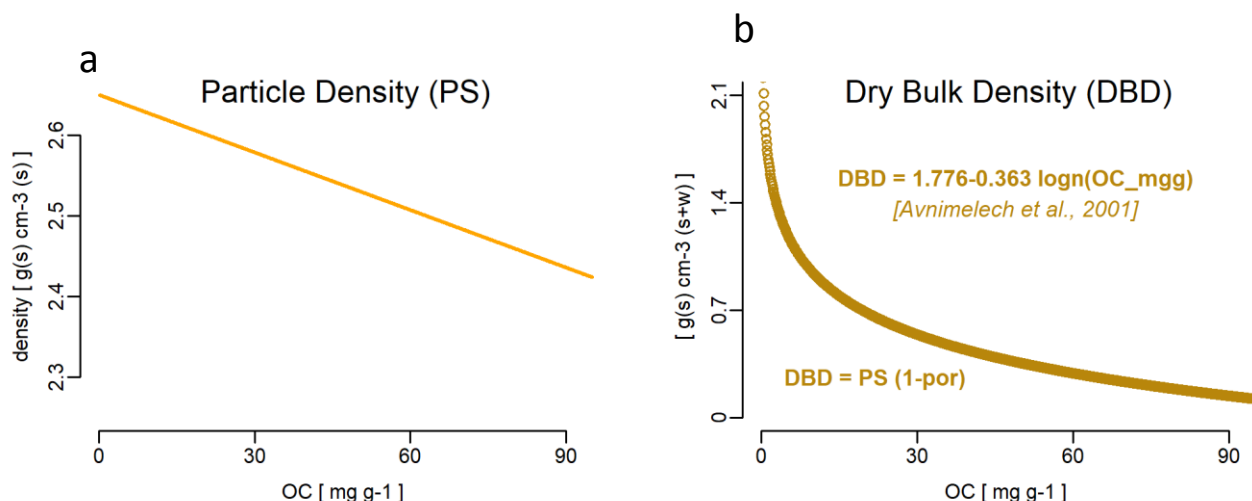


Figura 7. Relazione tra il contenuto di carbonio organico del sedimento (OC) e a) la densità del sedimento b) la dry bulk density (densità apparente a secco del sedimento).

Dalla Dry Bulk Density e dal peso specifico del sedimento viene ricavata la porosità ϕ (m³w m⁻³sed+w) (Equazione 4, Figura 8a) e la Wet Bulk Density (g(sed+wat) m⁻³(sed+wat)) (Equazione 5, Figura 8b) (Avnimelech et al., 2001). La Wet Bulk Density viene utilizzata per stimare l'erosibilità del sedimento (Equazione 6, Figura 9).

$$\phi = 1 - \frac{DBD}{\rho_s} \quad \text{Equazione 4}$$

$$WBD = DBD + \phi \quad \text{Equazione 5}$$

$$\log(er) = 0.23 \times \exp \exp \left(\frac{0.198}{WBD - 1.0023} \right) \quad \text{Equazione 6}$$

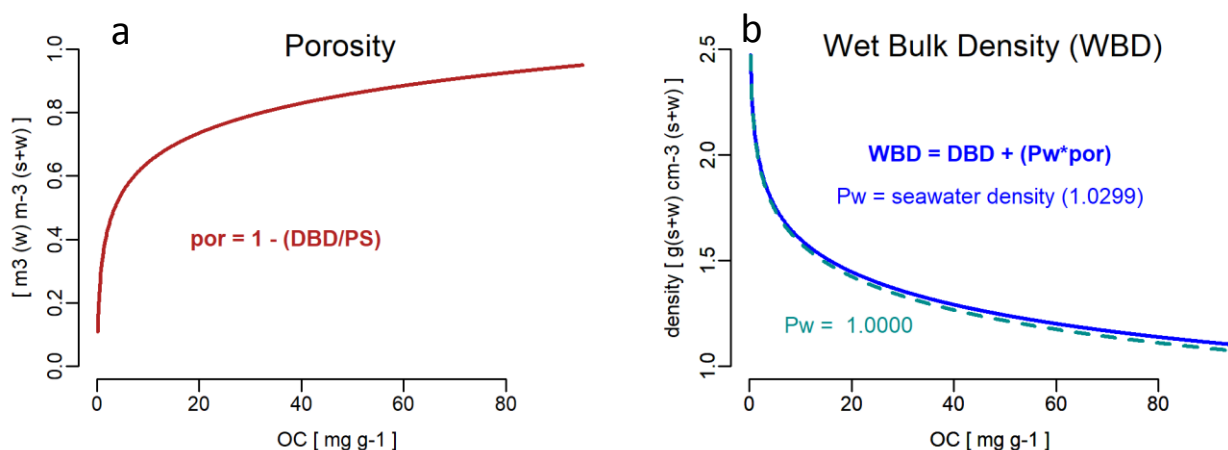


Figura 8. Relazione tra il contenuto di carbonio organico del sedimento (OC) e a) la porosità del sedimento b) la wet bulk density (densità apparente umida del sedimento).

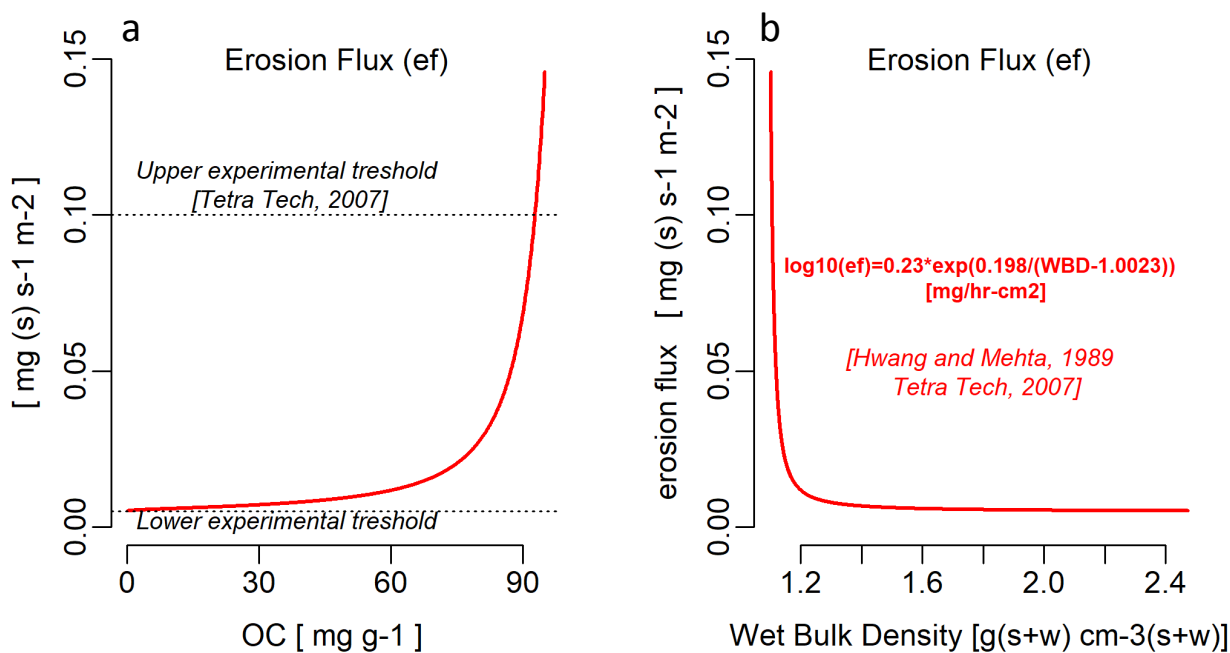


Figura 9. Relazione tra a) il contenuto di carbonio organico del sedimento (OC) e l'erosibilità del sedimento b) la wet bulk density (densità apparente a secco del sedimento) e l'erosibilità del sedimento.

I processi di erosione e deposizione dei sedimenti vengono determinati dallo sforzo di taglio al fondo τ_b (bottom shear stress in N/m^2), che è richiesto come input e può essere acquisito da modelli idrodinamici. Vengono definite delle soglie critiche di per i due processi:

- τ_{CE} = soglia di shear stress sopra alla quale avviene erosione
- τ_{CD} = soglia di shear stress sotto alla quale avviene la deposizione

L'intensità dei processi di deposizione ed erosione viene modulata in base alla proporzione tra i valori soglia e τ_b :

- se $\tau_b > \tau_{CE}$ avviene la risospensione, con un'intensità pari a $I_r = \frac{\tau_b}{\tau_{CE}} - 1$
- se $\tau_b < \tau_{CE}$ non avviene la risospensione, $I_r = 0$
- se $\tau_b < \tau_{CD}$ avviene la deposizione, con una probabilità pari a $P_d = 1 - \frac{\tau_b}{\tau_{CD}}$
- se $\tau_b > \tau_{CD}$ non avviene la deposizione, $P_d = 0$

La velocità di caduta dei sedimenti in colonna d'acqua V_s ($m\ s^{-1}$) viene calcolata in base all'equazione di Stokes (Equazione 7) dove ν_{is} e ρ_w sono la viscosità e la densità dell'acqua e d è il diametro del sedimento.

$$V_s = \frac{g}{18 \times \nu_{is}} \times (\rho_s - \rho_w) \times d^2 \quad \text{Equazione 7}$$

I flussi di deposizione D_f ed E_f erosione in $g\ m^{-2}\ s^{-1}$ vengono quindi calcolati secondo le equazioni 8 e 9, dove [SPM] è la concentrazione di solidi sospesi nelle acque ($mg\ l^{-1}$):

$$D_f = V_f \times P_d \times [SPM] \quad \text{Equazione 8}$$

$$E_f = \frac{er}{10^3 \times 3600} \times 10^4 \times I_r \quad \text{Equazione 9}$$

3.2 Integrazione del modulo MERCSED nel modello SHYFEM e analisi di sensitività

Il modulo per il trasporto dei sedimenti MERCSED è stato integrato all'interno di SHYFEM, sono state risolte le prime criticità (come descritto dettagliatamente nel I Rapporto Tecnico-Scientifico) ed è in corso la calibrazione dei parametri tramite confronto con i dati di solidi sospesi (SPM) relativi all'anno 2005, pubblicati in Carniello et al., (2014) e messi a disposizione dal gruppo dell'Università di Padova che partecipa alla Linea 1.3 - Modellazione numerica integrata del sistema bacino scolante-laguna-mare. Dopo una fase di esplorazione delle diverse formulazioni presenti in SHYFEM per il calcolo del τ_b , la calibrazione si è focalizzata sulla sensitività del modello ai valori critici di τ_{CD} e τ_{CE} (es. Tabella 2), comparando i dati di SPM acquisiti ogni 30 minuti durante un evento di Bora (9-13 Dicembre 2005) con le concentrazioni simulate (Figura 10 e 11) nei nodi del modello più prossimi alla posizione delle stazioni di campionamento (Figura 12).

Tabella 2. Esempio di combinazioni di τ_{CE} e τ_{CD} testate sul modulo MERCSED accoppiato a SHYFEM.

simulazione	tCE	tCD
s31	0.44	0.60
s32	0.44	0.50
s34	0.44	0.50
s37	0.54	0.99
s38	0.54	0.85
s39	0.54	0.75
s40	0.44	0.75
s41	0.40	0.70
s42	0.40	0.60
s43	0.40	0.50

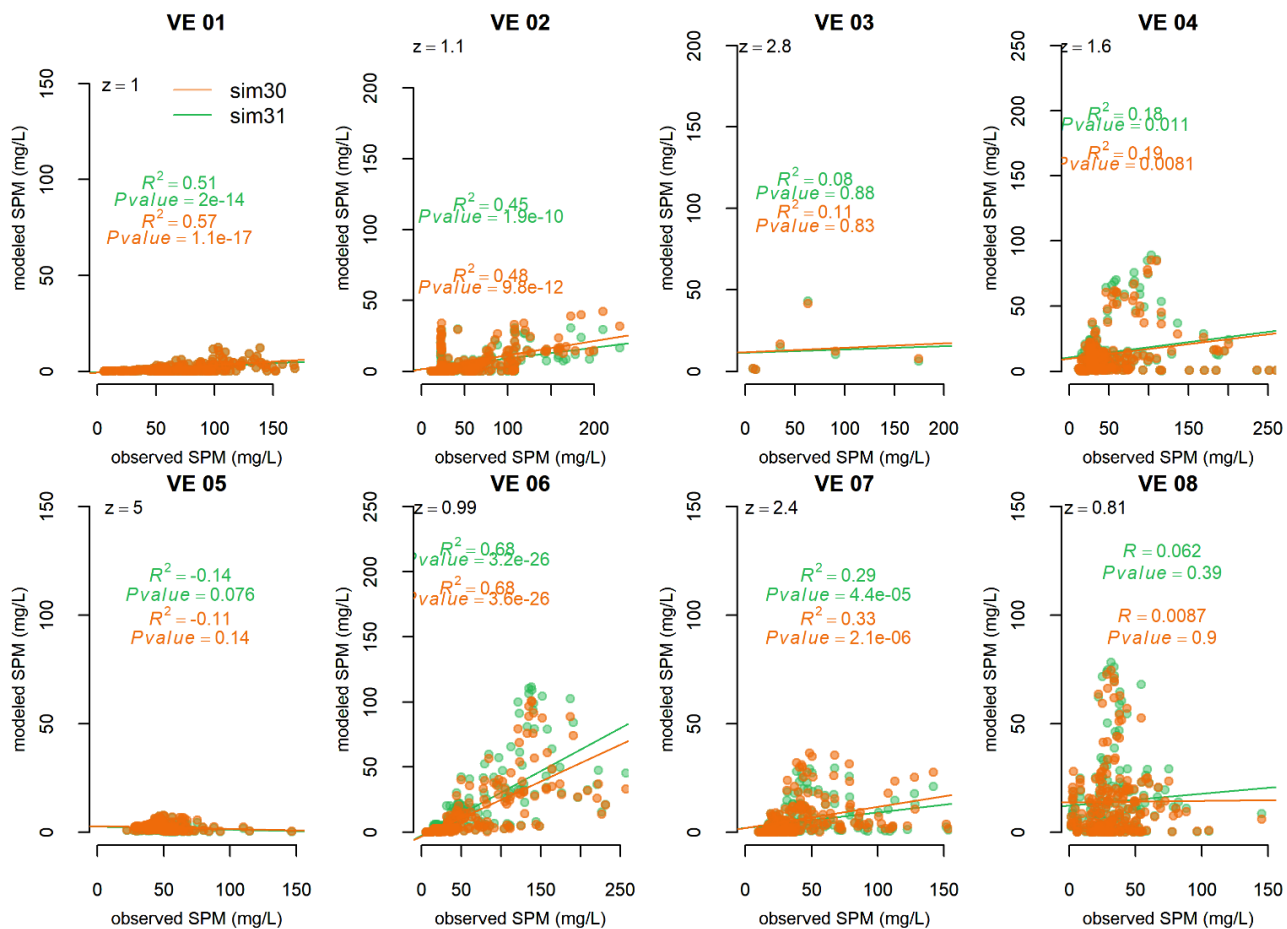


Figura 10. Confronto tra concentrazioni di SPM modellizzate e dati (Carniello et al., 2014) acquisiti ogni 30 minuti durante un evento di Bora (9-13 Dicembre 2005) per le simulazioni s31 e s32.

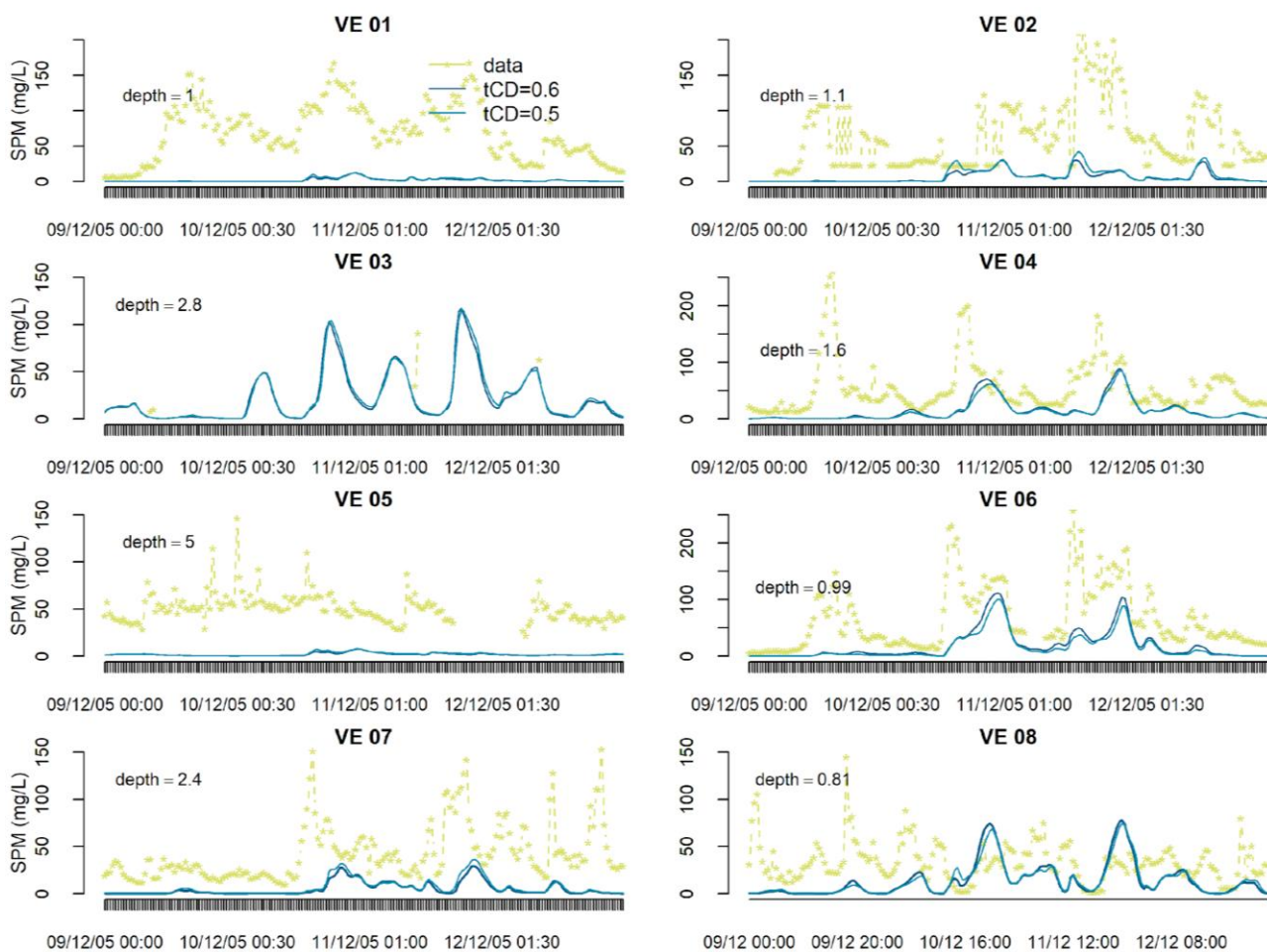


Figura 11. Confronto tra concentrazioni di SPM modellizzate in questo lavoro e dati (Carniello et al., 2014) acquisiti ogni 30 minuti durante un evento di Bora (9-13 Dicembre 2005) per le simulazioni s31 e s32.

The Venice Lagoon

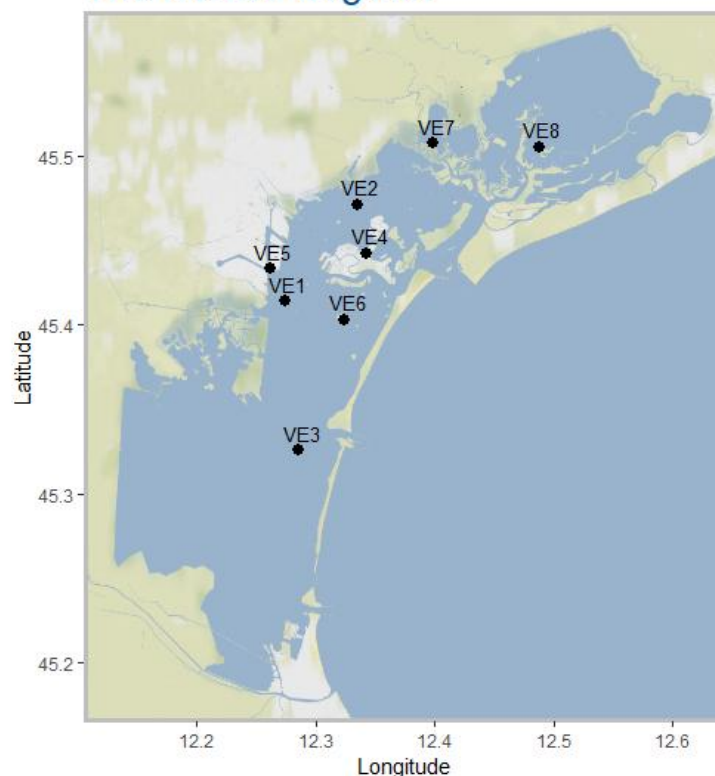


Figura 12. Posizione delle stazioni di campionamento in laguna relative ai dati acquisiti ogni 30 minuti durante un evento di Bora (Carniello et al., 2014) utilizzati per la calibrazione del modello (vedi Figure 9 e 10).

3.3 Sviluppo del codice OD MERC per il ciclo biogeochimico del mercurio

Il codice OD per il ciclo biogeochimico del mercurio è stato scritto e testato partendo dalla formulazione del modello WASP-Merc7 che comprende tre specie di mercurio (HgII, MeHg, Hg0) ripartite tra fasi solide e disciolte. Quindi, per alcuni processi (Figura 13) sono state testate delle formulazioni alternative ricavate dalla letteratura più recente (Soerensen et al., 2010, 2016). Entrambe le versioni del codice OD sono state testate in una simulazione della durata di un anno con forzanti di temperatura e di luce realistici e velocità del vento costante (4 m s^{-1}); nelle simulazioni non sono presenti input di Hg e l'unico output è rappresentato dalla volatilizzazione. Come osservabile in Figura 13 e 14, le dinamiche simulate dai due modelli tendono a differire.

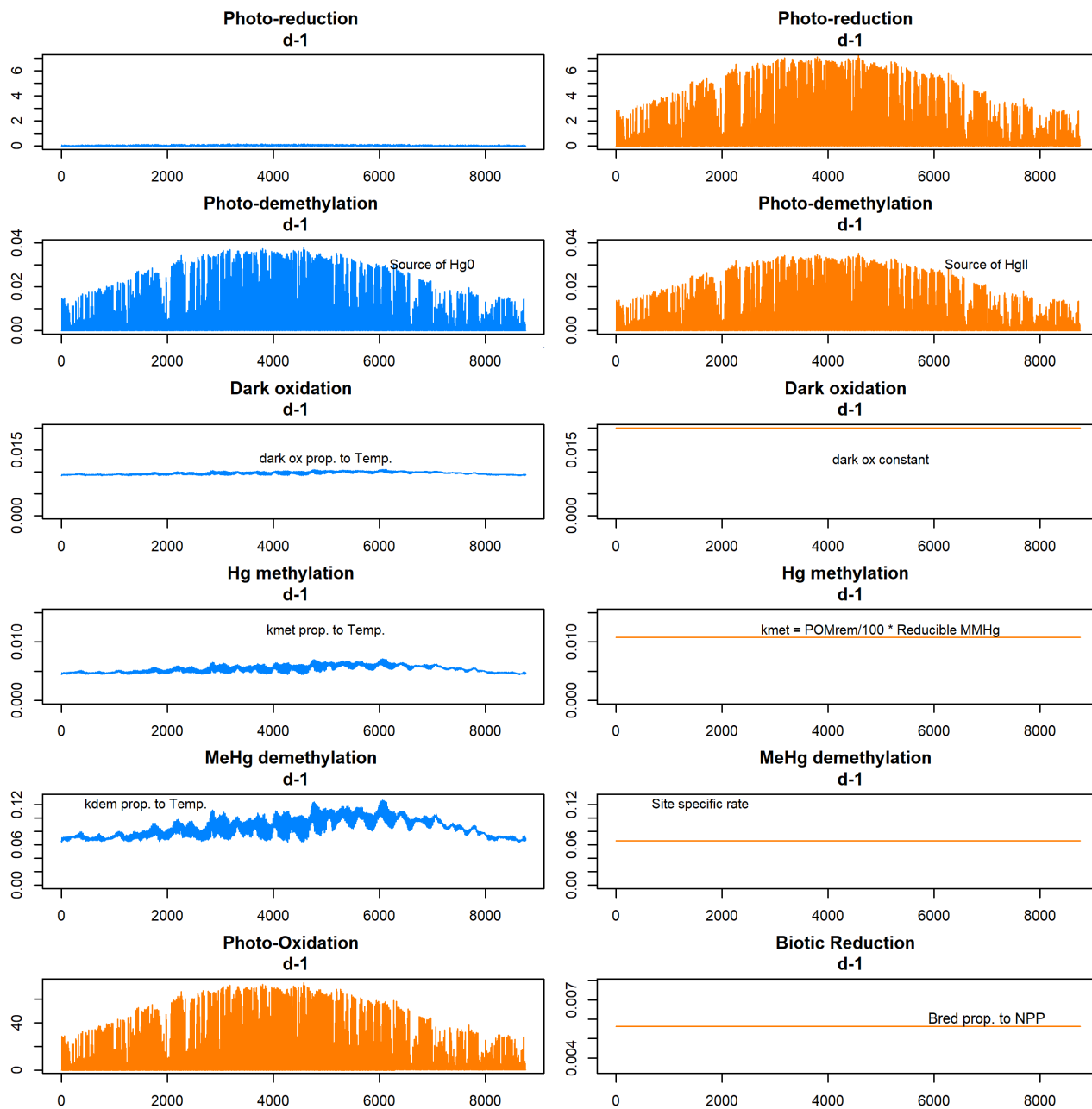


Figura 13. Confronto tra le formulazioni originali del modello WASP-Merc7 (linea blu) e le formulazioni alternative (linea arancione) per i processi (d^{-1}) di fotoriduzione, fotodemetilazione, ossidazione buia, metilazione e demetilazione biotica, fotossidazione e riduzione biotica.

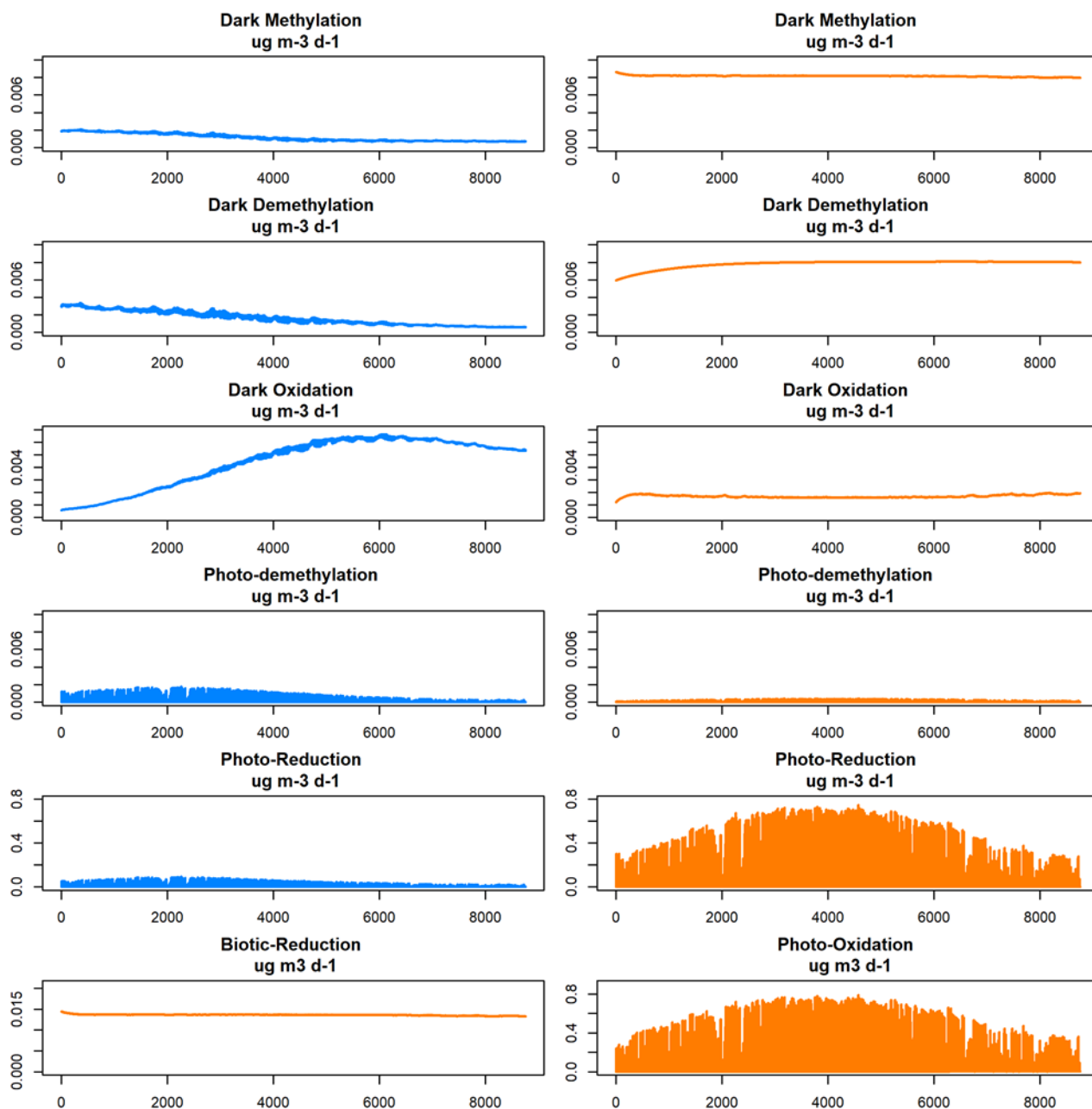


Figura 14. Confronto tra le formulazioni originali del modello WASP-Merc7 (linea blu) e le formulazioni alternative (linea arancione) per i processi ($\mu\text{g m}^{-3} \text{d}^{-1}$) di fotoriduzione, fotodemetilazione, ossidazione buia, metilazione e demetilazione biotica, fotossidazione e riduzione biotica.

Anche il modulo di evasione del Hg^0 dalle acque all'atmosfera è stato rivisto ed aggiornato in base a studi più recenti. Lo scambio del Hg^0 tra le acque e l'atmosfera F_{vol} ($\text{mg m}^{-3}\text{h}^{-1}$) (Equazione 11) è funzione del gradiente di concentrazione di Hg^0 di tra i due comparti, della turbolenza delle acque indotta da vento (u_{10} , m s^{-1}) e correnti (v , m s^{-1}); e della temperatura (T), che vengono riassunte nel coefficiente di volatilizzazione k_v (cm h^{-1}). Nel modello WASP-Merc7 la k_v è calcolata (Equazione 12) in base al modello di resistenza a due strati (Whitman, 1923), che richiede la stima di due coefficienti di trasferimento, per la fase liquida (K_L , cm h^{-1}) e la fase gassosa (K_G , cm h^{-1}), che possono essere stimati mediante 4 opzioni diverse in base alla tipologia e altre caratteristiche fisiche del corpo idrico (Wool et al., 2001). La nuova formulazione implementata per la k_v (Equazione 13) fa parte di una serie di modelli empirici basati sulle relazioni osservate con la velocità del vento e la temperatura (Bouchet et al., 2011; Cossa et al., 2011; Sharif et al., 2014; Loux and Loux, 2016). La temperatura infatti influenza una serie di parametri (Figura 15) quali la

diffusività, il coefficiente di Henry di Hg0 ($H_{T,S}$) e la viscosità dell'acqua, usati per calcolare lo Schmidt number (Sc_{Hg}). L'equazione 13 (Borges et al., 2004) è stata scelta in questo contesto perché è la più adatta per ambienti costieri (prevede anche parametrizzazioni alternative per ambienti macrotidali e microtidali).

$$F_{vol} = k_v \cdot \left([Hg_w^0] - \frac{[Hg_{atm}^0]}{H_{T,S}} \right) \quad \text{Equazione 10}$$

$$9k_v = \left[K_L^{-1} + \left(K_G \frac{H}{RT_K} \right)^{-1} \right]^{-1} \quad \text{Equazione 11}$$

$$k_v = a + b \cdot u_{10}^2 \left[\frac{Sc_{Hg}}{Sc_{CO_2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Equazione 12}$$

- ambienti macrotidali a = -0.8 b = 3.16
- ambienti microtidali a = 0.1 b = 2.26

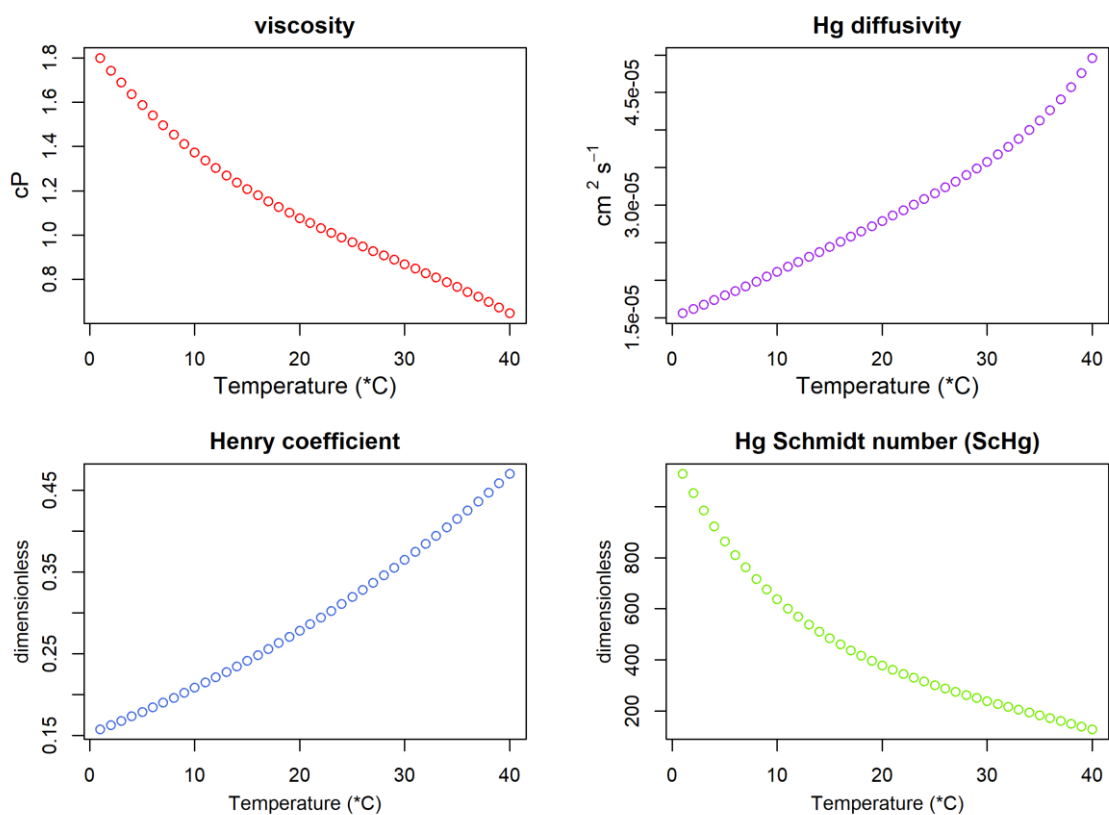


Figura 15. Variazione temperatura-dipendente dei parametri utilizzati nella stima del coefficiente di volatilizzazione k_v .

Il modulo di evasione 0D descritto è stato testato per concentrazioni di Hg0 in acqua e atmosfera osservate nel Mediterraneo (Figura 16), temperature da 0 a 40°C e velocità del vento da 0 a 10 m/s (Figura 17). I flussi di evasione risultanti sono in accordo con i range disponibili in letteratura.

Hg⁰ concentrations

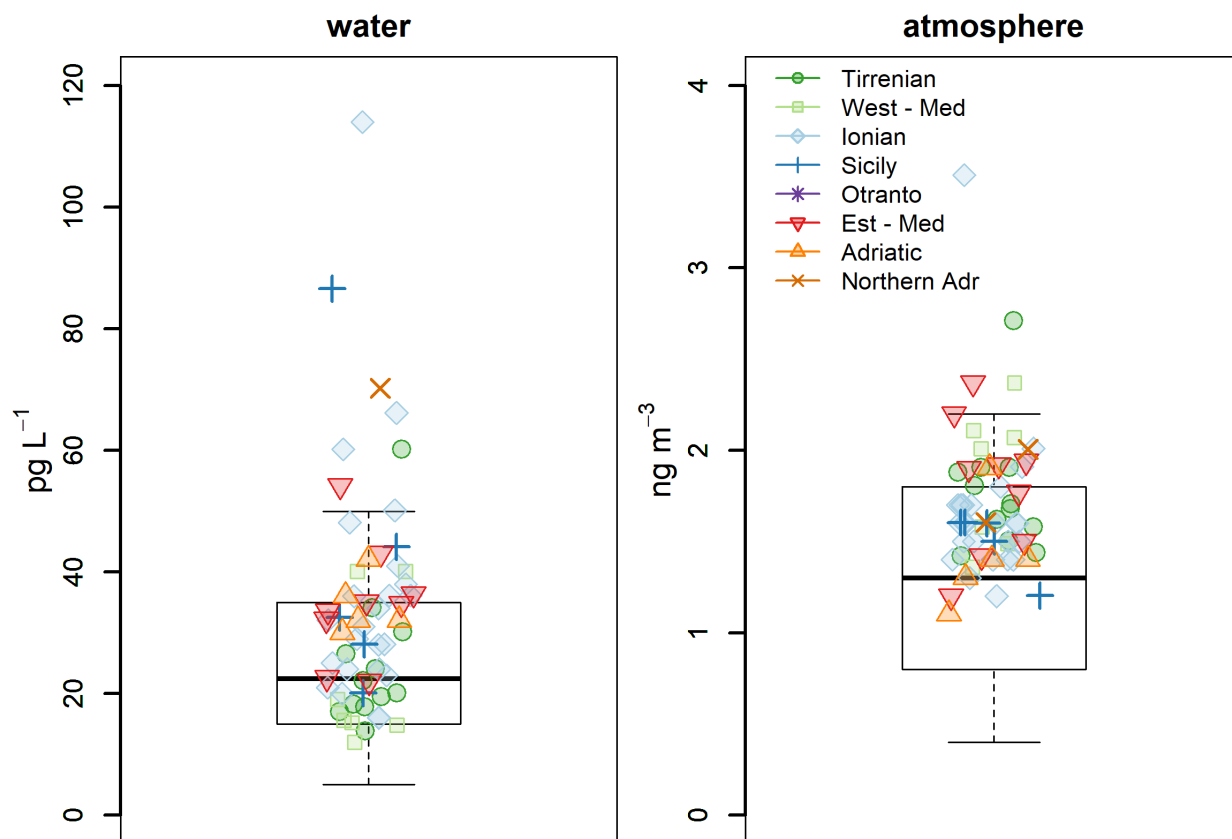


Figura 16. Range di concentrazioni di Hg⁰ nelle acque (pannello di sinistra) e in atmosfera (pannello di destra) utilizzato nelle simulazioni per testare il modello (boxplot). I punti colorati indicano le concentrazioni misurate in diverse crociere nel Mar Mediterraneo tra il 2000 e il 2010, suddivise per aree (Gårdfeldt et al., 2003; Andersson et al., 2007; Fantozzi et al., 2013). Uno dei punti relativi al Nord Adriatico è stato omesso per motivi di scala (Hg⁰ nelle acque = 200 pg l⁻¹).

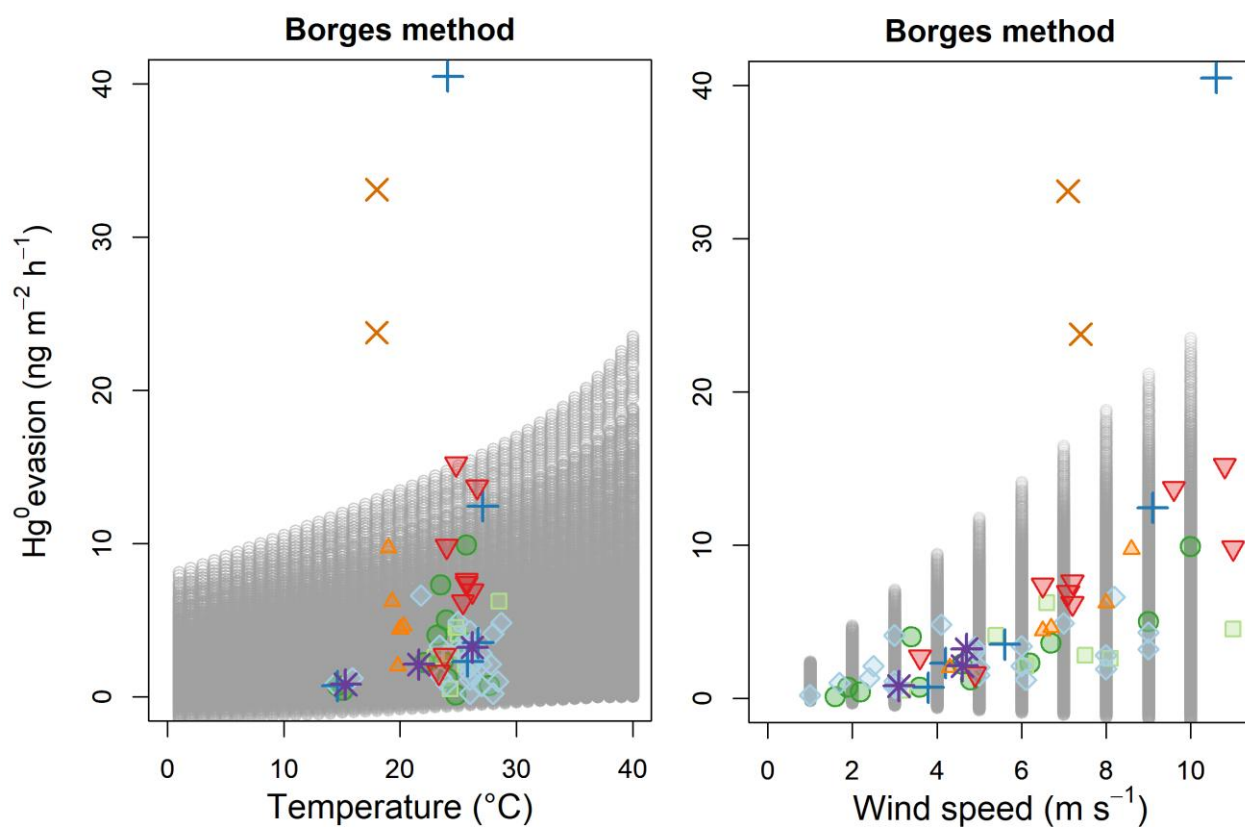


Figura 17. Risultati del test effettuato con il modulo di evasione del Hg⁰ con la k_v calcolata secondo il metodo di Borges (2004). Le isolinee grigie mostrano i flussi di evasione di Hg⁰ ($\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$) al variare della temperatura, della velocità del vento e delle concentrazioni di Hg⁰ (figura 12). I punti colorati indicano le osservazioni acquisite in diverse crociere nel Mar Mediterraneo tra il 2000 e il 2010, suddivise per aree (Gårdfeldt et al., 2003; Andersson et al., 2007; Fantozzi et al., 2013).

4. Conclusioni

La modellizzazione del ciclo del Hg in sistema multibox è stata completata con successo, ricostruendo l'andamento temporale degli input alla laguna e dei flussi delle specie organiche e inorganiche del mercurio nel lungo periodo (capitolo 2). Attraverso l'esplorazione dell'evoluzione delle dinamiche del Hg da una situazione preindustriale alla fine del secolo è stata migliorata la comprensione del duplice ruolo dei sedimenti della laguna, che possono agire come "sink" per il Hg proveniente dal bacino scolante o come "source" di Hg per le acque della laguna e il mare aperto. La relazione tra gli input di Hg dal bacino scolante e l'evoluzione delle concentrazioni di Hg nelle acque e nei sedimenti della laguna è stata stimata in modo quantitativo. Sebbene la scelta di condurre simulazioni di lungo periodo (1900-2100) possa implicare un'ulteriore incertezza dovuta alla stima dei carichi di Hg del passato, dall'altra, aumenta la robustezza del modello che, partendo dalle concentrazioni vicine ai valori di background, si arricchisce progressivamente di specie del Hg, secondo dinamiche coerenti a quelle osservate fin dagli anni '70 (Donazzolo et al. 1984; MAV-CVN 1999; Molinaroli et al. 2013; Masiol et al. 2014; Zonta et al. 2018). Inoltre, l'esplorazione della sensibilità del sistema ai processi di eutrofizzazione e risospensione del sedimento ha permesso di enfatizzare l'importanza della variabilità ambientale, che può alterare la quantità e la direzione dei flussi acque-sedimento, confermando la necessità di studi integrati che adottino un approccio ecosistemico anche considerando i fattori socio-economici che insistono sull'ecosistema.

Lo sviluppo di un codice numerico per il ciclo del mercurio (capitolo 3) e la sua integrazione in un modello idrodinamico sono passi necessari per poter costruire uno strumento integrato ad alta risoluzione utile alla comunità scientifica per indirizzare scelte strategiche e management ambientale relativi alla gestione del rischio da inquinamento nella laguna di Venezia.

5. Bibliografia

- Amos, H. M., D. J. Jacob, D. Kocman, and others. 2014. Global biogeochemical implications of mercury discharges from rivers and sediment burial. *Environ. Sci. Technol.* **48**: 9514–9522. doi:10.1021/es502134t
- Amos, H. M., J. E. Sonke, D. Obrist, and others. 2015. Observational and modeling constraints on global anthropogenic enrichment of mercury. *Environ. Sci. Technol.* **49**: 4036–4047. doi:10.1021/es5058665
- Andersson, M. E., K. Gårdfeldt, I. Wängberg, F. Sprovieri, N. Pirrone, and O. Lindqvist. 2007. Reprint of “Seasonal and daily variation of mercury evasion at coastal and off shore sites from the Mediterranean Sea.” *Mar. Chem.* **107**: 104–116. doi:10.1016/j.marchem.2007.06.020
- ARPAV. 2007. Bilanci Ambientali delle aziende di Porto Marghera 1998-2007.
- Avnimelech, Y., G. Ritvo, L. E. Meijer, and M. Kochba. 2001. Water content, organic carbon and dry bulk density in flooded sediments. *Aquac. Eng.* **25**: 25–33. doi:10.1016/S0144-8609(01)00068-1
- Berdowski, J., P. Van Der Most, C. Veldt, and others. 2017. Manufacture of basic precious and non-ferrous metals, EMEP/EEA, European Environment Agency.
- Bernardello, M., T. Secco, F. Pellizzato, M. Chinellato, A. Sfriso, and B. Pavoni. 2006. The changing state of contamination in the Lagoon of Venice. Part 2: Heavy metals. *Chemosphere* **64**: 1334–1345. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.12.033
- Bloom, N. S., L. M. Moretto, and P. Ugo. 2004. A comparison of the speciation and fate of mercury in two contaminated coastal marine ecosystems: The Venice Lagoon (Italy) and Lavaca Bay (Texas). *Limnol. Oceanogr.* **49**: 367–375. doi:10.4319/lo.2004.49.2.0367
- Borges, A., J.-P. Vanderborght, L.-S. Schiettecatte, F. Gazeau, S. Ferrón-Smith, B. Delille, and M. Frankignoulle. 2004. Variability of gas transfer velocity of CO₂ in a macrotidal estuary (The Scheldt). *Estuaries* **27**: 593–603. doi:10.1007/BF02907647
- Bouchet, S., E. Tessier, M. Monperrus, R. Bridou, J. Clavier, G. Thouzeau, and D. Amouroux. 2011. Measurements of gaseous mercury exchanges at the sediment-water, water-atmosphere and sediment-atmosphere interfaces of a tidal environment (Arcachon Bay, France). *J. Environ. Monit.* **13**: 1351–1359. doi:10.1039/c0em00358a
- Boyd, C. E. 1995. *Bottom Soils, Sediment, and Pond Aquaculture*, Chapman &.
- Brinkmann, T., G. Giner Santonja, F. Schorcht, S. Roudier, and L. Delgado Sancho. 2014. Best Available Techniques Reference Document for the Production of Chlor-alkali. doi:10.2791/13138
- Chen, L., W. Zhang, Y. Zhang, Y. Tong, M. Liu, H. Wang, H. Xie, and X. Wang. 2018. Historical and future trends in global source-receptor relationships of mercury. *Sci. Total Environ.* **610–611**: 24–31. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.07.182
- Cossa, D., L. E. Heimbürger, D. Lannuzel, and others. 2011. Mercury in the Southern Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**: 4037–4052. doi:10.1016/j.gca.2011.05.001
- Fantozzi, L., G. Manca, I. Ammoscato, N. Pirrone, and F. Sprovieri. 2013. The cycling and sea-air exchange of mercury in the waters of the Eastern Mediterranean during the 2010 MED-OCEANOR cruise campaign. *Sci. Total Environ.* **448**: 151–162. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.09.062
- Gårdfeldt, K., J. Sommar, R. Ferrara, and others. 2003. Evasion of mercury from coastal and open waters of the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea. *Atmos. Environ.* **37**. doi:10.1016/S1352-2310(03)00238-3

- Han, S., A. Obraztsova, P. Preto, K.-Y. Choe, J. Gieskes, D. D. Deheyn, and B. M. Tebot. 2007. Biogeochemical factors affecting mercury methylation in sediments of the Venice Lagoon, Italy. *Environ. Toxicol. Chem.* **26**: 655–63. doi:10.1897/06-392R.1
- Joint Research Center of the European Commission. 2001. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing industry.
- Loux, N. T., and N. T. Loux. 2016. A critical assessment of elemental mercury air / water exchange parameters. *Environ. Toxicol. Chem.* **35**: 2299. doi:10.1016/j.envtochem.2016.07.018
- Marchi, T., L. Visentin, M. Gregio, L. Mazzaia, and G. Magarotto. 2013. Occupational exposure to mercury during the demolition of the Chlorine-Soda plant in the industrial area of Venice - Esposizione professionale a mercurio durante la demolizione dell' impianto Cloro-Soda del Petrochimico di Marghera. *Ital. J. Occup. Environ. Hyg.* **4**: 69–75.
- Masiol, M., C. Facca, F. Visin, A. Sfriso, and B. Pavoni. 2014. Interannual heavy element and nutrient concentration trends in the top sediments of Venice Lagoon (Italy). *Mar. Pollut. Bull.* **89**: 49–58. doi:10.1016/j.marpolbul.2014.10.036
- Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare. 2007. Integrated Environmental Authorization - Parere Istruttorio Conclusivo - Syndial (CS23-25) - Marghera (VE).
- Molinaroli, E., A. Sarretta, M. de Souza Guimarães, Jorge A. Botter, D. Cassin, and S. Guerzoni. 2013. Relationship of Morpho-Sedimentological Variations to the Fate of Hg-and Zn-Polluted Sediments in the Contaminated Site of Porto Marghera, Lagoon of. *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)* **4**: 37–49. doi:10.4236/jep.2013.44A006
- Perugini, M. 2014. Il farsi di una grande impresa. La Montecatini fra le due guerre mondiali - The creation of a large corporation. The Montecatini group between the two wars. (in italian), I. Franco Angeli s.r.l.
- Porchia, F. 2012. L'evoluzione del porto industriale di Marghera dalle origini al secondo dopoguerra (1917 – 1963) - Historical evolution of Marghera industrial harbor, from the origins to the second post-war period (1917 – 1963) (in italian). PhD thesis. Univ. of Padua.
- Rosati, G., and D. Canu. 2017. Modellistica del mercurio in ambiente lagunare. SOLVe Sistema Osservativo della Laguna di Venezia. Progetto Bandiera Ritmare. SPX_LIY_WP2.4_UO-OGS2_D2.
- Rossini, P., S. Guerzoni, E. Molinaroli, G. Rampazzo, A. De Lazzari, and A. Zancanaro. 2005. Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice: Part I. Fluxes of metals, nutrients and organic contaminants. *Environ. Int.* **31**: 959–974. doi:10.1016/j.envint.2005.05.006
- Sharif, A., M. Monperrus, E. Tessier, S. Bouchet, H. Pinaly, P. Rodriguez-Gonzalez, P. Maron, and D. Amouroux. 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. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.116
- Sharif, A., E. Tessier, S. Bouchet, M. Monperrus, H. Pinaly, and D. Amouroux. 2013. Comparison of Different Air–Water Gas Exchange Models to Determine Gaseous Mercury Evasion from Different European Coastal Lagoons and Estuaries. *Water, Air, Soil Pollut.* **224**: 1606. doi:10.1007/s11270-013-1606-1
- Soerensen, A. L., A. T. Schartup, E. Gustafsson, B. G. Gustafsson, E. Undeman, and E. Björn. 2016. Eutrophication Increases Phytoplankton Methylmercury Concentrations in a Coastal Sea—A Baltic Sea Case Study. *Environ. Sci. Technol.* **50**: 11787–11796. doi:10.1021/acs.est.6b02717
- Soerensen, A. L., E. M. Sunderland, C. D. Holmes, and others. 2010. An improved global model for air-sea exchange of mercury: High concentrations over the North Atlantic. *Environ. Sci. Technol.* **44**: 8574–8580. doi:10.1021/es102032g

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

Streets, D. G., M. K. Devane, Z. Lu, T. C. Bond, E. M. Sunderland, and D. J. Jacob. 2011. All-time releases of mercury to the atmosphere from human activities. *Environ. Sci. Technol.* **45**: 10485–10491. doi:10.1021/es202765m.ALL-TIME

Streets, D. G., H. M. Horowitz, D. J. Jacob, Z. Lu, L. Levin, A. F. H. ter Schure, and E. M. Sunderland. 2017. Total Mercury Released to the Environment by Human Activities. *Environ. Sci. Technol.* **51**: 5969–5977. doi:10.1021/acs.est.7b00451

Wool, T. A., R. B. Ambrose, J. L. Martin, and E. A. Comer. 2001. Water Quality Analysis Simulation Program (WASP) Version 6.0: User's Manual.

Zonta, R., M. Botter, D. Cassin, L. G. Bellucci, R. Pini, and J. Dominik. 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. doi:10.1016/j.ecss.2018.03.007