



**Venezia2021**

**Programma di ricerca scientifica  
per una laguna “regolata”**

---



**Linea 2.2**

***Inquinanti prioritari e rilascio di sostanze  
pericolose dal sedimento***

---

**D2.2.5.3**

***Analisi dello scenario di riferimento***

---

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

---

31/10/2020

---

## **Sommario**

<b>1. Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>2. Scenario di riferimento</b>	<b>4</b>
<b>3. Confronto tra modello e dati sperimentali</b>	<b>6</b>
3.1 Confronto con i dati di solidi in sospensione (SPM)	7
3.2 Confronto con i dati di mercurio totale (HgT) nelle acque	9
3.3 Evoluzione spazio-temporale delle dinamiche del Hg nelle acque	11
<b>Bibliografia</b>	<b>16</b>

## 1. Introduzione

In questo WP (WP2.2.5 - Modello integrato del mercurio) è stato sviluppato un modello integrato per i processi biogeochimici del mercurio nella laguna di Venezia, come descritto nei precedenti deliverables: D2.2.5.1 – Rappresentazione del ciclo del mercurio in multi-box e D2.2.5.2 – Calibrazione del modello e set-up degli scenari.

Il modello integrato è composto da due moduli che risolvono i processi del mercurio e dei sedimenti, che sono stati sviluppati e accoppiati ad un modello idrodinamico agli elementi finiti (SHYFEM) e testati nella configurazione 2D.

Il modulo dei sedimenti si basa su una parametrizzazione semplificata dei processi di risospensione (Avnimelech et al., 2001) e deposizione ("sinking") (Stokes and Larmor, 1850) del sedimento, che insieme ai carichi provenienti dai fiumi e allo scambio alle bocche di porto concorrono a determinare la variazione delle concentrazioni di silt e POM (Particulate Organic Matter) nelle acque e nel sedimento della laguna. I flussi di deposizione e risospensione a loro volta dipendono dallo shear stress al fondo calcolato dal modello idrodinamico (Umgiesser et al., 2003).

Il modulo del mercurio (Hg) comprende tre variabili di stato: mercurio inorganico (HgII), mercurio elementare (Hg<sup>0</sup>) e metilmercurio (MeHg). Il modulo del mercurio acquisisce le concentrazioni di silt e POM dal modulo dei sedimenti e simula la partizione di HgII e MeHg tra fasi particolate (silt, POM) e fasi disciolte (DOM, Cl<sup>-</sup>). Le specie del Hg vengono immesse nel sistema dalla deposizione atmosferica e dai fiumi e sono trasportate nel dominio del modello dai processi advettivi e diffusivi simulati nel modulo idrodinamico. Il Hg e MMHg in fase particolata sono soggetti a trasporto verticale dovuto al sinking e alla risospensione del silt e del POM. Vengono anche simulate la diffusione delle forme disciolte dalle acque di poro, secondo la legge di Fick, e le trasformazioni biotiche e abiotiche tra le tre specie del Hg (metilazione di Hg, foto-demetilazione di MeHg, demetilazione buia di MMHg, foto-ossidazione di Hg<sup>0</sup>, ossidazione biotica di Hg<sup>0</sup>, foto-riduzione di HgII, riduzione biotica di HgII). Inoltre è stato parametrizzato lo scambio gassoso del Hg<sup>0</sup> con l'atmosfera, attraverso una subroutine che implementa la volatilizzazione secondo la parametrizzazione di Borges et al. (2004).

## 2. Scenario di riferimento

Lo scenario di riferimento è stato sviluppato sul set-up 2005, sia perché rappresenta un “anno tipico” dal punto di vista climatologico (vento, piogge, temperature) rispetto al periodo 2000-2018, sia perché sono disponibili dei dati di concentrazione di HgT e particolato nelle acque a scala mensile per la calibrazione delle dinamiche del Hg (MAV-CVN, 2005) raccolti nell’ambito del progetto MeLa (Figura 1). Il dataset usato per l’implementazione delle dinamiche del Hg in laguna comprende dati che vanno dal 2003 al 2008, mentre altri dati indipendenti sono disponibili per il 2007-2010 (si veda D2.2.5.2 – Calibrazione del modello e set-up degli scenari) e per il 2002-2008 (Figura 1) e verranno utilizzati successivamente per validare il modello tramite una simulazione pluriennale.

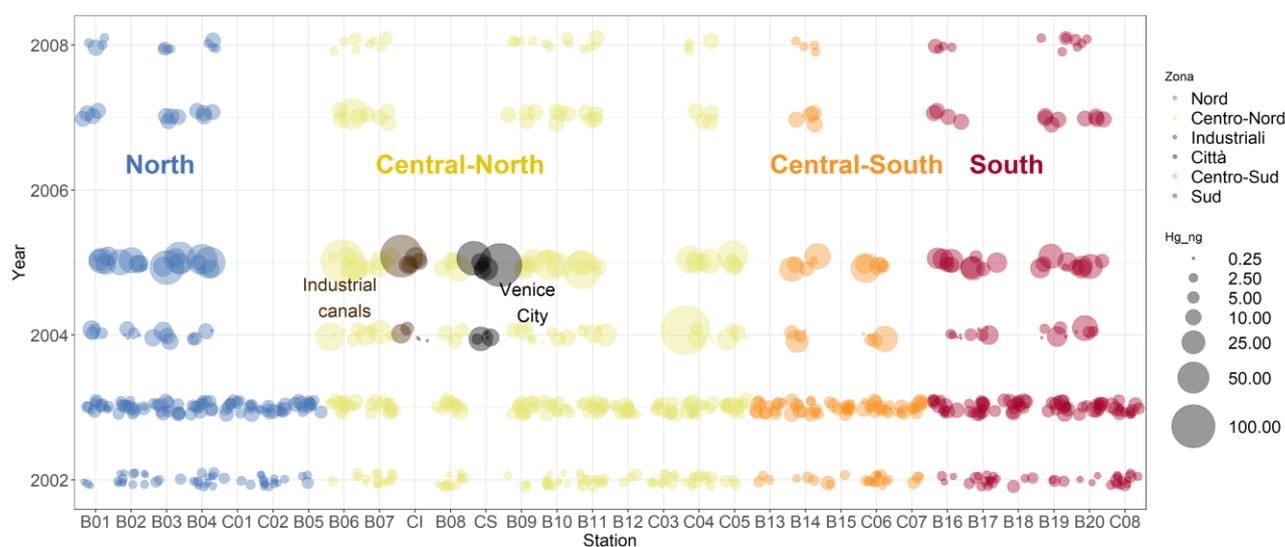


Figura 1. Distribuzione temporale e spaziale delle stazioni di campionamento del progetto MELa per gli anni 2002 – 2008 (MAV-CVN, 2005). Il colore indica la zona della laguna, la grandezza del cerchio indica le concentrazioni di Hg (da Rosati e Canu, 2017).

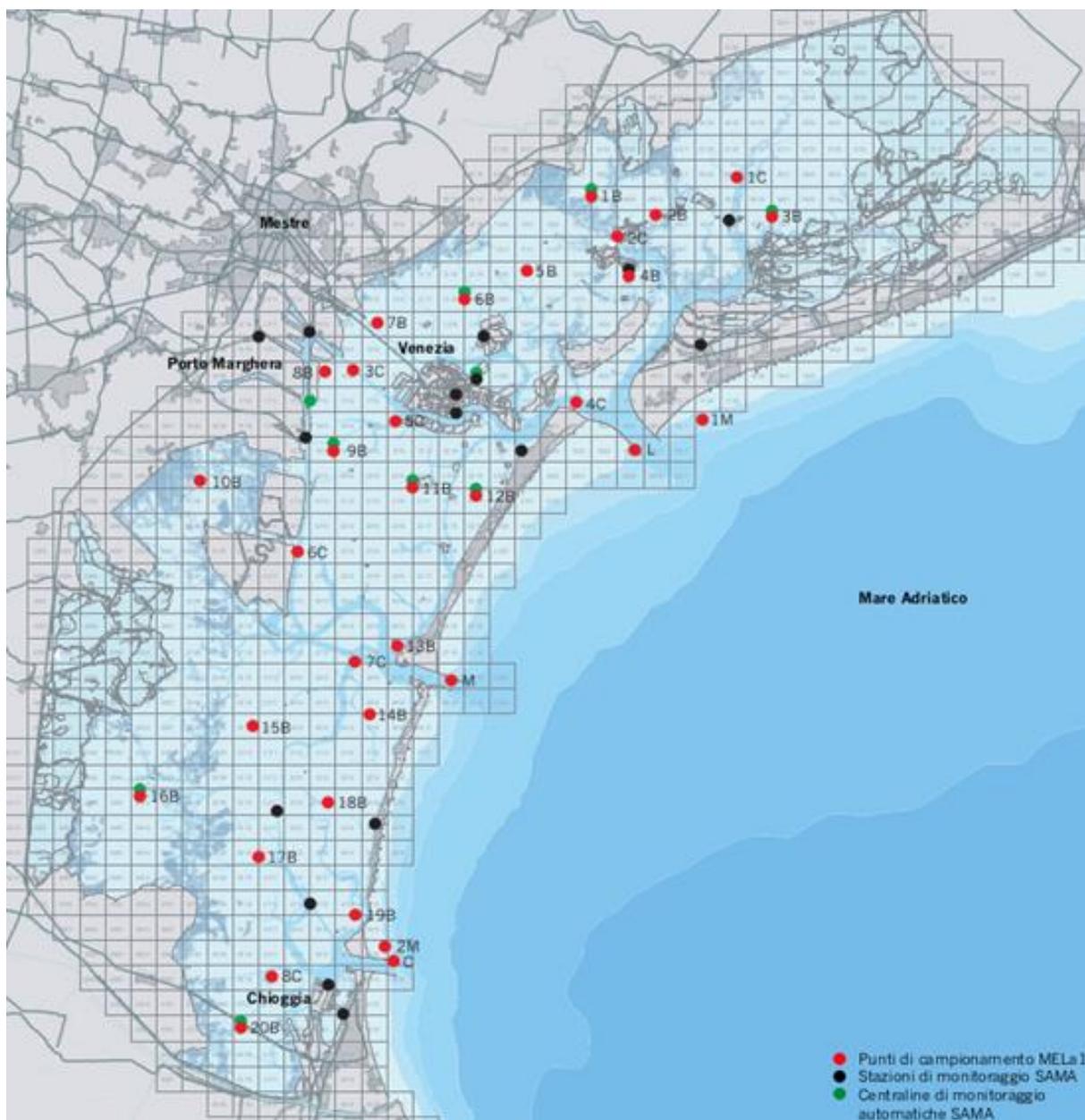


Figura 2. Distribuzione spaziale delle stazioni di campionamento del progetto MELa (anni 2002-2008) (MAV-CVN, 2005).

### 3. Confronto tra modello e dati sperimentali

La simulazione del ciclo biogeochimico del Hg nella laguna di Venezia con il modello integrato agli elementi finiti in 2D ha portato risultati soddisfacenti. Sia le concentrazioni di solidi in sospensione nelle acque (SPM), che quelle delle tre specie del Hg (HgII, Hg0, MeHg), sono paragonabili ai valori riportati in letteratura per la laguna o aree simili e si osserva un buon accordo con i dati disponibili di solidi totali in sospensione (sezione 3.1) e di HgT nelle acque (sezione 3.2) raccolti a scala mensile durante il progetto Mela nei bassifondi e nei canali lagunari (MAV-CVN, 2005).

I dati di concentrazione di HgT e di SPM raccolti mensilmente durante il 2005 (MAV-CVN, 2005) sono mostrati in Figura 3. Si rileva una minore copertura per le concentrazioni di HgT (4-5 campioni/anno) rispetto ai solidi in sospensione (>12 campioni/anno). I picchi di concentrazione di HgT coincidono in molti casi con un incremento delle concentrazioni di SPM, indicando un importante contributo da parte dei sedimenti, come concluso anche in altri lavori (Bloom et al., 2004; Rosati et al., 2020). Si osservano delle eccezioni a questo trend in alcune stazioni di campionamento (C04, B03, C05, CI e CS) nei mesi di febbraio o giugno-agosto.

#### Measured HgT and SPM in lagoon Water (2005)

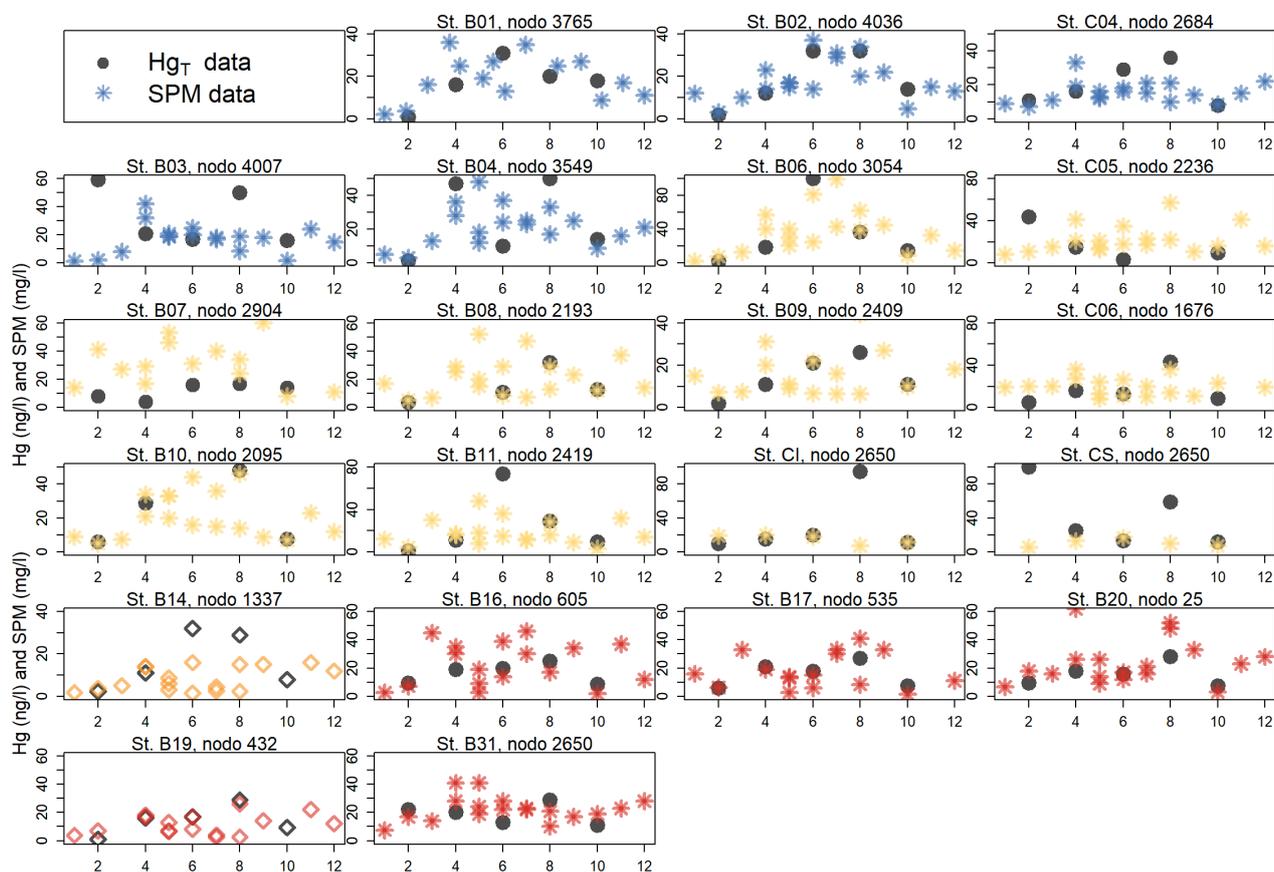


Figura 3. Concentrazioni mensili osservate di HgT (cerchi grigi) e solidi in sospensione (asterischi colorati) nelle acque per l'anno 2005. Le stazioni con prefisso "B" indicano i bassifondi, le stazioni con prefisso "C" indicano i canali. Il colore degli asterischi indica la zona della laguna: nord (blu), centro-nord (giallo), centro-sud (arancio), sud (rosso). I dati riportati come rombi indicano la vicinanza delle stazioni di campionamento alle bocche di porto (St. B14 e B19). Dati Mela (MAV-CVN, 2005).

### 3.1 Confronto con i dati di solidi in sospensione (SPM)

Analizzando la distribuzione delle concentrazioni osservate e simulate di SPM (Figura 4), si osserva che in entrambi i casi i valori più frequenti sono quelli tra 10 e 20 mg/l. Nel modello vi è una maggiore frequenza di valori tra 0-10 mg/l rispetto ai dati dove prevalgono le concentrazioni comprese tra 10-20 mg/l. Inoltre, nei dati sperimentali si osservano più frequentemente concentrazioni di SPM >20 mg/l rispetto a quanto riprodotto dal modello.

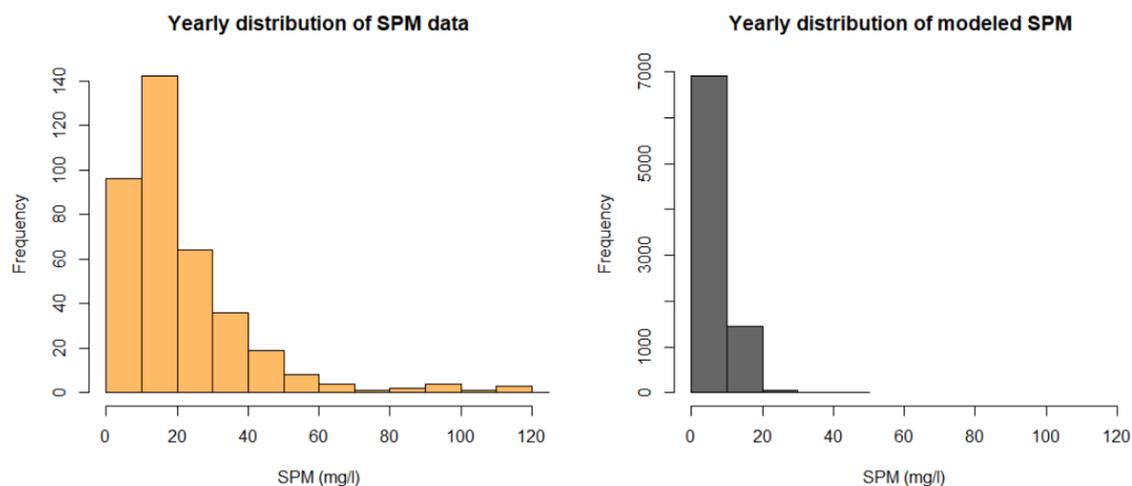


Figura 4. Distribuzione delle concentrazioni osservate e simulate di SPM. L'asse x indica le concentrazioni divise in intervalli da 10 mg/l, l'asse y indica il numero di volte che un intervallo di concentrazione è presente nel set di dati analizzati.

Analizzando l'andamento annuale delle concentrazioni di SPM simulate e misurate (Figura 5), si osserva un ottimo accordo per le stazioni vicine alle bocche di porto (St. B14 e B19). Per le altre stazioni, le discrepanze maggiori riguardano i mesi estivi (giugno-settembre), durante i quali si riscontrano alcuni picchi di concentrazione che non vengono riprodotti dal modello e che potrebbero essere dovuti all'incremento stagionale delle attività antropiche, in particolare all'incremento di attività dei natanti.

## Suspended Particulate Matter

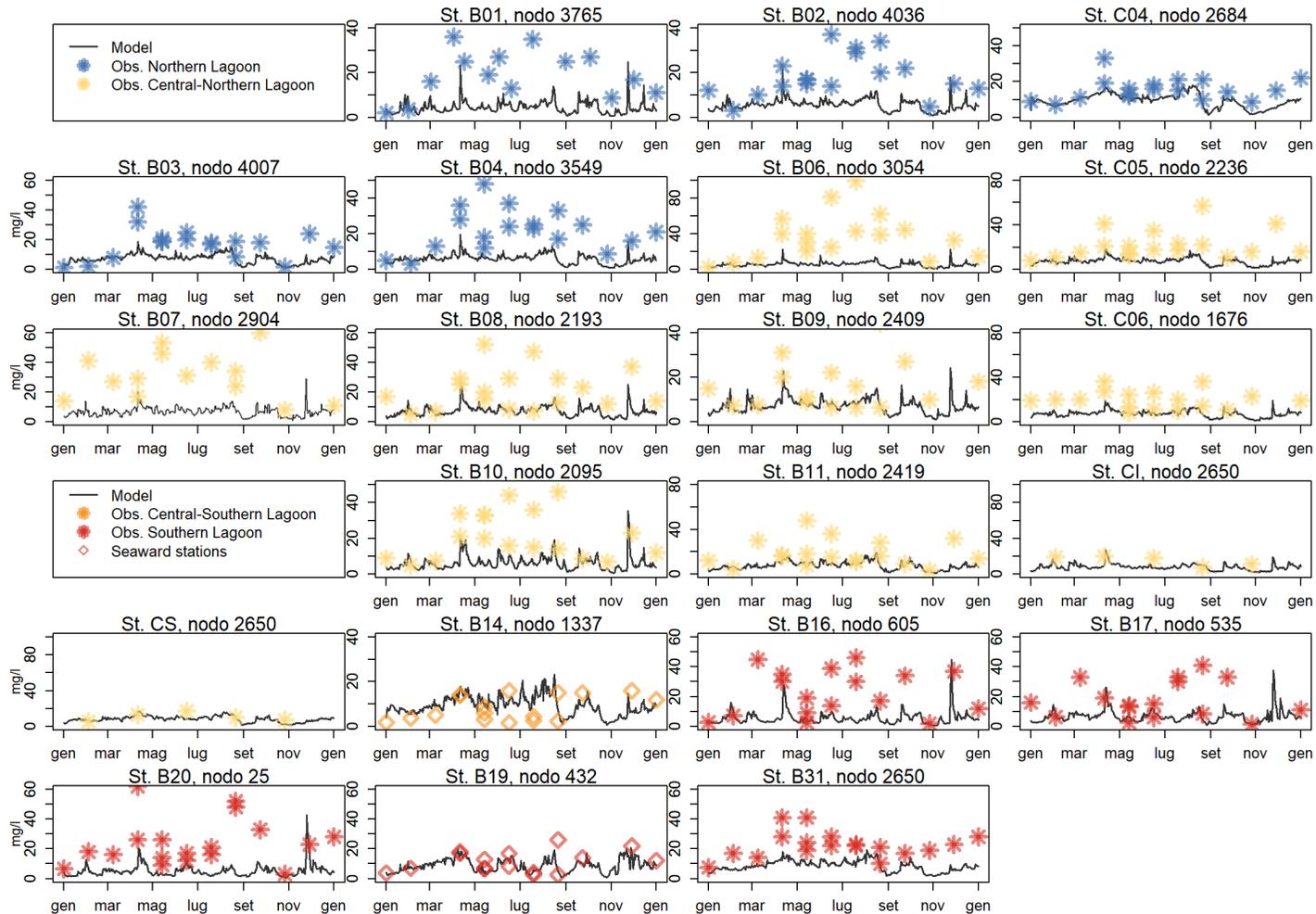


Figura 5. Confronto tra concentrazioni di solidi in sospensione nelle acque (SPM, mg/l) simulate dal modello integrato (linea) e misurate sperimentalmente (asterischi) per il 2005 (MAV-CVN, 2005). Le stazioni con prefisso “B” indicano i bassifondi, le stazioni con prefisso “C” indicano i canali. Il colore degli asterischi indica la zona della laguna: nord (blu), centro-nord (giallo), centro-sud (arancio), sud (rosso). I dati riportati come rombi indicano la vicinanza delle stazioni di campionamento alle bocche di porto (St. B14 e B19).

### 3.2 Confronto con i dati di mercurio totale (HgT) nelle acque

Analizzando la distribuzione delle concentrazioni di HgT nelle acque (Figura 6), si osserva che i valori più frequenti sono quelli tra 0 e 20 ng/l, sia per i dati che per le simulazioni. Nei dati vi è una maggiore frequenza di valori tra 10-60 ng/l rispetto al modello, tuttavia nel valutare i dati di Hg vanno tenute in considerazione le difficoltà tecniche incontrate in molti casi nelle misurazioni delle concentrazioni nano- o picomolari presenti nelle acque, che possono risultare in errori sperimentali piuttosto grandi rispetto al dato stesso (Lamborg et al., 2012; Soccio et al., 2018). Per esempio, le concentrazioni di HgT misurate per le stazioni ai boundaries marini nel 2005 (M01, M02) (MAV-CVN, 2005) hanno un valore medio di circa 40 ng/l (range 0.3 – 160 ng/l), molto più alto del valore riportato da Bloom et al., (2002) per le acque dell'inflow adriatico ( $2.2 \pm 0.4$  ng/l) o dei valori misurati nel Mar Adriatico in prossimità della laguna ( $\sim 1.3$  ng/l) (Kotnik et al., 2015). In base a queste considerazioni, nell'implementazione del modello la concentrazione di Hg ai boundaries marini è stata fissata a 1.5 ng/l.

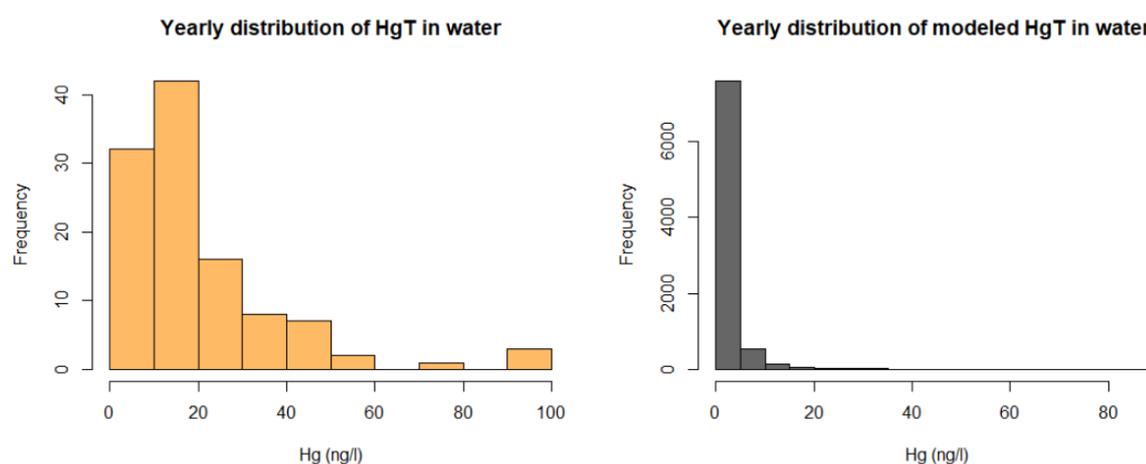


Figura 6. Distribuzione delle concentrazioni osservate e simulate di HgT nelle acque. L'asse x indica le concentrazioni divise in intervalli da 10 ng/l, l'asse y indica il numero di volte che un intervallo di concentrazione è presente nel set di dati analizzati.

I dati di concentrazione di HgT misurate nelle acque della laguna non mostrano un andamento annuale ben definito; alcune stazioni tendono ad esibire dei picchi nei mesi di febbraio, giugno e agosto che non sono riprodotti dal modello (Figura 7) perché non ci sono eventi di risospensione associati a quel periodo (vedi sezione 3.1) o perché il picco di Hg non è associato ad un picco di SPM (vedi sezione 3) ma potrebbe essere dovuto ad altri fattori, come variazioni significative dei carichi di Hg o forti evento di rilascio dal sedimento dovuto all'instaurarsi di condizioni anossiche al fondo, con conseguente dissoluzione degli ossidi di ferro e manganese a cui sono associate le specie del mercurio (Emili et al., 2014). Si rileva anche che le concentrazioni misurate nel 2005 risultano essere mediamente più elevate rispetto a quelle degli anni precedenti e successivi campionati durante lo stesso progetto (Figura 1), sebbene non siano chiari i motivi di tale differenza.

## Total Hg in Water

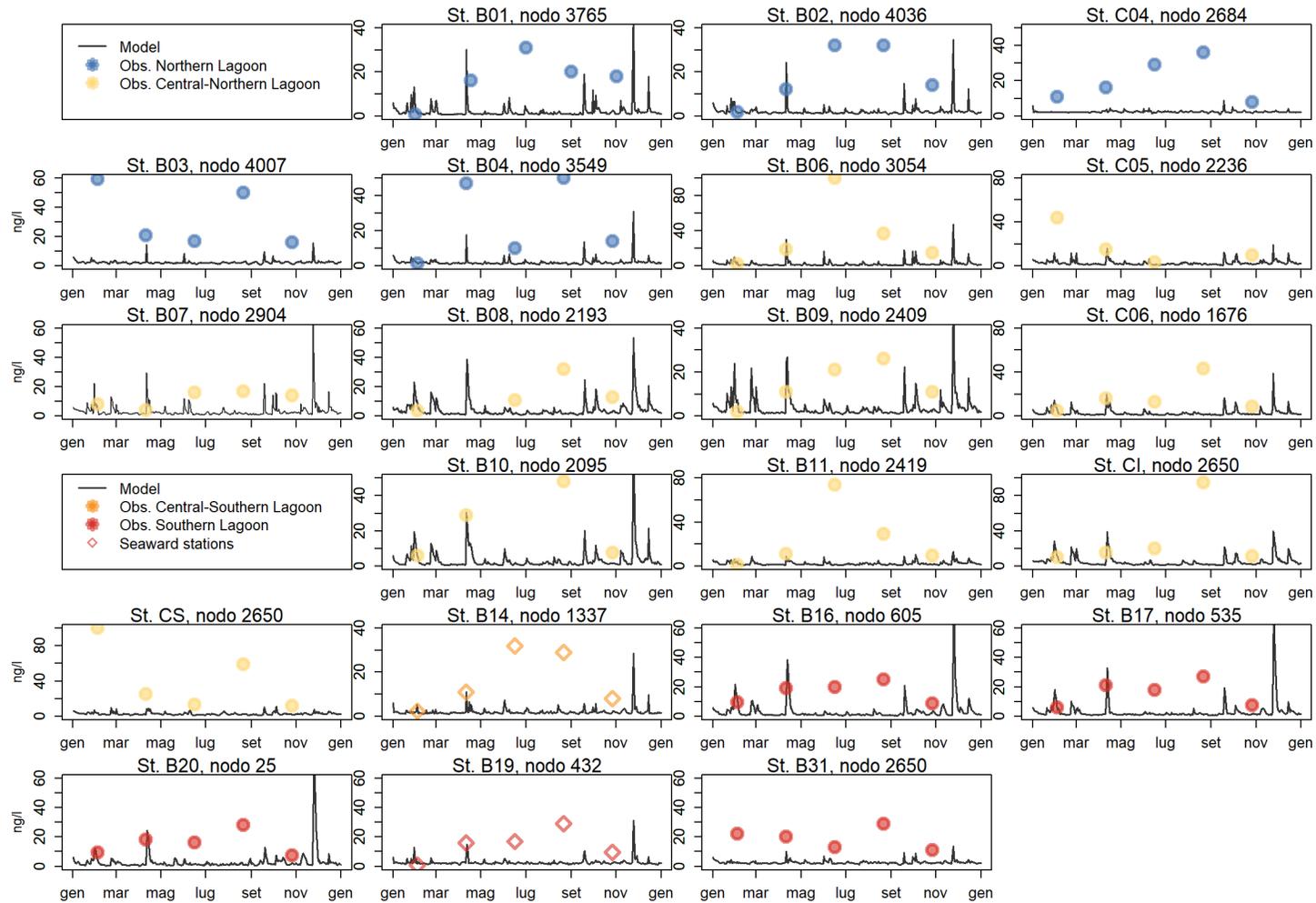


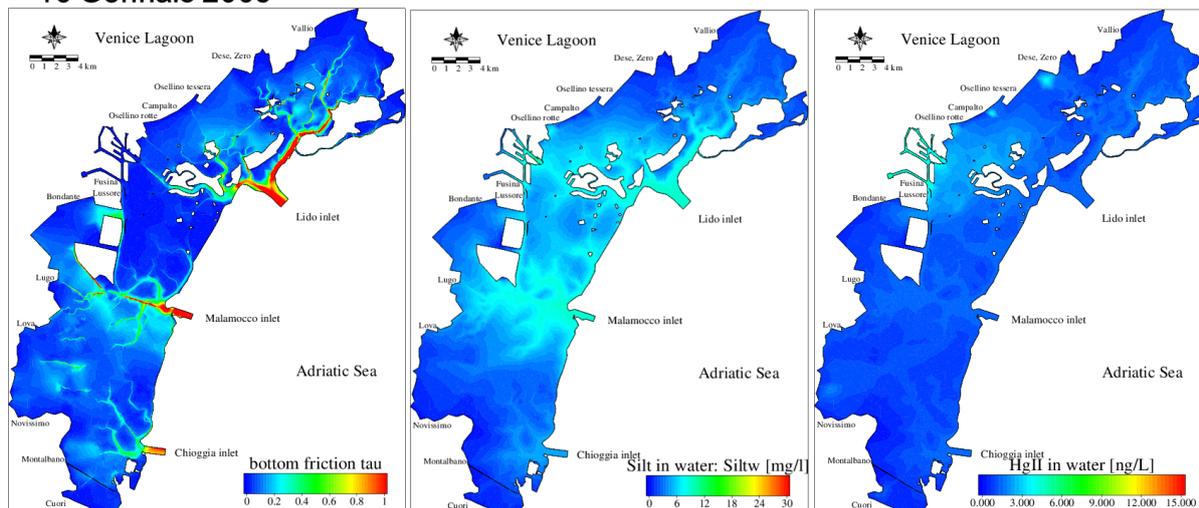
Figura 7. Confronto tra concentrazioni di mercurio totale (HgT) nelle acque simulate dal modello integrato (linea) e misurate sperimentalmente (asterischi) (MAV-CVN, 2005) per il 2005. Le stazioni con prefisso “B” indicano i bassifondi, le stazioni con prefisso “C” indicano i canali. Il colore degli asterischi indica la zona della laguna: nord (blu), centro-nord (giallo), centro-sud (arancio), sud (rosso). I dati riportati come rombi indicano la vicinanza delle stazioni di campionamento alle bocche di porto (St. B14 e B19).

### 3.3 Evoluzione spazio-temporale delle dinamiche del Hg nelle acque

In Figura 8 e Figura 9 viene mostrata la distribuzione spaziale del silt e del HgII nelle acque simulata dal modello in relazione allo sforzo di taglio al fondo che induce la risospensione dei sedimenti.

In Figura 8 sono illustrate le dinamiche in due giornate con bassa risospensione (16 gennaio 2005 e 24 agosto 2005). Il 16 gennaio si verifica risospensione solo alle bocche di porto, dove le concentrazioni di silt aumentano a circa 10 mg/l.

16 Gennaio 2005



24 Agosto 2005

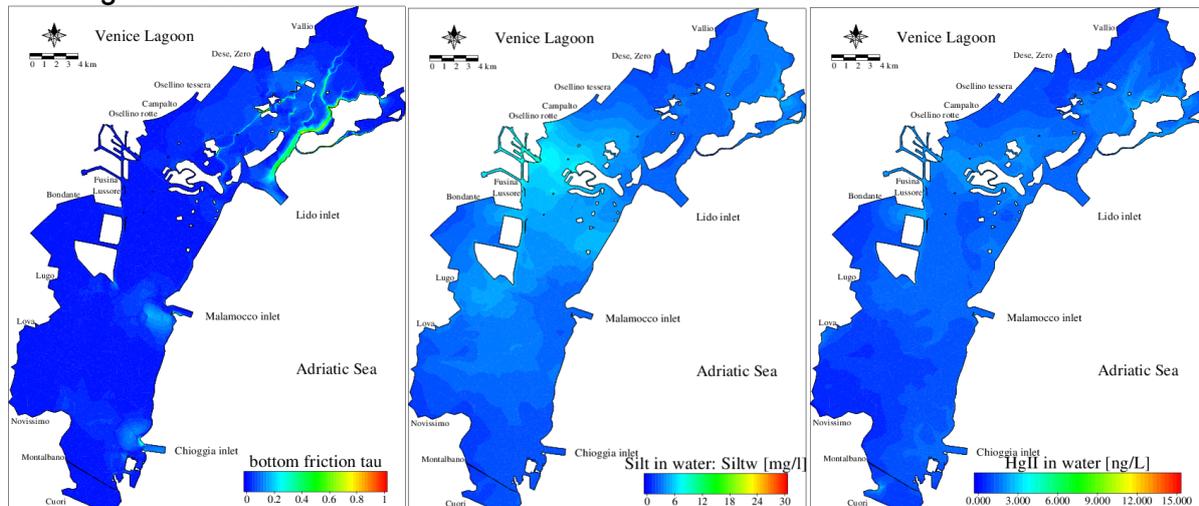


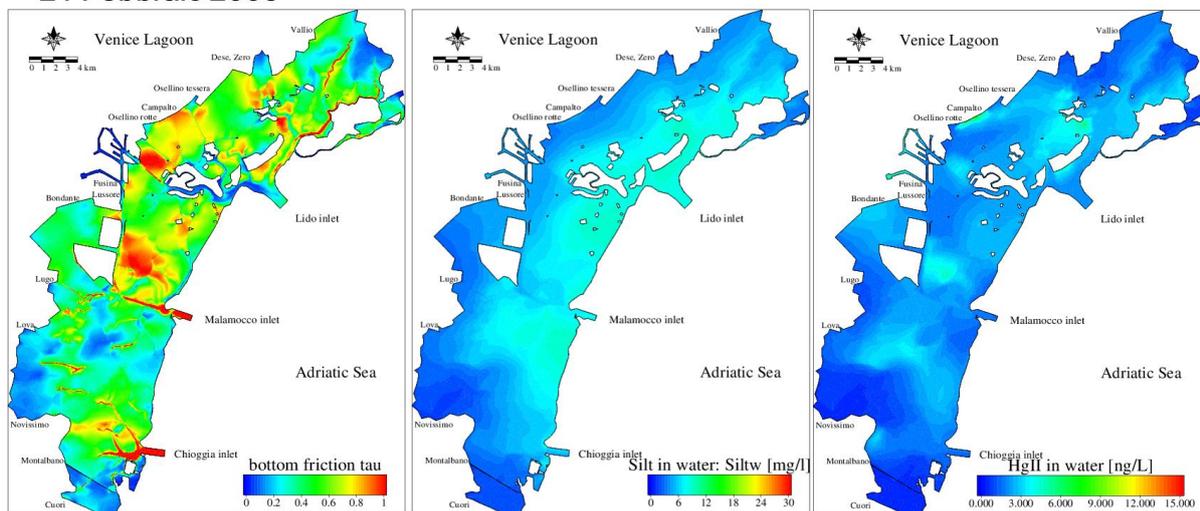
Figura 8. Distribuzione spaziale simulata nella laguna di Venezia per il 3 gennaio 2005 (pannelli superiori) e il 24 agosto 2005 (pannelli inferiori) per le seguenti variabili: sforzo di taglio al fondo (pannelli di sinistra, "bottom friction tau", in Pa), concentrazioni di silt in sospensione nelle acque (pannelli centrali, "silt in water", in mg/l), concentrazioni di Hg nelle acque (pannelli di destra, "HgII in water", in ng/l).

In Figura 9 sono mostrati i risultati giornalieri del modello in due giornate con maggiore idrodinamismo e risospensione dei sedimenti diffusa in varie aree della laguna (21 e 22 febbraio 2005). Coerentemente con quanto atteso, si osserva come le concentrazioni di silt e mercurio nelle acque tendano ad essere più elevate rispetto a quelle mostrate in Figura 8.

Si osserva che per il 21 febbraio le concentrazioni nelle acque sono inferiori rispetto al 22 febbraio, sebbene la mappa dello sforzo di taglio al fondo (TAU) riporti valori più elevati per il 21 febbraio.

Questo apparente “disaccoppiamento” probabilmente è dovuto al fatto che la dinamica di TAU è molto più veloce rispetto alla variazione delle concentrazioni, ma nelle mappe viene stampato solo il valore giornaliero corrispondente alle ore 12:00 e pertanto non rileviamo l’eventuale ritardo nella risposta indotto nella variazione delle concentrazioni. In Figura 10 è mostrato l’andamento di TAU in alcuni nodi del modello per 4 giorni consecutivi, con i valori riportati ogni 30 minuti, da cui si evince che un valore istantaneo non è necessariamente rappresentativo delle dinamiche in atto.

21 Febbraio 2005



22 Febbraio 2005

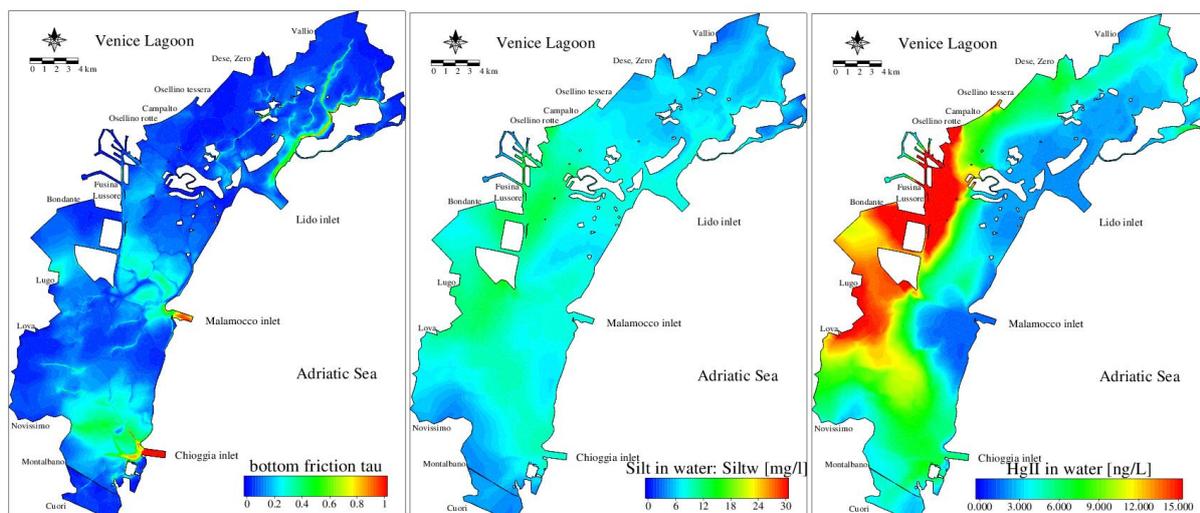


Figura 9. Distribuzione spaziale simulata nella laguna di Venezia per il 21 febbraio 2005 (pannelli superiori) e il 7 ottobre 2005 (pannelli inferiori) per le seguenti variabili: sforzo di taglio al fondo (pannelli di sinistra, “bottom friction tau”, in Pa), concentrazioni di silt in sospensione nelle acque (pannelli centrali, “silt in water”, in mg/l), concentrazioni di Hg nelle acque (pannelli di destra, “HgII in water”, in ng/l).

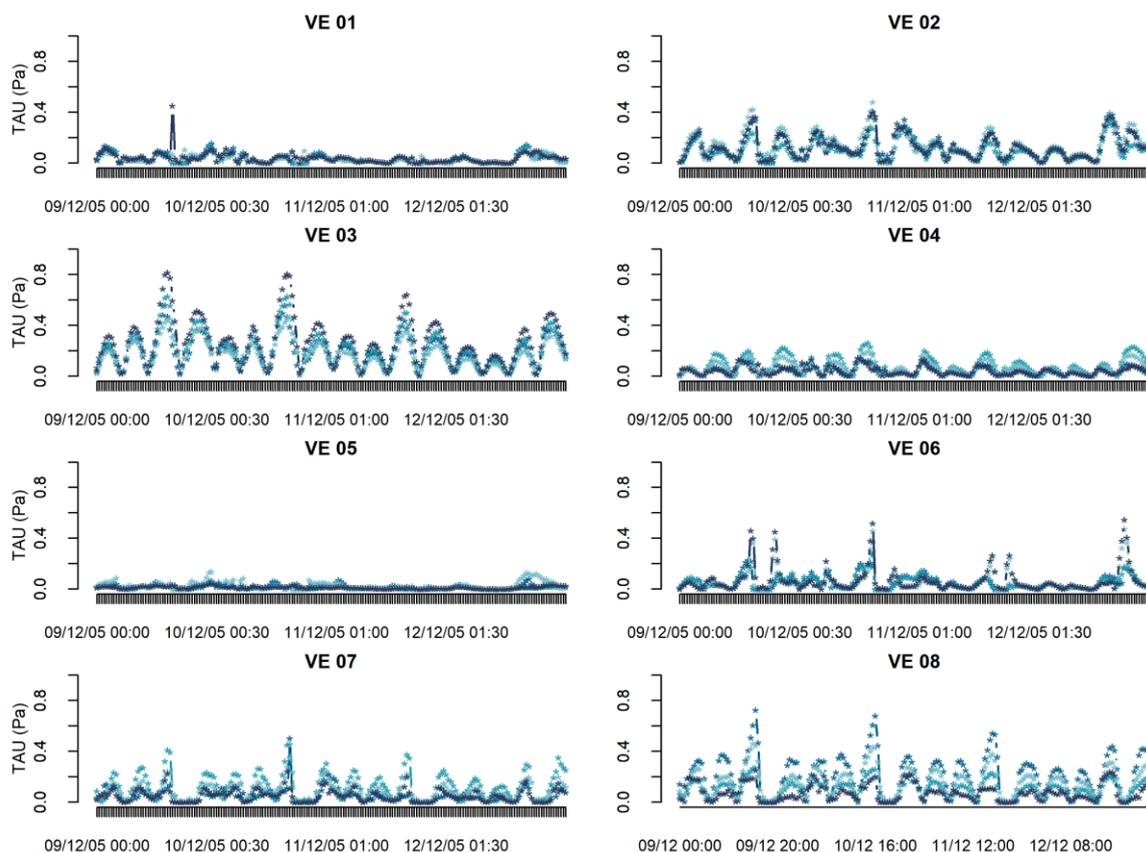
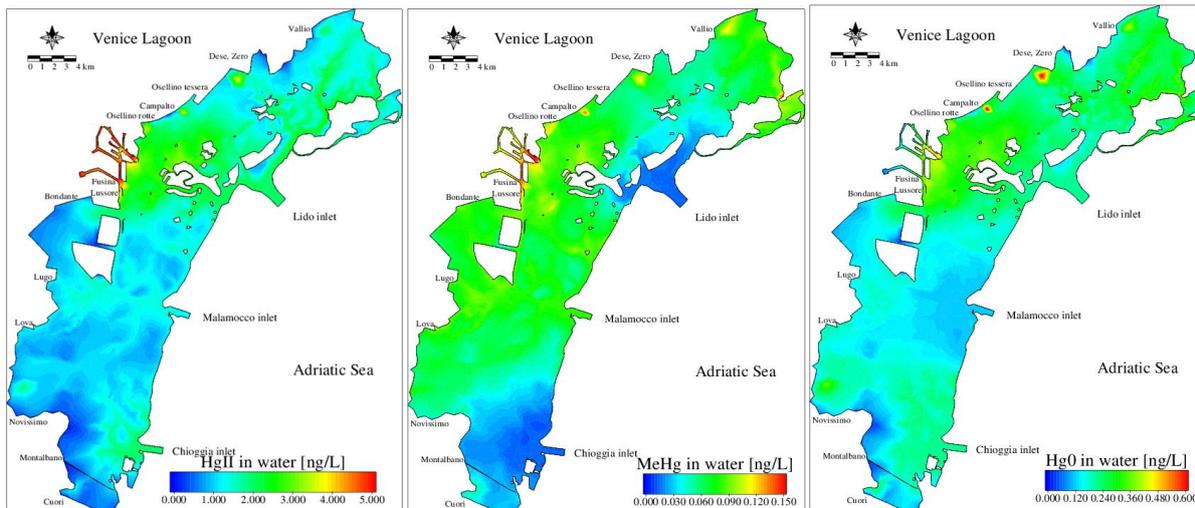


Figura 10. Andamento dello sforzo di taglio al fondo (TAU) in alcuni nodi del modello per 4 giorni consecutivi (9-12 dicembre 2005), con i valori riportati ogni 30 minuti.

Nelle Figure 11 e 12 è illustrata la speciazione del mercurio nelle acque per le stesse giornate analizzate nelle Figure 8 e 9. Durante le giornate con bassa risospensione (Figura 11) si osserva un relativo disaccoppiamento tra la distribuzione spaziale del mercurio inorganico divalente ( $Hg^{II}$ ) e quelle del metilmercurio (MeHg), e del mercurio inorganico elementare ( $Hg^0$ ), dovuta ai diversi processi di trasformazione che le caratterizzano. La distribuzione spaziale del metilmercurio (MeHg) è infatti maggiormente influenzata da dinamiche biologiche, parametrizzate in funzione della temperatura, mentre quella del mercurio inorganico elementare ( $Hg^0$ ) è più influenzata dalle trasformazioni fotochimiche e dal processo di volatilizzazione. Nel mese di gennaio è visibile l'effetto dei carichi fluviali, che invece è trascurabile in agosto per via delle portate minori. Quando la risospensione guida un aumento delle concentrazioni nelle acque (Figura 12) le specie del mercurio tendono ad essere distribuite in maniera più simile tra loro, perché l'input dal sedimento diventa preponderante rispetto agli altri processi.

16 Gennaio 2005



24 Agosto 2005

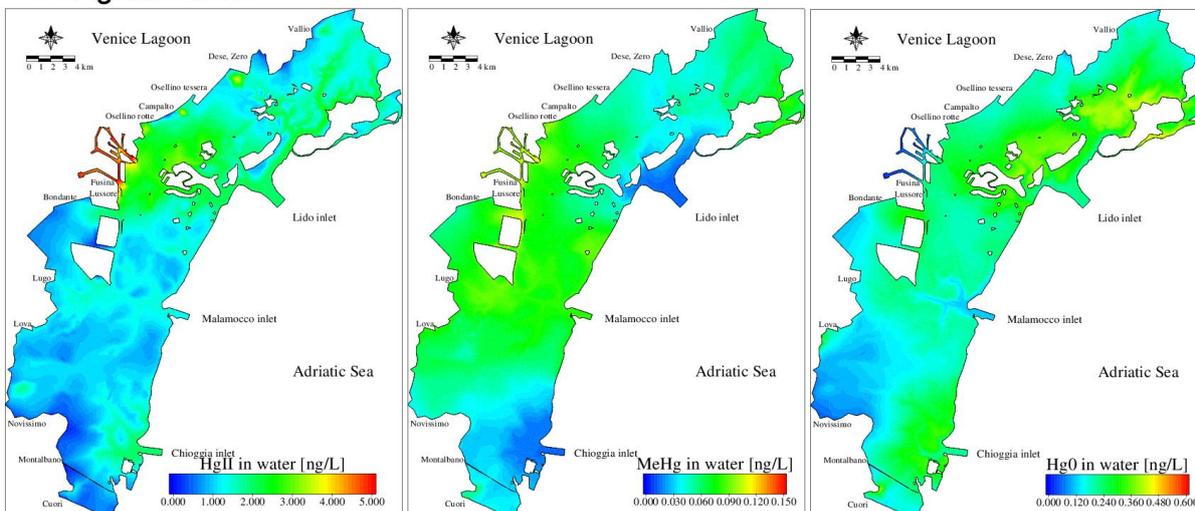
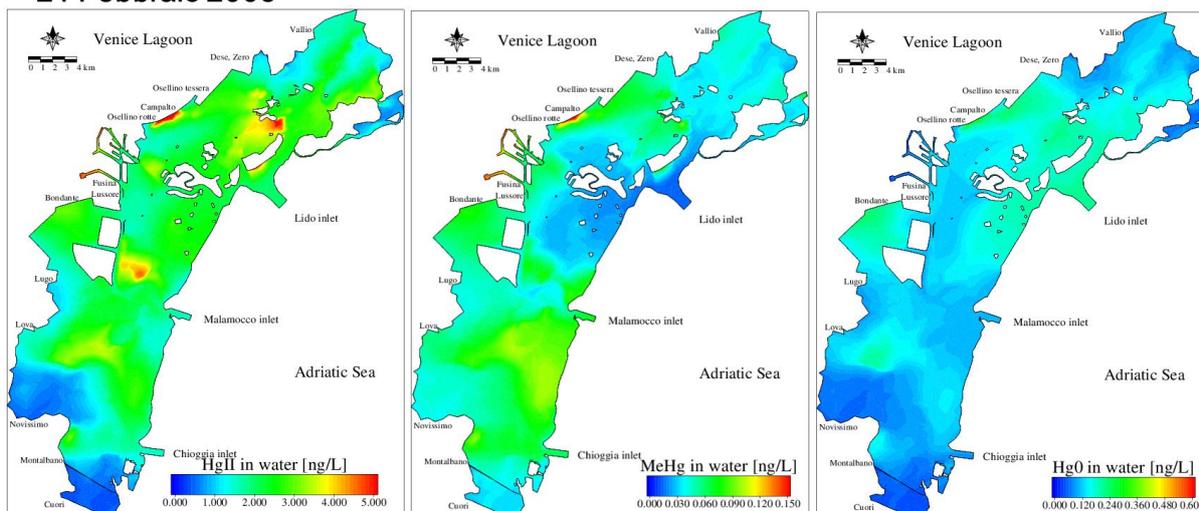


Figura 11. Distribuzione spaziale simulata nella laguna di Venezia per il 16 gennaio 2005 (pannelli superiori) e il 24 agosto 2005 (pannelli inferiori) per le seguenti variabili di stato: mercurio inorganico divalente (HgII), metilmercurio (MeHg), mercurio inorganico elementare (Hg0).

21 Febbraio 2005



22 Febbraio 2005

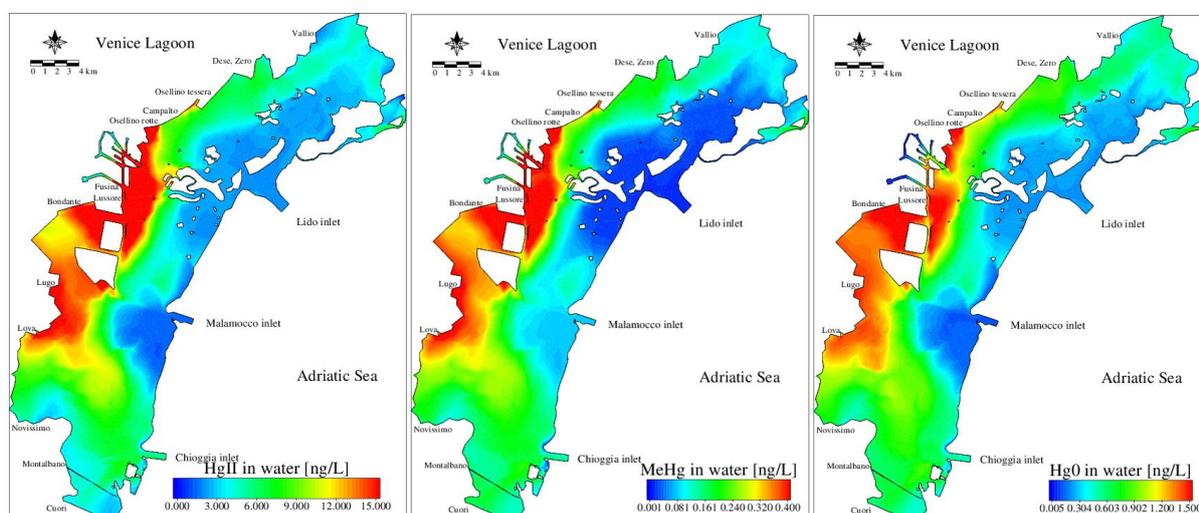


Figura 12. Distribuzione spaziale simulata nella laguna di Venezia per il 21 febbraio 2005 (pannelli superiori) e il 7 ottobre 2005 (pannelli inferiori) per le seguenti variabili di stato: mercurio inorganico divalente (HgII), metilmercurio (MeHg), mercurio inorganico elementare (Hg0). Notare che i pannelli superiori hanno una scala diversa da quelli inferiori.

## Bibliografia

- Avnimelech, Y., Ritvo, G., Meijer, L.E., Kochba, M., 2001. Water content, organic carbon and dry bulk density in flooded sediments. *Aquac. Eng.* 25, 25–33. [https://doi.org/10.1016/S0144-8609\(01\)00068-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8609(01)00068-1)
- 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>
- Borges, A., Vanderborght, J.-P., Schiettecatte, L.-S., Gazeau, F., Ferrón-Smith, S., Delille, B., Frankignoulle, M., 2004. Variability of gas transfer velocity of CO<sub>2</sub> in a macrotidal estuary (The Scheldt). *Estuaries* 27, 593–603. <https://doi.org/10.1007/BF02907647>
- Emili, a, Carrasco, L., Acquavita, a, Covelli, S., 2014. 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. Int.* 21, 4124–33. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2225-5>
- 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* 10, 90–100. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.90>
- 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).
- Rosati, G., Canu, D., 2017. Modellistica del mercurio in ambiente lagunare. SOLVe Sistema Osservativo della Laguna di Venezia. Progetto Bandiera Ritmare. Deliverable SPX\_LIY\_WP2.4\_UO-OGS2\_D2.
- Rosati, G., Solidoro, C., Canu, D., 2020. Mercury dynamics in a changing coastal area over industrial and postindustrial phases: Lessons from the Venice Lagoon. *Sci. Total Environ.* 743, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140586>
- 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.
- Stokes, G.G., Larmor, J., 1850. On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums. *Math. Phys. Pap.* 3, 1880–1905. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511702266.002>
- Umgiesser, G., Melaku Canu, D., Solidoro, C., Ambrose, R., 2003. A finite element ecological model: a first application to the Venice Lagoon. *Environ. Model. Softw.* 18, 131–145. [https://doi.org/10.1016/S1364-8152\(02\)00056-7](https://doi.org/10.1016/S1364-8152(02)00056-7)