



Venezia2021

Linea 2.2

Inquinanti prioritari e rilascio di sostanze pericolose dal sedimento

Responsabile di Linea

Donata Canu (OGS)

Daniele Cassin, Janusz Dominik, Andrea Garcia-Bravo, Celia Laurent, Jean-Luc Loizeau, Giorgia Manfè, Ginevra Rosati, Roberto Zonta

*Il riunione plenaria
Venezia, 2-3 aprile 2019*



Obiettivi

Studio delle dinamiche del Hg nel sedimento e nelle acque interstiziali della laguna di Venezia

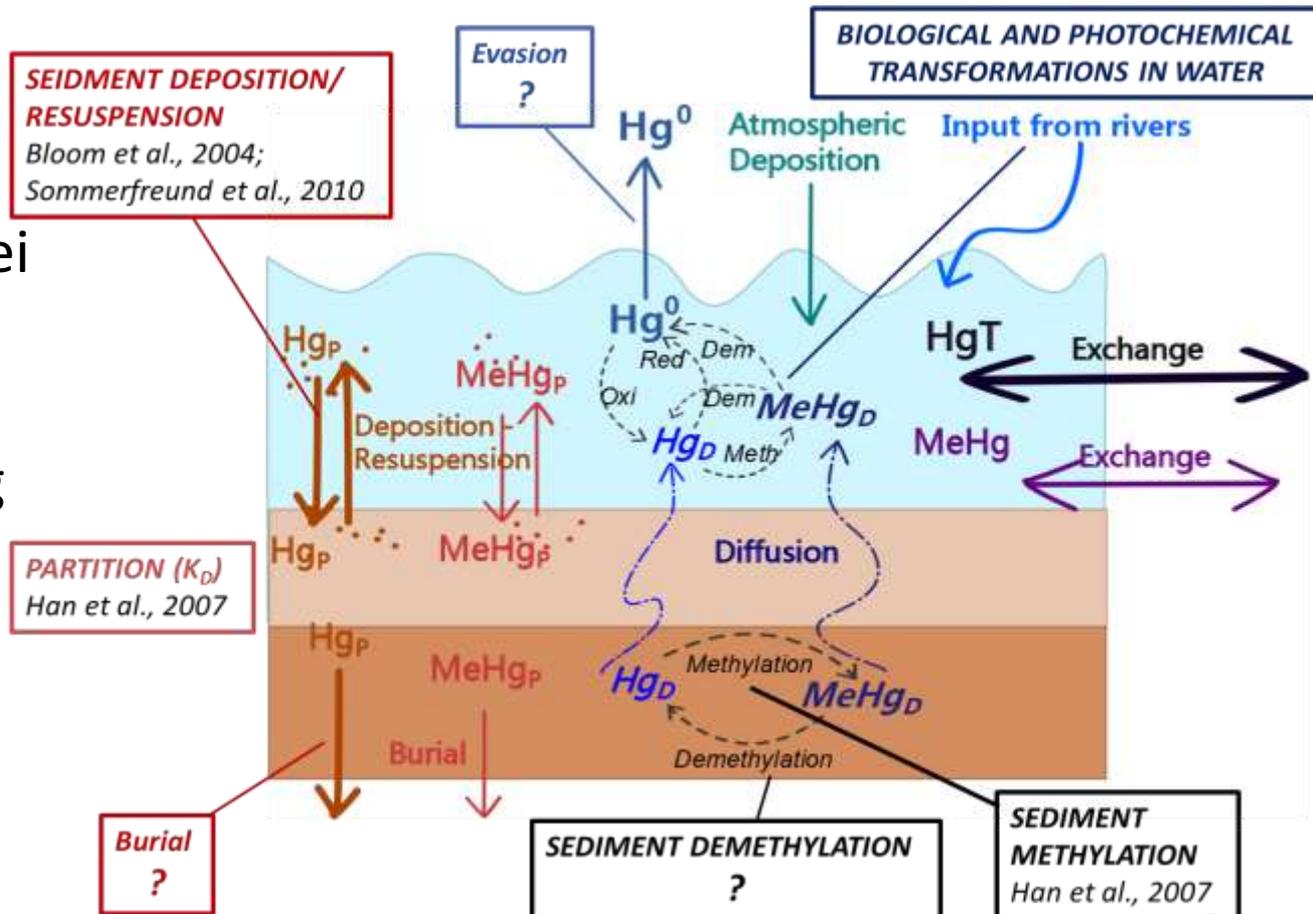
Approccio integrato:

- indagini di campo (carotaggi, camere bentiche)
- laboratorio (analisi chimiche, studi di microcosmo)
- modellistica numerica (modelli biogeochimici per nutrienti e mercurio)

Dinamiche e processi studiati

Influenza dei fattori idrodinamici e biogeochimici su:

- Produzione di MMHg (mono-metilmercurio) nei sedimenti
- Export del MMHg dai sedimenti

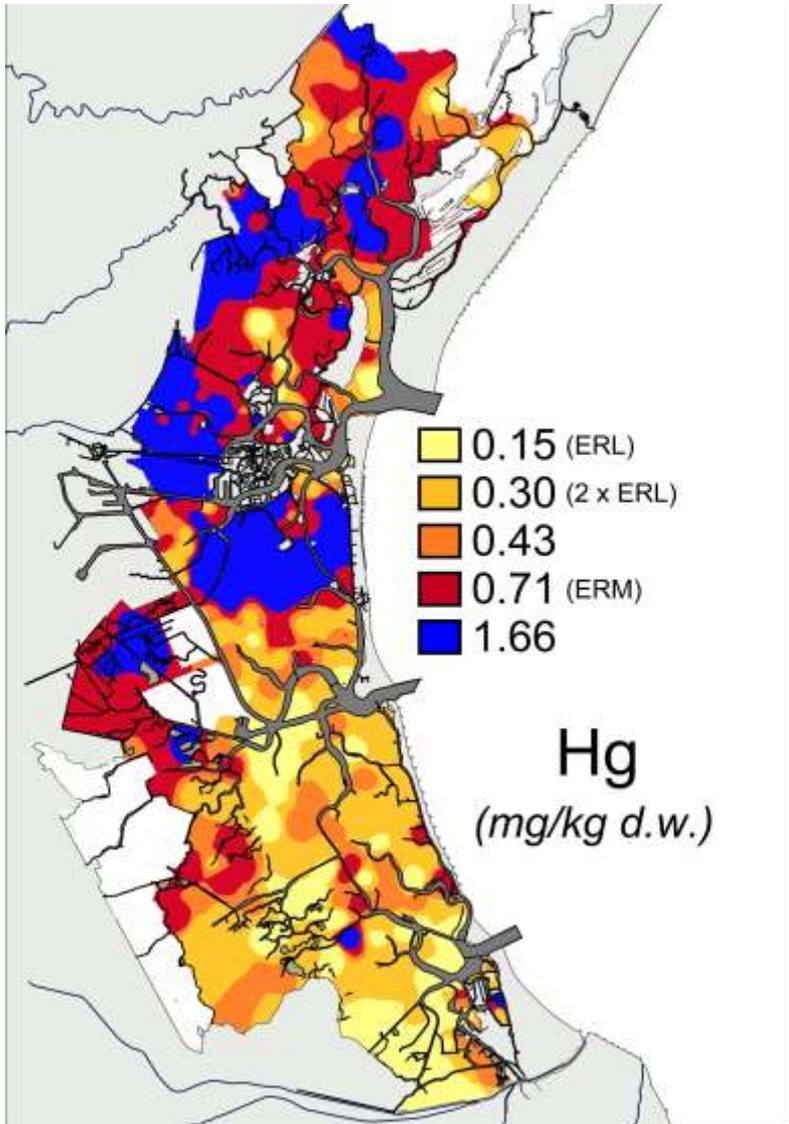


Motivazione

MMHg : specie tossica e bioaccumulabile del Hg, biomagnificato nella catena trofica.

- Che impatto può avere la messa in funzione del sistema MOSE –alterazione del regime idrodinamico- sulla disponibilità del MMHg?
- L'aumento dei tempi di residenza e di ricambio delle acque nei bassi fondali lagunari, può indurre un aumento della metilazione del mercurio e delle concentrazioni di MMHg nei sedimenti e nell'acqua?
- Quale potrà essere il contributo sinergico dell'aumento della temperatura e degli eventi ad essa collegati (di ipossia/anossia delle acque, che si ripercuoteranno sullo stato dei sedimenti superficiali)?

Motivazione



Effect Range-Low (ERL) and Effect Range-Median (ERM) (Long et al., 1995)

Legenda: limite superiore di ogni classe di concentrazione.

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. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 205, 131-151.

WP 2.2.1 Attività di campo e misure chimico-fisiche nei microcosmi ISMAR CNR

WP 2.2.2 Caratterizzazione del sedimento e analisi del Hg nelle acque e nel sedimento ISMAR CNR, Uni Geneve

WP 2.2.3 Analisi microbiologiche e genomiche
ISMAR CNR, Uni Geneve, ISM Barcelona

WP 2.2.4 Elaborazione e interpretazione dati
ISMAR CNR, Uni Geneve, ISM Barcelona

WP 2.2.5 Modello integrato del mercurio OGS

Caratterizzazione dei sedimenti superficiali in 16 siti lagunari e misura della domanda biochimica di ossigeno del sedimento. **ISMAR CNR**



Sperimentazione sul MMHg.

ISMAR CNR, Università di Ginevra ICM Barcellona

Studio Preliminare



Sperimentazione sul MMHg.



Sperimentazione sul MMHg.

Indagini CT-scan e XRF sulla carota intera

Analisi su aliquote di sedimento raccolte lungo il profilo verticale:

Distribuzione dimensionale

Carbonio organico e inorganico, $\delta^{13}\text{C}$

Concentrazione metalli pesanti

Sperimentazione sul MMHg.

Ottobre – Novembre 2019

e

Maggio – Giugno 2020

In situ

- Prelievo campioni (microcosmi)
- Prelievo campioni d'acqua
- Camera benthica
- Idrodinamica
- Chimica-fisica
- Dati meteo-marini

Laboratorio

- Trattamento immediato dei campioni (N_2)
- Invio alle analisi



Campioni incubati

- Chimica-fisica durante l'incubazione.
- Successivo trattamento dei campioni (N_2)
- Invio alle analisi



Analisi del Hg nelle acque e nel sedimento

2.2.3.1 Analisi microbiologiche e genomiche

- Distribuzione dimensionale
- Tassi di metilazione / demetilazione nel sedimento
- Sostanza organica
- Concentrazione di THg (CVAAS), di MMHg (CVAFS dopo estrazione)
- Hg (GC-ICPMS), il MMHg (GC-ICPMS) e DOC nelle acque interstiziali
- Caratterizzazione ottica della sostanza organica disciolta (DOM)
- DNA e RNA estratti per sequenziamento.
- Quality assurance/Quality control.

WP 2.2.5 Modello integrato del mercurio **OGS**

2.2.5.1 - **Attività di scrittura del codice del mercurio in versione box-model.**

2.2.5.2 - Rappresentazione del sistema multi-box con **acquisizione di dati idrodinamici e di trasporto di sedimento.** ([Link Linea 1.3](#))

2.2.5.3 - Set-up del modello e degli scenari. **Raccolta ed elaborazione dei dati.**

2.2.5.4 - Calibrazione dei parametri del modello del mercurio.

2.2.5.5 - Simulazioni annuali e pluriannuali per scenari. ([Link con Linea 5.2](#))

PROCESSI

**SEDIMENT DEPOSITION/
RESUSPENSION**

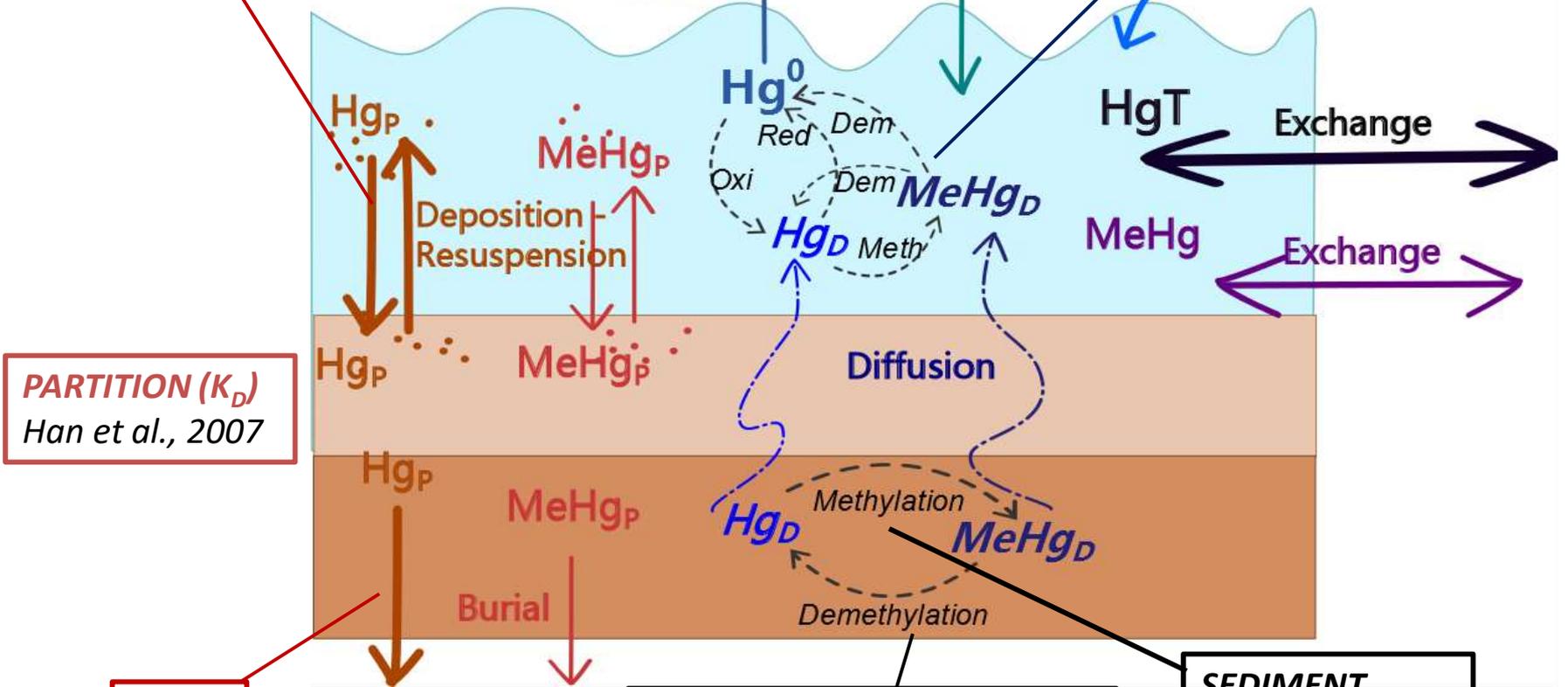
*Bloom et al., 2004;
Sommerfreund et al., 2010*

Evasion ?

**BIOLOGICAL AND PHOTOCHEMICAL
TRANSFORMATIONS IN WATER**

Atmospheric
Deposition

Input from rivers



PARTITION (K_D)

Han et al., 2007

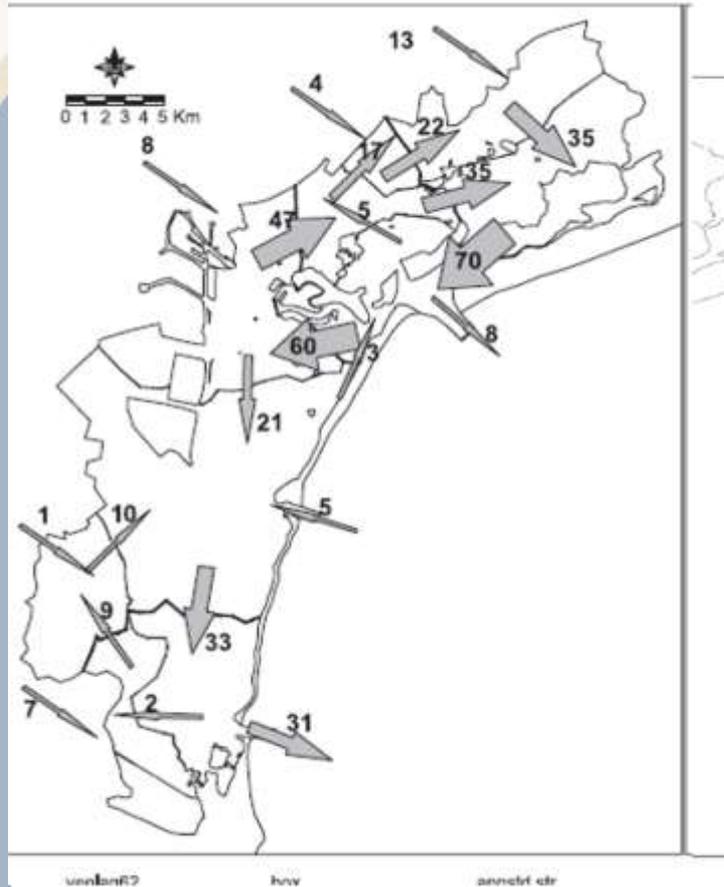
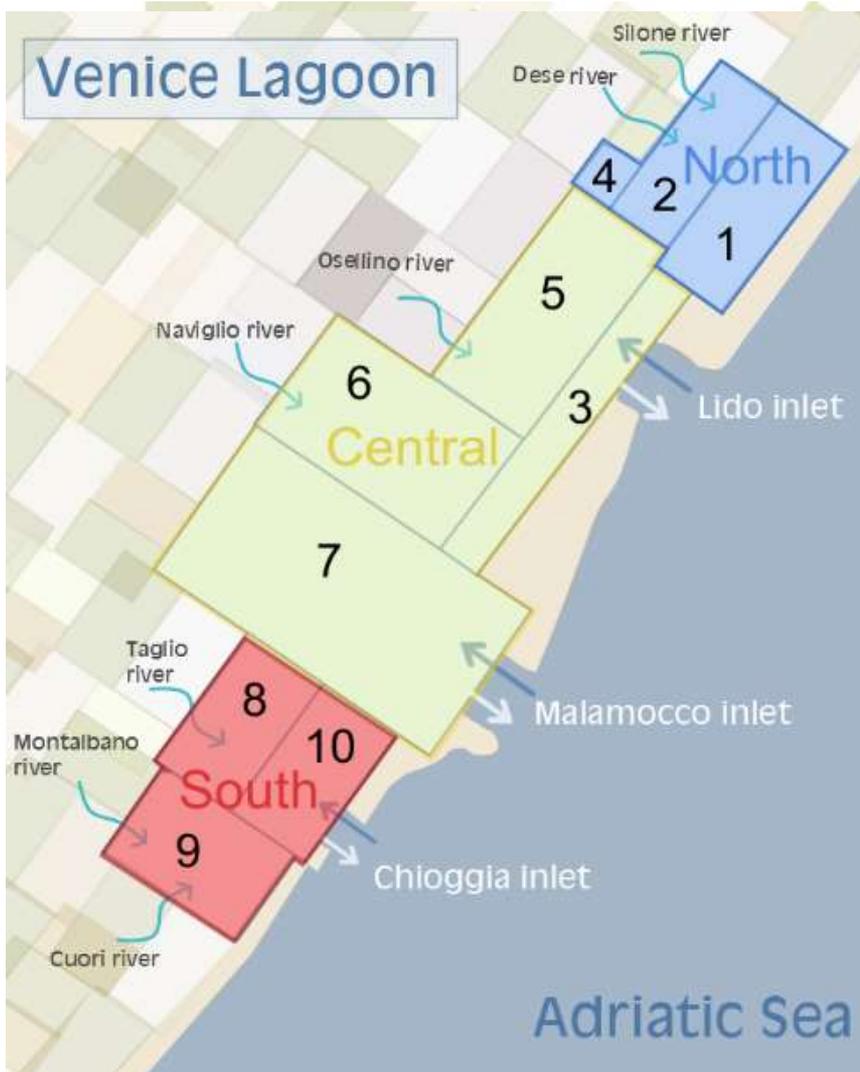
Burial ?

SEDIMENT DEMETHYLATION ?

SEDIMENT METHYLATION

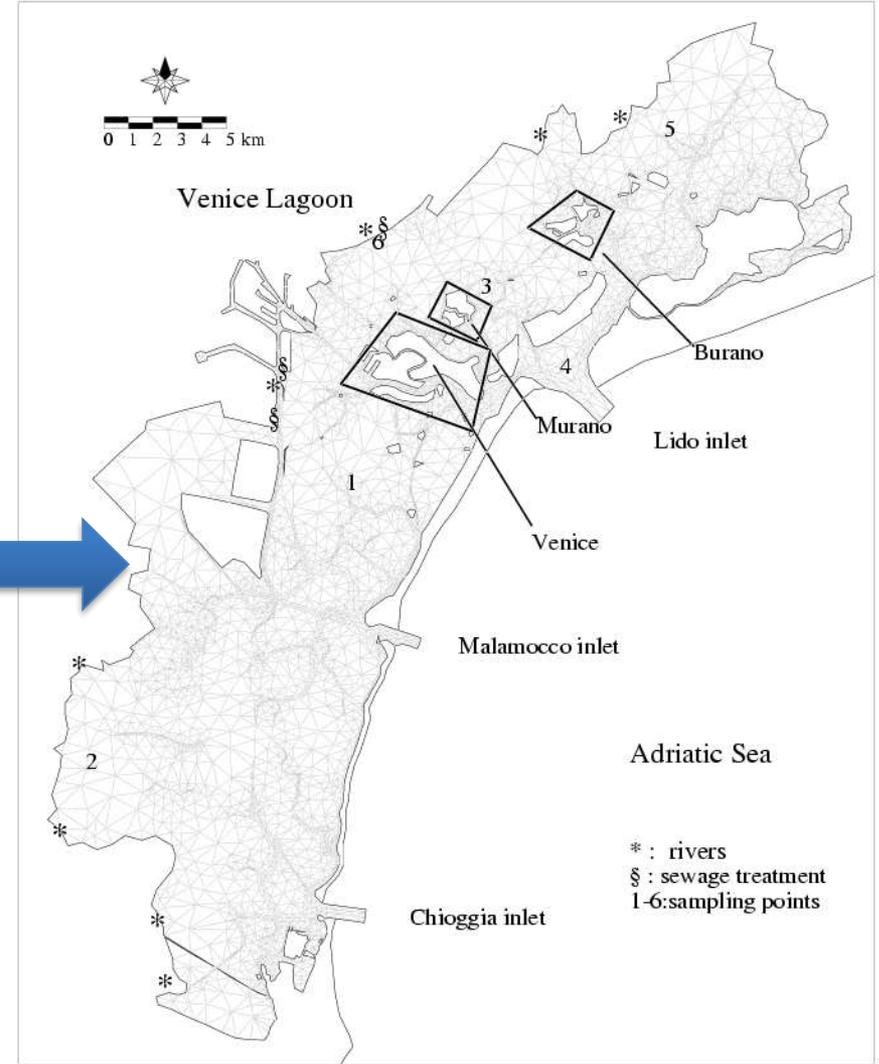
Han et al., 2007

Rappresentazione a box della Laguna



Solidoro et al., 2004

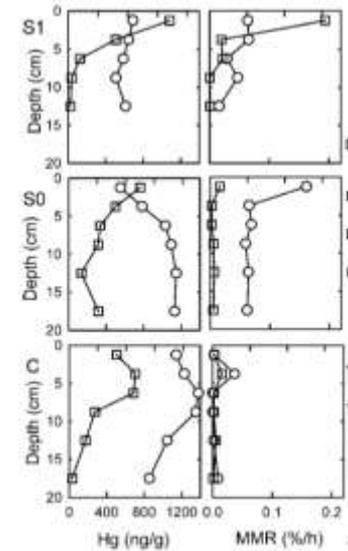
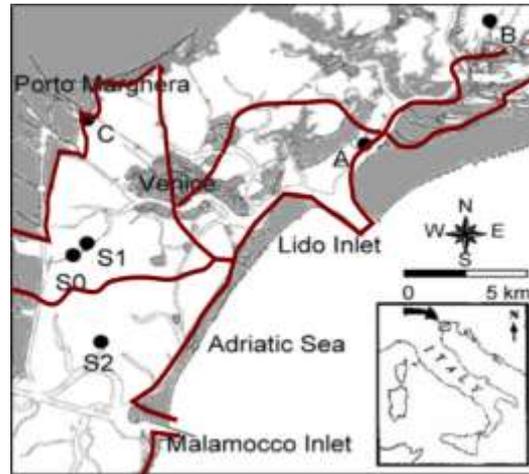
Dal box model al modello ad alta risoluzione



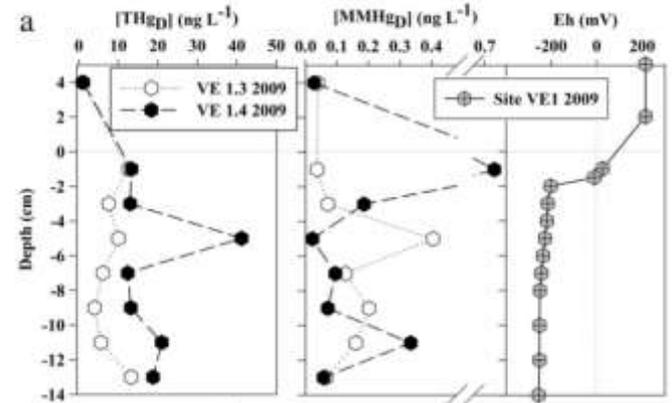
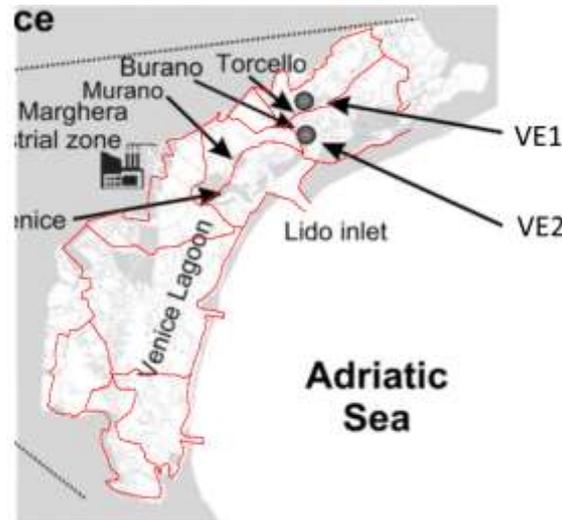
Dati pregressi

HgT, MMHg e tassi di metilazione in sedimenti e acque di poro

Han et al, 2007



Guédron et al, 2012



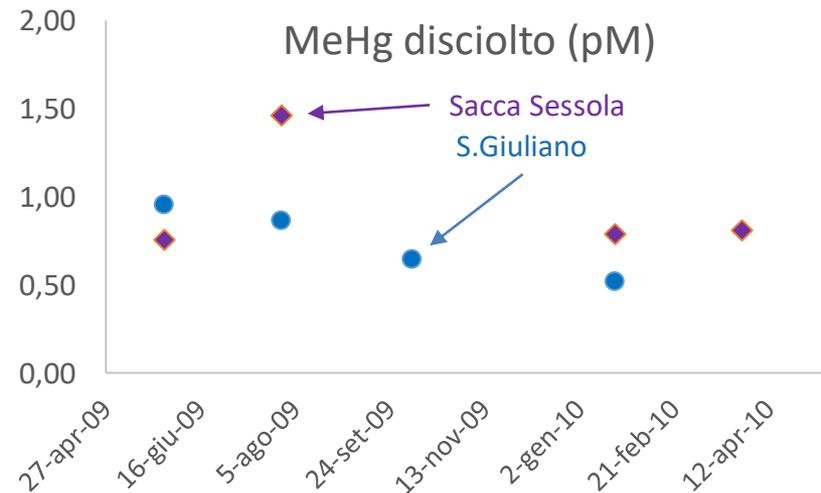
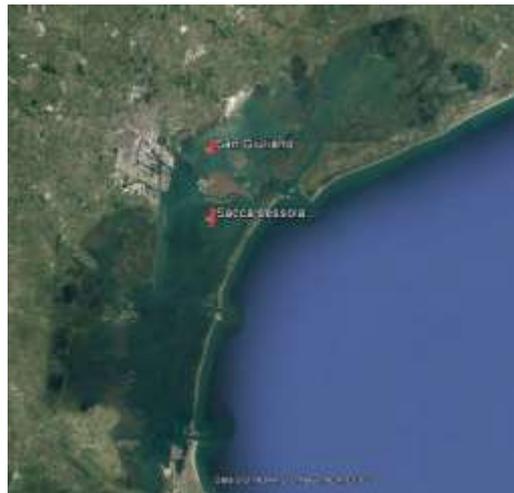
Dati pregressi

Hg disciolto in colonna d'acqua

Progetto
MeLa
2002 – 2008



Progetto
CORILA
2009 – 2010
(anche MeHg)



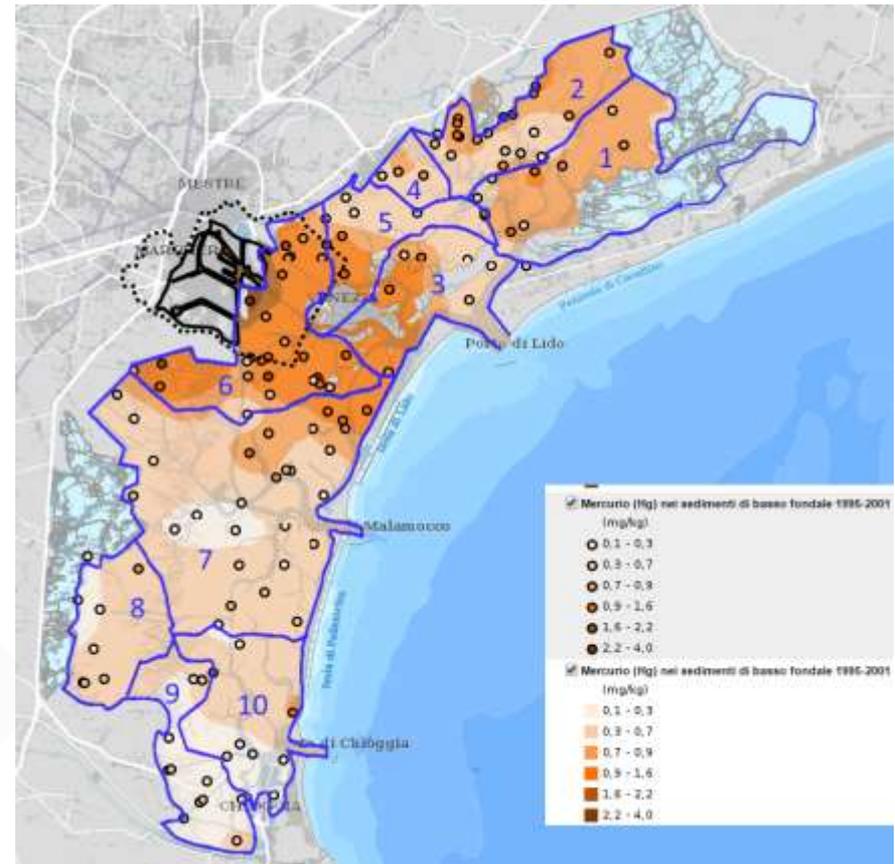
Dati pregressi HgT nei sedimenti

Donazzolo, 1987



Zonta et al., 2018

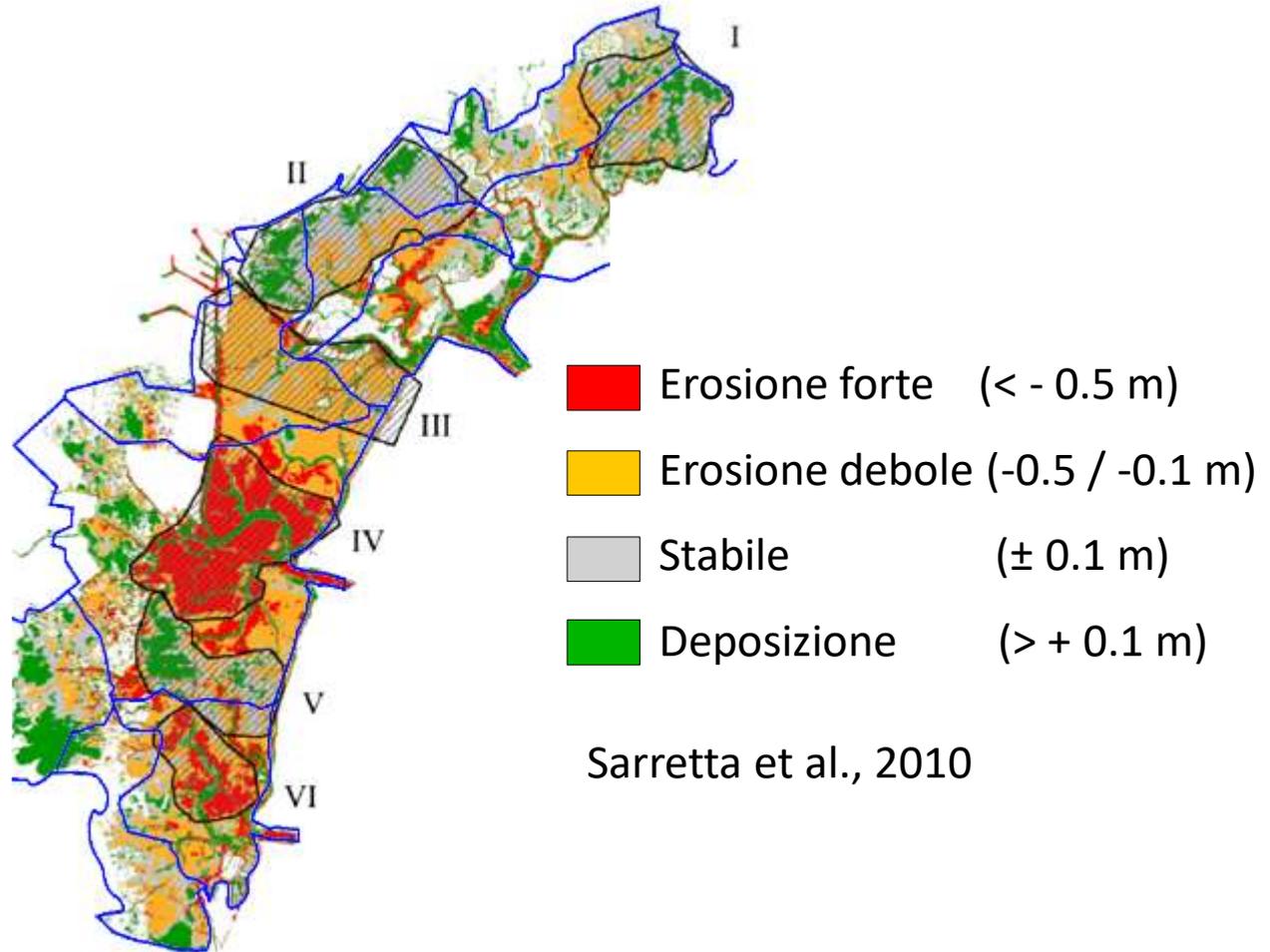
Atlante della Laguna



Dati nuova acquisizione

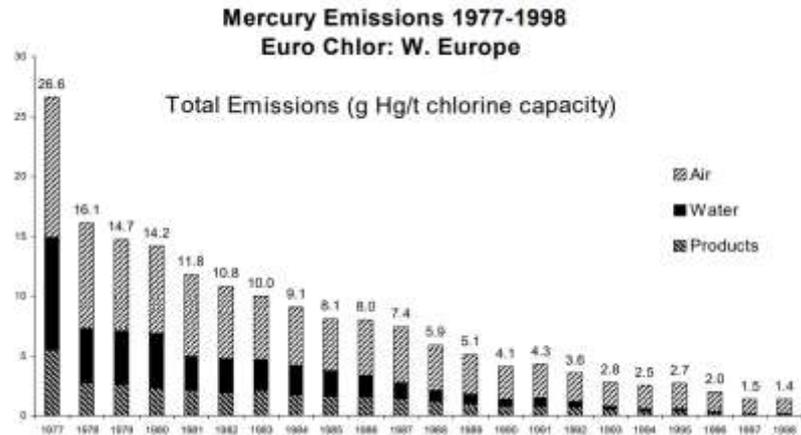
Dati pregressi

Zone erosive e deposizionali della Laguna

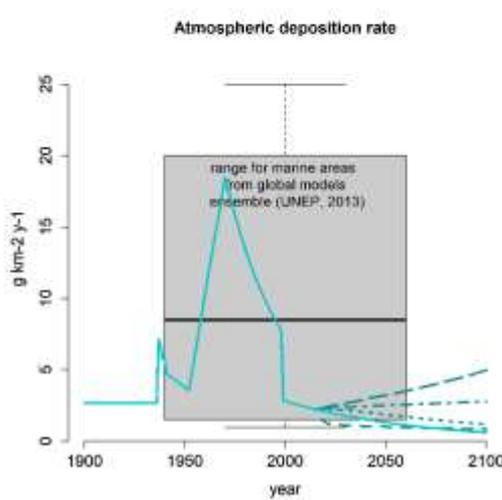
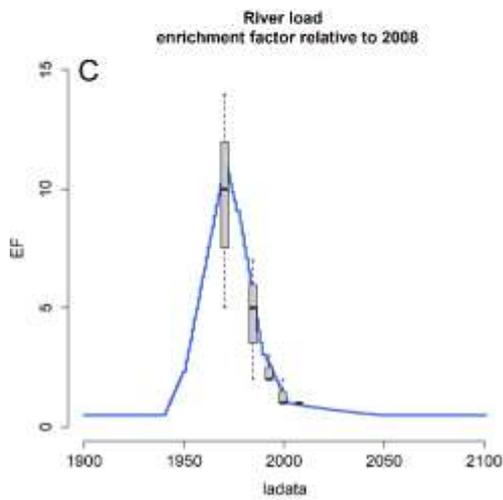
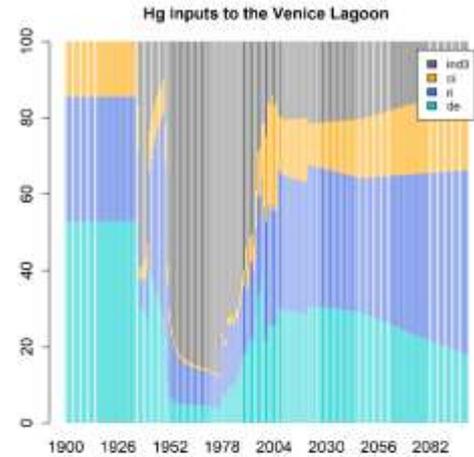
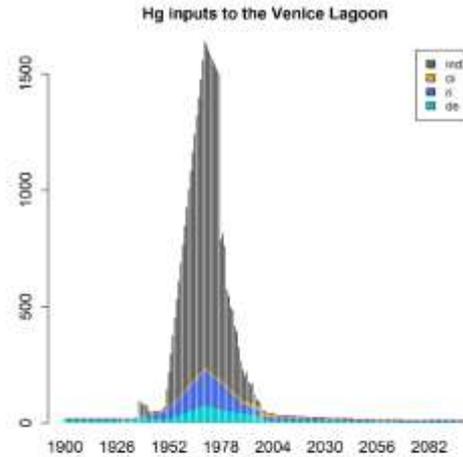


Nuova stima dei carichi di Hg alla laguna nel tempo

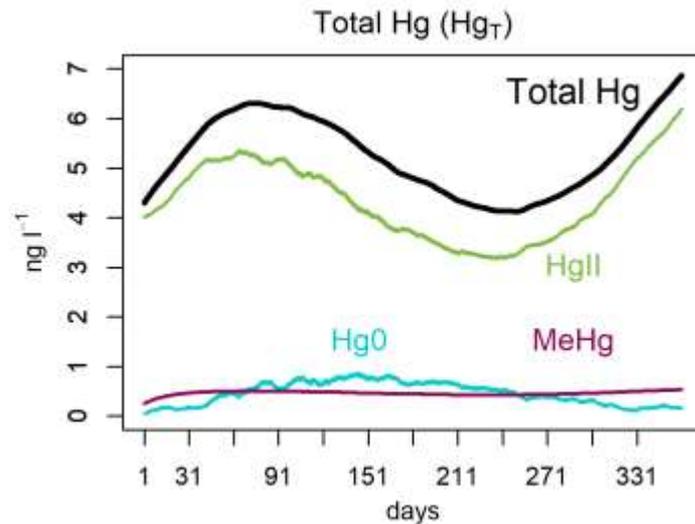
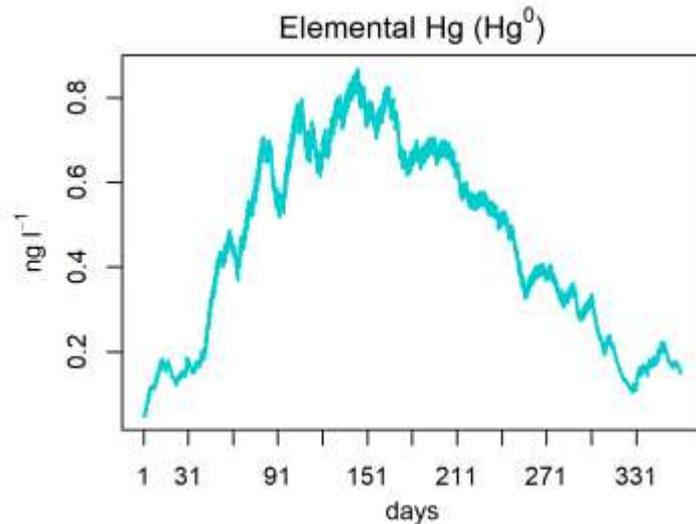
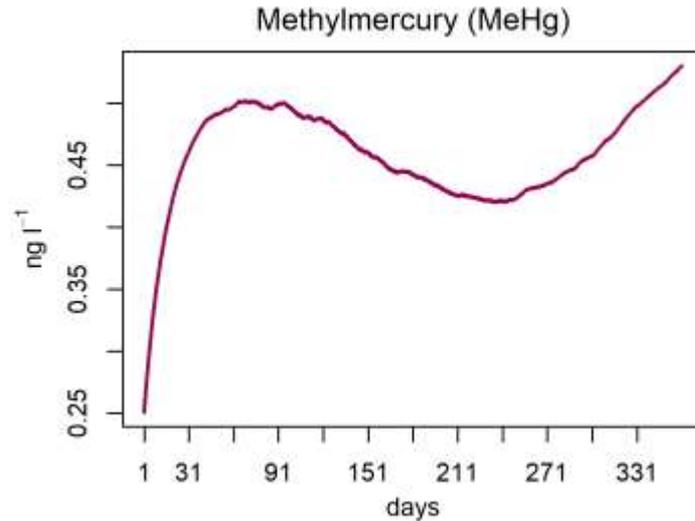
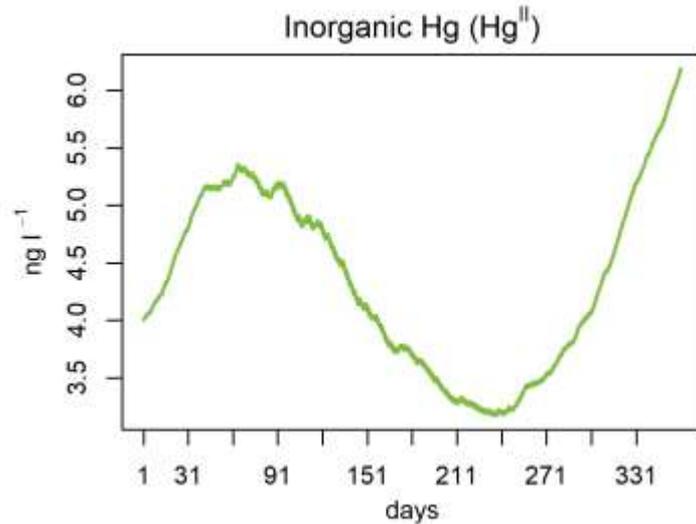
Year	Zinc production				Chloro-soda production									Estimated emissions						
	Zn yearly production (t)	Atmosphere Em. Fact.	Hg emitted to the atmosphere (kg)	Hg emitted to the water (kg)	Chloride yearly production (t)	Soda yearly production (t)	Cl ₂ emission factor to air	Cl ₂ emission factor to water	Soda emission factor	Soda emission factor to water	Hg emitted to the atmosphere (kg) - from Cl ₂	Hg emitted to the water (kg) from Cl ₂	Hg emitted to the atmosphere (kg) - from Soda	Hg emitted to the water (kg) from Soda	Tot Hg emitted to the water (kg)	Tot Hg emitted to the water (kg)	Tot Hg emitted to the atmosphere (kg)	Tot Hg emitted to the atmosphere (kg)	Total emissions	Total emissions
				ratio water/air =2.4																
1935	-	4.066	-	-	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1936	702	3.50	2.459	5.900	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	5.90	5.90	2.46	5.90	8.35899	11.8009	
1937	11,279	3.02	34.039	81.694	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	81.69	81.69	34.04	81.69	115.732	163.387	
1938	12,231	2.60	31.856	76.453	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	76.45	76.45	31.86	76.45	108.309	152.907	
1939	12,135	2.25	27.347	65.634	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	65.63	65.63	27.35	65.63	92.9815	131.268	
1940	13,977	1.96	27.356	65.655	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	65.66	65.66	27.36	65.66	93.0115	131.31	
1941	13,194	1.71	22.540	54.097	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	54.10	54.10	22.54	54.10	76.6371	108.194	
1942	4,398	1.50	6.600	15.840	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	15.84	15.84	6.60	15.84	22.44	31.68	
1943	4,398	1.33	5.842	14.020	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	14.02	14.02	5.84	14.02	19.8616	28.0399	
1944	4,398	1.19	5.216	12.517	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	12.52	12.52	5.22	12.52	17.733	25.0348	
1945	4,398	1.07	4.702	11.284	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	11.28	11.28	4.70	11.28	15.9852	22.5674	
1946	4,398	0.97	4.282	10.276	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	10.28	10.28	4.28	10.28	14.5582	20.5527	
1947	4,398	0.90	3.941	9.458	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	9.46	9.46	3.94	9.46	13.3993	18.9166	
1948	4,398	0.83	3.666	8.798	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	8.80	8.80	3.67	8.80	12.4633	17.5952	
1949	4,398	0.78	3.445	8.267	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	8.27	8.27	3.44	8.27	11.7115	16.5338	
1950	12,135	0.74	9.017	21.641	0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	21.64	21.64	9.02	21.64	30.6583	43.2823	
1951	13,022	0.71	9.260	22.224	10,000	11246.32	5.33	9.69											81.605	265.047
1952	13,908	0.69	9.540	22.895	20,000	22492.65	5.33	9.69											32.677	459.13
1953	14,795	0.67	9.854	23.650	30,000	33738.97	5.33	9.69											83.867	627.266
1954	15,681	0.65	10.201	24.483	40,000	44985.29	5.33	9.69											35.169	771.223
1955	16,567	0.64	10.578	25.388	50,000	56231.62	5.33	9.69											86.571	892.79
1956	17,454	0.63	10.981	26.355	60,000	67477.94	5.33	9.69											38.063	993.754
1957	18,340	0.62	11.407	27.378	70,000	78724.26	5.33	9.69											089.63	1075.89
1958	19,226	0.62	11.853	28.447	80,000	89970.59	5.33	9.69											241.27	1140.94
1959	20,113	0.61	12.315	29.557	90,000	101216.91	5.33	9.69											392.96	1190.61
1960	20,999	0.61	12.792	30.700	100,000	112463.23	5.33	9.69											1544.7	1226.54
1961	21,886	0.61	13.279	31.870	110,000	123709.56	5.33	9.69											696.48	1250.32
1962	22,772	0.60	13.776	33.063	120,000	134955.88	5.33	9.69											848.29	1263.44
1963	23,658	0.60	14.281	34.274	130,000	146202.20	5.33	9.69											000.13	1267.33
1964	24,545	0.60	14.792	35.500	140,000	157448.52	5.33	9.69											151.99	1263.34
1965	25,431	0.60	15.307	36.738	150,000	168694.85	5.33	9.69											303.86	1252.71
1966	26,317	0.60	15.827	37.984	160,000	179941.17	5.33	9.69											455.75	1236.6
1967	27,204	0.60	16.349	39.238	170,000	191187.49	5.33	9.69											607.64	1216.06



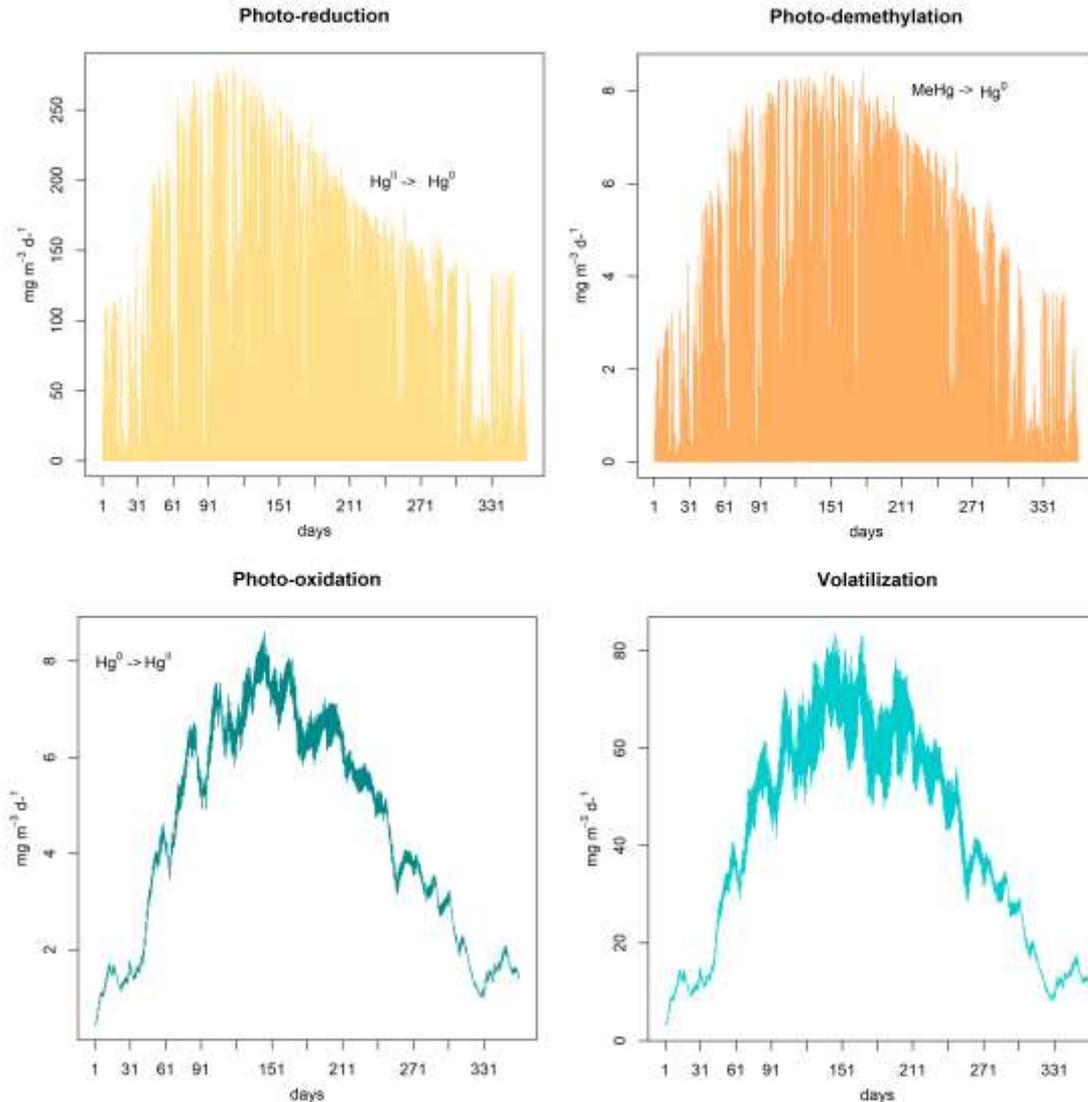
Nuova stima dei carichi di Hg alla laguna nel tempo



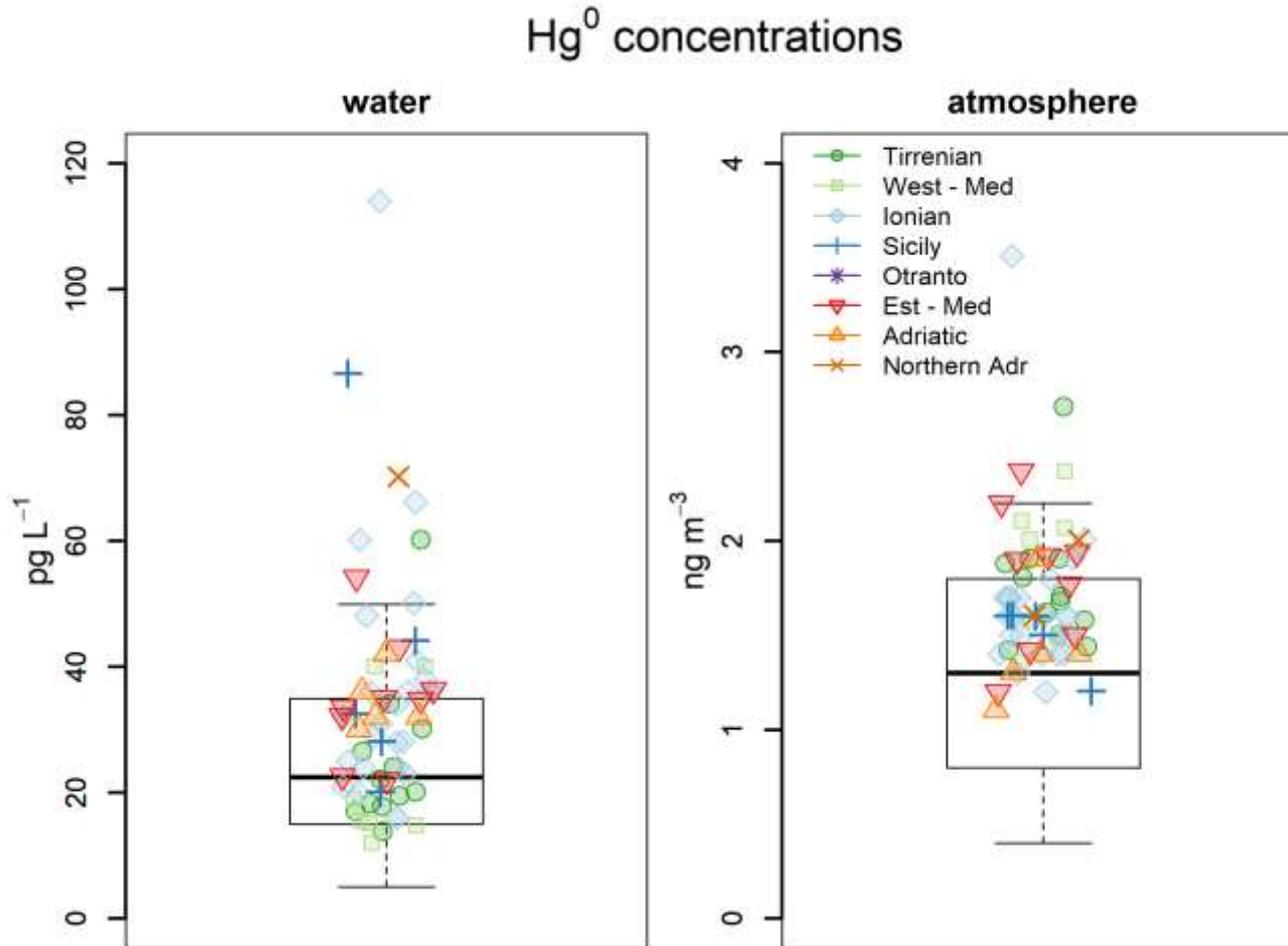
Modulo per il Hg nelle acque elaborazione e sviluppo del MERC7 EPA TEST 0D



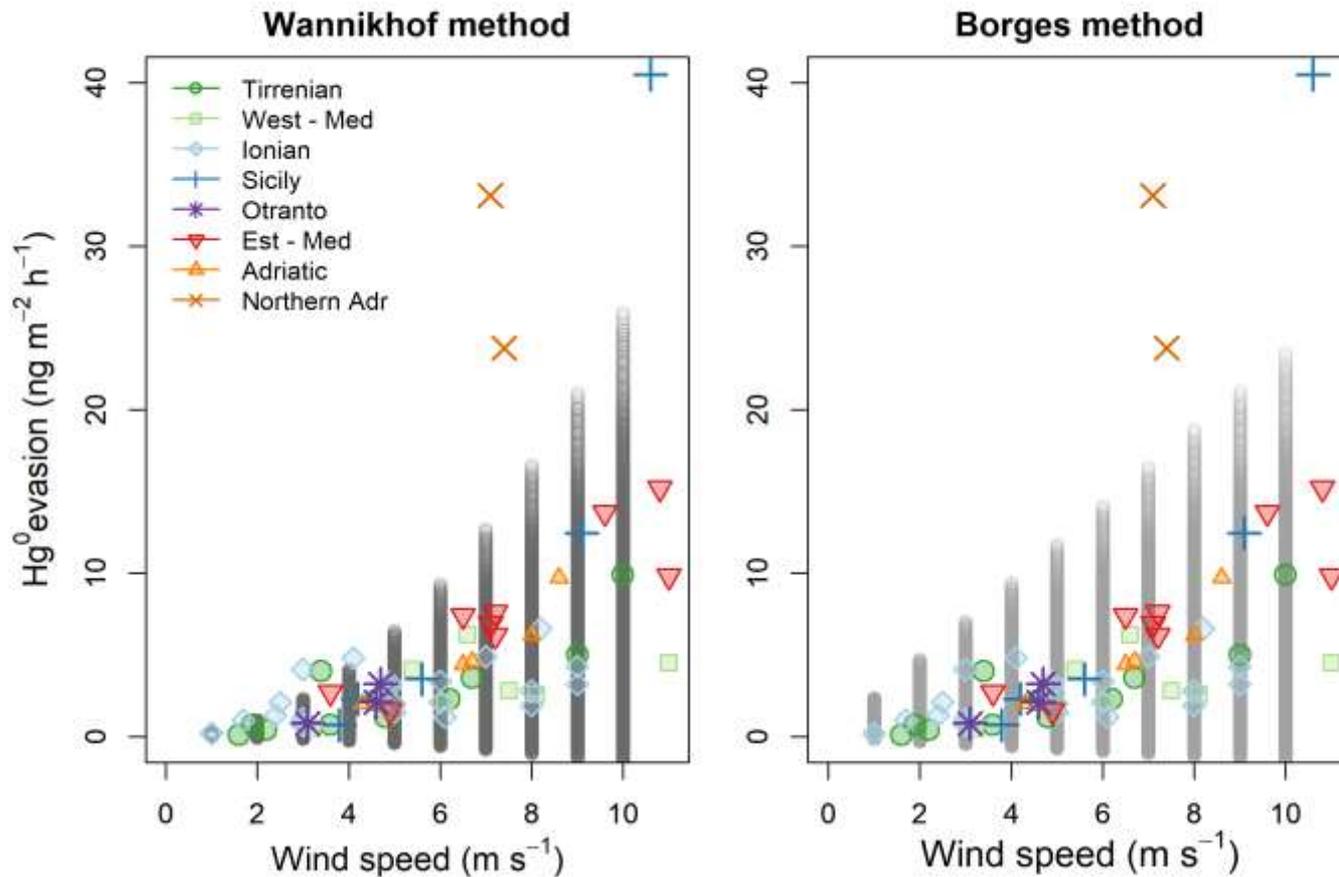
Modulo per il Hg nelle acque, test 0D



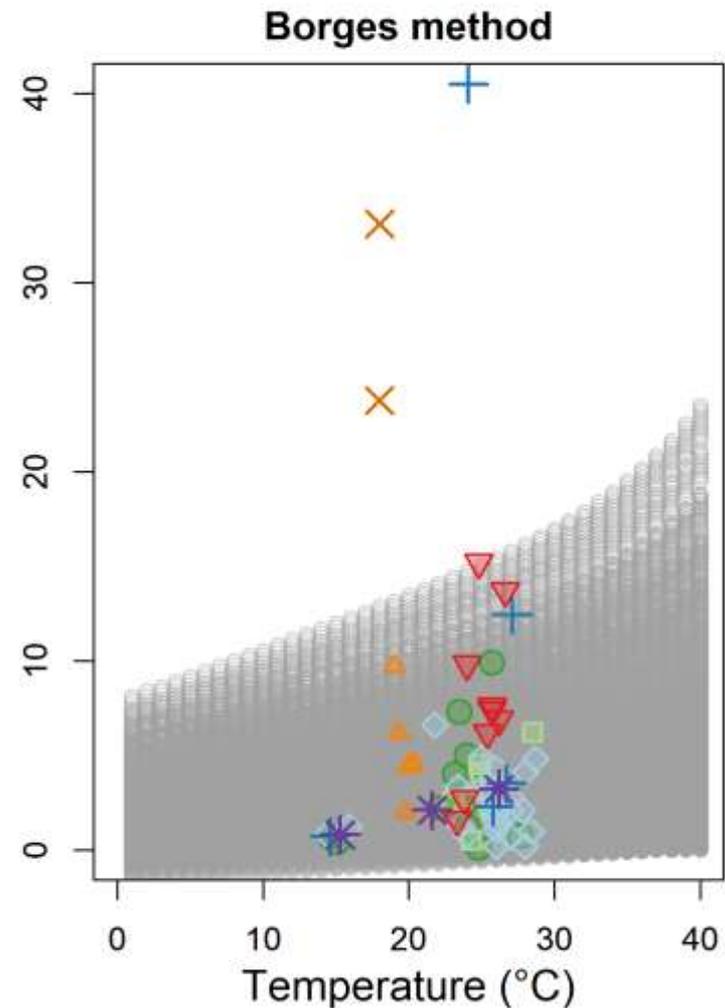
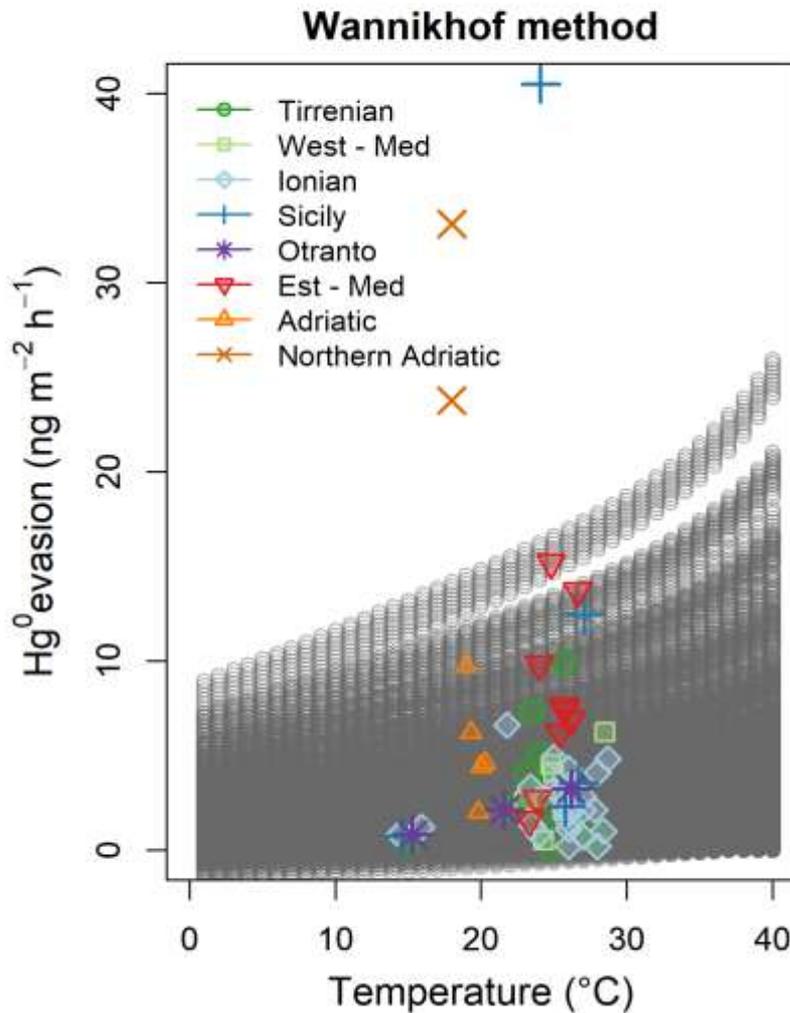
Volatilizzazione del Hg elementare, test 0D



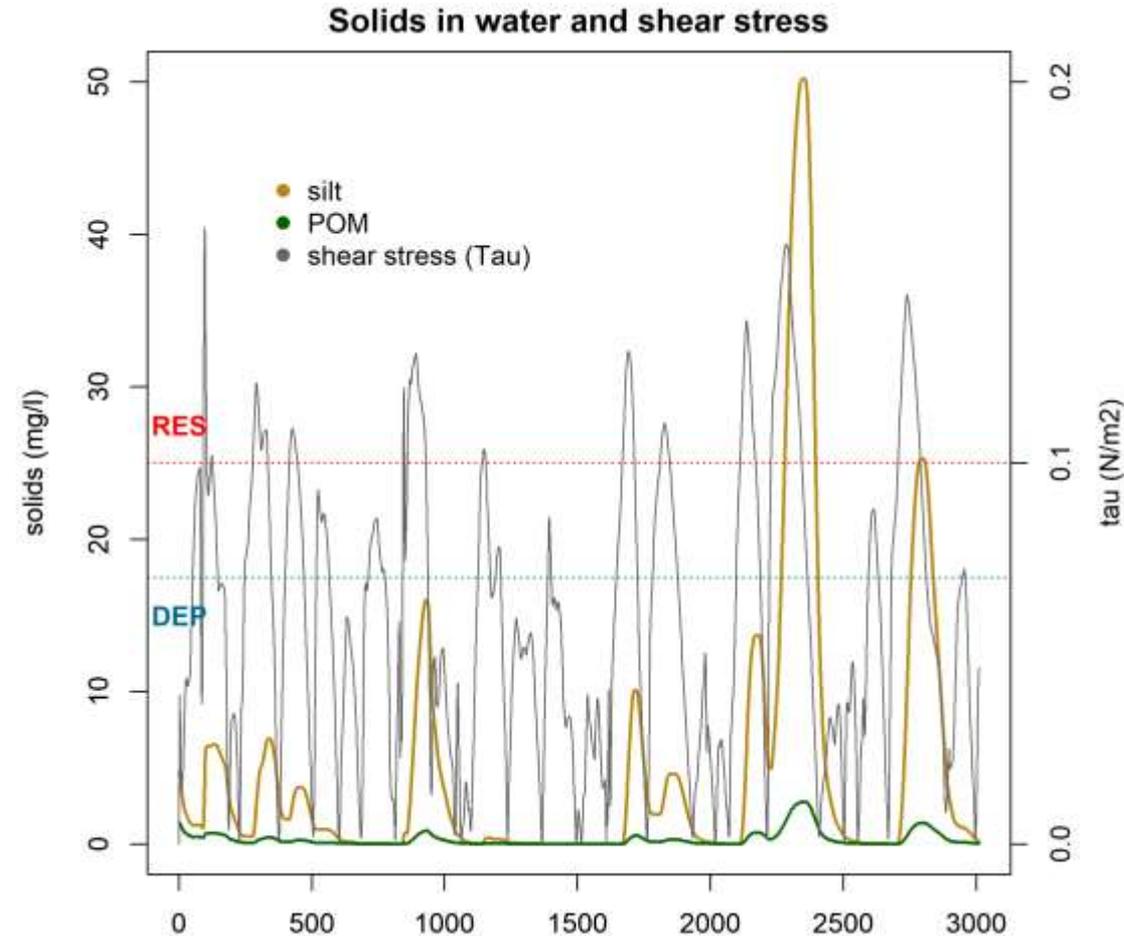
Volatilizzazione del Hg elementare, aggiornamento routine volatilizzazione



Volatilizzazione del Hg elementare, aggiornamento

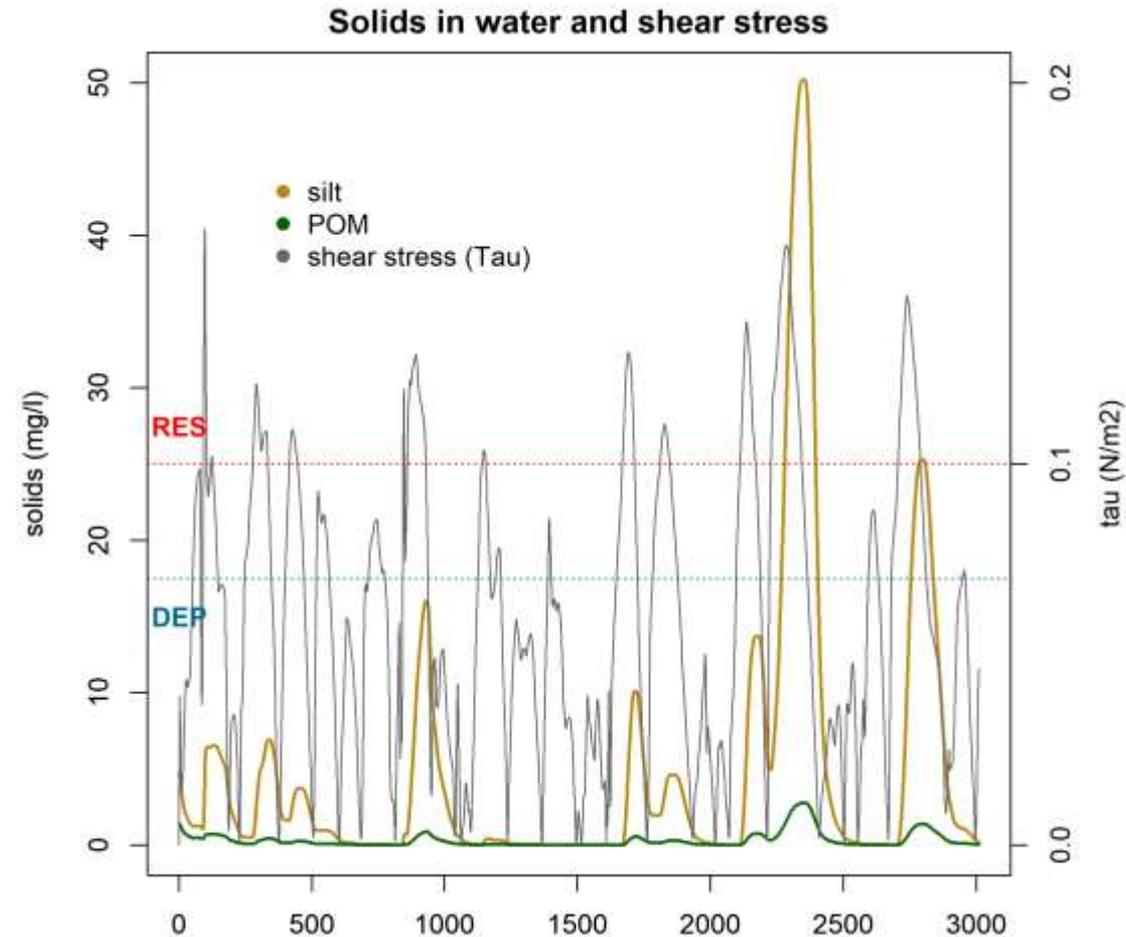


Modulo semplificato per i sedimenti



- La deposizione o erosione dei sedimenti dipende dall'intensità dello sforzo al fondo (bed shear stress, τ)
- Vengono definite delle soglie critiche di shear stress per i due processi:
 - τ_{ce} = soglia di shear stress sopra alla quale avviene erosione (qui = 0.1 N/m²)
 - τ_{cd} = soglia di shear stress sotto alla quale avviene la deposizione (qui = 0.08 N/m²)

Modulo semplificato per i sedimenti

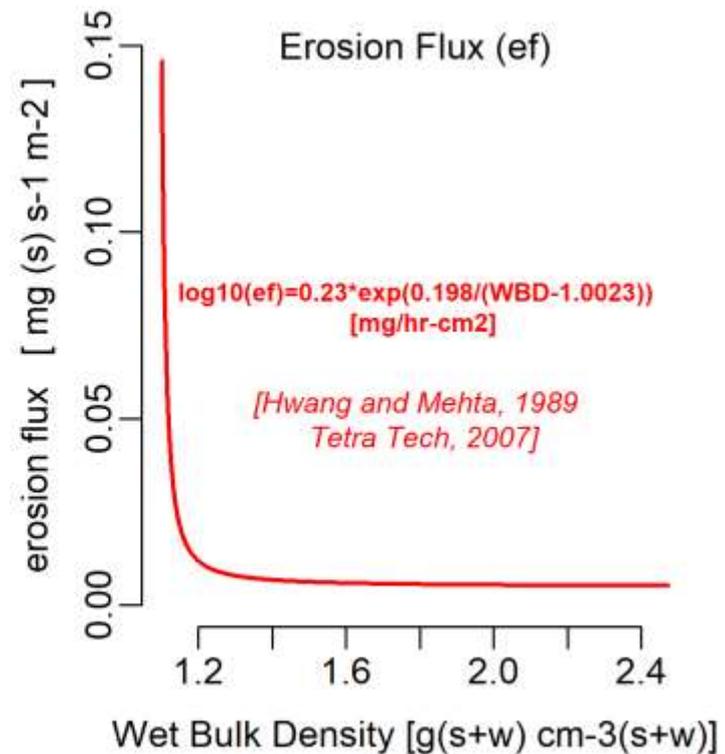
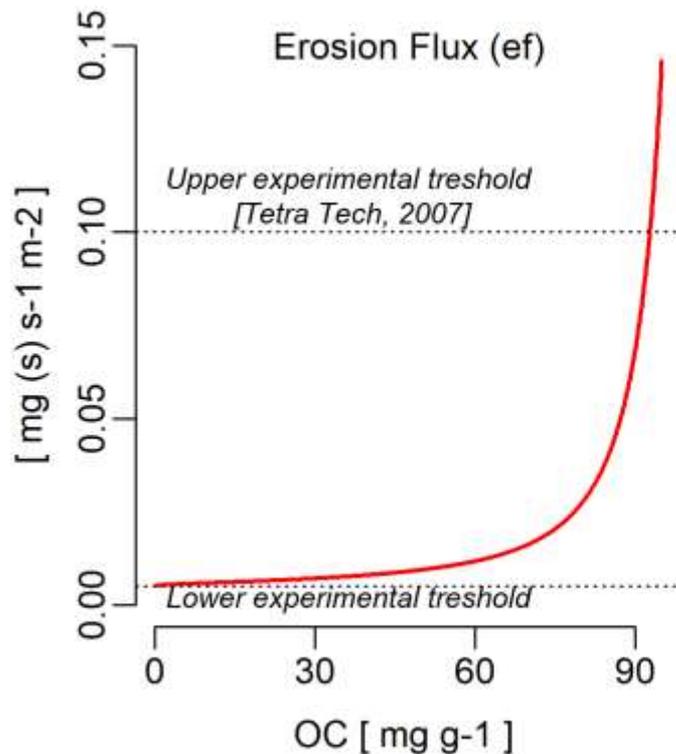


- I processi di deposizione ed erosione vengono modulati in base alla proporzione tra τ_b e τ_{ce} o τ_{cd} :
- se $\tau_b < \tau_{cd}$

$$Pd = 1 - \tau_b / \tau_{cd}$$
probabilità di deposizione
- se $\tau_b > \tau_{ce}$
 - $Ir = \tau_b / \tau_{ce} - 1$
Intensità di risospensione

Modulo semplificato per i sedimenti

- L'intensità del flusso di risospensione dipende anche dall'erodibilità del sedimento, che è funzione della Wet Bulk Density (e del contenuto di OC)



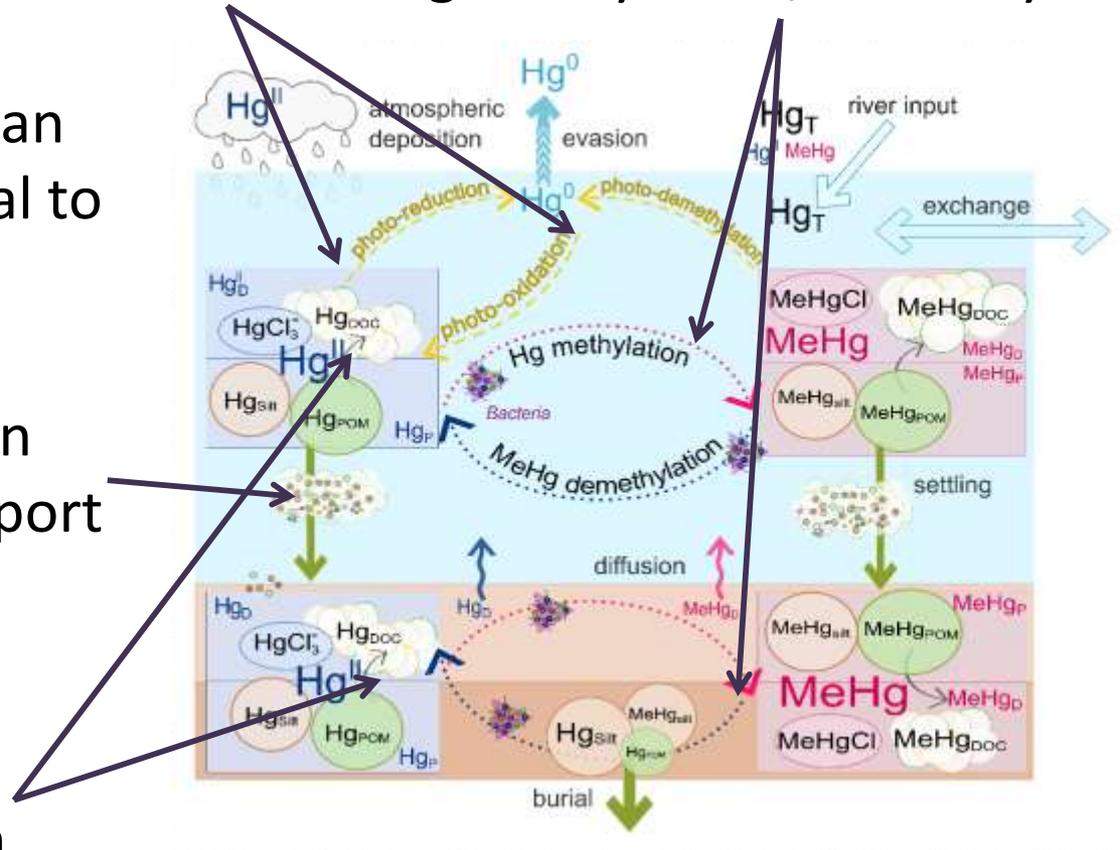
Need for Integrated Biogeochemical Models

DOM influence Hg methylation/demethylation

Biology is less straightforward than physics...but crucial to Hg dynamics

primary production and vertical transport

POM/DOM remineralization



Need for Integrated Biogeochemical Models

Plankton:
small slow-sinking
VS
large fast-sinking



Methyl mercury distributions in relation to the presence of nano- and picophytoplankton in an oceanic water column (Ligurian Sea, North-western Mediterranean)

Lars-Eric Heimbürger^{a,b,c,*}, Daniel Cossa^a, Jean-Claude Marty^{b,c},
Christophe Migon^{b,c}, Bernard Averty^d, Aurélie Dufour^{b,c}, Josephine Ras^{b,c}



Science

Diatom ooze—A large marine mercury sink

Sara Zaferani, Marta Pérez-Rodríguez and Harald Biester

Science 361 (6404), 797-800.
DOI: 10.1126/science.aat2735 originally published online July 26, 2018

credits: Samantha DeCuollo, University of Rhode Island

Conclusioni

Attività svolte nei primi 5 mesi

Attività in campo:

Costruzione e test camere bentiche,

Individuazione aree per misure di SOD (+ distrib. dim., contenuto acqua e materia organica, conc. metalli pesanti)

Studio preliminare aree di San Giuliano

Acquisizione dati pregressi:

da letteratura, progetti e studi

Attività di sviluppo e test del modello:

Modello multi-box, aggiornamento e simulazione 'storica'

Scrittura codice OD e inserimento modulo in Shyferm (dinamica Hg disciolto)

Test dei singoli processi confronto con dati

Routine per simulare dinamica sedimento, analisi possibili alternative (link Linea 1.3)

Grazie per l'attenzione