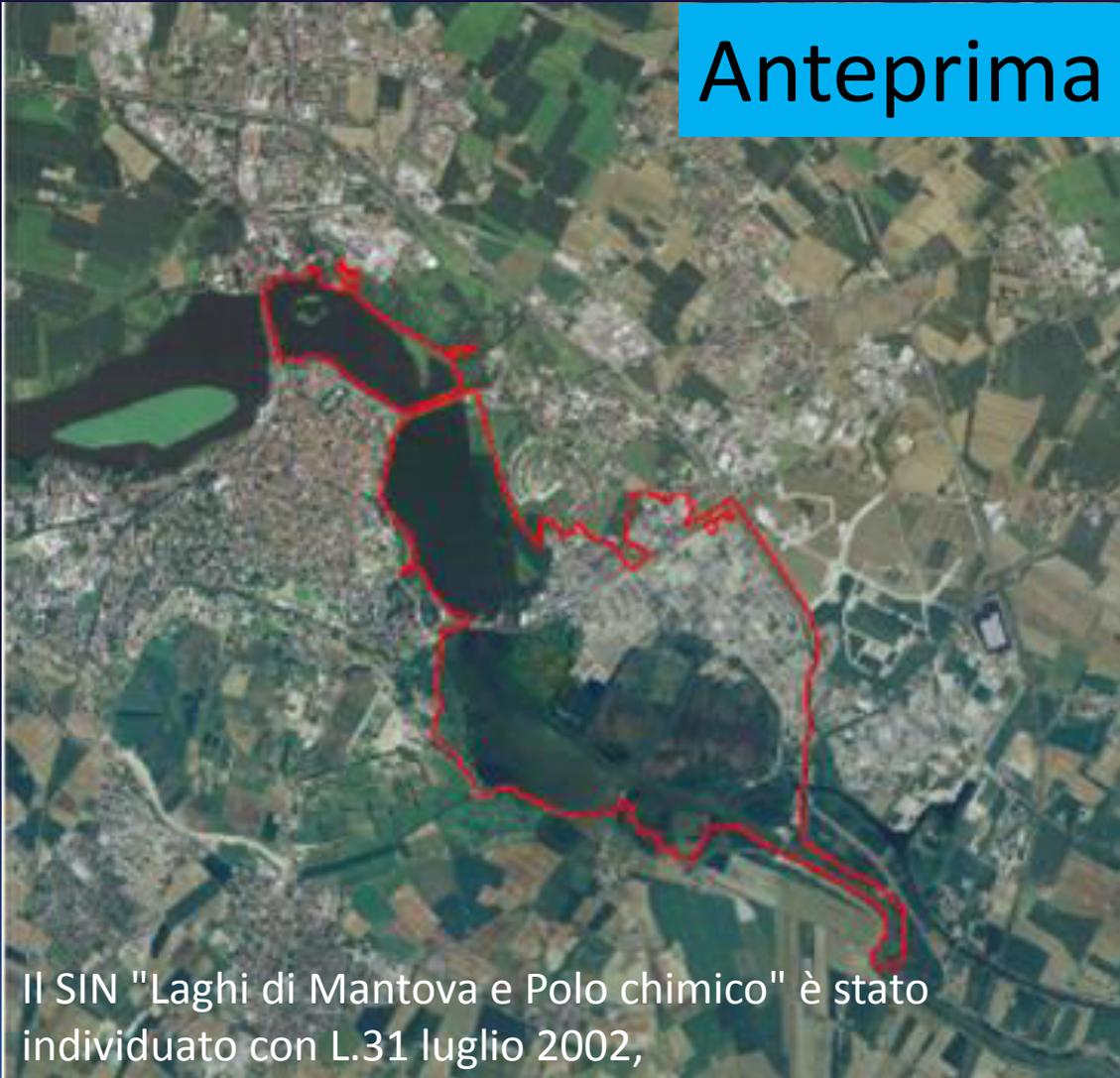


SIN «Laghi di Mantova e Polo Chimico»

Anteprima



Perimetrato con decreto del Ministero dell'Ambiente del 7 febbraio 2003

ISPRA (2009) “Valutazione dei risultati della caratterizzazione ambientale dell’area lacuale del sito di bonifica di interesse nazionale - Laghi di Mantova e Polo chimico”,

Nell’ambito delle Attività di monitoraggio e **controllo dell’inquinamento da mercurio**” indica come aree di interesse:

- Il **Lago di Mezzo**, in corrispondenza dello scarico di una Cartiera che **utilizzava** mercurio nel proprio processo produttivo;
- Il **Lago Inferiore**, in corrispondenza dei vecchi punti di scarico della tombinatura cittadina;
- Il **basso Mincio**, in corrispondenza della foce del Canale Sisma, in cui confluiva lo scarico dell’impianto Cloro-Soda dello stabilimento Montedipe/Montedison, poi Polimeri Europa.

Non è tutto lo STESSO «MERCURIO»

Mercury Species:

| | |
|----------------------------|--|
| Hg^0 | Elemental mercury, quicksilver, metallic mercury |
| Hg^{2+} | Mercuric mercury (mercury (II)) |
| Hg_2^{2+} | Mercurous mercury (mercury (I)) |
| HgCH_3^+ | Mono-methylmercury (mercury (II)) |
| $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ | Di-methylmercury (mercury (II)) |
| HgCl_2 | Mercuric chloride |
| HgCl_3^- | Mercuric chloride complex |
| HgCl_4^{2-} | Mercuric chloride complex |
| Hg_2Cl_2 | Mercurous chloride, Calomel (solid) |
| HgO | Mercury oxide (solid) |

Anteprima

Febbraio 2004: Canale SISMA



L'impronta ambientale del Cloro-Soda di Mantova

Mantova, 28 ottobre 2014

Eros Bacci
Professore di ECOTOSSICOLOGIA
BIOLOGO Libero professionista

chi pertanto non può essere né
riprodotto né comunicato a terzi
senza la esplicita preventiva auto-
rizzazione della ditta DE NORA.

| | | | | | | | |
|------------------------------|---------|---|--|----------------|--|------------|--|
| DIS. <i>Scavall</i> LUC. | | COSTITUITO DA | | SOSTITUISCE IL | | CH | |
| ANCE | DATA | MODIFICHE | | FIRMA | | VISTO | |
| 1 | | Ridisegnato | | | | | |
| 2 | | Modificato | | | | | |
| 3 | 7-9-56 | Modificato | | | | | |
| 4 | 24-9-56 | Modificato | | | | | |
| SCALE 1:100 - 1:50 - 1:25 | | ORONZIO DE NORA IMPIANTI ELETTROCHIMICI - MILANO | | | | ART. PART. | |
| CONT. APPR. | | | | | | | |
| DATA 6 luglio 1956 | | | | | | | |

I-705/5

Bacci E., A. Renzoni (1973) Indagine preliminare sul contenuto in mercurio totale in alcuni **Pesci dei fiumi del Monte Amiata**. *Rass. Med. Sperim.*, 20: 60-67.



Miniera del Siele

Hg tot Pesci

Fognatura

1971: due polpi «al mercurio» catturati nel mare antistante un Cloro-Soda

Renzoni A., E. Bacci, L. Falciai (1973) Mercury concentration in the water, sediment and fauna of an area of the Tyrrhenian coast. *Rev. Intern. Océanogr. Méd.*, 31-32: 17-45.



**Perché all'inizio degli anni
Settanta si studiava la
contaminazione ambientale
da MERCURIO ?**

Minamata e Niigata → 1956

La malattia di Minamata è stata scoperta per la prima volta a Minamata, città della Prefettura di Kumamoto in Giappone, nel 1956. Fu causata dal rilascio di metilmercurio nelle acque reflue dell'industria chimica Chisso Corporation, che perdurò dal 1932 al 1968.

La metilazione del mercurio → 1969

Jensen S. and Jernelov A. 1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms.
Nature (London) 223: 753-754.

La tossicità progressiva del Metilmercurio → 1970

1971:

AAS

+

Flameless

Hg analysis



che pertanto non può essere né
riprodotto né comunicato a terzi
senza la esplicita preventiva auto-
rizzazione della ditta DE NORA.

| | | | | | |
|----------------------------------|-------|----------------|-------------|-------|---------|
| SOSTITUITO DA | | SOSTITUISCE IL | | CH | CM |
| DIS. LUC. | ANZI | DATA | MODIFICHE | FIRMA | VISTO |
| <i>Scavola</i> | 1 | | Ridiseonato | | |
| | 2 | | Modi | | |
| | 3 | 7-9-56 | Modi test- | | |
| | 4 | 24-9-56 | Modi catò | | |
| SCALE | | | | | I-700/5 |
| 1:100 - 1:50 - 1:25 | | | | | |
| CONT. | APPR. | | | ART. | PART. |
| ORONZIO DE NORA | | | | | |
| IMPIANTI ELETTROCHIMICI - MILANO | | | | | |
| DATA | | | | | |
| 6 luglio 1956 | | | | | |

L'inizio a Mantova: nel 1957

La FINE: 1991

| | |
|---------------|-------|
| CONT. | APPR. |
| DATA | |
| 6 luglio 1956 | |

La marcia del reparto Elettrolisi del cloro-soda, non è stata uniforme.

Il periodo di attività che si può dividere in tre :

- 1957-1972;
- 1972-1979;
- 1979-1991.

Durante il primo periodo (1957÷1972) i reflui del reparto elettrolisi erano caratterizzati dalla presenza di *“fanghi a basso tenore di mercurio”* (1,5÷5 mg/kg tal quale) che, per questa loro caratteristica e per l’assenza di norme a tutela dell’ambiente, raggiungevano il canale Sisma.

“fanghi a basso tenore di mercurio”

Nel 1972 cessa l'immissione dei fanghi a basso tenore di mercurio nel Sisma per l'introduzione di un sistema di abbattimento di questo metallo che formava dei “*fanghi ad elevato tenore di mercurio*” che, inizialmente, sono stati posti dentro fusti e messi in sicurezza in depositi autorizzati all'interno del perimetro industriale, per poi venire conferiti a ditte specializzate ed essere smaltiti in discariche autorizzate.

TERMINA l'immissione di fanghi nel SISMA

La Legge Merli (n. 319, del 10 maggio 1976), stabiliva il limite per il Mercurio da applicare agli scarichi, espresso in “concentrazione” (a prescindere dalla portata dello scarico medesimo e senza tenere conto del potere diluente del corpo idrico ricevente). Nonostante questi “limiti dei nuovi limiti”, che all’epoca furono oggetto di discussione sia negli ambienti istituzionali, sia nella comunità scientifica, grande comunque e senza precedenti fu il passo avanti verso la tutela delle acque dall’inquinamento. In Art. 13 del richiamato dispositivo di legge si leggeva che gli scarichi degli *insediamenti produttivi* che avevano recapito in corpi idrici superficiali, dovevano essere adeguati, entro TRE anni, ai nuovi limiti. Per il mercurio (Tabella C):

Mercurio mg/L come Hg: 0,005 (ovvero 5 µg/L).

Il limite era riferito all'elemento in soluzione come ione, sotto forma di complesso, ed in sospensione.

Ecco perché con il 1979, in Italia, molte abitudini cambiano in materia di qualità degli scarichi industriali in corpi idrici di superficie.

Ma in Lombardia il cambiamento inizia già nel 1976: la LEGGE REGIONALE 19 agosto 1974, N. 48 che aveva stabilito in 50 microgrammi per litro il limite di concentrazione per il mercurio presente nei reflui industriali che venivano immessi in acque superficiali. L’art. 14 recitava:

Art. 14. – *Norme transitorie per gli scarichi in corsi d’acqua superficiali.*

Gli scarichi in corsi d’acqua superficiali provenienti da insediamenti produttivi già esistenti devono, entro due anni dall’entrata in vigore della presente legge, conformarsi ai limiti di accettabilità previsti nell’allegata tabella C.

I due anni scadevano il 5 settembre 1976.

L’impianto cloro-soda di Mantova fu dotato di un impianto di abbattimento del mercurio negli scarichi già dal 1972.

Nel 1979 vengono dismessi anche gli anodi di grafite

Sostituiti con anodi in titanio, che non producevano più i “fanghi neri d’anodo di grafite”, caratteristici dei reflui dei cloro-soda prima maniera. E questo non avviene solo al petrolchimico di Mantova, ma in tutti i Paesi a tecnologia avanzata. Le ragioni sono diverse, molte di natura tecnologica, ma un ruolo probabilmente lo ha avuto l’evento di Seveso nel 1976, con l’incidente che ha posto in primo piano il problema della “**diossina**”, che dal 1976 viene chiamata “diossina di Seveso”.

Dal 1972 al 1991 della contaminazione da mercurio del Sisma non vi è più storia, essendo **cessate le immissioni di mercurio (dal 1972).**

Nel 1979, inoltre: **sostituiti gli anodi di grafite con anodi in titanio.** Il mercurio era abbattuto per portare i reflui industriali entro il limite di legge per gli effluenti industriali: prima 50 microgrammi per litro nella norma della Regione Lombardia e poi 5 microgrammi per litro in quella nazionale.

Quindi:

La contaminazione
del CLORO-SODA
termina nel 1972

Gli studi (Hg):
iniziano nel 1973



RELAZIONE SULL'INDAGINE CONOSCITIVA CIRCA LA PRESENZA
DI MERCURIO NEI LAGHI DI MANTOVA E NEL BASSO MINCIO.

Con nota a data 5.5.1973 questo Ufficio aveva riferito circa le segnalazioni di presenza di mercurio in dosi apprezzabili nella ittiofauna dei laghi inferiori, rilevata dall'Istituto Zooprofilattivo di Brescia, opportunamente interessato al riguardo.

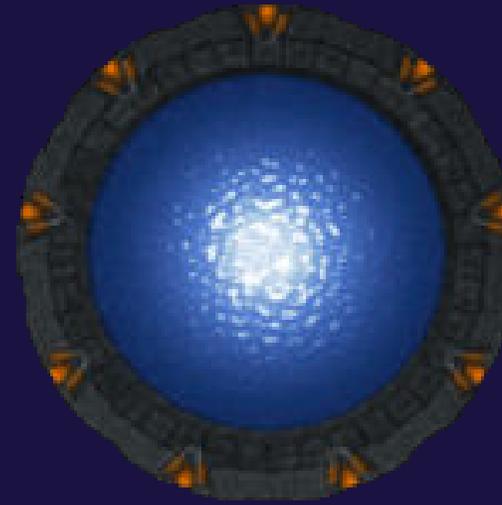
Sono stati complessivamente prelevati 470 campioni
di pesci, ed effettuate campionature dei fondali in
50 punti diversi. Le analisi sul materiale di fondo
sono state effettuate presso il Laboratorio Chimico
Provinciale di Brescia, postosi cortesemente a dispo-
sizione (per la carenza di idonee attrezzature presso
il locale Laboratorio tali analisi non avrebbero potuto
essere effettuate a Mantova), e successivamente an-
che presso l'Istituto Superiore di Sanità di Roma.

Nella zona del Basso Mincio, compresa tra il Canale di scarico della Industria Montedison e la botte sifone, si ha invece un massiccio inquinamento dei fondali.

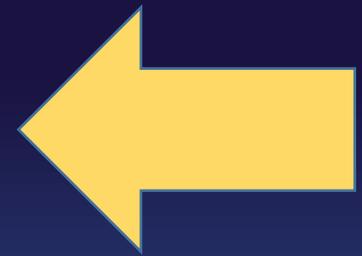
200 tonnellate di Mercurio → NELLE CELLE!

Tale inquinamento appare strettamente collegabile con l'impianto di produzione del cloro-soda di quello stabilimento, impianto che vede l'utilizzazione - nelle celle di elettrolisi - di 200 tonnellate di mercurio.

I due MERCURI del CLORO-SODA:



1. Le «palline» di Hg^0



2. I fanghi al mercurio



Reparto Elettrolisi (Sala Celle): 50x70 m²



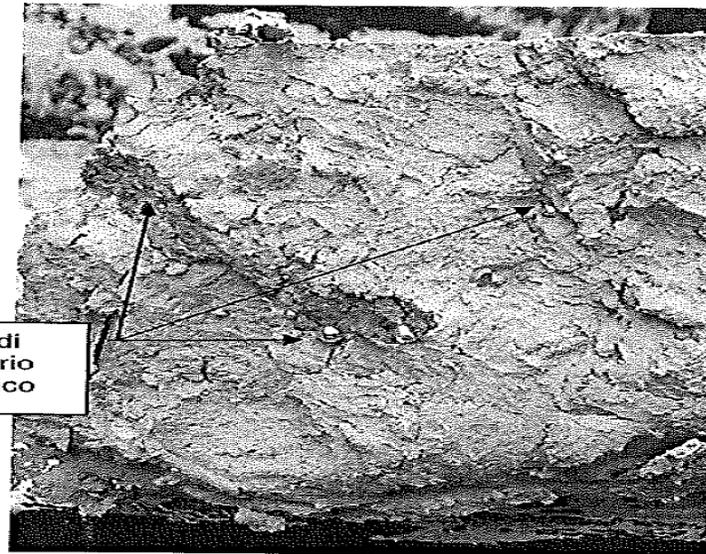
La tavola d'acqua: -8 m

Sotto la Sala CELLE

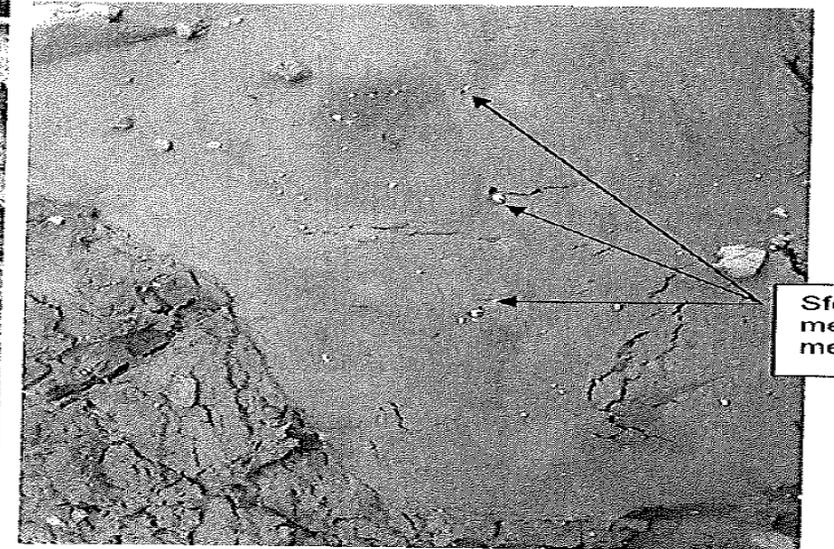


ARPAL

SiO₂



Sfere di
mercurio
metallico



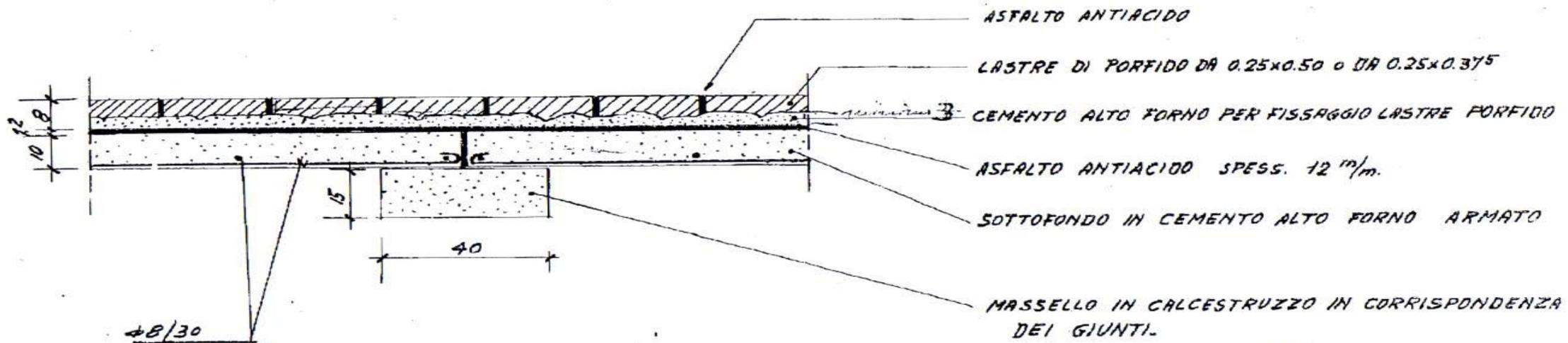
Sfere di
mercurio
metallico

Palline di Mercurio metallico



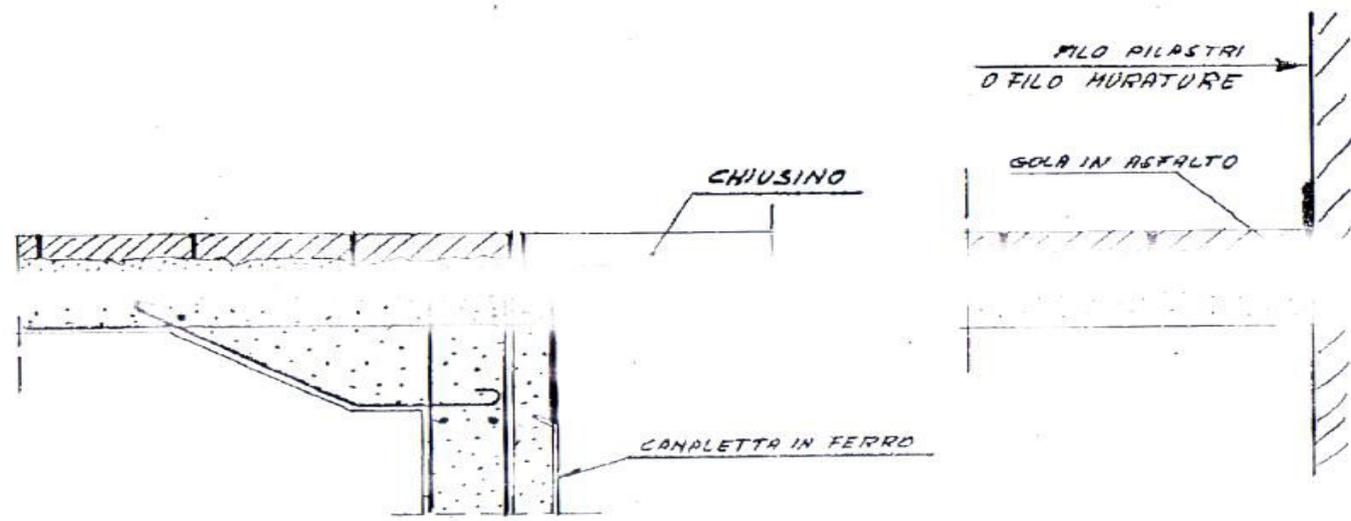
Due sondaggi su nove: positivi

| DISEGNI ANNESSI | |
|-----------------|---------|
| N.° | OGGETTO |



ASFALTO ANTIACIDO
 LASTRE DI PORFIDO DA 0.25x0.50 o DA 0.25x0.375
 CEMENTO ALTO FORNO PER FISSAGGIO LASTRE PORFIDO
 ASFALTO ANTIACIDO SPESS. 12 mm.
 SOTTOFONDO IN CEMENTO ALTO FORNO ARMATO
 MASSELLO IN CALCESTRUZZO IN CORRISPONDENZA DEI GIUNTI.

48/30
INCROCIATI



MICROFILMATO

| | |
|------------------------|----------|
| CANTIERI ESECUZIONE | |
| DI CANTIERI DI ... UTI | |
| MI 8747 | |
| FOCUS | CLASSIF. |
| UNTA | REPARTO |
| CS3 | A |

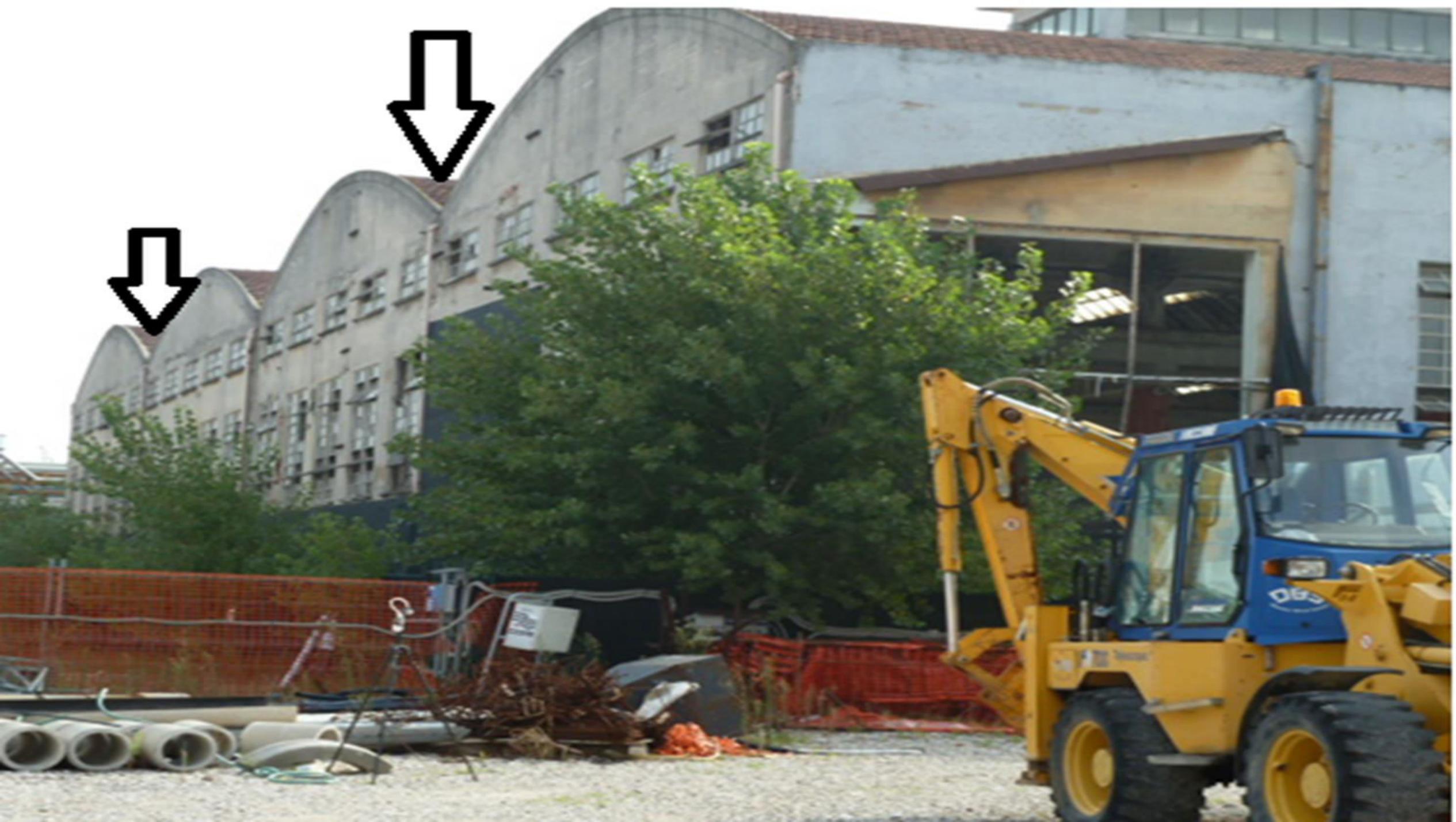
| | | | |
|-------------|--|------------------------|--|
| DESCRIZIONE | | SUPERFICI (UNI 54) | |
| ARCHIVIO | | EDISON CHM | |
| REPARTO | | FABBRICATO ELETTROLISI | |
| DATA | | PAVIMENTO SALA CELLE | |
| 9-10-56 | | MI 8747 | |

Sotto il pavimento: No Hg!

IL MERCURIO METALLICO: SOTTO IL PAVIMENTO IN ALCUNI PUNTI BEN PRECISI DEL REPARTO ELETTROLISI

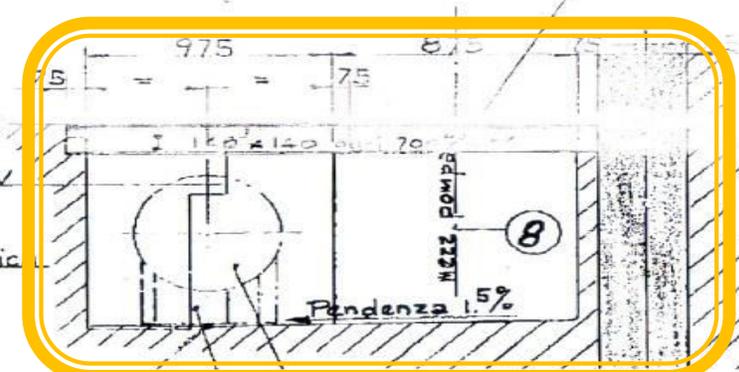
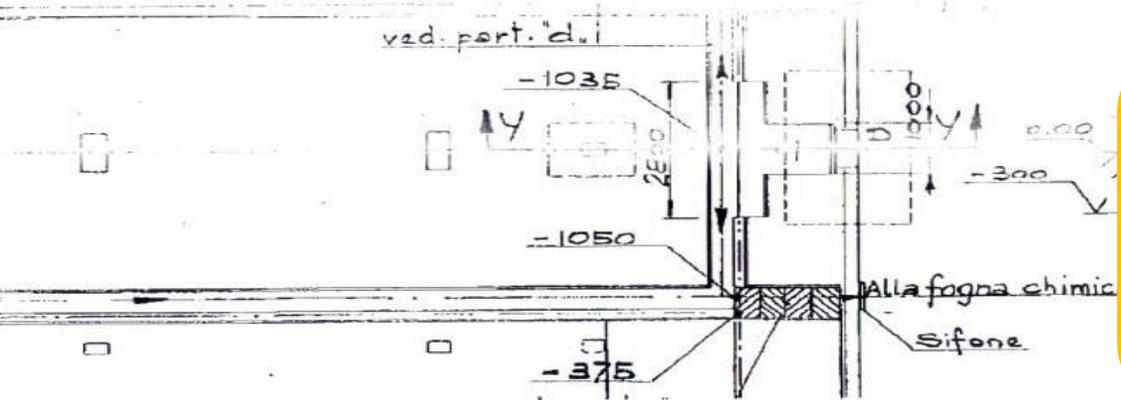
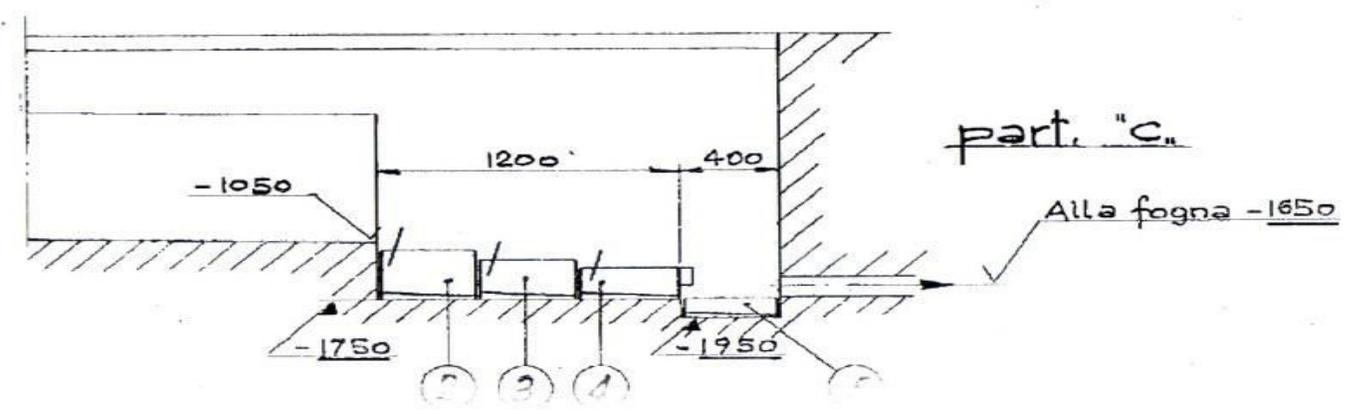
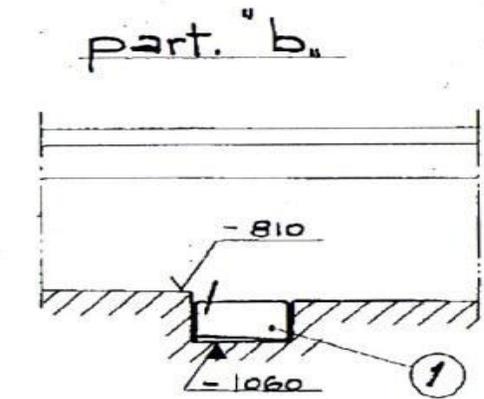
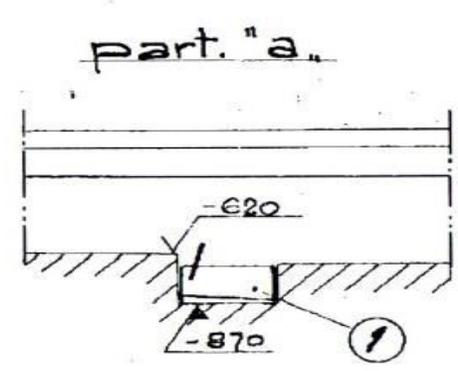
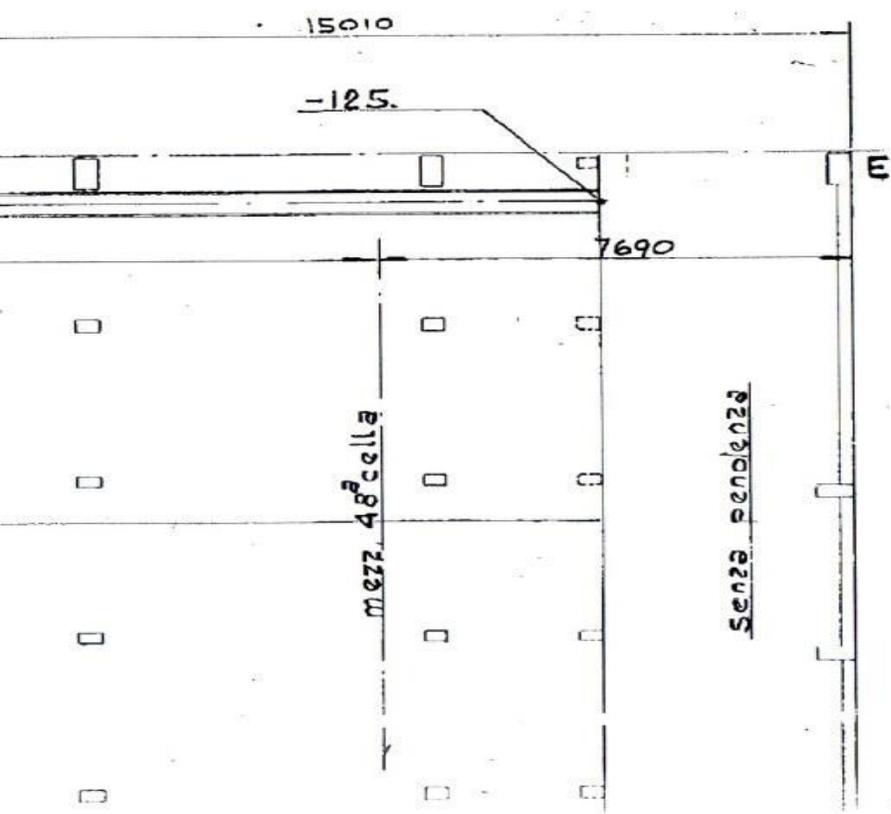






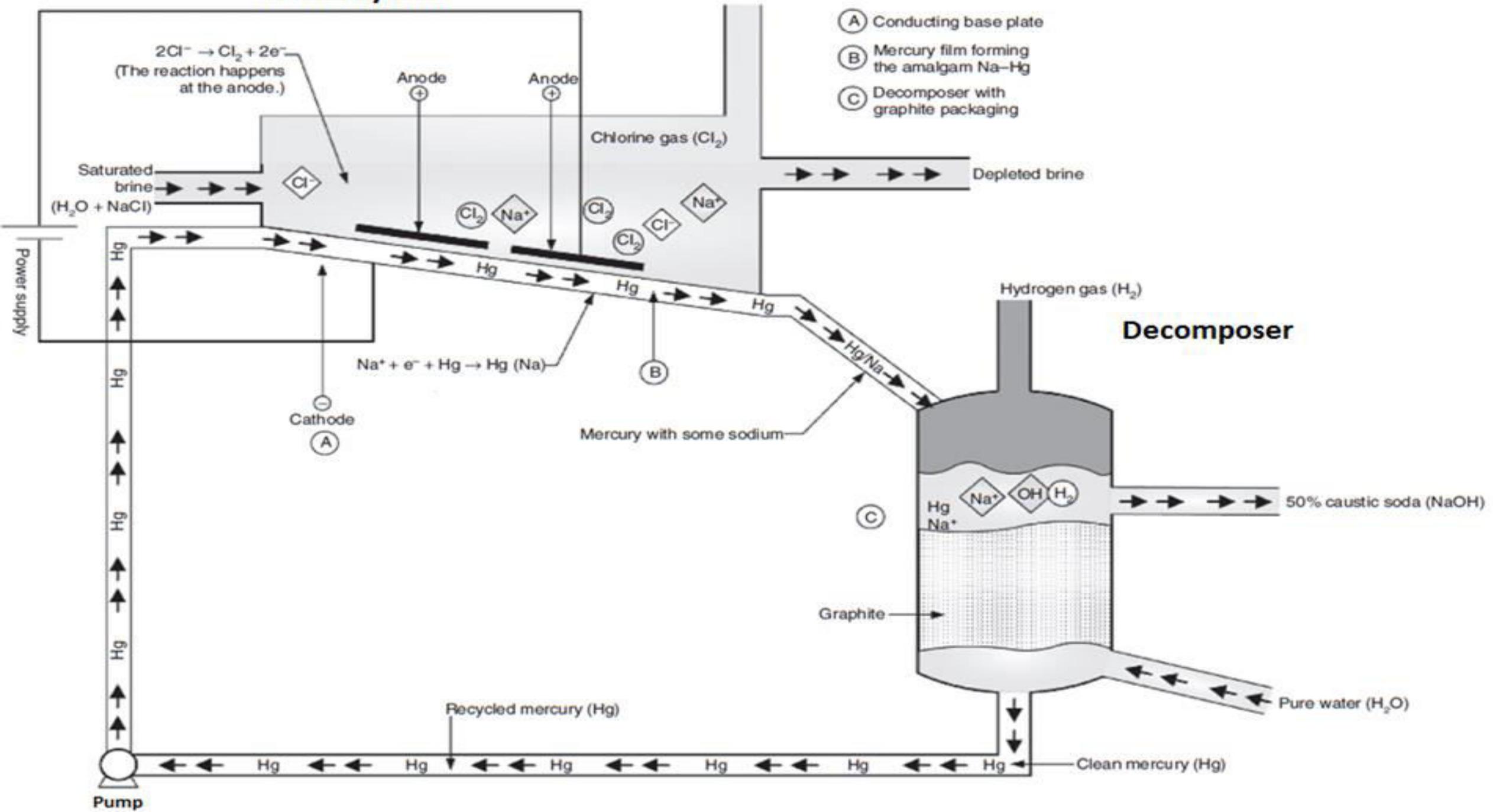
2

| | |
|--------------------------|---------|
| Disegni annessi | dis. n° |
| Pianta generale (Edison) | MI 7784 |



sezione Y-Y

Mercury cell



LA CARICA DELLE 104 CELLE

255 tonnellate di mercurio





**255 tonnellate
di Hg⁰**

Il sotto celle era il regno del mercurio METALLICO..



... CHE VENIVA RECUPERATO !



Parete



Interno Sala Celle



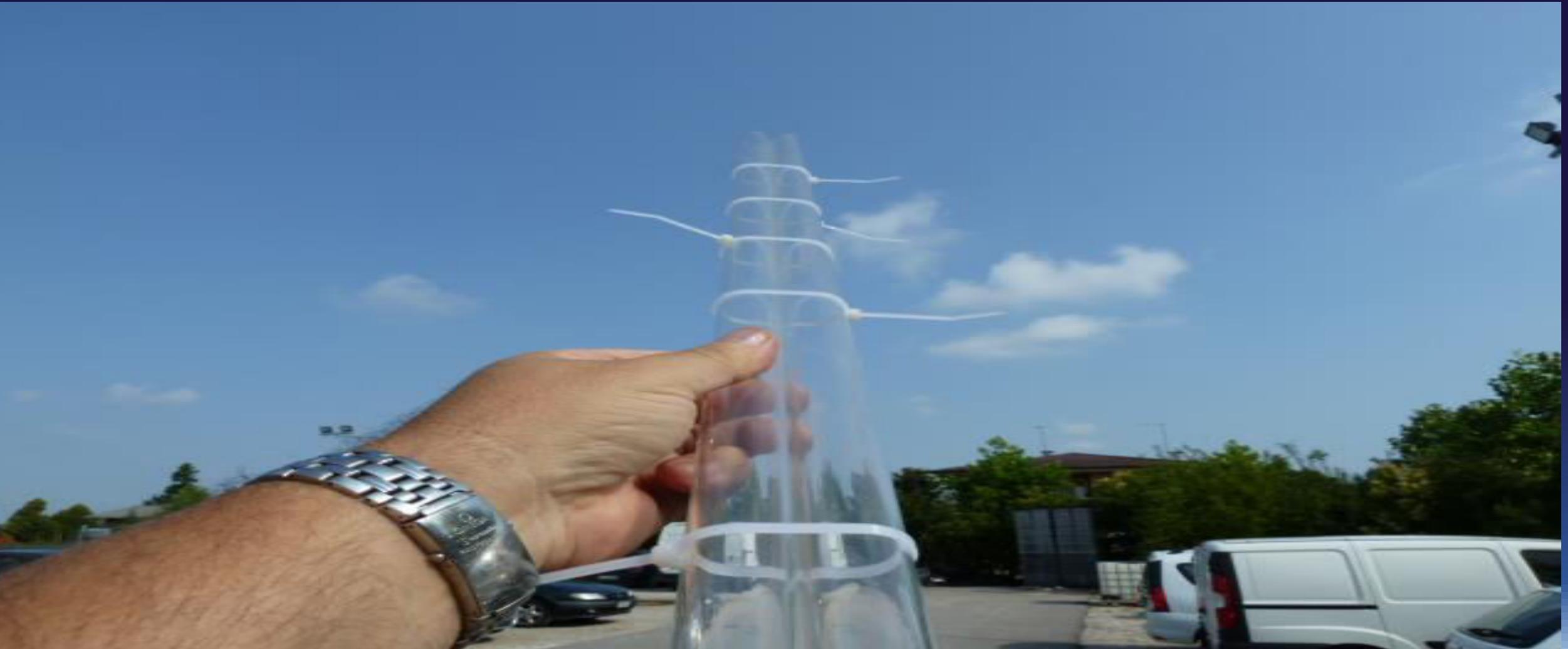
Le «palline» sono sotto le *trappole* del mercurio metallico

Nel terreno sotto la Sala Celle le palline di mercurio si muovono verso il basso

Ma solo nell'area vadosa (insatura d'acqua)



IL MERCURIO NON PENETRA NEL TERRENO SATURO D'ACQUA





Una sabbia simile per tessitura a quella del sotto-Sala Celle



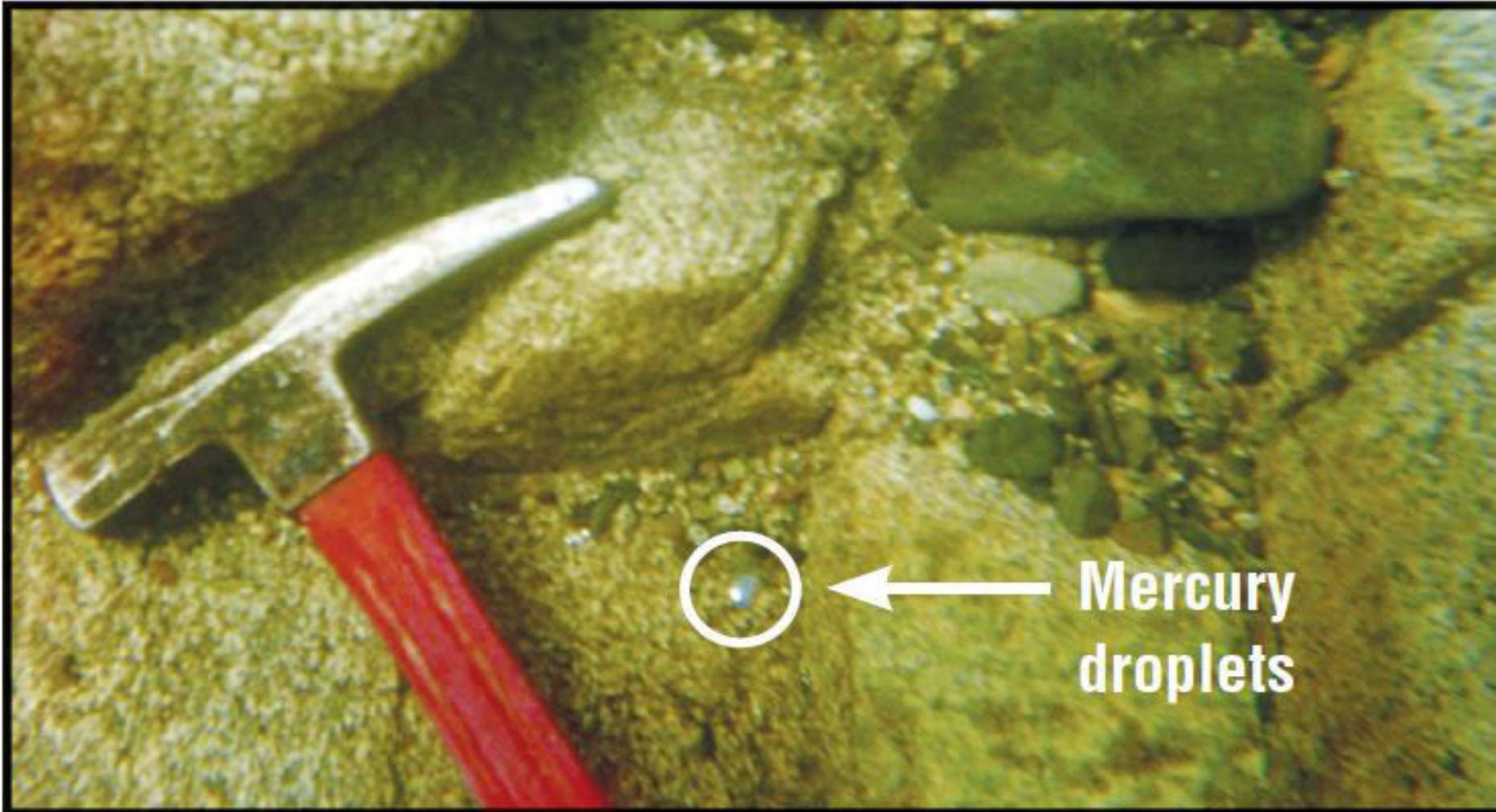
Una carica di 15 g di mercurio metallico

Nel suolo saturo d'acqua il mercurio metallico NON penetra



American River at Coloma (CA; USA)

150 years after the *gold rush*

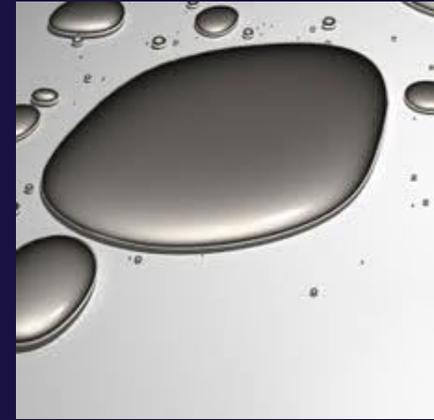


La viscosità cinematica dell'acqua (1 cSt):

8 volte quella del mercurio

Tensione superficiale dell'acqua: 72,75 mN/m

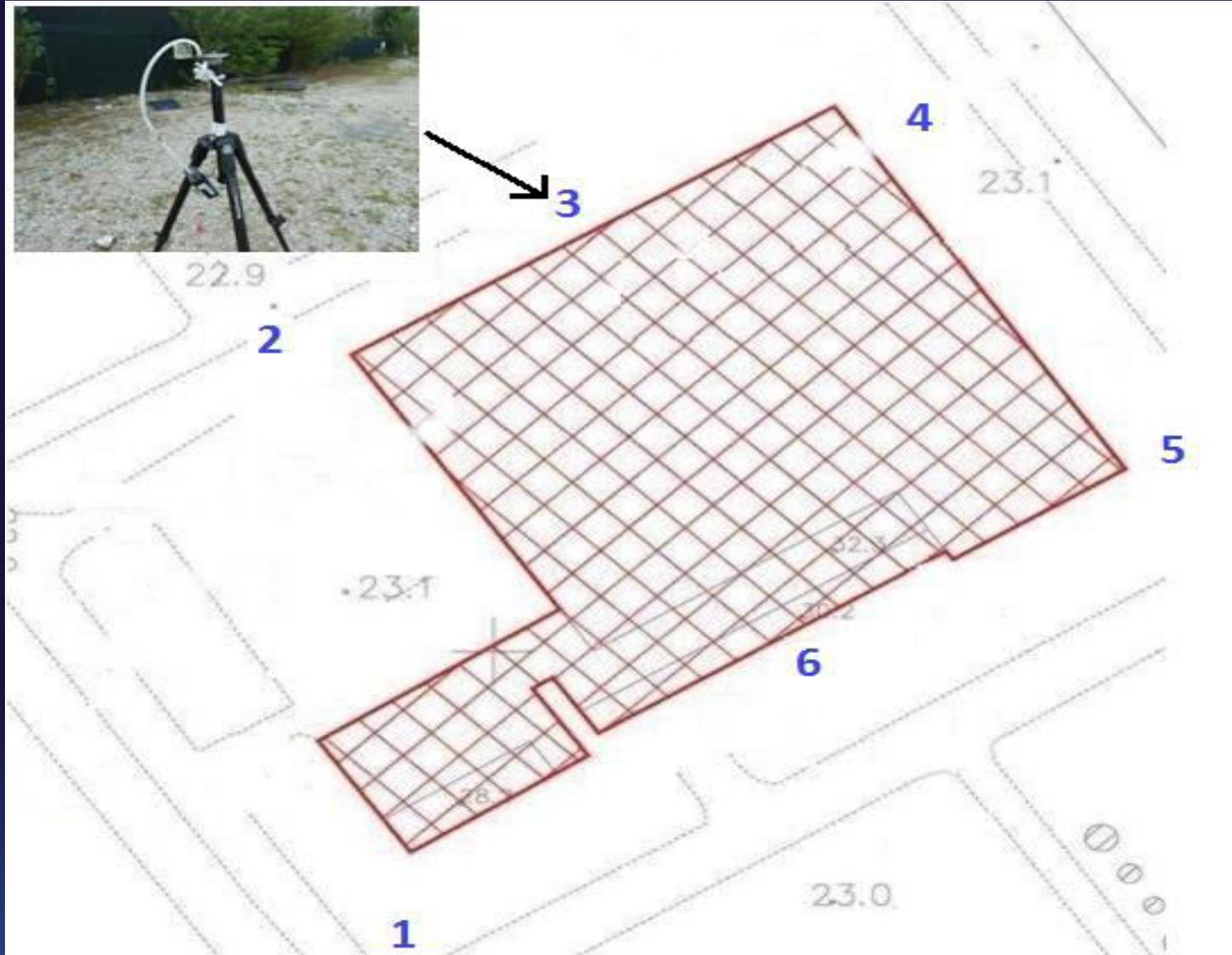
Tensione superficiale Mercurio: 435,50 mN/m



Tensione d'interfaccia

acqua/mercurio: 415 mN/m

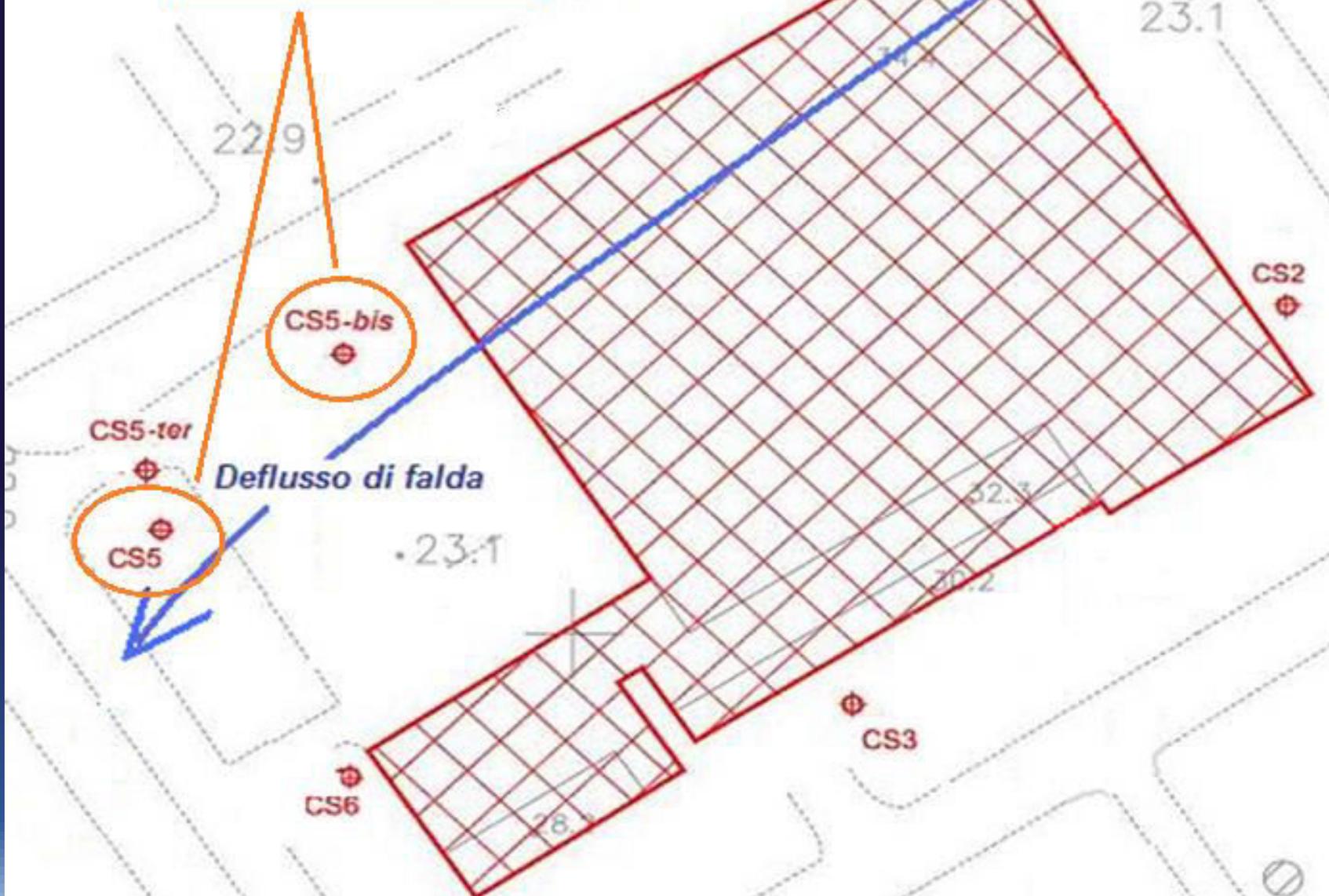
Non entra!



L'ARIA INTORNO
ALLA SALA CELLE
È CONTROLLATA

Hg⁰ in aria: 1 µg/m³ o meno ad altezza d'uomo

Concentrazione Hg > CSC:
5-15 microgrammi per litro



Hg⁰ in fase
di vapore:
migra
nell'acqua
sotterranea
generando
una leggera
anomalia
a ridosso della
SALA CELLE

K_{AW} di Hg^0 (25 °C) =

Solubilità in Aria/Solubilità in Acqua =

= (19,4 mg/m³)/(60 mg/m³) =

= 0,32

Le palline di mercurio creano,
in area vadosa sacche prossime alla
SATURAZIONE → poniamo al 20% sat

$$K_{AW} \text{ di Hg}^0 (25 \text{ }^\circ\text{C}) = \text{Solubilità in Aria/Solubilità in Acqua} = \\ = (19,4 \text{ mg/m}^3)/(60 \text{ mg/m}^3) = \\ = 0,32$$

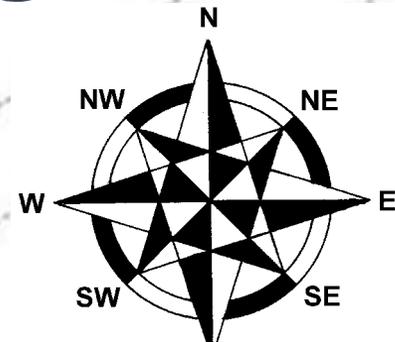
Al 20% sat l'aria nel sottosuolo va attorno ai 4 mg/m^3 di Mercurio metallico in fase di vapore (che all'aperto subiscono una diluizione dell'ordine di 10.000 volte).

L'acqua di falda in equilibrio con questa aria va ad una concentrazione che è il 20% della Solubilità in Acqua, che è il 20% di $60 \text{ mg/m}^3 \rightarrow 12 \text{ mg/m}^3 \rightarrow \underline{12 \text{ } \mu\text{g/L}}$

Concentrazione Hg > CSC:
5-15 microgrammi per litro

Valle AERAUICO

Deflusso di falda



Hg⁰ in fase
di vapore:
migra
nell'acqua
sotterranea
generando
una leggera
anomalia
a ridosso della
SALA CELLE

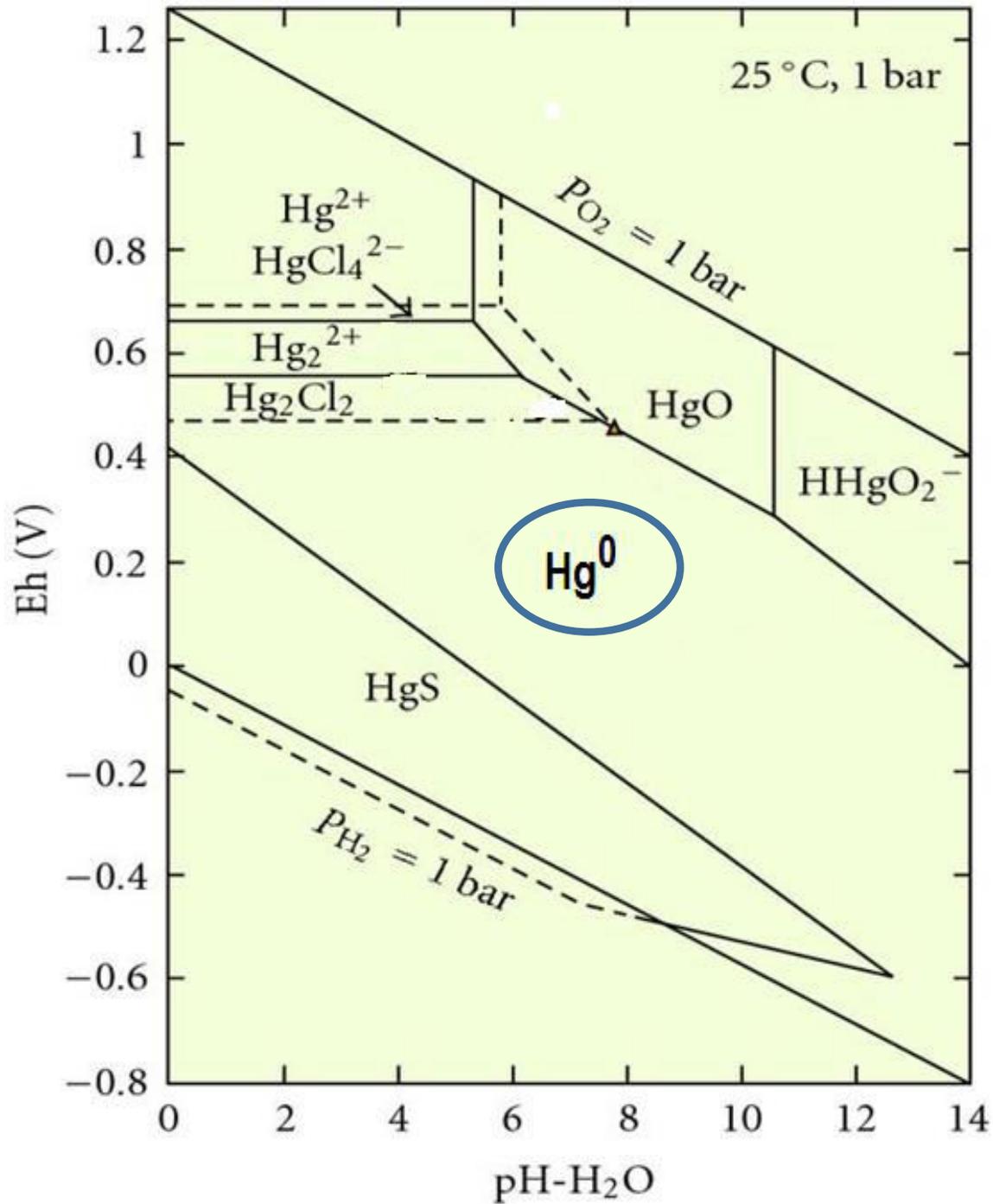


Diagramma di Pourbaix: Hg^0 è stabile in quell'acquifero

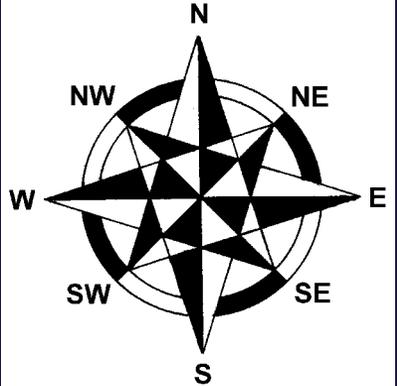
Soffiando aria in quell'acqua si strippa Hg SENZA aggiunta di riducenti → è Hg^0

1. La scarsa solubilità in acqua di Hg^0 (0,06 mg/L);
2. La scarsa efficacia dei processi di DIFFUSIONE;
3. Il modesto flusso dell'acqua sotterranea verso valle;

Le palline di mercurio del Reparto Elettrolisi:

non producono effetti importanti nell'acquifero non confinato





Piezometri con
tracce di Hg^0

L'edificio ha un ruolo
sino a bonifica delle
palline di mercurio:

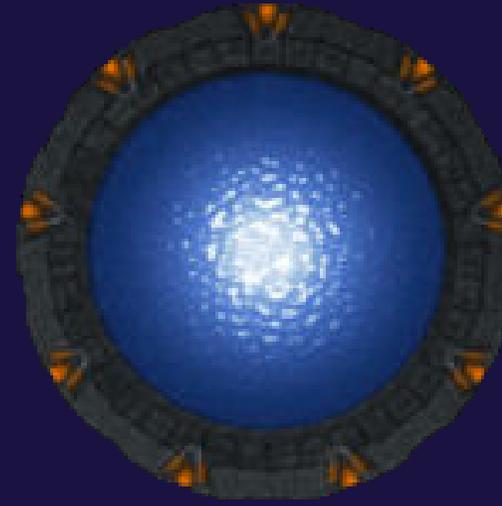
1. le tiene al riparo
dalle intemperie
- e
2. ne frena la fuga
in fase di vapore

Concludendo per
le «palline» di Mercurio metallico

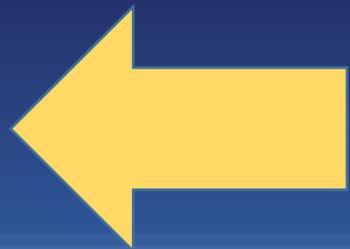
Il sistema ora descritto è STABILE ed ogni immissione di mercurio cessata dal 1991.

Questo non significa che non sia necessaria la BONIFICA per il ripristino ed il riuso dei luoghi: ma le evidenze sperimentali DIMOSTRANO, senza alcuna superficialità, che non vi sono in atto condizioni in grado di produrre danni alla salute umana o al sistema naturale

I due MERCURI:

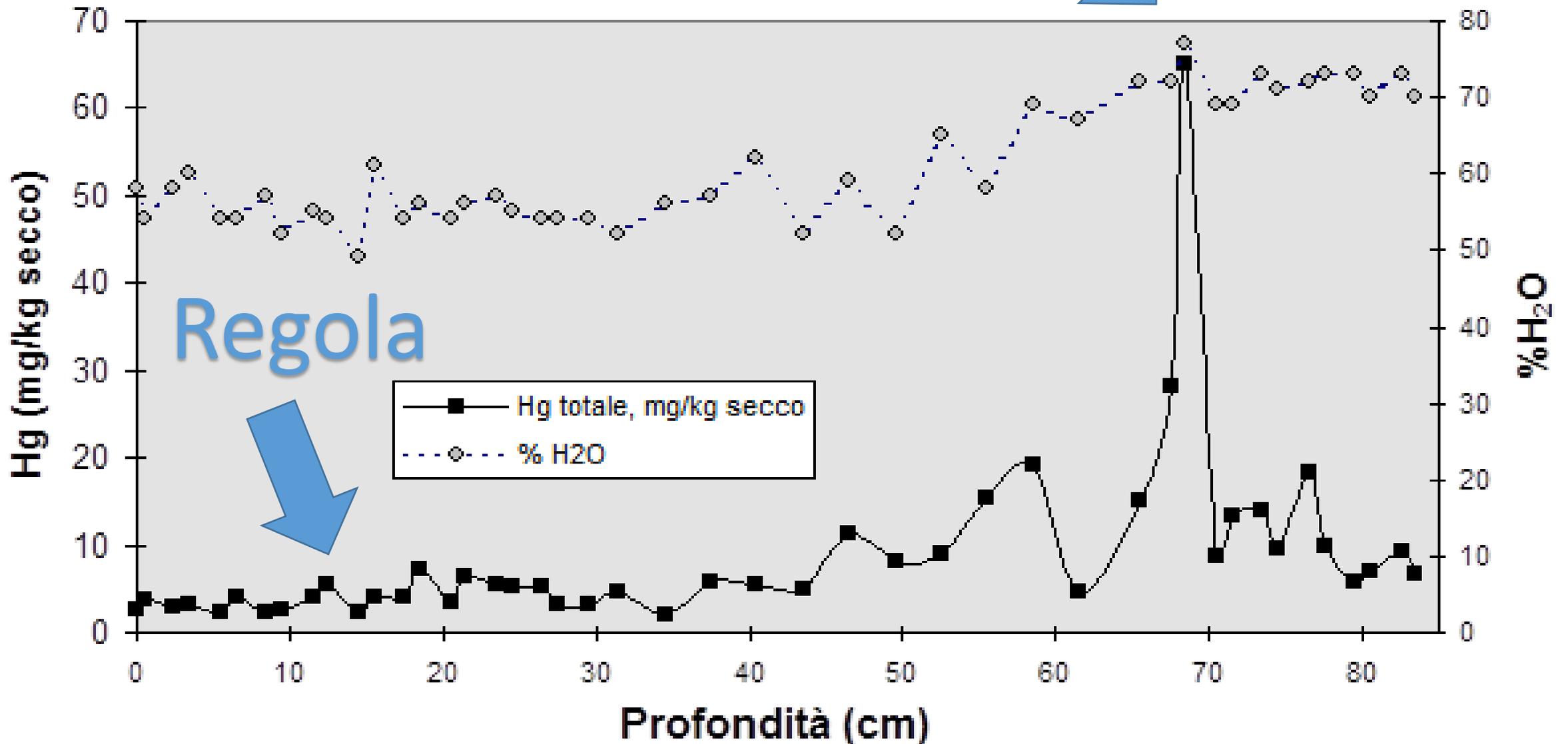
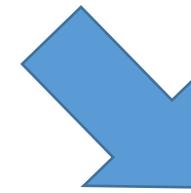


1. Le «palline» di Hg^0
2. I fanghi al mercurio



Carota XIII Sisma

Eccezione



L'eccezione? OK. Ha comunque una sua regola: si trova nei «sedimenti» più profondi (i primi). E' figlia della inesperienza.....Poi superata.

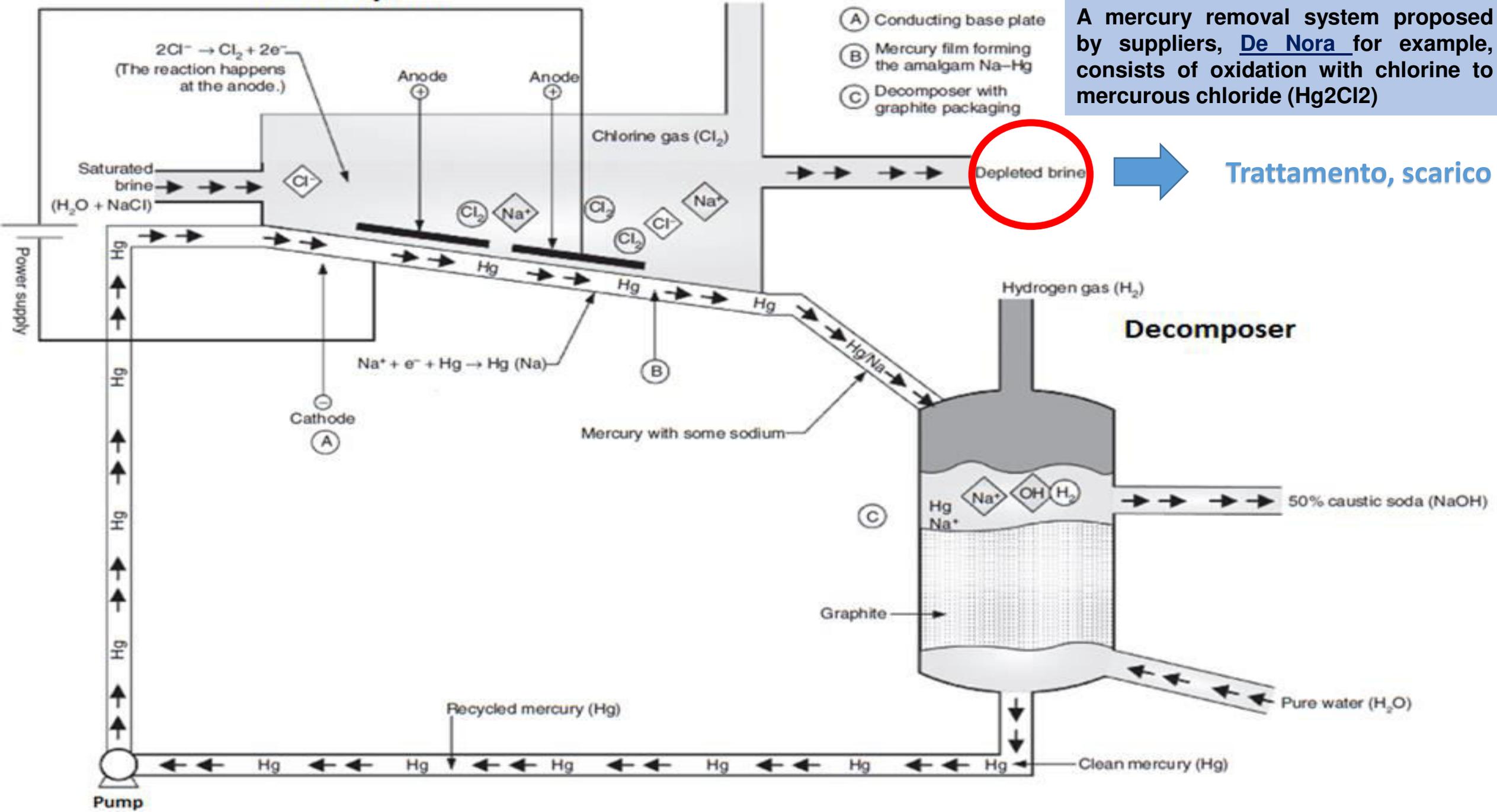
Ma la REGOLA: come si è prodotta ??

PROVIAMO a darne una SPIEGAZIONE

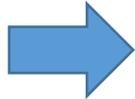
Quanto segue si basa su una serie di ipotesi e di misure sperimentali che, ad oggi, le sorreggono.

**Può essere migliorato, naturalmente.
Al momento, comunque, fornisce un quadro d'insieme leggibile e facilmente verificabile.**

Mercury cell



A mercury removal system proposed by suppliers, De Nora for example, consists of oxidation with chlorine to mercurous chloride (Hg_2Cl_2)



Trattamento, scarico

Nei Cloro-Soda era pratica corrente,
prima di scaricarle, trattare le salamoie
esauste con Cloro gassoso,
per dare una specie «poco solubile»
in acqua: Il CALOMELANO.

Il grosso del mercurio precipitava e veniva
trattenuto dai FILTRI. Ma

Mercury(I) chloride



| Properties | |
|---------------------|-----------------------------|
| Molecular formula | Hg_2Cl_2 |
| Molar mass | 472.09 g/mol |
| Appearance | White solid |
| Density | 7.150 g/cm ³ |
| Melting point | 525 °C (triple point) |
| Boiling point | 383 °C (sublimes) |
| Solubility in water | 0.2 mg/100 mL |
| Solubility | insoluble in ethanol, ether |

Calomelano

| | |
|---------------------|---------------|
| Solubility in water | 0.2 mg/100 mL |
|---------------------|---------------|

Sono 2 mg/L: questo
può passare dai FILTRI,
insieme alla PECE d'anodo

E generare quelli che venivano chiamati
«fanghi a basso¹ tenore di mercurio»
(1,5÷5 mg/kg, sul TAL QUALE,
che fanno 10-15 mg/kg sul SECCO)

¹ Per l'epoca, era BASSO.

Nella filtrazione delle acque di processo

1. Si recuperava MOLTISSIMO MERCURIO

2. E si celebrava il MATRIMONIO tra la PECE (con i suoi annessi e connessi) ed il mercurio, nella specie chimica del CALOMELANO, per la quota che rimaneva IN SOLUZIONE (2 mg/L) (no palline di mercurio metallico)

Il calomelano, come HgCl_2^- , si scioglie anche un po' in acqua: è così che passa attraverso ai FILTRI.

Ma con lui passa anche la PECE persa dagli ANODI di GRAFITE, anch'essa non trattenuta dai filtri.

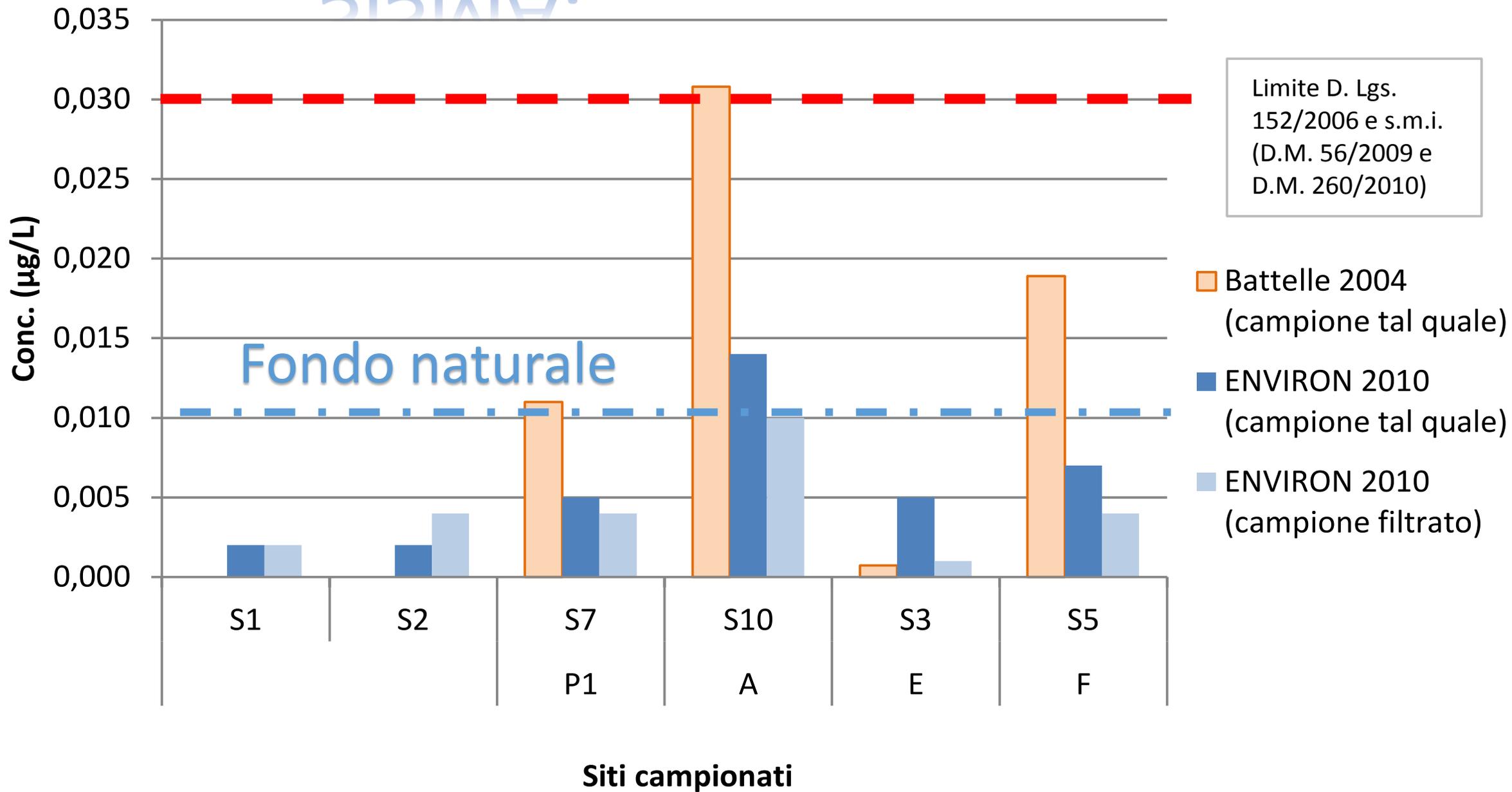
**E nasce l'impasto
che blocca tutti i
contaminanti del
CLORO-SODA,
compreso il
MERCURIO
(che è CALOMELANO)**







SISMA: Hg Totale in Acqua



0 250 500m

N

Punti di prelievo
foglie di Indaco



Reflui

ENICHEM

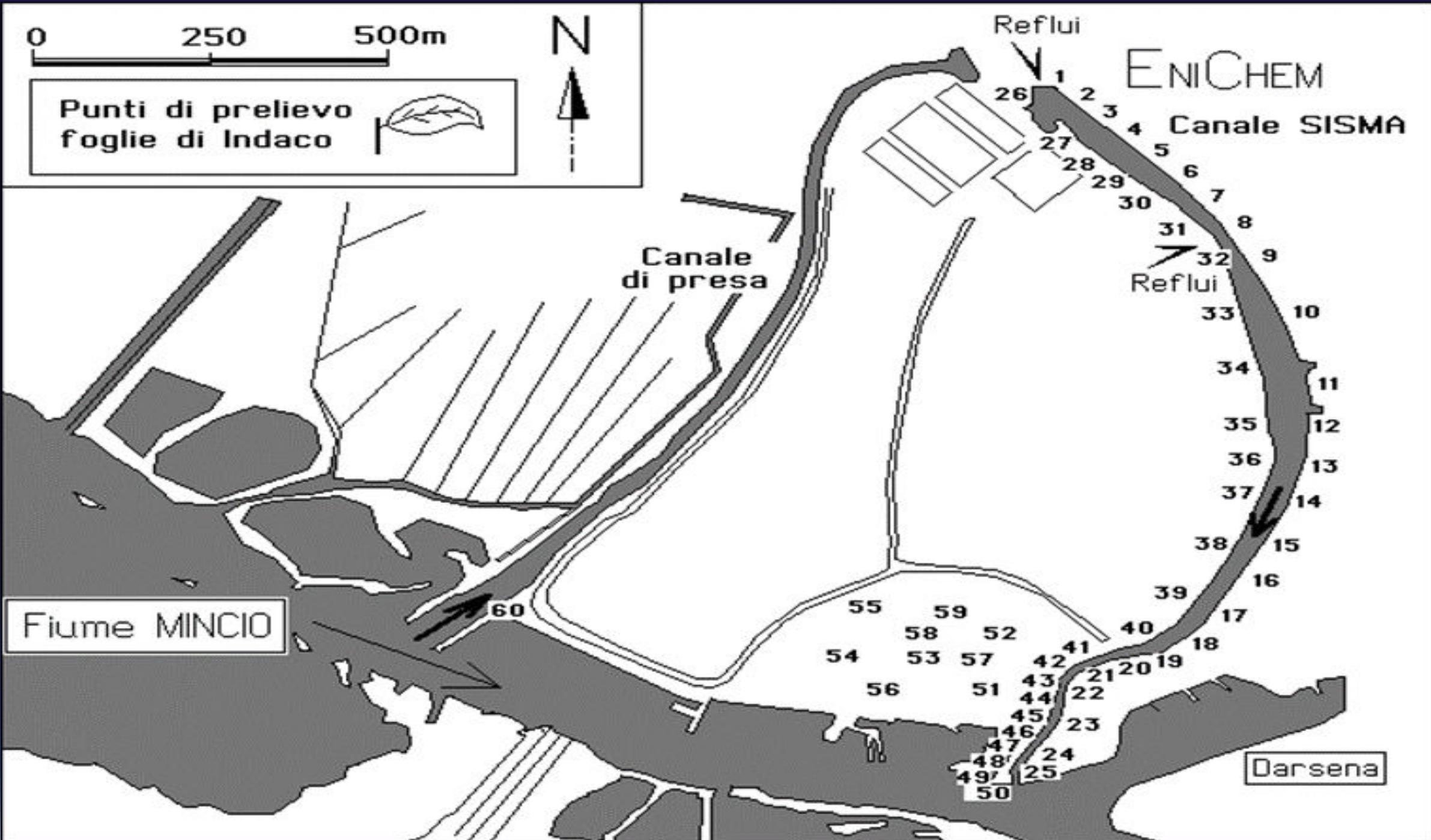
Canale SISMA

Canale
di presa

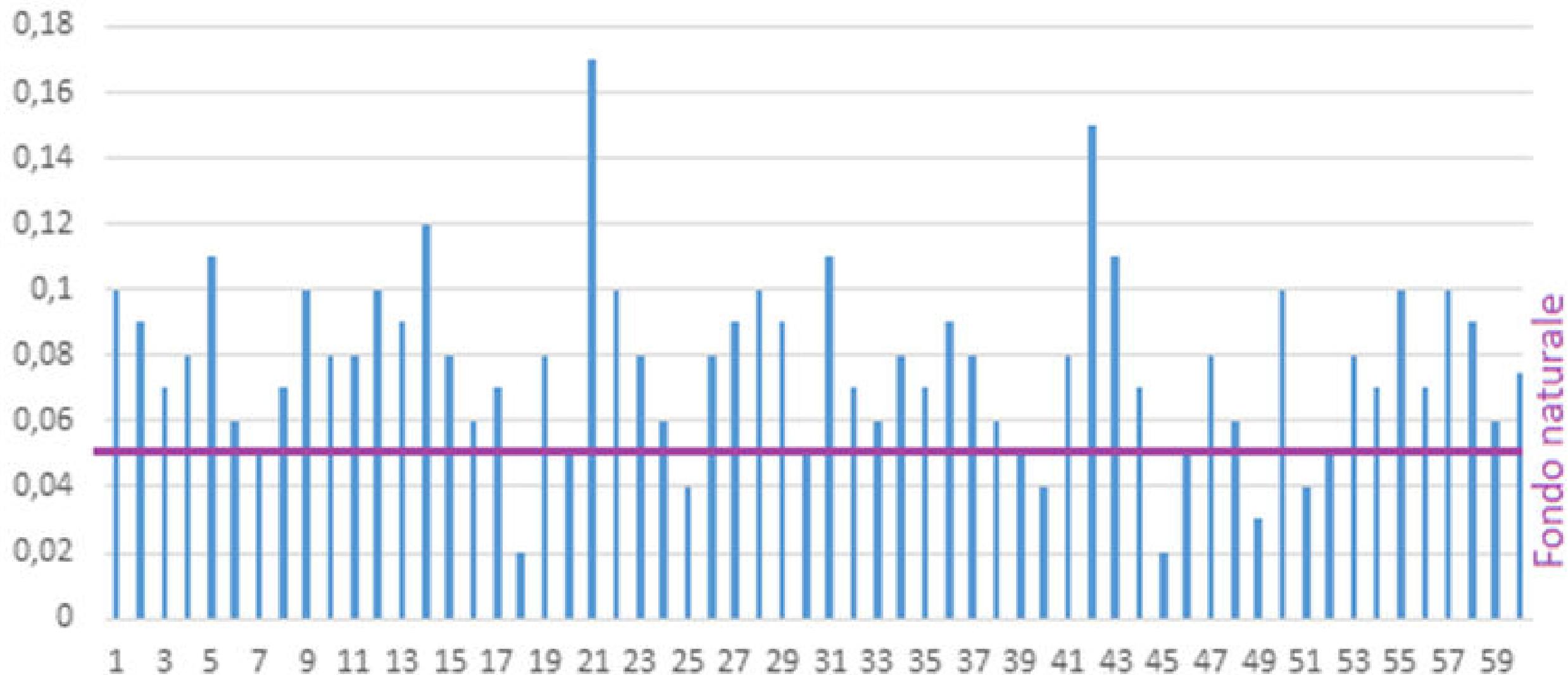
Reflui

Fiume MINCIO

Darsena



Mercurio nelle foglie di Indaco bastardo, mg/kg secco



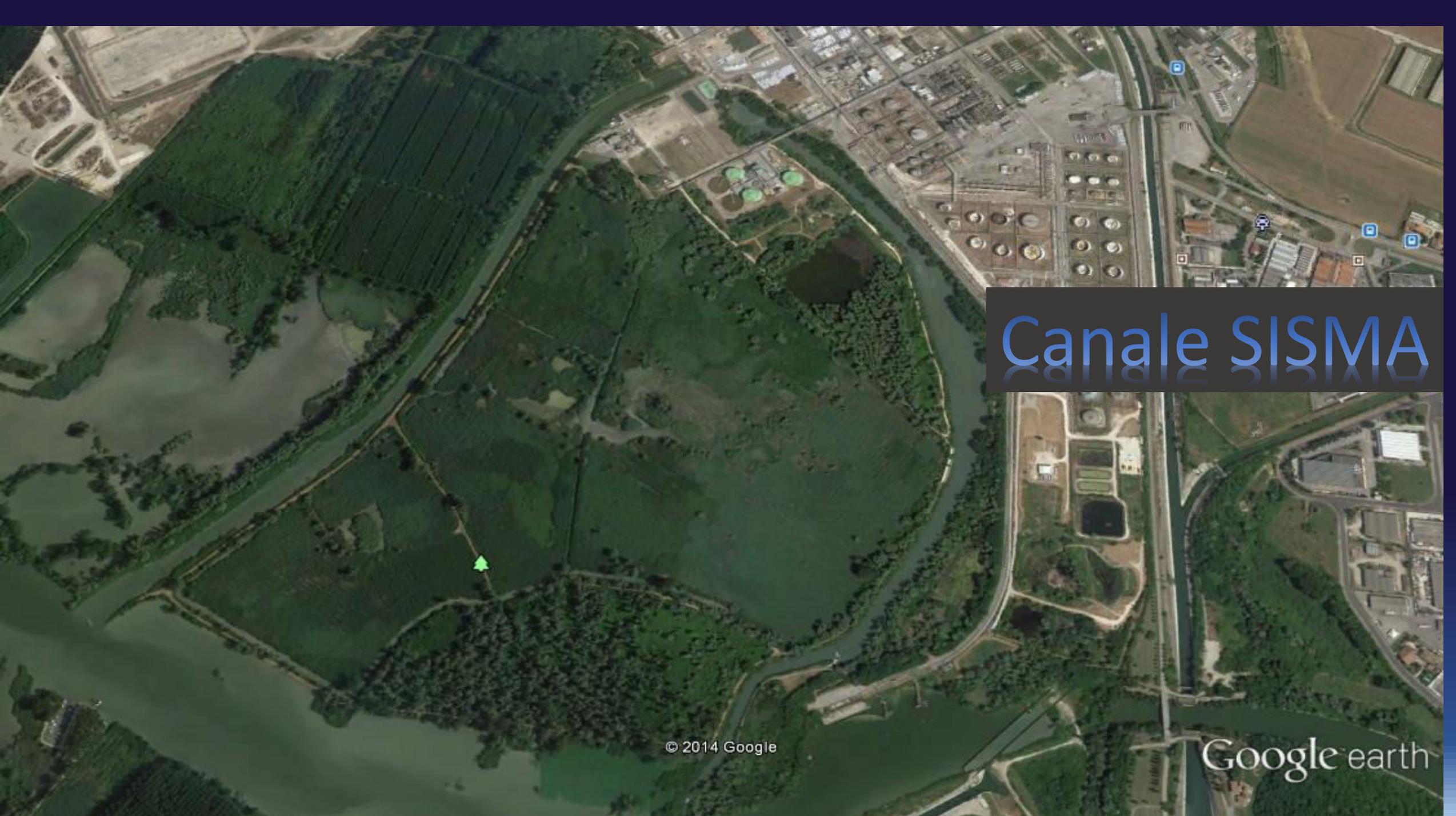
calomelano, Hg_2^{2+}





Il mercurio dei fanghi:

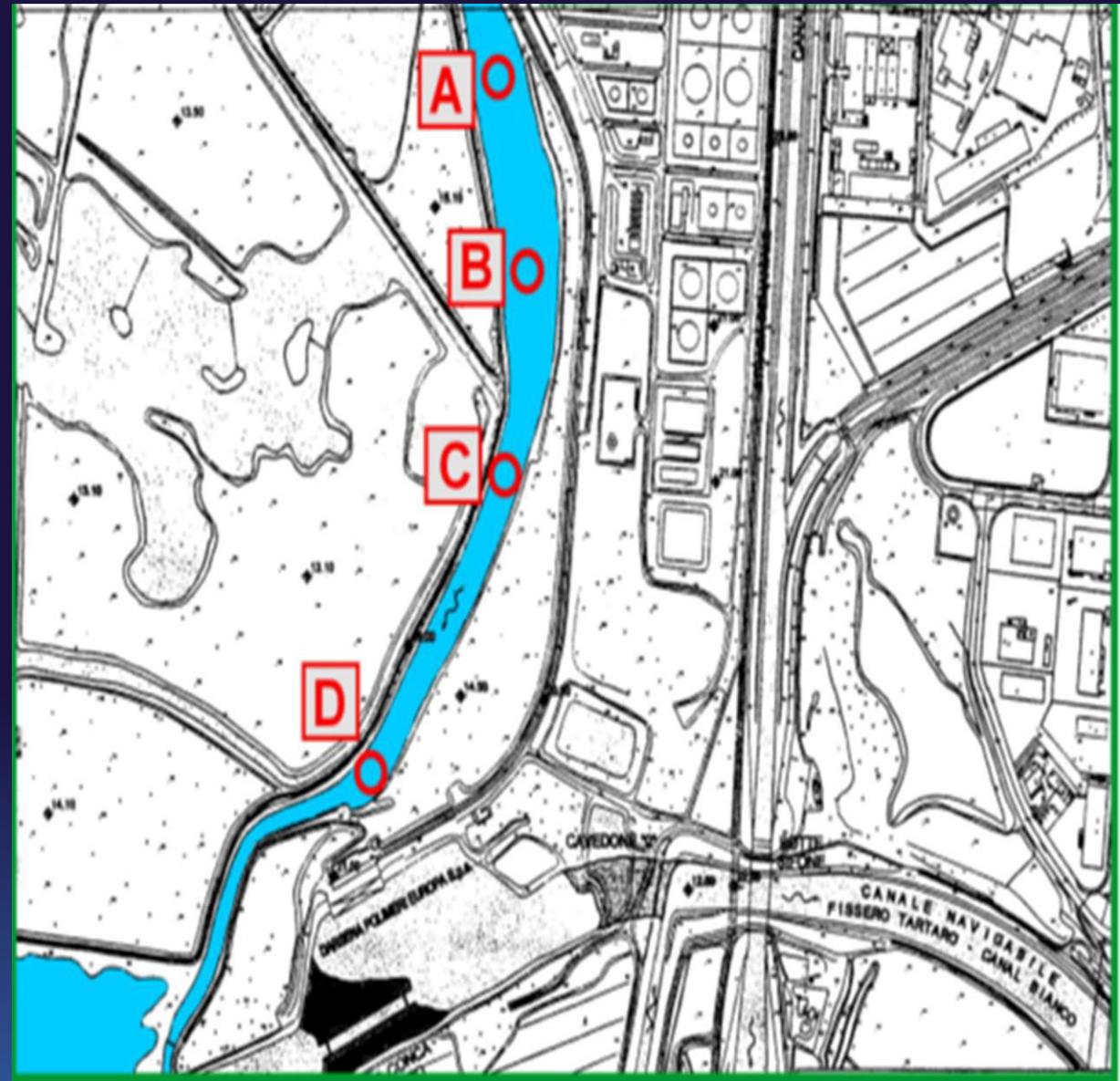
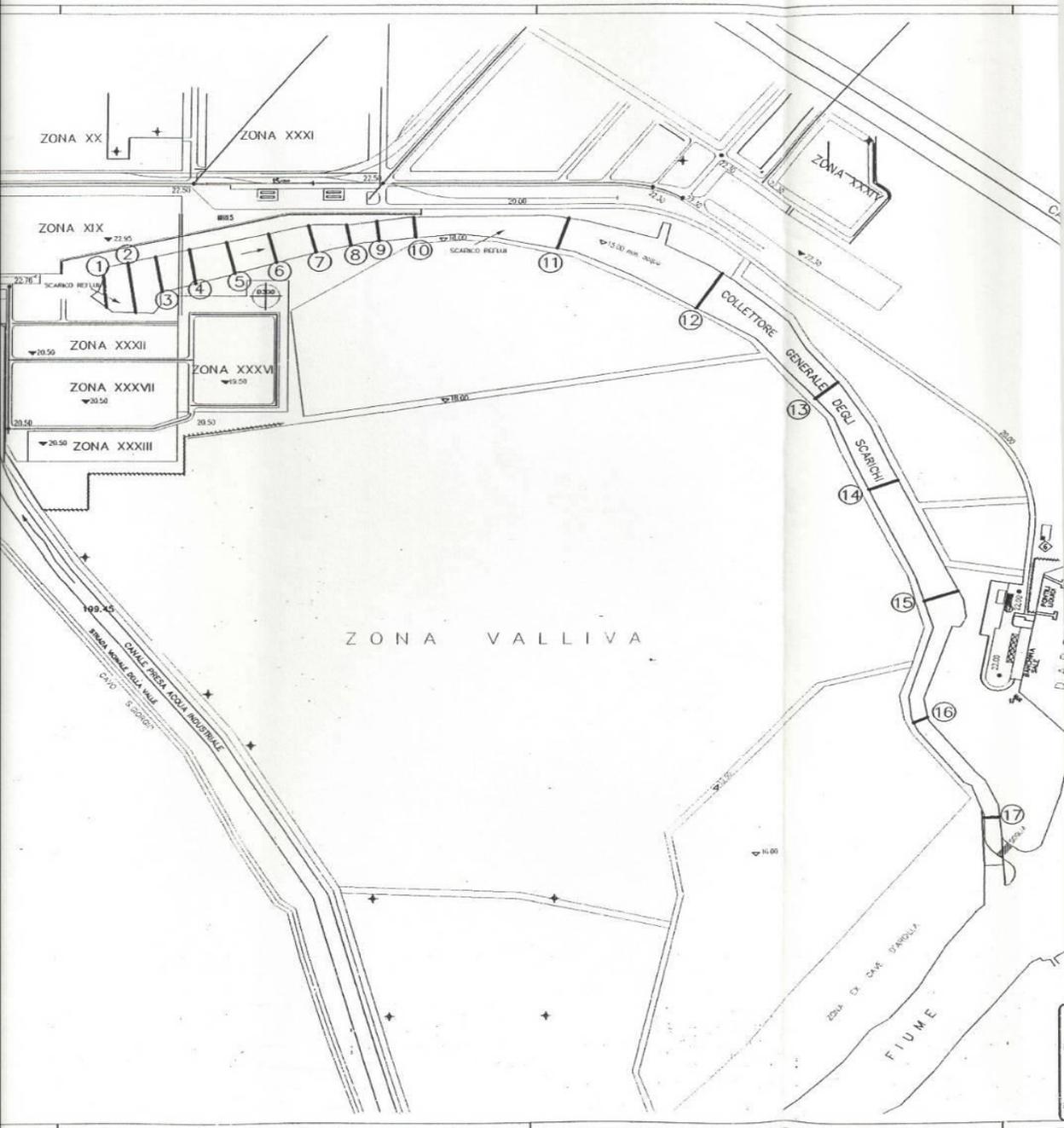
1. È in forma poco mobile in acqua
2. E' in forma poco mobile in aria
3. Non si metila rapidamente

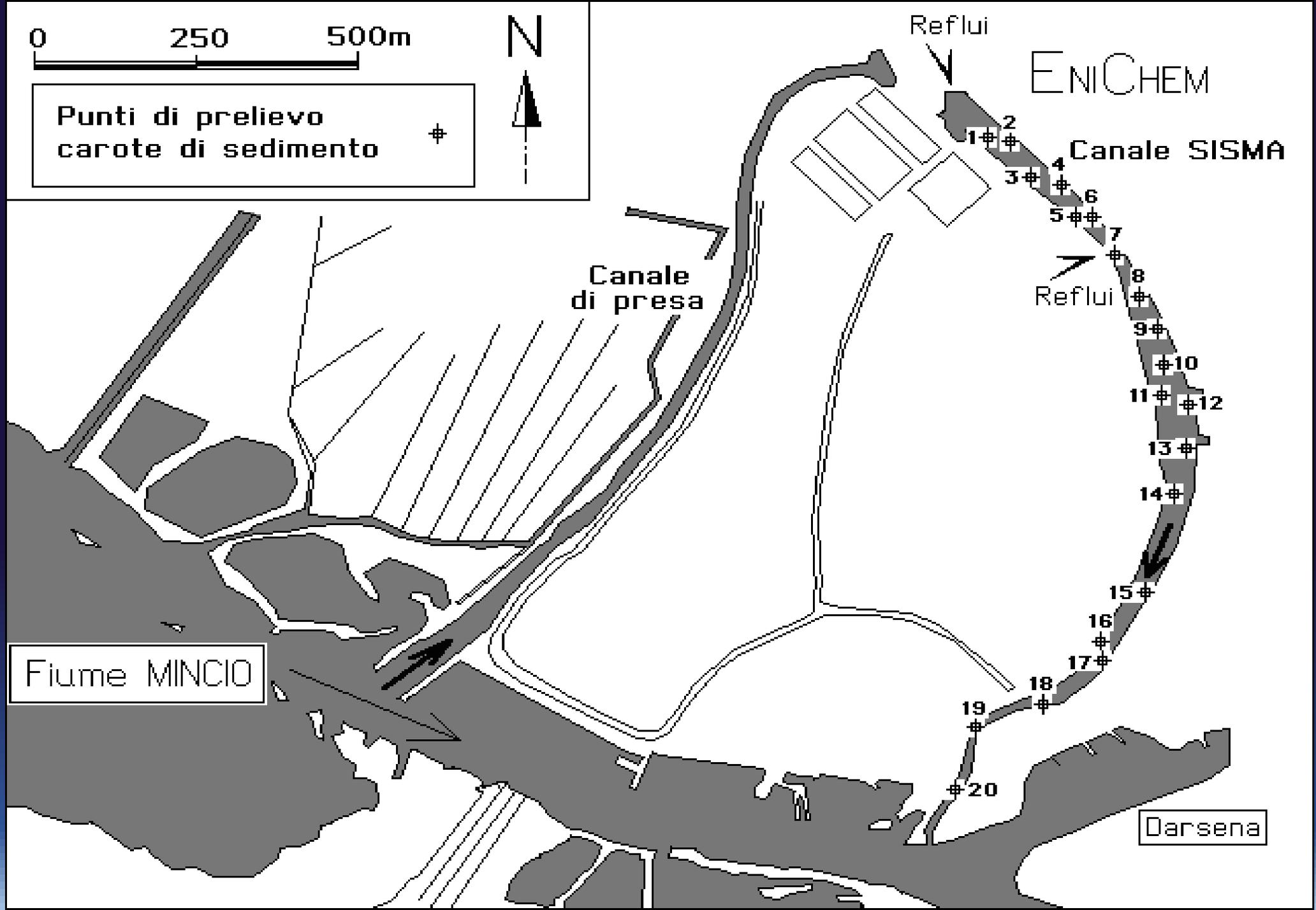


Canale SISMA

© 2014 Google

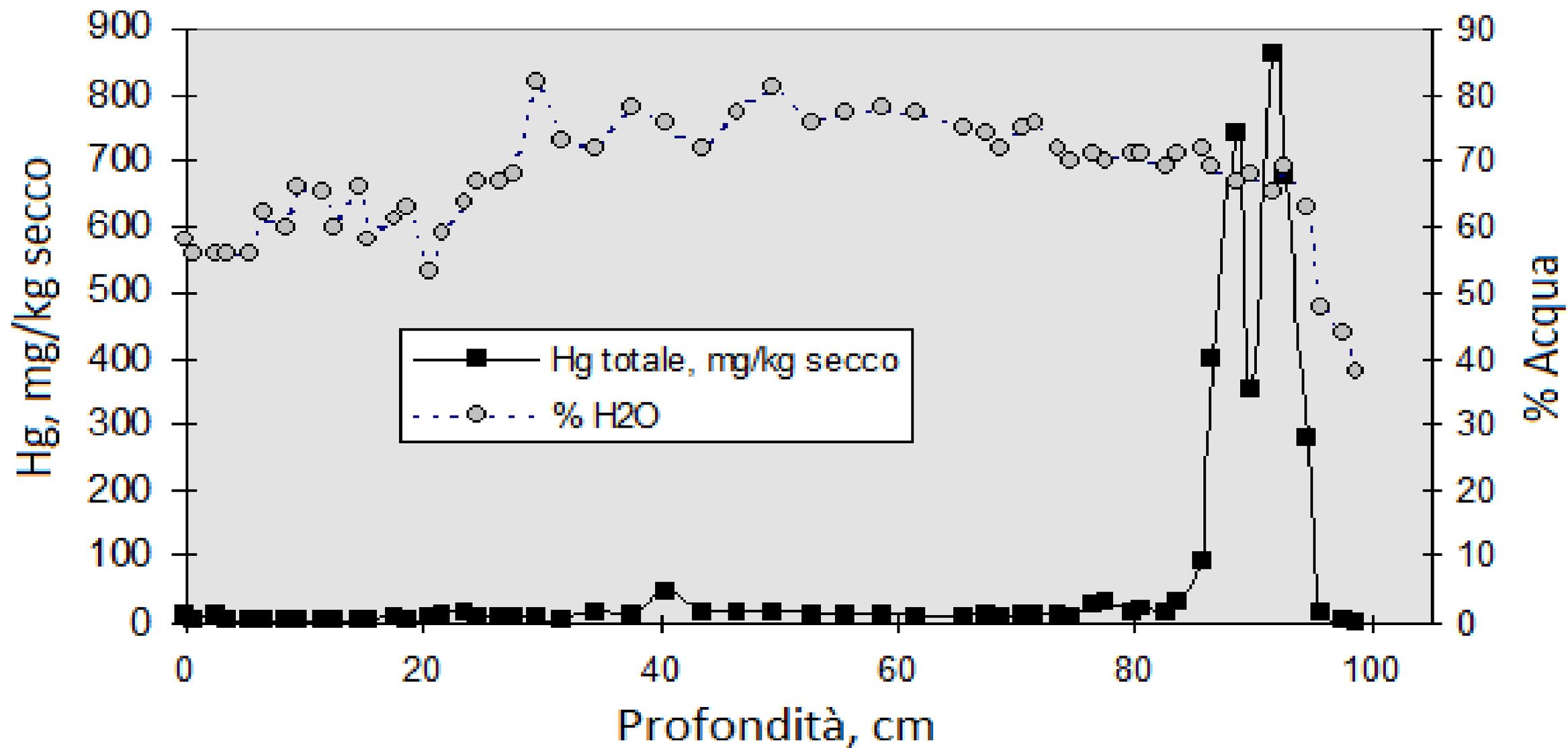
Google earth





Numerosi studi sul *mercurio* nei
sedimenti del SISMA e
sulla *quantità di sedimenti*
del SISMA.

Carota XVI Sisma



Eluati in acqua: tutti negativi.

Nello specifico: <500 ng/L.

Ma il Calomelano: si scioglie sino a

2 mg/L = 2.000.000 ng/L.

Il mercurio è bloccato nella PECE!!

I sedimenti profondi sono i più
«vecchi» ed i più contaminati.

Ma l'acquifero NON è contaminato
da MERCURIO (è bloccato)

Quanto MERCURIO nei SEDIMENTI del SISMA ?

Carico totale

Il calcolo del quantitativo totale di Hg in base ai dati raccolti da Water & Soil Remediation agli inizi del 1998, sulla base della campagna 1997, rappresenta una prima stima della giacitura: 400 kg di mercurio risultavano essere presenti nel canale, contenuti in circa 75'000 m³ di sedimento che, sulla base di una densità pari a 1,5 t/m³ sono 112.500 t. Quattrocento kg di mercurio in queste tonnellate di sedimento danno una concentrazione di mercurio media di 3,55 mg/kg tal quale (non peso secco: con il 70% d'acqua sono 11,82 mg/kg secco). Una verifica a quanto sopra si può effettuare sulla base dei reperti di Bacci e coll. (2000)¹⁹, calcolando la media di tutte le concentrazioni di mercurio misurate nei sedimenti (20 carote di varia lunghezza) prelevati lungo tutta l'asta del Sisma (Figura 11).

Il risultato di questa operazione è nello specchio che segue:

| | |
|-------------------------------|-----------------|
| Numero di misure | 792 |
| <u>Media aritmetica</u> | <u>19,40404</u> |
| LCL 95% | 15,11752 |
| UCL 95% | 23,69056 |
| Deviazione Standard | 61,45458 |
| Errore Standard (della Media) | 2,183694 |
| Minimo | 0,06 |
| Massimo | 862 |

La media è 19,4 mg/kg di sedimento SECCO, valore che non si discosta molto dalla prima stima e che, se lo vogliamo accettare, porta il carico di mercurio nel complesso dei sedimenti del canale Sisma da 400 a circa 650 kg. Probabilmente il mercurio nei sedimenti del Sisma è vicino ai 500 kg (non tonnellate). Un valore assai contenuto se si considera che la sola carica delle 104 celle al mercurio de reparto Elettrolisi di Mantova era di 255 tonnellate di mercurio metallico e che gli impieghi di mercurio erano dell'ordine di 100 grammi per tonnellata di cloro prodotta che valgono, sulla base di 100.000 tonnellate di cloro prodotte all'anno, ben 10 tonnellate di mercurio all'anno (150 tonnellate nei quindici anni che vanno dal 1957 al 1972)²⁰.

Di queste, nei sedimenti del canale Sisma, ne è finito solo lo 0,3%.

CINQUECENTO Chilogrammi
(per un volume di meno di 70 litri, come Hg_2Cl_2)

vicino ai 500 kg (non tonnellate). Un valore assai contenuto se si considera che la sola carica delle 104 celle al mercurio de reparto Elettrolisi di Mantova era di 255 tonnellate di mercurio metallico e che gli impieghi di mercurio erano dell'ordine di 100 grammi per tonnellata di cloro prodotta che valgono, sulla base di 100.000 tonnellate di cloro prodotte all'anno, ben 10 tonnellate di mercurio all'anno (150 tonnellate nei quindici anni che vanno dal 1957 al 1972)²⁰.

Di queste, nei sedimenti del canale Sisma, ne è finito solo lo 0,3%.

500 kg di Hg inorganico

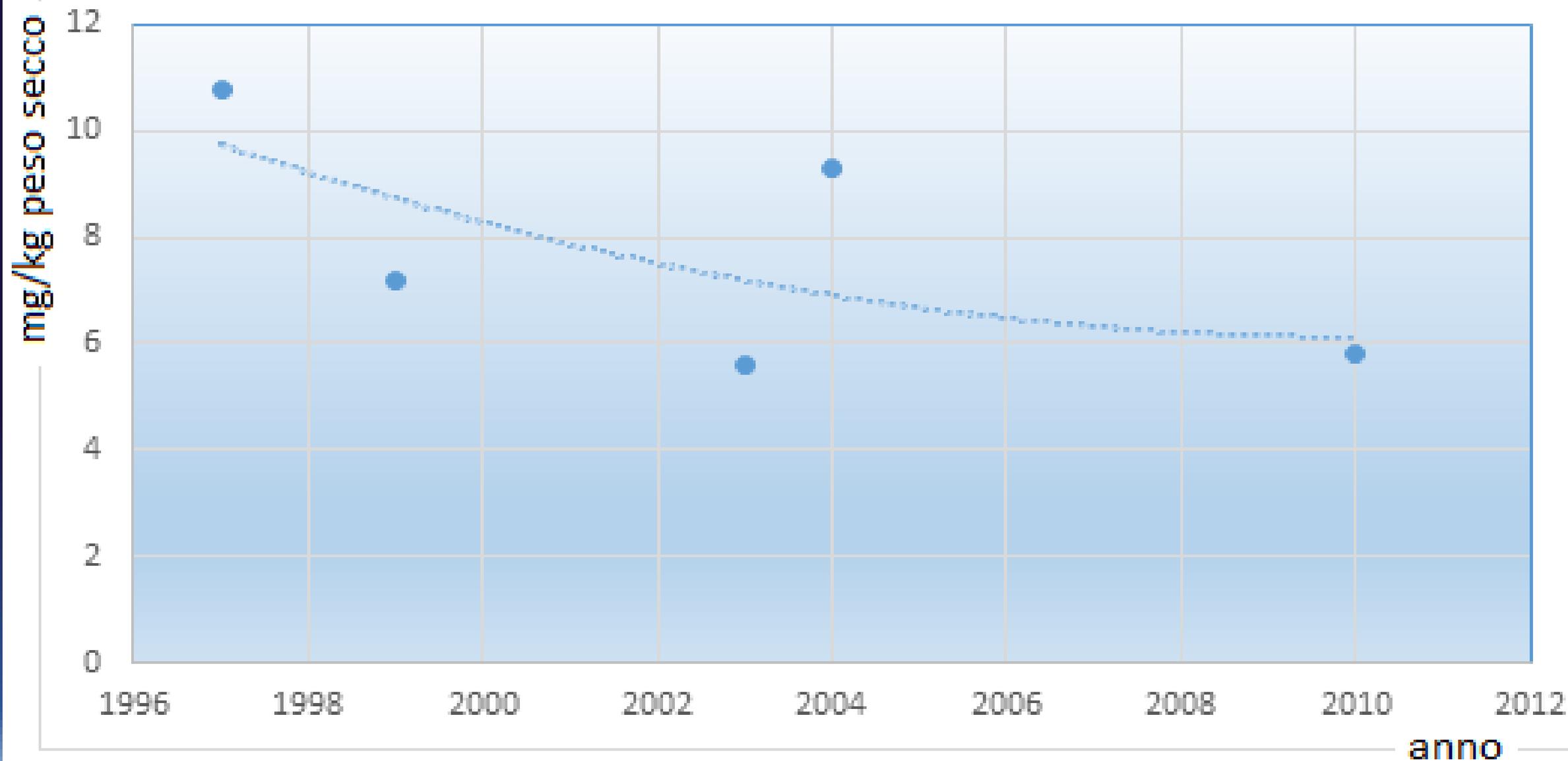
Sin qui ciò che riguarda il complesso dei sedimenti del canale SISMA (tutta la loro giacitura).

Lo STRATO ACCESSIBILE
agli Organismi Acquatici, i primi 30 cm:

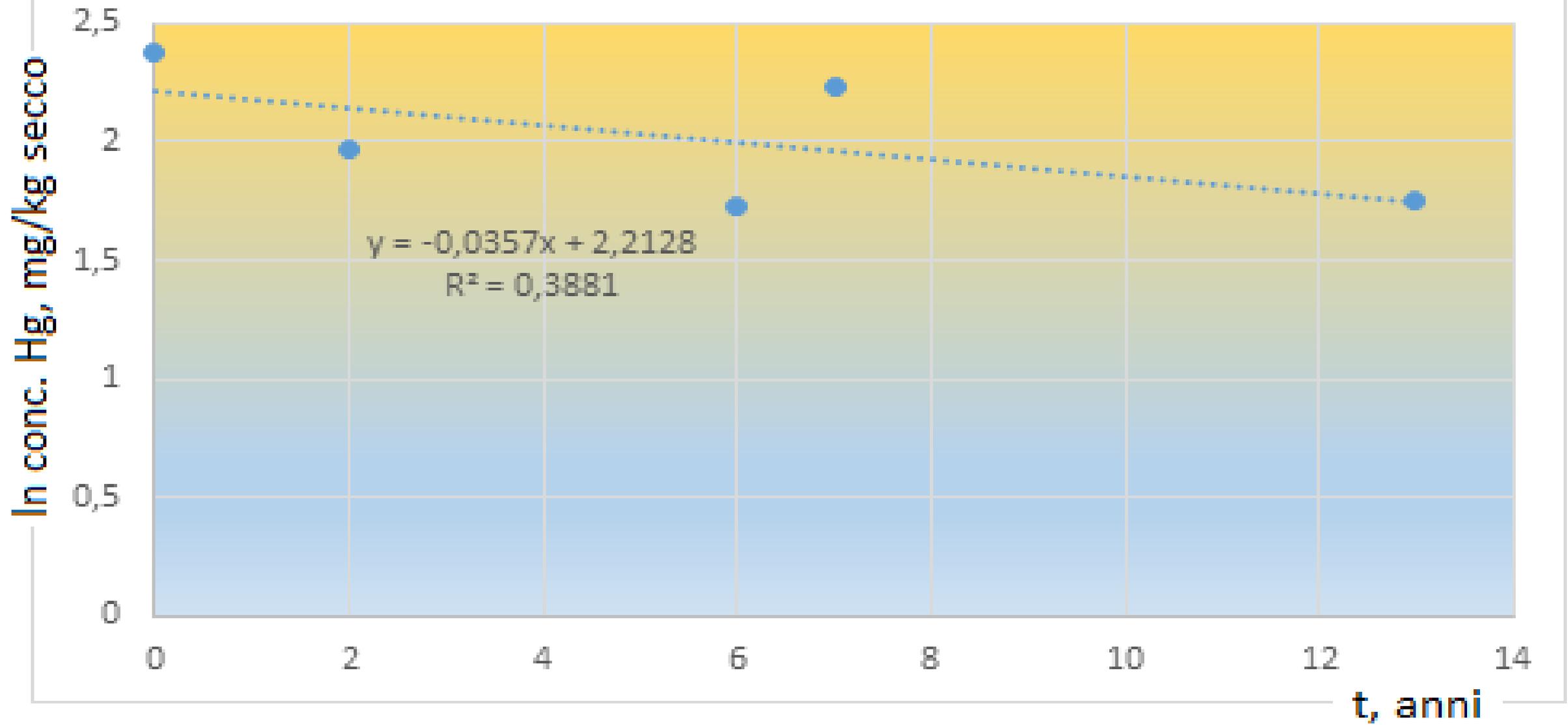
1. È meno contaminato di quelli sottostanti;
2. Riceve apporti di nuovo sedimento non contaminato;
3. E' in fase di CLEARANCE dal 1972.



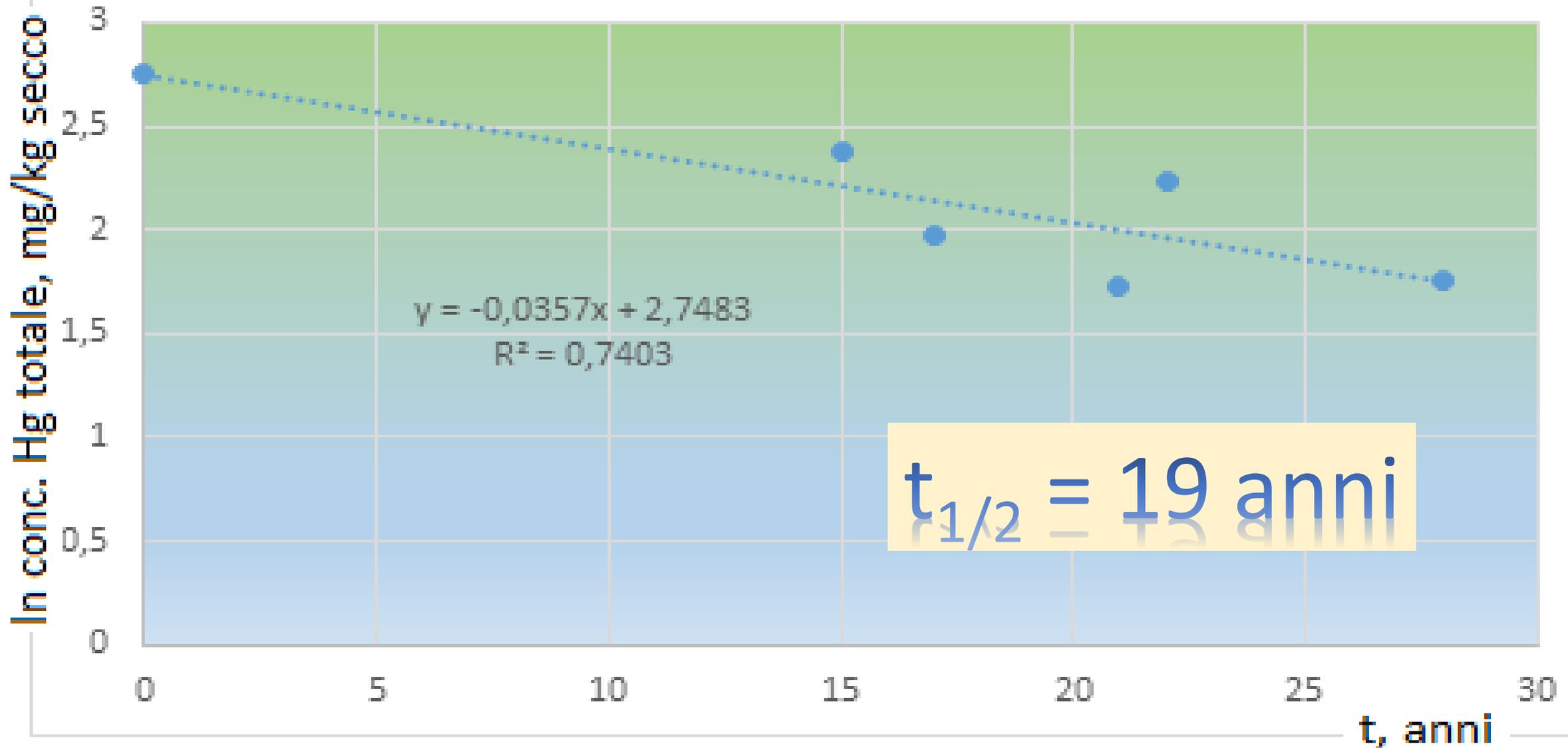
Hg totale nei sedimenti di superficie (0÷30 cm)



Hg totale: Clearance nel sedimento di superficie

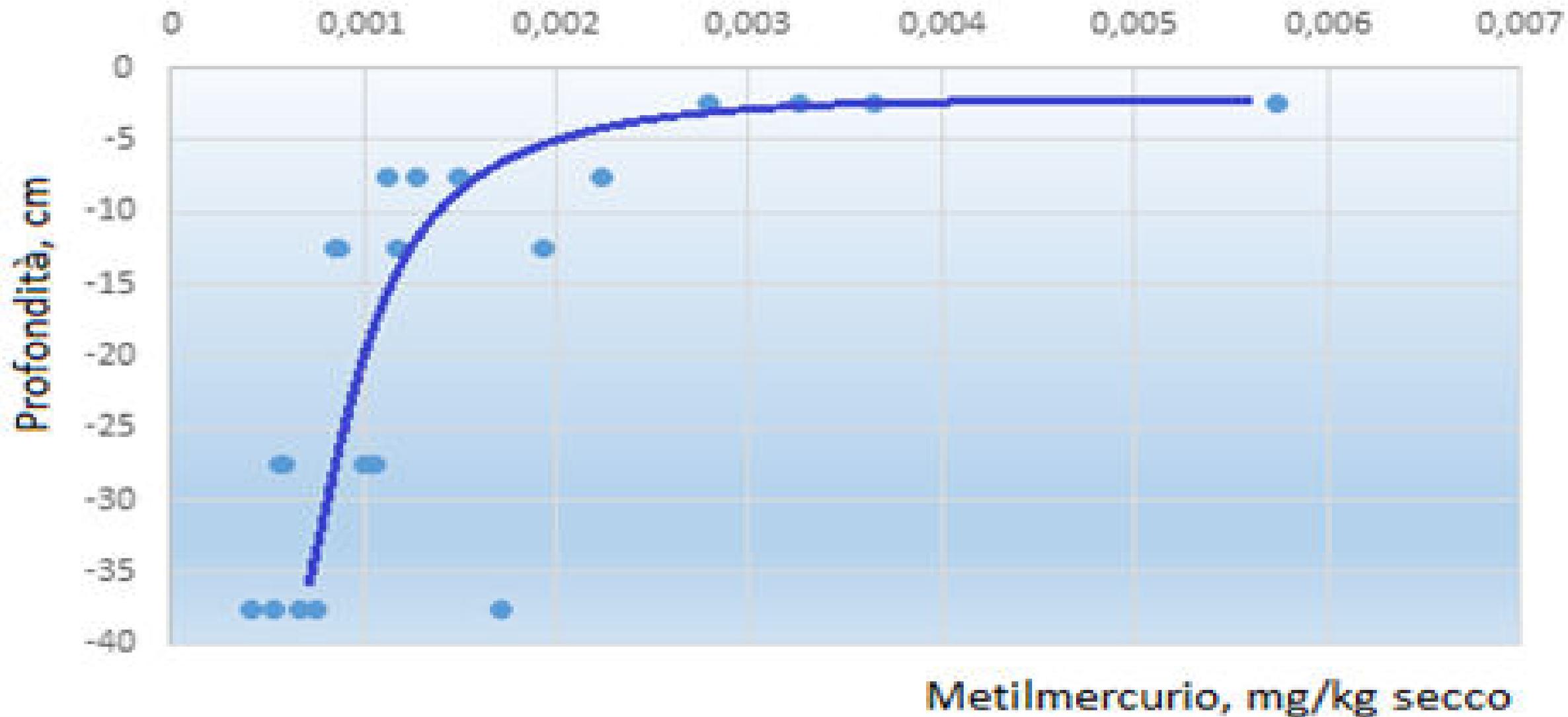


Estrapolazione della Clearance al tempo zero **1972**

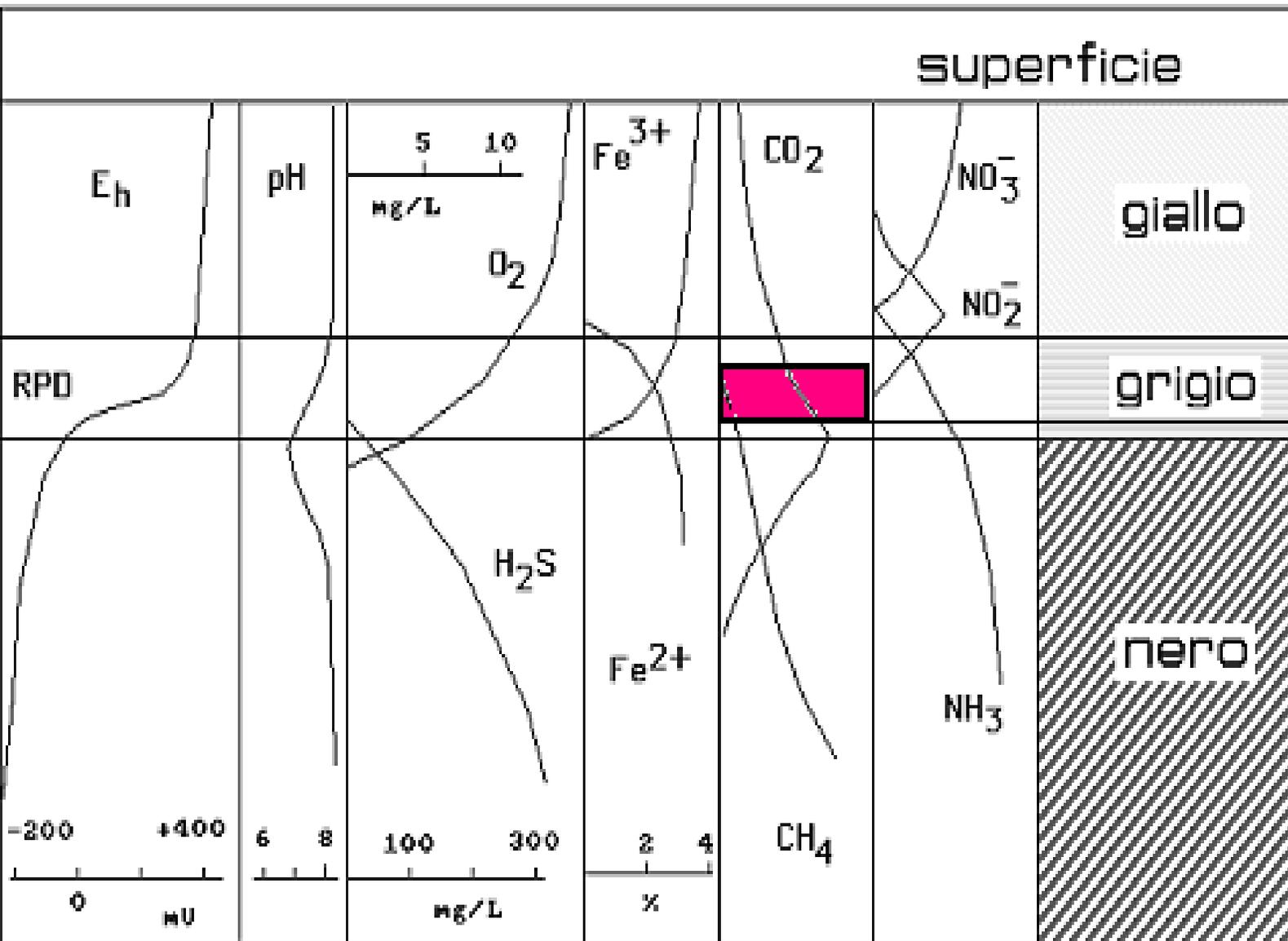


Metilazione del MERCURIO nei SEDIMENTI del SISMA

Battelle: Metilmercurio nei sedimenti e Profondità

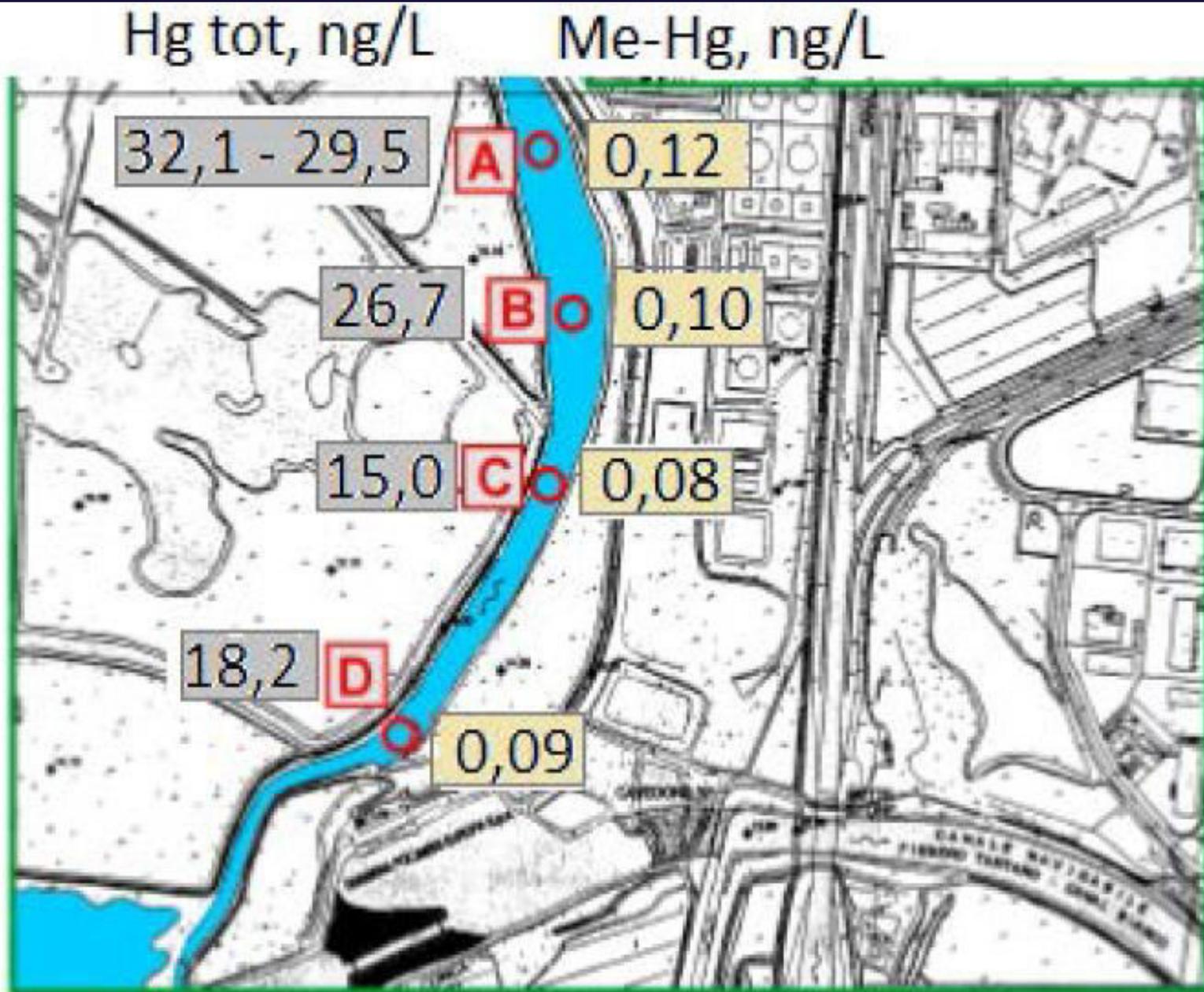


Ossigeno e sedimenti: potenziale redox e profondità



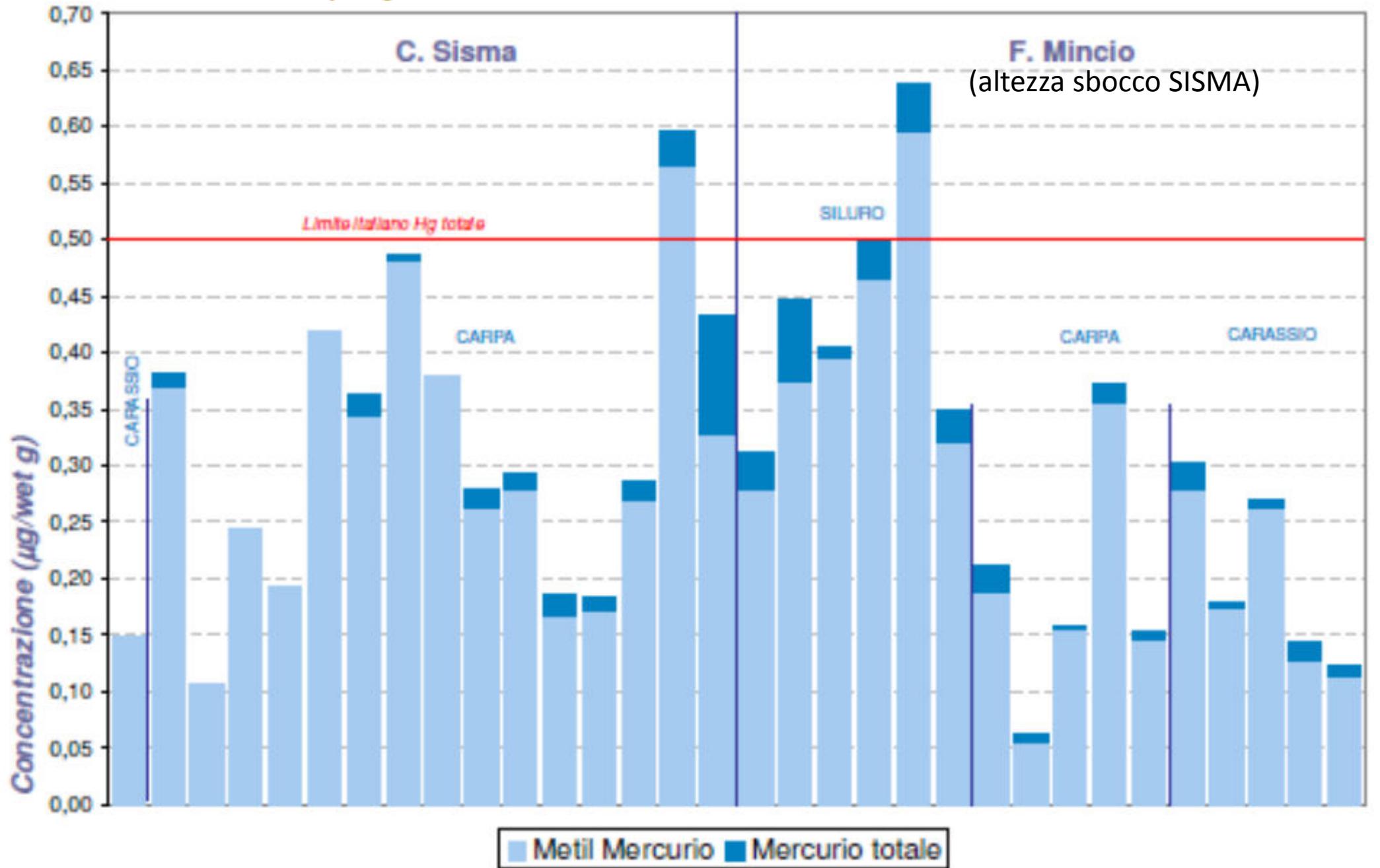
Zona di metilazione del mercurio

Nei sistemi terrestri la presenza di aria negli interstizi impedisce l'instaurarsi di condizioni riducenti



Metilazione
del mercurio:
molto lenta
e non efficace.
Nel muscolo
dei Pesci:
Metilmercurio

Campagna BATTELLE 2007



Mercurio
nei PESCI
del SISMA:
molto
BASSO



**Dal 2004: i pesci del SISMA
sono del SISMA!**

2013/12/03



2013/12/03

IL LIMITE di LEGGE si applica
alla media di più esemplari:

SEMPRE RISPETTATO

(anche se la pesca

è ancora VIETATA)



Tabella 9: Concentrazioni chimiche e parametri morfologici dei campioni di pesci analizzati (filetto)

| Specie | ID chimica | RT | L (mm) | Età (anni) | Umidità (%) | Hg (mg/kg p.u.) | MeHg (ug/g p.u.) | Lipidi (%) |
|---------------------|------------|----|--------|------------|-------------|-----------------|------------------|------------|
| Canale Sisma | | | | | | | | |
| Carassio | SISMA-11 | O | 388 | 5+ | 74,3 | 0,24 | 0,24 | 1,2 |
| Carassio | SISMA-12 | O | 378 | 5+ | 77,2 | 0,22 | 0,23 | 1,2 |
| Carassio | SISMA-13 | O | 335 | 4+ | 75,9 | 0,13 | 0,13 | 1,8 |
| Carassio | SISMA-14 | O | 375 | 5+ | 77,7 | 0,14 | 0,14 | 1,1 |
| Carassio | SISMA-15 | O | 358 | 5+ | 78,1 | 0,16 | 0,15 | 1,2 |
| Carpa | SISMA-2 | O | 546 | 7+ | 77,4 | 0,26 | 0,26 | 1,2 |
| Carpa | SISMA-3 | O | 193 | 0+ | 79,4 | 0,06 | 0,06 | 1 |
| Carpa | SISMA-4 | O | 180 | 0+ | 78,3 | 0,13 | 0,12 | 1 |
| Carpa | SISMA-5 | O | 483 | 8+ | 77,4 | 0,21 | 0,22 | 1 |
| Carpa | SISMA-6 | O | 190 | 1+ | 78,6 | 0,1 | 0,1 | 1 |
| Lucioperca | SISMA-7 | P | 305 | 1+ | 78,3 | 0,14 | 0,16 | 0,9 |
| Lucioperca | SISMA-8 | P | 280 | 1+ | 77,5 | 0,13 | 0,14 | 1 |
| Lucioperca | SISMA-9 | P | 280 | 1+ | 77,7 | 0,2 | 0,22 | 1 |
| Lucioperca | SISMA-10 | P | 285 | 1+ | 78,8 | 0,18 | 0,18 | 0,7 |
| Siluro | SISMA-1 | P | 870 | 5+ | 76,1 | 0,42 | 0,45 | 1,9 |

*Campione composito: i valori morfologici sono riportati come valore medio

RT= Ruolo Trofico. O: onnivoro, P: predatore

L= lunghezza

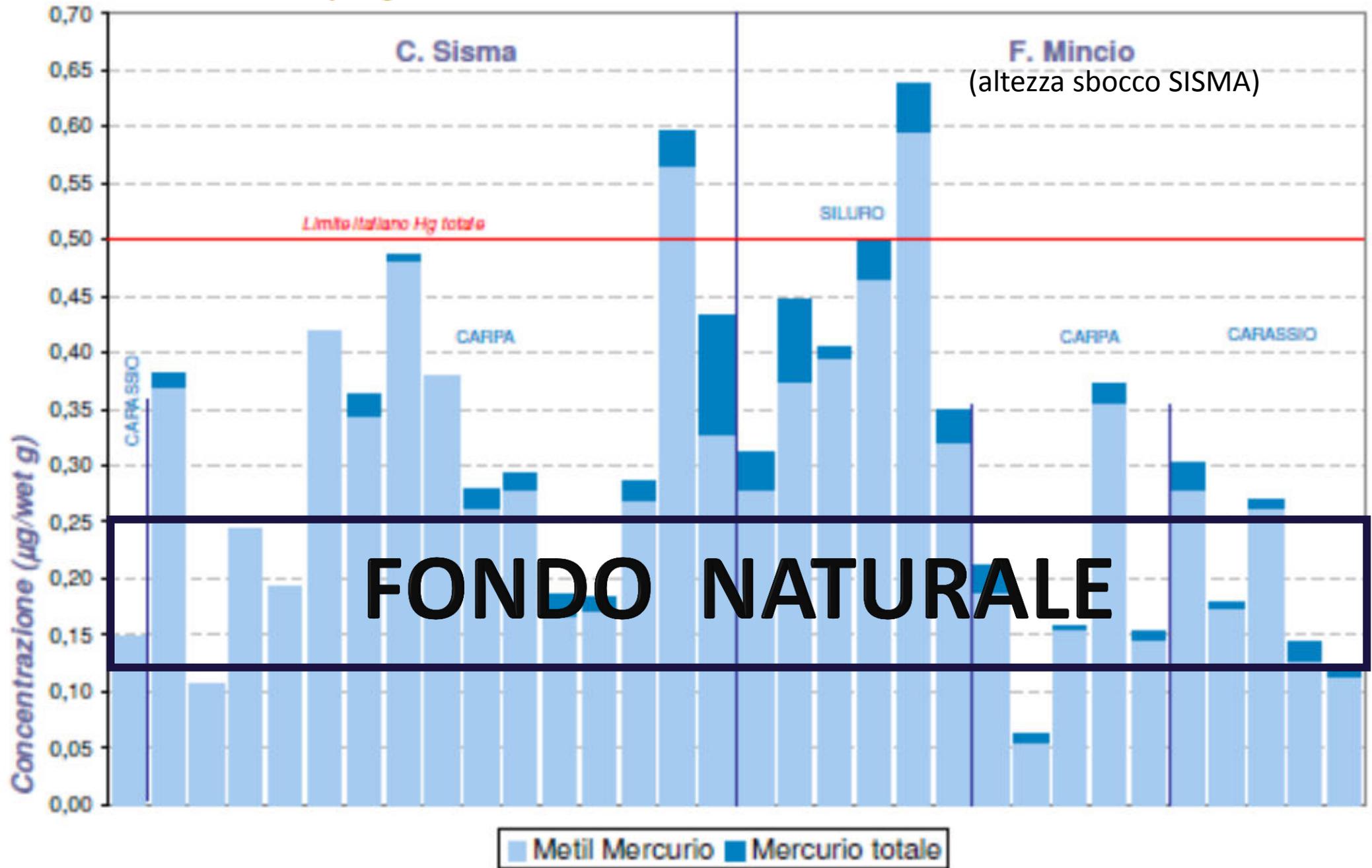
Pesci del Lago Maggiore – Canton Ticino

Ritornando alle acque interne, tanto per avere un'idea dei livelli di mercurio nel pesce si vedano i dati qui di seguito ricavati da 10 *pool* di individui costituiti da 5 pesci ciascuno (per un totale di 50 pesci) dal Laboratorio Cantonale di Bellinzona (Canton Ticino; CH) catturati nella primavera del 2010⁹.

| parte edibile | | Agoni primavera 2010 50 pesci per un totale di 10 campioni | | | |
|---------------|-------|---|---------|-------|-------|
| | | media | mediana | min. | max. |
| Lunghezza | cm | 29.3 | 29.4 | 28.3 | 30.4 |
| Peso lordo | g | 190.7 | 189.0 | 174.7 | 227.4 |
| Mercurio | µg/kg | 203 | 201 | 183 | 245 |

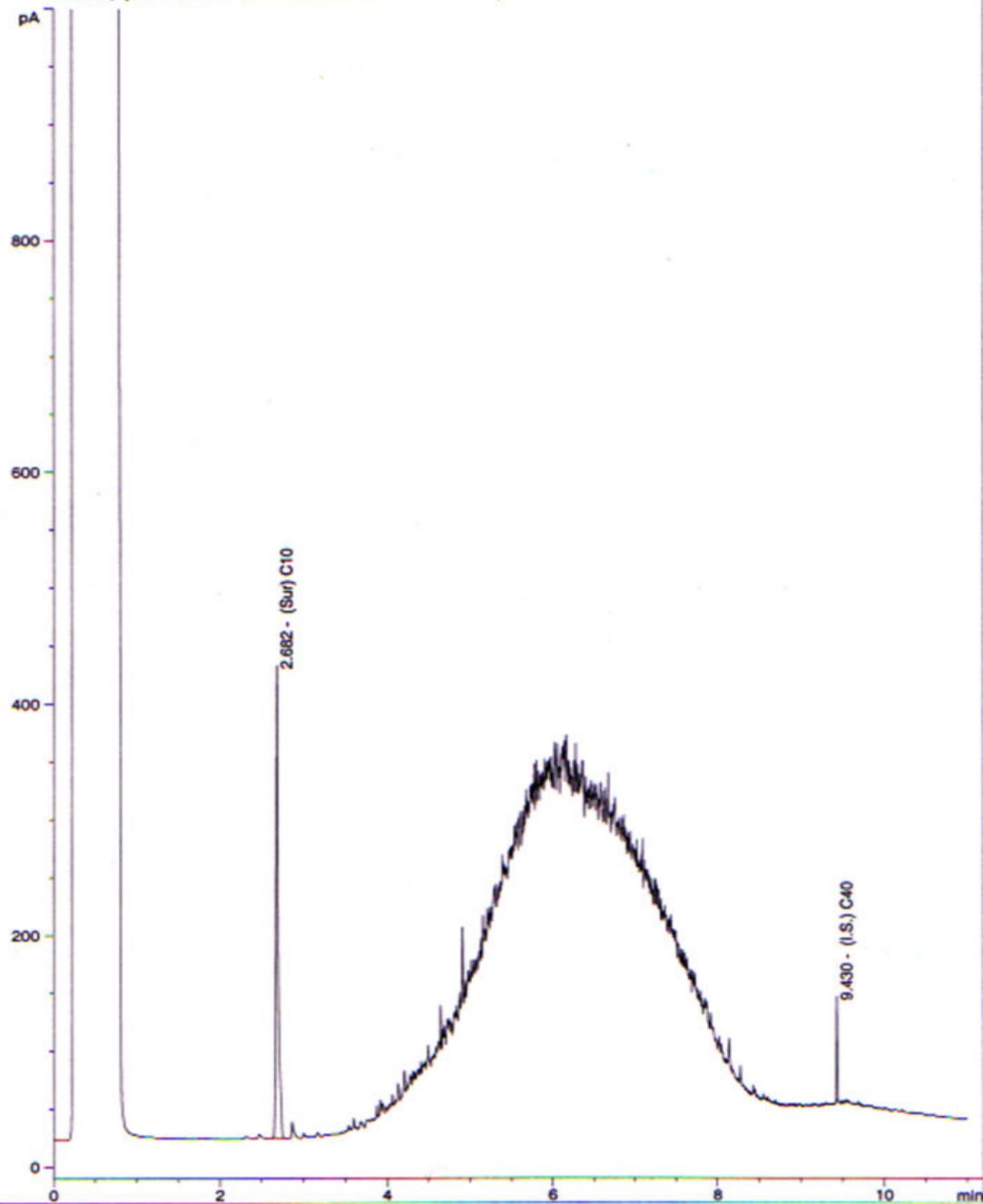
0,18÷0,25 mg/kg di muscolo fresco

Campagna BATTELLE 2007



II MERCURIO dei sedimenti del SISMA

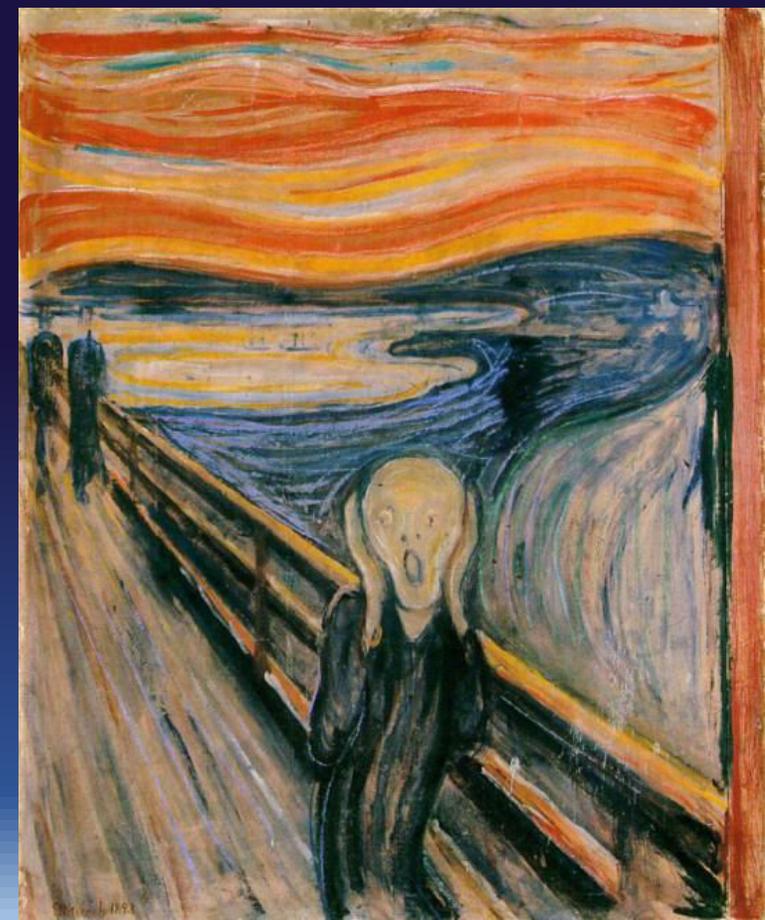
NON è da SOLO!



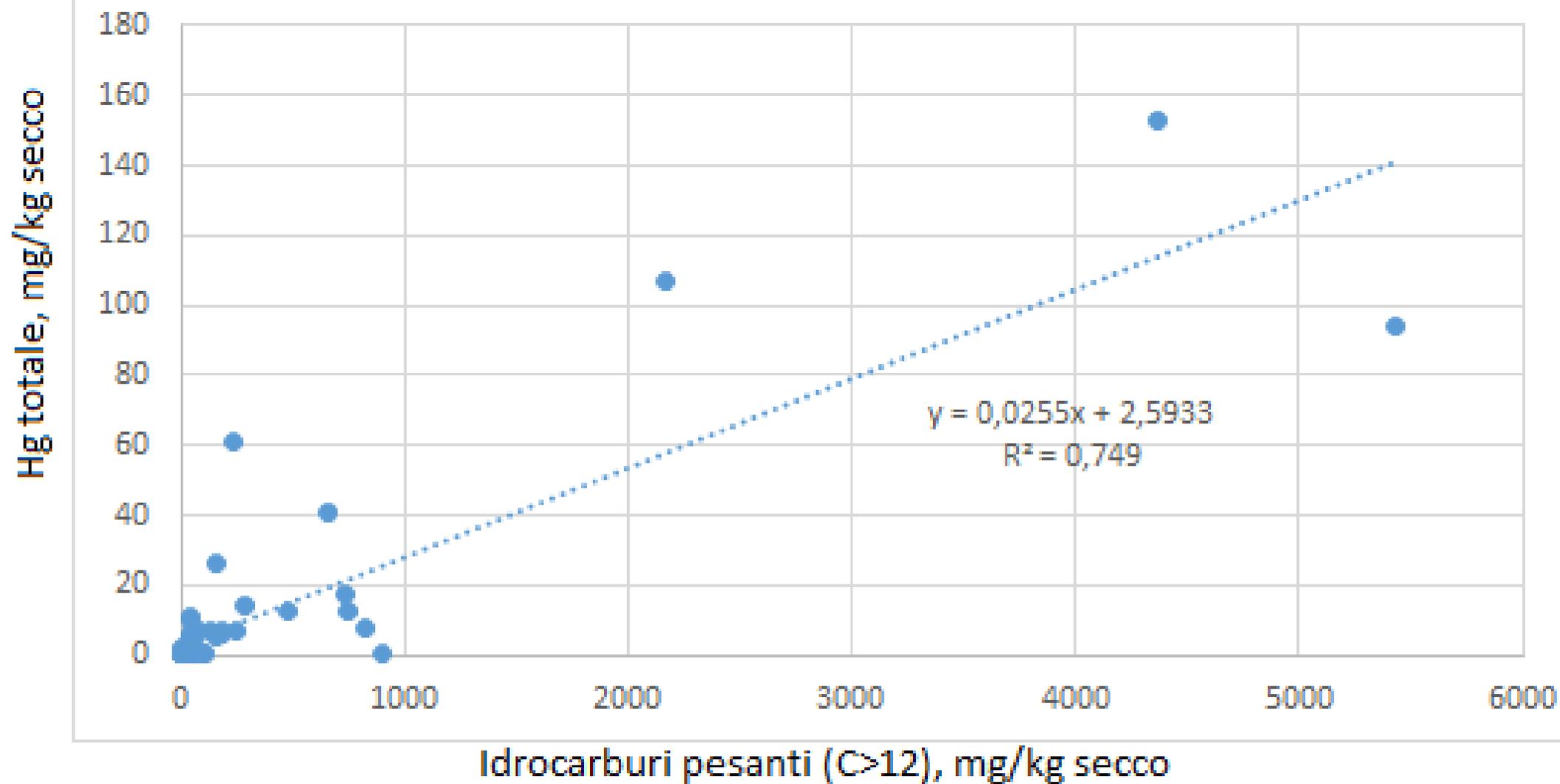
E' associato a degli
«IDROCARBURI
PESANTI».

Che non sono una
Miscela di paraffine
Con $C > 12$, ma una
GOBBA irrisolta...
che diviene un marker!

Ed a delle «DIOSSINE» !!



Fase 1 + Fase 2 - Hg vs Idrocarburi pesanti

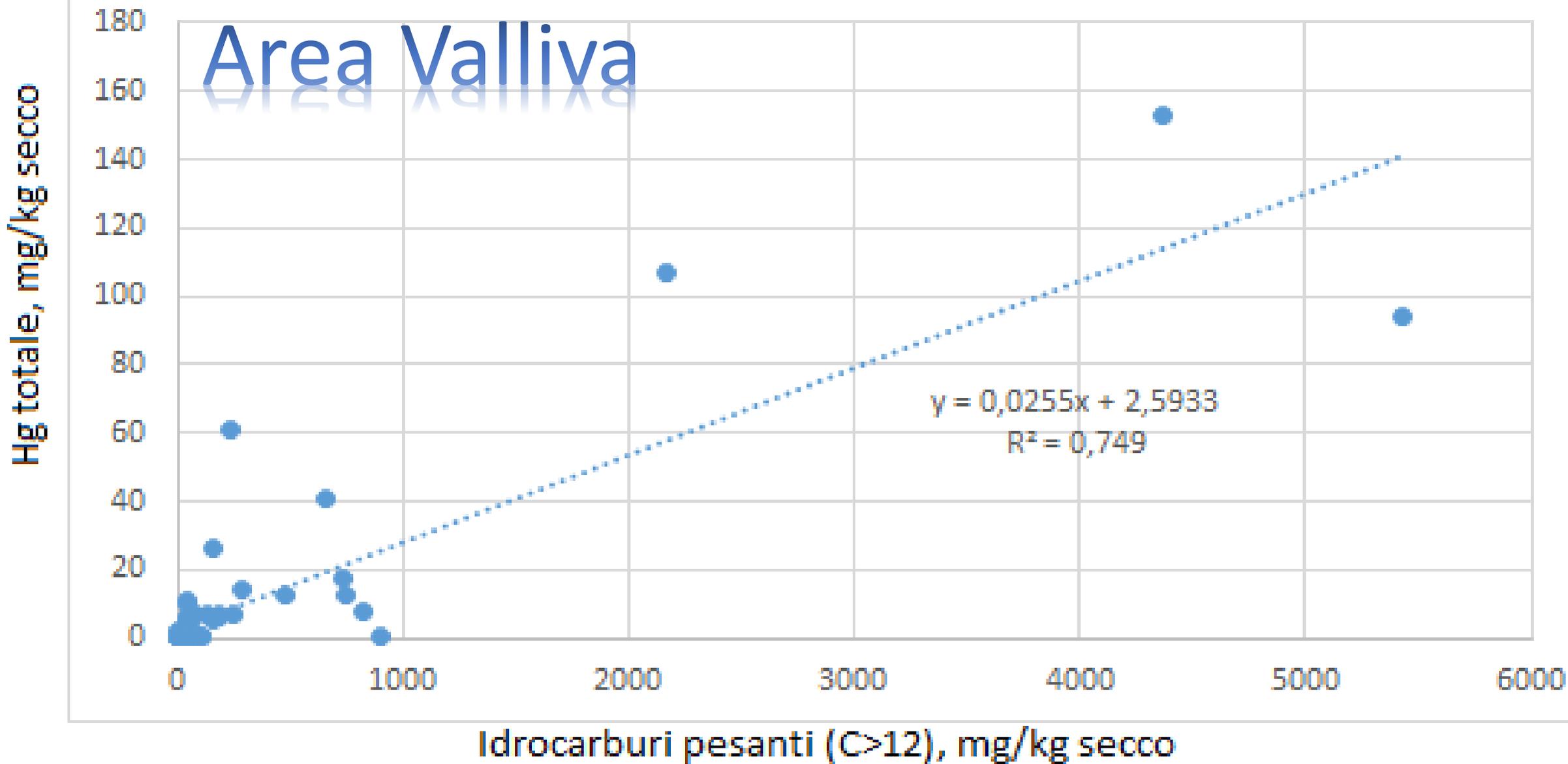


I livelli di «Idrocarburi pesanti» sono piuttosto elevati ma quelli delle «DIOSSINE» nei fanghi «al mercurio» SONO, di regola, BASSI.

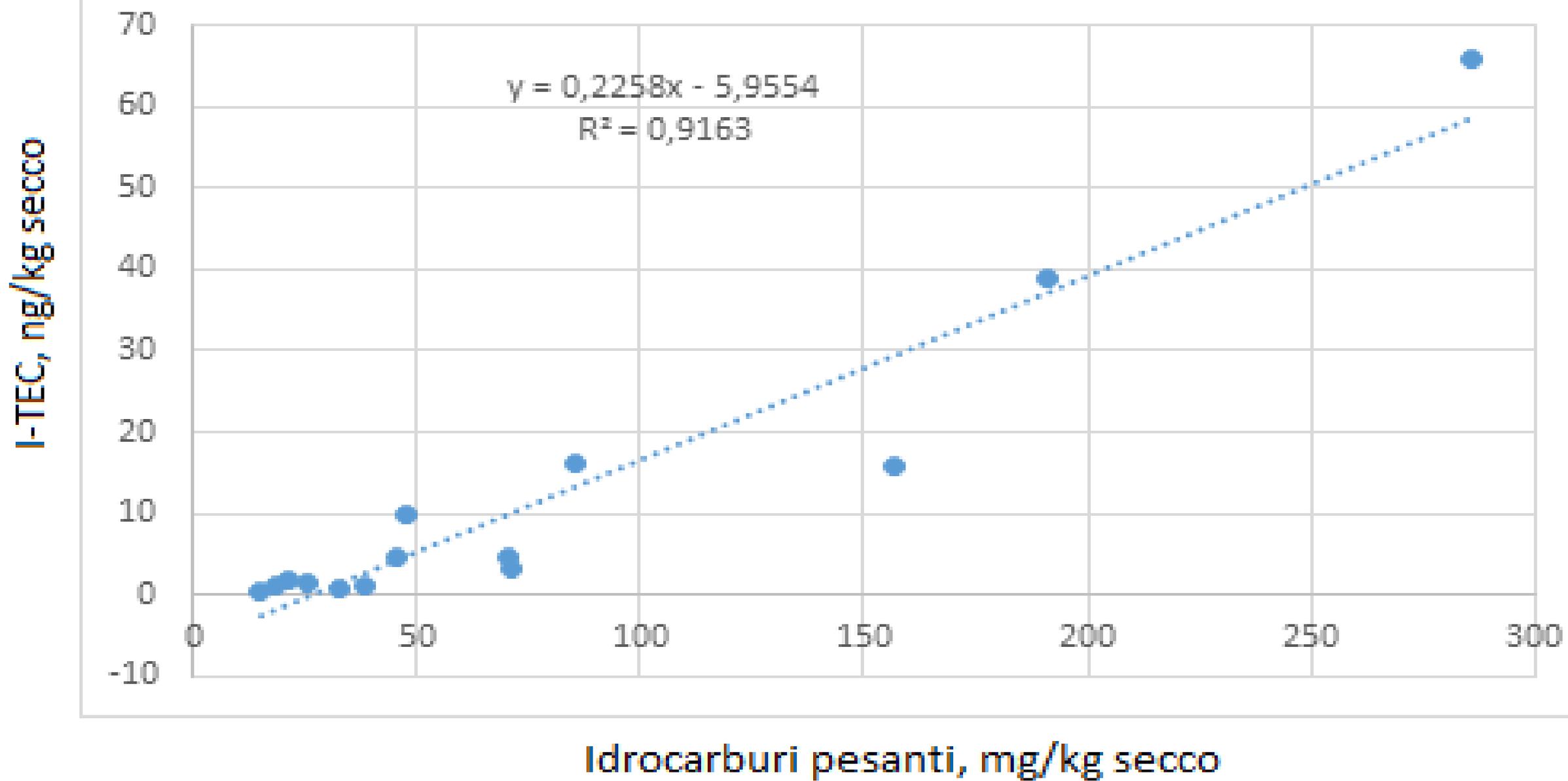
Ma non per questo meno importanti come MARKER di SORGENTE (di contaminazione)

Fase 1 + Fase 2 - Hg vs Idrocarburi pesanti

Area Valliva



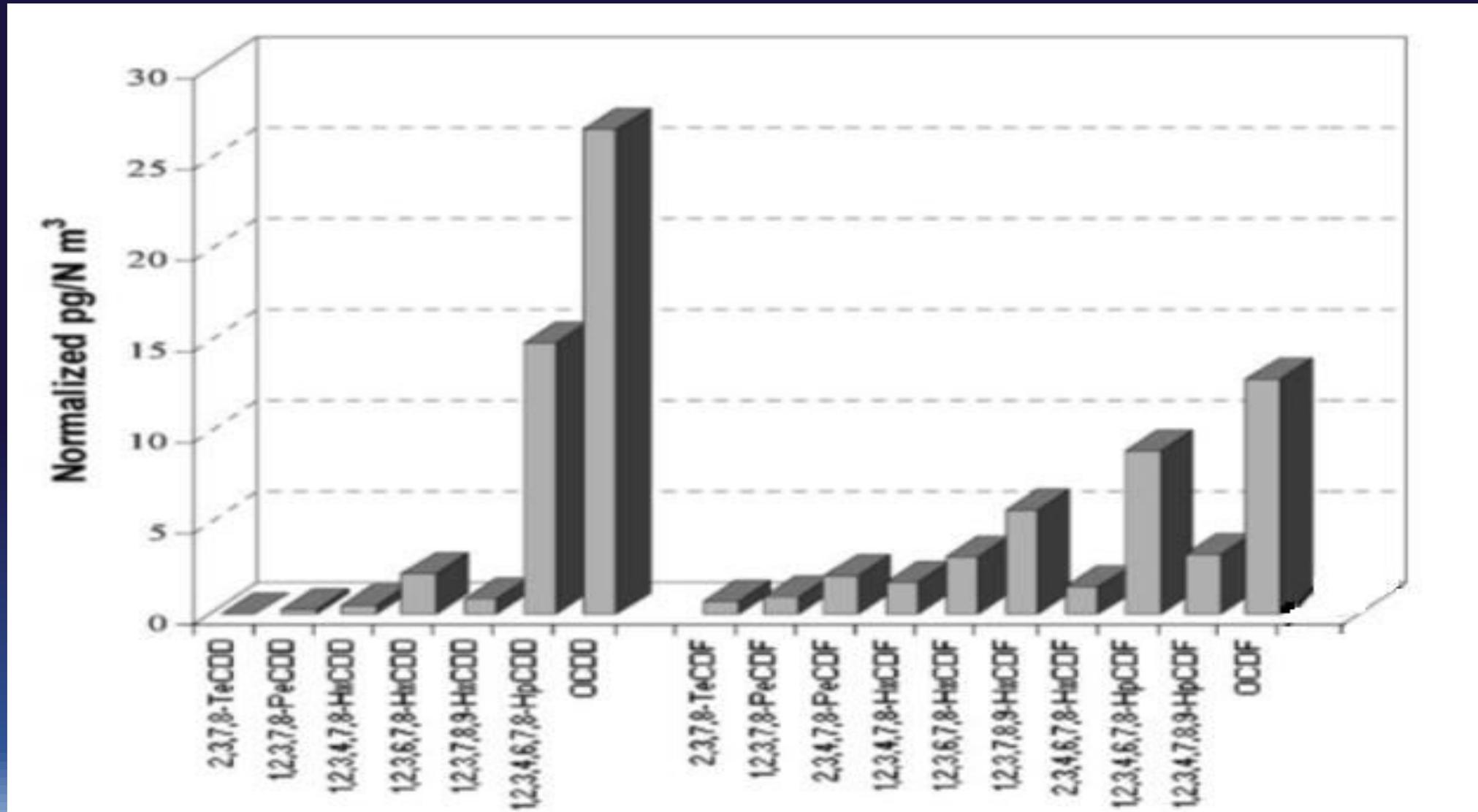
Fase 2: Diossine vs idrocarburi pesanti (< 300 mg/kg secco)



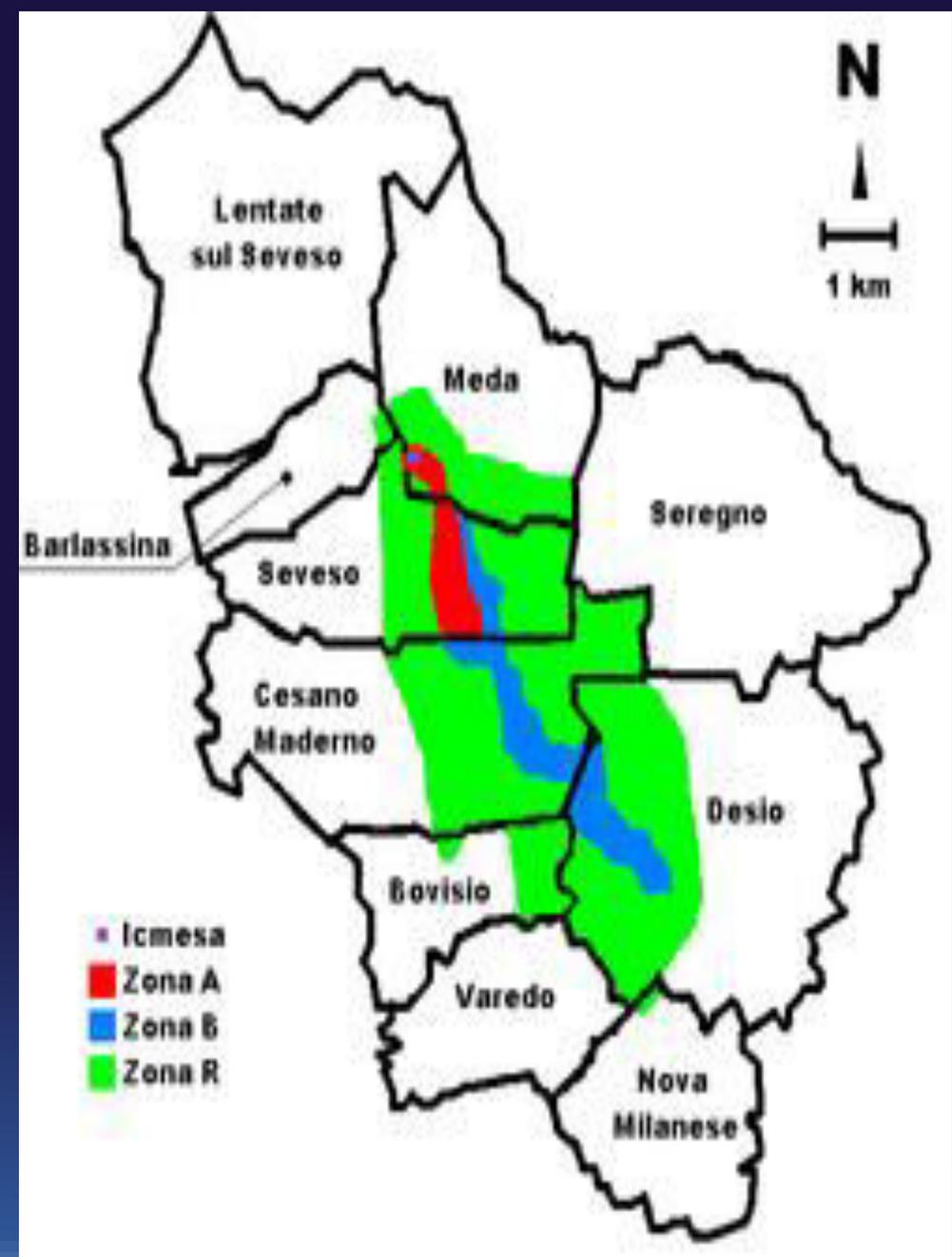
Raramente le «diossine»
espresse come «equivalenti» di quella di
SEVESO, superano i 100 ng/kg secco
(CSC suoli, uso industriale)

nanogrammo = miliardesimo di grammo

Nel fumo degli **INCENERITORI** sono così



A **SEVESO**: pochi **FURANI**
e per la maggior parte:
la **2,3,7,8-TCDD** →
«**DIOSSINA**» di SEVESO



POLICLORO DIBENZO-P-DIOSSINE

2,3,7,8-TCDD



Diossina di SEVESO

1,2,3,7,8-PeCDD

1,2,3,4,7,8-HxCDD

1,2,3,6,7,8-HxCDD

1,2,3,7,8,9-HxCDD

1,2,3,4,6,7,8-HpCDD

OCDD

ng/kg

<0.1

ng/kg

<0.25

ng/kg

<0.25

ng/kg

<0.25

ng/kg

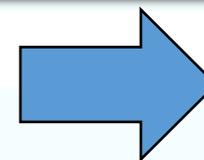
<0.25

ng/kg

4.3

ng/kg

24

**Le «diossine»
del Petrolchimico****POLICLORO DIBENZOFURANI**

2,3,7,8-TCDF

1,2,3,7,8-PeCDF

2,3,4,7,8-PeCDF

1,2,3,4,7,8-HxCDF

1,2,3,6,7,8-HxCDF

2,3,4,6,7,8-HxCDF

1,2,3,7,8,9-HxCDF

1,2,3,4,7,8,9-HpCDF

1,2,3,4,6,7,8-HpCDF

OCDF

ng/kg

7.1

ng/kg

12.1

ng/kg

6.6

ng/kg

36

ng/kg

8.1

ng/kg

3.1

ng/kg

0.63

ng/kg

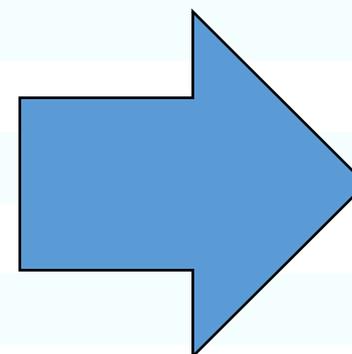
15.1

ng/kg

34

ng/kg

66



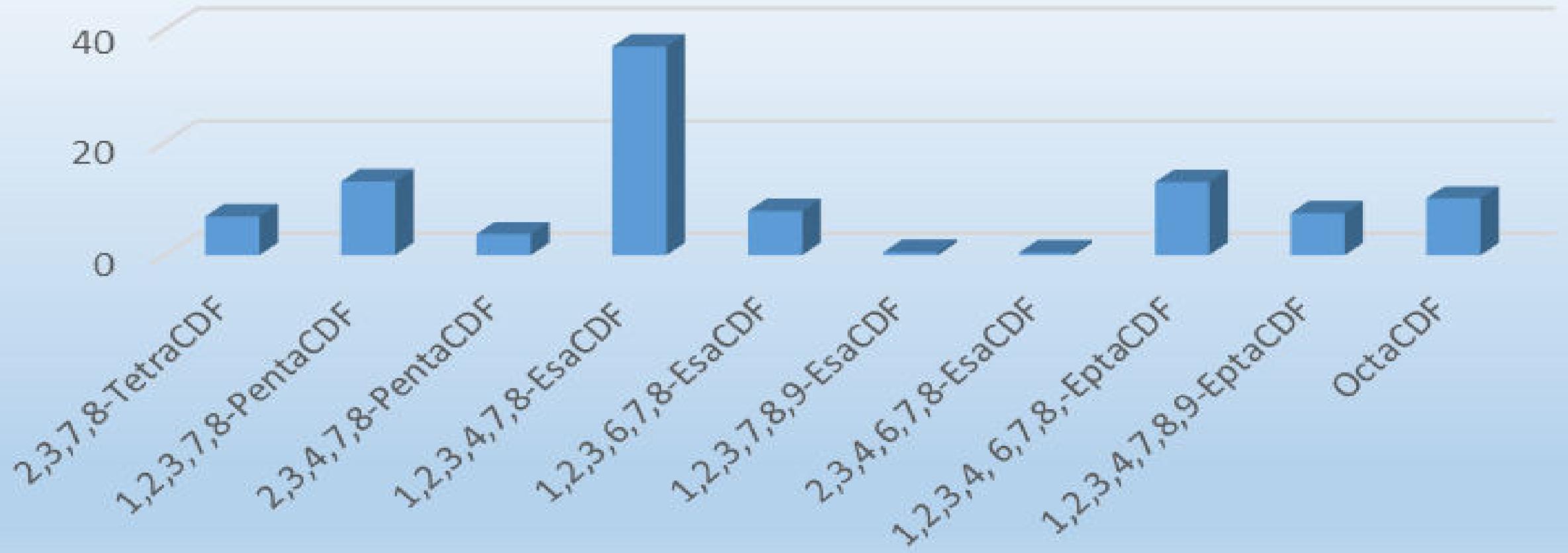
Sono «FURANI» !!!

PCDF > e >> PCDD

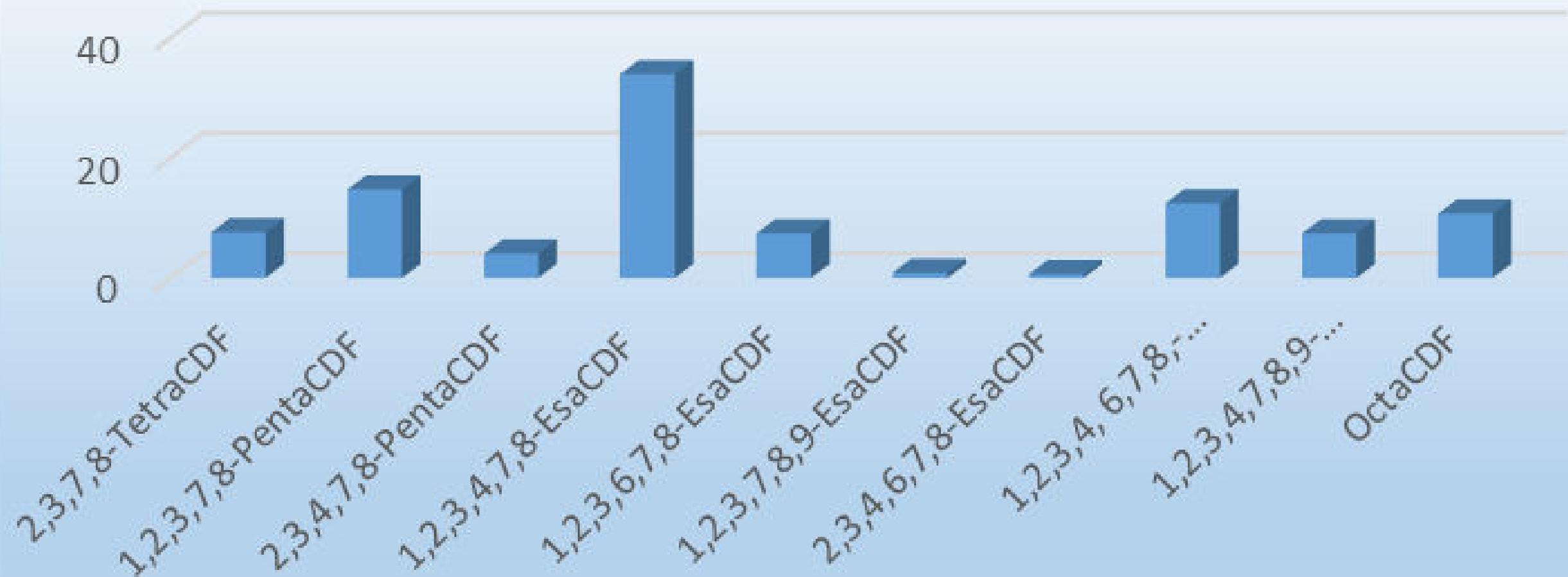
Niente a che vedere
con SEVESO!!



Sondaggio S4 - 4÷5 m



Sondaggio S3 - 4÷5 m



L'assetto dei PCDF è REGOLARE

e CARATTERIZZANTE:

si può impiegare come

MARCATORE

dell'ANODO di GRAFITE

dei vecchi CLORO-SODA

Sull'anodo di grafite si liberava
CORO NASCENTE che reagiva non con la
GRAFITE (in polvere) ma con la PECE
che la teneva **insieme** formando una cascata
di sostanze organiche aromatiche clorurate:

- Policlorodibenzofurani;
- Esaclorobenzene;
- Ottaclorostirene



L'anodo, con l'uso, si sfaldava e dava origine ai «fanghi a basso tenore di mercurio», fatti di PECE che si univa con il mercurio delle salamoie esaurite che riusciva a passare dai filtri del CALOMELANO.

Il CALOMELANO era intenzionalmente prodotto per far precipitare il mercurio

Technical Product Information
CATHODIC PROTECTION
IMPRESSED CURRENT SYSTEMS



GRAPHITE ANODES

Manufactured from high quality petroleum coke and coal tar pitch, graphite is an excellent material for use as an inert anode.

Typical Applications

Graphite anodes will operate in any aqueous environment but offer exceptional protection in free flowing seawater and high chloride environments. However, although suitable for conventional and deep groundbed applications, they perform best in dry soil conditions.

This treatment can greatly reduce electrochemical reaction occurring in the pores of the graphite material, thus improving the stability and wear rate of the anode.

Typical Properties

| | | |
|-------------------|---------|------|
| Bulk Density | g/cm sq | 1.62 |
| Apparent Porosity | % | 24 |
| Grain Size | mm | 1.50 |
| Ash | % | 0.16 |

Manufactured from high quality petroleum coke and coal tar pitch, graphite is an excellent material for use as an inert anode.

Concludendo per Mercurio e canale SISMA:

Il Mercurio dei sedimenti del SISMA
(e delle anomalie del PETROLCHIMICO)
è associato agli «Idrocarburi pesanti»
che sono la PECE degli anodi di Grafite
marcata dalle sue «diossine»

(poche, ma molto CARATTERISTICHE:
sono «FURANI» in una precisa sequenza!)

Mercurio, Idrocarburi pesanti (PECE),
«diossine», ed anche *ottaclorostirene*,
esaclorobenzene sono stati prodotti
tra il 1957 ed il 1972

La PECE blocca la propria migrazione
e quella degli altri contaminanti
associati (Mercurio, «DIOSSINE», etc.)

I continui monitoraggi che vengono
da anni condotti a livello dei sedimenti,
del pescato del Sisma e del Mincio,
dell'acqua sotterranea,
dell'acqua superficiale,
dell'aria,

indicano un sostanziale confinamento della
contaminazione nei «sedimenti d'epoca»

Sedimenti d'epoca, generati tra il 1957 ed il 1972 che si sono rivelati una sorta di TRAPPOLA per i contaminanti associati al Mercurio e per il Mercurio stesso.

Il meccanismo di sequestro, in atto da decenni, non è atteso mutare nel prossimo futuro.

GRAZIE per il Vs tempo!