

MONOGRAFIE DI GEOLOGIA AMBIENTALE

SCENARIO STORICO, INQUADRAMENTO GEOLOGICO E IMPATTO AMBIENTALE DEI METALLI PESANTI
SERIE CURATA DA DANIELE BALDI

Profilo storico, geologico e ambientale del mercurio

GIANLUCA PIRANI



Edizioni SIGEA



**DAL 1991
AL VOSTRO FIANCO
NEI SERVIZI
AMBIENTALI**

**INTERECO SERVIZI è un
operatore leader a livello
nazionale nei servizi ambientali
e rappresenta un partner
globale per le Imprese
e per gli Enti Pubblici.**



**GESTIONE
RIFIUTI SPECIALI**



**BONIFICHE
E DEMOLIZIONI**



**CONSULENZA
ED INGEGNERIA**



**IMPIANTI DI RECUPERO
E SMALTIMENTO**

**Scegliere
la nostra
organizzazione
vuol dire:**

- ◆ Competitività di prezzo, grazie all'annullamento della catena di subfornitura
- ◆ Certezza nei tempi di intervento, grazie alle capacità operative dirette, che vanno dall'intervento in campo, ai trasporti, allo smaltimento finale
- ◆ Ottimale gestione dei temi della sicurezza sul lavoro e della tutela ambientale, grazie alla scelta di un unico fornitore specializzato

Intereco Servizi

Via Trieste, 12 - 00071 Pomezia (Rm)
Tel. 06 9443 880 - Fax 0774 374 112

interecoservizi.it

SIGEA • Monografie di Geologia Ambientale

Monografie di Geologia Ambientale

Scenario storico, inquadramento geologico e impatto ambientale dei metalli pesanti
Serie curata da Daniele Baldi



Profilo storico, geologico e ambientale del mercurio

Gianluca Pirani



Edizioni SIGEA

CON IL PATROCINIO DEL



MONOGRAFIE DI GEOLOGIA AMBIENTALE

SCENARIO STORICO, INQUADRAMENTO GEOLOGICO E IMPATTO AMBIENTALE DEI METALLI PESANTI

Serie curata da

Daniele Baldi

Comitato scientifico

Stefano Albanese, Valeria Ancona, Anna Barra Caracciolo, Eleonora Beccaloni, Vincenzo Belgiorno, Piero Bellotti, Mario Bentivenga, Giovanni Beretta, Aldino Bondesan, Francesca Bozzano, Alessandro Bratti, Vito Bruno, Nicola Casagli, Sergio Castenetto, Rachele Castro, Giorgio Cesari, Vera Corbelli, Erasmo D'Angelis, Donatella De Rita, Rosa Maria Di Maggio, Massimiliano Fazzini, Maria Dolores Fidelibus, Fabio Garbin, Francesco De Pascale, Giuseppe Gisotti, Fabrizio Gizzi, Maurizio Guerra, Massimiliano Lega, Fabio Luino, Sergio Madonna, Carlo Manzo, Luciano Masciocco, Davide Mastroianni, Giuseppe Mastronuzzi, Federica Paglietti, Mario Parise, Fabio Pascarella, Cinzia Pasquale, Laura Passatore, Raffaele Persico, Marco Petitta, Marco Petrangeli Papini, Gianluca Pirani, Francesco Pirozzi, Sabina Porfido, Enzo Pranzini, Elisabetta Preziosi, Antonio Rusconi, Fabio Sabetta, Gabriele Scarascia Mugnozza, Andrea Sconocchia, Paolo Sconocchia, Gianluca Selicato, Silvia Serranti, Rajanandrea Sethi, Andrea Sonnino, Giuseppe Spilotro, Fabio Trincardi, Maria Cristina Tullio, Vito Felice Uricchio, Giuseppe Vadalà, Gianluca Valensise, Igor Villani, Patrizio Zucca

Comitato editoriale

Silvano Agostini, Gigliola Alessandrini, Daniele Baldi, Andro Barabesi, Francesco Cancellieri, Lella Checchi, Eugenio Di Loreto, Maria Di Nezza, Daria Durante, Ilaria Falconi, Cesare Ferone, Adele Garzarella, Enrico Gennari, Giammarco Guidetti, Alessio Iacobini, Gianluca Lattanzi, Michele Macaluso, Carlo Malgarotto, Endro Martini, Fabio Oliva, Michele Orifici, Gaetano Osso, Vincent Ottaviani, Guido Pagliaga, Silvia Paparella, Aldo Papotto, Edoardo Robortella Stacul, Orietta Sala, Gaetano Sammartino, Paolo Sassone, Stefano Sorvino, Nino Tarantino, Salvatore Valletta, Pietro Zangheri

Direttore scientifico

Vito Felice Uricchio

Direttore editoriale

Antonello Fiore

Progetto grafico e impaginazione

Pino Zarbo - Fralerighe Book Farm

www.fralerighe.it

ISBN 979-12-80-811-08-0

© copyright 2026 Edizioni SIGEA

E-mail: monografie@sigeaweb.it

Sito web: www.sigea-aps.it

Chiuso in redazione nel mese di luglio 2026

Tutti i diritti sono riservati a norma di legge e a norma delle convenzioni internazionali.

Indice

Introduzione	
DANIELE BALDI	7
PROFILO STORICO, GEOLOGICO E AMBIENTALE DEL MERCURIO	
<i>Abstract</i>	9
1. Introduzione – Chimica del mercurio	10
2. Storia, attività estrattiva e merceologia del mercurio	10
2.1 Età antica	10
2.2 Medio Evo	11
2.3 Età moderna.....	11
2.4 Età contemporanea: principali siti estrattivi	11
2.5 Età contemporanea: nuove applicazioni e scoperte.....	12
2.6 Il “declino” del mercurio e problematiche di impatto ambientale.....	13
3. Geologia del mercurio	13
3.1 Giacimenti di mercurio nelle cinture minerarie.....	13
3.2 Giacimenti arricchiti di mercurio.....	14
3.3 Correlazioni tra la deriva dei continenti e la presenza di mercurio	17
3.4 Mineralogia del mercurio.....	17
4. Il mercurio in Italia	18
4.1 Siti estrattivi del cinabro e altre mineralizzazioni rinvenute in Italia	18
4.2 Breve cronistoria dei siti estrattivi italiani	18
5. La cintura di mercurio del Mediterraneo	23
5.1 Geologia del distretto minerario amiatino	23
5.2 La miniera di Idrija: inquadramento geologico.....	25
5.3 La miniera di Almaden: inquadramento geologico.....	25
6. Geochimica e valori di fondo tipici del mercurio nelle matrici ambientali	28
6.1 Introduzione - il mercurio in ambiente da fonti naturali	28
6.2 Valori tipici di mercurio delle rocce	28
6.3 <i>Hotspots</i> di mineralizzazione e concentrazioni anomale di mercurio	30

7. Impatto ambientale del mercurio	32
7.1 Emissioni da sorgenti naturali.....	33
7.2 Principali sorgenti antropiche del mercurio	34
7.3 Contaminazione antropica da mercurio: panoramica globale	39
8. Destino ambientale del mercurio: comparto acque	45
8.1 Premessa: forme e ciclo biogeochimico del mercurio	45
8.2 Impatto ambientale del mercurio in ambiente acquatico.....	46
8.3 Mercurio negli oceani	47
8.4 Mercurio nei sedimenti.....	48
8.5 Casi studio di contaminazione da mercurio nei bacini lacustri	48
9. Profilo tossicologico del mercurio	49
9.1 Introduzione	49
9.2 Impatto del mercurio con le specie acquatiche	50
9.3 Monitoraggio del biota nel Mar Mediterraneo	50
9.4 Monitoraggi nel continente americano e impatti sulla catena alimentare.....	51
9.5 Impatto sulla fauna aviaria e terrestre	52
9.6 Impatto del mercurio sulle specie vegetali	57
9.7 Impatto ambientale del mercurio nell' <i>habitat</i> artico	57
9.8 Effetti sulla salute umana.....	58
10. Incidenti ambientali e contaminazione da mercurio: principali casi studio.....	61
10.1 Il disastro di Minamata	61
10.2 Altri incidenti ambientali rilevanti	62
10.3 Siti contaminati da mercurio in Italia – Breve stato dell'arte.....	63
11. Principali normative sul mercurio e valori limite	65
11.1 La convenzione di Minamata.....	65
11.2 Il Regolamento europeo sul mercurio.....	65
11.3 Normativa statunitense	65
11.4 Normativa italiana	66
11.5 Valori limite nelle matrici ambientali: panoramica internazionale.....	67
12. Impatto ambientale del mercurio in Italia: principali casi studio.....	67
12.1 Mercurio nell'area costiera del Friuli-Venezia Giulia.....	67
12.2 Impatto ambientale dell'estrazione di mercurio dalle miniere toscane	70
12.3 Progetto MOVERS-Hg.....	72
13. Conclusioni	72
Note dell'autore.....	77
Bibliografia e link.....	77

Introduzione

La storia dell'umanità è profondamente intrecciata a quella dei metalli. Dalla nascita delle prime civiltà fino alle moderne tecnologie, lo sviluppo economico, sociale e industriale è stato possibile grazie alla capacità di individuare, estrarre e utilizzare le risorse minerarie presenti nella crosta terrestre. In questo contesto, i metalli pesanti rappresentano una categoria di grande interesse per la geologia ambientale, poiché racchiudono una duplice natura che li rende al tempo stesso indispensabili e problematici.

Da un lato, molti di essi hanno svolto e continuano a svolgere un ruolo fondamentale nei processi industriali, nella produzione di energia, nell'elettronica, nella chimica, nella medicina e nelle più recenti tecnologie legate alla transizione energetica. Dall'altro, la loro persistenza nell'ambiente, la capacità di accumularsi negli ecosistemi e, in numerosi casi, la loro tossicità per gli organismi viventi impongono una conoscenza approfondita dei processi che ne regolano la distribuzione naturale e la dispersione dovuta alle attività antropiche.

La comprensione di questi elementi richiede necessariamente un approccio multidisciplinare, capace di integrare geologia, geochemica, mineralogia, ecotossicologia, storia delle attività estrattive e scienze ambientali. È proprio da questa esigenza che nasce la collana *Scenario storico, inquinamento geologico e impatto ambientale dei metalli pesanti*, promossa dalla SIGEA – Società Italiana di Geologia Ambientale. L'obiettivo è fornire una sintesi aggiornata e scientificamente rigorosa delle conoscenze disponibili sui principali metalli di interesse ambientale, rendendo accessibili temi complessi a studiosi, professionisti, amministratori pubblici, studenti e cittadini interessati.

Questo primo volume è dedicato al mercurio, probabilmente il metallo pesante che più di ogni altro incarna la complessità del rapporto tra uomo, risorse minerarie e ambiente. Utilizzato per millenni in numerosi settori produttivi e oggetto di una lunga storia estrattiva sviluppatasi in alcune delle più importanti aree minerarie del pianeta, il mercurio è oggi riconosciuto come uno degli inquinanti globali più rilevanti per la salute umana e per gli ecosistemi.

Le pagine che seguono accompagnano il lettore attraverso un percorso che parte dalla chimica e dalla storia del mer-

curio, analizza la genesi geologica dei principali giacimenti mondiali e italiani, approfondisce la cintura mediterranea del mercurio e i grandi distretti minerari di Monte Amiata, Idrija e Almadén, per poi affrontare gli aspetti geochemici, le modalità di diffusione nelle diverse matrici ambientali, il ciclo biogeochemico, gli effetti sugli organismi viventi e i principali casi di contaminazione che hanno segnato la storia ambientale contemporanea. Particolare attenzione è dedicata alla situazione italiana, ai siti contaminati, alle attività di monitoraggio e alle più recenti evoluzioni del quadro normativo nazionale e internazionale.

La scelta del mercurio come primo volume non è casuale: esso rappresenta un caso emblematico per comprendere come una risorsa mineraria di grande valore economico possa trasformarsi, nel tempo, in una criticità ambientale che richiede conoscenze scientifiche avanzate, strumenti normativi efficaci e strategie di gestione sostenibile.

Questa pubblicazione inaugura un progetto editoriale destinato a proseguire negli anni con nuovi volumi dedicati ad altri elementi di grande rilevanza ambientale e strategica, tra cui il berillio e l'arsenico. L'intento della SIGEA è quello di contribuire alla diffusione di una cultura scientifica aggiornata, aperta e condivisa, in linea con le sfide contemporanee della sostenibilità e della tutela ambientale.

Coerentemente con questa visione, tutti i volumi della collana sono resi disponibili gratuitamente in formato digitale attraverso il sito istituzionale della SIGEA, nella convinzione che la conoscenza scientifica rappresenti un bene comune e che la sua libera circolazione costituisca uno strumento essenziale per favorire consapevolezza, formazione e partecipazione.

Ci auguriamo che questa collana possa diventare nel tempo un punto di riferimento per quanti desiderano approfondire il ruolo dei metalli pesanti nel sistema Terra e comprendere meglio le complesse interazioni tra risorse naturali, attività umane e ambiente.

Daniele Baldi

*Curatore della collana Monografie di Geologia Ambientale
dedicata ai metalli pesanti*



Chi è EM?

EM è una realtà professionale nata dall'esperienza pluridecennale e dalla passione di **un team multidisciplinare composto da geologi, ingegneri e naturalisti**. Da oltre vent'anni, EM affianca clienti pubblici e privati nella definizione e nel raggiungimento dei propri obiettivi, con un approccio che coniuga competenza tecnica e attenzione ai valori ambientali e sociali.

Il team di **consulenti ambientali** di EM fornisce soluzioni personalizzate e supporta i processi decisionali in un'ottica di sostenibilità, **promuovendo la tutela dell'ambiente come patrimonio collettivo e favorendo lo sviluppo armonico delle comunità locali**.

Perché scegliere EM?

EM vanta una consolidata esperienza nella **gestione delle passività ambientali**, accompagnando i propri clienti lungo l'intero iter tecnico-amministrativo connesso alla **gestione di siti contaminati**, attraverso:

- attività di indagine preliminare;
- caratterizzazione ambientale;
- analisi di rischio sito-specifica;
- progettazione degli interventi di bonifica.

A queste competenze si affianca **un'elevata specializzazione nell'integrazione tra discipline ambientali e Information Technologies**, che si traduce in:

- modellazione numerica idrogeologica;
- realizzazione di modelli tridimensionali del sottosuolo;
- sviluppo di sistemi informativi geografici (WebGIS) orientati al web.

EM è inoltre **in grado di operare in contesti ad alta complessità, come i Siti di Interesse Nazionale (S.I.N.)**, favorendo la conservazione, la diffusione e l'elaborazione dei dati ambientali in modo efficace e innovativo.

PROFILO STORICO, GEOLOGICO E AMBIENTALE DEL MERCURIO

ABSTRACT

Il mercurio è stato da tempo individuato come inquinante globale in grado di produrre importanti effetti negativi, sia sulla salute umana sia in termini d'impatto ambientale. Seppur raro in natura, una volta rilasciato in ambiente viene sottoposto a una serie di trasformazioni che ne determinano la circolazione tra aria, acqua, sedimenti, suolo e organismi viventi. Nonostante le crescenti prove sui pericoli dei vapori di mercurio siano conosciute sin dal XVI secolo [1], la consapevolezza della sua pericolosità ha portato all'emanazione di norme nazionali e internazionali per limitarne l'impatto [2]. Le emissioni di mercurio da fonti naturali includono sorgenti primarie (vulcani, attività geotermiche e suolo superficiale arricchito di mercurio) e secondarie (riemissione da superfici terrestri e marine) [3], anche se gli apporti principali derivano da fonti antropiche. Sebbene a causa delle sue implicazioni sanitarie ci sia stato un decremento globale dell'attività estrattiva [4], le concentrazioni di mercurio in ambiente sono in aumento a causa dell'attività umana, soprattutto attraverso la combustione di petrolio, carbone, gas naturale e rifiuti solidi, l'estrazione mineraria e processi di fusione [5]. Partendo da tali presupposti questo lavoro si propone di valutarne gli impatti ambientali, per supportare le attività condotte da ISPRA. In primo luogo, le aree oggetto di contaminazione passiva da mercurio sono in parte censite nell'anagrafe regionale dei siti oggetto di procedimento di bonifica (Art. 251 D.Lgs.152/06 e s.m.i.), i cui dati vengono raccolti ed omogeneizzati a livello nazionale nel *database* MOSAICO dell'Istituto. La contaminazione da mercurio nei terreni superficiali è confermata anche dalla mappatura UE, che identifica le concentrazioni più elevate in prossimità dei siti minerari ora dismessi ma attivi per secoli, le regioni a clima freddo con elevata materia organica nel suolo come la Scandinavia e la Gran Bretagna e nazioni dove sono presenti industrie metallurgiche, centrali elettriche e a carbone (Repubblica Ceca, Germania e Polonia) [6]. Tra le aree mi-

nerarie dismesse europee spiccano per importanza storica e produttiva, quelle della cosiddetta "cintura mediterranea del mercurio" Almadén (Spagna centrale), Monte Amiata (Toscana) e Idrija (Slovenia) [7].

Le attività estrattive condotte nei distretti minerari del Monte Amiata e di Idrija hanno rilasciato notevoli quantità di mercurio, causando serie criticità nelle matrici ambientali e negli ecosistemi a valle di queste, che in virtù dei loro impatti e rilevanza verranno trattate alla fine di questo contributo in un paragrafo dedicato. Per tale ragione è stato varato il progetto MOVERS-Hg, realizzato da ISPRA in collaborazione con ARPA Toscana, ARPA FVG, CNR e le Università di Firenze, Trieste e Cagliari, finalizzato all'individuazione e sperimentazione di una procedura di *screening* per il monitoraggio e la caratterizzazione di suoli contaminati da mercurio. Altre ricerche svolte da ISPRA, con ISS, Agenzie regionali, altri Enti e Università, riguardano lo studio dei metalli pesanti finalizzato ai valori di fondo naturale, impatto antropico ed ecotossicologia. I temi trattati sono: geologia del mercurio, presenza in ambiente da fonti naturali e da sorgenti antropiche, principali impatti per i recettori ambientali e gli aspetti sanitari che riguardano il biota e gli esseri umani. Sarà inoltre effettuata



FIGURA 1. Cintura mediterranea di mercurio e suoi distretti minerari, AdT da Pattelli *et al.*, Minerals (2014) [7].

una panoramica globale delle zone dove veniva estratto il mercurio e laddove rinvenuto in quantità significative, con *focus* sui siti minerari della cintura mediterranea e italiani. A integrazione della parte geologico-ambientale saranno illustrati dati da casi studio reali, valori di fondo naturale nelle matrici suolo, acque e atmosfera, informazioni storiche, dati antropogenici e sanitari insieme ai valori limite previsti dalle principali normative vigenti.

1. INTRODUZIONE – CHIMICA DEL MERCURIO

Il mercurio, comunemente noto come argento vivo è un elemento calcofilo unico con proprietà distintive. Possiede una massa atomica di 200,59 g/mol e un numero atomico di 80, il che lo rende l'unico metallo che rimane allo stato liquido a temperatura ambiente. Il suo peso specifico è circa 13,5 volte quello dell'acqua. In particolare, il mercurio ha un punto di fusione relativamente basso di $-38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ e un punto di ebollizione di $356,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8]. In termini di abbondanza elementale nel nostro pianeta occupa il 66° posto, la sua frazione nella superficie terrestre ammonta a circa $10^{-5}\%$, di norma è diffuso in concentrazioni ridotte e compare in forma elementare come goccioline incluse nelle rocce. Il mercurio è un cattivo conduttore termico, poiché il coefficiente di dilatazione termica lineare abbraccia un ampio spazio di temperatura e per tale ragione in passato veniva utilizzato come liquido per i termometri. La conduttività termica è pari a circa il 2% di quella del rame. L'elemento puro è stabile all'aria, quello impuro si ricopre di una pellicola grigia di ossido. Se riscaldato si forma ossido di mercurio, il quale si decompone tuttavia a temperature crescenti. Ha numeri di ossidazione +1 e +2, i composti monovalenti ne contengono due atomi (es. Hg_2Cl_2) e assomiglia chimicamente ai metalli nobili. È stabile nell'acido cloridrico e nell'acido solforico diluiti, è solubile nell'acido solforico caldo, nell'acido nitrico e nell'acqua regia [9]. A seconda di fattori come la forma chimica, la dose, la durata dell'esposizione e il percorso, può avere vari gradi di effetti dannosi in ambiente e sui tessuti degli organi umani. A causa degli elettroni altamente polarizzabili del suo guscio esterno, presenta una forte attrazione per i ligandi contenenti atomi donatori morbidi, tra cui zolfo (S), selenio (Se), fosforo (P) e ioni alogenuri come lo ioduro (I^-), bromuro (Br^-) e cloruro (Cl^-). Nei minerali, i cationi del mercurio si legano all'ossigeno, ad altri calcogenuri (As, S, Sb, Se e Te) e agli alogenuri (Br, Cl e I), nonché ad arseniato, carbonato, fosfato, silicato, solfato e altri anioni. In generale, ci sono quattro modi principali in cui il mercurio può esistere: come mercurio elementare metallico (Hg_0), come mercurio inorganico (Hg^{2+}), come metilmercurio (MeHg) e come varie molecole organiche [8], il cui impatto ambientale sarà discusso successivamente. Esistono sette isotopi stabili del mercurio: ^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg , ^{202}Hg e ^{204}Hg . Dei 33 radioisotopi noti, i due con la vita più lunga sono il ^{194}Hg , con un'emivita ($t_{1/2}$) di 444 anni, e il ^{203}Hg ($t_{1/2} = 0,128$ anni). Gli isotopi stabili del mercurio vengono sempre più utilizzati per

tracciare le fonti di mercurio e i processi biogeochimici nell'ambiente [10]. Allo scopo di agevolare la lettura dei successivi paragrafi si riportano di seguito i composti più importanti del metallo e il loro utilizzo:

- Il *solfuro di mercurio*, cinabro HgS (esagonale, rosso), metacinnabarite (cubica, nera) è il minerale di gran lunga più importante (pigmentazione e sostanze luminescenti).
- L'*ossido di mercurio* HgO è una polvere rossa o gialla, a seconda della grandezza della grana, insolubile in acqua (vernici, catalizzatori).
- Il *cloruro mercurioso* (calomelano) Hg_2Cl_2 è una polvere bianca a grana fine che sublima e diventa scura per disproporzionamento in HgCl_2 e Hg (elettronica, antiparassitario, pirotecnica, catalizzatore).
- *Cloruro mercurico* HgCl_2 forma polvere o masse cristalline incolori o anche bianche, ben solubile in acqua e alcol, molto velenoso (disinfestante).
- *Amalgami* sono definite le leghe in cui il mercurio tende a combinarsi con altri metalli, di norma oro, argento, zinco, piombo, cadmio, stagno, ecc., dando origine a piombature, metallizzazioni e dorature [9].

2. STORIA, ATTIVITÀ ESTRATTIVA E MERCEOLOGIA DEL MERCURIO

2.1 Età antica

Il mercurio è uno dei sette metalli conosciuti fin dall'antichità, insieme a rame, oro, ferro, piombo, argento e stagno [10]. Alcuni ritrovamenti archeologici indicano che è in uso da oltre 2500 anni, ma non si ha alcuna indicazione su come sia stato scoperto [1]. I popoli preistorici erano interessati all'uso del cinabro come pigmento rosso. Il rosso è sempre stato considerato un colore "nobile", quindi le prime applicazioni note del mercurio furono proprio in questa forma venendo usato nelle pitture funerarie dei re. I fenici già lo utilizzavano per il recupero dell'oro. Il mercurio è stato trovato anche nelle tombe egizie (1600-1500 a.C.), mentre i romani e i greci lo usavano per scopi medicinali [11]. Anche gli antichi cinesi e gli indù, che credevano nelle sue proprietà afrodisiache, conoscevano il mercurio e il cinabro, quest'ultimo per colorare la pelle, come vernice e negli unguenti [11]. La produzione sembra essere iniziata in Cina all'incirca nello stesso periodo dell'area mediterranea, apparentemente in modo indipendente. Il mercurio e il cinabro sono menzionati nella Farmacopea Classica (Shen Nung Pem Tshao Ozing) [1]. A partire da circa 2000 anni fa la storia del mercurio si sovrappone a quella della miniera di Almaden, sfruttata ininterrottamente per oltre due millenni sin dall'epoca romana [11]. Il mercurio fu ampiamente trattato dai filosofi al tempo di Aristotele (384-322 a.C.), che ne illustrò l'uso nelle cerimonie religiose e lo definì argento fluido. Teofrasto (371-286 a.C.) fornisce un resoconto generale circa la purificazione del cinabro per l'uso come pigmento ed espose un metodo per preparare il mercurio metallico. L'estrazione del mercurio mediante arrostitimento del mi-

nerale e la proprietà di amalgamazione, ossia di formare leghe, sono state rappresentate dagli scrittori romani, tra cui Vitruvio (90-20 a.C.) e Dioscoride Pedanio (40-90 d.C.). Plinio il vecchio (23-79 d.C.) pubblicò la più antica e completa descrizione del cinabro e del vermiglio: *“In queste vene d’argento si trova anche un minerale che contiene un umore, in gocce rotonde, sempre liquido, che si chiama argento vivo. Agisce come un veleno su tutto e rompe i vasi penetrandoli con una corruzione maligna. Tutte le sostanze galleggiano sulla sua superficie tranne l’oro, che è l’unica cosa che attrae a sé...”* [1].

2.2 Medio Evo

Il primo periodo di sfruttamento delle miniere di Almadén, in epoca romana e poi dai visigoti, è poco documentato, al contrario del periodo islamico che durò fino al 1151 quando Alfonso VII conquistò la regione [12]. Gli arabi, dopo aver conquistato la penisola iberica, sfruttarono ed esportarono mercurio e cinabro. Usarono il metallo come materiale decorativo, l’esempio più significativo è la piscina di mercurio che fu installata nel X secolo nei giardini reali di Medina Azahara (vicino all’Alhambra) [1]. Essi erano particolarmente interessati al metallo liquido, per scopi alchemici di “transustanziare” altri metalli in oro [11]. Pertanto, i primi forni documentati ad Almadén furono introdotti dalle popolazioni arabo-musulmane, i famosi “xabecas”, composti da quattro pareti verticali a pianta rettangolare, chiuse da una volta semicircolare e muniti di diversi fori in numero variabile da 18 a 24. Il processo consisteva nel preparare gli xabecas riempiendoli di minerale, precedentemente frantumato per poi coprirli con coperchi e porli nei fori del forno. All’interno del forno si metteva la legna da ardere per scaldare le pentole, vi si introduceva il cinabro in modo che il mercurio potesse volatilizzarsi, mentre l’argento vivo si depositava alla sommità dei vasi; una volta raffreddato il forno, si scoprivano i coperchi e si otteneva il mercurio liquido avvolto in cenere e pietre [12].

2.3 Età moderna

Un crescente fabbisogno di mercurio iniziò con la scoperta delle Americhe e lo sfruttamento degli enormi giacimenti d’argento e d’oro di Messico e Bolivia. Veniva utilizzato primariamente per il recupero di metalli preziosi tramite amalgama. Tale fabbisogno mondiale coperto da tre miniere Almadén (Spagna), Idrija (Slovenia) e Huancavelica (Perù) [13], era legato alla scoperta del “metodo del patio”, un processo basato sulla fusione del mercurio per il recupero di metalli dai loro minerali, che diede un forte impulso allo sfruttamento del cinabro. Tale metodo fu implementato da Bartolomé de Medina in Messico nel 1550 e presto si espanse in tutto il mondo. Durante questo periodo la miniera di Almadén, al tempo di proprietà della corona spagnola, fu affittata a diverse persone, che sfruttavano i minerali in modo molto irregolare, cercando solo di ottenere la massima produzione senza pianificazioni o i necessari accorgimenti per la sicurezza e la salute degli addetti ai lavori

[11]. L’estrazione del mercurio a Idrija iniziò intorno al 1490. Come in altre miniere di metalli europee, anche a Idrija l’attività estrattiva nei secoli XVI e XVII si basava sull’esperienza pratica e sulla conoscenza delle caratteristiche fondamentali dei minerali di cinabro, delle rocce mineralizzate e di quelle paragenetiche presenti nel giacimento. Anche in questo caso le attività minerarie non erano sistematiche né pianificate. Gli scavi venivano diretti con il tracciamento diretto delle rocce mineralizzate [14]. I giacimenti italiani del Monte Amiata in Toscana furono scoperti precocemente e sfruttati limitatamente prima dagli Etruschi, poi dai Greci e ancora più tardi dai Romani [1]. Di coltivazione di mercurio sul Monte Amiata, non si parlava ancora fino al XVI secolo. Descrizioni dettagliate del trattamento del cinabro e della produzione del mercurio iniziarono ad apparire nei primi trattati metallurgici completi, che venivano pubblicati all’epoca [15]. Quelli scritti da Vanoccio Biringuccio (1480-1538) e Giorgio Agricola (1494-1555) sono i più noti [1]. Un importante utilizzo del metallo all’inizio dell’Età moderna fu a scopi clinici, poiché alcuni dei suoi composti erano l’unica cura per la sifilide, come scoperto da Paracelso [1]. I suoi seguaci (1493-1541) credevano che tutti i corpi fossero composti dalla “tria prima” (sale, zolfo e mercurio), sebbene queste non fossero le sostanze comunemente note con questi nomi, bensì simboli di qualità e origine di altri metalli. Per l’alchimista, il mercurio rappresentava il desiderio di convertire i metalli vili in argento, oro o in qualcosa di ancora più prezioso, che avrebbe posseduto la sua alta densità, mobilità, lucentezza, assenza di ossidazione, elevata tensione superficiale e facilità nel bagnarsi, dissolversi e amalgamarsi con altri metalli. Paracelso era consapevole dei suoi possibili effetti tossici e dedicò un’intera monografia alle malattie dei minatori connesse all’esposizione al mercurio (intossicazione, tremori, disturbi gastrointestinali, infezioni orali e annerimento dei denti) [1]. Anche la scoperta della possibilità di utilizzo nei barometri e nei termometri, rispettivamente da parte di Torricelli e Fahrenheit, rappresentano importanti pietre miliari nell’utilizzo del metallo in questo periodo. Tra il 1500 e il 1600 l’attività mineraria di Almadén, ancora di proprietà della corona spagnola, si sviluppò notevolmente, creando una forte richiesta di minatori dalla Spagna e ingegneri dalla Germania, in grado di sviluppare nuove tecniche di sfruttamento. Di pari passo si iniziò a considerare i rischi per la salute connessi alle sue attività estrattive. I lavoratori, una parte costituita da prigionieri e il resto da persone libere, erano costretti a lavorare in condizioni malsane. La frenetica attività mineraria veniva interrotta solo da inondazioni e incendi, due dei quali molto gravi nel 1550 e nel 1755, che durarono anni e causarono cambiamenti nell’utilizzo delle fortificazioni minerarie, dal legno alla muratura [11].

2.4 Età contemporanea: principali siti estrattivi

Il distretto minerario di Almadén, di Idrija in Slovenia e Huancavelica in Perù, rappresentavano la maggior parte

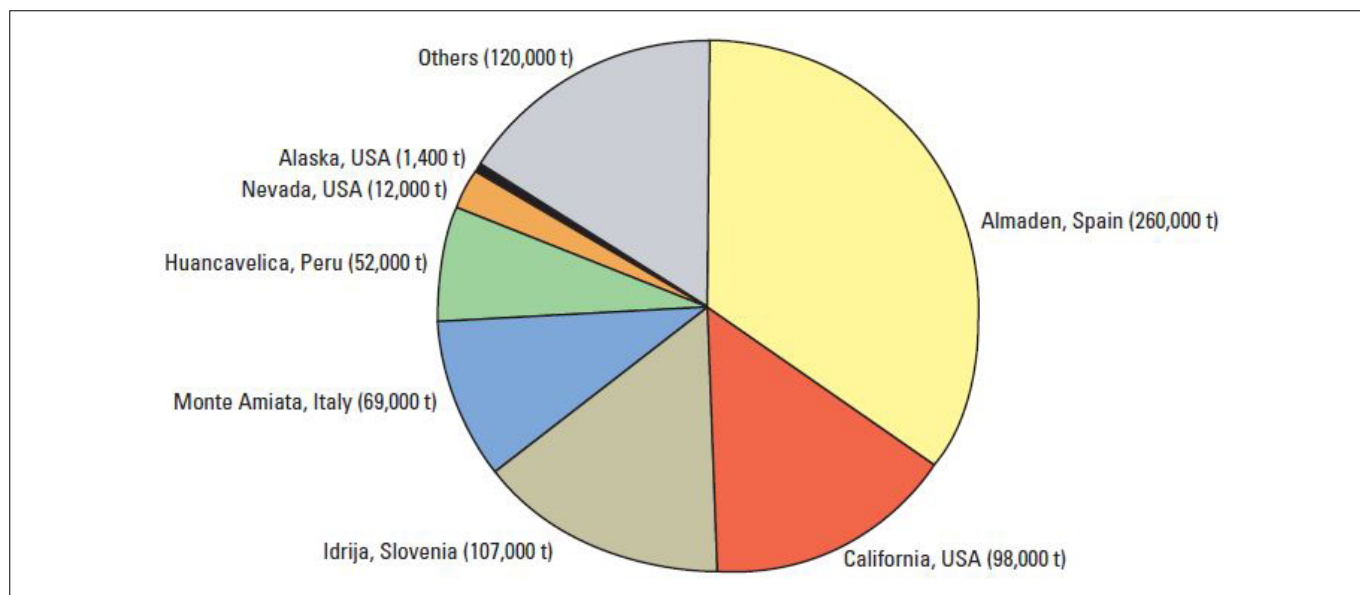


FIGURA 2. Produzione di mercurio (tonnellate metriche) dalle principali miniere di mercurio sparse nel mondo. La produzione proveniente da Cina, ex Unione Sovietica, Algeria, Messico e Turchia è classificata in "altri" [17].

della produzione globale di mercurio prima del 1850 d.C. Tra il 1850 e il 2000 d.C., iniziò una significativa produzione in Italia, negli Stati Uniti (essenzialmente in California, Nevada e Alaska), in Cina, in Messico e nell'ex Unione Sovietica [10].

Per quanto riguarda i giacimenti del Monte Amiata solo nel 1847 l'ingegnere tedesco Teodoro Haupt, nominato nel 1840 Regio Consultore Minerario del Governo Granducale di Toscana, dopo un'accurata ricognizione scrisse il trattato *"Delle miniere e della loro industria in Toscana"* dando il via alla moderna attività estrattiva nell'area. Dopodiché l'attività mineraria amiatina si articolò in un grande numero di concessioni pari a n. 46 siti, di cui solo due con produzioni industrialmente significative: Abbazia San Salvatore e il gruppo del Siele [15]. Le attività di estrazione di metalli preziosi su larga scala abbandonarono gradualmente l'amalgamazione a favore dell'estrazione con cianuro a partire dall'inizio del 1900 [10]. La crescente consapevolezza dei problemi ambientali associati all'uso e al rilascio di mercurio in processi industriali e minerari, condusse ad un decremento costante dei giacimenti dall'inizio degli anni '80. Di conseguenza la flessione della domanda e dei prezzi, portarono alla chiusura o ad una produzione limitata di questi siti. Tuttavia, il metallo continuava a essere ricavato come sottoprodotto da altri tipi di filoni minerari, in primo luogo dall'estrazione di oro e argento, poi dai massicci giacimenti di solfuri presenti un po' ovunque. Questa fonte di mercurio diventerà probabilmente sempre più importante, poiché la sua produzione dai giacimenti primari continuerà a diminuire [16], anche se i minatori artigianali di molti paesi del sud del mondo continuano a utilizzarlo [10].

Si rende ora necessario un breve *excursus* circa il "destino" delle miniere della cintura mediterranea, che come rappresentato in Figura 2 nella storia hanno prodotto circa il 60,6 % del mercurio estratto. Nel sito di Almaden, i rischi legati all'estrazione del mercurio erano ben noti e portarono alla riduzione dell'orario di lavoro dei mina-

tori a otto giorni mensili, alternati ad altri tipi di lavori di superficie. La miniera fu allora condotta sotto l'amministrazione dei banchieri americani Roschild fino al 1921, quando passò alla gestione diretta di un ente statale, successivamente trasformato nella società statale Minas de Almadén y Arrayanes S.A. (MAYASA) nel 1982 [11]. Nel 2003 l'attività estrattiva cessò definitivamente e dal 2012, previa riqualificazione dell'area, il sito è divenuto Patrimonio mondiale dell'UNESCO [18].

Per ciò che concerne la miniera di Idrija, le sfavorevoli condizioni di mercato, oltre alla crescente sensibilizzazione dell'opinione pubblica in materia di tutela ambientale, portarono gradualmente alla cessazione della produzione e analogamente ad Almaden nel 2012, è stata anch'essa inserita nell'elenco dei patrimoni dell'umanità dell'UNESCO [18].

In merito alle miniere amiatine, studi di inizio anni '70 confermarono la tossicità del mercurio e causarono un forte calo delle applicazioni industriali, con conseguente crollo del valore di mercato, che condussero alla cessazione della loro attività tra 1976 (Gruppo Siele) e il 1982 (Abbadia San Salvatore). L'attuale concessione di circa 65 ettari, come vedremo nel paragrafo conclusivo, è in fase di riqualificazione e fa parte del Parco e Museo minerario dell'Amiata [15].

2.5 Età contemporanea: nuove applicazioni e scoperte

Un altro importante impulso all'utilizzo del mercurio si ebbe con l'applicazione del metallo all'industria dei cloroalcali nel 1892, in seguito alle scoperte di Carstner-Fellner [11]. In questo processo elettrolitico, la soluzione satura di cloruro di sodio galleggia sul catodo, costituito da un film liquido di mercurio. Il cloro viene sviluppato all'anodo, mentre il sodio si scioglie nel mercurio nel cosiddetto amalgama, che fluisce nella cosiddetta cella secondaria (disamalgamatore) ed entra in reazione con l'acqua per NaOH liberando il mercurio metallico. Le celle a mercurio

rio sono gradualmente eliminate a causa del loro elevato impatto ambientale, con effetti deleteri e per via dei loro alti consumi energetici [19].

Da un punto di vista sanitario l'uso del mercurio divenne pratica comune nei primi anni del XVI secolo nella terapia della sifilide, poi avvenne la scoperta del calomelano (Hg_2Cl_2), poco solubile, relativamente non tossico e potente purgante, che fu considerato un grande passo avanti. Un approccio più razionale all'uso dei mercuriali in medicina iniziò con l'affermazione di Robert Koch (1843-1910; Premio Nobel per la Fisiologia o la Medicina nel 1905), che il cloruro di mercurio fosse un battericida più efficace dell'acido fenico (fenolo), reso popolare da Joseph Lister (1827-1912). Koch condusse allo studio degli effetti battericidi di composti del mercurio più complessi, come i sali di mercurio di acidi organici, che portarono alla produzione dei noti battericidi Afridol, Mercuriocromo e Mertiolato. La prima alternativa davvero promettente al mercurio arrivò con l'introduzione del Salvarsan (arsfenammina) da parte di Paul Ehrlich (1854-1915; Premio Nobel per la Fisiologia o la Medicina nel 1908) nel 1911 [1].

Altri usi industriali del mercurio durante il '900 (che saranno valutati in termini quantitativi e d'impatto ambientale nel paragrafo 7.2) oltre che nei processi di lavorazione cloro-alcali, sono quelli per la produzione di pigmenti (vermiglio), esplosivi (fulminato), fungicidi in agricoltura, dispositivi elettrici, strumenti di misura, illuminazione, batterie, catalizzatori e vernici ma anche in applicazioni mediche ed odontoiatriche [10].

2.6 Il “declino” del mercurio e problematiche di impatto ambientale

Il problema del mercurio come inquinante fu individuato, per la prima volta in Giappone, nella Baia di Minamata nel 1956 e da cui prese il nome la malattia di Minamata, causata dal rilascio di metilmercurio nelle acque reflue dell'industria chimica Chisso Corporation, che perdurò dal 1932 al 1968. Il mercurio si accumulò nei molluschi, nei crostacei e nei pesci della baia entrando nella catena alimentare e causando così l'avvelenamento degli animali e degli abitanti del luogo, dovuti all'ingestione prolungata nel tempo di pesce contaminato da mercurio [20] (Cfr. paragrafo 10.1). Per tale motivo e in ragione di altri disastri ambientali, la maggior parte degli usi industriali del mercurio è stata gradualmente eliminata, in quanto le informazioni sulla sua tossicità sono diventate ampiamente note alla fine degli anni '60 [10]. Durante gli ultimi anni sono state definite normative nazionali, comunitarie e internazionali che, per limitare e contrastare l'inquinamento da mercurio [2,20], ne stabiliscono il livello massimo consentito per gli esseri umani, matrici e recettori ambientali. Attualmente molti composti del mercurio sono stati sostituiti da prodotti alternativi. Ad esempio, composti ceramici sostituiscono l'amalgama dentale grigio scuro contenente il metallo. Il “Galinstan”, una lega di gallio, indio e stagno e i termometri digitali hanno sostituito i termometri tradizionali a base di mercurio. Negli impianti di cloroalcali di tutto il mondo, la tecnologia delle celle a mercurio sta

venendo sostituita dalla recente tecnologia a diaframma e membrana. I LED contenenti indio sostituiscono le lampade fluorescenti contenenti mercurio. Le batterie al litio, al nichel-cadmio e allo zinco e quelle a base di composti di indio sostituiscono le batterie al mercurio-zinco e quelle alcaline negli Stati Uniti; i composti organici vengono utilizzati al posto dei fungicidi a base di mercurio nelle vernici al lattice [4]. Nonostante queste restrizioni, fonti attive dell'elemento ereditate da attività minerarie storiche e fonti antropiche, soprattutto la combustione di composti fossili, fanno sì che l'inquinamento globale da mercurio a oggi persista in vasti territori con effetti nocivi sulla salute umana e sugli ecosistemi [10].

3. GEOLOGIA DEL MERCURIO

3.1 Giacimenti di mercurio nelle cinture minerarie

Sin dalla prima comparsa terrestre del cinabro, oltre 3 miliardi di anni fa, i minerali di mercurio sono stati presenti ininterrottamente sulla superficie terrestre o in prossimità di essa. L'evoluzione dei minerali di mercurio è caratterizzata da deposizione e diversificazione episodiche, forse associate al ciclo del supercontinente, in ogni caso caratterizzati da eventi tettonici globali dominati dalla convergenza, dalla collisione continentale e dagli eventi orogenetici associati, seguiti da *rifting* continentali e la formazione di nuovi bacini oceanici [21]. I giacimenti di mercurio sono distribuiti a livello globale in diverse cinture minerali, composte da depositi del metallo, con zone di roccia alterata che ne contengono elevate concentrazioni. All'interno di ciascuna di esse, i giacimenti sono cogenetici e riflettono processi tettonici e vulcanici simili che hanno contribuito alla deposizione di elevate concentrazioni di mercurio.

I giacimenti minerari, inclusi quelli della cintura mediterranea, si sono formati in epoche e contesti geologici diversi [21]. Tra le 26 cinture di mercurio in termini di rilevanza vanno citate quelle del Nord America e di Huanacavelica in Perù e la contea di Guizhou in Cina. A conferma di una probabile correlazione tra eventi tettonici di rilievo e la paragenesi del mercurio, si segnala che la cintura della Catena Costiera californiana si è formata lungo il margine di una placca, quando quest'ultima si è modificata da convergente a trasforme. [16].

In queste fasce si trovano tre specie di giacimenti di mercurio: silice-carbonato, sorgenti termali e di tipo Almaden. Il mercurio viene anche estratto come sottoprodotto di diversi tipi di oro-argento e di massicci depositi di solfuri, che rappresentano il 5% della produzione mondiale. Altri tipi di giacimenti minerali possono essere arricchiti di mercurio, con le sue fasi che dipendendo dalla natura e dal tipo di deposito. Durante la lavorazione dei minerali di mercurio, si formano fasi secondarie del metallo che si accumulano nei rifiuti minerari. I depositi di tipo silico-carbonato sono i più ampiamente distribuiti nelle fasce minerali di mercurio del mondo, con la maggiore produzione proveniente dal Nord America dove sono localizzati due dei più grandi giacimenti di questo tipo: New Almaden e New Idria [16].

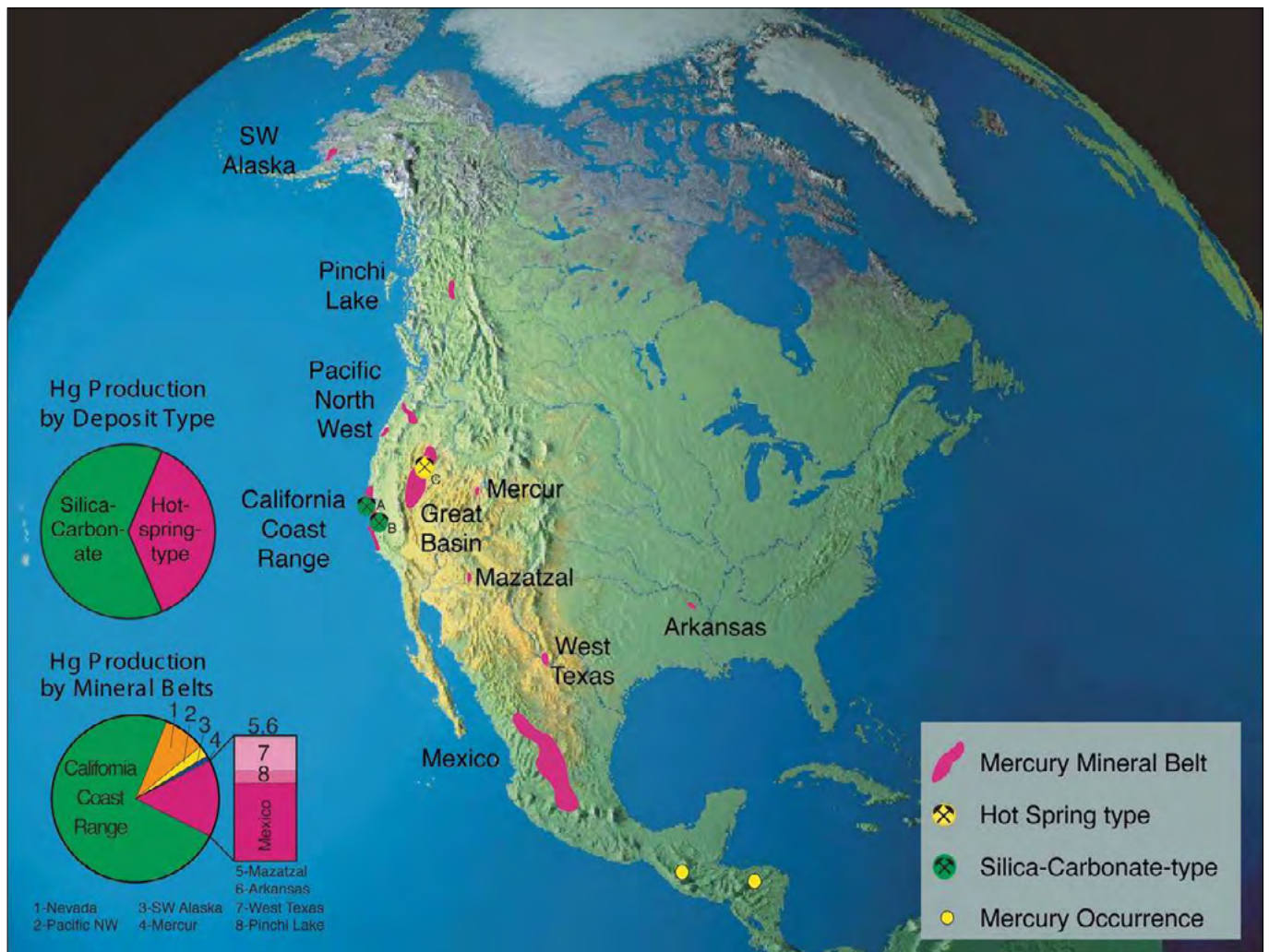


FIGURA 3. Distribuzione delle fasce minerali di mercurio in Nord America. La produzione di mercurio da giacimenti di mercurio di tipo silice-carbonato ha rappresentato oltre la metà dei 4 milioni di fiasche di produzione totale del Nord America. Due dei più grandi giacimenti di questo tipo, New Almaden (A) e New Idria (B), si trovano nella fascia minerale di mercurio della Catena Costiera della California. I giacimenti di mercurio di tipo termale, come McDermitt (C), sono il tipo di giacimento più comune nelle altre fasce minerali di mercurio. La presenza di mercurio (in giallo) rappresenta un singolo giacimento di mercurio [16].

Per ciò che concerne la collocazione di sorgenti termali o di tipo *hot spring*, a conferma dello stretto legame tra aree geologicamente attive e mineralizzazioni atipiche, esse si trovano comunemente nei pressi di aree vulcaniche di zone in cui le placche tettoniche si stanno muovendo, nelle dorsali oceaniche e nei distretti vulcanici di tipo *hotspot* [22]. Per tale ragione i depositi di tipo *hot spring*, formati in ambienti prossimi alla superficie, sono localizzati nella maggior parte delle cinture minerali di mercurio del mondo. Il deposito più grande è racchiuso nella cintura del Great Basin degli Stati Uniti, tra Nevada e Oregon (Cfr. Figura 3). I minerali di mercurio con i solfuri di ferro vengono compattati e uniti dall'azione del calore e della pressione in sorgenti termali, associate a rocce sedimentarie alterate e vulcaniche silicizzate [16].

I giacimenti di tipo Almaden si trovano all'interno della cintura minerale nel distretto minerario omonimo e solo un piccolo numero localizzato al di fuori di essa. Le caratteristiche geologiche di questo tipo di depositi, è che sono ubicati in quarziti adiacente a crateri mafici sottomarini, subordinatamente il sito di Las Cuevas è localizzato all'interno di una caldera sottomarina con alcuni depositi minori associati a centri vulcanici mafici [16].

3.2 Giacimenti arricchiti di mercurio

La presenza di concentrazioni anomale di mercurio in molti tipi di giacimenti minerali è stata a lungo riconosciuta e utilizzata nell'esplorazione geochemica dei suoi minerali da vari autori, nei casi in cui il contenuto dell'elemento è sufficientemente elevato da consentirne il recupero come sottoprodotto. I tipi di giacimenti minerali discussi in questo capitolo, con le relative fasi di mercurio presente sono riportati in Tabella 1 [16].

La maggiore parte dei sottoprodotti proviene dai depositi di solfuro massiccio vulcanogenico (VMS) ed esalativo sedimentario (*sedex*), in particolare da quelli arricchiti di zinco. I 27 principali giacimenti di solfuri massivi e i 62 giacimenti di *sedex* sono più numerosi e ampiamente distribuiti rispetto alle cinture minerali di mercurio, con produzioni di tutto rispetto, paragonabili a quella di giacimenti di mercurio di medie dimensioni di tipo termale e silico-carbonatico [16]. I depositi VMS, dove si estraggono metalli da migliaia di anni, presentano piccole-medie dimensioni e si formano al di sopra o al di sotto di fondali marini (sia antichi che moderni) come risultato dell'attività vulcanica sottomarina e idrotermale, tipicamente associati a dorsali medio-oceaniche, archi di isole e bacini di retroarco [23].

Tabella 1. Giacimenti minerali arricchiti in mercurio e fasi di mercurio in essi presenti [16].

Tipo di deposito minerale	Fase e speciazione di Mercurio
<i>Giacimenti minerali che hanno prodotto mercurio come sottoprodotto</i>	
Solfuro massivo vulcanogenico	Soluzione solida di Hg in sfalerite (ZnS)
Depositi sedimentari esalativi (sedex)	Soluzione solida di Hg in sfalerite (ZnS) e cinabro (rara)
Metallo di base polimetallico	Soluzione solida di Hg in sfalerite (ZnS) e cinabro
Oro da sorgenti termali	Cinabro, Hg ⁰ , corderoite (Hg ₃ S ₂ Cl ₂)
Comstock (faglie, rocce vulcaniche e attività idrotermale) depositi di oro-argento	Cinabro, corderoite
Oro-argento ad alta solfatazione	Cinabro
Oro ospitato nei sedimenti	Cinabro, Hg in pirite, solfuri di As-Sb
Antimonio-mercurio	Cinabro
<i>Nessuna produzione di mercurio come sottoprodotto</i>	
Antimonio	Soluzione solida di Hg in solfuri di Sb, cinabro
MVT (depositi epigenetici di solfuri stratificati che sostituiscono rocce sedimentarie)	Soluzione solida di Hg in sfalerite (ZnS)
Manganese vulcanogenico	Hg adsorbito sugli ossidi di Fe-Mn
Rame basaltico	Amalgama di Hg-Cu
Uranio vulcanogenico	Cinabro
Bedded (strati di rocce sedimentarie) barite	Cinabro
Vena di oro-quarzo a basso contenuto di solfuri	Hg nei solfosali, amalgama Au-Ag
Rame da porfido	Cinabro



FIGURA 4. Distribuzione delle fasce minerali vulcaniche massicce di solfuri (VMS) e sedimentarie esalative (sedex) globali e dei depositi sottomarini di solfuri di recente formazione arricchiti in mercurio (indicato da Hg) o che hanno prodotto mercurio come sottoprodotto (modificato da Barrie e Hannington 2000; Sangster 1990) [16].

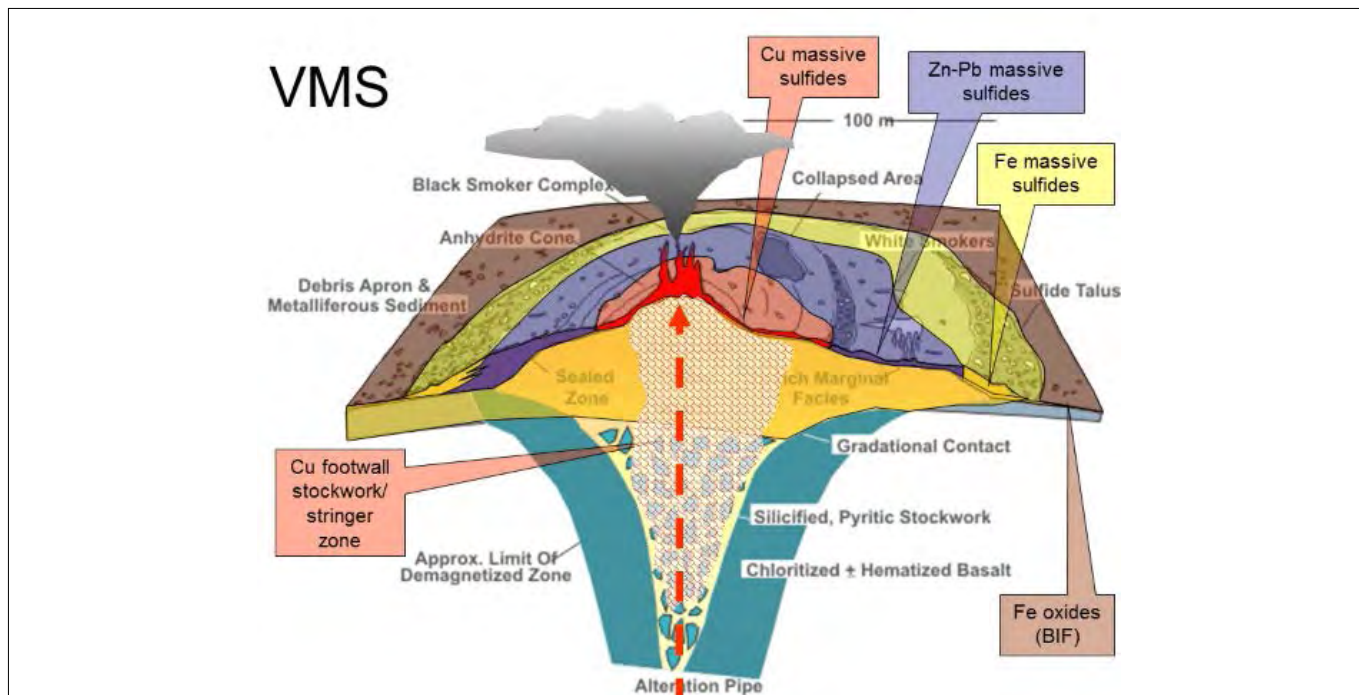


FIGURA 5. Schema geologico dei depositi vulcanici di solfuro massivo (VMS) [23].

Esistono diversi tipi di VMS, classificati in base alla loro impostazione geologica e mineralogica; tra i principali si annoverano i depositi di rocce felsiche (riolite e dacite), mafici (basalto), bimodali misti con ambedue i litotipi precedenti. Ne esistono poi altri specifici che prendono il nome delle località dove sono stati rinvenuti, come ad esempio il tipo cipriota (associati a ofioliti), di tipo Kuroko (alto contenuto di zinco, piombo e rame) e Algoma (alto contenuto in rame). In sintesi, il processo di formazione dei minerali consiste nella risalita di fluidi idrotermali ricchi di zolfo e metalli originati da bocche vulcaniche situate sul fondo del mare. Quando i fluidi caldi ($\sim 300^\circ$) incontrano l'acqua marina si raffreddano rapidamente causando la pre-

cipitazione di minerali, in specie solfuri metallici (calcopirite, sfalerite, galena) e minerali di ganga (pirite, quarzo feldspato). La mineralogia dei depositi VMS è eterogenea a seconda del contesto geologico di formazione, daché spesso in paragenesi con i minerali principali sono presenti quantità significative di oro e argento e in subordine di altri metalli quali, cobalto, nichel, stagno e talvolta i cosiddetti "minerali critici". Alcuni dei depositi di VMS più significativi si trovano in Canada, Australia, Scandinavia e nella Penisola Iberica [23].

L'alta categoria di giacimenti, che per certi versi viste le dinamiche diagenetiche congenite con i VMS può essere considerata un loro sottogruppo, sono i SEDEX, che sta

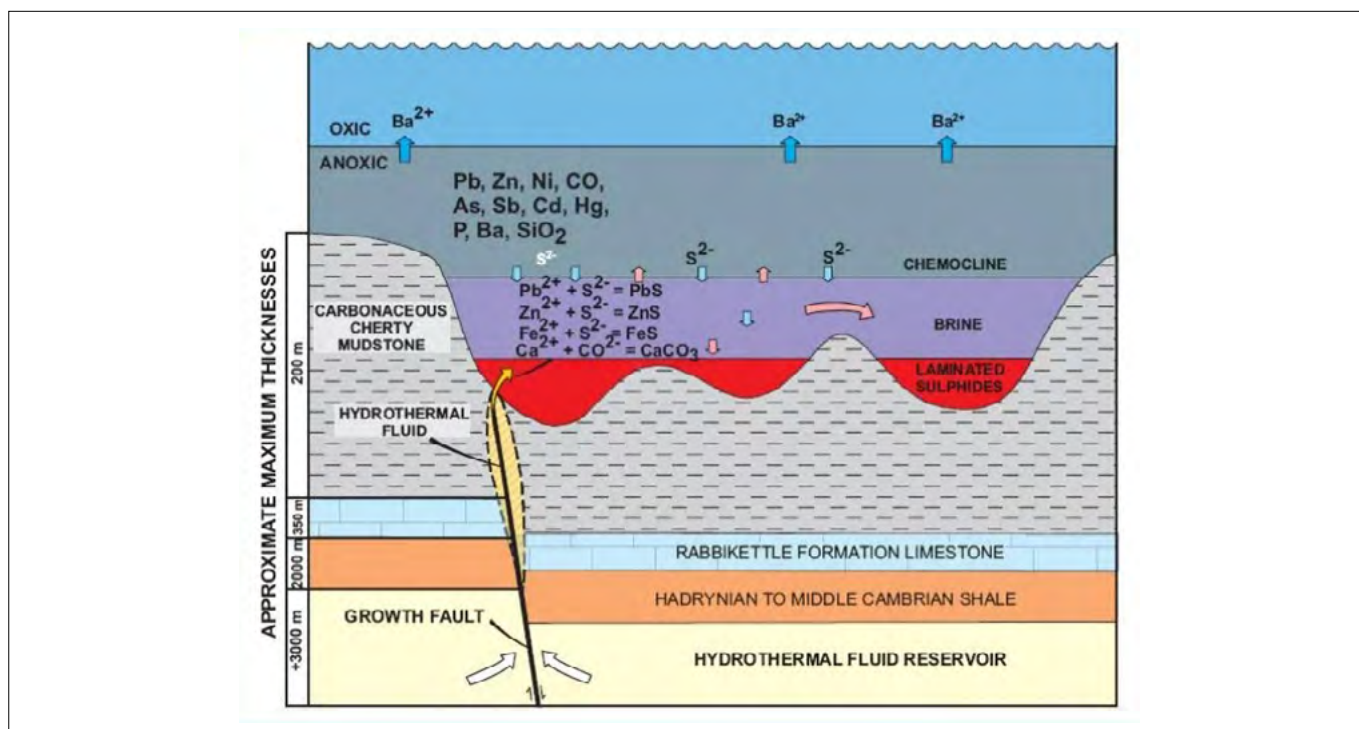


FIGURA 6. Modello tipico di un bacino di tipo SEDEX [24].

per Sedimentary Exhalative. La differenza sostanziale è che questi depositi rispetto ai VMS si formano in grandi bacini sedimentari marini. Analogamente ai VMS i fluidi idrotermali, solfuri associati a solfosali ossidati ad una temperatura di circa 200°, sono prodotti da intrusioni magmatiche e/o provengono da zone mineralizzate profonde [23,24].

Diversamente dai VMS, i fluidi idrotermali con un ricco carico di metalli disciolti migrano attraverso fratture e

e 1500 Ma. Secondo questo contributo [21] le principali fasi metallogeniche del mercurio, alternate all'assenza di nuovi minerali o depositi in alcuni periodi, sono ascrivibili alle principali ere geologiche/tettoniche. Per ciò che è attinente all'età e mineralizzazione dei principali siti estrattivi e produttivi mondiali di mercurio, possono essere collocati durante le più recenti ere geologiche, Pangea (430–65 Ma), era Cenozoica (65 Ma a oggi) (vedi Tabella 2).

Tabella 2. Principali distretti minerari mondiali di mercurio e loro età [21].

Giacimento	Età (Ma)	Riferimento
Almadén, Spagna	430–361	Hall <i>et al.</i> (1997)
Miniera di Idrija, Slovenia	245–235	Palinkaš <i>et al.</i> (2004)
Amiata, Italia	0,30–0	Bigazzi <i>et al.</i> (1981)
Huancavelica, Perù	7–3	McKee <i>et al.</i> (1986)
New Almaden, California	5,3–0	Bailey (1962), Studemeister (1984)
New Idria, California	5,3–0	Bailey (1962), Studemeister (1984)
McDermitt, Nevada	16–15	Noble <i>et al.</i> (1988)

Nota: Il giacimento più grande è elencato per primo.

faglie presenti nella crosta terrestre e interagiscono con le rocce sedimentarie situate sul fondo dell'oceano. Per tale ragione i giacimenti minerari SEDEX sono spesso sovrapposti, riflettendo la stratificazione delle successioni sedimentarie, in cui la mineralizzazione può avvenire in strati compatti o lenti distinte all'interno della roccia ospite. In alcuni casi, i depositi SEDEX sono associati a sistemi di sfiati idrotermali, noti come fumatori neri caratterizzati da fluidi caldi (~400°), ricchi di metalli e di solfobatteri che interagiscono con l'acqua di mare per poi precipitare in vari tipi di minerali. La composizione minerale dei depositi SEDEX è caratterizzata dalla presenza di solfuri di piombo, zinco e argento, ovviamente associati a minerali di natura sedimentaria barite, anidrite, dolomite e calcite. I depositi SEDEX si trovano in tutto il mondo ed anch'essi sono noti per ospitare importanti operazioni minerarie, tra i più famosi si segnalano il Deposito Sullivan (Canada), Broken Hill, Thalanga e Isaac Plains (Australia), Navan (Irlanda), Brooks Range (Alaska), Yukon (Canada), Bou Azzer (Marocco), più altri in Germania e Polonia, tutti noti per la produzione primaria di piombo e zinco [24].

3.3 Correlazioni tra la deriva dei continenti e la presenza di mercurio

Diversi autori hanno notato sorprendenti correlazioni tra il ciclo del supercontinente e l'evoluzione dei minerali di mercurio, caratterizzata da deposizione e diversificazione episodiche [21]. L'attività idrotermale, avvenuta in formazioni di varia natura e in età differenti, rende complicata la datazione dei minerali di mercurio. I meteoriti conservano le fasi più antiche (>4,5 Ga) e nonostante la diversità dei minerali in essi presenti, attualmente si contano circa 300 specie; sino a tempi recenti gli unici minerali di mercurio rilevati in questi aeroliti erano il mercurio e il metacinabro nativi. Questi ultimi, rinvenuti nella condrite primitiva H3 di Tieschitz, sono i più antichi sinora datati, circa 4550 Ma

Durante Il periodo dinamico di 180 milioni di anni relativo alla formazione del supercontinente Pangea (430-250 Ma), caratterizzato da una serie di collisioni continentali e successivi eventi orogenetici, quasi il 40% dei minerali di mercurio noti (35 specie su 90), è apparso per la prima volta in superficie. La maggior parte delle zone dove sono stati rinvenuti i minerali di mercurio si trova nelle fasce orogenetiche del Paleozoico medio-tardo, associate alla formazione della Pangea. In netto contrasto con questo periodo di estesa mineralizzazione del mercurio, se ne registra una significativa diminuzione durante i periodi di stabilità Pangea (~250-175 milioni di anni) e di *rifting* (~175-65 Ma), per un intervallo di 185 Ma corrispondente all'era Mesozoica, la quale vide alla luce solo 5 nuove specie minerali di mercurio. I recenti 65 Ma sono stati un periodo di complessa riorganizzazione continentale, con margini convergenti e divergenti simultanei. Più di un quarto di tutti i minerali di mercurio noti (25 specie su 90), compaiono per la prima volta in questo periodo. Vari fattori sembrerebbero contribuire a questa abbondanza, in primo luogo le successioni dell'Era Cenozoica sono più complete e ben conservate rispetto a quelle delle ere precedenti, che potrebbero essere andate perdute a causa di erosione, subduzione e altri processi. Oltretutto il contributo delle emissioni vulcaniche e dei sistemi geotermici arricchiti in mercurio e l'aumento della biosfera terrestre, in cui esso viene concentrato, interagisce con la materia organica sepolta favorendone la mineralizzazione. Altre ipotesi scientifiche convergono sulla distruzione di depositi di mercurio più antichi e la genesi congiunta di rocce metamorfiche di alto grado, formatesi a profondità inferiori ad alte temperature e pressioni rispetto alle zone in cui normalmente si formano [21].

3.4 Mineralogia del mercurio

Come sopra esposto sono noti 90 minerali con il mercurio come costituente essenziale o importante. Il

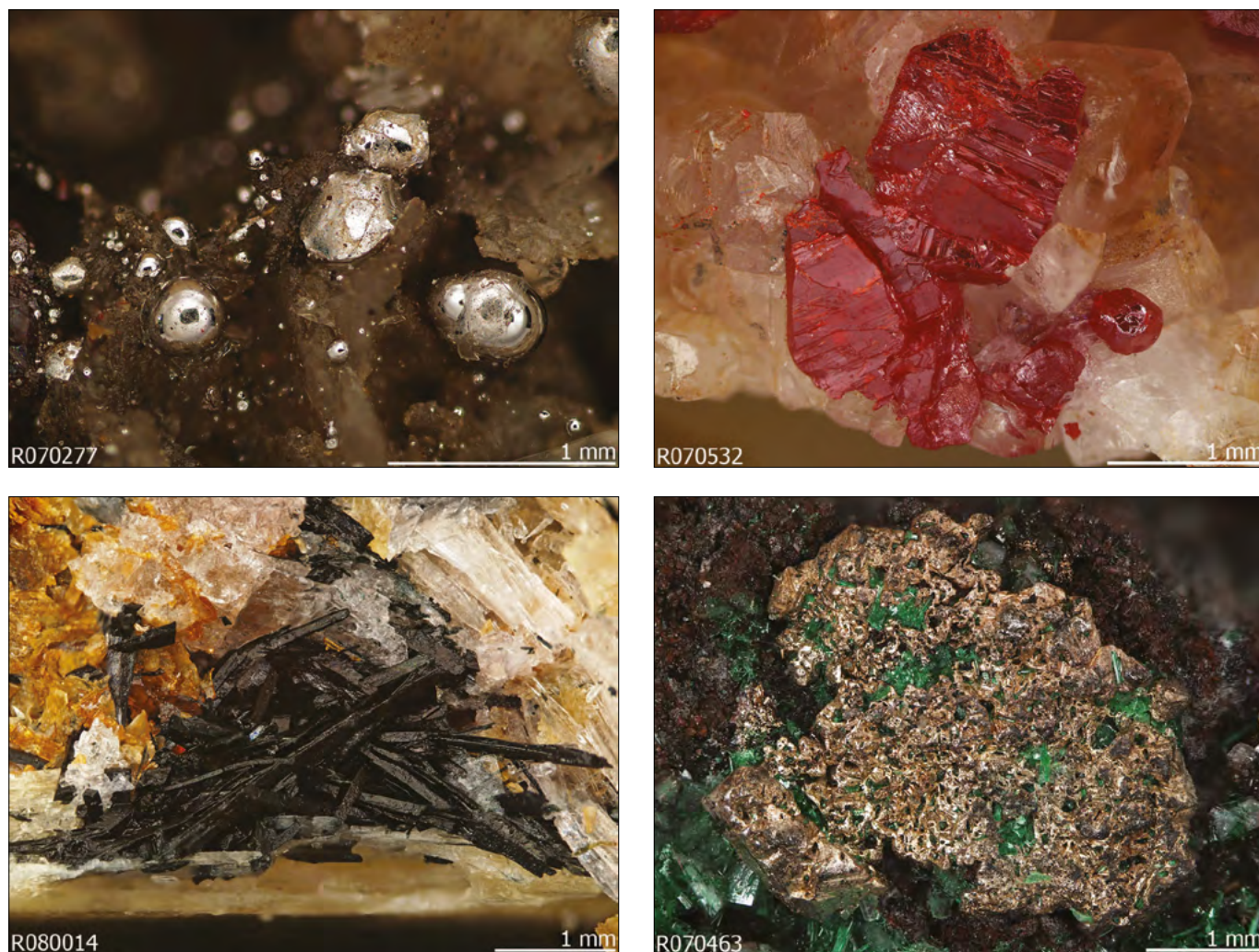


FIGURA 7. La diversità dei minerali di mercurio, inclusi colore, lucentezza, stato, abitudini e associazioni, riflette i vari ambienti cristallochimici del mercurio. (a) Mercurio nativo (Hg), RRUFF 070277, in quarzo massiccio e drusico dalla miniera di Socrates, Contea di Sonoma, California; (b) cinabro (HgS), RRUFF 070532, su calcite da Charcas, San Luis Potosi, Messico; (c) imiterite (Ag_2HgS_2), RRUFF 080014, con calcite e dolomite da Imiter, Marocco; (d) amalgama di argento (Ag, Hg), RRUFF 070463, con malachite e calcite, dalla miniera di Tsumeb, Namibia [21].

minerale principale è il cinabro HgS , insieme al gruppo di minerali del metacinabro, in cui quantità variabili di zinco e ferro sostituiscono il mercurio, il selenio e lo zolfo. Altri minerali primari includono il mercurio nativo, la corderoite $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ e la livingstonite HgSb_4S_8 . I minerali secondari di Hg includono la schuetteite $\text{Hg}_3(\text{SO}_4)\text{O}_2$ e il citato calomelano Hg_2Cl_2 [5]. Tra gli altri minerali di mercurio più diffusi in varie località si segnalano la coloradoite HgTe , la tiemannite HgSe , l'hakite $\text{Cu}_{10}\text{Hg}_2\text{Sb}_4\text{Se}_{13}$, la montroydite HgO , l'eugenite $\text{Ag}_{11}\text{Hg}_2$ e la moschellandsbergite Ag_2Hg_3 [21]. Il mercurio è presente in traccia in alcuni solfuri come la tetraedrite $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3,25}$ e la sfalerite ZnS . Le grandi dimensioni dello ione Hg^{2+} nominale, insieme al basso grado di carattere ionico, ne impediscono l'incorporazione in molti minerali silicatici che formano le rocce [5]. È noto che i cationi di mercurio nei minerali si legano all'ossigeno, a calcogenuri (zolfo, arsenico, antimonio, selenio e tellurio) ad alogenuri (cloro, bromo e iodio), a fosfati, solfati, silicati, arseniati, carbonati e altre specie anioniche [10]. La cristallografia del mercurio, ricca e variegata e per certi versi unica si riflette sulla diversità dei suoi minerali inclusi colore, lucentezza, stato, abitudine e associazioni, (Cfr. Figura 7) [21].

4. IL MERCURIO IN ITALIA

4.1 Siti estrattivi del cinabro e altre mineralizzazioni rinvenute in Italia

In passato erano attive 55 miniere preposte all'estrazione del cinabro, comprese quelle in cui il minerale in subordine era coltivato congiuntamente ad altri solfuri (Cfr. Tabella 3).

In Tabella 4 si elencano i minerali di mercurio rinvenuti in Italia, in Tabella 5 da altri siti estrattivi e/o aree ove sono stati ritrovati come accessori e catalogati da Mindat.org [1, 15, 26].

4.2 Breve cronistoria dei siti estrattivi italiani

Considerato l'estrema importanza dei distretti della cintura mediterranea, trattati nei paragrafi dedicati (Cfr. 5.1 e 13), si passano brevemente in rassegna la storia e le principali peculiarità geologiche dei siti italiani interessati dalla presenza di minerali del mercurio (Cfr. Tabelle 4 e 5).

Miss Sagron (Trentino-Alto Adige) e Vallalta (Lombardia): l'attività mineraria ebbe modo di svilupparsi attorno a due differenti elementi, il mercurio che fu una risorsa economica concreta verso la metà dell'800 e l'oro, che rappre-

Tabella 3. Siti estrattivi del cinabro.

N.	Regione	Nome sito	Comune	Provincia	Minerali estratti	Tipo	Periodo di concessione	Stato
1	Toscana	Capita	Capalbio	Grosseto	Cinabro/ Antimonite	MS	1850/1907	Dismesso
2	Toscana	Casa Di Paolo	Piancastagnaio	Siena	Cinabro	MS	1846/1927	Dismesso
3	Toscana	Solforate Schwarzenberg	Castell'azzara	Grosseto	Cinabro	MS	1881/1927	Dismesso
4	Toscana	Jano - Torri	Montaione	Firenze	Cinabro	MS	1887/1927	Dismesso
5	Toscana	Morone	Castell'azzara	Grosseto	Cinabro	MS	1902/1927	Dismesso
6	Toscana	Dainelli	Castell'azzara	Grosseto	Cinabro	MS	1902/1927	Dismesso
7	Toscana	Salto Del Lupo	Piancastagnaio	Siena	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
8	Toscana	Renaoli	Piancastagnaio	Siena	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
9	Toscana	Cerrone	Piancastagnaio	Siena	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
10	Toscana	Grande Putizza	Piancastagnaio	Siena	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
11	Toscana	Paicchiole	Piancastagnaio	Siena	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
12	Toscana	Rigo	Piancastagnaio	Siena	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
13	Toscana	Cesari	Piancastagnaio	Siena	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
14	Toscana	Senna	Piancastagnaio	Siena	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
15	Toscana	Cipriana	Abbadia San Salvatore	Siena	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
16	Toscana	Indovina	Piancastagnaio	Siena	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
17	Toscana	Sant'angiolo	Castell'azzara	Grosseto	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
18	Toscana	Miramonti	Arcidosso	Grosseto	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
19	Toscana	Olmo	Monte Argentario	Grosseto	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
20	Toscana	Santa Fiora	Santa Fiora	Grosseto	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
21	Toscana	Poggiali	Castell'azzara	Grosseto	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
22	Toscana	Carminata - Poggio Montone	Castell'azzara	Grosseto	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
23	Toscana	Montebuono	Sorano	Grosseto	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
24	Toscana	Poggio Felcioso	Sorano	Grosseto	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
25	Toscana	Saturnia - Poggietti	Manciano	Grosseto	Cinabro	MS	1920/1927	Dismesso
26	Toscana	Cornacchino	Castell'azzara	Grosseto	Cinabro	MS	1872/1929	Dismesso
27	Toscana	Zolfiere I	Scansano	Grosseto	Cinabro	MS	1938/1952	Dismesso
28	Toscana	Cortevecchia	Semproniano	Grosseto	Cinabro	MS	1905/1955	Dismesso
29	Toscana	Reto - Montebuono	Sorano	Grosseto	Cinabro	MS	1888/1968	Dismesso
30	Toscana	Levigliani	Stazzema	Lucca	Cinabro	MS	1960/1970	Dismesso
31	Toscana	Cerreto Piano	Scansano	Grosseto	Cinabro	MS	1917/1971	Dismesso
32	Toscana	Cellena - Cortevecchia	Semproniano	Grosseto	Cinabro	MS	1935/1971	Dismesso
33	Toscana	Zolfiere II	Scansano	Grosseto	Cinabro	MS	1966/1971	Dismesso
34	Toscana	Banditella	Arcidosso	Grosseto	Cinabro	MS	1920/1975	Dismesso
35	Toscana	Alveo Siele	Castell'azzara	Grosseto	Cinabro	MA	1935/1975	Dismesso
36	Toscana	Monte Labbro I	Roccalbegna	Grosseto	Cinabro	MS	1920/1976	Dismesso
37	Toscana	Ripa	Seravezza	Lucca	Cinabro	MS	1959/1976	Dismesso
38	Toscana	Monte Labbro II	Santa Fiora	Grosseto	Cinabro	MS	1936/1977	Dismesso
39	Toscana	Catabbio - Fontanelle	Semproniano	Grosseto	Cinabro	MS	1965/1977	Dismesso
40	Toscana	Le Bagnore	Santa Fiora	Grosseto	Cinabro	MS	1920/1978	Dismesso
41	Toscana	Bagni San Filippo (Pietrineri)	Castiglione D'orcia	Siena	Cinabro	MS	1902/1979	Dismesso
42	Toscana	Solforate Rosselli I	Piancastagnaio	Siena	Cinabro	MS	1883/1933	Dismesso
43	Toscana	Siele-Carpine I	Piancastagnaio	Siena	Cinabro	MS	1847/1949	Dismesso
44	Toscana	Abetina I	Piancastagnaio	Siena	Cinabro	MS	1920/1973	Dismesso
45	Toscana	Carpine - Solforate (Siele) I	Piancastagnaio	Siena	Cinabro	MS	1920/1973	Dismesso
46	Toscana	Monte Civitella I	Piancastagnaio	Siena	Cinabro	MS	1974/1982	Dismesso
47	Toscana	Selvena (Morone)	Castell'azzara	Grosseto	Cinabro	MS	1920/1990	Dismesso
48	Toscana	Poggio Bellino	Manciano	Grosseto	Cinabro/ Solfuri misti/ Antimonite	MA	1971/2001	Dismesso
49	Toscana	Abbadia San Salvatore	Abbadia San Salvatore	Siena	Cinabro	MS	1873/2008	Inattivo
50	Trentino Alto Adige	Miss-Sagron (Sofia)	Sagron Mis	Trento	Pirite/ Cinabro	MS	1905/1943	Dismesso
51	Veneto	Vallalta	Gosaldo	Belluno	Pirite/ Cinabro	MS	1841/1923	Dismesso
52	Lombardia	Alpe Grasso	Margno	Lecco	Cinabro	MM	1928/1950	Dismesso
53	Lazio	Castagneto Della Trinità	Allumiere	Roma	Cinabro	MS	1924/1973	Dismesso
54	Calabria	Bocca Della Cava	San Donato Di Ninea	Cosenza	Cinabro/ Minerali Mangesiferi	MS	1851/1892	Dismesso
55	Sardegna	Candiazus	Fluminimaggiore	Sulcis Iglesiente	Sfalerite/ Cinabro/ Galena argentifera/ Calamina	MS	1891/1973	Inattivo

Nota: MS= miniera in sotterraneo, MA= miniera a cielo aperto [15].

Tabella 4. Minerali di mercurio rinvenuti e catalogati in Italia.

Name	Formula	Range (mA)		Sito/i
Cinabro	HgS	3043	0	IT01, IT02, IT03, IT04, IT05
Mercurio nativo	Hg	2900	0	IT01, IT02, IT03, IT05
Metacinabro	HgS	2900	0	IT01, IT02, IT03, IT04, IT05
Coloradoite	HgTe	2704	0	IT04
Tiemannite	HgSe	1850	0	IT04
Luanheite	Ag ₃ Hg	1800	26	IT05
Imiterite	Ag ₂ HgS ₂	563	0	IT05
Balkanite	Cu ₉ Ag ₅ HgS ₈	520	45	IT05
Calomel	HgCl	430	0	IT01, IT03
Montroydite	HgO	366	0	IT02
Marrucciite	[Hg ²⁺] ₃ Pb ₁₆ Sb ₁₈ S ₄₆	260	8	IT04
Rouxelite	Cu ₂ HgPb ₂₂ Sb ₂₈ S ₆₄ (O,S) ₂	260	8	IT04
Grumiplucite	HgBi ₂ S ₄	27	8	IT03

Legenda: IT01 San Quirico, Gotra Valley, Albareto, Parma Province Dini *et al.* (1995), IT02 Amiata Mt., Grosseto Province, Tuscany Bigazzi *et al.* (1981), IT03 Levigliani Mine, Lucca Province, Tuscany Dini *et al.* (1995, 2001), IT04 Buca della Vena Mine, Lucca Province, Tuscany Dini *et al.* (1995), IT05 San Giovanneddu Mine, Gonnessa, Carbonia-Iglesias Prov., Sardinia Caron *et al.* (1997) [21].

Tabella 5. Anagrafica dei siti minerari e delle località dove è stato rinvenuto il mercurio sottoforma di minerale accessorio [15].

N.	Regione	Nome sito	Comune	Provincia	Minerali estratti	Tipo	Periodo di concessione	Stato
1	Lombardia	Blesio (Monte Manina)	Vilminore Di Scalve	Bergamo	Ematite/ Baritina/ Siderite	MS	1881/1974	DisMESSO
2	Lombardia	Venina	Piateda	Sondrio	Siderite	MS	1873/1958	DisMESSO
3	Sardegna	Funtana Raminosa	Gadoni	Nuoro	Sfalerite/ Galena/ Calcopirite/ Argento/ Cuprite	MS	1913/1991	Inattivo
4	Sardegna	Ingurtosu	Arbus	Medio Campidano	Sfalerite/ Siderite/ Galena argentifera	MS	1858/1973	Inattivo
5	Sardegna	Malfidano	Buggerru	Sulcis Iglesiente	Sfalerite/Galena argentifera/ Calamina	MS	1870/1987	DisMESSO
6	Sardegna	San Giovanni	Iglesias	Sulcis Iglesiente	Sfalerite/Baritina/ Galena argentifera/ Argento/ Calamina	MS	1865/1999	Inattivo
7	Sardegna	San Giovanneddu (S'ega Porceddu)	Iglesias	Sulcis Iglesiente	"Sfalerite/Baritina/ Galena argentifera/ Argento/ Calamina"	MS	1877/1999	Inattivo
8	Sardegna	Monteponi	Iglesias	Sulcis Iglesiente	"Sfalerite/Galena argentifera/ Smithsonite"	MS	1721/2005	DisMESSO
9	Sardegna	Monte Narba	San Vito	Cagliari	"Sfalerite/Fluorite/ Pirrotina/Baritina/ Galena argentifera/ Argento"	MS	1872/1935	DisMESSO
10	Sardegna	Monte Zippiri	Villasor	Cagliari	Sfalerite/Galena/ (Baritina)	MS	1865/1933	DisMESSO
11	Toscana	Tafone	Manciano	Grosseto	Antimonite	MA	1965/1995	DisMESSO
12	Lazio	Cave Di Allumiere	Allumiere	Roma	Caolino/Alunite	MA	1857/2008	DisMESSO

Nota: MS= miniera in sotterraneo, MA= miniera a cielo aperto [15].

sentò negli anni dal 1948 al 1950 un sogno di ricchezza dai risvolti piuttosto controversi [25]. Seppur ubicati in due regioni differenti i due siti sono in pratica adiacenti, separati dal torrente Pezza [26]. La mineralizzazione cinabrifera dei giacimenti è prevalentemente intestata nei tufi ignim-

brici permiani della serie basale atesina (ca. 290 Ma), in forma di impregnazioni e riempimenti tipo *stockworks*, sistemi complessi di vene spesso disposte casualmente. Inoltre, si segnala la presenza di alterazioni idrotermali, di probabile origine sedimentaria per mobilitazione del mercurio dagli

scisti neri paleozoici, ad opera di esalazioni vulcaniche e riconcentrazione del metallo negli orizzonti tufacei [27]. La scoperta del giacimento di cinabro risalirebbe al 1723, i primi scavi al biennio successivo, una prima concessione sarebbe datata 1724 ed una prima ufficiale 1740. Nel periodo successivo il giacimento non produsse gli utili sperati, in ragione dei tragitti in valli difficili da percorrere, spesso oggetto di piene e inondazioni dei torrenti Mis e Pezzea a danno di strade e fabbricati minerari, inoltre il cinabro veniva trasportato a dorso d'asino da lì a Murano per essere lavorato con costi elevati. A partire dal 1770, l'estrazione fu improntata su basi più moderne realizzando due gallerie, che agevolarono l'ingresso al giacimento sotterraneo e di conseguenza l'implementazione della quantità e qualità (ritenuta ottima) di minerale estratto. A penalizzare questo sito sono sempre stati i costi di trasporto verso Venezia, che sentenziarono una pausa nello sfruttamento di quasi trent'anni. Nel XIX Secolo si alternarono più gestioni, sempre con esiti altalenanti, in cui fu costruita un'ulteriore galleria sotterranea, poi a partire dal 1852 inizio il periodo più redditizio con lo scavo di un ulteriore tunnel sotterraneo e fu predisposta la lavorazione del minerale in loco, con appositi forni fusori per la distillazione del mercurio; questa tecnologia, altamente innovativa, fu esportata in altre miniere di cinabro nel mondo con il nome di Forno Vallalta. Accanto ai vantaggi di questa lavorazione, si verificarono numerosi effetti collaterali come l'avvelenamento dell'area e la perdita di grandi quantità di metallo nella fase di lavorazione. Nonostante le buone premesse per proseguire l'estrazione, l'incendio dei magazzini della miniera e una nuova violenta alluvione nel 1868 costrinsero ad interrompere i lavori. Dal 1869 al 1884 il sito fu oggetto di una controversa gestione, basata più su rapidi guadagni che su investimenti a lungo termine, poi nel 1905 ci furono nuove ricerche minerarie che seppur promettenti non produssero risultati apprezzabili. Nel 1921 la Società Monte Amiata prese le redini delle Miniere di Vallalta, abbandonando però i lavori dopo poco. Nel 1956 ripresero gli scavi con la Società Vallalta Spa, che si interruppero però con la morte di tre minatori nel 1962 e la conseguente chiusura l'anno successivo [27,15, 28]. L'Alluvione del 1966 fu il definitivo colpo di grazia per le attività minerarie a Vallalta e Sagron Mis. Dopo la riqualificazione fu creato l'itinerario noto come "La Via del Mercurio", oggi percorribile ed incluso negli itinerari storico-culturali del Parco Nazionale delle Dolomiti Bellunesi [27,15, 28].

Alpe Grasso di Margno (Lombardia): il giacimento è intestato in *gneiss* passanti a micascisti prevalentemente muscovitici intercalati a scaglie nere biotitiche, posti in adiacenza ad un sistema di faglie che lo separa dalla Formazione del Servino, costituita da una successione sedimentaria di ambiente continentale e marino. Le quarziti micacee scistose contengono pennellature, vene, grumi, cristalli isolati di solfuro di mercurio. Una modesta produzione di mercurio metallico fu ottenuta durante l'800, finché il ribasso del prezzo del metallo venne a togliere ogni convenienza all'estrazione e la miniera fu chiusa nel 1862. Nel 1913 la Rivista del Servizio minerario sosteneva che il minerale era

in concentrazioni limitate e discontinue, scavi e prospezioni continuarono inutilmente sino al 1921. Dopo gli anni 50 la maggior parte dei siti minerari della Valsassina cessarono l'attività estrattiva a causa del crollo della richiesta sul mercato, in specie mercurio e piombo poiché inquinanti e sostituiti da altri prodotti [29,30].

Levigliani e Ripa (Toscana): la mineralizzazione mercurifera di Levigliani è incassata nel basamento paleozoico dell'Unità delle Apuane e in particolare entro una sequenza vulcano-sedimentaria, di probabile età ordoviciana superiore ($460,9 \pm 1,6$ - $443,7 \pm \text{Ma}$), metamorfosata successivamente durante l'orogenesi Ercinica ed Alpina (~ 300 - 250 Ma). Le disseminazioni e vene dei minerali mercuriferi sono confinate all'interno di due principali orizzonti di filladi verdastre ricche in clorite, carbonati ferro-magnesiaci e rutilo (metatufiti); sono anche state osservate frequentemente piccole masse di antiche rocce vulcaniche (metabasiti) intimamente associate alle filladi verdi. La mineralizzazione mercurifera di Ripa è invece racchiusa nelle filladi sericitiche carniche della copertura triassica dell'Unità di Massa (formazioni para-metamorfiche). Le filladi sericitiche sono litotipi irregolari costituite da alternanze di livelli di filladi, quarziti, e metaconglomerati (Cfr. Figura 8) [31].

Le due miniere di mercurio nativo e di cinabro di Levigliani rappresentano le più antiche escavazioni minerarie della Versilia, già nominate in atti del Comune di Pisa del 1153. Sono state coltivate discontinuamente dal Medioevo

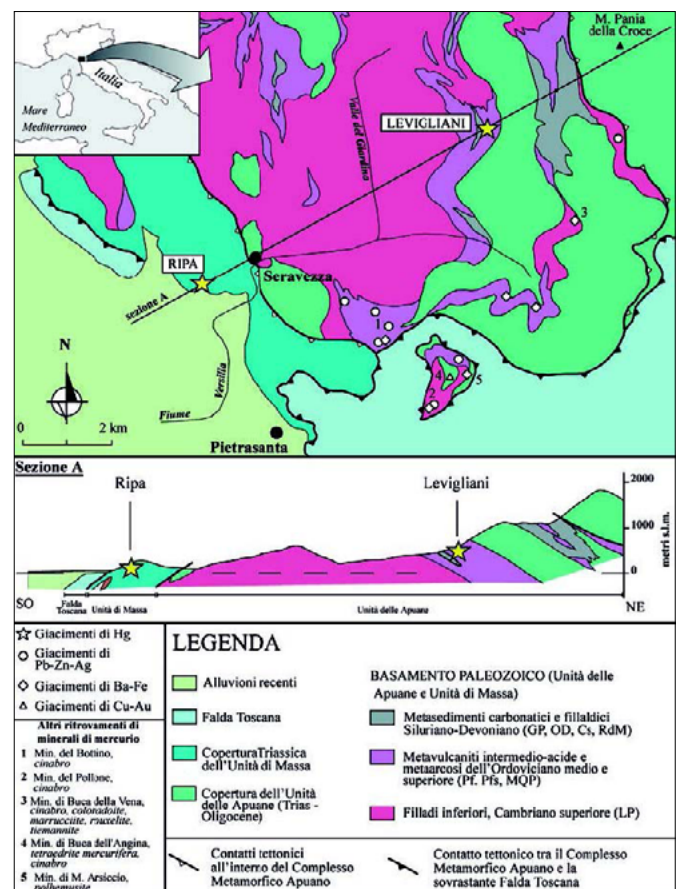


FIGURA 8. Carta geologica schematica e sezione del settore meridionale del Complesso Metamorfico Apuano con ubicate le mineralizzazioni mercurifere di Levigliani e Ripa (modificata da Dini *et al.*, 2001) [31].

fino al 1970, ai fini dello sfruttamento di mercurio nativo e cinabro presenti in piccoli filoni e venette centimetriche in rocce filladiche. Nel 1948 furono acquisiti alcuni permessi di ricerca nell'area, per poi essere oggetto di una concessione decennale nel 1960, poi non più rinnovata. In linea generale questi due siti non presentano un rilievo industriale paragonabile a quello dei giacimenti amiatini, ma sono per lo più note nell'ambiente collezionistico e museologico per aver fornito bei campioni di mercurio nativo (Levigliani) e di cinabro (Ripa) (vedi Figura 9) [15,31].



ad una grandiosa cava di trachite alterata e silicizzata. La cava fornisce materiale all'Italcementi di Civitavecchia. I lavori in sotterraneo, tutti eseguiti nella trachite alterata, hanno portato alla luce interessanti manifestazioni di cinabro, recentemente riesaminate dalla Società Monte Amiata, che ha acquisito la maggior parte delle concessioni relative alle miniere mercurifere toscane e non solo. Questa compagnia ha inoltre eseguito, sul costone boscoso trachitico che si eleva a nord della cava, una prospezione geochemica a maglie strette per individuare il



FIGURA 9. A sinistra Cristalli di cinabro grandi fino a 6 mm associati a quarzo e pirite dalla Miniera di Ripa; a destra drusa di cristalli millimetrici di cinabro con mercurio su quarzo, cantiere Cavetta Levigliani [31].

Da un punto di vista scientifico la principale peculiarità è che il giacimento di Levigliani ospita un'interessante paragenesi a solfuri di mercurio, zinco e ferro, unica in Italia ed è la località tipo per un nuovo solfosale di mercurio e bismuto, la grumiplucite HgBi_2S_4 [31].

Miniera di Candiazzus e altre mineralizzazioni di mercurio in Sardegna: nella zona mineraria del Sulcis-Iglesiente durante il periodo di massima attività sono state in produzione le più importanti miniere di piombo-zinco d'Europa, in cui il mercurio è presente come minerale accessorio. L'area è caratterizzata dalla presenza di residui di questa ingente attività, che dà origine ad un inquinamento diffuso legato alla dispersione dei materiali fini oggetto di trattamento mineralurgico presenti nei suoli e sedimenti, poi dilavati e convogliati nelle acque superficiali. I principali contaminanti presenti nei residui minerari e nelle matrici ambientali sono piombo e zinco, poi arsenico, cadmio, argento, bario, mercurio, ecc. [26, 32]. Vista la predominanza ambientale dei minerali principali oggetto di estrazione, perpetrata sin dall'epoca romana, ulteriori informazioni sul mercurio necessitano di ricerche maggiormente approfondite che esulano dal contesto di questo contributo.

Castagneto della Trinità (Lazio): la zona dell'Allumiere è principalmente oggetto di coltivazione dell'Alunite $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$, che in paragenesi alla Caolinite si configura come prodotto di alterazione delle rocce vulcaniche, a composizione da intermedia ad acida, da parte di fluidi idrotermali contenenti acido solfidrico (H_2S) che interagiscono con acque superficiali e sotterranee. In questa zona sono anche state eseguite a più riprese ricerche per il mercurio, con pozzi e gallerie che convergono

mercurio e altri elementi indicatori; i risultati di queste indagini hanno portato alla rinuncia della concessione mineraria [33, 34].

San Donato Ninea di Bocca della Cava (Calabria): all'inizio del 1700 secondo le cronache locali nell'area fu estratta una grande quantità di rame grezzo; tra il 1705 al 1736 furono effettuati scavi in cui fu rilevata la presenza di ferro, manganese, lignite, oro, argento, rame, mercurio e cinabro; nel 1706 si costruì una fonderia per il lavoro delle materie metalliche. Questi giacimenti sono associati alla presenza di rocce sedimentarie e metamorfiche, caratteristiche della geologia dell'area, in particolare dell'Arco Calabro-Peloritano. Durante questo secolo sino al 1850 le cronache riportarono notizie circa un eccessivo sfruttamento, vari contenziosi e una gestione inadeguata del sito minerario. La miniera di cinabro, ubicata nella zona denominata Bocca della Cava, fu attiva nel periodo 1851-1892; nel 1890 fu acquistata da una società fiorentina e una volta iniziata l'escavazione per i successivi due anni vi trovarono un quintale di cinabro, poi le attività cessarono [26, 35].

San Quirico, Valle del Gotra, Albareto (Emilia-Romagna): più che di giacimenti trattasi di sporadiche mineralizzazioni, investigate nel 1896 e che non hanno dato seguito ad indagini approfondite e attività estrattive. In tale contesto, vale la pena soffermarci sull'importanza storico-scientifica, per certi versi sorprendente se comparata ai mezzi e alle risorse disponibili all'epoca. Per tale ragione si ritiene doveroso riportare testualmente i commenti dell'autore nel contributo redatto all'epoca [36]: "Nel settembre scorso un proprietario di S. Quirico ad Albareto presso Borgotaro, alla confluenza della Gotra con

l'Arcina, aggiungendo alcune stanze terrene alla sua casa, scavando per abbassare la soglia di una nuova porta, s'imbatté in un galestro (antica denominazione delle argille scagliose) imbevuto di mercurio e da circa un metro cubo o poco più di materiale, separò con il lavaggio più di sei chilogrammi di mercurio ... potei constatare che i galestri con mercurio, appartengono ad uno strato di circa quindici centimetri di potenza, racchiuso tra due strati di galestro assai duri, e inclinati a NE di circa 45°; al contatto del galestro compatto che limita lo strato vi è una sfioratura di talco, in qualche punto di circa un centimetro... la parte superficiale dove ancora potrebbe manifestarsi detto strato è assai limitata, e l'ho potuto rintracciare in altre parti. Il mercurio è diffuso nella roccia marnosa assai irregolarmente in minute goccioline; le piccole cavità nelle quali è racchiuso, sono rivestite internamente di cloruro mercurioso e in un piatto che aveva servito al lavaggio della terra e del mercurio, era raccolta una discreta quantità di croste sottili di calomelano; quest'ultimo minerale si trova anche in sottili incrostazioni nelle fenditure del galestro senza che vi sia unito il mercurio. L'analisi qualitativa ha dato solo traccia d'argento... La presenza costante del calomelano e la sua disposizione, lasciano supporre che il minerale originario sia il cloruro mercurioso dal quale per successiva riduzione, si è raccolto il mercurio nativo... La presenza costante del calomelano e la sua disposizione lasciano supporre che il minerale originario sia il cloruro mercurioso dal quale per successiva riduzione, si è raccolto il mercurio nativo. Alla domanda se possa essere in tale quantità da convenire la ricerca, non saprei rispondere; mi limiterò a ricordare che casi consimili hanno dato magri risultati" ... [36]. Questo contributo anche se non ha avuto ulteriori riscontri e dato adito a ricerche, in termini di valenza scientifica viene riconosciuto da Mindat.org, il più grande database al mondo di minerali, rocce, meteoriti che individua le specie minerali e le località da cui provengono [26].

5. LA CINTURA DI MERCURIO DEL MEDITERRANEO

5.1 Geologia del distretto minerario amiatino

Come visto in precedenza (Cfr. Tabella 2) la genesi del mercurio nel distretto amiatino è avvenuta in tempi recenti [21], in un contesto geologico in evoluzione in cui la tettonica del Monte Amiata è legata alla storia geologico-strutturale dell'Appennino Settentrionale [37]. Infatti, dopo una fase in cui la Toscana è stata dominata da meccanismi compressivi, a partire dal Miocene medio-superiore (10 Ma ca.), è iniziata un'opposta fase di tettonica distensiva, durante la quale si sono formate le tipiche strutture *horst* e *graben* lungo le zone di frattura [15]. Da un punto di vista dell'inquadramento geologico regionale, il modello invocato da vari autori sin dagli anni '50 è quello della strutturazione della catena appenninica in un sistema a falde sovrapposte. In tale contesto di orogenesi appenninica si sono deformati e impilati, da più antico al più giovane, i seguenti domini paleogeografici: Dominio Ligure, Dominio Subligure, Dominio

Toscano interno (Falda Toscana) ed esterno (Complesso Toscano Metamorfico) e Dominio Umbro-Marchigiano. La tettonica miocenica ha inoltre determinato il collasso delle succitate unità impilate e l'esumazione di quelle metamorfiche, formando una "serie ridotta" proprio nel Monte Amiata e nelle aree geotermiche di Larderello, dove le unità più antiche le Liguridi, poggiano direttamente sul substrato evaporitico triassico e sui corpi metamorfici paleozoici. Le superfici di contatto tra queste unità pongono contatto litotipi dalle differenti proprietà reologiche, caratterizzate da un'inclinazione relativamente piatta, spesso associate a faglie inverse o sovrascorrimenti (Carmignani *et al.*, 1994) [37].

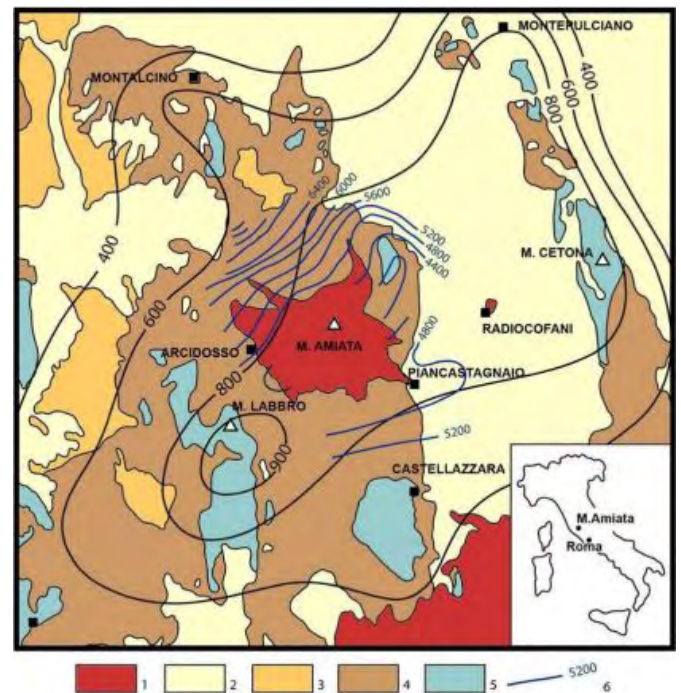


FIGURA 10. Schema geologico dell'area del Monte Amiata e dintorni. (1) Vulcaniti; (2) Sedimenti del Pliocene; (3) Sedimenti del Miocene; (4) Complesso delle Liguridi; (5) Falda Toscana; (6) Profondità in m s.l.m. del marker sismico "K", da Bertini *et al.*, 2008 [37].

Durante il Pleistocene medio-superiore ~ 300,000-190,000 di anni fa è avvenuta la risalita d'ingenti quantitativi di magma in superficie, dando luogo alla formazione dell'edificio vulcanico del Monte Amiata. Secondo alcuni autori, il corpo magmatico ubicato a circa 6-7 km di profondità, ha determinato un sollevamento superficiale dell'area fino a 3000 m, poi culminato nell'eruzione di almeno tre lussi lavici [37]. Al termine dell'evento vulcanico, il sistema di faglie ha controllato la circolazione di fluidi idrotermali che, arricchitisi in profondità e risalendo poi in superficie, hanno provocato la deposizione sotto forma di solfuri di elementi chimici "pesanti" come mercurio, arsenico e antimonio [15]. Le mineralizzazioni a mercurio sono quindi di norma incassate tra rocce sedimentarie e vulcaniche, in ambiente di formazione poco profondo con fluidi mineralizzanti a bassa temperatura ~200°-300° [38]. Le formazioni sedimentarie, sottostanti la trachite del Monte Amiata, dal basso verso l'alto formano la seguente successione litostratigrafica tipo [37, 39]:

- 1) *scisti policromi*, costituiti da argille scagliose di colore variabile tra il verde e il rosso, raramente intercalate a banchi calcarei, di consistenza friabili e per tali motivi le gallerie minerarie che li intercettavano venivano poste in sicurezza;
- 2) *sottonummulitico*, alternanze di calcareniti con calcari compatti alternati ad argille grigie o grigio verdi;
- 3) *nummulitico o bancone*, in cui le calcareniti sono fittamente intrecciate da vene di calcite spatica;
- 4) *sopranummulitico*, alternanze di calcareniti grigie-rosate, di spessore variabile, con argille verdi oggetto delle principali coltivazioni della miniera di Abbadia San Salvatore, poiché attraversata da faglie e fratture che hanno permesso la risalita del fluido mineralizzante
- 5) *argille grigio-verdi* con intercalati calcari che di norma costituiscono il livello sedimentario impermeabile al di sotto delle coperture vulcaniche.

Nello specifico i corpi minerali si trovano tipicamente al contatto del tetto con sovrastanti formazioni vulcaniche meno permeabili (Cfr. Figura 11), quest'ultime caratterizzate in prevalenza da un *mix* tra magmi alkali-potassici di

derivazione mantellica e fusi di origine crostale tipici della provincia comagmatica toscana e romana [15, 37].

Malgrado la maggior parte degli autori concordino che i meccanismi genetici del mercurio siano indotti primariamente da fenomeni idrotermali di vario tipo, altrettanto non si può dire circa la classificazione di questo tipo di eventi assai difforme e controversa nella comunità scientifica. Una delle teorie più accreditate circa l'origine delle mineralizzazioni del distretto amiatino è quella di natura epitermale. I primi studi compiuti da Hewett [40] e Lindgren negli anni '60 identificavano l'ubicazione di questi giacimenti in prossimità delle superficie, in zone comprese tra i 100-200 m di profondità. Questi depositi sono caratterizzati dall'intensiva presenza di ossidi manganese, assai diffusi nei vulcani tirrenici, solfuri comuni e talora quantità in traccia di argento, oro e altri metalli rari. Di recente Dini ha proposto un modello in linea con i sopra citati studi, relativamente alla genesi del mercurio e degli altri minerali rinvenuti in associazione paragenetica nel Monte Amiata, schematizzato in Figura 12 [38].

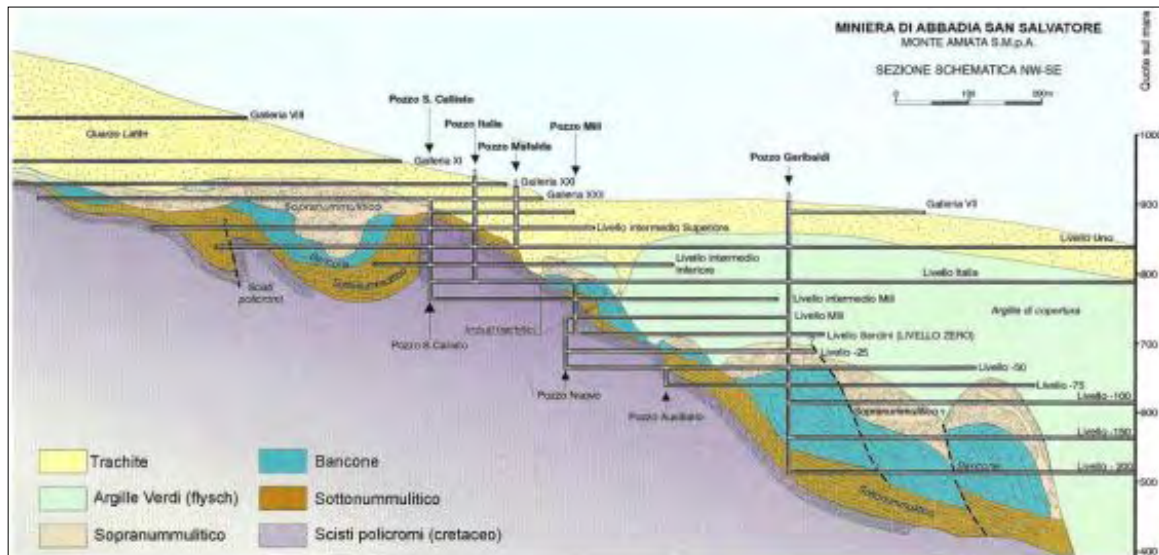


FIGURA 11. Sezione geologica della miniera di Abbadia San Salvatore, da Maciocco *et al.*, 2002, [37].

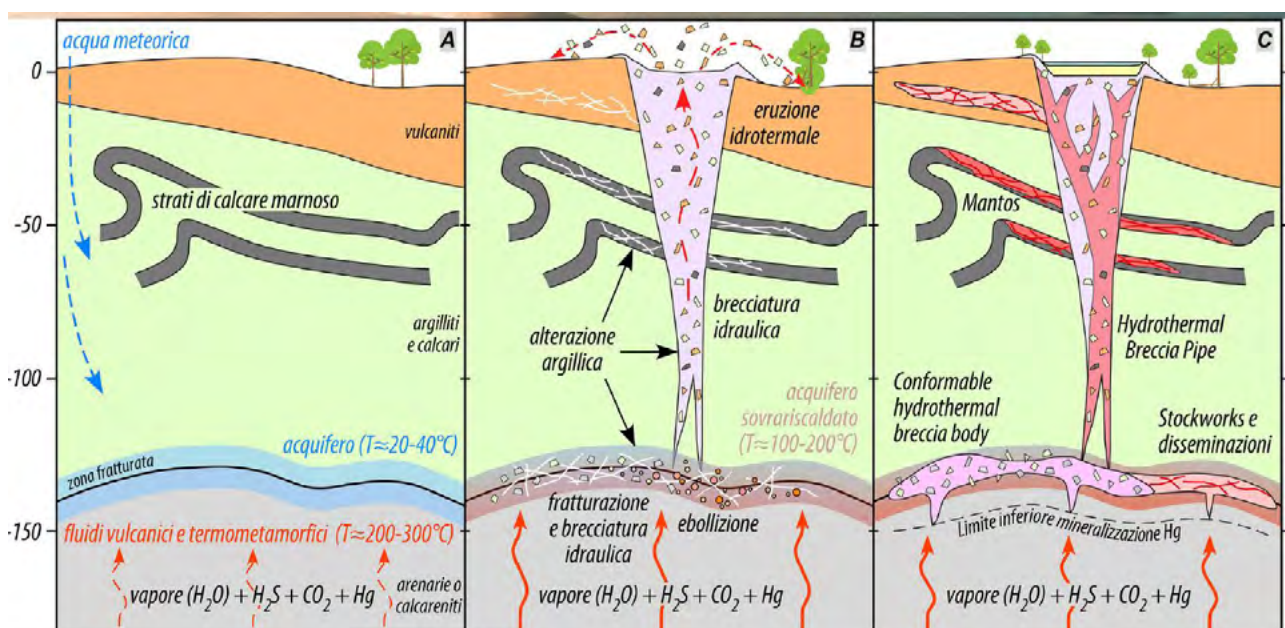


FIGURA 12. Modello di A. Dini (2017) circa l'origine delle mineralizzazioni epitermali nel Monte Amiata [38].

I fluidi mineralizzanti sono presumibilmente percolati attraverso faglie linee di fratturazione ampliandosi in *stockworks* circondati da rocce alterate, il cui sviluppo in profondità dipende dai cambiamenti drastici delle condizioni chimico-fisiche durante la risalita delle soluzioni idrotermali. In accordo con le varie ipotesi, un ruolo determinante deve essere sicuramente rivestito dall'interazione di fluidi con le acque fredde, incanalatesi in zone fratturate e/o brecciate. Nell'area di Abbazia, si è portato a concludere che il fluido mineralizzante circolante lungo faglie e fratture, si sia diffuso nelle calcareniti a contatto con i terreni vulcanici, dando luogo a fioriture cinabrifere. Nei casi in cui si è trovato del mercurio nativo in superficie, l'ipotesi è la mancanza del "cappellaccio sedimentario" costituito da argille, che di norma, funziona da trappola consentendo la mineralizzazione del substrato, laddove i gas mineralizzanti sono arrivati a contatto con la roccia vulcanica fino a sfociare all'esterno [37,38].

5.2 La miniera di Idrija: inquadramento geologico

Il giacimento minerario di Idrija si è formato a seguito di un processo vulcano-sedimentario all'interno della depressione del Triassico medio, approfondito dalla tettonica estensionale durante la fase di *rifting* dell'apertura dell'oceano Tetide. Il giacimento, dello spessore stimato in circa 800 m, si è formato tra 245 e 230 milioni di anni, quando la tettonica del Triassico medio ha portato alla risalita di soluzioni idrotermali che hanno espulso i loro depositi sul fondo marino attraverso uno spesso strato di clasti e rocce carbonatiche del Paleozoico superiore, Permiano, Scythian e Anisico (Cfr. Figura 13). Soluzioni calde ricche di mercurio, provenienti dal mantello terrestre, sono risalite attraverso sistemi di faglie e durante il sollevamento, parte della soluzione si è raffreddata e il cinabro si è cristallizzato, sostituendo le rocce ospitanti e formando minerali epigenetici. Gli altri fluidi hanno raggiunto la superficie prima di raffreddarsi formando minerali sin-genetici. I tipi di mineralizzazione più ricchi e importanti sono stati estratti dall'orizzonte minerario di "Skonca", che includeva ambedue le tipologie [13, 14].

I fluidi idrotermali hanno mineralizzato fessure, pori, faglie, piani e zone di breccia, sostituendo carbonati metamorfici e cemento nei clasti. I corpi minerali contenenti cinabro migrarono verso il mare in un ambiente riducente a causa degli scisti carboniosi carboniferi, ciò ha favorito la deposizione del mercurio nativo dalle soluzioni minerali sul fondale marino, formando strati e lenti sin-sedimentarie negli scisti e nei tufi neri di Skonca. In tempi più recenti il giacimento minerario di Idrija, inglobato in una complessa struttura geologica caratterizzata da intensa attività vulcanica durante l'orogenesi alpina, è stato sollevato e frammentato in blocchi per sovrapposizione, per poi essere traslato a diversi chilometri dal suo luogo di origine. Nella fase finale di sollevamento della catena, i corpi minerali costituiti da rocce metamorfiche "triturate" contenenti vari minerali (cinabro, metacinabro, mercurio nativo, solfuri di ferro e minerali di ganga come calcite e quarzo), si disinte-

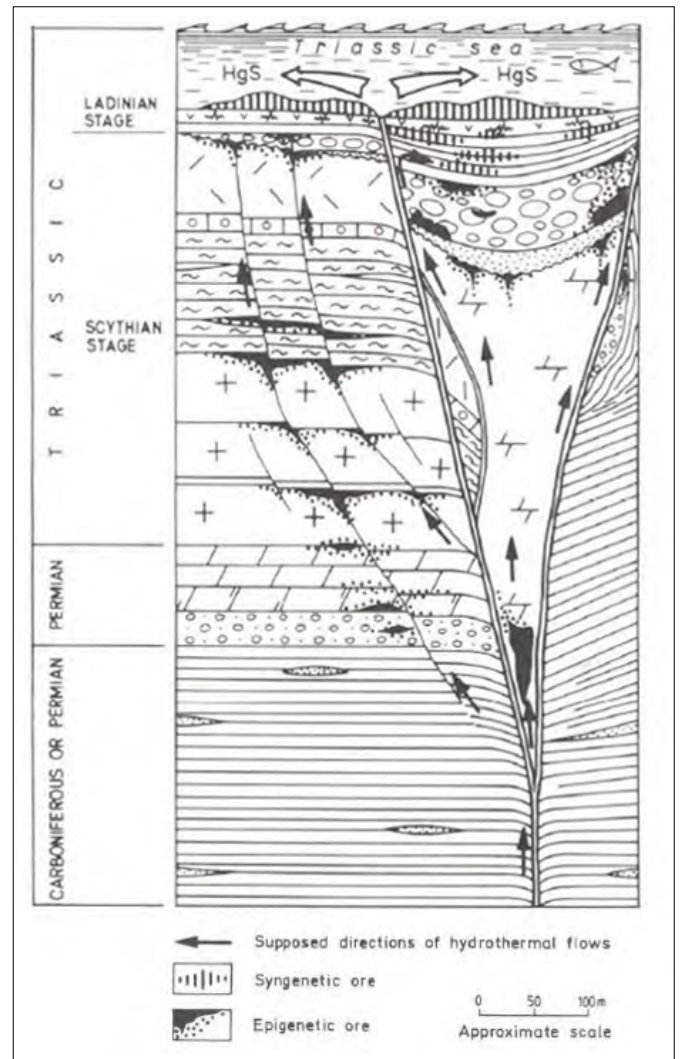


FIGURA 13. Schema dei processi di formazione dei minerali nel Triassico Medio. L'acqua idrotermale che risaliva sul fondo dell'oceano Tetide mineralizzava i condotti rocciosi circostanti e caricava di mercurio le sorgenti sottomarine nel Triassico Medio [13].

grarono e si mossero lungo una zona di taglio per circa 2,5 km in direzione SE. La natura vulcano-sedimentaria del sito implica la formazione di strutture epigenetiche di vario tipo come vene, lenti, insenature, disseminazioni, *stockworks*, breccie minerarie, strati e lenti con vari tipi di tessiture minerarie che forniscono un'ampia gamma di tenori di mercurio in percentuale, da diverse decine a <1% [13, 14].

5.3 La miniera di Almaden: inquadramento geologico

Dei tre siti minerari facenti parte della cintura di mercurio del Mediterraneo il sito di Almaden è il più antico in Europa, sia in termini geologici (cfr. Tabella 2) [21], sia in virtù degli oltre 2000 anni di storia estrattiva [11]. Il giacimento di mercurio di Almaden si trova in una sinclinale ercinica orientata WNW-ESE, lunga circa 30 km con una larghezza massima di 15 km, dove affiora una sequenza sedimentaria paleozoica molto completa, dall'Ordoviciano inferiore (~485-470 Ma) al Devoniano superiore (~385-359 Ma) [11, 41]. Le rocce affioranti nella regione di Almadén sono primariamente silicoclastiche formate in diversi ambienti marini, in subordine *facies* vulcaniche e ortoquarziti originate da fenomeni di metamorfismo

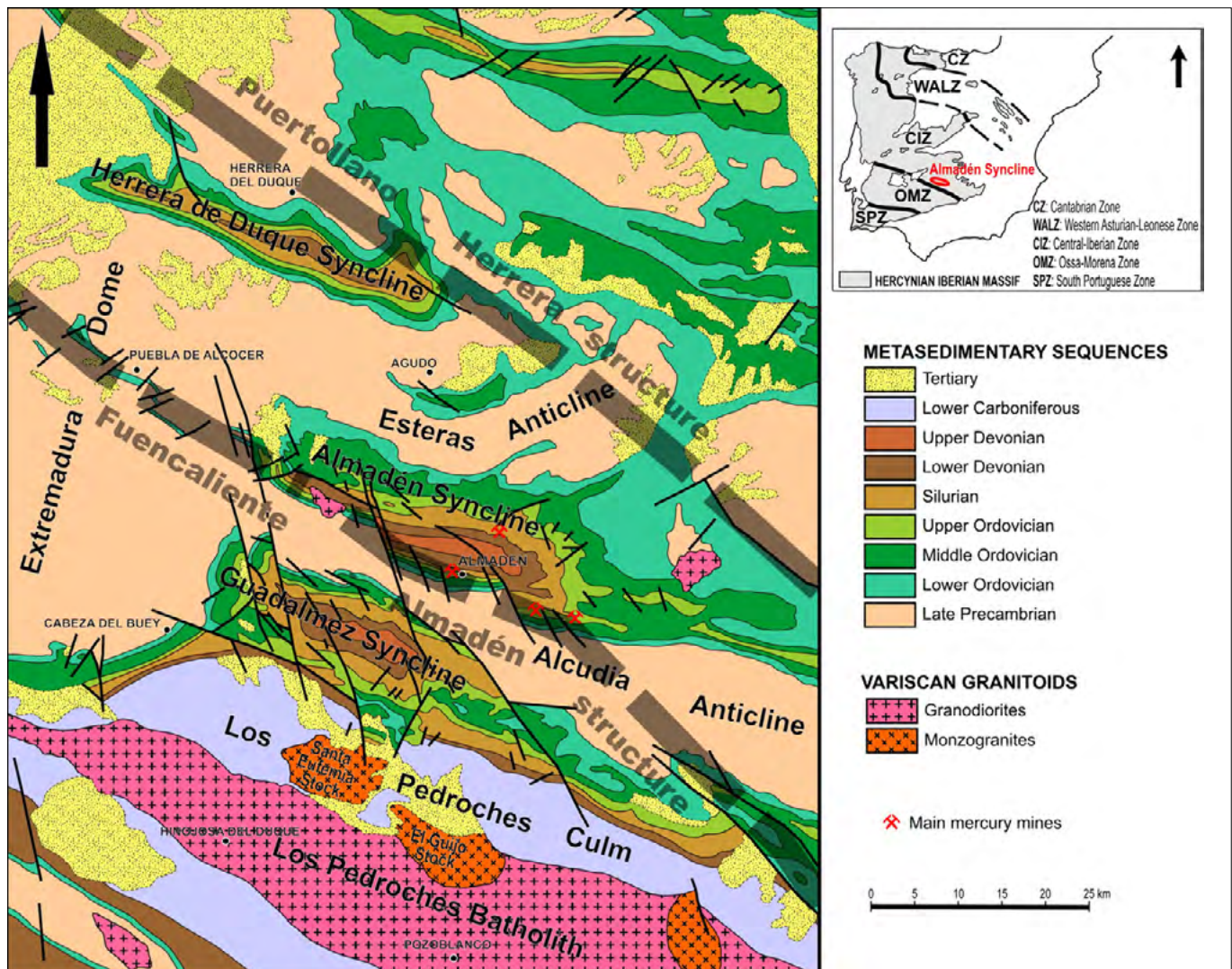


FIGURA 14. Carta geologica dell'area circostante la sinclinale di Almadén, modificata da Parga *et al.*, 1982: "Mapa Xeológico do Macizo Hespérico" [42].

termico, indotto dal calore dei fluidi magmatici risalenti dalla profondità sulle formazioni in posto [42].

Diverse unità litostratigrafiche possono essere delineate in base alla predominanza di una delle seguenti tre litologie: ortoquarziti, siltiti e scisti neri. Si possono definire le seguenti quattro unità formate da ortoquarziti in continuità regionale e come riferimento cartografico e geologico per definire la struttura generale della sinclinale [11, 42]:

- "Quarzite Armonica" di età Ordoviciano Inferiore (Arenigiana, ~477,7-470 Ma).
- "Quarzite Canteras" di età Ordoviciano Superiore (Caradociano ~458-448 Ma).
- "Quarzite Criadero", di età di transizione Ordoviciano-Siluriano (Hirnantiano-Llandovery 445,6- 428,2 Ma).
- "Quarzite Basale", di età Devoniano Inferiore (Gediniano-Siegeniano ~417-407 Ma).

Tra queste unità di ortoquarzite si trovano strati multipli di siltite e scisti, insieme ad abbondanti rocce vulcaniche e subvulcaniche, specialmente nella sequenza soprastante la "Quarzite di Criadero" [11]. Le rocce magmatiche presenti in questa successione includono rocce mafiche (*in primis* metabasalti, ma anche affioramenti minori di rocce vulcaniche differenziate, come trachiti, trachiandesiti e rioliti), così come la cosiddetta "Roccia Frailesca" di origine piro-

clastica [11, 41]. La sequenza mostra inoltre diversi tipi di contributi detritici sedimentari, essenzialmente dovuti alle variazioni eustatiche del livello marino, che spesso si intercalano in orizzonti vulcanici dando origine a litotipi vulcanosedimentari. L'attività vulcanica sembra svolgersi in almeno due impulsi, dei quali un primo di natura esplosiva avente composizione basaltica che ha dato origine alla sopra citata Roccia Frailesca. In questa fase si segnala la presenza di dicchi e soglie con xenoliti ultramafici, che spesso mostrano strutture peperitiche, correlate ai tufi brecciatati vulcanici, incorporati proprio nella Frailesca. Un secondo impulso è rappresentato da rocce basiche, principalmente quarzodibasi, per lo più estesi corpi sub-intrusivi che seguono ed intrudono la Roccia Frailesca, indicandone una formazione successiva rispetto ad essa. I materiali vulcano-sedimentari sono difficili da collegare a uno specifico episodio vulcanico. Si rinviene inoltre sporadicamente la presenza di rocce vulcaniche intermedie (specialmente trachiti) nel nucleo della Sinclinale di Almadén, che potrebbero rappresentare un terzo impulso vulcanico oppure un'evoluzione del vulcanismo verso una composizione più acida [11, 41].

Da un punto di vista strutturale la sinclinale di Almadén è una piega asimmetrica con andamento WNW-ESE, più larga a est che a ovest con il fianco sud-orientale subverti-

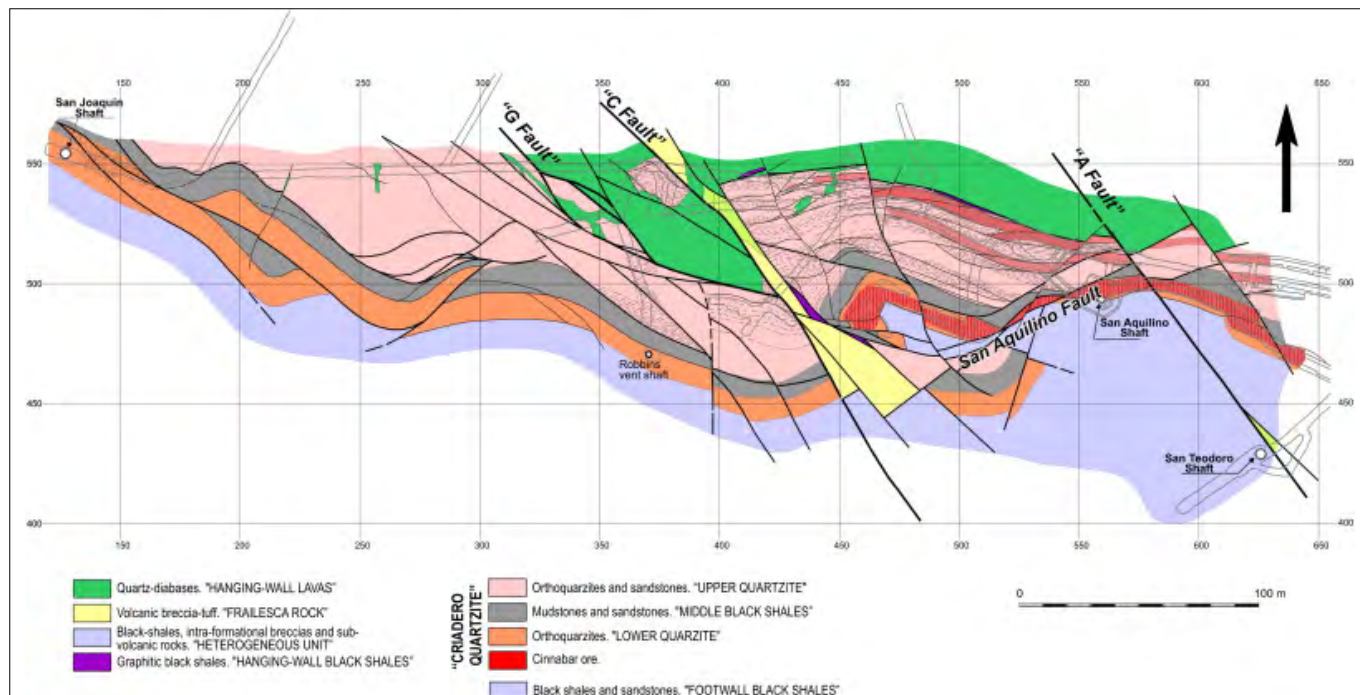


FIGURA 15. Carta geologica lato est del 14° livello della miniera di Almadén. La mappa mostra la complessa struttura prodotta dalle bande di taglio sinistre WNW-ESE, che si infiltrano nel substrato con analoghe direzioni [42].

cale e il fianco nord-occidentale che digrada dolcemente. Tale geometria è stata probabilmente condizionata dalla presenza del principale sistema di fratture NW-SE che interessa la crosta, il quale ha facilitato la subsidenza del bacino durante il Devoniano favorendo lo sviluppo di una sinclinale asimmetrica. Un ruolo importante è stato giocato dalla deformazione Varisica, importante periodo di formazione orogenetica avvenuta durante il Carbonifero in un'età compresa tra 380 e 280 Ma, attraverso due fasi distinte. Durante la prima delle due (F1), si sono formate le macrostrutture e le pieghe più importanti e non ha comportato alcuna riduzione significativa del volume delle strutture ivi presenti. Nella seconda fase tettonica (F2) è avvenuta una deformazione eterogenea prodotta dall'accorciamento E-W, che ha dato a zone incrociate di taglio e un accorciamento direzione N-S delle principali strutture plicative formate nella precedente fase F1 (Cfr. Figura 15).

Questi sistemi di faglie sono stati probabilmente riattivati da *stress* successivi sino a tempi recenti, come testimoniato dall'attività vulcanica basaltica pliocene-quaternaria a "Campo de Calatrava" (Gallardo *et al.*, 1998) [42].

Come riportato in precedenza la miniera di Almadén è stata la più grande miniera di mercurio al mondo, quasi un terzo della produzione storica globale (Cfr. Figura 2) in cui vi sono state estratte circa 260.000 t di mercurio [16]. La mineralizzazione di cinabro si presenta come una disseminazione in tre orizzonti di quarzite, influenzati dalle deformazioni tettoniche locali che l'hanno divisa in due rami: il ramo Nord, sfruttato dalla superficie fino a circa 250 m di profondità, e il ramo Sud, sfruttato da circa 50 a 550 m di profondità. Questi ultimi sono separati dalla cosiddetta "falla Meridional" (faglia meridionale), nonché da un diatrema (camino vulcanico) di roccia Frailesca (vedere Figura 16) [11, 41].

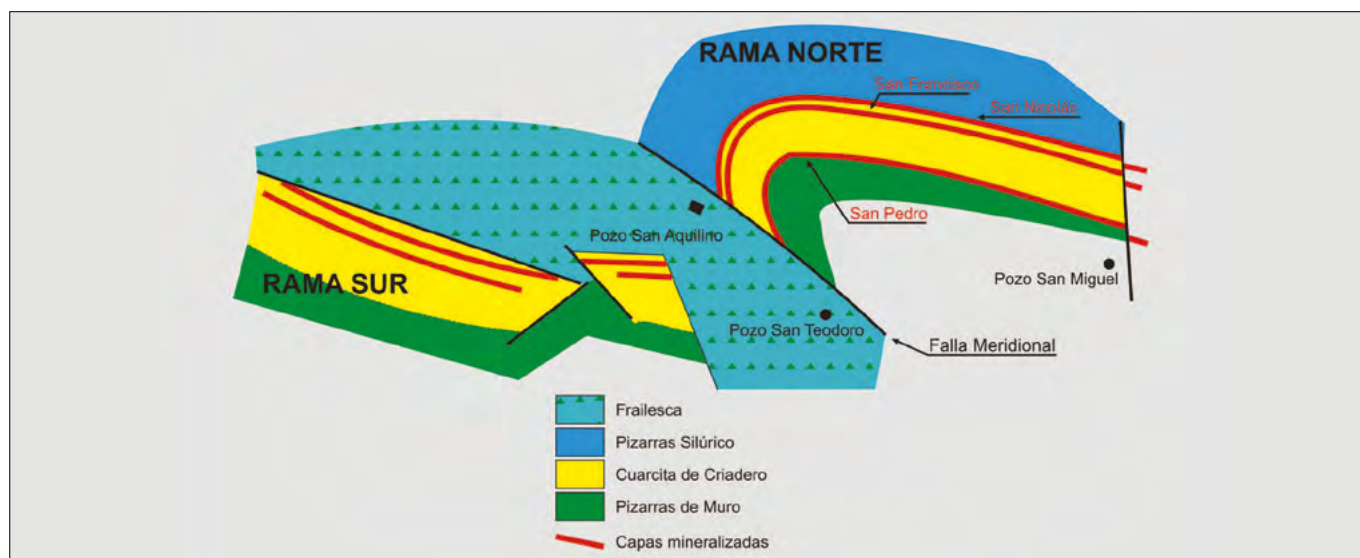


FIGURA 16. Schema geologico della miniera di Almadén, al settimo livello di estrazione [11, 41].

Va infine puntualizzato che il distretto di Almaden include anche una serie di giacimenti più piccoli, sfruttati in misura differenziata e variabile nel tempo, tra i quali vanno annoverati i seguenti: El Entredicho (a cielo aperto), miniera di Las Cuevas, Nueva Concepción, Vieja Concepción e Nuevo Entredicho [41].

6. GEOCHIMICA E VALORI DI FONDO TIPICI DEL MERCURIO NELLE MATRICI AMBIENTALI

6.1 Introduzione - il mercurio in ambiente da fonti naturali

Come riportato nell'*abstract* le emissioni di mercurio da sorgenti primarie includono vulcani, attività geotermiche e suoli superficiali arricchiti da mercurio [3], quest'ultimi dipendenti dal suo comportamento, dall'assunzione delle forme chimiche e dei suoi composti in ambiente. In questo paragrafo verranno riportati i dati di concentrazione tipici dell'elemento nelle formazioni geologiche e in vari tipi di litotipi, acquisiti mediante campionamenti e analisi, dati di letteratura e casi studio. I dati geochimici saranno contestualizzati in due comparti geologici: valori *standard* e tipici delle rocce, dati inerenti agli *hotspots* di concentrazione del mercurio rinvenuti in aree caratterizzate da mineralizzazioni atipiche e singolarità geochimiche, alcune delle quali già esaminate e discusse in precedenza.

6.2 Valori tipici di mercurio delle rocce

Così come per tutti gli altri metalli, le prospezioni geochimiche effettuate sino agli anni '60 erano mirate all'individuazione di filoni e giacimenti, in prospettiva di un loro sfruttamento a scopo minerario. Dopo la seconda metà del '900 l'introduzione crescente di grandi quantità di sostanze chimiche nell'ambiente, provenienti da attività industriali e dalla modernizzazione delle pratiche agricole, ha causato un arricchimento di molti elementi metallici nelle matrici ambientali. A partire dagli anni '70 la crescente sensibilizzazione in materia ambientale ha prodotto una serie di studi e ricerche sull'inquinamento. A partire dai primi anni '80 iniziarono i primi studi sui valori di fondo, principalmente per i metalli, al fine di quantificare l'influenza antropica in *habitat*, aree urbane e siti contaminati dei sopra elencati elementi, divenendo una delle questioni ambientali principali e sancendo di fatto la nascita della moderna geochimica ambientale [46].

Fatta questa premessa, si segnala che il mercurio non è così diffuso rispetto ad altri composti della famiglia dei metalli/metalloidi, né tantomeno è un elemento essenziale per il ciclo biologico di piante e animali come rame, ferro, magnesio e zinco. Difatti la sua abbondanza nella crosta terrestre superiore, media e inferiore presenta rispettive concentrazioni di $\sim 0,05$, $0,0079$ e $0,014$ ppm e negli oceani a $<5 \times 10^{-7}$ ppm. La risalita di fluidi idrotermali dalla crosta terrestre, che rappresenta il meccanismo genetico principale e di rilascio in ambiente del mercurio, avviene indistintamente e trasversalmente in tutte

e tre gli ambienti geologici, sedimentario, vulcanico e metamorfico in ere e periodi differenti [21].

Uno dei primi approcci alla geochimica moderna del mercurio, consiste in una serie di campionamenti effettuati a scala mondiale dei principali tipi di roccia, suoli, emissioni sedimenti e acque, i cui dati sono stati raccolti e tabulati in una pubblicazione realizzata dal Servizio Geologico Statunitense nel 1970 [47]. Seppur questo lavoro possa apparire datato, ha il pregio di raccogliere un'ingente mole di valori di concentrazione dell'elemento nelle matrici ambientali in varie zone del mondo. In conseguenza di ciò gli scenari sono assai diversificati e variano da aree con valori di fondo pressoché nulli e/o corrispondenti a limiti di rilevabilità strumentale, sino a *hotspots* di contaminazione in aree fortemente impattate da mercurio (Bacino del Donec in Ucraina, Green River e Formazione Franciscan negli Stati Uniti), come vedremo nel successivo paragrafo 6.3. Il medesimo contributo riporta che il contenuto di mercurio, determinato in una vasta gamma di rocce nella crosta terrestre, varia da 10 a 20.000 ppb (parti per miliardo o $\mu\text{g/kg}$). Meno del 20% dei campioni di roccia registrati contiene più di $1.000 \mu\text{g/kg}$. Le rocce ignee, formate da fusione e raffreddamento, sono le principali fonti di mercurio. Queste contengono generalmente meno di $200 \mu\text{g/kg}$ di mercurio e in media $100 \mu\text{g/kg}$. Il contenuto di mercurio nei suoli è in media di circa $100 \mu\text{g/kg}$ e varia entro limiti relativamente ristretti. Anche le rocce sedimentarie derivanti dall'erosione e depositate da processi fisici, chimici e biologici contengono generalmente in media meno di $100 \mu\text{g/kg}$ di mercurio e raramente superano i $200 \mu\text{g/kg}$. Fanno eccezione alcuni scisti ricchi di sostanza organica che possono raggiungere concentrazioni di $10.000 \mu\text{g/kg}$ o più. Sono poi note altre rocce ignee e sedimentarie con un contenuto di mercurio anormalmente elevato in talune aree, come la Crimea, che possono raggiungere concentrazioni di cento volte superiore alle medie normali. Le poche indagini svolte all'epoca in ambiente metamorfico, così come le rocce sedimentarie, mostrano ampie variazioni del *range* di valori unitamente ad una scarsa variazione del contenuto di mercurio in relazione al loro grado di metamorfismo [47].

Un recente lavoro del Servizio Geologico Finlandese [5] riporta che le rocce ignee, il basalto e il gabbro presentano di norma contenuti di mercurio molto inferiori ($\sim 10 \mu\text{g/kg}$) rispetto al granito (in media $80 \mu\text{g/kg}$). Livelli molto più elevati (fino a $1500 \mu\text{g/kg}$) sono stati riscontrati in eclogiti e peridotiti in inclusioni di camini kimberlitici, suggerendo che la crosta profonda e il mantello superiore possano essere considerevolmente arricchiti in mercurio rispetto alle rocce della crosta superiore. Nelle rocce sedimentarie viene altresì confermato, che i livelli medi di mercurio sono più elevati negli scisti ($400 \mu\text{g/kg}$) rispetto alle rocce carbonatiche ($40 \mu\text{g/kg}$) e alle arenarie ($30 \mu\text{g/kg}$). L'arricchimento relativo negli scisti è ancora più marcato in alcuni di essi neri ricchi di sostanza organica, che possono contenere diversi mg/kg di mercurio legato a minerali argillosi, residui organici e vari tipi di solfuri metallici [5].

Il principale meccanismo geochimico per la concentrazione e la precipitazione dei minerali di mercurio sembra

Tabella 6. Concentrazioni mediane di mercurio nei campioni prelevati dal Servizio geologico Europeo (FOREGS) e in alcuni set di dati.

Mercurio (Hg)	Origine – Fonte	Numero di campioni	Frazione dimensionale (mm)	Estrazione	Mediana (mg kg ⁻¹)
Crosta ¹	Continente superiore	n.d.	n.d.	Totale	0,05
Sottosuolo	FOREGS	779	<2,0	Totale (CVAAS)	0,022
Suolo superficiale	FOREGS	833	<2,0	Totale (CVAAS)	0,037
Suolo ²	Mondo	n.d.	n.d.	Totale	0,05
Humus	FOREGS	377	<2,0	Totale (CVAAS)	0,202
Humus ³	Regione di Barents	1357	<2	Totale (CVAAS)	0,18
Sedimento fluviale	FOREGS	848	<0,15	Totale (CVAAS)	0,038
Sedimento di pianura alluvionale	FOREGS	696	<2,0	Totale (CVAAS)	0,045
Sedimento fluviale ⁴	Canada	72.163	<0,18	Totale (CVAAS)	0,040

Nota: 1) Rudnick & Gao 2004, 2) Koljonen 1992, 3) Salminen *et al.* 2004, 4) Garret 2006 [5].

quindi essere la rielaborazione idrotermale degli scisti neri marini, anche di diverse ere geologiche. Questo fenomeno è una probabile conseguenza delle loro affinità per la materia organica, in particolare attraverso il legame con i tioli organici [6]. Il carbone presenta livelli di mercurio molto variabili, da <10 µg/kg a >1000 µg/kg, valori molto elevati fino a 30 mg/kg, sono stati registrati nei petroli greggi. Il contenuto medio dell'elemento nelle rocce crostali è probabilmente <80 µg/kg, sebbene vi sia notevole disaccordo sul valore effettivo. Il contenuto mediano di mercurio è di 0,022 mg/kg nel sottosuolo e 0,037 mg/kg nello strato superficiale, rispettivamente con un intervallo tra 0,002 e 0,93 mg/kg e tra 0,005 e 1,35 mg/kg. Il rapporto medio strato superficiale/sottosuolo è di 1,660 [5]. In Tabella 7 si riportano i valori medi e *range* delle rocce crostali, estrapolati da varie fonti letterarie.

Nelle rocce ignee, il mercurio è stato trovato in basalti, gabbri, diabasi, andesiti, daciti e rocce riolitiche, mafiche, ultramafiche, alcaline e siliciche in concentrazioni sostan-

ziali, con medie da 80 a 100 µg/kg. In alcuni complessi metamorfici, il mercurio è associato a pirite in ganghe quarzifere, filladi cloritiche carbonatiche e metabasiti calcoalcaline, formate dalla circolazione di fluidi idrotermali e dalla deposizione di minerali [37, 38, 40]. Allo stesso modo, l'elemento è stato trovato in arenarie e calcari, argille sedimentarie, carboni associati a pirite, scisti ricchi di sostanze organiche e depositi vulcanici e sedimentari ricchi di solfuri, con concentrazioni medie da 30 a 50 µg/kg. Tuttavia, esistono notevoli variazioni, specialmente quando rocce come scisti e argille vengono arricchite in mercurio proveniente da accumuli di fanghi, originati dalle esalazioni di vulcani come osservato in Crimea, nel bacino del Donets e nella penisola di Kerch. Inoltre, il mercurio può essere arricchito nei minerali sedimentari di Ferro e Manganese, possibilmente per adsorbimento o co-precipitazione, o negli scisti quando si formano complessi organici [44].

Oltre alle aree minerarie italiane oggetto di attività estrattiva e/o caratterizzate dalla presenza di mercurio (Cfr.

Tabella 7. Valori tipici di mercurio nelle rocce.

Contenuto di mercurio nei vari tipi di rocce (mg/Kg o ppm)			
Tipo di rocce/formazione/litotipo	Range		Media
	Min	Max	
Graniti [1]	-	-	0,08
Rocce mafiche [1]	0,08	0,01	-
Rocce ultramafiche [1]	-	-	0,004
Calcari [1]	0,05	0,16	-
Arenarie [1]	0,03	0,29	-
Argilliti [1]	0,18	0,5	-
Rocce ignee [2]	-	-	0,328
Argille [2]	-	-	0,0574
Arenarie [2]	-	-	0,272
Calcari [2]	-	-	0,0456

[1] Levinson (1974) e Alloway (1990).

[2] G. Chiesa, 2002.

paragrafo 4.2), vale la pena soffermarci sui valori di fondo delle formazioni sedimentarie appenniniche Italiane. I valori tipici *standard* non sono significativi, ma in alcuni casi possono superare il valore di soglia di contaminazione CSC per i suoli delle aree verdi residenziali pari a 1 mg/kg, previsto dalla normativa italiana (D.Lgs. 152/06), di solito a concentrazioni dello stesso ordine di grandezza. Il mercurio può essere rinvenuto in alcune mineralizzazioni a solfuri e/o *facies* anossiche presenti nelle successioni appenniniche, ma non come elemento chiave, nelle Argille Varicolori (Sicilidi, Scisti Policromi), nella Maiolica, nelle formazioni delle scaglie, nei livelli euxinici delle Marne Tripolacee e in orizzonti ricchi di sostanza organica tipici della successione Gessoso-Solfifera messiniana [48].

Per ciò che riguarda gli apporti di mercurio connessi ai sistemi idrotermali sottomarini, i 36 carotaggi eseguiti presso il *seamount* di Palinuro, ubicato in posizione sud-est nel Mar Tirreno 200 km a largo dell'anonimo promontorio, hanno fatto riscontrare un anomalo arricchimento di mercurio, di arsenico e antimonio, con un *range* pari a 2,92-11 mg/Kg. Concentrazioni affini, contraddistinte anche in questo caso da arricchimento di mercurio e altri metalli, sono stati registrati valori tra <1 mg/Kg e 12 mg/Kg nei 20 campioni prelevati dal dragaggio della Baia di Levante a Vulcano. A largo dell'isola di Panarea nei 21 campioni di solfati e solfuri acquisiti dai carotaggi, i valori di mercurio sono risultati nettamente inferiori (8,79-37 µg/kg) [49].

6.3 Hotspots di mineralizzazione e concentrazioni anomale di mercurio

I giacimenti di mercurio distribuiti a livello globale nelle fasce minerali, sono costituiti da depositi, caratterizzati dalla sua presenza ad elevate concentrazioni in rocce alterate [44], in corrispondenza di zone tettonizzate, vulcanismo, collisioni continentali ed eventi orogenetici [16, 21]. I valori più elevati di mercurio nel sottosuolo europeo si rinven- gono nel distretto di Almadén, nei calcari permo-triassici vicino a Granada e dalla mineralizzazione di zinco e piombo, nei Pirenei occidentali, nelle Asturie (mineralizzazione di mercurio nei calcari carboniferi), nell'Italia settentrionale in Val Lodrino e nella Germania centro-orientale. Valori elevati (>0,041 mg/kg) si rilevano anche in Toscana (mineralizzazione di solfuri), nella Provincia alcalina romana (inclusi i giacimenti amiatini), nel nord Italia (mineralizzazione a solfuri), in Austria occidentale, nei terreni carsici di Slovenia e Croazia, a Lavrion in Grecia (mineralizzazione polimetallica), nella Slovacchia orientale, nella Germania sud-occidentale, in Cornovaglia (Inghilterra sud-occidentale), in Irlanda e Scozia occidentale. Anomalie puntuali sono state registrate nel Belgio orientale (bacino industrializzato del Vesdre) e in Svizzera meridionale [5]. Concentrazioni atipiche di mercurio nei suoli, superiori anche di vari ordini di grandezza rispetto ai valori medi, possono essere riconducibili ai seguenti fattori [6]:

- A. influenzati dalle proprietà del suolo;
- B. Influenzati dal tipo di suolo;
- C. influenzati da fattori climatici;
- D. influenzati dalla vegetazione.

A) L'accumulo di mercurio è correlato prioritariamente ai livelli di carbonio e zolfo organici presenti nel terreno, mentre concentrazioni più elevate si registrano nel terreno superficiale rispetto al sottosuolo. Il terreno organico ha un contenuto di mercurio più elevato rispetto al terreno minerale, grazie alla capacità legante dell'*humus* grezzo [5]. Ciò spiegherebbe la presenza di elevate concentrazioni dell'elemento nei suoli alle alte latitudini, climi freddi e a quote elevate, in aree caratterizzate da sinergici aumenti della frazione organica. L'incremento dei valori di mercurio parallelamente al carbonio organico, accertato da vari contributi, è spesso associato a torbiere di ambiente umido, in ambienti ad elevate condizioni anossiche nei primi 20 cm di terreni con torba organica, nei quali possono essere presenti ristagni superficiali in cui viene immagazzinato il mercurio. Inoltre, altri studi indicano che il mercurio del suolo non è solo legato alla materia organica, ma è anche associato all'ossido di ferro e ai minerali argillosi [6]. È noto che nelle rocce sedimentarie, in specie nelle litologie più fini come argille limose, limi argillosi e limi sabbiosi, il ferro e alluminio presentano valori di concentrazione più elevate rispetto ad altri metalli, anche di 3-4 ordini di grandezza. In queste *facies* i metalli secondari hanno poi una spiccata capacità di combinarsi, sostituirsi reciprocamente e soprattutto di convogliarne altri, anche rari tra i quali anche il mercurio, nel loro reticolo cristallino [48]. Oltre alla componente organica il mercurio nel suolo è associato ad altri processi naturali: vegetazione, temperatura, tessitura e pH [45]. Lo studio sul contenuto di mercurio nello strato superficiale del suolo in Europa evidenzia altresì una correlazione tra i valori di mercurio e pH nel *top soil*, che analogamente alla frazione organica aumentano simultaneamente a partire da un pH di 4 e raggiungendo un massimo a pH 6,5. Anche le condizioni di pH del suolo molto basse, sono spesso correlate a zone umide anossiche dove le condizioni riducenti inibiscono la remineralizzazione del carbonio e favoriscono la trasformazione dell'elemento dalla forma Hg_2^{2+} in Hg^0 , favorendone il rilascio in atmosfera [6]. In ambienti acidi, il mercurio può essere dilavato in forme legate ai composti organici, mentre nei terreni neutri e alcalini viene dilavato in una frazione attiva inorganica [5]. La quantità di mercurio mobilitato diminuisce a pH < 3 e a pH > 12, a causa dell'elevatissima capacità tampone dell'*humus* indistintamente in ambienti acidi e alcalini [50].

B) Come già segnalato le rocce e i litotipi con il più alto contenuto di mercurio si trovano in corrispondenza di regioni caratterizzate da mineralizzazioni atipiche e in presenza di distretti vulcanici e zona di subduzione, con concentrazioni naturali che variano a seconda dei tipi di suolo [6]. Comunque, i suoi valori di fondo naturali non sono facili da stimare a causa del diffuso inquinamento antropico. La Tabella 8, che riporta dati sui suoli estrapolati da vari casi studio, mostra che i valori medi nei suoli superficiali di norma non superano i 400 mg/Kg.

I livelli medi più elevati di mercurio sono stati accertati per gli istosuoli ricchi di sostanza organica del Canada (400

Tabella 8. Contenuto di mercurio nei suoli superficiali di diversi paesi (ppm DW) [50].

Contenuto di mercurio nei suoli superficiali di diversi paesi (u.m. ppm o mg/kg)				
Tipo di suolo	Nazione	Range		Media
		Min	Max	
Podzol e terreni sabbiosi	Olanda	-	-	0,04
	Canada	0,01	0,7	0,06
	USA	0,01	0,54	0,08
	Polonia	0,05	0,95	0,05
Sabbie desertiche	Israele	0,008	0,03	0,02
	USA	0,02	0,32	0,06
Cambisol, luvisol e altri terreni argillosi	Olanda	0,45	1,1	-
	Egitto	0,012	0,03	-
	Canada	0,02	0,78	0,13
	USA	0,01	0,9	0,13
Suoli su till glaciale	Canada	0,02	0,1	0,05
	USA	0,02	0,36	0,07
Gleysols	Canada	0,018	0,22	0,05
Rendzina	USA	0,01	0,5	0,05
Histosol e altri terreni organici	Canada	0,05	1,11	0,41
	USA	-	-	0,28
	Svizzera	0,04	0,11	0,08
Cernozem	USA	0,02	0,53	0,1
Suoli forestali	Norvegia	0,02	0,55	0,19
	Giappone	0,02	0,2	0,07
	USA	0,02	0,14	0,06
	Slovenia	0,08	0,58	0,23
	Svizzera	0,073	0,1	0,08
	URSS (parte asiatica)	0,12	0,35	0,19
Suoli di risaie	Giappone	0,15	0,76	0,35
	Giappone	0,13	0,46	0,27
	Vietnam	0,02	1	0,3
Suoli vulcanici	Italia (Etna)	0,03	0,101	0,08
	USA (Monte St. Helens)	0,001	0,023	-
Vari tipi di suolo	Canada	0,005	0,1	0,06
	Gran Bretagna	0,01	0,09	0,03
	Grecia	0,033	0,101	-
	Giappone	0,08	0,49	0,28
	Norvegia	0,02	0,35	0,19
	Polonia	0,02	0,16	0,06
	Spagna	0,03	0,37	0,15
	Svezia	0,004	0,99	0,06
	Germania	0,025	0,35	0,09
	USA	0,02	1,5	0,17
	URSS (parte europea)	0,04	5,8	-
	URSS (regioni caucasiche)	0,01	0,29	0,08
	Polonia (torba)	0,05	1,4	0,09

Legenda = *Podzol*: suolo acido di ambiente freddo, *Cambisol*: livello di suolo superficiale al di sotto della biosfera, *Luvisol*: suolo caratterizzato da un accumulo superficiale di *humus*, *Gleysols*: suolo caratterizzato da condizioni di ristagno idrico prolungato, *Cernozem*: tipologia di suolo, associata agli ambienti di prateria ricca di sostanza organica [50].

$\mu\text{g/kg}$) e per i suoli di risaia del Giappone ($350 \mu\text{g/kg}$) e del Vietnam ($300 \mu\text{g/kg}$). Analogamente negli Stati Uniti, le concentrazioni medie più elevate ($280 \mu\text{g/kg}$) sono state riscontrate negli istosuoli e nei suoli argillosi ($130 \mu\text{g/kg}$). Apparentemente, i terreni organici e le risaie tendono a trattenere più mercurio di qualsiasi altro terreno, a causa della decomposizione vegetale e dell'assorbimento atmosferico. L'intervallo dell'elemento nei terreni investigati in Cina è compreso tra 15 e $294 \mu\text{g/kg}$ (media, $142 \mu\text{g/kg}$). Il contenuto medio di mercurio totale nei terreni agricoli superficiali e nei terreni forestali della Polonia è stimato a $61 \mu\text{g/kg}$, compreso tra $3,4$ e $284,4 \mu\text{g/kg}$, con la concentrazione più elevata nei terreni forestali in prossimità di aree trattate con fertilizzanti azotati. L'intervallo per i terreni urbani in Polonia è compreso tra 130 e $500 \mu\text{g/kg}$. Pertanto, i contenuti di mercurio che superano questi valori dovrebbero essere considerati come una contaminazione da fonti antropiche [50].

C) Come indicato in precedenza molti suoli caratterizzati da elevati tenori di mercurio sono ubicati in corrispondenza di elevate latitudini e climi freddi, come i paesi scandinavi, l'ex Unione Sovietica, la Gran Bretagna, il Canada, la Siberia occidentale e il nord degli Stati Uniti. A titolo informativo di seguito si riportano alcuni *range* dei valori medi nei suoli del nord Europa: zona boreale della Svezia $60 \pm 53 \mu\text{g/kg}$, Irlanda $78 \pm 49 \mu\text{g/kg}$ e Gran Bretagna $83 \pm 65 \mu\text{g/kg}$, che sono elevati a causa della grande percentuale di mercurio atmosferico legato alla materia organica del suolo. Nelle regioni in cui il bosco è il tipo di copertura del suo-

lo prevalente e che "domina" suoli ricchi di *humus* (come, ad esempio, la zona boreale), le concentrazioni di mercurio sono elevate nonostante i minori *input* ascrivibili alla deposizione atmosferica umida. Le zone montuose in Europa (al di sopra dei 600 m s.l.m.) mostrano un numero significativamente più elevato di valori di mercurio nel suolo ($70 \pm 62 \mu\text{g/kg}$) rispetto alle pianure ($32 \pm 29 \mu\text{g/kg}$). In Italia le concentrazioni medie sono comprese tra $49 \pm 45 \mu\text{g/kg}$ [6].

D) La correlazione tra mercurio nei suoli e l'NDVI (predittore indice normalizzato di differenza di vegetazione e il contenuto di carbonio organico nel suolo), rivela che l'assorbimento di mercurio nei suoli è strettamente dipendente dalla vegetazione. I risultati rivelano un aumento della concentrazione di mercurio nei suoli di pari passo con la crescita della vegetazione, con l'NDVI amplificato da concentrazioni di carbonio organico più elevate [6].

7. IMPATTO AMBIENTALE DEL MERCURIO

Seppur presente naturalmente in quantità generalmente minime rispetto ad altri metalli/metalloidi, il mercurio può disperdersi soprattutto in ambiente aereo a causa dell'evaporazione, erosione e alterazione indotta dagli agenti atmosferici, sotto forma di gas e piccole particelle che vengono eruttate naturalmente dai vulcani di tutto il mondo. Se l'evaporazione dagli oceani e il deflusso del mercurio da sorgenti naturali rappresentano apporti in aria preponderanti, un contributo cospicuo è fornito dalle attività antropiche. Una parte del mercurio viene infatti

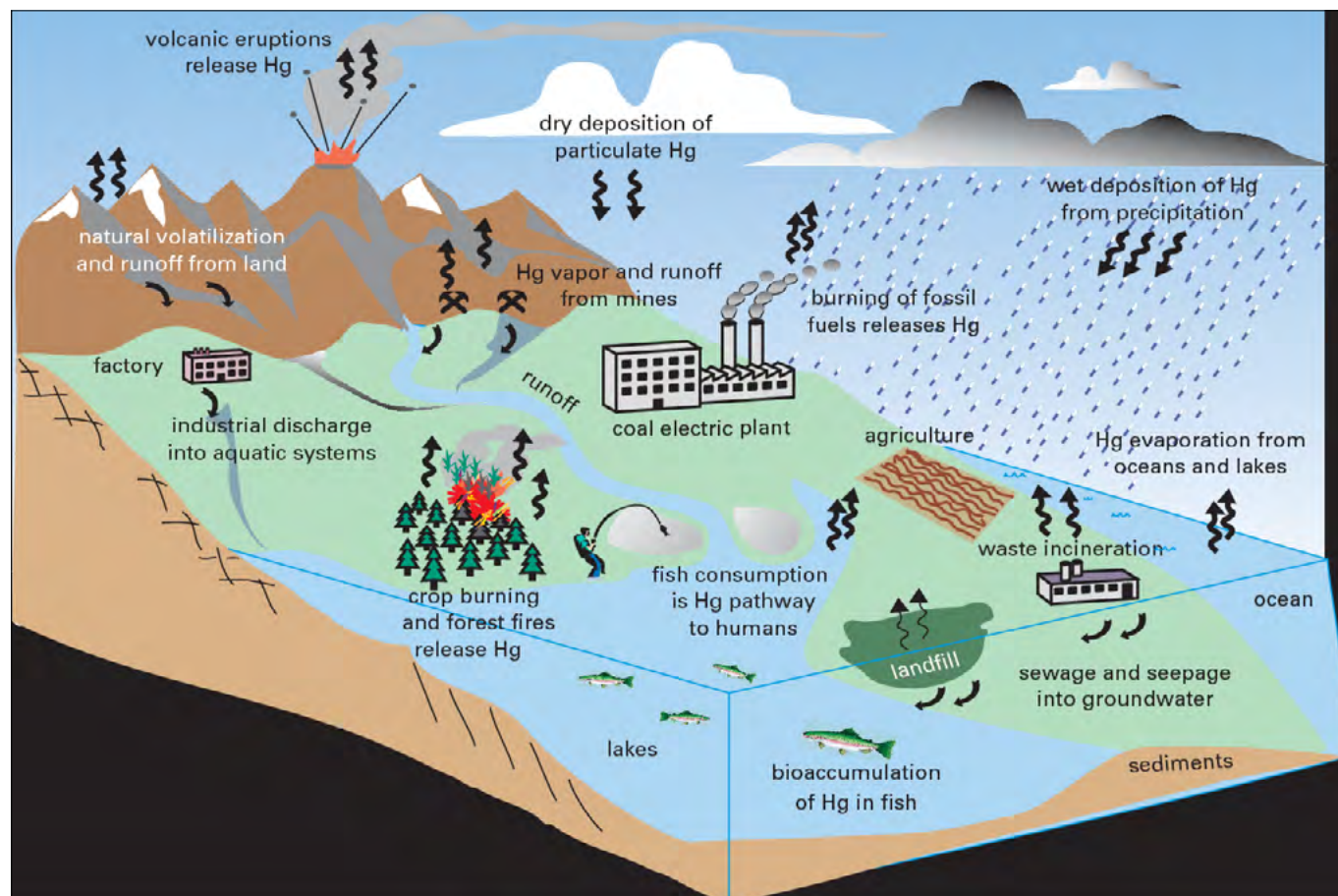


FIGURA 17. Diagramma schematico del ciclo del mercurio che mostra l'importante contributo del mercurio all'ambiente da terra, acqua, aria e da fonti antropiche [17].

emessa nell'atmosfera dalla combustione del carbone, di vari prodotti petroliferi, in specie della benzina e altri carburanti nei motori di automobili e aerei, inoltre è contenuto in molti di questi prodotti che lo producono e utilizzano [17]. Il mercurio viene poi rilasciato in atmosfera da un gran numero di fonti artificiali, tra cui centrali elettriche alimentate a combustibili fossili, impianti di produzione di metalli ferrosi e non ferrosi, impianti di produzione di soda caustica, impianti di lavorazione dei minerali, inceneritori di rifiuti urbani, sanitari e industriali, cementifici e impianti di produzione di prodotti chimici [3]. Le fonti di contaminazione del suolo del mercurio sono legate principalmente alle industrie di lavorazione dei metalli di base e ad alcuni stabilimenti chimici, soprattutto cloro-alkali, nonché al precedente utilizzo di fungicidi che lo contenevano, sebbene questi non siano più utilizzati nella maggior parte dei paesi negli ultimi 50 anni [50]. Altri apporti di mercurio nelle matrici ambientali includono l'estrazione congiunta di oro e mercurio, gli incendi boschivi, le emissioni dalle discariche, le infiltrazioni e gli scarichi industriali (Cfr. Figura 17). Indipendentemente dalla sua origine sulla terra, il mercurio gassoso presente nell'aria si mescola nell'atmosfera, può percorrere migliaia di chilometri e alla fine essere ridistribuito in tutto il mondo [17].

Si stima che le fonti naturali rappresentino 5207 Mg di mercurio globali rilasciati in atmosfera, incluso il contributo dei processi di riemissione, ovvero la frazione depositata in precedenza e provenienti da fonti antropiche, naturali e dalle emissioni primarie da serbatoi naturali. Si valuta che le fonti antropiche, che includono un gran numero di sorgenti puntuali industriali, siano responsabili in media di 2320 Mg di mercurio emesso annualmente [3]. In questo paragrafo verranno esaminati tutti quegli aspetti connessi all'apporto di mercurio in ambiente, sia da sorgenti naturali che originato da attività antropiche.

7.1 Emissioni da sorgenti naturali

Il contributo di mercurio in ambiente da fonti naturali include sia sorgenti naturali primarie (vulcani, fonti geotermiche, arricchimento del suolo superficiale), sia secondarie attraverso la riemissione dell'elemento da superfici terrestri e marine. Parte del mercurio presente nell'atmosfera si deposita, più comunemente sotto forma di pioggia,

sulla superficie terrestre in suoli, sedimenti, oceani, fiumi e laghi (Cfr. Tabella 9) [3]. Vale la pena precisare che suolo e sedimenti sono due concetti distinti, sebbene correlati e che spesso vengono confusi. Al fine di dirimere qualsiasi equivoco, per "sedimenti" si intendono i materiali solidi organici e inorganici contaminati da mercurio (e altri metalli), depositati in ambienti acquatici o terrestri, derivanti da processi di erosione, trasporto e deposizione. Sebbene la concentrazione di mercurio nelle acque di laghi e oceani sia esigua, questi corpi idrici costituiscono grandi riserve di mercurio perché contengono volumi d'acqua elevati, ove esso evapora rientrando nuovamente nell'atmosfera e completando il ciclo [17]. Premesso che il GEb indica la percentuale delle emissioni globali, gli apporti principali vengono dagli oceani (36% GEb), a cui seguono la combustione di biomasse (13% GEb), i deserti delle zone metallifere e non vegetate (7% GEb), la tundra e le praterie (6% GEb), le foreste (5% GEb), l'evasione grazie ad eventi di esaurimento del mercurio (3% GEb) e dalle superfici lacustri (2% GEb). Per i vulcani, quasi il 2% del contributo totale, l'apporto varia nel tempo a seconda che si trovino in fase di degassamento o di eruzione. Il rapporto di massa Hg/SO_2 , atto a stimare le emissioni di mercurio, controverso per l'esiguità e variabilità dei dati, stima rapporti Hg/SO_2 di 10^{-4} per i vulcani esplosivi, $10^{-4}-10^{-6}$ per i vulcani a degassaggio passivo e $10^{-6}-10^{-7}$ per i pennacchi ricchi di cenere [3]. In tale contesto va menzionato il Monte Sant'Helens negli Stati Uniti, le cui emissioni dopo la grande eruzione del 1980 hanno comportato un aumento del mercurio nei suoli attigui ad esso e nelle piante [17]. Anche le emissioni dalle caldere rappresentano un'importante fonte naturale di mercurio, come nei Campi Flegrei (Pozzuoli, Italia) che mostrano flussi, come complessi Hg-S, compresi tra 0,9 e 19 g al giorno. [3].

Un interessante studio sui livelli di mercurio nell'atmosfera dell'area tirrenica del Mediterraneo è stato svolto tra il 1985 e 1988 in mare aperto, sulle isole e in alcune zone peninsulari caratterizzate dalla presenza di sorgenti metalliche di origine naturale e antropica [51]. Per quanto riguarda le sorgenti naturali anomale, come era lecito aspettarsi, i livelli più elevati sono stati riscontrati nell'atmosfera soprastante la regione metallifera del Monte Amiata, ricca

Tabella 9. Stima delle emissioni globali di mercurio da fonti naturali per il 2008 [3].

Sorgente	Mercurio (Mg/yr)	Contributo (%)
Oceani	2682	52
Laghi	96	2
Foreste	342	7
Tundra/Prateria/Savana/Prateria/Chaparral	448	9
Zone desertiche/metallifere/non vegetate	546	10
Aree agricole	128	2
Evasione dopo eventi di esaurimento del mercurio	200	4
Combustione di biomasse	675	13
Vulcani e aree geotermiche	90	2
TOTALE	5207	100

Tabella 10. Quantità di mercurio emesse nell'aria da fonti antropiche nel 2015, per diversi settori [52].

Settore produttivo	Range emissioni di mercurio (ton)	% totale per settore
Estrazione artigianale e su piccola scala dell'oro	838 (675-1000)	37.7
Combustione di biomassa (domestica, industriale e per centrali elettriche)	51.9 (44.3-62.1)	2.33
Produzione di cemento (materie prime e combustibile, escluso il carbone)	233 (117-782)	10.5
Emissioni di cremazione	3.77 (3.51-4.02)	0.17
Produzione di cloro-alcali (processo al mercurio)	15.1 (12.2-18.3)	0.68
Produzione di metalli non ferrosi (Al primario, Cu, Pb, Zn)	228 (154-338)	10.3
Produzione di oro su larga scala	84.5 (72.3-97.4)	3.8
Produzione di mercurio	13.8 (7.9-19.7)	0.62
Raffinazione del petrolio	14.4 (11.5-17.2)	0.65
Produzione di ghisa e acciaio (primaria)	29.8 (19.1-76.0)	1.34
Combustione stazionaria del carbone (domestica/residenziale, trasporti)	55.8 (36.7-69.4)	2.51
Combustione stazionaria del gas (domestica/residenziale, trasporti)	0.165 (0.13-0.22)	0.01
Combustione stazionaria di oli minerali (domestica/residenziale, trasporti)	2.70 (2.33-3.21)	0.12
Combustione stazionaria del carbone (industriale)	126 (106-146)	5.67
Combustione stazionaria del gas (industriale)	0.123 (0.10-0.15)	0.01
Combustione stazionaria di oli minerali (industriale)	1.40 (1.18-1.69)	0.06
Combustione stazionaria del carbone (centrale elettrica)	292 (255-346)	13.1
Combustione stazionaria del gas (centrale elettrica)	0.349 (0.285-0.435)	0.02
Combustione stazionaria di oli minerali (centrale elettrica)	2.45 (2.17-2.84)	0.11
Produzione secondaria di acciaio	10.1 (7.65-18.1)	0.46
Monomero di cloruro di vinile (catalizzatore al mercurio)	58.2 (28.0-88.8)	2.6
Rifiuti (altri tipi rifiuti)	147 (120-223)	6.6
Incenerimento dei rifiuti (combustione controllata)	15.0 (8.9-32.3)	0.67
Totale	2220 (2000-2820)	100

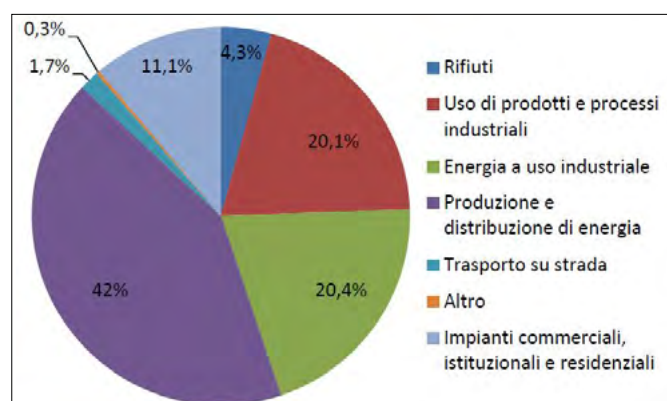


FIGURA 18. Fonti di emissione di mercurio in atmosfera nei ventotto Stati dell'U.E., sulla base dei dati in possesso dell'Agenzia Europea per l'Ambiente (EEA), aggiornati al 2015 [2].

di giacimenti di cinabro e anche dai getti di vapore utilizzati per la produzione di energia elettrica. Il valore medio di concentrazione di mercurio gassoso in questa area è di 14 ng/m³; valori molto elevati, <200 ng/m³, sono stati accertati anche sopra i giacimenti di cinabro che viene tostato attraverso processi termici prima della sua lavorazione a scopi minerari. Questi valori elevati, unitamente ad elevate temperature del suolo, sono generati dal degassamento naturale del materiale depositato. In un'indagine condotta nelle isole vulcaniche eoliche, le concentrazioni di mercurio non erano particolarmente elevate (10-15 ng/m³), solo

in prossimità della solfatara dell'isola di Vulcano i valori erano leggermente maggiori (<25 ng/m³), compatibili con quelli misurati in prossimità della solfatara di Pozzuoli (Napoli). I livelli di mercurio misurati a 500 m dal cratere principale dell'Etna in Sicilia, il più grande vulcano attivo d'Europa, si sono rivelati molto bassi, <3-10 ng/m³. Valori superiori sono stati riscontrati sul Vesuvio (Napoli) solo in prossimità delle fumarole presenti nel cratere <94 ng/m³ [51]. I dati acquisiti in queste aree, in linea con quelli globali delle emissioni di Tabella 8 [3], confermano che l'attività vulcanica seppur importante non rappresenta una fonte primaria di emissione mercuriale in atmosfera.

7.2 Principali sorgenti antropiche del mercurio

In Tabella 10 si riporta una stima delle quantità di mercurio emesse in aria da fonti antropiche nel 2015 per settori produttivi [52]. L'elaborazione grafica di Figura 18 raffigura il contributo percentuale di emissioni in atmosfera, sempre per tipologia di attività, nei 28 Stati dell'UE e parimenti aggiornati al 2015 (fonte dati Agenzia Europea per l'Ambiente EEA).

A supporto delle valutazioni riguardo gli apporti di mercurio in ambiente, connessi ad attività potenzialmente importanti, è stata elaborata la scheda sintetica di Tabella 11 in conformità ad uno degli indicatori proposti dall'EEA, il "Progress in management of Contaminated Sites" [46].

Tabella 11. Attività del mercurio potenzialmente inquinanti.

ID	Origine del mercurio da attività potenzialmente inquinanti	
1	Rifiuti urbani	Stoccaggio incontrollato, incenerimento, può anche essere disperso sotto forma di emissioni nei laboratori chimici e di tecnica odontoiatrica.
2	Rifiuti industriali	Presente a seguito di combustione di carbone fossile, in alcuni processi industriali che fanno uso dell'elemento e dei suoi composti (industria chimica, cementifici, raffinazione del petrolio), rilasci in acqua. Da fanghi di depurazione.
3	Attività industriali e commerciali	
3.1	Produzione energia	Presente sotto forma di prodotto di combustione, elevato impatto delle centrali a carbone.
3.2	Industria del petrolio	Presente naturalmente negli idrocarburi, processi di raffinazione del petrolio.
3.3	Chimica	Viene usato come elettrodo liquido nella fabbricazione di idrossido di sodio e cloro (elettrolisi di brine) e nella catalisi industriale. In medicina a scopi purgativi, nei farmaci e con altri metalli per realizzare le otturazioni dentali. Produzione di cloruro di vinile, il solfato mercurico è usato come catalizzatore in chimica organica.
3.4	Siderurgia	Produzione di metalli non ferrosi (Al primario, Cu, Pb, Zn), produzione di ghisa e acciaio.
3.5	Elettronica	Processi cloro-soda, ingranaggi elettrici, interruttori e raddrizzatori nelle batterie, elettrodi, pile e in passato per l'illuminazione fluorescente. Il calomelano è utilizzato come campione in misure elettrochimiche.
3.6	Lavorazione di vetro, ceramica, pietra, suolo	Produzione di cemento (materie prime e combustibili), come elemento in traccia in pigmenti e coloranti.
3.7	Tessile e pellame	Come elemento in traccia in pigmenti e coloranti.
3.8	Legno e carta	Presente negli scarichi dell'industria cartaria, in passato usato come pigmento pittorico.
3.9	Industria alimentare e di trasformazione di prodotti organici	Pesci e altri prodotti ittici possono contenere metilmercurio.
3.10	Altro (settore della produzione)	In passato è stato usato a scopi medici in odontoiatria per otturazioni dentali, dispositivi come termometri, sfigmomanometri e batterie a bottone. Costruzione di barometri, manometri e telescopi a specchio liquido.
3.11	Punti vendita carburante	Componenti elettronici, batterie
3.12	Officine e riparazioni auto	Componenti elettronici, batterie
3.13	Lavanderie a secco	
3.14	Tipografie e stamperie	Può essere presente in traccia nella carta, utilizzato come agente antivegetativo.
3.15	Altro (settore dei servizi)	Commercio e trasporto di carburanti, oli, carbone, gas e biocombustibili.
4	Attività minerarie ed estrattive	Può essere rinvenuto in siti adibiti all'estrazione dell'elemento stesso dell'oro e dell'argento, subordinatamente come minerale accessorio.
5	Estrazione idrocarburi	Presenti naturalmente negli idrocarburi.
6	Stazioni e/o linee elettriche	Presente nelle emissioni in atmosfera.
7	Siti militari	Il mercurio fulminato è usato come detonatore per esplosivi e inneschi per cartucce.
8	Stoccaggio idrocarburi	Presente naturalmente negli idrocarburi.
9	Stoccaggio altre sostanze chimiche pericolose	Stoccaggio del mercurio, presenza in oli combustibili e biocombustibili.
10	Altre tipologie di stoccaggio	Presente naturalmente nei gas.
11	Sversamento Idrocarburi	Presente naturalmente negli idrocarburi.
12	Sversamento altre sostanze chimiche pericolose	Carbone, gas, idrocarburi, biocombustibili.
13	Siti nucleari	Utilizzato come liquido di raffreddamento in alcuni tipi di centrale.
14	Altro	In passato usato come insetticida, nel veleno per topi, in erbicidi e come disinfettante. Emissioni di cremazione, pratiche religiose.

Fonte: www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-inmanagement-of-contaminated-sites-3/assessment [46].

In relazione ai settori produttivi, manifatturieri, industriali e non ultimi i siti di stoccaggio dei rifiuti elencati nel prospetto di cui sopra, si procederà con approfondimenti relativi alla potenziale presenza di mercurio in prodotti, manufatti, merci e oggetti da loro impiegati.

Il mercurio presente nei **rifiuti industriali** deriva prioritariamente dalla sua eliminazione graduale dai processi industriali e dai prodotti che lo contengono. La fonte più importante che genera rifiuti contenenti mercurio è l'industria dei cloro-soda, a oggi in progressiva riduzione a causa del suo elevato impatto ambientale. Si prevede che nel prossimo futuro una grande quantità di apparecchiature eliminate da tali processi industriali, così come i prodotti contenenti mercurio, diventeranno rifiuti contenenti l'elemento [3].

Il mercurio nei **rifiuti urbani** è prima di tutto legato ai prodotti di consumo, in specie batterie, applicazioni odontoiatriche, dispositivi di misurazione ed elettronici, lampade e altre applicazioni minori. La stima del rilascio in ambiente di mercurio da questa sorgente antropica è basata sui coefficienti di distribuzione relativi allo smaltimento, ossia raccolta, messa in discarica, frantumazione, incenerimento e sui relativi coefficienti di emissione. Il contributo di mercurio da scorie prodotte dall'incenerimento di questi rifiuti, adoperate essenzialmente per la costruzione di strade, barriere antirumore, produzione di calcestruzzo e materiale da conferire in discarica, è ancora da stimare per il potenziale impatto sull'ambiente [3].

La **combustione di combustibili fossili**, in primo luogo del carbone, in impianti di combustione fissi rappresenta la più importante fonte antropica di mercurio rilasciato ogni anno nell'atmosfera globale, con un apporto considerevole dei paesi asiatici (~il 50% del totale). Questi fenomeni includono gli incendi nei giacimenti di carbone verificatisi sin dalla preistoria e innescati da cause naturali, tra cui combustione spontanea, fulmini e incendi boschivi, che si sono diffusi in tutto il mondo a partire dall'era industriale per effetto delle attività antropiche. La combustione del carbone dai forni in cemento, con dati e informazioni a oggi limitate, potrebbero risultare un'altra fonte significativa di emissioni in atmosfera [3].

Giacimenti minerari arricchiti di mercurio. Il mercurio presente nei giacimenti minerari e nelle sorgenti geotermiche che viene rilasciato in atmosfera, può essere ridepositato a scala locale, eseguendo scavi sotterranei, drenaggio acido delle miniere e non ultimo attraverso la lavorazione dei minerali (arrostimento, fusione, ecc.). In questa casistica rientra la fascia mercuriale dell'Amiata in Italia, nella quale, come evidenziato in precedenza, il degassaggio del suolo è la principale fonte di rilascio in atmosfera. In altre grandi aree mineralizzate a mercurio, come New Idria in California, la maggior parte delle emissioni in atmosfera (fino al 90%) proviene invece da siti mineralizzati con tenori di mercurio elevati. I rifiuti delle miniere di mercurio, costituiti da vari tipi di materiale ove è contenuto l'elemento e con speciazione variabili, riflettono il tipo di giacimento di minerale e le lavorazioni effettuate. I siti minerari di piccole dimensioni, di norma sono costituiti da un forno e da un sistema di condensazione. I minerali estratti, sia con meto-

di sotterranei che a cielo aperto, venivano comunemente lavorati in un forno rotativo o in una storta che riscaldava il solfuro di mercurio al di sopra della sua temperatura di stabilità. Il vapore di mercurio elementare, rilasciato insieme all'anidride solforosa, altri gas e polveri di camino, veniva convogliato in un sistema di condensazione. I residui di mercurio restavano nei tubi dei sistemi di condensazione e raffreddamento, la fase liquida raccolta in una vasca raffreddata ad acqua e la polvere arricchita veniva periodicamente rimossa e riprocessata, oppure scartata insieme ai residui della miniera, comunemente chiamati calcine [16].

Mercurio e metilmercurio proveniente dai drenaggi minerari. I drenaggi minerari possono essere un'importante fonte di mercurio e metilmercurio provenienti da minerali arricchiti dell'elemento mediante estrazione sotterranea. Difatti il mercurio è presente in diversi tipi di giacimenti a concentrazioni tali da rendere molti di essi una fonte potenzialmente significativa di rilascio in ambiente. I minerali di questi siti non solo ne contengono le concentrazioni più elevate per arricchimento, ma possono provenire anche da altri tipi di giacimenti (oro-argento e solfuri). In questo genere di siti minerari, il mercurio viene rilasciato essenzialmente nei gas di scarico durante la torrefazione o la fusione di minerali di solfuro in grandi quantità, oppure durante la raffinazione di minerali di oro e argento. Condizioni di pH acido nei terreni, unito alla disponibilità di grandi quantità di ossi-idrossido di ferro, favorito dal drenaggio superficiale il mercurio si accumula nei sedimenti ricchi di ferro (Cintura Piritica Iberica, Sardegna) [16].

Inquinamento di mercurio come sottoprodotto. Il mercurio contenuto nei massicci depositi di solfuri, durante l'arrostimento dei minerali di zinco e la fusione di minerali di rame e piombo, rappresenta la maggior parte della produzione mondiale come sottoprodotto. Negli impianti di lavorazione e trattamento di altri minerali (torrefazione dello zinco, fusione di concentrati di rame nei forni a riverbero, forni *Flash Ironmaking* per la produzione di acido solforico, soluzione di cianuro per il recupero di metalli preziosi), il mercurio viene rilasciato in atmosfera [16].

Tra i **presidi medici contenenti mercurio**, utilizzati a scopo terapeutico a partire dal medioevo e di utilizzo comune fino ai giorni nostri, spiccano **l'amalgama dentale**, **sfigmomanometri e termometri**, questi ultimi utilizzati per misurare la pressione sanguigna e la temperatura da oltre cento anni, ora gradualmente eliminati dopo l'entrata in vigore della Convenzione di Minamata. **L'amalgama dentale** è una combinazione di metalli contenente circa il 50% di mercurio elementare, oltre ad argento, stagno, rame, più altri in traccia. È stata utilizzata negli ultimi 150 anni per le ricostruzioni dentali grazie alle sue proprietà meccaniche e al suo utilizzo a lungo termine nella pratica odontoiatrica. È la principale fonte di esposizione al mercurio inorganico per la maggior parte delle persone con otturazioni dentali contenenti mercurio. Per i lavoratori negli studi dentistici (dentisti, igienisti dentali), potenzialmente esposti per la preparazione e l'uso di otturazioni, è stato osservato un elevato carico corporeo di mercurio. La cremazione di corpi con amalgama dentale è una fonte di mercurio presente

nelle matrici ambientali (suolo, aria e acqua), anch'essa responsabile seppur in misura minore delle emissioni antropiche globali in atmosfera [43]. Per gli *sfigmomanometri* di norma la loro calibrazione e ricarica è eseguita da personale tecnico-sanitario, che se non adeguatamente formato sulla manipolazione del mercurio, rischia di disperderlo in ambiente con elevati rischi di intossicazione. I diversi *termometri* con aggiunta di mercurio utilizzati in ambito sanitario ne contengono quantità differenti (Cfr. Tabella 12). Quando non sono utilizzati e smaltiti non correttamente come rifiuti, questi dispositivi creano ulteriori rischi per l'ambiente [43]. Una fonte meno nota di mercurio nei rifiuti sanitari sono le già menzionate *batterie a bottone*. Molte strutture sanitarie hanno adottato una politica di sostituzione graduale con prodotti alternativi privi di mercurio. Il tiomersale (etilmercurio) è utilizzato in quantità molto piccole come conservante in alcuni *vaccini e prodotti farmaceutici*, rispetto al metilmercurio questo composto è diverso poiché viene scisso dall'organismo rapidamente e non si accumula. L'Organizzazione Mondiale della sanità (OMS) ha monitorato i test scientifici relativi all'uso del tiomersale come conservante nei vaccini per oltre dieci anni, non avendo mai riscontrato affetti avversi di disturbi dello sviluppo neurologico [43]. I quantitativi di *rifiuti sanitari* non sono stati ancora stimati in molti paesi, per cui non è stata ancora effettuata una valutazione globale delle emissioni di mercurio da questa fonte e vengono spesso conglobate nella stima complessiva degli inceneritori di rifiuti (UNEP, 2002). Tuttavia, la maggior parte dei circa 5000 inceneritori di rifiuti sanitari attivi in USA, rilascia una quantità di mercurio di circa 50 volte superiore a quella rilasciata da un inceneritore di rifiuti solidi urbani (USEPA, 2008) [3].

L'inquinamento da mercurio in agricoltura. I fungicidi a base di mercurio, assai persistenti in natura, sono stati utilizzati per il trattamento delle sementi contro i funghi durante il secolo scorso. Due rischi sono connessi all'utilizzo di questi composti, in particolare del metilmercurio: l'avvelenamento delle catene alimentari naturali e l'uso improprio di sementi trattate come mangimi per animali; per tali ragioni il loro utilizzo è stato interdetto pressoché ovunque da più di 50 anni. I primi effetti avversi a danno della fauna aviaria, animali da cortile e pesci furono accertati sin dagli anni '50 nei paesi scandinavi. L'uso di composti aril-mercurici, come

il fenilmercurio e alcossialchilici per il trattamento dei semi, ha aumentato i livelli di mercurio nelle risaie e nei chicchi di riso in Giappone, dando origine ad un'emergenza sanitaria [54]. In un confronto tra riso e altre colture coltivate in terreni di montagna (mais e tabacco), i livelli medi di mercurio totale nel riso erano simili a quelli delle altre colture; tuttavia, i livelli medi di metilmercurio nel riso erano oltre 40 volte superiori, fattore attribuibile alla sua coltivazione in acque stagnanti [43]. Un problema ambientale recente che desta grande preoccupazione è associato all'uso di fertilizzanti e alla sua influenza sulle colture [55].

In alcuni *impianti industriali cloro-soda* viene utilizzata un amalgama di sodio e mercurio nel processo che converte, per elettrolisi, il cloruro di sodio nei prodotti commerciali cloro e idrossido di sodio (e idrogeno). Allo scopo di ottenere una soluzione concentrata di idrossido di sodio pura, viene impiegato un flusso di mercurio come elettrodo negativo della cella elettrochimica. Il sodio metallico si combina con il mercurio ed è allontanato dalla soluzione di cloruro di sodio senza che abbia il tempo di reagire nel mezzo acquoso. Il riciclaggio del mercurio non è completo e una parte di esso si disperde in ambiente, soprattutto nel mezzo idrico dove vengono attinte le acque di raffreddamento degli impianti e poi reimmesse in ambiente mediante gli scarichi industriali. Nonostante il mercurio liquido non sia solubile, in acqua può essere ossidato nella forma solubile dai batteri e reso biodisponibile per i pesci, così come è avvenuto nella regione dei Grandi Laghi nordamericani e a Minamata [56].

Oltre a quelle utilizzate in ambito medico, esistono altri tipi di *batterie a bottone contenenti mercurio*, tra cui quelle zinco-aria, all'ossido d'argento e alcaline all'ossido di manganese. Le batterie a bottone sono piccole e sottili celle energetiche non ricaricabili. In passato erano comunemente utilizzate in piccoli dispositivi elettronici (orologi, giocattoli, apparecchi acustici e dispositivi elettronici portatili). Batterie all'ossido di mercurio di dimensioni maggiori sono ancora utilizzate, seppur esigualmente, in apparecchiature militari, mediche e industriali [57].

Lo *smaltimento del mercurio* rappresenta un problema crescente, in virtù della tendenza globale all'eliminazione graduale dei prodotti che lo contengono e dei processi che lo utilizzano, il che presto ne genererà un eccesso se le scor-

Tabella 12. Quantitativi di mercurio nei dispositivi medici, informazioni dal sistema di segnalazione dei dispositivi medici della Food and Drug Administration (FDA) degli Stati Uniti [43].

Dispositivi medici	Quantitativo approssimato di mercurio
Termometri clinici	0.5–1.5 g
Termometri da laboratorio	3.0–4.0 g
Sfigmomanometri portatili e da parete	110–200 g
Dilatatori esofagei di Maloney o Hurst	Un tubo può contenere fino a 1361 g di mercurio
Tubi di Cantor (sonda enterale)	54–136 g
Tubi Miller-Abbott (trattamento ostruzioni intestinali)	136 g
Tubi Dennis (tubo coloretale)	136 g
Catetere di Foley (tubo flessibile)	68 g

te rimarranno al livello attuale. La gestione del mercurio ne prevede la raccolta, la stabilizzazione e lo smaltimento sicuro per isolarlo dalla biosfera. Esistono varie tecnologie di stabilizzazione: trasformazione chimica in composti più stabili e meno mobili, microincapsulazione tramite l'inclusione di particelle in una matrice impermeabile come il cemento e la macroincapsulazione, impermeabilizzazione dei materiali di scarto, come il polietilene. Il fatto che il mercurio stabilizzato non sia tossico agevola significativamente la ricerca di siti di stoccaggio idonei, che a differenza del mercurio liquido è adatto allo stoccaggio in discarica e nel sottosuolo [53].

Il **cloruro di vinile monomero (CVM)** è una materia prima intermedia nella produzione di cloruro di polivinile (PVC). Tra i due processi utilizzati per produrre il cloruro di vinile, il processo ad acetilene utilizza cloruro di mercurio su *pellet* di carbone come catalizzatore. Per stimare le emissioni di mercurio dalla produzione di PVC, sono necessarie informazioni sulla quantità precisa di resina di PVC prodotta dalle tecnologie ad acetilene e sul consumo/spreco di mercurio per megagrammo di CVM prodotto; purtroppo, i dati effettivi sul consumo di mercurio associato al catalizzatore per la produzione di CVM sono frammentari [3].

Saponi e creme schiarenti, così come altri **cosmetici**, possono contenere mercurio sotto forma inorganica, mentre i composti organici del mercurio vengono utilizzati come conservanti dei cosmetici. Sebbene le normative sulla vendita di questi prodotti siano diventate più diffuse, essi sono ancora in uso e in vendita in molti paesi anche su *internet* [43].

In **ambito militare** tra i molteplici impieghi spicca il fulminato di mercurio $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, utilizzato per circa 200 anni nella produzione di detonatori per esplosivi ed inneschi per cartucce. Poi si segnalano numerosi tipi di strumentazioni nel settore delle forze armate, come componente in termometri, misuratore di *watt*, dispositivi di monitoraggio della pressione, strumenti di navigazione, guarnizioni, valvole o prodotti speciali come sensori a infrarossi, semiconduttori, sensori di sicurezza. Altri usi nel medesimo settore: ingrediente di prodotti chimici tra cui l'acetato di fenilmercurio (battericida, fungicida e antimuffa) [58].

Nell'**industria elettronica** in qualità di semiconduttori e sensori a infrarossi al tellurio di mercurio-cadmio, come fotoconduttivo per applicazioni tattiche come l'uso in sistemi di difesa e dispositivi satellitari, impiego fotovoltaico. Interruttori e *relè*: sensori G (applicazioni per sistemi di sicurezza), oscillatori, sensori di prossimità, raddrizzatori, *relè reed*, *relè* a spostamento/pistone (contatto mercurio-acciaio o tungsteno, contatto mercurio-mercurio), controllori di processo industriali, illuminazione ad alta corrente/tensione, commutazione di alimentazione, riscaldamento a resistenza, illuminazione al tungsteno e saldature. Interruttori di inclinazione, inclusi SPST, SPDT, NO, NC, grandangolari, omnidirezionali e a montaggio su circuito stampato, allarmi e sistemi di sicurezza per edifici, sensori e controlli di livello (in applicazioni veicolari e aeronautiche), interblocchi di sicurezza, PC e telecamere [58].

Come **vernici e pigmenti rossi e arancioni** sono utilizzati spesso con il cadmio. In passato sono stati impiegati per la

verniciatura di componenti auto, vinile, ABS, policarbonato e in qualità di vernici antivegetative per rivestire le superfici immerse delle navi, allo scopo di impedire che organismi marini come alghe e molluschi si attacchino allo scafo [58].

Il mercurio è ampiamente utilizzato in vari tipi di **lampade**, tra cui quelle a catodo freddo, spettrali, fluorescenti, germicide UV-C, al mercurio CS, al sodio ad alta pressione, ai vapori di mercurio e agli alogenuri metallici [58]. Nelle lampade ai vapori di mercurio un arco elettrico viene fatto scoccare in un ambiente ad alta pressione contenente una miscela di atomi di alogenuri metallici e dell'elemento, che poi emette sia radiazione ultravioletta sia visibile; un particolare vetro filtra le radiazioni ultraviolette lasciando passare la luce visibile [59].

Le **lampade fluorescenti compatte (CFL)**, la cui domanda è purtroppo in aumento a causa della ricerca di efficienza energetica. Secondo la Direttiva UE RoHS 2002/95/CE sulla restrizione dell'uso di sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche, è consentito un contenuto di mercurio nelle CFL non superiore a 5 mg per lampada. Queste lampade riducono il consumo di elettricità, nei paesi che generano elettricità principalmente dal carbone, con un risparmio di circa il 10% delle emissioni nell'ambiente (UE, 2010). In tale ambito si segnalano gli sforzi compiuti per ridurre il contenuto di mercurio in ogni CFL di nuova generazione, per mezzo di comprovate tecniche di riciclaggio atte al recupero alla fine del loro ciclo di vita e la stabilizzazione del mercurio legandolo allo zolfo. Questa tecnologia fattibile e ormai disponibile su scala industriale non presenta rischi di fuoriuscita di mercurio [53].

L'**industria siderurgica** è un'importante fonte di emissioni antropogeniche; il mercurio entra nel processo di produzione dell'acciaio tramite il carbone e i minerali di ferro. Una parte del mercurio presente nel ferro si libera sotto forma di ceneri di riduzione della polvere, per lo più scaricata in forma di gas di combustione nocivi all'ambiente. Sia il mercurio monomero che composti come il solfuro di mercurio sono quasi completamente gassati a temperature superiori a 700 °C negli impianti di produzione, mentre quasi tutto il mercurio contenuto nel ferro e nel carbone viene trasformato sotto forma di vapore di mercurio elementare [60].

Il mercurio è altresì utilizzato in **pratiche religiose ed esoteriche**. Gli archeologi hanno recuperato tracce dell'elemento da tombe Maya e dai resti della Spagna islamica. Il mercurio metallico è ancora utilizzato in alcuni rimedi erboristici e religiosi nei rituali dell'America Latina, dell'Asia e dei Caraibi. Si narra che il primo imperatore della Cina unificata sia morto dopo aver ingerito pillole di mercurio destinate a dargli la vita eterna [53].

Ulteriori utilizzi del mercurio: come agente antivegetativo in carta, pasta di carta e vernici [17], dispositivi di misurazione del flusso d'aria, manometri commerciali-industriali, dispositivi di sicurezza della pressione del contatore del gas, permetro (utilizzato per misurare la permeabilità della massa di sabbia al flusso d'aria) [58], fuochi d'artificio, medicine popolari, orologi a pendolo [4], interruttori delle automobili, computer, barometri e detergenti [1]. Una curiosità: il mercurio veniva utilizzato

nella produzione dei cappelli di feltro i suoi effetti nocivi divennero chiari quando furono accertati disturbi mentali tra i produttori, da cui Lewis Carroll si ispirò per la figura del cappellaio matto nella favola *“Alice in Wonderland”* [7].

In conclusione, secondo il *report* 2018 del Programma delle Nazioni Unite per l'Ambiente (UNEP) Global Mercury Partnership, le cinque principali fonti di emissioni antropiche di mercurio (Cfr. Tabella 10) sono l'estrazione artigianale e su piccola scala dell'oro (37,7%), la combustione stazionaria del carbone (21,3%), la produzione di metalli non ferrosi (14,7%), la produzione di cemento (10,5%) e i rifiuti derivanti dai prodotti (6,6%) [52]. Il mercurio non è più utilizzato nella maggior parte delle batterie e delle vernici prodotte negli Stati Uniti. Alcune batterie a bottone, detergenti, fuochi d'artificio, medicine popolari, orologi a pendolo, pesticidi e creme e saponi schiarenti per la pelle possono ancora contenere mercurio. I composti del mercurio venivano utilizzati in Cina come catalizzatori nella produzione di cloruro di vinile monomero a base di carbone. In molte parti del mondo il mercurio è ancora utilizzato per il recupero dell'oro in operazioni minerarie artigianali su piccola scala, le cui implicazioni saranno discusse in seguito. La conversione della produzione di cloro-alcali e la chiusura definitiva dei relativi impianti che operano con celle a mercurio, potrebbero generare ingenti quantità di mercurio sul mercato mondiale dovute al riciclaggio, alla vendita o, a causa dei divieti di esportazione in Europa e negli Stati Uniti, allo stoccaggio a lungo termine [4]. Tra i materiali sostituivi vanno annoverati i compositi ceramici al posto dell'amalgama dentale grigio scuro contenente mercurio. Il “Galistan”, una lega di gallio, indio e stagno, sostituisce il mercurio utilizzato nei termometri tradizionali. Negli impianti cloro-alcali di tutto il mondo, le celle a mercurio sono rimpiazzate da tecnologie più recenti come il diaframma e a membrana, mentre i led contenenti indio rimpiazzano le lampade fluorescenti contenenti mercurio. Negli Stati Uniti, le batterie al litio, al nichel-cadmio e zinco-aria subentrano alle batterie zinco-mercurio, i composti di indio al posto del mercurio nelle batterie alcaline e infine i composti organici in vece dei fungicidi a base di mercurio nelle vernici al lattice [61].

7.3 Contaminazione antropica da mercurio: panoramica globale

In relazione agli apporti antropici in ambiente sopra dibattuti, le principali fonti di contaminazione del suolo da mercurio sono legate primariamente alle industrie di lavorazione dei metalli di base e ad alcuni stabilimenti chimici (cloro-alcali, in particolare), nonché all'uso precedente di fungicidi che lo contengono, nonostante questi prodotti siano stati banditi pressoché ovunque negli ultimi 15-20 anni [4, 44]. Una valutazione sintetica, non esaustiva ma sufficientemente rappresentativa della contaminazione da mercurio nei suoli superficiali su scala mondiale, viene rappresentata nella Tabella 13 [50]. Per quanto riguarda disastri ambientali come quelli di Minamata (Giappone), Karabash (Russia), Iran e scenari di contaminazione diffusa a rilevanza nazionale (Mar Adriatico, Fiume Tevere, ecc.), è

stato ritenuto opportuno fornire i giusti approfondimenti. Si rammenta inoltre che il già menzionato D.Lgs. 152/06, prevede una CSC pari a 5 mg/kg (ppm) per i suoli delle aree a destinazione d'uso industriale e 1 mg/kg per i suoli ad uso verde-residenziale.

Come si evince dalla tabella 13 [50] e confermato dal recente lavoro di indagine sul contenuto di mercurio nello strato superficiale del suolo dell'Unione Europea, la maggior parte degli *hotspots* di mercurio nel suolo si trovano nell'**Europa centrale**, in **Gran Bretagna** e **Svezia** [6]. Elevati tenori di mercurio in Inghilterra e Irlanda sono legati sia alla materia organica presenti nei suoli [6], sia alle pregresse attività minerarie storiche un tempo preposte all'estrazione di metalli di base [5, 6]. Numerose indagini svolte a partire dalla fine degli anni '60 rivelano una contaminazione dei terreni da mercurio e altri metalli paragenetici della famiglia dei solfuri (piombo, zinco, rame, cadmio, ecc.), soprattutto in **Galles** e nella Tamar Valley della **Cornovaglia/Devon**. La dispersione degli inquinanti metallici in tale contesto ambientale, come di frequente accade, è attivata dal trasporto fluviale e dal *fallout* atmosferico, mentre la sorgente di contaminazione è rappresentata dai siti minerari e dalla dispersione in ambiente di cumuli di rifiuti e scarti minerari. I *targets* di contaminazione passiva più colpiti sono gli orizzonti superficiali di suolo, i fiumi, le colture agricole e gli ortaggi [5, 62, 63].

Per l'**Europa centro-occidentale**, la vicinanza delle industrie metallurgiche e delle centrali elettriche a carbone, soprattutto nell'area tra **Repubblica Ceca**, **Germania** e **Polonia**, è stato un fattore importante nella distribuzione spaziale del mercurio [6]. In particolare la Polonia è uno dei maggiori emettitori di mercurio in Europa, in cui gli *hotspots* d'inquinamento nei suoli sono spesso rinvenuti in prossimità di fabbriche chimiche (impianti cloro-alcalini, centrali a carbone, impianti metallurgici), dove i processi di combustione di carbon fossile e lignite costituiscono le principali fonti di energia. In termini di apporti questi ultimi due rappresentano rispettivamente il 44% e il 18,3% dell'inquinamento da mercurio in Europa, mentre la produzione di cemento e lo smaltimento di lampadine fluorescenti danneggiate, forniscono nell'ordine un contributo del 16,6% e 6,4% [45]. Per ciò che concerne la **Repubblica Ceca** l'arricchimento di mercurio, oltre ai depositi atmosferici provenienti dalle centrali elettriche a carbone della zona, è dovuto anche alla presenza di aree mineralizzate da mercurio, zinco, piombo, argento e oro come i Monti Harz, Monti Metalliferi, Massiccio Boemo, Slovacchia orientale e Zlata Bana [5]. Ulteriori sorgenti di contaminazione sono i siti estrattivi di carbone e metalli pesanti presenti in **Germania**, in *primis* i bacini carboniferi tedeschi della Ruhr e della Saar, industria siderurgiche, metallurgiche e metalmeccaniche e anche in **Estonia**, **Russia europea** e **Svezia**. Altri sorgenti di contaminazione da mercurio e metalli pesanti sono le fabbriche di legno e carta in **Finlandia** e **Svezia**, le discariche di munizioni e rifiuti militari (a Bornholm, Gotland, Danzica, Kolberg Heide, baia di Meclemburgo e Adlergrud), relitti di navi e aerei, il cui recapito finale è il Mar Baltico [45].

Tabella 13. Panoramica globale dei valori di contaminazione da mercurio dei suoli superficiali oggetto di contaminazione passiva, registrati nel corso di varie campagne di indagine ambientali [50].

Contaminazione da mercurio dei suoli superficiali (ppm o mg/Kg)			
Sito e fonte di inquinamento	Nazione (Area)	Range	
		Min	Max
Antica zona mineraria	Gran Bretagna	0,21	3,4
Estrazione di Hg o giacimento del minerale	Canada	0,2	1,9
	Brasile (Amazzonia centrale)	0,09	0,22
	Repubblica Ceca	54	
	Slovenia (Idrija)	0,6	4,2
	Francia (Nord Est, Fiume Strengbach)	2,6	2,9
	USA (Terlingua, Texas)	8,2	40
	Azerbaijan	0,1	5,6
Clorocalci e/o industria chimica	Gran Bretagna	3,8	
	Canada	0,32	5,7
	Egitto (Alessandria zone industriali)	0,06	0,495
	Svizzera (Romandia)	0,1	0,43
	Francia (Nord Est, Fiume Strengbach)	0,08	0,26
Orto urbano, frutteto e parco	Canada (Ontario)	0,03	1,14
	Gran Bretagna	0,25	15
	Gran Bretagna	0,6	
	USA	0,6	
	Israele e Sinai	0,04	0,08
	Giappone (Kyūshū)	0,06	0,24
Terreni agricoli fangosi o irrigati	Olanda	10	
	Ungheria	0,03	0,15
	Germania	0,43	24
	Giappone	0,29	0,71
	Svezia	0,8	
	USA	0,68	1,43
	Polonia	0,12	0,35
Applicazione dei fungicidi	Canada	9,4	11,5

Tra i principali giacimenti di solfuri massivi (VMS), insieme a quelli di tipo *sedex* più numerosi e ampiamente distribuiti rispetto alle cinture minerali di mercurio, spiccano i depositi di Boliden, Laisvall e altri giacimenti ubicati nel distretto di Skellefte in **Svezia**, tra i più arricchiti di mercurio nel mondo. In questa regione sono presenti oltre 85 depositi e comunemente contengono minerali contenenti da 10 a 340 µg/g di mercurio. Nei processi di estrazione seppur il mercurio venga disperso in polvere di sfalerite, che viene arricchita dell'elemento durante la frantumazione e la macinazione di vari minerali di solfuro massivi, la maggior parte di esso viene trattenuta nei concentrati del metallo di base. Negli impianti di torrefazione dello zinco, il mercurio viene rimosso attraverso un processo di lavaggio, miscelazione e riscaldamento in una fornace, una parte viene comunque rilasciata nell'atmosfera, stimata in circa 5 g di mercurio per tonnellata di zinco prodotta [16]. Successivamente gran parte del mercurio viene depositato

dall'atmosfera sulla superficie terrestre e si accumula nei suoli forestali [64], favorito anche dalle alte latitudini e climi freddi [6]. Anche se la maggior parte di mercurio che arriva con la pioggia rimane nel terreno, il suo conseguente accumulo può rappresentare una minaccia per la biosfera [64]. Studi condotti all'inizio del nuovo millennio su larga scala in **Svezia** hanno confermato una relativa mobilità del mercurio nei suoli, in particolare della frazione legata alla materia organica [6, 50]. Ricerche degli anni '60 avevano già dimostrato che il mercurio trasportato dalla pioggia è un ulteriore fonte di dispersione, trattenuto saldamente dai primi 5 cm di terreno [47]. Nel 2009 la **Svezia** ha vietato i prodotti contenenti mercurio [44].

In **Francia**, diverse aree presentano elevati livelli di mercurio nel suolo, tra queste la regione di Parigi e la Francia settentrionale. I livelli di mercurio misurati nella porzione superficiale dei suoli nella Francia metropolitana variano tra 0,001 e 1,7 mg/kg di terreno fine, con un valore mediano di

0,04 mg/kg. Meno del 13% dell'area metropolitana mostra livelli stimati di contaminazione diffusa da mercurio superiori ai valori comunemente osservati nei normali terreni coltivati o forestali nelle aree rurali. La disponibilità naturale di mercurio in Francia è legata alla presenza di rocce vulcaniche e a precedenti attività di estrazione dell'oro nel Massiccio Centrale e alla mineralizzazioni naturali amplificate dall'elevato contenuto di carbonio nei suoli delle catene montuose. Da un punto di vista antropico gli elevati livelli osservati nel Nord sono anch'essi in gran parte dovuti all'industria metallurgica. Gli *hotspots* di mercurio registrati a Parigi e dintorni, sono connessi all'elevato impatto industriale dell'area e dall'immissione di fanghi di depurazione dal grande impianto di trattamento delle acque reflue urbane nel nord-ovest di Parigi, avvenuta negli anni '70 e '80 [65].

La **Cina** è il principale produttore e consumatore di mercurio mondiale. Il suolo contaminato dal mercurio per questa nazione è un problema ambientale considerevole, in specie nei suoli attigui alle miniere e ai siti industriali. Il mercurio prodotto dall'estrazione mineraria e dall'industria inquina il suolo essenzialmente attraverso la deposizione atmosferica [66]. La stima globale delle emissioni include un contributo significativo derivante dall'estrazione artigianale e su piccola scala dell'oro, sebbene manchino informazioni recenti su questo settore [52]. Altre sorgenti di contaminazione diffuse in **Cina** sono rappresentate dagli incendi nei giacimenti di carbone verificatisi sin dalla preistoria, innescati da cause naturali e dall'ampia produzione globale dicloruro di polivinile (PVC) [3]. Il contenuto medio di mercurio nel suolo in **Cina** è simile a quello delle sue emissioni atmosferiche. Le aree con un alto contenuto del metallo aumentano da nord-ovest a sud-est [66]. Un recente studio ambientale effettuato nella città di Tongren, provincia di Guizhou, l'area maggiormente impattata del paese, è stato condotto per determinare l'influenza dell'e-

strazione e fusione del mercurio nei terreni circostanti. Gli esiti delle indagini, culminata nel prelievo di 90 campioni, hanno posto in risalto un rischio significativo per gli ecosistemi e anche per i recettori umani, in primo luogo per la popolazione locale [67]. Per tali ragioni la **Cina** ha limitato l'uso e lo scarico di mercurio [66]. A partire dal 2021 ha inoltre ridotto la produzione e l'importazione di batterie, interruttori e *relè* contenenti mercurio, lampade fluorescenti compatte, a vapore e ad alta pressione, pesticidi, biocidi, antisettici topici e cosmetici [44].

Analogamente alla Svezia, in concomitanza di simili fattori climatici e alte latitudini, i suoli del **Canada** in presenza di miniere di mercurio della cintura nord-americana e di giacimenti di tipo VMS-*sedex*, fanno registrare elevate concentrazioni naturali dell'elemento nei terreni, specie nello strato organico superiore dei suoli forestali [6, 23, 24, 50, 64]. La diffusione in ambiente del mercurio da sorgenti antropiche, deriva *in primis* da un contributo significativo delle emissioni atmosferiche provenienti dalle fonderie per la produzione di metalli non ferrosi, poi dalla lisciviazione ed erosione delle aree filoniane ricche di mercurio e altri metalli [16, 64]. In questo scenario ambientale i principali recettori sono i grandi laghi e gli ecosistemi acquatici [52, 64]. Le malattie fungine del manto erboso, un tempo erano controllate da composti alchilici di mercurio e fenil mercurio, il cui utilizzo poi bandito nel 1970, sembrava essere particolarmente diffuso in Canada; nel 1967, sembra siano state utilizzate 2,8 tonnellate di mercurio solo per il trattamento di campi da golf e prati domestici [54]. Di recente solo pochi paesi, tra cui Canada e USA, hanno adottato misure per stabilire *standard* nazionali specifici per le emissioni di mercurio dagli impianti a carbone. I requisiti relativamente rigorosi per il controllo del mercurio in Canada, richiedono investimenti significativi negli impianti [53].

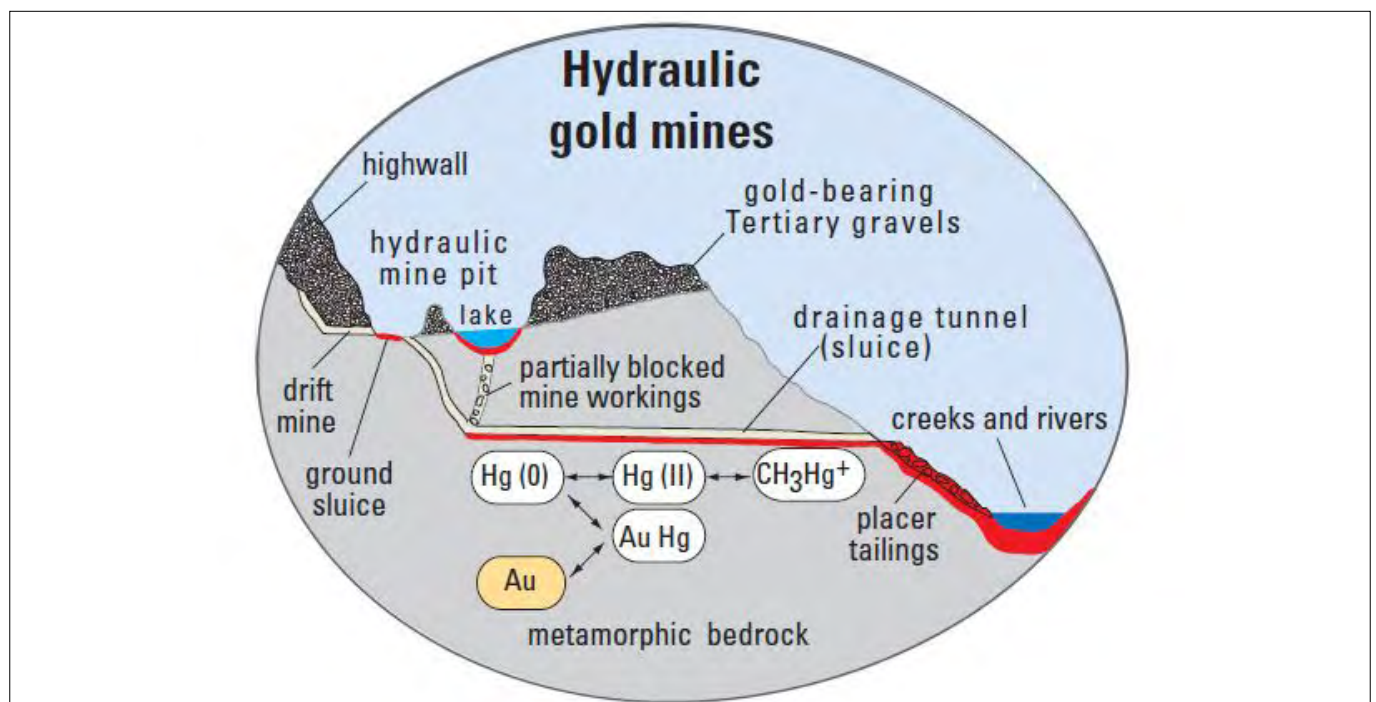


FIGURA 19. Diagramma schematico che mostra il dragaggio di mercurio e residui alluvionali da una miniera attraverso un tunnel di drenaggio idraulico e lo scarico in torrenti e fiumi [17].

Tra le principali sorgenti di contaminazione da mercurio degli *Stati Uniti* si annoverano le emissioni provenienti dagli impianti di generazione elettrica a carbone. Il Servizio Geologico Statunitense (USGS), allo scopo di sviluppare strategie per ridurre le emissioni, ha effettuato analisi geochimiche che hanno determinato la presenza congiunta dell'elemento con la pirite. I processi di pulizia fisica del carbone, separazione meccanica dai suoi contaminanti per mezzo delle differenze di densità, può rimuovere in media circa il 37% del mercurio. Altri metodi di riduzione delle emissioni riguardano i sistemi di desolforazione dei gas di combustione per rimuovere gli inquinanti dagli effluenti gassosi. Visti i numerosi siti minerari statunitensi, uno dei principali problemi ambientali oltre ai processi di lavorazione pregressi, è il dragaggio minerario dei principali giacimenti. Tra questi vanno ricordati i già citati siti delle cinte di mercurio californiane, dell'Alaska sud-occidentale, le miniere di mercurio del distretto di Terlingua in Texas, le miniere aurifere della Sierra Nevada (Cfr. Figura 19), i siti estrattivi d'oro e argento del Bacino della Carson Valley [17]. Un'altra importante sorgente di contaminazione attiva in passato, così come per il Canada, era l'utilizzo intensivo di composti di mercurio in agricoltura; tra il 1965 e il 1968 si stima un utilizzo annuo variabile tra le 120 e 400 tonnellate [54]. A partire dall'inizio degli anni '70 questi prodotti sono stati banditi a più riprese.

Nei siti californiani, la presenza di ingenti quantità di minerali di solfuro di ferro nei rifiuti minerari producono deflussi di acqua acida (pH sino ~2.0-2.2), che posti in circolo da fenomeni di lisciviazione e drenaggio possono contenere quantità di mercurio e metilmercurio tali da essere nocive all'ambiente [6,16]. Negli *Stati Uniti* dal 1992, il mercurio non viene più prodotto come principale materia prima minerale. Dal 2016 viene recuperato come sottoprodotto dalla lavorazione del minerale di oro e argento dalle miniere del Nevada, mentre il mercurio secondario, o riciclato, viene recuperato da batterie, lampade fluorescenti compatte e di altro tipo, amalgama dentale, dispositivi medici e termostati, nonché da terreni che ne sono contaminati. Al 2016 si stimava che circa 40 tonnellate di mercurio all'anno siano consumate a livello nazionale. Attualmente i principali fruitori di mercurio negli *Stati Uniti* sono i

settori della produzione di cloro-soda caustica, quando nel 2016 ne erano attivi solo due. Sino al 31/12/2012, il mercurio nazionale ed estero veniva raffinato e poi esportato per uso globale, soprattutto per l'estrazione dell'oro su piccola scala in molte parti del mondo, dopodiché l'esportazione di mercurio elementare è stata vietata, tranne alcune eccezioni, ai sensi del Mercury Export Ban Act del 2008 [4].

Come più volte segnalato nel presente contributo, l'uso del mercurio per l'estrazione dell'oro e di altri metalli preziosi rappresenta una delle maggiori fonti antropogeniche in atmosfera, con gran parte di queste emissioni che proviene da pratiche minerarie artigianali o su piccola scala nelle regioni in via di sviluppo del mondo, tra cui l'*America Centrale e Meridionale* [68]. L'Agenzia per le indagini ambientali (EIA), organizzazione *no-profit* che opera da più di 30 anni, ha condotto un'indagine che ha portato ad uno dei più grandi sequestri di mercurio mai segnalati, denunciandone un traffico su larga scala che coinvolge *Messico, Bolivia, Colombia e Perù*, in violazione delle normative nazionali e della Convenzione di Minamata [68]. Queste attività illecite sono altresì confermate da altre fonti *web* [69, 70]. Circa 38 delle 54 fonti di mercurio legate all'attività umana in tutto il mondo si trovano in *Messico*, secondo alcune stime dell'Istituto Nazionale di Ecologia e Cambiamento Climatico (INECC) del 2018. Le estrazioni avvengono negli stati di Zacatecas, San Luis Potosí e soprattutto nello stato di Querétaro nel *Messico* centrale, dove alcune fonti citano che tra 700-1.000 persone lavorano in circa una dozzina di miniere, con un potenziale produttivo di oltre 100 tonnellate annue, forse una delle più grandi riserve di mercurio al mondo. Altri siti si trovano all'interno della Riserva della Biosfera della Sierra Gorda, un sito patrimonio mondiale dell'UNESCO di 383.567 ettari e considerata una delle aree protette con la maggiore biodiversità del Paese. [69].

Contrariamente ad altri giacimenti nel mondo, l'estrazione del mercurio in *Messico* si basa su operazioni a bassa tecnologia, violando le normative nazionali in materia di ambiente, sicurezza, salute e lavoro. Date le rudimentali tecniche di estrazione, si stima che circa il 20-25% del mercurio estratto non sia recuperato, restando nel minerale

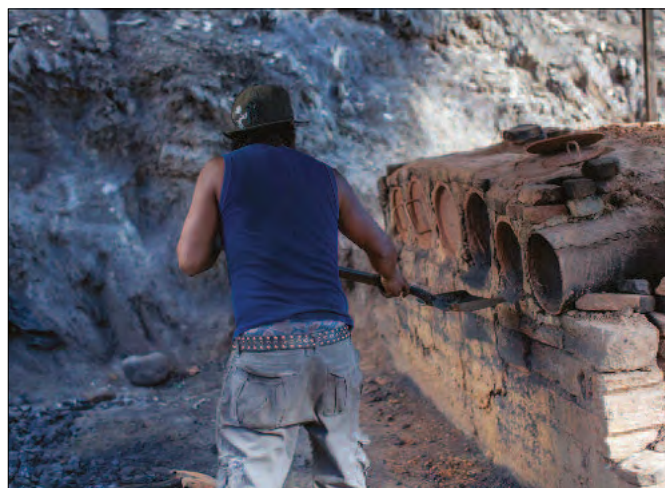


FIGURA 20. Estrazione di mercurio in Messico basata su tecniche e attrezzature rudimentali [68].

per una frantumazione inefficiente o disperso in ambiente tramite perdite di vapore durante la lavorazione. I cumuli di rifiuti abbandonati, risultato di decenni di lavorazioni, sono ora parte integrante del paesaggio della riserva della biosfera con i contaminanti metallici dispersi nelle matrici ambientali. Le *ex* aree estrattive del mercurio risultano quindi pesantemente contaminate, i suoli residenziali presentano valori fino a 150 volte superiori a quelli delle linee guida messicane [68].

Come per il Messico in **Colombia** e **Perù** la contaminazione da mercurio è causata principalmente all'estrazione artigianale dell'oro, che in questi paesi rappresenta la principale fonte di inquinamento a livello globale, circa il 40% di tutte le emissioni antropiche in atmosfera provenienti dalla combustione di amalgama mercurio-oro [68]. La sfrenata produzione di oro, spesso illegale, ha portato all'accelerazione della distruzione dei letti dei fiumi, delle aree bacinali

Rio Grande sono individuati come sorgenti d'inquinamento l'industria della carota, feltri di pellicce animali trattati chimicamente, cemento e detriti provenienti da rifiuti da costruzione e demolizione, più altre fonti di contaminazione provenienti dai suoli [44]. In **Guyana** l'estrazione dell'oro con amalgama di mercurio contribuisce significativamente al rilascio di mercurio nel suolo, con una stima di circa 3.395 kg ogni anno, in letteratura però sono disponibili poche informazioni sull'entità della contaminazione e relativi valori. Purtroppo anche in **Guyana** sono note attività minerarie illegali e di riciclaggio del mercurio [70].

Il menzionato lavoro pionieristico pubblicato dall'USGS nel 1970, aveva già a suo tempo evidenziato elevati valori di fondo naturale in tutte le matrici ambientali, della attuale **Federazione Russa** e di altri paesi dell'ex Unione Sovietica (**Armenia, Ucraina, Kazakistan, Uzbekistan, Kirghizistan, Tagikistan, Georgia, Azerbaigian**) [47].

Tabella 14. Valori di mercurio in vari tipi di rocce dell'ex URSS (u.m. in ppm o mg/kg), dati USGS [47].

Litotipi sabbiosi/ località prelievo	N. campioni	Range		media
		Min	Max	
Arenarie, fanghi, Russian platform	45	0	0,095	0,033
Calcari e Dolomie, southern Ferghana	22	0,02	0,15	0,075
Arenarie, Crimean highlands	83	0,1	11	5,7
Conglomerati, Crimean highlands	10	0,1	7	2,3
Nefelina sienite, Donets Basin	11	0,4	2	1,2
Nefelina sienitica-Kola Peninsula	640	0,14	0,58	0,273
Diabasi, Crimea	33	<ir	500	17,6
Basalto, Donets Basin	8	0,2	1,5	0,625
Scisti e Cornubianiti-Kola Peninsula	10	0,07	0,6	0,407
Oil shales, Povolzhe region	11	0,2	1,6	0,44
Limi, Crimean highlands	48	<0,1	19	2,3
Rocce evaporitiche, anidriti, gessi, Donets Basin	71	<0,1	4	0,7

prospicienti ad essi, nonché alla deforestazione delle foreste ripariali in tutta l'America Latina. A causa dell'uso intensivo di mercurio, sono stati segnalati casi di avvelenamento e contaminazione umana in **Brasile, Bolivia, Colombia, Ecuador** e **Perù** [68]. Gli studi sul mercurio effettuati in America Latina riguardano la regione tropicale di Madre de Dios e sono stati focalizzati sull'accumulo dell'elemento nei sedimenti fluviali e nei pesci, sull'esposizione umana e lo sviluppo di modelli di trasporto dei sedimenti [68]. Precedenti studi tossicologici sono stati effettuati a Huanacavelica (Perù) e a Potosí (Bolivia), le più grandi miniere di metalli preziosi del "nuovo mondo" sfruttate dal XVI al XIX secolo, [68]. Anche in **Brasile**, la quantità di mercurio immessa in ambiente deriva essenzialmente dalla sua presenza naturale in numerosi giacimenti auriferi [21], in cui l'estrazione e il recupero dell'oro avviene con la rimozione dei sedimenti dai fondali dei fiumi e dalle aree contigue, filtrati attraverso setacci rivestiti di mercurio [3]. Nell'area del

Come per altre nazioni ubicate ad alte latitudini, in climi freddi ed elevata presenza di sostanza organica nei suoli [6,50], le forme di sospensione del mercurio sono i primi responsabili della sua migrazione nei suoli tipici delle zone semi-umide e umide della Russia [50]. La **Russia** è tra i primi cinque principali produttori di petrolio per gli impianti di produzione di energia elettrica, di conseguenza, vista la sua elevata disponibilità in natura, una quantità cospicua di mercurio viene rilasciata da fonti locali e processi in cui è presente come impurità nelle materie prime (~77%) [3]. Il principale campo di applicazione del mercurio del paese è la produzione di cloro-soda, in cui tutto il mercurio utilizzato per questa applicazione viene rilasciato in ambiente o finisce in discarica; si stima una perdita di mercurio da questo tipo di impianti di oltre 50 tonnellate annue. Tra le altre sorgenti di contaminazione di rilievo vanno menzionate le seguenti: produzione di termometri, estrazione di oro, zinco, piombo, nichel e rame,

incenerimento dei rifiuti e fanghi di depurazione [71, 72]. Secondo i risultati di alcune indagini ambientali, la contaminazione da mercurio maggiore si osserva in prossimità degli impianti di estrazione dell'oro, dove il metallo veniva utilizzato direttamente nelle operazioni tecnologiche. Ad esempio, è stato determinato che il contenuto di mercurio nei suoli limitrofi all'impianto di raffinazione dell'oro di Novosibirskiy (Siberia) ha fatto registrare valori massimi pari a 18,9 mg/kg [71]. Durante i processi di amalgamazione, oltre ad elevati contenuti di vapori di mercurio nell'aria, sono state altresì misurate concentrazioni di mercurio fino a 1.000-2.000 mg/kg negli scarichi e nei suoli contaminati vicini ad alcuni impianti di lavorazione [71]. Tra i principali *hotspots* di contaminazione in **Russia**, si segnala l'impatto ambientale dell'impianto di zinco di Chelyabinskii (a ridosso degli Urali), in cui i livelli di mercurio nei suoli delle aree limitrofe hanno superato di circa 100 volte i valori di fondo naturale (0,018-0,04 mg/kg) [71, 72].

In **Ucraina**, si registrano significativi problemi di inquinamento da mercurio, con epicentri in particolare a Kiev presso l'ex fabbrica "Radical", contenente ancora circa 200 tonnellate di mercurio con accesso libero [73], poi nella regione di Kiev la centrale termoelettrica di Trypillya e la discarica di rifiuti solidi nel distretto di Obukhiv, con alti contenuti di mercurio nei suoli [74].

Ogni anno si stima che l'**Ucraina** disperda in ambiente circa 26 milioni di lampade contenenti superelementi 130 kg di mercurio, più altri 40 kg da rifiuti di apparecchiature elettroniche ed elettriche, come indicato nel rapporto analitico "*Valutazione delle quantità di rifiuti contenenti mercurio e raccomandazioni per l'attuazione della Convenzione di Minamata in Ucraina*". Questo report viene finanziato dall'UE nell'ambito del progetto "*Società civile ucraina per la gestione dei rifiuti in stile europeo*", poiché l'**Ucraina** non ha alcuna restrizione per l'uso di prodotti contenenti mercurio. Inoltre non esiste nessuna catalogazione e raccolta centralizzata dei rifiuti contenenti mercurio provenienti dalla popolazione (lampade fluorescenti di scarto, batterie, termometri a mercurio danneggiati ecc), né tantomeno metodi di riciclaggio, con gran parte dei rifiuti che finisce nei cassonetti e poi nelle discariche [75]. Visti gli ingenti danni causati dal recente conflitto con la Russia, lo scenario ambientale si è sicuramente aggravato.

Così come per la Guyana, vale la pena segnalare la situazione anomala del **Kirghizistan** uno dei pochi paesi in cui avviene ancora l'estrazione primaria e l'esportazione di mercurio [53].

Per quanto riguarda l'**Azerbaijan** le principali fonti di mercurio sono connesse alla produzione di petrolio e gas naturale, di cui è uno dei principali esportatori mondiali, all'utilizzo e smaltimento in discariche e impianti di trattamento delle acque reflue di prodotti contenenti mercurio (lampade fluorescenti compatte, interruttori e relè elettrici, termometri, dispositivi medici, ecc) che producono rilasci significativi nei suoli e nelle acque [76]. Essendo poi molto ricco di giacimenti metallici (~350), le mineralizzazioni di mercurio sono presenti in tutte le province dell'**Azerbaijan**, con intensità e disomogeneità tra le diverse zone a causa delle deformazioni dei

sistemi montuosi del Grande e Piccolo Caucaso. L'elemento è presente in vari giacimenti (Shorbulag, Agkaya, Agyatag, Gamishli, Chilgyazchay, Narzali, Levchay) e in paragenesi con rame, piombo, zinco, molibdeno, antimonio e oro [77].

Anche in **Africa** gli studi e le ricerche a oggi effettuati hanno mostrato scenari diversificati di contaminazione da mercurio. In **Egitto** *hotspots* di valori del mercurio sono stati rinvenuti nei pressi della città di Alessandria d'Egitto, uno dei principali centri industriali del paese, dove nella località turistica estiva di Agami situata sulla costa mediterranea, mostrano lungo le spiagge valori compresi tra 8,02 mg/Kg e 15,5 mg/Kg. La contaminazione deriva dalla produzione di cloro-alcali nell'area di El-Max situata a ovest della città, veicolata dalla condotta principale dell'effluente dell'impianto e poi distribuita nelle sabbie, lungo la costa rocciosa e anche nei sedimenti dei fondali marini in mare aperto [78]. In **Sudafrica** le centrali elettriche a carbone rilasciano ingenti quantitativi di mercurio nei rifiuti solidi e in aria. Altre fonti antropiche sono la produzione di cemento, metalli ferrosi, l'incenerimento di rifiuti sanitari e i prodotti di consumo, che hanno un elevato impatto ambientale su specie vegetali e animali. Contaminazione da mercurio nei terreni è stata accertata in corrispondenza di aree minerarie adibite all'estrazione aurifera in **Kenya**, **Tanzania** e **Ghana**, a causa dello sversamento diretto durante i processi di amalgamazione, in subordine dalla deposizione umida e secca dell'atmosfera e al deflusso di residui e scarti minerari. Medesimi scenari d'inquinamento nei terreni sono stati segnalati nelle aree estrattive minerarie in **Namibia** e nella fascia del rame in **Zambia**, dove il mercurio proveniva da attività estrattive di altri metalli ed elevati valori sono contenuti nei materiali di scarto. In **Camerun** e nel **Benin** concentrazioni elevate di mercurio (>1mg/kg) hanno origine da pratiche agricole, in cui i terreni ammendati contenenti i detriti della combustione di rifiuti domestici (batterie, lampade a basso consumo, plastica e altri) vengono utilizzati come fertilizzante. Livelli allarmanti di mercurio e metilmercurio dalle sorgenti antropiche sopra citate, sono stati registrati nei recettori idrici superficiali un po' ovunque (**Nigeria**, **Burkina Faso**, **Sudafrica**, **Etiopia**, **Ghana**, **Niger**, **Repubblica Democratica del Congo**, Lago Vittoria, Delta del Niger, ecc.). Oltre a questi impatti purtroppo in **Africa** vari ambiti commerciali e industriali sono a oggi inesplorati, come il commercio e i flussi di mercurio e la sua quantificazione nei cosmetici [79].

L'**Australia** infine rappresenta a suo modo una singolarità per lo studio della biogeochimica del mercurio, poiché la distribuzione della popolazione in gran parte concentrata sulla costa, offre l'opportunità di analizzare il ciclo del mercurio terrestre in assenza di fonti locali industriali o domestiche confondenti. Infatti quest'ultime (essenzialmente combustioni fossili, lavorazione dell'oro e altri metalli, ecc.) rappresentano solo il 7% delle emissioni totali di mercurio australiane, il resto viene attribuito agli incendi (21%) e alla vegetazione e ai suoli (72%). Per ciò che riguarda i valori di fondo naturale dei terreni, alcuni

ricercatori nel continente hanno stimato bassi tenori medi di mercurio (15-25 ng/g). Picchi di contaminazione sono stati rilevati in prossimità di aree minerarie, a Pulganbar dove si estraeva cinabro e nel distretto aurifero di Maldon (Vittoria); l'impatto delle centrali elettriche nei suoli non è ancora stato stimato [80].

8. DESTINO AMBIENTALE DEL MERCURIO: COMPARTO ACQUE

8.1 Premessa: forme e ciclo biogeochimico del mercurio

Il mercurio interagisce con una serie di sostanze, tra cui amminoacidi, peptidi, proteine, materia organica disciolta e agenti farmaceutici contenenti tioli (composti organici assimilabili agli alcoli), provocandone la formazione di diversi composti organici. Inoltre, nei percorsi biologici subisce reazioni di ossidazione e riduzione, con conseguenti cambiamenti nella sua speciazione e

rocciose e minerali, si presenta essenzialmente sotto forma di composti ionici inorganici e composti organici [8]. La maggior parte del mercurio presente nell'aria è Hg^0 , e le forme ossidate (ad esempio, Hg^{2+}) costituiscono generalmente meno del 2% del mercurio presente nell'aria. Qualsiasi tipo di mercurio che penetra in un sistema acquatico può essere convertito in mercurio organico, la forma più pericolosa in ambiente, di cui il metilmercurio (CH_3Hg^+) è generalmente il più tossico [17].

Il mercurio è soggetto a un complesso ciclo biogeochimico naturale che coinvolge ogni comparto ambientale, che, come descritto in precedenza, inizia la sua mobilitazione in superficie dalla litosfera profonda, soprattutto attraverso l'attività vulcanica e geotermica [3, 8]. A questo fenomeno si assommano le emissioni atmosferiche, provenienti da aree naturalmente arricchite e soprattutto dai rilasci determinati dalle attività antropiche, delle quali ad oggi è ancora difficile stimarne il contributo in termini di apporti derivanti da ognuna di esse [3].

Tabella 15. Forme chimiche in cui si presenta il mercurio [7, 43].

Forme del mercurio	Ioni	Formula	Sorgenti in ambiente
Elementare		Hg^0	Naturali: vulcani, erosione delle rocce
			Antropiche: estrazione di mercurio, oro e altri metalli; combustione di combustibili; processi industriali; incenerimento dei rifiuti; fuoriuscite (ad esempio, prodotti danneggiati)
Ioni inorganici	Ioni mercuriosi Ioni mercurici	Hg_2^{2+}	Naturale: sottoforma di sali solubili nei minerali di mercurio.
		Hg^{2+}	Antropiche: alcuni processi industriali e la produzione di altre sostanze chimiche; cosmetici (creme schiarenti); medicina rituale e popolare.
Ioni organici	Metilmercurio	CH_3Hg^+	Conversione ambientale
	Dimetilmercurio	$(CH_3)_2Hg^+$	
	Etilmercurio	$CH_3CH_2Hg^+$	
	Fenilmercurio	$C_6H_5Hg^+$	

influenzando l'assorbimento biologico nel biota. L'interconversione di diverse specie di mercurio gioca un ruolo significativo nella regolazione del suo comportamento. Il mercurio può essere classificato in (i) mercurio inorganico e (ii) mercurio organico. Queste forme distinte di mercurio mostrano proprietà e comportamenti diversi nei contesti ambientali e biologici [8]. Il mercurio inorganico si trova in natura in tre stati di ossidazione: mercurio metallico o elementare (Hg^0), ione mercurioso (Hg_2^{2+}) e ione mercurico (Hg^{2+}). Tutte e tre le forme di mercurio presentano un certo grado di pericolo per le forme di vita, compresi gli esseri umani, ma i composti contenenti lo ione mercurico sono i più tossici, soprattutto i composti organici del mercurio (OMS, 1976) [17]. Tutte le forme di mercurio possono essere convertite in composti organici tossici e di conseguenza vengono considerati potenzialmente pericolosi. Il mercurio presente nei terreni, acque, sedimenti, biota, formazioni

Queste ultime hanno comportato un aumento significativo delle quantità di mercurio immagazzinato nei vari comparti ambientali e di quelle da loro scambiate reciprocamente, con l'attuale deposizione atmosferica sulle superfici naturali aumentata di circa 3 a 5 volte rispetto ai livelli preindustriali. Una volta depositato sui suoli e sui corpi idrici, l' Hg^{2+} può essere ridotto nuovamente a Hg^0 e riemesso in atmosfera, rendendosi di nuovo disponibile per il trasporto a lungo raggio, creando quindi cicli di deposizione-riemissione (o "salti"), che contribuiscono ad aumentare la diffusione spaziale del mercurio anche in aree remote e incontaminate. Questo fenomeno rappresenta la principale sorgente di mercurio per gli ambienti remoti, laddove può persistere e circolare all'interno del sistema atmosfera-pedosfera-idrosfera-biosfera per migliaia di anni, poiché il suo assorbimento finale, rappresentato dal seppellimento nei sedimenti di acque profonde, avviene molto lentamente [81].

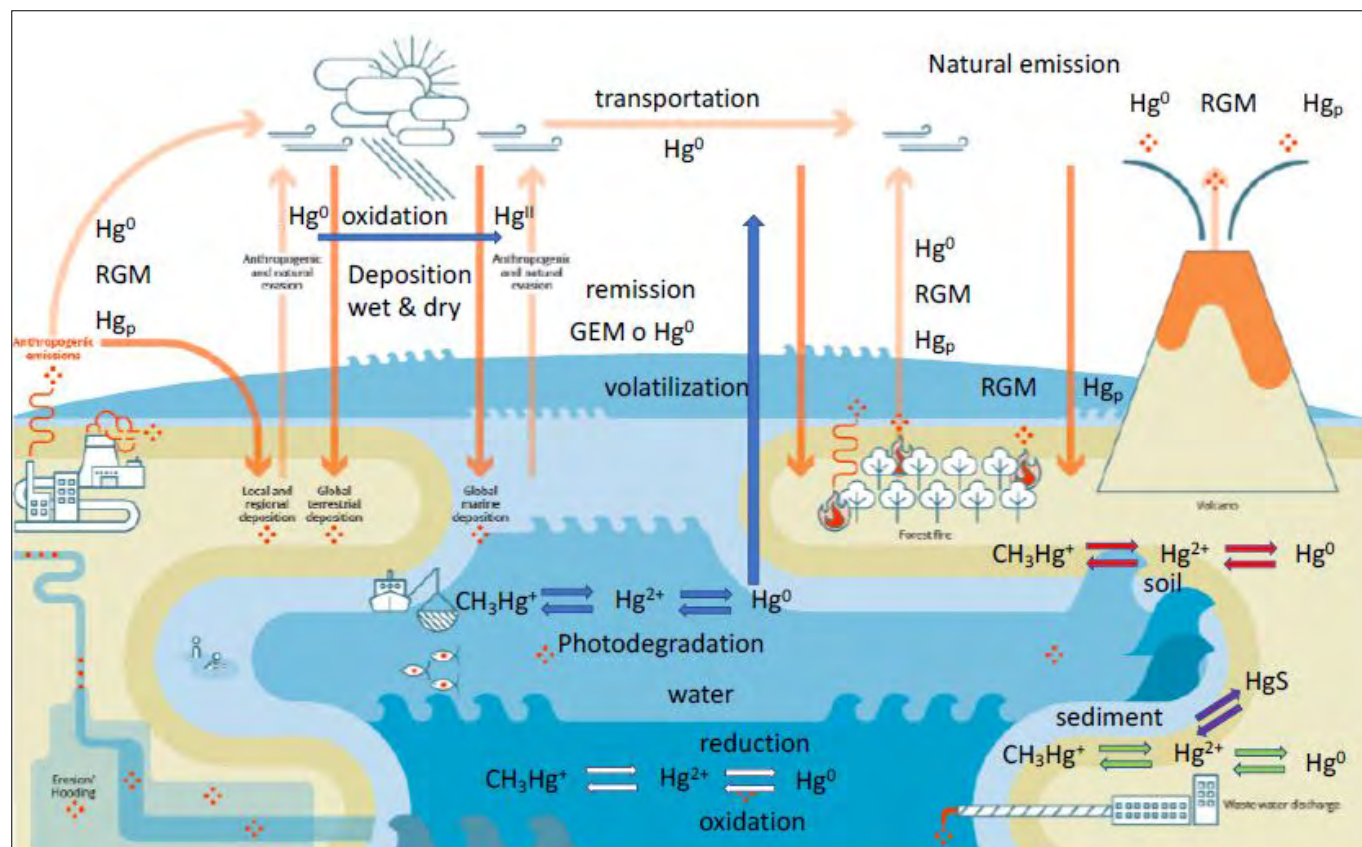


FIGURA 21. Schema delle sorgenti e degli ecosistemi coinvolti nel ciclo biogeochimico del mercurio (modificato da: The global mercury cycle: European Environment Agency, 2020).

NOTA: GEM=Mercurio elementare gassoso; RGM=Mercurio gassoso reattivo; Hgp=Mercurio legato a particelle [82].

8.2 Impatto ambientale del mercurio in ambiente acquatico

Sulla superficie terrestre il mercurio elementare Hg^0 entra in contatto sia con gli ecosistemi terrestri, venendo assorbito per esempio da piante e suolo con i quali avviene uno scambio dinamico, sia con le superfici di acque dolci (laghi e fiumi) e oceani dove i composti di Hg^{2+} vengono portati dalle precipitazioni atmosferiche (pioggia, neve e deposizioni umide) [82]. Alluvioni e altri eventi meteorologici estremi, potenzialmente correlati al cambiamento climatico originato dalle attività antropiche, continuano a contribuire all'aumento della rimobilizzazione del mercurio attraverso la lisciviazione dei depositi del sottosuolo [45]. In conseguenza di ciò le deposizioni atmosferiche rappresentano la fonte più importante e in molti casi l'unica di mercurio per gli ambienti acquatici, in particolare nelle zone di mare aperto, negli oceani e nei laghi remoti [81]. La presenza e il comportamento del mercurio in ambiente acquatico, dove si può presentare nei tre stati di ossidazione sopra descritti, differiscono da quanto osservato in atmosfera e altre disuguaglianze si riscontrano poi tra i sistemi di acqua dolce e quelli marini. L'importanza dello studio del mercurio nei sistemi acquatici assume un'estrema importanza, determinata dal pericolo indotto dalla potenziale presenza e/o formazione di forme metilate nelle acque, nei sedimenti e nei pesci, oltre al rischio per la salute umana dovuta all'assunzione del pesce contaminato [81]. Uno dei più importanti meccanismi di trasformazione del mercurio in ambiente acquatico è l'ossidazione

di Hg^0 a Hg^{2+} , in cui avviene la formazione microbica di metilmercurio esercitata da batteri solfo-riduttori, che trovano condizioni ottimali tra struttura e composizione dei sedimenti, condizioni *redox* e presenza di carbonio organico e zolfo [17, 81]. Questo fenomeno viene sovente osservato nelle ex miniere, in cui il drenaggio si satura e reagisce con i rifiuti minerali. Le fasi secondarie di mercurio sono più solubili del minerale primario, il cinabro, particelle e colloidali arricchiti di mercurio possono rilasciarlo in forma ionica per poi essere metilato dai menzionati batteri [17, 44]. Altre fonti di apporto per ambienti di acqua dolce come fiumi e laghi, poiché il mercurio è bioaccumulabile, sono rappresentate dalla mobilizzazione della sua forma metilata attraverso la lisciviazione e il deflusso dai bacini idrografici e dalle riserve di Hg^{2+} associate alla materia organica disciolta di origine terrestre [81]. Gli apporti legati a scarichi diretti derivanti da attività antropiche e da lisciviazione/erosione dei suoli, di norma sono limitati a fiumi e aree costiere ubicate in prossimità di sorgenti di contaminazione di rilievo [81]. I livelli di fondo di mercurio nelle acque superficiali sono solitamente molto bassi, tipicamente $<0,1 \mu g/l$ ma possono essere incrementati da fonti geogeniche e/o antropiche potenzialmente nocivi all'ambiente [5]. I minerali di mercurio, come il cinabro e il metacinabro, sono insolubili in condizioni normali e il mercurio metallico non reagisce direttamente con l'acqua di fiumi e torrenti. Tuttavia, questo comportamento apparentemente inerte può presentare elevati fattori di rischio ambientali, poiché le fuoriuscite di mercurio metallico

possono persistere nei sedimenti del corso d'acqua per molti anni ed ancora essere mobilizzate in piccole, ma significative quantità, dalla metilazione microbica in condizioni favorevoli [5].

di mercurio nelle acque marine. In generale, la quantità di mercurio disciolto, legato alle sostanze umiche, è inferiore nelle acque di mare rispetto alle acque dolci per la competizione dello ione cloruro, così come risultano

Tabella 16. Panoramica globale delle indagini sul mercurio nelle acque sotterranee $\mu\text{g/L}$ [44].

Località prelievo	Range		Sorgente di mercurio
	Min	Max	
Northern Wisconsin, USA	0,0011	0,0033	Geogenica
New Jersey, USA	0,0008	0,005	Geogenica
Poznan, Polonia	0,0008	0,004	Geogenica
Azzaba, Algeria	1	80	Deposito di minerale di mercurio
Distretto di Swabi, Pakistan	0,2	2	Cinabro da rocce granitiche
Sud Toscana	0,5	11,2	Dissoluzione di minerali di mercurio naturali causata da intrusione di acqua marina
Italia e Isola di Guadalupa	0,01	0,5	Acque vulcaniche
Girona, Spagna	0,2	3	Materiali granitici e alterazione di formazioni geologiche
Urmia, Iran	2,2	6,3	
West Gijon (Asturias, NW Spagna)	<0,01	10,2	Deposizione atmosferica da attività industriali, emissioni di mercurio dalle attività estrattive di estrazione dell'oro su piccola scala, attività estrattive di piombo e zinco, percolato di discarica
Dumasi, Ghana	0,1	0,3	
Abakaliki, Nigeria	0	2300	
South Africa	0,1	2,4	
Tianjin, China	0,1		Campo irrigato con acque reflue, industria UCIL (uranio, India), industrie della plastica, rifiuti medici ed elettronici, attività minerarie artigianali.
Bhopal, India	1	70	
Stato Anambra, Nigeria	0	7	
Provincia di West Nusa Tenggara, Indonesia	0,1		
Puerto Princessa, Filippine	0,2		PQMI (Azienda mineraria)
Rio Grande, Brasile	0,3		Rifiuti dell'industria della perforazione, utilizzo di mercurio per l'estrazione artigianale e su piccola scala di oro
Migori County, Kenya	80	760	

La Tabella 16 indica che le fonti geogeniche di mercurio includono rocce e minerali contenenti mercurio (cinabro, scisti ricchi di sostanza organica e fluidi vulcanici ricchi di solfuri) e fluidi geotermici. Le fonti antropiche di mercurio nelle falde acquifere, così come avviene per la matrice suolo-sottosuolo e altri comparti ambientali, includono la combustione di combustibili fossili, l'estrazione dell'oro, gli scarichi chimici derivanti da preparati odontoiatrici, le attività di laboratorio e i siti archeologici [44]. Nelle acque destinate al consumo umano, potabili e/o minerali naturali, i livelli di mercurio rientrano mediamente nell'intervallo di concentrazione da circa 0.2 ng/L a 0.5 $\mu\text{g/L}$, mentre nelle acque minerali possono dipendere dall'interazione acqua-roccia all'interno degli acquiferi [82]. Il D.Lgs. 152/06, prevede un valore limite pari a 1 $\mu\text{g/L}$ per le acque superficiali e sotterranee (CSC).

8.3 Mercurio negli oceani

Negli oceani la concentrazione media di mercurio è di 0.3 ng/L, condizioni di pH, *redox* e il livello di concentrazione di composti organici ed inorganici del Hg^{2+} , influenzano la distribuzione delle diverse forme chimiche

inferiori i processi di metilazione a causa dei contributi della salinità e della presenza di complessi contenenti gli ioni solfuro e cloruro. Negli ultimi decenni sono state effettuate numerose campagne oceanografiche con lo scopo di misurare il profilo di concentrazione di mercurio in acque superficiali e profonde. Le concentrazioni relative al Mar Mediterraneo presentano livelli medi superiori (0,68 ng/L) rispetto a quanto determinato nelle acque dell'Oceano Atlantico (0.2-0.4 ng/L), dell'Oceano Pacifico e nel Mar del Giappone (~0.2 ng/L) [82]. Ciò con tutta probabilità è dovuto al fatto che il Mediterraneo è un mare semichiuso, caratterizzato da forte evaporazione e da un ridotto apporto di acque dolci, fattori che lo rendono vulnerabile all'inquinamento unitamente al recapito passivo di mercurio proveniente dai siti della "Cintura Mediterranea" e dalle aree industriali. Come segnalato nel paragrafo 7.3 una delle aree marine più contaminate da mercurio è il Mar Baltico, strutturato in baie ed estuari poco profondi, tra cui il Golfo di Finlandia, il Golfo di Riga, la Baia di Danzica, il Mare e la Baia di Botnia, con un fondale ricco di minerali di sabbia e argilla. Nel Mar Baltico il mercurio che entra nel bacino

proviene dai fiumi inquinati, mentre solo il 30% giunge da fonti di deposizione di aria umida e secca e da fenomeni di erosione costiera [45].

8.4 Mercurio nei sedimenti

Il contenuto mediano di mercurio nei sedimenti fluviali europei è di 0,040 mg/kg, con un intervallo compreso tra 0,003 e 13,6 mg/kg [5]. Così come per i suoli, valori anomali di mercurio in questa matrice si possono riscontrare a valle idrologica di aree estrattive e/o fortemente antropizzate dove azioni di drenaggio, lisciviazione e/o dilavamento di sedimenti ricchi di mercurio e altri metalli vengono convogliati nei bacini fluviali e nei loro tributari [17]. Le acque superficiali correnti e stagnanti contenenti mercurio, come fiumi, torrenti ed estuari, sono le principali vie di trasporto del mercurio negli ecosistemi marini che rappresentano il recettore finale, i cui sedimenti sono il principale serbatoio di contaminazione. La concentrazione di mercurio nei sedimenti dei fondali si accumula per semplice decantazione ed è un importante indicatore del grado di contaminazione delle acque. In questo comparto diversi processi fisico-chimici giocano un ruolo importante influenzando la forma del mercurio, tra cui l'adsorbimento su minerali argillosi e materia organica e la formazione di complessi con leganti organici e inorganici. A questi si aggiungono processi di precipitazione e coprecipitazione, principalmente solfuro di mercurio, reazioni di ossidazione e riduzione e anzitutto la formazione, mediata da batteri, dei composti metallo-organici più pericolosi, in specie il menzionato metilmercurio [45]. Oltre il 90% del mercurio convogliato nei fondali marini viene trasportato in forma legata a particelle

sospese nella colonna d'acqua, con una parte sostanziale che sembra essere non reattiva e si deposita nei sedimenti dei fondali. Come avviene per i suoli superficiali, anche nei sedimenti bentonici il mercurio è soprattutto correlato alla presenza di materia organica [81]. Oltre ai citati bacini oceanici, tra le aree marine più impattate da sedimenti contenenti mercurio va ricordata la baia a nord-est del Golfo Persico, in particolare l'area marina antistante la città di Bandar-e Mashhad in Iran. La fonte di contaminazione è il Complesso Petrolchimico di Bandar Imam (BIPC), con valori di mercurio nei campioni superficiali (0-10 cm) variabili da 0,03 a 103,7 mg/Kg, prelevati in prossimità di un canale di scarico fognario proveniente da un impianto cloro-soda. I sedimenti sono composti prevalentemente da argilla fortemente coesiva che intrappola il mercurio in un bacino marino caratterizzato da acque stagnanti, fangose e con basse profondità, dove viene inibito l'effetto dei venti e delle maree dominanti impedendone la disseminazione in zone marine distali [83]. In considerazione del fatto che l'evaporazione dagli oceani rappresenta l'apporto principale di mercurio in atmosfera (Cfr. Tabella 9) [3], a integrazione di quanto illustrato nei precedenti paragrafi, la Tabella 17 riporta alcuni dati sulle acque e sedimenti marini acquisiti in diverse parti del mondo, focalizzati su aree ad elevato impatto ambientale dell'elemento [84].

8.5 Casi studio di contaminazione da mercurio nei bacini lacustri

Seppur i laghi rappresentino circa lo 0.0075% di tutta l'acqua presente sulla terra, da un punto di vista ambientale oltre a rappresentare una fonte importante di approvvigio-

Tabella 17. Panoramica globale dei valori di mercurio nelle acque marine e nei sedimenti marini [84].

Acque marine (u.m. µg/L)		Sedimenti marini (u.m. ppm o mg/kg)	
Località prelievo	Range	Località prelievo	Range
Baia di Minamata (Giappone)	1,600–3,600	Mar Baltico	2–340
Oceano Atlantico	400–1,600	Mar Baltico	100 ± 50
Mar Rosso	700–2,000	Mar Baltico (Mare di Åland)	180 ± 60
Oceano Pacifico, Fossa Ramapo	80–150	Mar Baltico (Mare di Botnia)	100 ± 30
Mar Baltico	0.6 ± 0.2	Baia di Botnia	400 ± 240
Golfo di Danzica	277–630	Golfo di Puck (Mar Baltico)	0.74–5.7
Golfo di Finlandia	10–140	Golfo di Danzica	3.5–160
Baia di Botnia	2–40	Golfo di Danzica	0.25
Golfo di Riga	10–40	Golfo di Puck (Mar Baltico)	2.8–180
Baia di Matsalù (Estonia)	5–130	Stretto di Danimarca	60–220
Mare del Nord	0.56 ± 0.24	Mar Baltico (area di Bosex)	140–190
Mare del Nord	0.5–200	Mar Baltico meridionale	30 ± 10
Mar Mediterraneo (Tunisia)	990–27,060	Golfo di Riga	30–790
Oceano Atlantico (N–E)	2.7	Mar Mediterraneo (Israele)	10–900
Mar Cinese Meridionale	0.8–2.3	Mar Mediterraneo (Italia)	100–5,330
Mare delle Andamane (Thailandia)	<10–540	Mar Cinese Meridionale (Malesia)	20–127
Mar Giallo	1.34–5.5	Porto di Victoria (Hong Kong)	47–855
Estuario di Wuli (Cina)	39–430	Mar Cinese Orientale (Cina)	0.0041–0.0476

namiento delle acque potabili, costituiscono *habitat* di rilievo per la presenza e la biodiversità di specie animali e vegetali. All'inizio degli anni '60 i Grandi Laghi americani, che si ritiene doveroso menzionare poiché costituiscono i primi casi studio in termini di contaminazione ambientale, furono dichiarati "morenti" per via di un diffuso inquinamento prevalente da fosfati, al tempo utilizzati come fertilizzanti agricoli. In tale periodo iniziò a maturare una nuova sensibilità ecologica che condusse nel 1972 alla convenzione Great Lakes Water Quality Agreement tra Canada e USA, volta al risanamento dei laghi Erie e Ontario, a cui seguì l'installazione di impianti di trattamento dei liquami e la rimozione dei fosfati dalle acque reflue [56]. In questi vasti bacini d'acqua dolce indagini condotte in epoche successive portarono alla scoperta di una contaminazione diffusa di altri elementi, in particolare metalli, tra cui spicca il mercurio nella sua forma metilata la più pericolosa per le specie ittiche. Per oltre 15 anni, dal 1996 al 2011 la Great Lakes Commission (GLC), un'agenzia interstatale statunitense, ha mantenuto un programma attivo che si occupa dell'inquinamento e dei depositi atmosferici nei Grandi Laghi. Durante questo periodo la GLC ha gestito vari progetti di concerto con l'EPA, erogando sovvenzioni e contratti ad agenzie statali e istituzioni accademiche, allo scopo di affrontare questioni ambientali derivate dal mercurio e da altri composti inquinanti. L'iniziativa ha coinvolto oltre 170 scienziati e *manager* che hanno raccolto e valutato più di 300.000 dati ambientali, producendo una panoramica completa delle fonti, del ciclo e dell'impatto del mercurio nella regione dei Grandi Laghi. In queste zone l'inquinamento da mercurio deriva dagli impianti di trattamento delle acque reflue, da scarichi di rifiuti industriali e delle acque piovane comunali, lavorazioni di materiali, nonché fonti diffuse di deposizione atmosferica. Per i laghi Michigan, Huron, Ohio, Erie e Lago Superiore, oltre ad una consistente riduzione delle emissioni dalle centrali elettriche e la limitazione/inibizione di altre sorgenti antropiche di mercurio, sono in corso azioni di monitoraggio delle matrici ambientali e della fauna ittica [85]. Purtroppo, il mercurio inorganico, immagazzinato e riciclato nella parte biodisponibile dell'ambiente, impiegherà anni o decenni prima che la riduzione delle emissioni inizi ad avere effetti concreti sui livelli di mercurio nei pesci e nei mammiferi marini della catena alimentare umana [52].

Uno dei casi più drammatici di contaminazione da mercurio riguarda la località di Karabash in Russia, situata in prossimità dei Monti Urali [71] (vedi paragrafo 10.2).

I livelli di mercurio sono allarmanti nelle specie ittiche dei laghi della Fennoscandia e del Nord America settentrionale della penisola di Kola in Russia, con distinti *hotspots* regionali e sebbene il carico inquinante del mercurio nell'ambiente sia diminuito nel tempo, il metallo si è accumulato nel terreno [64, 52]. Si prevede che il significativo aumento dei dissodamenti e di estese operazioni forestali aumenteranno la lisciviazione del metilmercurio dal suolo forestale verso ruscelli e laghi. In queste aree sono in corso azioni di monitoraggio della fauna ittica e dei batteri e funghi [64]. Diversi autori

ritengono che nei suoli acidi con tutta probabilità il mercurio è fortemente legato ai composti organici; quindi, la sua presenza nei laghi acidificati dei paesi scandinavi non sembrerebbe essere correlata da un aumento della lisciviazione dal suolo [50].

Alcuni laghi ubicati in posizioni remote negli Stati Uniti orientali, Asia orientale, Africa, Sudamerica e nell'Artico, rivestono un ruolo importante poiché consentono il confronto tra i flussi di mercurio presenti nei loro sedimenti e le emissioni antropogeniche globali verificatesi nel corso della storia, dovute soprattutto alle attività estrattive di mercurio, oro e argento [86]. Un altro interessante caso studio ha riguardato i laghi costieri dell'Egitto settentrionale (Mariout, Edku, El-Burullus, El-Manzallah ed El-Bardawel) in corrispondenza del delta del Nilo, nei quali sono stati prelevati sedimenti per verificare l'inquinamento da mercurio totale e metilmercurio. Essendo separati dal Mar Mediterraneo da un cordone litoraneo su cui sorge Alessandria [87] e poiché le loro acque sono salmastre e sono oggetto di estrazione del sale marino, possono essere classificati come laghi di tipo *sabkha*, in cui inondazioni periodiche portano all'ingressione di acqua marina nei bacini e alla successiva evaporazione [88]. In generale, i valori di concentrazione più elevati delle sopra citate forme del mercurio, sono stati osservati nelle stazioni prossime ai canali di scolo interessati da scarichi industriali e fognari [87]. Preoccupanti scenari futuri potrebbero riguardare i laghi tropicali e subtropicali centroamericani (Florida, Messico, Giamaica, Barbuda, Honduras, El Salvador, Panama e Colombia). Come negli altri bacini lacustri, il carotaggio dei sedimenti ha rivelato che le attività antropiche hanno comportato un aumento significativo degli apporti di mercurio e dei relativi livelli di inquinamento. Anche i rilievi eseguiti in laghi remoti confermano l'impatto negativo nel tempo delle deposizioni atmosferiche, con un aumento anche di 2-3 volte dei flussi di mercurio nei sedimenti dal 1850 al 2000 circa, nonostante le sue emissioni da fonti antropiche siano rimaste relativamente stabili. Un ruolo determinante sembra essere giocato dagli eventi meteorologici estremi derivanti dai cambiamenti climatici, verificatisi durante il periodo 1950-2016, che hanno subito una brusca accelerazione a partire dagli anni '90. Confrontando i dati climatici di questo periodo con i flussi di mercurio, i risultati mostrano un marcato aumento di questi ultimi in corrispondenza di periodi di siccità e durante eventi di umidità estrema, che potrebbero risultare ancora più marcati in futuro [89].

9. PROFILO TOSSICOLOGICO DEL MERCURIO

9.1 Introduzione

Se la tossicità del mercurio per gli esseri umani era stata individuata e illustrata nel Medioevo da Paracelso in un trattato dedicato, seri provvedimenti furono adottati dopo gli anni '50 del secolo scorso in ragione di numerosi casi di avvelenamento e vittime umane da mercurio, tra cui spicca il disastro di Minamata in Giappone [1,2]. Vale la pena premettere che alcuni metalli pesanti sono micro e/o

macronutrienti essenziali e quindi necessari per mantenere in condizioni di salute ottimali gli esseri viventi. Altri metalli potenzialmente tossici, tra cui il mercurio, risultano non-essenziali se la loro assimilazione non genera effetti avversi sull'organismo e se riescono a essere bioevacuati senza bio-accumuli, oppure se non interferiscono con funzioni biochimiche e organiche. In caso contrario il bio-accumulo di questi elementi può far peggiorare gradualmente nel tempo lo stato di salute di un organismo, con insorgenza di sintomi e malattie croniche [90]. Per tali ragioni il mercurio non si trova naturalmente negli organismi e nelle derrate alimentari, ma può diffondersi nelle specie vegetali, compresi gli alimenti, in quanto introdotto nella catena alimentare da organismi più piccoli, soprattutto dai pesci [47]. Come abbiamo visto, i percorsi del mercurio negli ambienti acquatici sono i più importanti in quanto nella sua forma inorganica il metilmercurio è presente nei sedimenti e nei terreni delle zone umide [44]. Identificare fonti, entità, percorsi e meccanismi di contaminazione da mercurio e da metilmercurio in ambienti terrestri e acquatici, è fondamentale per determinare i loro impatti futuri sull'ambiente [91]. Ad oggi è impossibile definire l'impatto ambientale dovuto alle attività estrattive illecite, come avviene in Africa e America Latina, a cui si aggiunge la stima incerta dei volumi stoccati nel sottosuolo [53, 68, 69, 70, 71, 79] che rende difficile una previsione sui rischi e la sua tossicità per la fauna selvatica e l'uomo [91]. A compendio degli scenari ambientali già esaminati, di seguito saranno riportate informazioni circa gli effetti tossici del mercurio sugli ecosistemi, in specie quello acquatico, gli organismi vegetali, la fauna e gli esseri umani. In continuità con i valori di fondo naturale e antropogenici riportati nelle Tabelle 6, 7, 8, 12, 13, 14, 16 e 17, sarà effettuata una panoramica su scala globale sul contenuto di mercurio nel biota da casi studio e ricerche; vista la crescente importanza ambientale sarà anche riservato un paragrafo all'impatto del mercurio nelle zone artiche.

9.2 Impatto del mercurio con le specie acquatiche

Il mercurio presente nell'acqua, *in primis* metilmercurio, viene ingerito dalle alghe e dal *plancton* divenendo via via sempre più concentrato, risalendo la catena alimentare verso gli organismi superiori che lo assorbono attraverso processi di biomagnificazione [8, 17]. Il mercurio tende ad accumularsi principalmente nel tessuto muscolare, con una concentrazione gradualmente crescente lungo i livelli della rete trofica, raggiungendo, nei predatori al vertice, concentrazioni di diversi ordini di grandezza superiori a quelle riscontrate in ambiente [10]. I pesci che sono al vertice della piramide alimentare possono arrivare ad avere una concentrazione da 3.000 a 27.000 volte maggiore di quella dell'acqua nella quale vivono [20]. Il metilmercurio è 1.000 volte più solubile nei grassi che in acqua, il suo accumulo è rapido mentre la depurazione è estremamente lenta; la sua emivita nei pesci è stimata in circa 2 anni. I livelli di mercurio nei pesci d'acqua salata sono in media compresi tra 0,35 e 70,02 ppm; invece, il contenuto della sua forma metilata varia a seconda della specie, delle dimensioni e del luogo

di pesca [92]. Uno dei fattori di rischio principale per gli esseri umani, proviene in massima parte dai pesci predatori di grossa taglia, come il tonno, il pesce spada, il palombo, l'anguilla, il luccio, ecc. [20]. Le principali specie ittiche commerciali (tonno in scatola, gamberi, salmone, merluzzo, pesce gatto, vongole, pesci piatti, granchi, capesante) rappresentano circa l'85% del mercato ittico e contengono un livello medio di mercurio di circa 0,1 µg/g [92].

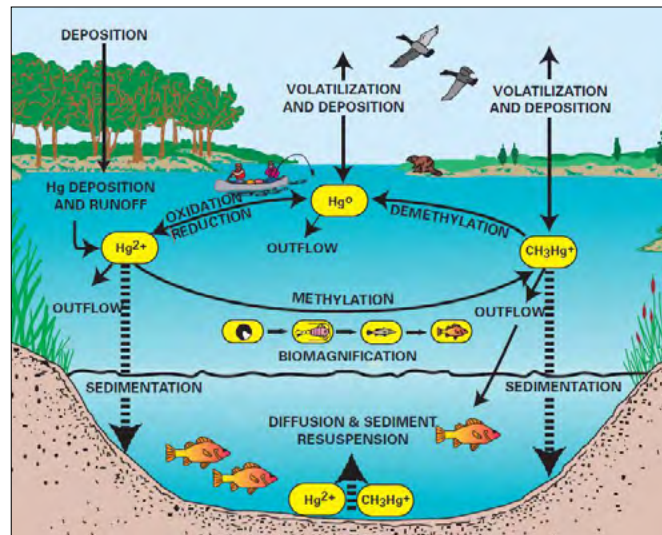


FIGURA 22. Ciclo del mercurio acquatico che mostra la sua metilazione, demetilazione e biomagnificazione nel biota (modificato da Hudson e altri, 1994) [17].

Gli studi ecotossicologici offrono opzioni praticabili necessarie a valutare l'evoluzione della contaminazione da mercurio e metilmercurio dall'epoca storica a quella moderna, stimarne l'impatto globale e prevederne le tendenze future [91]. La valutazione della tossicità del mercurio attraverso le specie acquatiche, rivela che tra le aree più colpite in Italia sono il Nord Adriatico e la valle del Tevere in Toscana e nel Lazio, che rappresentano i "bersagli sensibili" di contaminazione passiva proveniente dalla miniera di Idrija e dai giacimenti del distretto amiatino. Gli aspetti geologici di queste aree sono stati già trattati in precedenza, ma vista la loro rilevanza ecologica ed essendo parte integrante del menzionato progetto MOVERS-HG, nel paragrafo 11 si procederà con i dovuti approfondimenti del loro profilo ambientale.

9.3 Monitoraggio del biota nel Mar Mediterraneo

Così come per la *Daphnia Magna*, un piccolo crostaceo utilizzato per test atti a valutare tossicità di un campione d'acqua in corpi idrici e/o scarichi, per monitorare la contaminazione da mercurio lungo le coste di varie parti del mondo vengono utilizzati i molluschi come organismi sentinella [91]. Nel Mar Mediterraneo, la maggior parte dei mitili prelevati *Mytilus galloprovincialis* presentano valori compresi tra 1000 e 20000 µg/kg, nel Mar Tirreno concentrazioni elevate di mercurio sono state rinvenute intorno a Portofino (Sardegna) e al porto di Livorno (Toscana). Per ciò che riguarda il Mare Adriatico le aree più contaminate dal mercurio sono il Golfo di Trieste (Friuli), le foci del Po e dell'Esino, il Porto di Ancona e Kastela Bay (Croazia),

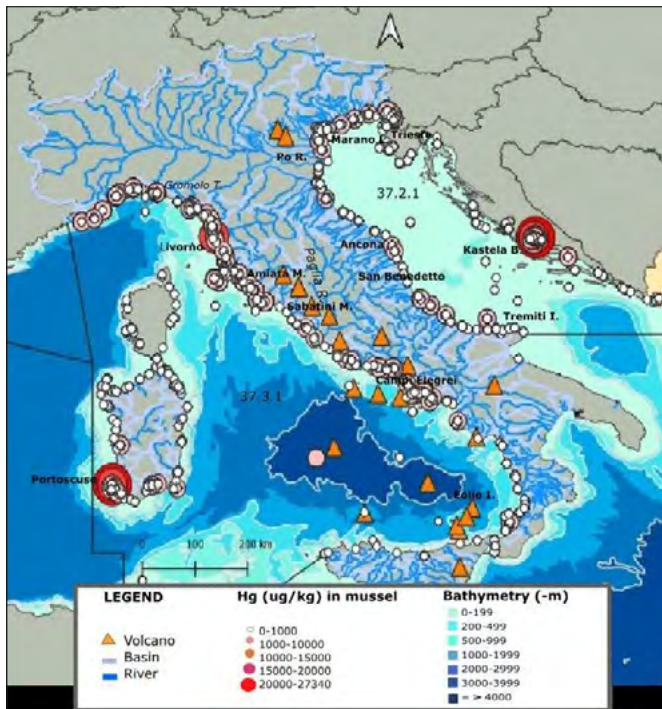


FIGURA 23. Distribuzione spaziale di campioni di mitili con elevato contenuto di mercurio e alcune sorgenti fonti naturali ubicate nel Mar Adriatico e nel Mar Tirreno [93].

in cui sono stati riscontrati i valori massimi di $27.340 \mu\text{g/kg}$ e $740 \mu\text{g/kg}$, rispettivamente per mitili e sedimenti (Cfr. Figura 23) [93].

In queste aree la contaminazione marina non è dovuta soltanto all'afflusso di mercurio in atmosfera, ma deriva in gran parte dai materiali sospesi contaminati provenienti dai fiumi e dai suoli circostanti le aree minerarie e trasportati nelle zone costiere. Durante una fase successiva i processi interni dell'ecosistema marino controllano il riciclo, la speciazione, la biodisponibilità, la metilazione e l'assorbimento biologico di mercurio [93]. Parimenti ai laghi tropicali e subtropicali dell'America centro-meridionale [89], esistono indicazioni che il ciclo biogeochimico globale del mercurio sarà influenzato dai rapidi cambiamenti climatici e il Mediterraneo, dato che è un bacino semichiuso, si configura tra le aree in più rapido riscaldamento. L'aumento d'intensità delle precipitazioni e l'incidenza di tempeste estreme probabilmente porteranno a un maggiore apporto di mercurio nei sistemi acquatici attraverso deposizione diretta, deflusso ed erosione [93]. I monitoraggi svolti da Arpa Toscana lungo la costa tirrenica, hanno fatto registrare concentrazioni significative di mercurio, con lo Standard di Qualità Ambientale (SQA) di $20 \mu\text{g/kg}$ per il biota superato in 11 stazioni su 12 (range $19\text{-}1565 \mu\text{g/kg}$), a causa degli sversamenti degli impianti di cloro-soda di Rosignano e Volterra [7] (vedi paragrafo 10.3). La normativa comunitaria per il mercurio presente nei pesci e nei mitili è contenuta nel Regolamento (CE) n. 2023/915, che definisce i tenori massimi per alcuni contaminanti nei prodotti alimentari.

9.4 Monitoraggi nel continente americano e impatti sulla catena alimentare

Il rapporto UNEP del 2018 mostra una significativa carenza della rete di biomonitoraggio del mercurio su scala

mondiale: nessuna attività di questo tipo viene intrapresa in Africa e Australia, mentre la maggior parte dei paesi asiatici è minimamente coinvolta, ad eccezione del Giappone a causa del disastro di Minamata, della Cina e della Repubblica di Corea. Altre nazioni con elevato consumo di pesce e in via di sviluppo, tra cui gran parte dell'America Latina, della fascia Indopacifica e la maggior parte dei piccoli stati insulari, sono scarsamente coperti da azioni di biomonitoraggio [52]. Di conseguenza la gran parte delle pubblicazioni scientifiche a cui attingere informazioni e dati provengono dal Nord America, dove sono state prodotte sin dai primi anni '60 [47], dall'Europa e da alcune nazioni asiatiche, implementate negli anni '80 dalla moderna geochimica ambientale [46] e da studi ecotossicologici [91].

Il Programma di monitoraggio canadese si concentra sulla misurazione dei contaminanti, incluso il mercurio, in alcune specie di pesci e fauna selvatica che sono alimenti tradizionali delle popolazioni indigene del Nord [52]. Sempre con l'ausilio dei mitili marini è stata monitorata la costa canadese negli ultimi 40 anni. Le due campagne di prelievo eseguite nei periodi 1977-1979 e 2016-2019, hanno fatto registrare una flessione dei valori di mercurio nel tempo per le acque dell'Oceano Atlantico, a cui purtroppo non corrisponde una significativa diminuzione delle concentrazioni nei mitili [91]. Come già esposto le concentrazioni di mercurio nei pesci solitamente superano notevolmente quelle delle acque in cui vivono [91], come confermato dagli studi eseguiti nei Grandi Laghi nordamericani, tra cui il Lago Superiore che presenta livelli più elevati nei pesci e livelli più bassi in acqua e sedimenti [85]. In queste regioni, il rischio principale è connesso al consumo di specie ittiche con livelli di mercurio elevati da parte delle comunità indigene locali, per le quali la pesca non solo rappresenta la sussistenza ma crea anche un legame diretto con la loro storia, cultura e stile di vita. Per tale ragione, gli stati dei Grandi Laghi generalmente consigliano di consumare non più di un pasto a settimana di pesce di piccole e medie dimensioni a causa della contaminazione da mercurio. Le medesime ricerche hanno inoltre dimostrato che in alcune specie (Trote di lago e Lucioperca), i valori di mercurio di norma aumentano con le loro dimensioni e la loro età; quindi, le lunghezze medie dei pesci vengono utilizzate per valutare il *trend* di contaminazione da mercurio [85]. Uno studio recente ha valutato gli effetti del metilmercurio sulle specie ittiche di acqua dolce californiane (sopravvivenza, crescita, comportamento, riproduzione e cambiamenti nei marcatori biochimici) [94].

Gli autori hanno concluso che gli effetti subletali del metilmercurio su queste specie, inclusi i cambiamenti nella salute riproduttiva, si verificano a concentrazioni pari o superiori a $0,3\text{-}0,7 \text{ mg/kg ww}$ (peso umido) nell'intero corpo e a circa $0,5\text{-}1,2 \text{ mg/kg ww}$ nel tessuto muscolare. È stato calcolato un livello di soglia di mercurio nei tessuti dell'intero corpo pari a $0,2 \text{ mg/kg ww}$, basato essenzialmente su *endpoint* subletali (crescita, riproduzione, sviluppo, comportamento) per proteggere i pesci giovani e adulti. Con i dati tossicologici del metilmercurio dei pesci sono state derivate le loro soglie di alimentazione pari a $\sim 0,05 \text{ mg/kg}$

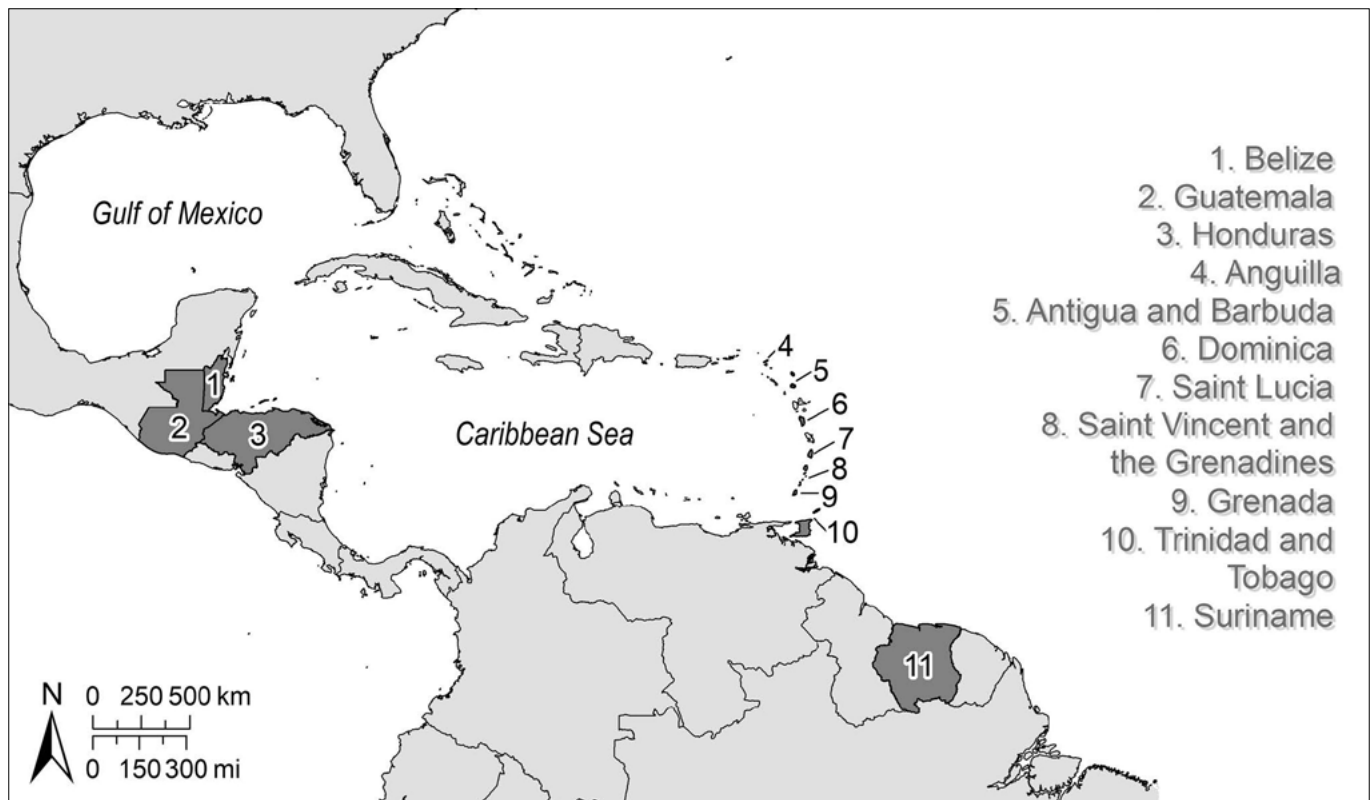


FIGURA 24. Paesi caraibici oggetto della campagna di monitoraggio delle specie acquatiche [95].

ww per gli effetti riproduttivi e biochimici, 0,5 mg/kg ww per gli effetti comportamentali, 1,4 mg/kg ww per l'inibizione della crescita e 2,8 mg/kg ww per la letalità. Queste soglie, se confrontate con gli obiettivi di qualità dell'acqua previsti dalle norme vigenti, possono proteggere i pesci predatori di vertice (livello trofico 4); valori di mercurio nei pesci preda (livello trofico 3) dovrebbero raggiungere la soglia più bassa (0,05 mg/kg ww) [94].

In una estesa e interessante indagine svolta da vari ricercatori del Centroamerica sono stati raccolti oltre 1.600 campioni di 108 specie uniche di pesci e invertebrati acquatici, prelevati tra il 2005 e il 2023 da undici paesi o territori della regione caraibica (Cfr. Figura 24).

In sintesi, è stata osservata un'ampia variabilità nelle concentrazioni totali di mercurio, con il 55% dei campioni al di sotto della linea guida di 0,23 µg/g ww stabilita dalla FDA/EPA statunitense. I quattro paesi continentali (Cfr. 1,2,3,11 della Figura 24) presentavano le concentrazioni medie di mercurio più elevate, stimate in base alla famiglia tassonomica, la lunghezza, il livello trofico e l'anno di campionamento. Anche in questo peculiare scenario ambientale, i risultati confermano che gli apporti terrestri di natura antropica derivano dai sistemi fluviali che giocano un ruolo determinante nella distribuzione di mercurio totale nella regione caraibica, in ragione di un incremento della metilazione e dell'estrema sensibilità dell'ecosistema corallino [95]. La susseguente Tabella 18 offre una vasta panoramica dei livelli di mercurio presenti nei pesci e nei crostacei commerciali dal 1990 al 2012 [96], molti dei quali presenti anche negli *habitat* marini europei.

La Tabella 18 conferma che con l'aumento di peso delle specie ittiche, di pari passo aumentano anche i valori di mercurio; ad ogni modo per valutazioni più approfondite

andrebbe effettuata una speciazione poiché alcune varietà di pesce, come squali, razze e cernie solo per citarne alcune, presentano un marcato dimorfismo tra una specie e l'altra.

Per ridurre al minimo l'esposizione al mercurio l'EPA statunitense in linea generale indica la scelta del pesce più in basso nella catena alimentare. In pratica questo significa evitare i longevi carnivori al *top* della catena trofica come il luccio, lo squalo, il *marlin*, il pesce spada e le specie più grandi come il tonno. Poi raccomanda anche che i pesci di fascia media come trota e alcuni tipi di tonno possono ancora essere mangiati "un paio di volte a settimana" senza danni [97]. La Figura 25 illustra le interazioni tra i rischi per la salute derivanti dalle concentrazioni di mercurio e i benefici per la salute degli acidi grassi omega-3 nei prodotti ittici [76, 98].

Specie o gruppi con bassi livelli di mercurio e alti livelli di acidi grassi omega-3 offrono le opzioni più salutari, mentre quelli con elevati carichi corporei di mercurio e bassi acidi grassi omega-3 rappresentano scelte più rischiose e meno nutrienti. Concentrazioni di mercurio più elevate si rilevano nelle specie di grandi dimensioni e longeve, molte delle quali pelagiche. *Marlin*, tonno rosso del Pacifico, pesce spada e sgombero reale presentano i valori più alti di mercurio tra tutti i pesci presenti nel *database* GBMS. In generale, i valori di mercurio negli squali superano le linee guida per un consumo sicuro [98]. Il menzionato Regolamento CE 2023/915, indica valori di 0,5 mg/kg per i principali crostacei e di 1 mg/kg per le varietà di pesce più note.

9.5 Impatto sulla fauna aviaria e terrestre

Tra le specie più esposte all'avvelenamento da mercurio, sempre a causa della sua capacità di bioaccumulo attraverso la catena alimentare, ci sono gli uccelli con alcune specie

Tabella 18. Da Food and Drug Administration (Agenzia Federale statunitense che regola i prodotti alimentari e farmaceutici) modificata, dall'alto in basso livelli più alti di mercurio, dati sul peso da Wikipedia e specie tipiche riferite alle aree marine americane [96]. Dati sul peso dei pesci acquisiti da Wikipedia e Google.

Livelli di mercurio presenti nei pesci e nei crostacei commerciali (u.m. in ppm)

ID specie	Habitat	Peso (range o valore medio adulto)	M	Mdn	SD	min	max	n° campioni
Capasanta	marino	80-150 g	0.003	ND	0.007	ND	0.033	39
Vongola	marino	20-50 g	0.009	0.002	0.011	ND	0.028	15
Gamberetto	marino	2-10 g, 10-30 g	0.009	0.001	0.013	ND	0.05	40
Ostrica	marino	20-150 g	0.012	ND	0.035	ND	0.25	61
Sardina	marino	15-60 g, 40-200 g	0.013	0.010	0.015	ND	0.083	90
Tilapia	acque dolci	620 g-6 kg	0.013	0.004	0.023	ND	0.084	32
Acciughe	marino	5-30 g	0.016	0.011	0.015	ND	0.049	15
Salmone	marino, acque dolci	3,6-5,4 kg	0.022	0.015	0.034	ND	0.19	94
Pesce gatto	acque dolci	450 – 910 g	0.024	0.005	0.056	ND	0.314	59
Calamaro	marino	100-300 g	0.024	0.017	0.023	ND	0.07	36
Pollachius (merluzzo nero)	marino	4 kg	0.031	0.003	0.089	ND	0.78	95
Gamberi	acque dolci	15-20 g	0.033	0.035	0.012	ND	0.051	46
Alosa	marino, acque dolci	2,2-4 kg	0.038	0.033	0.045	ND	0.186	15
Sgombro atlantico	marino	1,9-3,4 kg	0.05	N/A	N/A	0.02	0.16	80
Triglia	marino	20-200 g	0.050	0.014	0.078	ND	0.27	20
Merlano	marino	460 g, 5-10 kg	0.051	0.052	0.030	ND	0.096	13
Eglefino	marino	9,2 kg	0.055	0.049	0.033	ND	0.197	50
Sogliola e Passera di mare	marino, salmastro	300-400g, 2,9 kg	0.056	0.05	0.045	ND	0.218	71
Ruvetto/Escolar nero	marino	5-30 kg	0.058	N/A	N/A	ND	0.36	89
Granchio (Blu, Reale, Delle nevi)	marino, salmastro	0,5-1 kg, 3-5 kg, 0,9-3,6 kg	0.065	0.05	0.096	ND	0.61	93
Ombrina dell'Atlantico	marino	1,4 kg	0.069	0.06	0.049	ND	0.193	90
Trota (acqua dolce)	acque dolci	250-400 g	0.071	0.025	0.141	ND	0.678	35
Aringa	marino	25-50 g	0.078	0.042	0.128	ND	0.56	27
Nasello	marino	0,65-15 kg	0.079	0.067	0.064	ND	0.378	49
Jacksmelt	marino, salmastro	570 g	0.081	0.05	0.103	0.011	0.5	23
Cavedano, Sgombro	marino	1,6 kg	0.088	N/A	N/A	0.03	0.19	30
Lavarello	acque dolci	0,5- 4 kg	0.089	0.067	0.084	ND	0.317	37
Sheephead	marino	0,5-3 kg	0.090	0.08	0.050	ND	0.17	8
Aragosta (spinosa)	marino	350 g-1,5 kg	0.093	0.062	0.097	ND	0.27	13
Pickrel (luccio americano)	acque dolci	25-30 kg	0.095	0.091	0.100	ND	0.31	16
Astice americano	marino	300g-1,8 kg	0.107	0.086	0.076	ND	0.23	9
Carpa	acque dolci	2-14 kg	0.110	0.134	0.237	ND	0.271	14
Merluzzo	marino	2,5-40 kg	0.111	0.066	0.152	ND	0.989	115
Branzino americano	marino	1,6 kg	0.121	0.102	0.125	ND	0.578	31
Pesce bufalo	acque dolci	21 kg	0.137	0.12	0.094	0.032	0.43	17
Skate (Razze)	marino	5-6 kg, 100-200kg	0.137	N/A	N/A	0.04	0.36	56
Tilefish (atlantico)	marino	2,7-13,6 kg	0.144	0.099	0.122	0.042	0.533	32
Tonno (fresco, striato)	marino	220 – 250 kg, 20 kg	0.144	0.15	0.119	0.022	0.26	3
Persico (acqua dolce)	acque dolci, salmastro	2,6 kg	0.150	0.146	0.112	ND	0.325	19
Rana pescatrice	marino	300 g-30 kg	0.161	0.139	0.095	ND	0.289	11
Snapper	marino	0,9-22,7 kg	0.166	0.113	0.244	ND	1.366	67
Spigola (nera, striata, scorfano)	marino, salmastro	38 - 560 g, 9-18 kg, 3-4 kg	0.167	0.094	0.194	ND	0.96	101
Mahi Mahi	marino	300 g-20 kg	0.178	0.18	0.103	ND	0.45	29
Sgombro spagnolo	marino	38 kg	0.182	N/A	N/A	0.05	0.73	43
Scorfano	marino	100 g-5 kg	0.233	0.181	0.139	0.098	0.456	6
Weakfish (trota di mare)	marino	9 kg	0.235	0.157	0.216	ND	0.744	46
Ippoglosso	marino	227 Kg	0.241	0.188	0.225	ND	1.52	101
Croaker bianco (Ombrina)	marino	9 kg	0.287	0.28	0.069	0.18	0.41	15
Tonno alalunga	marino, salmastro	33 kg	0.350	0.338	0.128	ND	0.853	451
Basso cileno	marino	113 Kg	0.354	0.303	0.299	ND	2.18	74
Tonno pinna gialla	marino	40 kg	0.354	0.311	0.231	ND	1478	231
Pesce nero	marino	31 kg	0.361	0.265	0.241	0.09	1052	26
Bluefish	marino	7,9 kg	0.368	0.305	0.221	0.089	1452	94
Cernia (tutte le specie)	marino	10-12 kg, 40-60 kg	0.448	0.399	0.278	0.006	1205	53
Sgombro spagnolo	marino	3,3 kg	0.454	N/A	N/A	0.07	1.56	66
Marlin	marino	94 kg	0.485	0.39	0.237	0.1	0.92	16
Orange roughy	marino	0.8-3.5 kg	0.571	0.562	0.183	0.265	1.12	81
Tonno obesus	marino	120 kg	0.689	0.56	0.341	0.128	1816	21
Sgombro macchiato	marino	6 kg	0.730	N/A	N/A	0.23	1.67	213
Squalo	marino	5-70 kg, 680–1100 kg	0.979	0.811	0.626	ND	4.54	356
Pesce spada	marino	200-300 kg	0.995	0.87	0.539	ND	3.22	636
Malacanthidae	marino, salmastro	1-30 kg	1123	N/A	N/A	0.65	3.73	60

Scambio sanitario globale tra mercurio e Omega-3 nei prodotti ittici					
Milligrammi di acidi grassi Omega per 85-113 g di pesce cotto →					
Mercurio totale nel tessuto muscolare µg/g (p.e.) →	Raccomandazioni sulla frequenza dei pasti	<500 mg	500-1,000 mg	1,000-2,000 mg	> 2,000 mg
					
	Pasti senza restrizioni (< 0.05 µg/g)	Pesce gatto, vongole, granchio* (la maggior parte delle specie), corvina, eglefino, capesante, gamberi, tilapia*	Cozze blu,* salmone rosa, salmone rosso	Salmone Chinook,* Salmone Coho, Ostriche	Scelte più sane Salmone atlantico, sardine, alosa
					
	1-2 pasti a settimana (0.05–0.22 µg/g)	Merluzzo (Atlantico e Pacifico), Passera di mare, Granatiere, Nasello, Aragosta, Orata, Sogliola	Merluzzo atlantico, Mahi Mahi, triglia, calamaro, tonnetto striato, ogni tipo di tonno in scatola	Sugarello, branzino, razze, trote	Acciughe,* Aringhe
					
1 pasto al mese (0.22–0.95 µg/g)		Cernia, Orange Roughy, Snapper	Ricciola, Barracuda, Tonno obeso, Pesce azzurro, Halibut, Jack, Trevally, Wahoo, Tonno pinna gialla	Sgombro dell'Atlantico e del Pacifico, tonno bianco,* tonno rosso dell'Atlantico, Chilean Sea Bass	
	Scelte più rischiose (> 0.95 µg/g)	Sgombro reale	Marlin, pesce vela, pesce tegola	Squali e sgombro; tonno rosso del Pacifico, alalunga*. I valori di mercurio variano ampiamente tra le specie di squalo.	
					

FIGURA 25. Fonti dei dati: database BRI Global Biotic Mercury Synthesis (GBMS); Agenzia per la protezione ambientale degli Stati Uniti; Food and Drug Administration statunitense; Great Lakes Consortium per gli Stati Uniti e il Canada [76,98]. * Specie rappresentate nelle immagini: per i *link* di acquisizione si rimanda alla bibliografia.

che nel periodo 1950-1970 erano prossime all'estinzione, in particolare quelle marine che si cibano in ambienti acquatici e probabilmente più esposte a carichi critici di mercurio [20, 54].

Molti degli uccelli marini si trovano ai vertici delle reti trofiche e quindi potenzialmente esposti al metilmercurio. Lo studio dei volatili di una stessa regione consente di stimare la disponibilità del mercurio in più zone marine, poi come bioindicatori di fornire una visione globale dell'ecosistema, incluso il grado di contaminazione e le differenze tra i vari bacini oceanici [52].

Uno studio sulla biomagnificazione del mercurio nella rete ittica scozzese dell'Oceano Antartico, ha rivelato che la concentrazione di mercurio negli uccelli marini è aumentata nel tempo, mentre i livelli trofici medi (calamari e pesci mictofidi) che si nutrono di *krill*, specie a basso contenuto di mercurio, hanno mostrato valori inferiori in un periodo di nove anni [9].

Lo State Water Resources Control Board (SWRCB), Agenzia Federale californiana responsabile della qualità delle acque, ha individuato gli uccelli come la specie a maggior rischio di esposizione alimentare poiché predano direttamente i pesci, rispetto alle specie acquatiche di ordine inferiore e acquatiche dipendenti, come rettili o anfibi. Tra la fauna aviaria spiccano il martin pescatore, lo svasso, il cormorano, l'airone, l'aquila, il falco pescatore, la strolaga [99].

Nelle aree situate tra il Mar Caspio, il Mar Nero e il Caucaso, sono state individuate ad alto rischio specie aviarie consimili a quelle nordamericane (sterna, ibis, cormorano, svasso maggiore, airone bianco, martin pescatore, pellicano bianco e aquila di mare codabianca) [76].

Per ciò che riguarda la fauna terrestre l'impatto del mercurio con gli organismi viventi assume portata minore rispetto agli *habitat* acquatici, poiché in linea generale percorre differenti percorsi trofici. Tra i mammiferi terrestri di media/grande dimensioni a maggiore rischio di assi-

milazione di mercurio la letteratura internazionale indica univocamente poche specie, tra cui il visone e la lontra di fiume, poiché la loro dieta si basa prevalentemente su organismi acquatici (pesci, anfibi, crostacei e molluschi) [76, 99]. Tra questi va segnalata la pantera della Florida (*Felis concolor coryi*), di notevole rilevanza ambientale e ad alto rischio di estinzione, la cui dieta consiste in fauna aviaria, procioni, topi e anche mammiferi più grandi [100, 101]. Per gli invertebrati (porcellini di terra, millepiedi, ecc.), la loro esposizione deriva dal fatto che consumano lettieri di foglie contaminate da mercurio. I ragni mangiano altri ragni e insetti, aggiungendo 1-2 livelli trofici. Con ogni anello in una rete alimentare, la biomagnificazione del mercurio aumenta, il che significa che essi generalmente hanno un contenuto di mercurio più elevato rispetto agli insetti erbivori. Tordi, merli e passeri e altre specie della famiglia dei passeriformi si nutrono sul terreno, mangiando invertebrati dalle lettieri di foglie. I pipistrelli accumulano mercurio da una base di prede diversificata, tra cui insetti volanti e ragni. Altri uccelli si nutrono nelle chiome degli alberi e consumano insetti e ragni predatori, il che li rende predatori di alto livello [100]. Un altro fattore rimarchevole è legato alle pratiche agricole di specifiche aree. Come discusso in precedenza il mercurio non è solitamente presente nei prodotti vegetali, ma può essere messo in circolo anche da pratiche agricole tramite prodotti che lo contengono [10,50,54]. Anche i fertilizzanti possono contenere elevate quantità di mercurio [55]. Il mercurio nei suoli può accumularsi in fanghi, i ristagni di acque superficiali acide ne possono contenere quantità significative e, in alcune occasioni con effetti avversi sulla fauna come danni

ai reni, stati di ulcerosi dello stomaco, danneggiamento degli intestini, problemi riproduttivi ed alterazione del DNA [46,53,54]. Per ciò che riguarda i valori limite del mercurio la FDA degli Stati Uniti stabilisce un valore di mercurio nei tessuti ittici di 1 ppm (1.000 ppb) [92]. Il moderato impatto sulla fauna terrestre è confermato dalla minore mole di dati e informazioni disponibili rispetto a quelle reperibili per gli ecosistemi acquatici. Un approccio utile per stimare i potenziali effetti avversi del mercurio nel biota potrebbe essere fornito dall'Analisi di Rischio Ecologica (ERA), finalizzata alla valutazione dei rischi per specie animali e vegetali potenzialmente esposte [46]. I parametri base per il calcolo dell'ERA sono i livelli di *screening* ecologico (ESL), dati tossicologici di laboratorio sviluppati per la valutazione del rischio, in modo tale che se all'interno di un sito contaminato una sostanza chimica presenta valori al di sopra dell'ESL, si può assumere che essa comporti un potenziale rischio per l'ambiente e i suoi ricettori. Le ESL che possono essere sviluppate in ogni matrice ambientale esaminata (suolo, sedimento o acqua), non tengono conto dell'azione cumulativa di più sostanze contaminanti. Queste ultime si basano su due livelli di *screening* ecologico, un primo in cui i composti non hanno effetto sui ricettori (NO ESL) e un secondo, a basso impatto ecologico (LOW-ESL), in cui si cominciano a riscontrare gli effetti avversi. Nella successiva Tabella 19 sono riportati i due livelli ESL per il mercurio forniti dalla banca dati ecotossicologica del Los Alamos Laboratory, per alcune specie animali europee comune a quelle contenute nel *database* americano [46].

Il confronto tra i dati acquisti da ricerche scientifiche e quelli riportati nel prospetto di cui sopra, mostrano una so-

Tabella 19. Livelli di esposizione di mercurio della fauna terrestre nelle matrici ambientali acque (u.m. µg/L), suolo e sedimenti (u.m. in mg/kg), dati dal software ECORISK_R3.3.MDB del Los Alamos Laboratory [46].

Forma	Matrice	Specie	NO ESL	LOW ESL
Elementare	Acque	Organismi di comunità acquatiche	0,77	1,4
Elementare	Acque	Falco	150	1500
Elementare	Acque	Rondine	78	780
Elementare	Acque	Topo di campagna	7400	74000
Elementare	Acque	Pipistrello comune	8800	88000
Elementare	Acque	Volpe	16000	160000
Inorganica	Sedimenti	Organismi di comunità acquatiche	0,18	1
Inorganica	Sedimenti	Rondine	0,018	0,18
Inorganica	Sedimenti	Pipistrello comune	2,2	22
Inorganica	Sedimenti	Rondine	0,000	0,005
Inorganica	Sedimenti	Pipistrello comune	0,004	0,019
Inorganica	Suolo	piante autotrofe (generiche)	34	64
Inorganica	Suolo	Lombrico	0,05	0,5
Inorganica	Suolo	Aquila e grandi rapaci	0,29	2,9
Inorganica	Suolo	Falco	0,066	0,66
Inorganica	Suolo	Tordo	0,07	0,7
Inorganica	Suolo	Pettirosso	0,013	0,13
Inorganica	Suolo	Topo di campagna	3	30
Inorganica	Suolo	Volpe	61	610

Tabella 20. Valori medi di mercurio (u.m. in ppb) negli alimenti.

Pianta	Organo vegetale	ww	dw	Pianta	Organo vegetale	ww	dw
Mais dolce	grani		4.6, 3	Cipolla	bulbo	7	<10
	prodotti		11	Cetriolo	frutto non sbucciato	1,11	
Fagioli	baccelli	70, 17	3, 11	Pomodoro	frutto	1	34, 3.1
Barbabietola	radice	3		Mela	frutto	10	<10
Carota	radice		86,5.7	Arancia	frutto		2.6
Lattuga	foglia	<0.6	8.3	Limone	frutto	43	
Cavolo	foglia	10	6.5	Funghi	cappelli e gambi		3.5
Patata	tubero	3, 12	47, <10	Tè	foglia		34-46
	prodotti		26				

Nota: ww= peso fresco o umido dei campioni (in relazione al materiale vegetale), dw=campioni essiccati all'aria o in forno (fino a 70 °C) in base al peso [50].

Tabella 21. Contenuto di mercurio nelle piante coltivate in siti contaminati (u.m. in ppm dw) [50].

Sito/sorgente di contaminazione	Pianta e organo vegetale	Valore massimo/range	Nazione
Area mineraria e industria metallurgica	funghi commestibili	37.6	Slovenia, Idrija
	funghi porcini	0.3–1.5	Finlandia
	carote, radice	0.5–0.8	Slovenia, Idrija
	polpa di mela	0.04–0.13	Slovenia, Idrija
	mela, semi	0.33–1.32	Slovenia, Idrija
	aghi di pino	0.2–11.4	Italia, Etna
	Tè Labrador, steli	1–3.5	USA
Industria chimica-cloro alcali	lattuga, foglie	0.09–0.35	Egitto
	lattuga, foglie	0.15–0.36	Svizzera
	spinaci, foglie	0.11–0.59	Svizzera
	mais, grani	0.074–0.136	Svizzera
	ravanello, radici	0.032–0.29	Egitto
	lattuga, foglie	0.1	Canada
	festuca rossa	4.0	Gran Bretagna
	licheni	36.0	Finlandia
Aree urbane e parchi	funghi commestibili	72–200	Finlandia
	funghi commestibili	33.6	Svizzera
	briofite	1.4	USA
Fanghi o suoli agricoli irrigati	bromegrass (foraggio), spiga	0.09–2.01	Canada
	erba del Sudan, spiga	0.04–0.06	Ungheria
	riso integrale, chicchi	4.9	Giappone
Fungicidi e sali di mercurio	patate, foglie	1.1–6.8	Canada
	lattuga, foglie	0.1–0.3	Canada
	avena, grani	0.63	Svezia
	avena, paglia	99	Svezia
	grano, chicchi	0.05–0.17	Polonia
Aree vulcaniche	licheni	0.102–0.213	Italia, Etna
	aghi di pino	0.007–0.027	Italia, Etna
	aghi di pino	0.031–0.330	USA (Hawaii)
	Equiseto (sorgo)	0.002–0.045	USA (Mt. St. Helens)

stanziale concordanza, con i valori più bassi in cui iniziano a manifestarsi gli effetti avversi del mercurio negli uccelli, nei lombrichi e negli organismi acquatici. Studi svolti in Svezia negli anni '60, periodo ove i prodotti del mercurio venivano utilizzati intensivamente nelle pratiche agricole e in cui l'elemento è altamente biodisponibile, in alcuni mammiferi ne furono accertati sporadicamente elevati tenori (puzzole, volpi, mustelidi) [54]. Alcuni scienziati americani indicano che valori di contaminazione compresi tra 30 e 96 ppm, rilevati nel cervello e nei tessuti epatici di animali selvatici (volpi, lontre) e compatibili con quelli a suo tempo rinvenuti negli animali domestici di Minamata, provocano tossicosi e conseguente morte [101].

9.6 Impatto del mercurio sulle specie vegetali

La distribuzione del mercurio nelle piante durante gli ultimi decenni è stata diffusamente studiata a causa del suo percorso nella catena alimentare [50]. I terreni tipici che supportano la vegetazione di norma contengono quantità molto piccole di mercurio (Cfr. Tabella 20), altresì elevati livelli eccessivi di mercurio nel suolo causano tossicità acuta nelle piante e mettono a repentaglio la sostenibilità dell'ecosistema [8, 50].

In certe condizioni ambientali i campioni vegetali possono contenere quantità anomale di mercurio, come in scenari di contaminazione originati da pratiche industriali e/o agricole, [46], anche di 2-4 ordini di grandezza rispetto ai valori naturali (Cfr. Tabella 21). Secondo alcuni autori nelle piante terrestri il mercurio presente nella fitomassa epigea giunge principalmente dall'atmosfera, mentre quello contenuto nelle radici proviene dal suolo. Le piante terrestri di norma sono indifferenti all'impatto nocivo dei composti del mercurio, tuttavia, è stato identificato che essi influenzano la fotosintesi e il metabolismo ossidativo interferendo con il trasporto di elettroni nei cloroplasti e nei mitocondri. In più, è noto che il mercurio inibisce l'attività delle acquaporine, proteine che favoriscono la circolazione dell'acqua all'interno delle cellule [8], riducendo l'assorbimento di acqua da parte delle piante e se accumulato nel tessuto radicale inibendo l'assorbimento di potassio [81]. I meccanismi di assorbimento delle piante, regolati in natura grazie al meccanismo di barriera, fanno sì che le piante non accumulano oligoelementi senza necessità. Esistono varie evidenze scientifiche che testimoniano come l'aumento di mercurio nel suolo generalmente ne determini un corrispettivo aumento nelle piante [50]. La tossicità del mercurio per le piante come per le acque dipende dal suo stato chimico [43]. È stata dimostrata poi la resistenza dei composti di mercurio in funghi e batteri [50]. Si presume infatti che i microrganismi producano metilmercurio allo scopo di detossificare il metallo, ma allo stesso tempo esso è facilmente assorbito attraverso le membrane cellulari divenendo altamente biotossico. I composti del mercurio sono facilmente assorbiti dalle piante e possono essere traslocati da una parte all'altra dei tessuti vegetali, come ad esempio avviene dalle foglie di melo ai frutti, dalle foglie di patata ai tuberi, dalle foglie di riso ai chicchi, dai semi di grano e pisello trattati con fungicidi mercuriali ai semi di prima generazione

[50, 54, 74]. Le piante coltivate in siti contaminati possono accumulare quantità di mercurio molto elevate, con alcune specie, in particolare licheni, carote, lattuga e soprattutto i funghi, che tendono ad assorbire più mercurio rispetto ad altre piante coltivate negli stessi siti [50]. Come negli altri comparti ambientali esaminati in questo lavoro, si riportano valori da casi studio determinati nelle principali specie vegetali in aree impattate dal mercurio (Cfr. Tabella 21).

9.7 Impatto ambientale del mercurio nell'habitat artico

Una delle principali emergenze ambientali planetarie riguarda i livelli di mercurio che continuano ad aumentare in vaste aree dell'Artico, nonostante la riduzione delle emissioni generate dalle attività umane negli ultimi 15-30 anni in molte parti del mondo. Gran parte del mercurio in queste aree è stato veicolato soprattutto dall'atmosfera, poco meno della metà, subordinatamente dal trasporto oceanico (~23%) proveniente dall'erosione costiera e il resto proveniente dai fiumi [53]. La presenza di mercurio in Artide e Antartide, confermata da tutti gli studi condotti in proposito, sembra essere favorita dai cambiamenti climatici mediante l'azione combinata dall'aumento crescente delle temperature e della riduzione dei ghiacciai, che a loro volta comportano un maggiore assorbimento della radiazione solare da parte delle superfici d'acqua [102]. Si ritiene che oltre il 90% del mercurio presente negli animali e assimilabile da popolazioni umane dell'Artico, provenga da sorgenti antropiche [53].

In Artide si sta diffondendo una vegetazione più verde e meno tipica delle zone polari, questo processo, detto "greening", comporta un maggiore accumulo superficiale

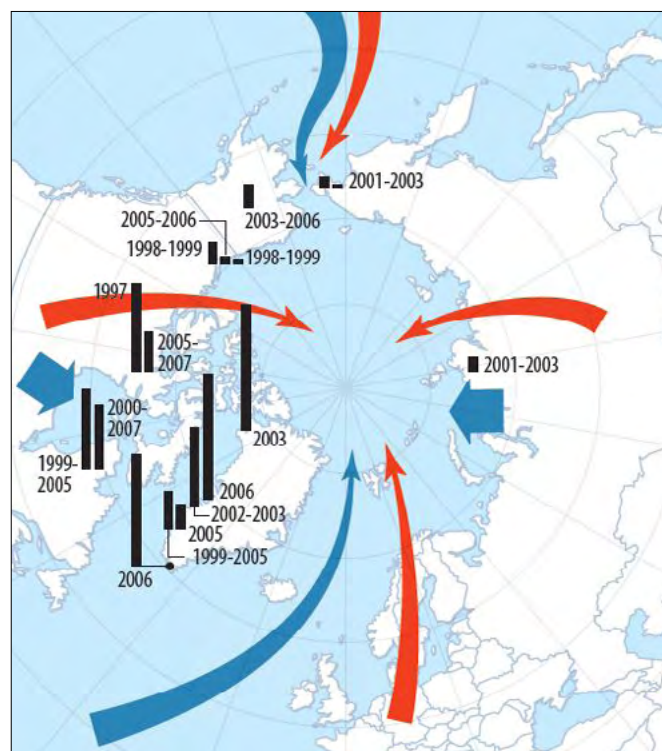


FIGURA 26. Apporti di mercurio in Artide.

NOTA: la freccia rossa individua i principali flussi di trasporto atmosferico, quella blu allungata rappresenta il trasporto oceanico e la blu spessa il trasporto ad opera dei fiumi [53].

poiché il mercurio è più affine a suolo e vegetazione, con le calde temperature che favoriscono i processi di metilazione [102]. Questi fenomeni hanno influenzato la distribuzione e il trasporto del mercurio, alterandone i tassi di metilazione e demetilazione, producendo cambiamenti nella produttività primaria che hanno modificato strutture e organismi della rete trofica [52]. L'impatto del mercurio e dei suoi composti desta una seria preoccupazione per la fauna artica, in particolare per specie a lungo ciclo vitale e all'apice della catena alimentare, come balene, foche, beluga, orsi polari e alcune specie di uccelli (urie, pinguini, pulcinelle di mare, ecc.) [102]. Un rapporto del 2011 dell'Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), ha riportato che negli ultimi 150 anni, i livelli di mercurio sono aumentati di dieci volte nei beluga, nelle foche dagli anelli, negli orsi polari e nei rapaci [53]. Ciò incrementa in maniera esponenziale il rischio di assunzione tramite cibo, poiché la fauna acquatica e i grandi mammiferi sono la principale fonte di approvvigionamento di proteine della

popolazione indigena locale [102]. Studi sanitari nei paesi che si trovano ad elevate altitudini hanno accertato effetti avversi sui recettori umani [53,102].

9.8 Effetti sulla salute umana

Il Mercurio è il secondo elemento più tossico sulla terra, inferiore solo al plutonio, la cui introduzione nell'organismo può avvenire per ingestione, inalazione dei vapori e contatto dermico [20], attraverso le sorgenti di esposizione precedentemente descritte.

Come nei comparti ambientali, la tossicità del mercurio si differenzia in funzione della forma chimica di assunzione e in base alla tipologia di composto, pur rimanendo il sistema nervoso centrale (SNC) e il rene i due principali organi bersaglio per gli esseri umani [20]. Di seguito si riportano i principali sintomi ed effetti tossicocinetici in caso di esposizione per specie.

Mercurio inorganico (Hg^{2+}): l'assorbimento del mercurio inorganico attraverso il tratto digerente è re-

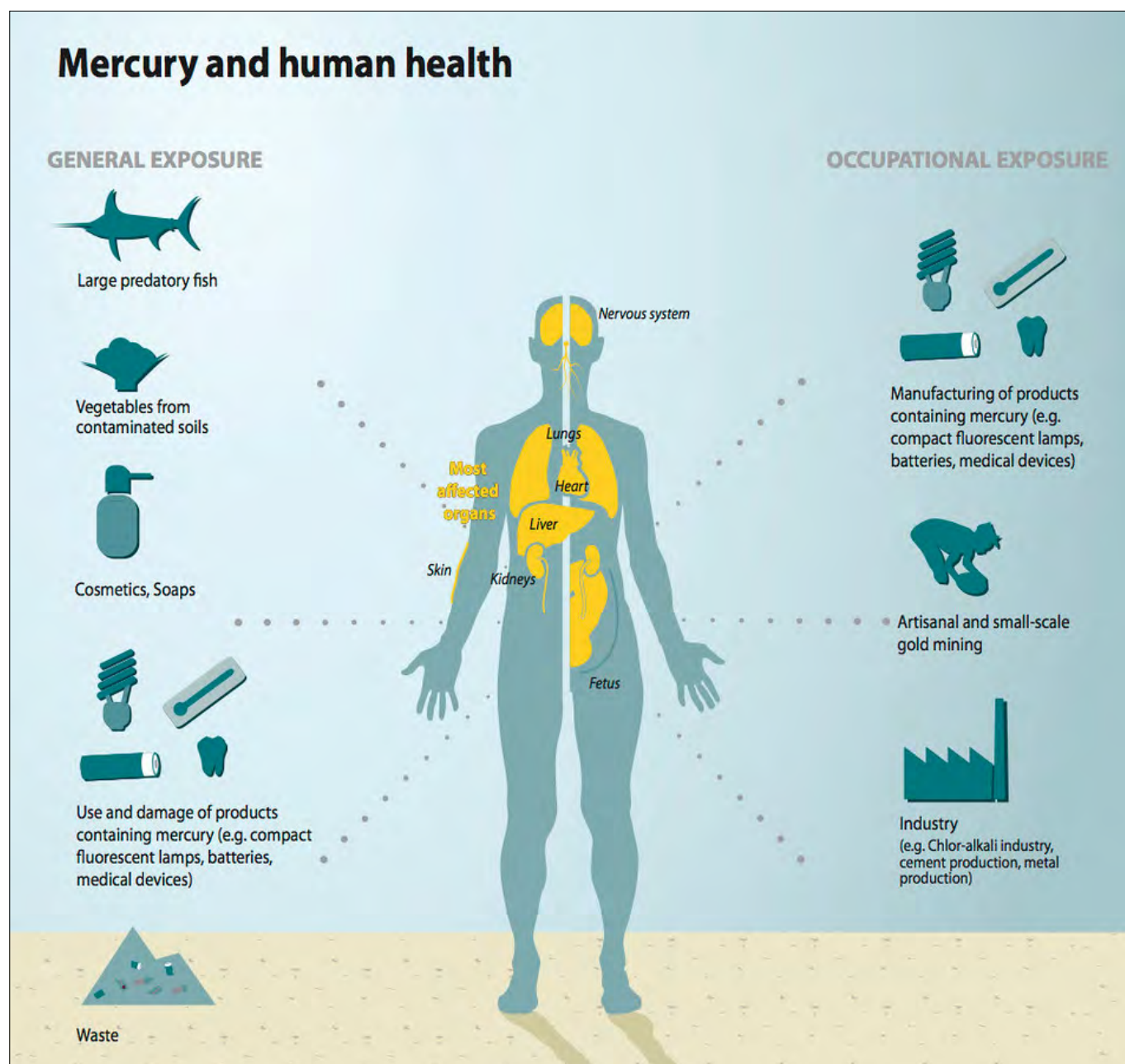


FIGURA 27. Principali sorgenti di contaminazione da mercurio ed effetti sulla salute umana. Fonte: WHO [53].

lativamente basso (fino al 20% della dose ingerita), la maggior parte di quest'ultima viene escreta con le feci. Esistono evidenze scientifiche che esso possa essere assorbito per contatto dermico attraverso l'uso di cosmetici, saponi e creme schiarenti. La porzione assorbita rimane nell'organismo per un periodo di tempo considerevole, poi viene escreta primariamente attraverso l'urina, le feci e anche tramite il latte materno [43]. Gli effetti tossicologici dei composti mercuriosi includono dolore addominale, nausea, vomito, tossicità del sangue, danni al sistema nervoso centrale, disturbi della memoria, affaticamento, debolezza muscolare e danni ai reni. Inoltre, l'esposizione umana ai composti mercurici causa numerosi problemi come perdite di memoria e concentrazione, irritazione della pelle e degli occhi, tossicità del sistema riproduttivo sia dei maschi che delle femmine, malfunzionamento del sistema immunitario, perdita di appetito e peso e cambiamenti di umore e personalità [8].

Il **mercurio elementare (Hg^0)**, se ingerito non viene assorbito dall'apparato digerente umano in modo significativo essendo escreto quasi appieno con le feci; al contrario circa l'80% inalato viene assorbito in modo efficiente e rapido attraverso i polmoni, distribuendosi poi facilmente in tutto l'organismo e attraversando la barriera placentare e l'emato-encefalica. Il mercurio elementare viene ossidato nella forma inorganica, che può essere trattenuta per diverse settimane e/o mesi nel cervello e nei reni. La sua eliminazione avviene soprattutto attraverso l'urina e le feci, una parte viene espulsa anche direttamente attraverso l'aria espirata [43]. La tossicità acuta del mercurio elementare per inalazione può causare vari sintomi respiratori e può provocare polmonite interstiziale e bronchite corrosiva acuta; l'esposizione acuta può causare tosse con febbre, mancanza di respiro, mal di testa e dolori muscolari. La tossicità cronica è fondamentalmente causata dall'esposizione prolungata dei lavoratori al mercurio elementare che viene trasformato in forma inorganica. Sia le dosi croniche che quelle elevate causano anche una serie di gravi sintomi psichiatrici, renali, neurologici e dermatologici [8]. Il mercurio elementare degassato delle amalgame entra nel corpo per ingestione, attraverso assorbimento dermico o inalazione per contatto diretto. Solo il 7-10% viene consumato e solo all'1% assorbito per contatto dermico. In questa forma il mercurio si deposita in molti organi, tra cui il seno, i muscoli, la tiroide, i polmoni, il miocardio epatico, i reni, la prostata, la pelle, il pancreas, le ghiandole sudoripare, gli enterociti, i testicoli e le ghiandole salivari, causando problemi che possono portare alla loro disfunzione. Sebbene si ossidi rapidamente nel flusso sanguigno, il suo tasso di assorbimento da parte del SNC è più veloce della sua ossidazione [8]. Gli effetti sulla salute dell'esposizione cronica al mercurio elementare include l'eretismo "malattia del cappellaio matto", un disturbo neurologico che colpisce il SNC [7, 10].

Metilmercurio ($MeHg$): in caso di esposizione per ingestione, circa il 95% viene rapidamente e ampiamente assorbito attraverso il tratto gastrointestinale. Questa forma

si distribuisce in tutto l'organismo e penetra facilmente le barriere ematoencefalica e placentare, parte di essa viene lentamente convertita nella forma inorganica e poi escreta attraverso le feci, capelli, meno di un terzo attraverso le urine e a livelli molto inferiori dal latte materno [43]. È stato riportato che il mercurio organico viene assorbito efficacemente attraverso i polmoni quando consumato, rispetto alle sole tracce assorbite dalla pelle. Il metilmercurio e altre forme organiche di mercurio, così come per gli *habitat* ecologici, sono particolarmente pericolose anche per l'uomo a causa della loro tossicità a lungo termine e della capacità di attraversare qualsiasi barriera cellulare. A seguito dell'incidente di Minamata in Giappone nel 1956, che portò all'identificazione della patologia derivante dal consumo di pesce e crostacei contaminati da metilmercurio, numerosi scienziati iniziarono la ricerca sul processo di demetilazione del metilmercurio nel corpo umano. Le ricerche condotte nell'area, in uno scenario estremo di contaminazione diffusa e di grave disastro ambientale, hanno mostrato quantità significative di metilmercurio in vari organi: sistema neurologico, midollo osseo, reni, cervello, placenta e feto [8]. Studi susseguenti hanno segnalato disturbi motori come atassia e tremore, e disestesia come la compromissione della vista dopo l'esposizione, con una potenziale correlazione tra l'esposizione al metilmercurio e la tossicità cardiovascolare. Tra i sintomi di quest'ultima patologia vanno annoverati sclerosi delle arterie, pressione alta, alterazione, della frequenza cardiaca con aumento del rischio di infarto [43].

Tra i composti tossici del mercurio va inoltre citato il **Dimetilmercurio (C_2H_6Hg)**, che viene facilmente assorbito attraverso la pelle e può causare la morte anche dopo un minimo contatto dermico [20]. Questo composto, raro in natura, viene utilizzato principalmente nella ricerca in tossicologia e per spettrometri NMR nella ricerca del mercurio. Il dimetilmercurio viene facilmente assorbito attraverso la pelle, una dose gravemente tossica richiede un assorbimento inferiore a 0,1 ml. La tossicità del dimetilmercurio venne tristemente confermata quando una famosa chimica esperta in metalli pesanti, Karen Wetterhahn, nel 1997 ebbe un'esposizione chimica fatale che la condusse alla morte dieci mesi dopo che qualche goccia della sostanza cadde accidentalmente sul guanto in lattice che indossava [103,104].

Il **Cloruro mercurico $HgCl_2$** , noto anche come calomelano, presenta elevata tossicità per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata e per gli esseri umani. È letale se viene ingerito, provoca gravi ustioni cutanee e oculari, è sospettato di provocare alterazioni genetiche e di nuocere alla fertilità, inoltre provoca danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta [105]. Usato a scopo medico per la cura della sifilide in passato, disinfettanti locali per uso esterno a base di sali di mercurio come il "Mercuriocromo" trovano ancora impiego in numerose nazioni, benché nella maggior parte dei paesi siano stati messi al bando [20].

In sintesi, diversi composti del mercurio possono causare vari sintomi clinici, spesso ambigui quindi talvolta l'avvelenamento da mercurio spesso si traduce in una diagnosi

errata a causa della sua lenta insorgenza [8]. Tra le matrici biologiche più utilizzate per valutare l'esposizione di mercurio, si segnalano il sangue, le urine e secondariamente i capelli [43,52]. Il mercurio misurato nel sangue intero fornisce informazioni sull'esposizione sia al metilmercurio che al mercurio inorganico, a distanza di uno o due mesi dall'esposizione. I dati nazionali di biomonitoraggio del sangue, svolto dal 2003 al 2014 e messi a disposizione da Belgio, Canada, Repubblica Ceca, Francia, Germania, Repubblica di Corea, Slovenia, Svezia e Stati Uniti, hanno coinvolto 121.413 persone; gli esiti delle indagini in Figura 28 [52].

Come si evince dal grafico di Figura 28, la maggior parte dei partecipanti presentava livelli di mercurio nel sangue $< 5 \mu\text{g/L}$ [52], in tutti i Paesi le concentrazioni negli adulti erano circa 2,1 volte superiori a quelli dei bambini e variabili a seconda delle fasce d'età [43]. Combinando i dati di

re, sebbene anche il metilmercurio possa contribuire al carico di mercurio urinario, in particolare tra gli abituali consumatori di pesce [52]. Valori di mercurio in circa il 98% di tutti i campioni di urina di persone senza esposizione nota al mercurio è inferiore a $5 \mu\text{g/L}$. Livelli elevati di proteine (proteinuria) può verificarsi negli adulti più sensibili a valori di $50\text{-}100 \mu\text{g/L}$ per esposizioni professionali croniche. Tremore oggettivo e disturbi psicomotori di solito compaiono a valori urinari superiori a $300 \mu\text{g/L}$, ma non è stata stabilita una soglia chiara. La maggior parte degli effetti dei vapori di mercurio di solito scompare entro pochi mesi dalla cessazione dell'esposizione. Secondo l'ILO, agenzia delle Nazioni Unite, il valore limite di soglia (TLV) per il quale un lavoratore possa essere esposto per tutta la sua vita lavorativa senza effetti avversi è di 0.025 mg/m^3 , analogo per il TWA,

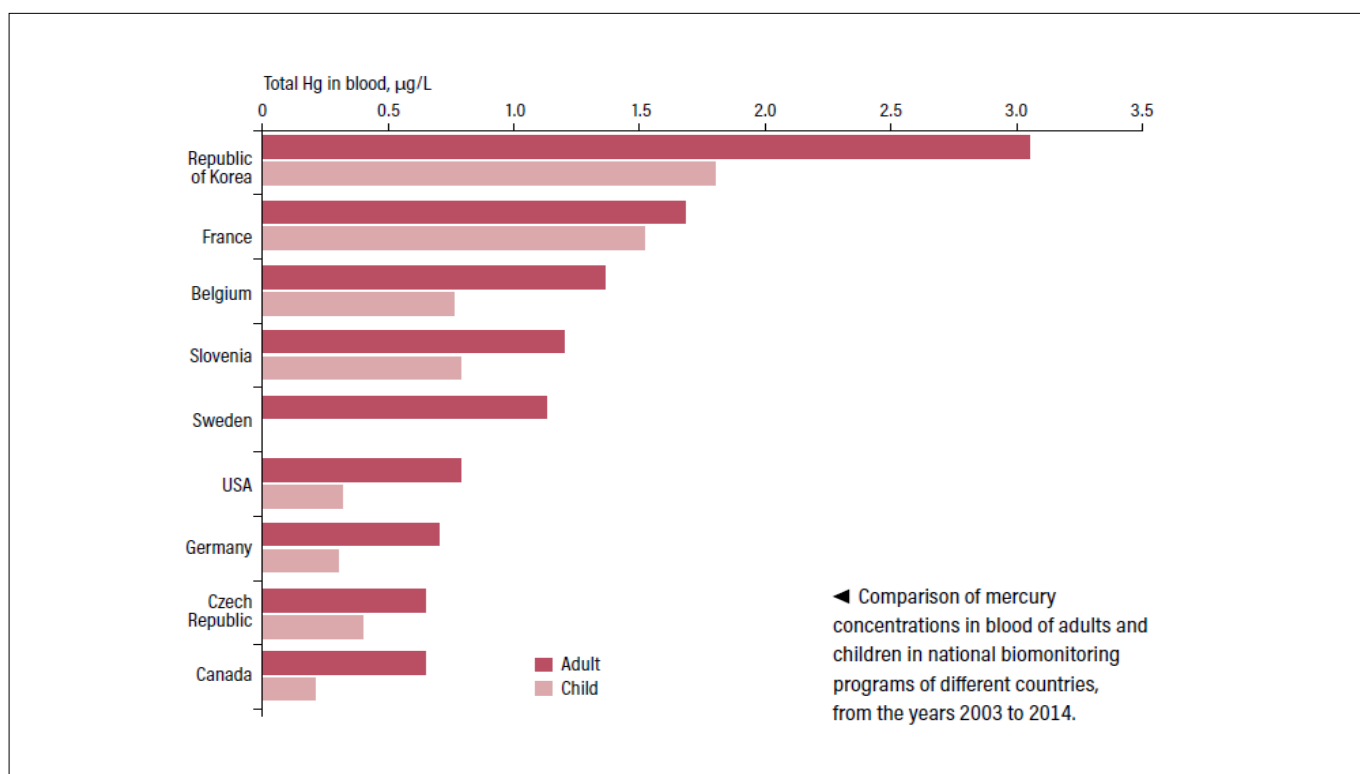


FIGURA 28. Confronto delle concentrazioni di mercurio nel sangue di adulti e bambini nei programmi nazionali di biomonitoraggio di diversi Paesi, dal 2003 al 2014, dati UNEP 2018 [52].

Canada, Repubblica Ceca e Stati Uniti in una regressione lineare, si sono registrate diminuzioni annuali di circa $0,026 \mu\text{g/L}$ ($\sim$ del 2,25%), con livelli medi di mercurio nel sangue intorno a $0,75 \mu\text{g/L}$ [43]. L'Istituto Superiore di Sanità (ISS) indica che i valori compresi tra 5 e $15 \mu\text{g/L}$, sia nel bambino che nell'adulto, sono segnali di allarme che generalmente richiedono ulteriori approfondimenti sanitari [106]. Alcuni studi hanno confermato che i gruppi consumatori di grandi quantità di pesce e frutti di mare o mammiferi marini, sono i più esposti al mercurio, con livelli elevati nel sangue del cordone ombelicale $> 10 \mu\text{g/L}$ [52].

L'urina è il principale mezzo indicatore più frequentemente utilizzato per valutare il carico corporeo in seguito a esposizione cronica a vapori di mercurio [43]. L'analisi delle urine fornisce primariamente informazioni sull'esposizione al mercurio inorganico ed elementa-

media ponderata nel tempo di esposizione lavorativa a qualsiasi contaminante; la massima frazione inalabile è invece pari a $0,02 \text{ mg/m}^3$ [43].

La maggior parte del mercurio è presente e persiste nei capelli sotto forma di metilmercurio, la cui determinazione fornisce una misura integrata dell'esposizione che può essere monitorata nel tempo durante la crescita dei capelli. Un confronto incrociato tra i dati di monitoraggio delle tre matrici biologiche, 184.510 rilievi di biomarcatori del mercurio effettuate su 167.830 individui in 73 paesi, sono riportati nella successiva Figura 29 [52].

Questa indagine conferma che i gruppi ad alto rischio sono le popolazioni che si nutrono di pesce e mammiferi marini contenenti metilmercurio, poi individui che lavorano o risiedono in siti di estrazione dell'oro artigianali [52,101]. Da un punto di vista geografico l'esposizione

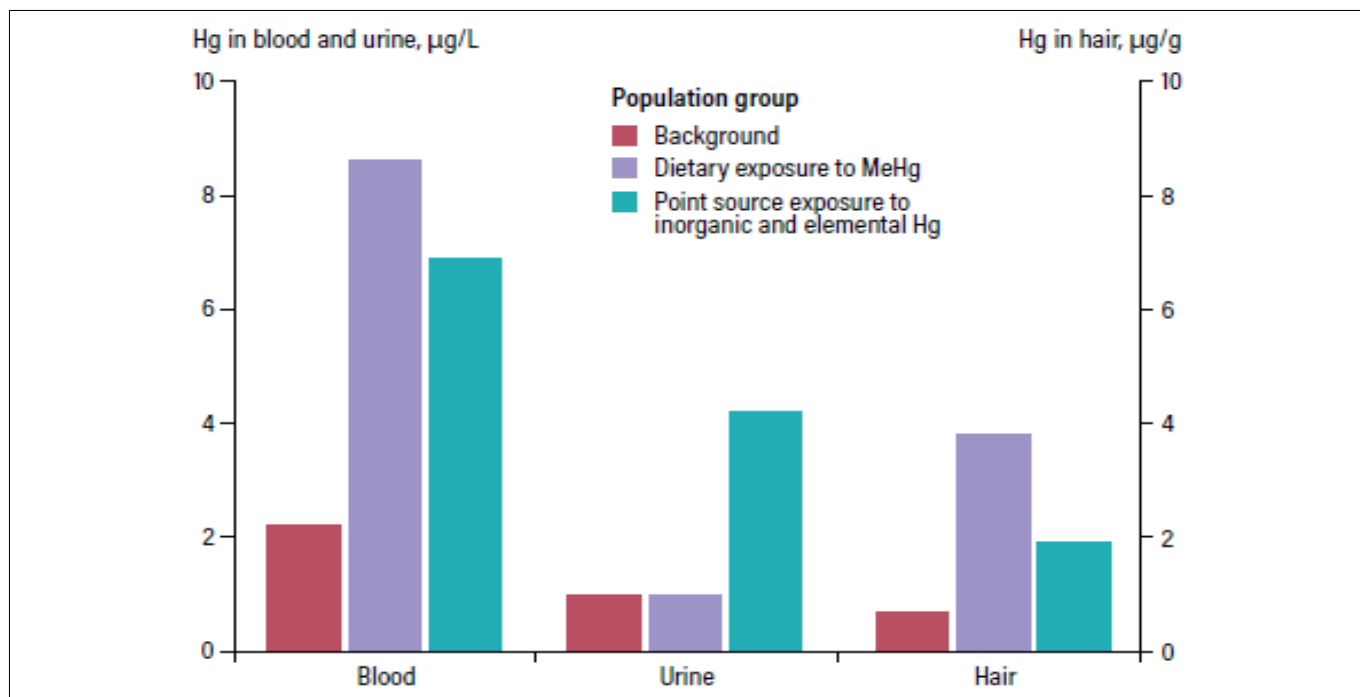


FIGURA 29. Livelli mediani di mercurio nel sangue, nelle urine e nei capelli in diversi gruppi di popolazione a seguito di una revisione sistematica di n. 265 studi trasversali provenienti da 73 paesi. Fonte: UNEP [52].

da mercurio interessa le popolazioni artiche per via della loro dieta, poi i paesi africani, sudamericani e alcune zone dell'Asia dove l'estrazione mineraria è basata su tecniche e attrezzature rudimentali, poi in subordine le comunità costiere di piccole isole e quelle fluviali amazzoniche, che dipendono essenzialmente da frutti di mare e pesce [52, 68, 69, 70, 79, 101].

10. INCIDENTI AMBIENTALI E CONTAMINAZIONE DA MERCURIO: PRINCIPALI CASI STUDIO

10.1 Il disastro di Minamata

Il grave disastro ecologico avvenuto negli anni '50 nella Baia di Minamata del Mare di Shiranui in Giappone, portò il mercurio alla ribalta dell'interesse pubblico, rappresentando uno spartiacque in termini di diffusione delle conoscenze sulla sua pericolosità, che condusse poi al varo di normative, internazionali e nazionali, per limitarne e contrastarne l'inquinamento [2]. Tutto ebbe inizio nel 1908 nella cittadina giapponese di Minamata che si affaccia sull'omonima baia; l'adiacente presenza del fiume Kyushi, funzionale ai processi produttivi, attira la ditta Chisso che decide di costruire una fabbrica di fertilizzanti, acetaldeide (utile per creare coloranti o aromatizzanti) e acetilene (che serviva da combustibile per le lampade). A partire dal 1932 la Chisso utilizza per le fasi di produzione anche il mercurio, che, insieme ad altre sostanze inquinanti, viene poi riversato nel canale Hyakken Harbour che sfocia nel fiume [107]. Tra il 1932 e il 1968, circa 27 tonnellate di metilmercurio furono scaricate nella baia di Minamata, che si accumulò nei molluschi e nei pesci [43]. Nel 1955 si verificano i primi casi di intossicazione neurologica tra i gatti, poi nella baia galleggiavano pesci morti e rigonfi e nel giro di poco tempo anche cani e altri animali iniziarono

a soffrire della stessa malattia. L'anno successivo nel 1956 la malattia colpisce anche gli uomini e porta alla morte di numerosi nuclei familiari, tanto che i medici iniziano a indagare sulla «strana malattia», che divenne nota come malattia di Minamata, una sindrome neurologica causata da grave avvelenamento da mercurio che provoca convulsioni, paralisi e morte [107,43]. Inoltre, il mercurio assunto attraverso il consumo di pesce contaminato oltre ai decessi provocò problemi sanitari e disabilità in una parte considerevole della popolazione esposta [2]. La Chisso era a conoscenza sin dal 1948 che il mercurio stava creando danni al territorio e alla popolazione [107]; inoltre i ricercatori dell'Università di Kumamoto, già nel 1959, avevano individuato il consumo di alimenti contaminati dal mercurio come causa di decessi e gravi patologie [2]. Per tale motivo la Chisso nel 1960 cambiò il tipo di processo industriale, sostituendo il mercurio con altri catalizzatori, ma quello usato tra il 1932 e il 1958, sversato nelle acque del canale di scolo e da lì arrivato lentamente alla baia, aveva già contaminato tutto quello che incontrava nella sua avanzata [107]. Nel 1961 fu riscontrata la nascita di un grande numero di bambini malformati. Dato che il cloruro del metilmercurio può anche essere trasmesso al feto, i bambini nati anche dopo anni della cessazione del mercurio da parte della fabbrica mostravano intossicazioni da mercurio, danni cerebrali, sviluppo anomalo degli arti, paralisi addirittura con esiti letali [56]. Dopo i primi processi pilotati dalla stessa azienda, nel 1970 si arrivò a una sentenza definitiva, grazie agli studi e alla testimonianza del dottor Hosokawa ex direttore del centro medico della Chisso, che pochi mesi dopo morì per un tumore dovuto ad esposizione da metalli pesanti [107].

Dall'identificazione della malattia, l'OMS stima che almeno 50.000 persone siano state colpite. Sono stati certificati oltre 2.000 casi di malattia di Minamata come

conseguenza dell'incidente [43]. Purtroppo, studi epidemiologici recenti [108] rivelano che il disastro non è si è limitato alla sola Minamata: circa 3.000 persone delle coste nipponiche svilupparono intossicazioni da mercurio fino agli anni 2000. In totale, si stima che dal 1930 al 2000 più di 2.000 persone sono morte e più di 15.000 sono state avvelenate dal mercurio sversato dalla Chisso nella baia [107]. All'inizio gli studi epidemiologici erano stati limitati ai luoghi in cui sono state scoperte le vittime dall'inizio dell'epidemia, le città di Minamata, Tsunagi, Ashikita inclusa l'ex città di Tanoura e Izumi, poiché il numero di patologie erano stimate con una Legge del 1971 sul Risarcimento dei Danni alla Salute Correlati all'Inquinamento (PHDCL). Nel 2009 entrò in vigore un'altra legge speciale per l'assistenza alle vittime della malattia di Minamata (LSRS), che insieme a vari studi epidemiologici mostrarono che molti pazienti affetti da disturbi neurologici per l'esposizione al mercurio, non avevano vissuto nell'area inquinata ma in altre città lungo la costa [108].

Sfortunatamente, sono stati necessari più di trent'anni affinché la comunità scientifica internazionale prendesse

atto di questa emergenza ambientale e sanitaria. Anche a seguito delle proteste dell'opinione pubblica, dopo cinque riunioni intergovernative, nel 2013 è stato raggiunto un accordo a livello globale su un testo giuridicamente vincolante, la Convenzione di Minamata, brevemente illustrata nel paragrafo 11.1, che ha lo scopo di ridurre drasticamente la presenza di mercurio e dei suoi composti di origine antropica nell'ambiente [2].

10.2 Altri incidenti ambientali rilevanti

Di seguito si citano altri incidenti ambientali da mercurio che hanno avuto forti ripercussioni negative su ambiente e popolazione, tanto da divenire in seguito casi studio.

Uno dei fatti più noti è l'avvelenamento a Bassora in *Iraq* nell'inverno 1971-1972. I semi di grano trattati con un fungicida a base di metilmercurio furono utilizzati per preparare il pane fatto in casa nelle comunità rurali di tutto l'Iraq. Il numero totale di ricoveri ospedalieri salì a più di 6.000, la maggior parte dei quali avvenuti nel gennaio 1972. Circa 460 decessi attribuiti al metilmercurio furono registrati in ospedale, colpiti entrambi i sessi e tutte le età [43].

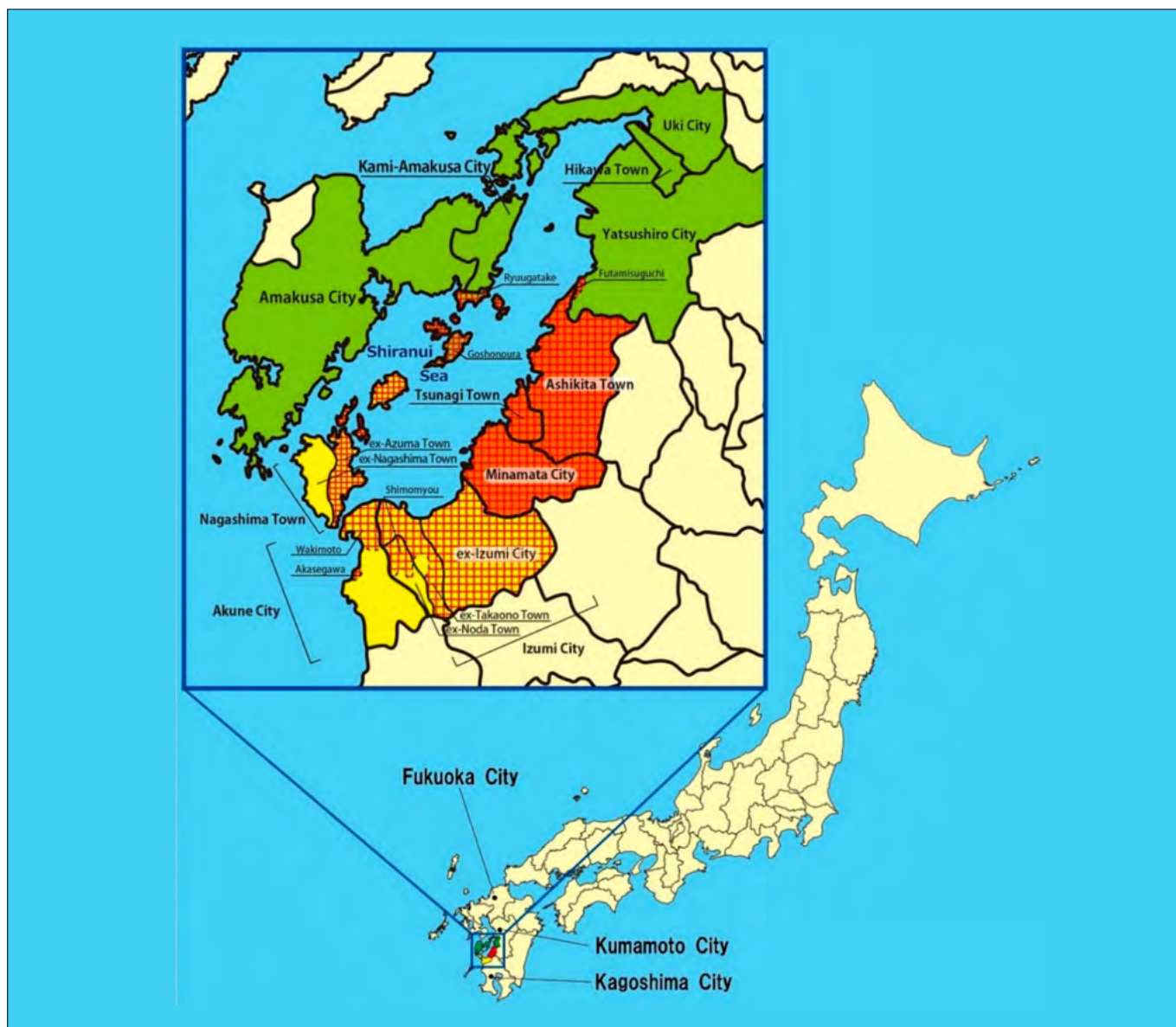


FIGURA 30. Nel riquadro aree marine costiere nel Mar di Shiranui, in rosso l'area di Minamata e tratteggiate in rosso le zone oggetto di misure speciali previste dalla legge LSRS [108].

Un altro avvenimento di rilievo è la contaminazione del bacino del Reno a Basilea in *Svizzera*, dove il 1° novembre 1986 un incendio al deposito della Sandoz Ltd (contenente pesticidi, solventi, coloranti e varie materie prime e intermedie) provocò una grave contaminazione nelle matrici ambientali dell'area. Ingenti quantità di sostanze chimiche si riversarono in atmosfera nel fiume Reno attraverso il deflusso delle acque di spegnimento, nel suolo e nelle falde acquifere del sito. Le sostanze chimiche scaricate nel Reno causarono una massiccia distruzione di organismi bentonici e pesci, in particolare anguille e salmonidi. Tra i prodotti stoccati nei capannoni erano presenti composti di mercurio altamente tossici sotto forma di fungicidi per le concimazioni delle sementi, marcati con il colorante rosso fluorescente rodamina B responsabile dell'arrossamento dell'acqua antincendio e successivamente del Reno. Le conseguenze furono catastrofiche su flora e fauna del fiume, compresi i pesci; in particolare da segnalare fu la moria di anguille che si estese a valle per circa 390 Km [109].

Una area che gli scienziati quasi all'unanimità definiscono tra le più inquinate al mondo è quella di Karabash nella *ex Unione Sovietica*, ufficialmente riconosciuta dall'ONU come zona di disastro e oggetto di emergenza ambientale [71]. L'alto contenuto di mercurio nelle polveri atmosferiche, nei suoli e nei sedimenti lacustri del lago Serebry, sono originate dalle emissioni della fonderia di Karabashmed durante la produzione di *blister* (piccole barre di rame). Il contenuto di mercurio nei suoli delle aree residenziali varia tra 0,2 e 11,4 mg/kg, raggiungendo i 15 mg/kg nei suoli della zona di impatto. Il contenuto massimo di mercurio nei sedimenti del fondo del vicino lago Serebry è di 32 mg/kg ed è stata dimostrata l'elevata contaminazione da parte di altri metalli provenienti dalle emissioni (rame, piombo, zinco, arsenico, cadmio, ecc.) [111]. Nel 1989, le autorità hanno infine fermato la produzione di rame, lasciando una parte considerevole della popolazione addetta alla fonderia disoccupata. Nel 2014 e nel 2015 Karabash ha avuto uno dei più alti tassi di mortalità in giovane età di tutta la Russia. Le indagini hanno rivelato, tra le altre cose, che un considerevole numero di bambini avevano un'altissima percentuale di metalli pesanti nei capelli e una quantità preoccupante nel sangue [112].

Uno scenario ambientale pesantemente compromesso e che purtroppo ci riguarda da vicino, è quello che coinvolge lo stabilimento della Solvay di Rosignano marittimo (*Livorno-Toscana-Italia*), dove da oltre un secolo si produce carbonato di sodio (soda Solvay). Si stima che almeno 400/500 tonnellate di mercurio siano state riversate dall'Azienda in mare [113]. I residui dell'attività produttiva, trattandosi essenzialmente di calcare, hanno contribuito nei decenni a donare il colore caratteristico alle Spiagge Bianche e un azzurro intenso al mare (Cfr. Figura 31) [114]. Una serie di studi effettuati a partire dagli anni '70 e protrattisi per i due decenni successivi, hanno portato alla luce una situazione allarmante a Rosignano e Vada. Il mercurio era presente nella acqua, nei sedimenti marini, nei pesci esaminati [113]. Nella relazione di ARPA Toscana del 7 giugno 2017 (doc. 2049/1/9), inclusa nella Relazio-

ne Territoriale sulla Regione Toscana, viene elencato tra i siti oggetto di attività di bonifica poiché «*presenta una contaminazione dei terreni, nonché delle acque sotterranee (falda superficiale e falda profonda) da arsenico, mercurio, composti organoclorurati e PCB [policlorobifenili]. In particolare, per quanto riguarda i composti organoclorurati, le concentrazioni nelle acque sotterranee risultano superiori alle CSC del D.Lgs. 152/06 di 3-4 ordini di grandezza. La contaminazione è dovuta alle lavorazioni che sono state effettuate nel corso degli anni nello stabilimento Solvay e ai rinterri di scarti delle lavorazioni avvenuti nel passato. I bersagli della contaminazione delle acque sotterranee sono: 1) i lavoratori esposti ai vapori indoor/outdoor; 2) i pozzi ad uso irriguo delle abitazioni ubicate nelle immediate vicinanze del sito; 3) le acque superficiali del fiume Fine; 4) le acque superficiali del Mar Ligure (spiagge bianche di Rosignano e Vada)*» [115]. Informazioni recenti indicano che gli scarti della produzione, a partire dai primi anni fino ai giorni nostri, sono per buona parte stati rilasciati nelle acque marine antistanti e trattasi fondamentalmente di residui calcarei, pratica autorizzativa prevista ancora dall'aggiornamento 2022 dell'Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA). Ad ogni modo nell'ultimo decennio la Solvay ha gradualmente abbandonato i processi produttivi più inquinanti, come l'elettrolisi del cloruro di sodio con elettrodo a mercurio, per ridurre le emissioni [114]. L'ARS (Agenzia Regionale Sanità) della Toscana, segnala un aumento di alcune patologie nell'area di Rosignano rispetto ai valori regionali, dalle quali non è possibile stabilire se siano cagionate dalla sola Solvay, poiché dal 1953 al 1978 è stato attivo un impianto CVM (cloruro di vinile monomero) e giacché vi insistono due centrali elettriche a metano [115].

10.3 Siti contaminati da mercurio in Italia – Breve stato dell'arte

Oltre agli scenari ambientali di contaminazione passiva, generata dall'attività mineraria pregressa nei siti di Idrija e nel distretto amiatino, in Italia sono presenti aree industriali interessate da inquinamento da mercurio [116], in prevalenza Siti di Interesse Nazionale (SIN) di pertinenza del MASE e siti regionali il cui procedimento di bonifica è stato avviato. In molte di queste aree erano presenti impianti di produzione di cloro-soda mediante processo a celle di mercurio, attivi per molti decenni, alcuni fermati negli anni '90, altri dismessi o riconvertiti più recentemente. **Priolo, Pieve Vergonte, Torviscosa, Porto Marghera, Assemini, Volterra**, il già esaminato di **Rosignano, Bussi sul Tirino**, solo per citare le aree con impianti attivi fino agli anni 2000, mentre diversi altri furono fermati nel decennio precedente. Tra questi spicca la contaminazione da mercurio del **SIN di Priolo**, inserito e perimetrato con Decreto nel 1998. L'attività dell'impianto cloro-soda è stata ridotta a partire dal 1978 e interrotta nel 2005, ma le enormi quantità di mercurio accumulate nell'ambiente, specialmente nei sedimenti marini, hanno determinato un grave degrado ambientale [116].

Nel **SIN di Pieve Vergonte** il mercurio, tuttora utilizzato per la produzione elettrolitica del cloro, insieme



FIGURA 31. Spiagge Bianche lungo la costa nel comune di Rosignano Marittimo [114].

al DDT e ad altri cloro-derivati è fuoriuscito per decenni dagli impianti chimici insieme ad altri reflui di scarto che venivano scaricati nel torrente Marmazza, dove poi finivano nel fiume Toce e quindi nel Lago Maggiore. Altre potenziali sorgenti di contaminazione attiva da mercurio rimangono accumulati sul suolo sotto forma di residui di lavorazione, dove tuttora giacciono, con potenziali rischi per la falda acquifera sottostante [117, 118].

Relativamente alle elevate concentrazioni di mercurio nei sedimenti, acque e biota nel mar Adriatico settentrionale causate dalla miniera di Idrija, si somma un'ulteriore sorgente di contaminazione, il polo industriale di **Torviscosa** in provincia di Udine posto all'interno del perimetro del **SIN di Grado e Marano**. L'impianto soda-cloro del complesso industriale di Torviscosa, ha contribuito sin dagli anni '30-'40 ad un ulteriore apporto di mercurio nel Golfo di Trieste legato allo sversamento incontrollato di reflui non trattati e scaricati nel fiume Ausa-Corno. Seppur il flusso contaminante sia stato arrestato nel 1985 a seguito dell'adozione di metodi di recupero e depurazione, tuttavia, il sistema fluviale è ancora "attivo" come sorgente passiva del metallo, favorito dall'incompiuta messa in sicurezza di terreni e sedimenti contaminati situati in prossimità dell'impianto [119].

L'inquinamento da mercurio nel **SIN di Porto Marghera** non sembra presentare una precisa sorgente di contaminazione, bensì provenire dalle emissioni diffuse delle industrie del petrolchimico, riversatesi poi nei suoli, nelle falde, nelle aree marine e nel biota dell'area [120].

La contaminazione ambientale ad **Assemini** in Sardegna (mercurio, fluoruri e altri metalli) è stata rinvenuta nella falda acquifera soggiacente allo stabilimento industriale Fluorsid dovuta alle sue lavorazioni in un impianto di elettrolisi di cloro dismesso e alla gestione dei rifiuti nella

discarica adiacente, dove sono stati sequestrati fanghi in quantità significative nel 2017 [121].

L'impatto ambientale del mercurio in Toscana non riguarda solo l'area amiatina, Rosignano e Vada. Il piccolo impianto cloro-alcali Samatec di **Saline di Volterra** situato a circa 38 km da Rosignano, costruito dal gruppo ENI e gestito per vari anni dalla Solvay alla fine degli anni '60, ha inquinato la valle e il fiume Cecina a cui si aggiunge l'impatto ambientale negativo sul suo bacino idrografico determinato dall'estrazione massiva d'acqua e di salgemma [113].

A partire dagli inizi del XX secolo, nel territorio del comune di **Bussi sul Tirino** in provincia di Pescara, si è insediato e gradualmente sviluppato un articolato complesso chimico. Il **SIN** omonimo è caratterizzato dalla presenza di aree con ingenti quantitativi di rifiuti industriali, abusivamente interrati e/o smaltiti sia nel Comune di Bussi (nell'area della discarica Tre Monti, in prossimità della confluenza dei fiumi Tirino e Pescara). L'inquinamento riguarda anche aree limitrofe all'ex stabilimento industriale della Montecatini, come il Comune di Bolognano in località Piano d'Orta. Nel **SIN** spicca una contaminazione diffusa nelle matrici suolo e acque sotterranee di analiti metallici, idrocarburi C<12 e C>12, BTEX, IPA, diossine, alifatici clorurati. La contaminazione da mercurio nei sopra citati comparti ambientali è probabilmente riconducibile alla presenza di impianti cloro-soda con celle a mercurio attivi dal 1930 al 2007, poi convertiti con celle a membrana, più l'apporto di altre industrie chimiche [122].

Infine, va sottolineato che il mercurio è presente anche nei terreni e acque sotterranee di alcuni siti regionali e in altri **SIN** (**Caffaro Brescia**, **Pioltello Rodano**, ecc.), in qualità di *marker* di contaminazione secondaria e di norma associato con altri metalli/metalloidi.

11. PRINCIPALI NORMATIVE SUL MERCURIO E VALORI LIMITE

11.1 La convenzione di Minamata

Il clamore mediatico innescato dai disastri ambientali culminati nell'avvelenamento della catena alimentare, in gravi malattie neurologiche e vittime negli esseri umani [2], ha condotto negli ultimi anni a numerose ricerche scientifiche incentrate sul mercurio identificandone le varie fonti geogeniche e antropogeniche, gli impatti ambientali e le implicazioni sanitarie. Di conseguenza, le Nazioni Unite (ONU) hanno istituito la Convenzione di Minamata, un programma globale per proteggere le persone dal consumo diretto o indiretto e dall'inalazione di mercurio. Dopo varie riunioni intergovernative, nel 2013 è stato raggiunto un accordo a livello globale su un testo giuridicamente vincolante, allo scopo di ridurre drasticamente la presenza di mercurio e dei suoi composti antropici in ambiente [2]. Merito del trattato è aver riconosciuto il mercurio come problema di portata globale, vista la sua propagazione atmosferica, anche a lunghe distanze, la sua persistenza in ambiente una volta introdotto dall'uomo, la sua capacità di bioaccumulo negli ecosistemi e i suoi considerevoli impatti negativi sulla salute umana e l'ambiente [123]. A partire dal 2017, circa 128 paesi hanno firmato questo accordo; tuttavia, anche prima di questa iniziativa proposta dalle Nazioni Unite, il mercurio era già regolamentato ed erano stati banditi molti dei suoi prodotti in diversi paesi sviluppati e in via di sviluppo [44].

La Convenzione di Minamata sul mercurio, entrata in vigore il 16 agosto 2017, adottata sotto l'egida delle Nazioni Unite e in particolare dell'UNEP, consta di 35 articoli e 5 allegati che in sintesi stabiliscono le modalità per:

- il controllo e la limitazione del commercio del mercurio e dei suoi composti;
- il divieto di produzione e commercializzazione di prodotti contenenti mercurio;
- il divieto di utilizzo di mercurio e dei suoi composti nei processi industriali;
- il progressivo divieto delle attività estrattive di oro su piccola scala a livello artigianale ove si fa uso di mercurio;
- il monitoraggio e il controllo delle emissioni in atmosfera e dei rilasci nel suolo e nelle acque al fine di ridurre il più possibile la concentrazione di mercurio e dei suoi composti nell'ambiente;
- lo smaltimento ecologicamente corretto del mercurio e dei rifiuti contenenti mercurio;
- l'identificazione dei siti contaminati da mercurio e dai suoi composti, nonché le misure da adottare per la loro corretta gestione;
- la promozione e l'attuazione di strategie per salvaguardare la salute umana, con particolare riferimento alle fasce più vulnerabili, inclusa la progressiva riduzione e sostituzione dell'uso di amalgama dentale contenente mercurio [2].

Dal 24 al 29 settembre 2017 sono stati varati i lavori della prima Conferenza delle Parti (CoP), organo decisivo che riunisce i Governi ai fini dell'attuazione della Con-

venzione, che hanno riguardato le verifiche sull'attuazione della medesima e la trasmissione delle informazioni, i meccanismi finanziari per i Paesi in via di sviluppo e la gestione dei rifiuti contenenti mercurio.

Sono state inoltre approvate le direttive guida riguardo gli scambi commerciali di mercurio e i criteri da adottare per la sua importazione dai Paesi non aderenti alla Convenzione, le linee guida per l'identificazione dei siti impattati dal metallo e per il monitoraggio delle emissioni in atmosfera, incluso l'utilizzo delle migliori tecniche disponibili e la definizione di valori limite condivisi [2, 123].

11.2 Il Regolamento europeo sul mercurio

L'iter di ratifica della Convenzione di Minamata da parte dell'Unione Europea, il 17 maggio 2017 ha portato all'adozione del nuovo Regolamento (UE) 2017/85 sul mercurio, che abroga e sostituisce il precedente Regolamento (CE) n. 1102/2008 ampliandone la portata e sviluppando i contenuti della Convenzione di Minamata.

Il nuovo Regolamento, che si compone di 24 articoli e 5 allegati e si applica in tutti gli stati membri a decorrere dal 1° gennaio 2018, è stato recepito in Italia dal D.Lgs. 2 novembre 2021, n. 189. La Tabella 22 sintetizza le principali disposizioni con relative scadenze previste dal Regolamento UE [2].

11.3 Normativa statunitense

Negli Stati Uniti l'EPA regola il mercurio per mezzo di leggi, statuti e piani emergenziali a scala decennale, alcuni dei quali varati più di 50 anni fa, di cui si elencano i principali [124].

Le norma sul **divieto di esportazione di mercurio**, convertita in Legge del 14 ottobre 2008 entrata in vigore a partire dal 1° gennaio 2013, intende limitare la disponibilità di mercurio elementare nei mercati nazionali e internazionali, per ridurre l'utilizzo. Come richiesto dalla norma, l'EPA è tenuta a presentare *report* periodici circa le fonti di composti di mercurio negli Stati Uniti, le quantità di importazioni-esportazioni, usi dei suoi composti nei prodotti e nei processi, la fornitura e il commercio globale di mercurio elementare.

Lo Statuto **Mercury-Containing and Rechargeable Battery Management Act** del 13 maggio 1996 (Battery Act), prevede l'eliminazione e lo smaltimento del mercurio presente nelle batterie.

Il **Clean Air Act** del 1970, novato da successive norme tra cui spicca l'emendamento del 1990 che regola 188 sostanze tossiche per l'aria, i cosiddetti "inquinanti atmosferici pericolosi", tra cui il mercurio. La legge impone all'EPA di stabilire *standard* basati sulla tecnologia per determinate fonti che emettono queste sostanze tossiche nell'aria e di regolarne le emissioni.

Il **National Pollutant Discharge Elimination System** (NPDES) creato nel 1972, è un sistema normativo statunitense che regola gli scarichi di acque reflue nei corpi idrici. Così come avviene in Italia con l'AIA, le Aziende americane richiedono un permesso per scaricare acque reflue nei corpi idrici superficiali, il quale ne specifica i limiti e le condizioni che i responsabili dello scarico

Tabella 22. Sintesi delle principali disposizioni e scadenze previste dal Regolamento UE 2017/852 sul mercurio [2].

Disposizione	Data
Divieto di esportazione di cloruro, ossido, solfuro di mercurio e cinabro. Divieto di esportazione e importazione di miscele di mercurio con un tenore di almeno al 95% in peso. Divieto di utilizzare mercurio/composti di mercurio come catalizzatori nei processi produttivi, nella produzione di poliuretano	01/01/2018
Trasmissione di informazioni sulle fonti considerevoli (industria dei cloro-alcali, purificazione del gas naturale, estrazione e fusione di metalli non ferrosi, estrazione dal cinabro)	31/05/2018 (ogni anno)
Pubblicazione su internet da parte della Commissione di un inventario dei prodotti a base di mercurio esistenti e dei processi di produzione che prevedono l'uso di mercurio e composti	30/06/2018
Divieto di utilizzare l' amalgama dentale nella cura dei denti decidui, in minori di età inferiore ai 15 anni, donne in stato di gravidanza o in periodo di allattamento	01/07/2018
Divieto di fabbricare, importare ed esportare determinati prodotti con aggiunta di mercurio (lampade fluorescenti compatte, lampade fluorescenti lineari, lampade a vapore di mercurio ad alta pressione, lampade fluorescenti a catodo freddo e ti ad elettrodi esterni)	31/12/2018
Obbligo di utilizzare l' amalgama dentale solo in forma incapsulata pre-dosata	
Obbligo di installazione e utilizzo di separatori di amalgama per gli operatori odontoiatrici che utilizzano amalgama dentale o rimuovono denti che contengono amalgami	01/01/2019
Trasmissione delle informazioni contenute nei registri dei rifiuti alle autorità competenti, da parte degli operatori degli impianti di stoccaggio temporaneo dei rifiuti di mercurio e delle strutture che operano la trasformazione e la solidificazione dei rifiuti di mercurio	31/01/2019 (ogni anno)
Divieto di fabbricare, importare ed esportare alcuni prodotti contenenti mercurio (batterie e accumulatori, interruttori e relè, cosmetici, pesticidi, biocidi, antisettici topici e dispositivi di misurazione non elettro-nici). Riduzione per unità di produzione del 50% entro il 2020 rispetto al 2010 del rilascio diretto e indiretto di mercurio e dei composti di mercurio nella produzione di metilato o etilato di sodio o di potassio	31/12/2020
Pubblicazione da parte della Commissione Europea di informazioni su siti contaminati , incluso un inventario.	01/01/2021

devono rispettare per proteggere la qualità dell'acqua e la salute pubblica.

L'Emergency Planning and Community Right-to-Know Act (EPCRA), approvato nel 1986 per via dei rischi connessi allo stoccaggio e alla manipolazione di sostanze tossiche, richiede che gli impianti industriali e federali riportino dati sulle emissioni di mercurio e i suoi composti [124].

11.4 Normativa italiana

L'UE ha definito la soglia del consumo di suolo zero entro il 2050 adottando la Direttiva UE 2025/2360 sul Mo-

nitoraggio del Suolo, che impone parametri per valutare la "salute" dei terreni, ma lascia ai singoli Paesi l'onere di fissare i valori soglia operativi. Questi ultimi non possono fornire una valutazione affidabile degli indicatori di contaminazione del suolo, ma possono essere utili come primo passo nella valutazione del rischio ambientale. Di seguito si riportano i valori di riferimento del suolo in ambito nazionale basati su dati ecotossicologici specifici per gli organismi del suolo, allo scopo di valutarne gli effetti ambientali diretti [125].

Per le acque sotterranee la Direttiva 2006/118/EC fornisce un elenco di parametri di base che le nazioni devono

Tabella 23. Valori di riferimento del suolo u.m. in mg/Kg (CSC A e C D.Lgs. 152/06 e s.m.i., CSC B DM 46/2019 PNEC (Concentrazione Prevedibile Priva di Effetti), HCx (concentrazioni di rischio con effetti percentuali avversi) [125].

Analita	CSC_A	CSC_C	CSC_B	PNEC	HC5	HC10	HC20	HC50
As	20	30	50	1,9	¾	2,6	4,3	11,1
Cd	2	5	15	1	2,5	5,2	11,6	45,6
Co	20	30	250	0,8	15,9	21,4	30,5	60
CrVI	2	2	15	0,03	1,81	3,2	5,8	16,3
Cr tot	150	150	800	21,1	¾	-	-	-
Cu	120	200	600	5	25,5	45,9	86,9	258,7
Hg	1	1	5	0,4	1,9	4	9,6	52,3
Ni	120	120	500	1,2	18,6	25,6	36,3	65,8
Pb	100	100	1000	14	75,9	112,1	179,8	444,1
Se	3	3	15	0,07	0,3	0,4	0,4	0,5
Zn	150	300	1500	9,2	47,1	63,2	90,3	178,5

Tabella 24. Valori di soglia dei metalli/metalloidi nei paesi EU per le acque sotterranee [126].

Paese	Mandati, riferimenti e obiettivi	Valore di soglia
Stati membri dell'UE	Il mercurio deve essere valutato come sostanza ad alto rischio, potenzialmente in grado di compromettere il mantenimento del "buono stato chimico delle acque".	0.70-1.0 µg/L
Italia	In ottemperanza al Decreto Legislativo n. 30/2009, emanato in recepimento alla Direttiva 2006/118/EC	1.0 µg/L
Irlanda	Stabilito dall'USEPA come valore di soglia	0.75 µg/L
Austria	Soglia nazionale basata sui livelli di fondo e sugli standard di qualità ambientale.	0.20 µg/L
Francia	Le soglie variano leggermente a seconda dello specifico piano di gestione del bacino idrografico (RBMP).	0.70-1.0 µg/L
Germania	Il Gruppo di lavoro sulle questioni idriche (LAWA) stabilisce delle "soglie di non significatività" per il mercurio.	0.1-0.2 µg/L
Spagna	Stabilito come soglia standard per la maggior parte delle falde acquifere a tutela la salute umana e l'ambiente.	0.50 µg/L
Altri dati UE	Circa 18 Stati membri hanno riferito di aver stabilito recentemente soglie specifiche per il mercurio nelle acque sotterranee.	Dato sito specifico

considerare quando stabiliscono le proprie soglie, tra cui il mercurio. Di seguito sono riportati i valori di soglia per i principali paesi dell'UE, negli altri stati le soglie nazionali per le acque sotterranee relative al mercurio variano in genere tra 0,07 e 1,0 µg/L, tenendo conto delle variazioni naturali dei livelli di fondo regionali (vedere tabella 24 [126]).

11.5 Valori limite nelle matrici ambientali: panoramica internazionale

Di seguito si riportano alcuni valori di soglia adottati dai paesi comunitari, nei comparti ambientali suolo-sottosuolo e acque sotterranee, per i principali metalli/metalloidi.

Si evidenzia che in quasi tutti i paesi dell'UE il mercurio per via della sua pericolosità ha il valore di soglia più basso di altri metalli, anche rispetto ad arsenico, cadmio e piombo considerati estremamente tossici. Per le acque minerali e quelle destinate al consumo umano, i Decreti italiani e Direttive Europee presentano il medesimo valore di soglia pari a 1 µg/l [127].

La valutazione del rischio dell'EPA del 2013 ha stabilito i seguenti livelli di *screening* per il mercurio inorganico: nei suoli ad uso residenziale 0,45 mg/kg e nei suoli industriali 7,4 mg/kg, metilmercurio suoli ad uso residenziale 0,78 µg/g, suoli industriali 10 µg/g [128] e per le acque sotterranee gli attuali livelli massimi di contaminazione sono di 2 µg/L [129].

I livelli di *screening* regionali (RSL) definiti dall'EPA statunitense, rappresentano le concentrazioni di contaminanti sicuri per la salute umana in vari scenari espositivi, che con diverse eccezioni, possono essere fissati su base sito-specifica grazie ai valori di fondo di matrici incontaminate. La Tabella 25 a scopo esemplificativo riporta i valori di soglia per i suoli elencati nell'Hazardous Substance Cleanup Act (HSCA), una legge ambientale dello stato del Delaware [130].

12. IMPATTO AMBIENTALE DEL MERCURIO IN ITALIA: PRINCIPALI CASI STUDIO

12.1 Mercurio nell'area costiera del Friuli-Venezia Giulia

Come visto in precedenza (Cfr. paragrafi 9.3 e 10.3), il Mare Adriatico settentrionale è noto per l'estesa contaminazione da mercurio, nei sedimenti, acque e biota dell'area costiera del Friuli-Venezia Giulia, ad opera di due distinte sorgenti di contaminazione primaria, la miniera di Idrija in Slovenia e l'impianto cloro-alcali di Torviscosa [119, 131].

La prima delle due fonti di inquinamento, nonostante la miniera di Idrija sia stata chiusa da quasi 30 anni, è originata dai residui di lavorazione di cinabro e mercurio nativo abbandonati in prossimità degli impianti, lungo le sponde del sistema fluviale Isonzo-Idrija che durante i periodi di

Tabella 25. Livelli di *screening* HSCA del Delaware - ottobre 2024, relativo ai principali composti di mercurio [130].

Analita	Suolo (mg/kg)	Acque sotterranee (ug/L)	Sedimenti di acqua dolce (mg/kg)	Acque dolci superficiali (ug/L)	Sedimenti marini (mg/kg)	Acque marine superficiali (ug/L)	Suoli superficiali (mg/kg)
Cloruro di mercurio	23	0.57					
Mercurio (elementare)	11	0.063	0.18	0.026	0.13	0.016	0.0005
Metilmercurio	0.78	0.2		0.004			
Acetato di fenilmercurio	0.51	0.16					

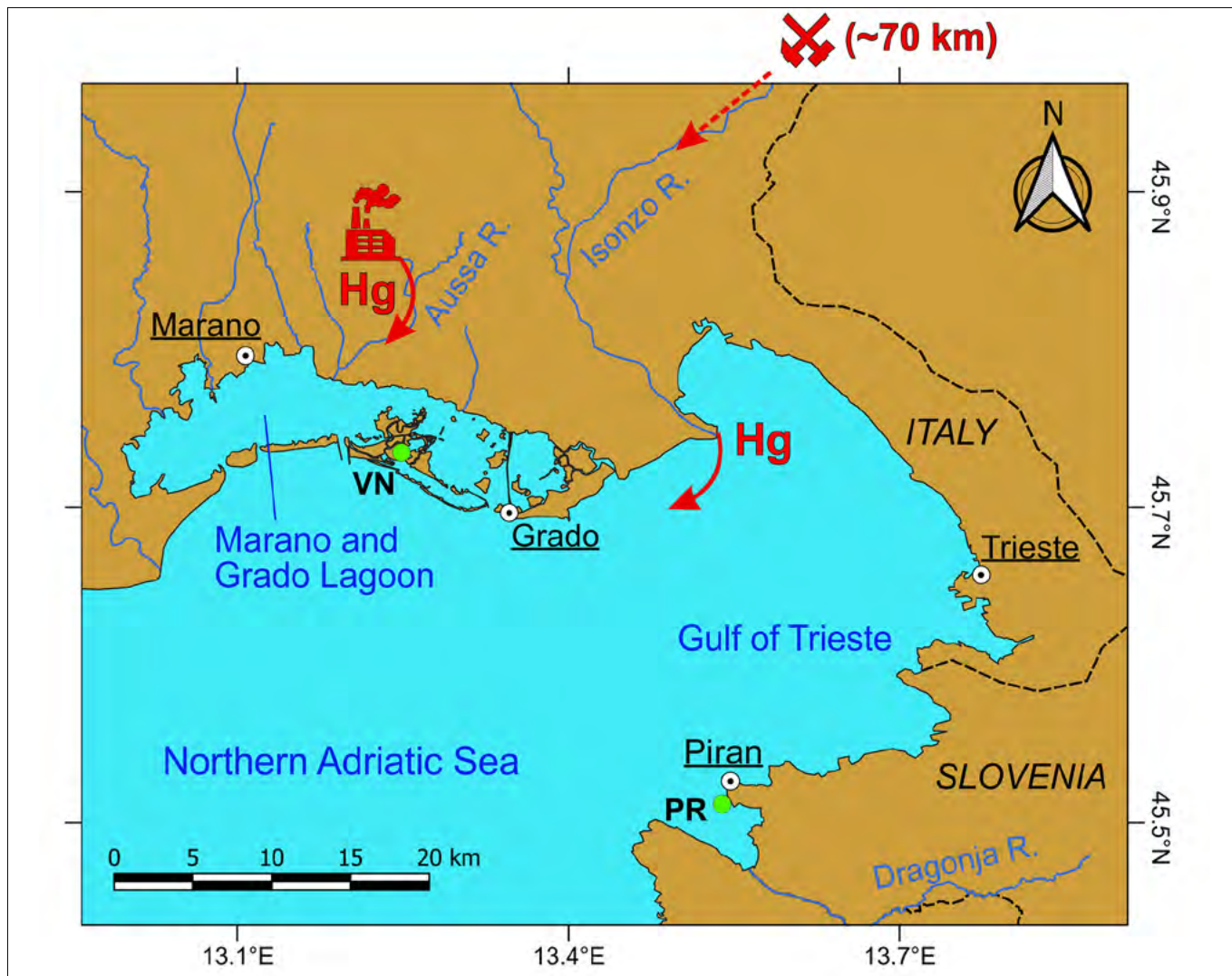


FIGURA 32. Planimetria dell'area adriatica impattata da mercurio con le due sorgenti di contaminazione [131].

piena trasporta sedimenti ricchi dell'elemento nel Golfo di Trieste. Per ciò che riguarda l'altra area sorgente di contaminazione da mercurio, le modalità di trasporto di solidi sospesi verso la laguna di Grado e Marano sono simili: in questo caso l'immissario è il sistema fluviale Aussa-Corno. Vista la rilevanza ambientale e l'intensa e anomala contaminazione da mercurio per un'area costiera, sono state eseguite numerose ricerche, sia nelle aree a terra sia in quelle marine, per stabilirne l'impatto e il grado di inquinamento nei comparti ambientali [119,131,132,133,134, 135]. Le indagini svolte, molte delle quali coordinate dall'Università di Trieste e alcune con il supporto di ARPA FVG, hanno fatto registrare i risultati che si riportano di seguito.

Suolo: la contaminazione da mercurio ha raggiunto circa 80 µg/g in prossimità delle rive del fiume Isonzo ed è diminuita fino a circa 0,2 µg/g in contiguità del fiume Torre, affluente di destra dell'Isonzo con predominanza di solfuro mercurico e mercurio elementare. La biomassa microbica del suolo non è stata influenzata negativamente dalla contaminazione da mercurio, così come la maggior parte delle attività biologiche del suolo, ma solo in maniera parziale. L'arilsolfatasi e la fosfatasi acida, enzimi del suolo che svolgono ruoli ecologici fondamentali, potrebbero favorire il trasferimento di mercurio presente nell'area dalle radici alle piante [132].

Acqua e sedimenti fluviali: il maggior contributo antropico di mercurio per la fascia costiera del Friuli-Venezia Giulia è determinato dal fiume Isonzo che sfocia a nord della laguna di Grado e Marano, influenzato dagli apporti del torrente Idrija ubicato in destra idrografica nel territorio sloveno, che opera il drenaggio di suoli e materiali contaminati dal sito omonimo. Analisi chimiche effettuate su acque, sedimenti fluviali e marini nella foce dell'Isonzo, hanno mostrato un aumento di circa il 300% di mercurio totale dal fiume Idrija nei pressi della miniera all'estuario dell'Isonzo, così pure del metilmercurio dallo 0,5% all'1,5% del totale [133].

Sedimenti costieri: la foce del fiume Isonzo è stata la sorgente di mercurio nel Golfo di Trieste fin dal XVI secolo, rendendo questo bacino poco profondo una delle aree marine più contaminate per tempo e quantità di metallo accumulato. Un esteso campionamento dei sedimenti marini (80 stazioni) in tutto il Golfo di Trieste ha registrato, per il mercurio totale, valori medi di 5,04 mg/kg e mediane pari a 3,10 mg/kg. I primi 50 cm di sedimenti nel settore centrale del Golfo di Trieste sono risultati notevolmente contaminati dal mercurio, fino a 25 volte oltre ai valori di fondo naturale, e anche da altri metalli/metalloidi. Le concentrazioni più elevate sono state rinvenute lungo l'area litoranea del settore settentrionale, dove era presente in for-

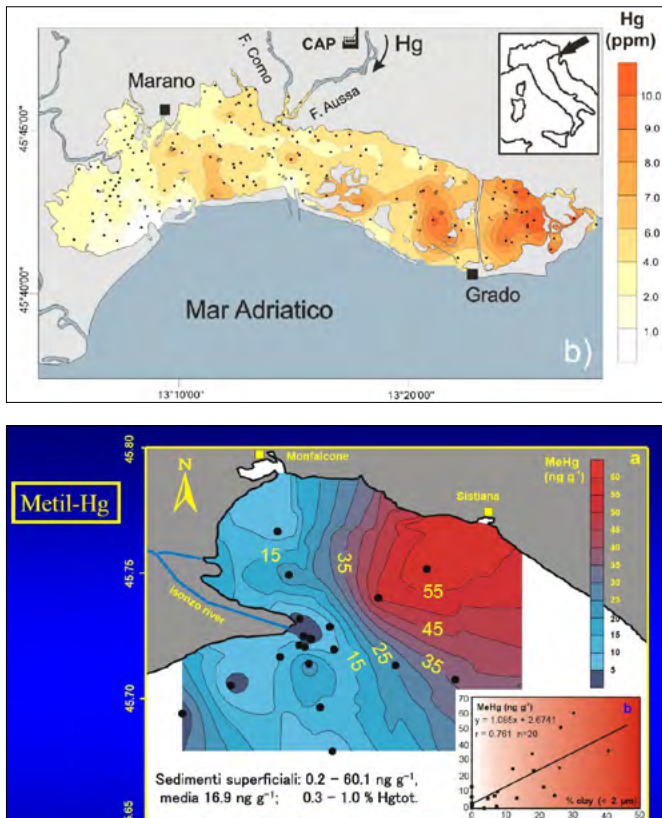


FIGURA 33. In alto mercurio totale nei sedimenti della Laguna di Grado e Marano (modifica da Acquavita *et al.*, 2012a) [134], in basso valori di metilmercurio nel Golfo di Trieste (da Covelli *et al.*, 2001 Appl. Geochem.) [119].

ma detritica, come cinabro, nei sedimenti sabbioso-limosi vicino alla foce del fiume e alle spiagge circostanti, mentre nei sedimenti del golfo risultava associato alle frazioni fini del sedimento e/o alla sostanza organica [119, 133, 134]. *Hotspots* di metilmercurio sono stati rinvenuti in *facies* pelitiche profonde nella parte nord-est del bacino (Cfr. Figura 33) [119, 134].

Uno studio del 2023 [136] ha investigato i flussi di particelle di sedimenti in deposizione e mercurio associato in 4 siti ubicati nel settore più interno del Golfo, un'insenatura poco profonda che favorisce l'accumulo di sedimenti fini. I siti P1 e P2 si trovano in un allevamento di mitili, a 6 e 10 m di profondità di fronte alla foce del Timavo, il P4 a 5 m di profondità è caratterizzato dalla presenza di fanerogame marine e si trova in prossimità di un'area allestita per stoccaggio dei sedimenti dragati, il P5, il meno profondo, 4 m di fronte la spiaggia turistica di Marina Julia (Cfr. Figura 34). Le particelle di sedimento (SSP) erano costituite per lo più da limo ($77,7 \pm 10,1\%$), con una concentrazione di mercurio compresa tra 0,61 e 6,87 $\mu\text{g/g}$, con i flussi più elevati in P4 e P1 durante i periodi di elevata portata fluviale. La ricerca ha evidenziato che gli apporti di particolato sospeso dell'Isonzo continuano a convogliare mercurio nel Golfo di Trieste, soprattutto a seguito di piene fluviali, uno dei fattori naturali predominanti che influenzano le variazioni del flusso di mercurio nella zona dell'Adriatico Settentrionale [136].

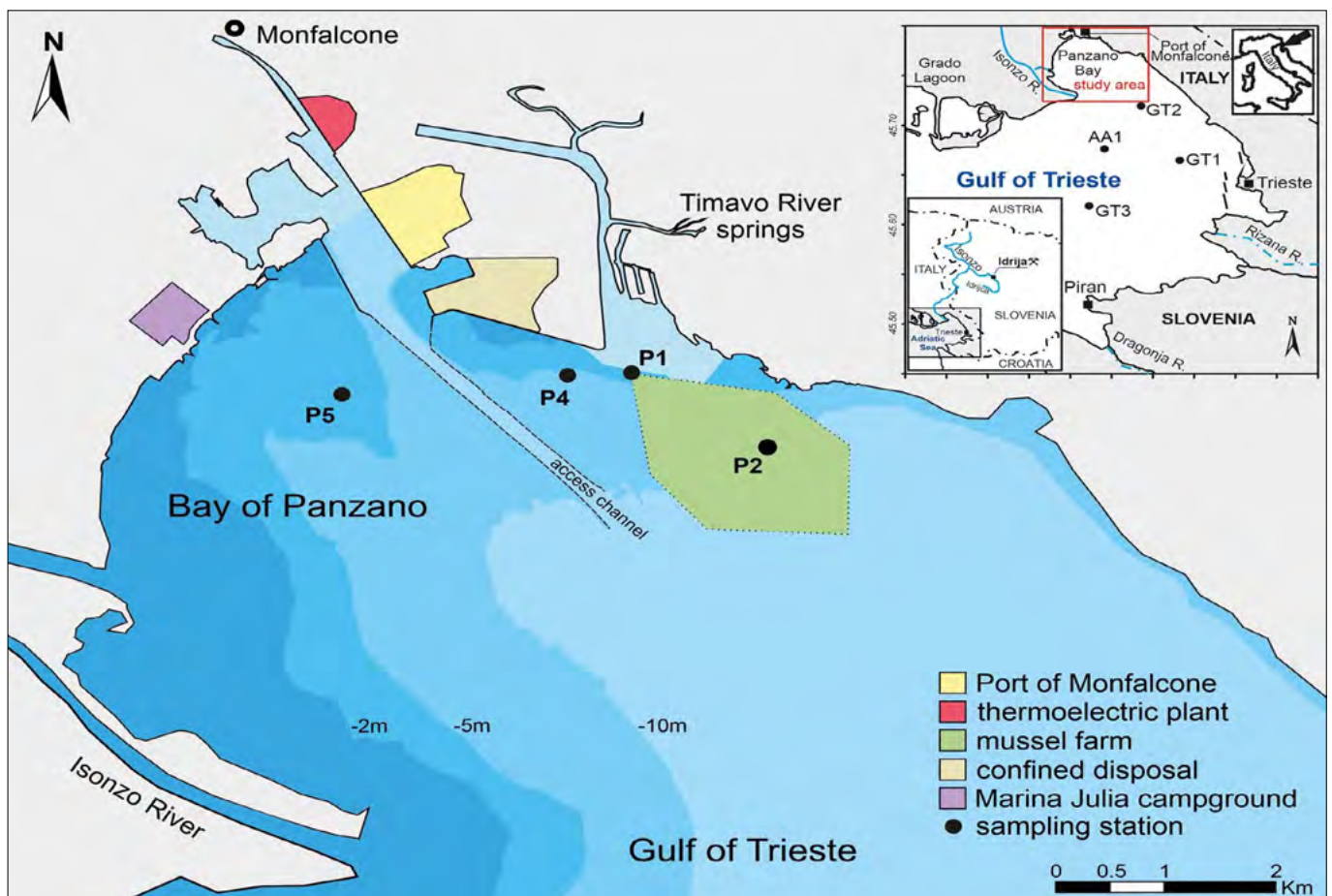


FIGURA 34. Mappa dell'area di studio e ubicazione dei siti di campionamento (P1, P2, P4 e P5) in prossimità del canale di accesso principale al porto di Monfalcone (Baia di Panzano, Golfo di Trieste).

NOTA: in giallo il Porto di Monfalcone, in arancione l'area di stoccaggio dei sedimenti dragati, in verde le aree di allevamento dei mitili, in cremisi l'impianto termoelettrico di Monfalcone e in viola la spiaggia di marina Julia [136].

12.2 Impatto ambientale dell'estrazione di mercurio dalle miniere toscane

Nonostante le attività minerarie condotte nel distretto amiatino siano cessate da oltre 30 anni, l'ecosistema ancora oggi risente della contaminazione da mercurio ad esso correlata. Le prime informazioni sulla dispersione di mercurio in quest'area risalgono al 1966, quando fu segnalata un'ampia contaminazione nei sedimenti e nelle acque superficiali, a seguito dell'attività mineraria al tempo ancora attiva. La contaminazione da mercurio proveniente dall'area sorgente si è propagata nei fiumi Tevere e Paglia, estendendosi per almeno 100 km a valle idrologica e veicolata sotto forma di particolato (Cfr. Figura 35) [137].

Nelle calcine particolarmente ricche di mercurio l'elemento è presente in forma metallica e in goccioline di



FIGURA 35. Bacini idrografici del Paglia in blu e del Tevere in rosa [7].



minerale, ampiamente visibili sulla superficie del suolo, in particolare in prossimità degli impianti di torrefazione e dei condensatori. Nell'area in esame, oltre ai monitoraggi periodici condotti da ARPA Toscana, sono stati effettuati diversi interventi di risanamento ambientale e riqualificazione del distretto minerario [7, 15, 138].

L'intervento di bonifica più importante è stato realizzato nell'area mineraria di Abbadia San Salvatore dedicata all'estrazione del cinabro sino al 1976, la più critica in termini di impatto ambientale derivato dall'estrazione e lavorazioni pregresse del mercurio. Oltre alla volatilità del mercurio metallico che impone il monitoraggio dell'aria, è stata eseguita la demolizione di edifici e manufatti di non rilevanza museale, scotico dei terreni superficiali contaminati, messa in sicurezza permanente delle impronte delle linee fumi e della ciminiera, pulizia e decontaminazione degli edifici e impianti da riqualificare nei Lotti 2 e 3 [15, 138]. I materiali di risulta derivanti dalle operazioni sopra elencate, sono stati conferiti all'interno del sito in un volume confinato della superficie di circa 2760 m². L'attività di controllo svolta da ARPA Toscana conferma la presenza di contaminazione da mercurio nell'aria e nei piezometri interni del sito dell'area denominata Lotto 6, risultata la maggiormente contaminata [138]. Nel 2013 è stato eseguito un intervento di messa in sicurezza di rilievo, la realizzazione di un sistema di canalizzazione *ex novo*, in sostituzione del precedente sottodimensionato e che scaricava le acque all'esterno. L'opera è stata realizzata per mettere in sicurezza il sito minerario e l'abitato di Abbadia dal rischio di inondazioni [15].

Nel 1999 altri ex 15 siti minerari sono stati individuati come siti contaminati da bonificare (Cfr. Tabella 26) confermati dal Consiglio Regionale della Toscana nel 2014 [7]; tra questi spicca l'area mineraria del Siele, oggetto di bonifica e di riqualificazione a fini museali [15].

Indagini e studi propedeutici a valutare l'impatto ambientale del mercurio nell'area, per la maggior parte coor-

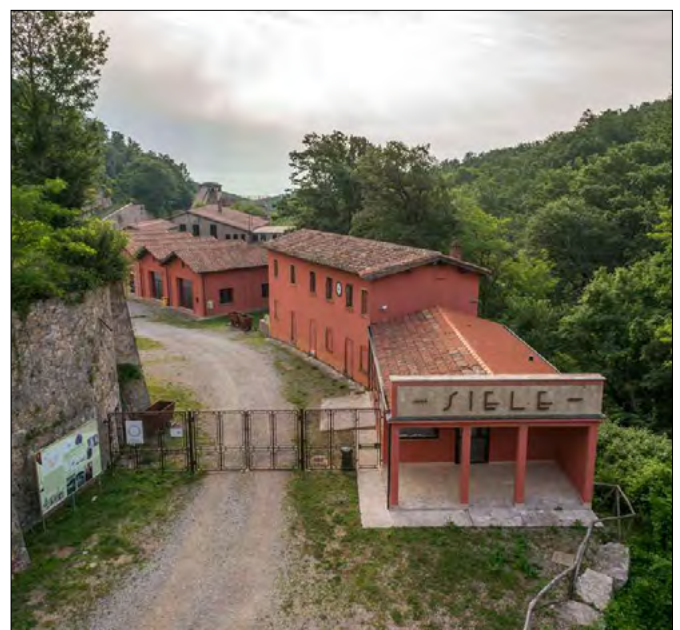


FIGURA 36. A sinistra miniera di Abbadia San Salvatore lotti di bonifica, a destra villaggio minerario del Siele [15].

Tabella 26. Siti di bonifica connessi alle attività di estrazione e lavorazione del mercurio.

Denominazione	Indirizzo	Comune	Struttura ARPAT	Regime Normativo	Iter bonifica
Miniera di Hg - Bagni San Filippo	Loc. Bagni S. Filippo	(SI) Castiglione d'Orcia	Dip. Siena	ANTE 471/99	ATTIVAZIONE ITER (ISCRIZIONE IN ANAGRAFE)
Agip Mineraria AREA di Proprietà Comunale	-	(SI) Abbadia San Salvatore	Dip. Siena	471/99	BONIFICA / MISP IN CORSO
Agip AREA MINERO-METALLURGICA (6lotti)	-	(SI) Abbadia San Salvatore	Dip. Siena	471/99	BONIFICA / MISP IN CORSO
Miniera di Hg - Arcidosso – Bagnore	Loc. Bagnore	(GR) Arcidosso	Dip. Grosseto	471/99	BONIFICA / MISP IN CORSO
ARGUS o Abetina	Loc. Le Solforate	(SI) Piancastagnaio	Dip. Siena	471/99	MP / INDAGINI PRELIMINARI
Area Mineraria-Metallurgica Siele	Loc. Siele	(SI) Piancastagnaio	Dip. Siena	471/99	BONIFICA / MISP IN CORSO
Area Mineraria Siele	-	(GR) Castell'azzara	Dip. Grosseto	471/99	BONIFICA / MISP IN CORSO
Miniera di Hg - Castell'Azzara – Cornacchino	Loc. Cornacchino	(GR) Castell'azzara	Dip. Grosseto	ANTE 471/99	ATTIVAZIONE ITER (ISCRIZIONE IN ANAGRAFE)
Miniera di Hg - Castell'Azzara - Miniera Morone	Loc. Miniera Morone	(GR) Castell'azzara	Dip. Grosseto	471/99	BONIFICA / MISP IN CORSO
Miniera di Hg - Semproniano – Cortevicchia	Loc. Cortevicchia	(GR) Semproniano	Dip. Grosseto	ANTE 471/99	ATTIVAZIONE ITER (ISCRIZIONE IN ANAGRAFE)
Miniera di Hg - Catabbio – Semproniano	Loc. Catabbio	(GR) Semproniano	Dip. Grosseto	ANTE 471/99	ATTIVAZIONE ITER (ISCRIZIONE IN ANAGRAFE)
Miniera di Hg - Sorano – Montebuono	Loc. Montebuono	(GR) Sorano	Dip. Grosseto	ANTE 471/99	ATTIVAZIONE ITER (ISCRIZIONE IN ANAGRAFE)
Miniera di Hg - Monte Labbro 1 – Arcidosso	Loc. Monte Labbro 1	(GR) Arcidosso	Dip. Grosseto	ANTE 471/99	ATTIVAZIONE ITER (ISCRIZIONE IN ANAGRAFE)
Miniera di Hg - Monte Labbro 2 – Roccalbegna	Loc. Monte Labbro 2	(GR) Roccalbegna	Dip. Grosseto	ANTE 471/99	ATTIVAZIONE ITER (ISCRIZIONE IN ANAGRAFE)
Miniera di Hg - Scansano - Cerreto Piano	Loc. Cerreto Piano	(GR) Scansano	Dip. Grosseto	471/99	BONIFICA / MISP IN CORSO

Fonte: elaborazione Amici della Terra su dati ARPAT – Sisbon aggiornati al 2014 [7,15].

dinati dall'Università di Firenze in collaborazione con altri atenei, per i comparti ambientali d'interesse hanno fornito gli esiti di seguito sintetizzati [7, 137, 139].

Suolo e sottosuolo: nelle aree in cui il cinabro veniva lavorato le concentrazioni di mercurio al suolo risultano molto alte (da 150 a 400 mg/kg), diminuendo poi progressivamente all'allontanarsi dalla zona e giungendo ad un valore di 0,64 mg/kg a 3 km di distanza dagli stabilimenti di distillazione. Le concentrazioni trovate nel suolo nell'area di Abbadia San Salvatore per il metilmercurio vanno da 7,9 ng/g a 45 ng/g [7, 137].

Materiali calcinati: i campioni di calcina raccolti nella Miniera di Abbadia San Salvatore hanno mostrato concentrazioni di mercurio comprese tra 25 µg/g e 1500 µg/g, ben al di sopra di 1.06 µg/g valore ove è probabile che si osservino effetti nocivi negli organismi che vivono nei sedimenti [137]. Tenori elevati di metilmercurio, oltre che nelle calcine, sono stati registrati anche nei sedimenti fluviali e nei pesci, a testimonianza che i materiali di scarto rappresentano una fonte significativa di mercurio per l'ecosistema del fiume Paglia [137, 139].

Sedimenti fluviali e lacustri: i campioni prelevati a valle idrologica dell'area amiatina presentano concentrazioni di mercurio variabili tra 0,26 e 14 µg/g nei sedimenti fluviali e tra 11 µg/g e 15 µg/g nei sedimenti lacustri [137].

I dati indicano che le concentrazioni di mercurio totale nei campioni di sedimenti fluviali raccolti a valle della miniera di Abbadia sono elevate e spesso superano il già menzionato valore limite di 1.06 µg/g, [139]. Al contrario, i sedimenti a monte dei siti minerari contengono concentrazioni di mercurio significativamente inferiori (0,023-0,27 µg/g) [137], che seppur al di sotto dei limiti previsti dalla normativa vigente, sono risultati generalmente superiori ai valori di fondo naturale di questa matrice (Cfr. Tabella 7).

Acque superficiali: i campioni di acqua raccolti dal gruppo di lavoro dell'Università di Firenze nell'area di Abbadia San Salvatore, mostrano concentrazioni molto variabili di mercurio da 0,0032 µg/L a più di 1,4 µg/L. Alla confluenza tra Paglia e Tevere il range di valori di mercurio oscilla da 0,00078 µg/L a 0,32 µg/L [7, 137]. Così come avviene per l'Isonzo nell'Adriatico settentrionale [136], è stata riscontrata una correlazione significativa tra il mercurio presente nell'acqua non filtrata e il particolato sospeso, suggerendo che il trasporto dell'elemento avvenga prevalentemente attraverso la fluttuazione delle particelle nell'acqua [137].

Biota: la concentrazione di mercurio nei campioni di muscoli dei pesci d'acqua dolce, tra i quali la lasca e il barbo italico [139], raccolti a diverse distanze da Abbadia San Salvatore variano da 160 a 1200 µg/kg (peso umido)

[137,7]. Tali concentrazioni nei tessuti dei pesci sono tra le più elevate trovate a valle delle aree minerarie. Un precedente studio condotto durante gli anni '70, prima della cessazione dell'attività estrattiva del sito di Abbadia San Salvatore, indicava che le concentrazioni di mercurio nei tessuti dei pesci erano pari a 8,0 µg/g, decisamente superiori a quelle attuali [139]. A distanze maggiori, lungo i fiumi Paglia e Tevere, i valori diminuiscono notevolmente pur rimanendo in generale elevati, da 52 µg/kg a 560 µg/kg [7]. La concentrazione di metilmercurio riscontrata nei pesci raccolti nel fiume Paglia generalmente supera la soglia di 0,3 µg/g (peso umido) raccomandata dall'U.S. EPA per proteggere la salute umana. Elevate concentrazioni di metilmercurio nei pesci del fiume Paglia indicano una metilazione attiva del mercurio in questo sistema fluviale e il suo trasferimento ai pesci d'acqua dolce [137]. Si sottolinea comunque che quest'ultimo studio [137,139] è stato condotto solo sui pesci erbivori, che solitamente contengono concentrazioni minori di mercurio dei pesci carnivori più in alto nella catena alimentare, ma dimostra comunque la persistenza della contaminazione e la sua biodisponibilità nel sistema Paglia/Tevere [7].

12.3 Progetto MOVERS-Hg

Il progetto MOVERS-Hg, finanziato dal MASE per il periodo 2025-2027, è finalizzato a definire metodologie di *screening* per la stima delle diverse forme di mercurio nei suoli e relativa valutazione dei rischi per la salute e per l'ambiente ai fini dell'identificazione delle aree contaminate e della loro gestione sostenibile. Le attività previste dal progetto sono le seguenti:

- Identificazione delle metodologie di campionamento ed analisi delle diverse frazioni di mercurio nei suoli con particolare riferimento alla mobilizzabile in fase liquida, alla volatile, e a quella direttamente accessibile per l'uomo.
- Sperimentazione nelle due aree di studio afferenti rispettivamente ai sistemi fluviali Paglia-Tevere (Toscana) e Isonzo (Friuli-Venezia Giulia).
- Messa a punto di una procedura di estrazione sequenziale in ambito SNPA (ISPRA e ARPA), per lo studio del frazionamento chimico del mercurio finalizzato alla valutazione della sua mobilità ambientale, condotta su campioni di suolo prelevati dalle due aree di studio.
- Definizione di modelli innovativi di valutazione dell'esposizione e del rischio, specifici per le diverse frazioni di mercurio ed applicazione alle aree di studio.
- Divulgazione dei risultati e organizzazione di *workshop* tecnico/scientifici.

Le attività del progetto, oltre che rispondere alle richieste della Convenzione di Minamata, si inquadrano nel solco di altre norme nazionali (Strategia Nazionale per la Biodiversità adottata con il Decreto n. 252 del Ministro dell'ambiente e della sicurezza energetica il 3 agosto 2023) e comunitarie (Strategia per il Suolo per il 2030 e Proposta di Direttiva per il Monitoraggio del Suolo e la Resilienza del 2023) sulla protezione dei suoli, sia in termini di definizione di adeguate strategie di monitoraggio specifiche

per il mercurio sia per una affidabile valutazione dei rischi per la salute e per l'ambiente. Il progetto, coordinato da ISPRA, prevede il coinvolgimento delle ARPA Regionali, dell'Istituto Superiore di Sanità e dell'Università di Trieste e di Firenze che hanno svolto o stanno svolgendo attività di ricerca su protocolli di monitoraggio specifici per la determinazione delle forme volatili del mercurio attraverso il desorbimento termico in aree vaste contaminate da mercurio. Gli interventi riguardano principalmente i suoli contaminati, integrati da una valutazione dei rischi sanitari per i recettori ambientali. Saranno quindi focalizzati in zone industriali e minerarie interessate dalle sue lavorazioni, laddove i processi industriali utilizzavano celle al mercurio per la produzione della soda e avveniva la combustione dei minerali. La convergenza di questi obiettivi consentirà di ottimizzare le strategie operative, riducendo l'impiego di risorse economiche ed ambientali e garantendo al contempo una maggiore tutela sanitaria e ambientale [140].

13. CONCLUSIONI

Seppur questo contributo sia di prevalente natura divulgativa e a supporto di azioni future, argomenti e procedure tecniche verranno affrontati nel già menzionato progetto MOVERS-Hg, ciò non di meno le informazioni qui riportate impongono alcune riflessioni e considerazioni.

Inquadramento storico ambientale. In analogia con il piombo e l'amianto [141], il mercurio dall'antichità fino all'epoca moderna è stato usato per scopi "magici" e "rituali" [1, 53]. L'approccio avveniristico del trattato "Naturalis historia" di Plinio il Vecchio che descrisse il mercurio "*come un veleno su tutto e rompe i vasi penetrandoli con una corruzione maligna*" [1], illustrava l'utilizzo del piombo nell'Antica Roma in tubature, utensili e a scopo farmacologico, mentre descriveva l'amianto "*simile all'allume, non si consuma a causa del fuoco*" [143]. Parallelamente il percorso tra leggende, miti e scienza per i tre suddetti analiti proseguì anche durante il Medioevo. In quel periodo per Paracelso il mercurio simboleggiava l'aspettativa di convertire i metalli vili in argento, oro o qualcosa di più prezioso [1], il piombo consacrato dagli alchimisti a Saturno era considerato per le sue proprietà come un miscuglio di zolfo e argento vivo [142], l'amianto veniva chiamato Lana di Salamandra poiché si credeva che l'anfibio possedesse la capacità di sfidare il fuoco senza bruciarsi [141]. Nei secoli successivi il loro utilizzo proseguì nelle pratiche mediche. La tossicità dei vapori di mercurio fu già descritta da Paracelso nel XVI secolo [1], per il piombo sin dai tempi più antichi sono conosciuti i sintomi da avvelenamento conosciuti come saturnismo; invece, per l'amianto la sua pericolosità fu nota alla fine del XIX secolo [141]. Benché essi agiscano in percorsi, tempi e modalità differenti nei recettori ambientali, il denominatore comune è l'inquinamento antropico e le sue implicazioni sociosanitarie, ambedue ereditati dall'era industriale (per il mercurio addirittura secolare) e per quanto ci riguarda deflagrato durante il *boom* economico. Simultaneamente alla crescita economica, la produzione e la lavorazione di questi composti è proseguita intensivamente sino ai giorni nostri, invece di essere bandita o perlomeno

limitata visti i loro effetti nocivi noti da tempo a danno dei lavoratori e delle popolazioni esposte, reso ancor più grave dal fatto che ormai sono avvalorati scientificamente da studi e ricerche.

Geologia del mercurio. Il mercurio geogenico a differenza di altri metalli/metalloidi come ad esempio l'arsenico, di genesi prettamente magmatica, risalendo in superficie intrude in modo "trasversale" tutti gli ambienti geologici, indistintamente sedimentari, vulcanici e metamorfici. Il sito di Almaden è costituito da sequenze sedimentarie intercalate da granitoidi e rocce metamorfiche, Idrija da rocce carbonatiche, magmatiche e scisti, nelle miniere amiatine le mineralizzazioni sono incassate tra rocce sedimentarie e vulcaniche. Non sono esenti dalla presenza di mercurio neppure le aree geologiche stabili da miliardi di anni (Scudo scandinavo, cratoni americani ecc.), laddove esso è presente in natura ad elevati valori per via di vari fattori (foreste, sostanza organica nei suoli, latitudine, ecc.). La diversificazione dell'età dei principali giacimenti di mercurio mondiali, secondo alcuni autori dipende dalla presenza di sistemi di faglie, oggetto di processi tettonici, vulcanici, di collisioni continentali e di eventi orogenetici [21], che da un punto di vista geologico-scientifico si ritiene pienamente condivisibile. Ciò è in parte avallato dai tre siti della cintura mediterranea, che pur avendo un'età diagenetica differente (Almaden ~430-361 Ma, Idrija 245-235 Ma e Monte Amiata ~ 0.3 Ma), sono tutti caratterizzati dalla presenza di sistemi di faglie e lineazioni tettoniche, attraverso le quali il mercurio è risalito dalle profondità e in seguito è stato distribuito in superficie.

Sintesi globale. Relativamente all'impatto ambientale del mercurio, la situazione su scala mondiale è diversificata tra un'area geografica all'altra, spesso anche nel medesimo continente, il che rende molto complesso il quadro d'in-

sieme. Prima della Convenzione di Minamata il mercurio era già regolamentato in diversi paesi sviluppati e in via di sviluppo. Nel 2007 l'UE ha vietato la produzione di dispositivi contenenti mercurio, nel 2008 gli Stati Uniti hanno firmato una legge che vieta le esportazioni di mercurio elementare e la Svezia nel 2009 ha vietato i prodotti che lo contengono. Inoltre, a partire dal 2021, la Cina ha limitato la produzione e l'importazione di batterie, interruttori e relè, lampade fluorescenti compatte e a vapori di mercurio ad alta pressione, pesticidi, biocidi, antisettici topici e cosmetici [44]. Oltre alla messa al bando dei prodotti contenenti mercurio, sono stati realizzati interventi di messa in sicurezza consistenti nella dismissione degli impianti di cloro-alkali, di regimazione idraulica e rimozione di sterili e scarti minerari nei siti estrattivi, limitazioni delle emissioni industriali e non ultima una gestione più oculata dei rifiuti. In questo ultimo decennio sono state sviluppate diverse tecnologie di bonifica del mercurio che includono il trattamento con carboni attivi per i fumi, membrane di filtrazione o nanomateriali per le acque, tecniche elettrocinetiche per i suoli. Sono a oggi in fase di studio e sperimentazione l'uso di materiali emergenti, grafene, *biochar*, strutture organiche metalliche (MOF), strutture organiche covalenti (COF), doppi idrossidi stratificati (LDH), minerali argillosi e ossidi di manganese (Cfr. Figura 37) [144].

Le criticità principali sono individuate nel continente africano e in America Latina. In Africa sono stati condotti alcuni studi sulla conoscenza del mercurio, sulla sua distribuzione, sul suo impatto sulle matrici alimentari e ambientali, circa i suoi effetti a scapito della salute umana e ai potenziali danni agli ecosistemi. A causa dell'immensità di ambiti ancora inesplorati, come il commercio del mercurio e i suoi flussi, la sua quantificazione nei cosmetici e in alcuni ambiti professionali, ricercatori e altri scienziati devono

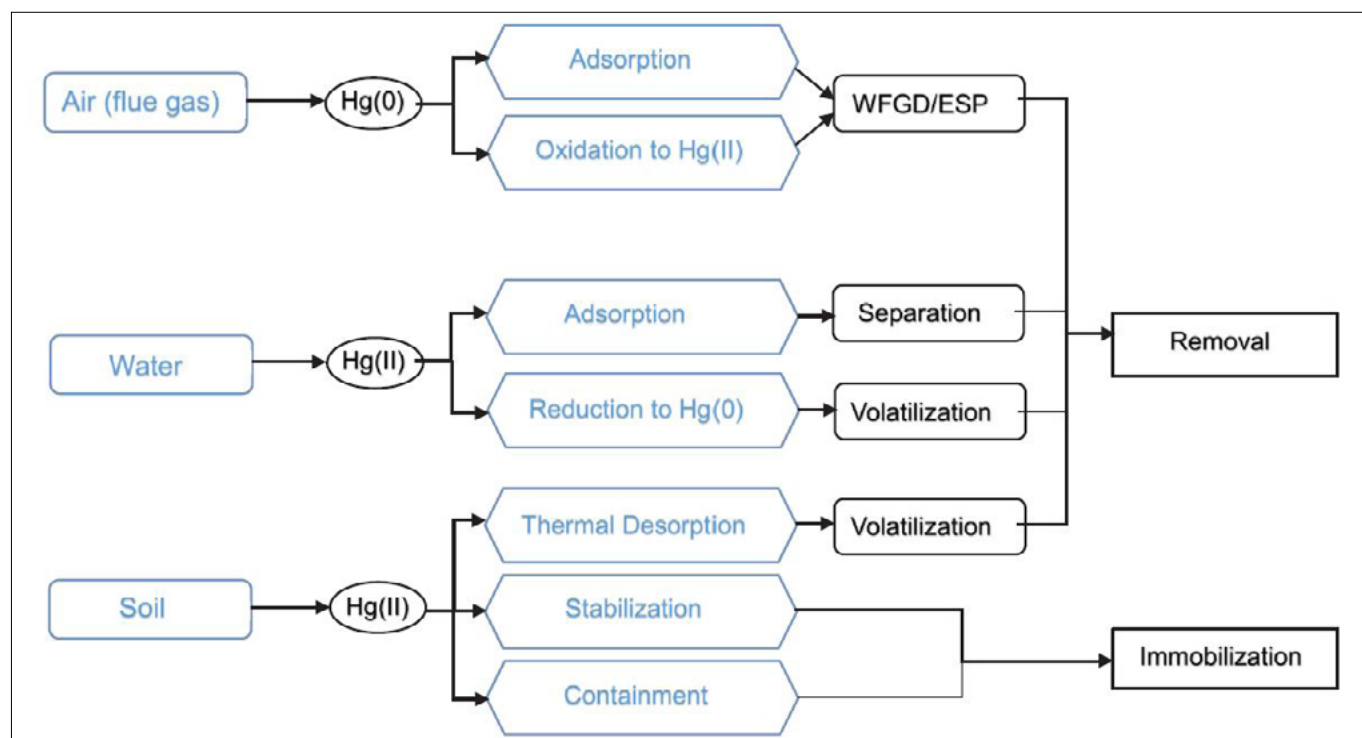


FIGURA 37. Principali meccanismi coinvolti nella "bonifica" del mercurio.

LEGENDA: WFGD, desolfurazione dei gas di combustione umidi; ESP, precipitazione elettrostatica [144].

ancora affrontare importanti sfide per illuminare i decisori politici. In molti paesi africani, il mercurio rappresenta ancora un problema importante perché viene utilizzato nei siti di estrazione dell'oro, negli unguenti per la depigmentazione, in agricoltura e negli amalgami dentali [79]. In Sud America la criticità principale è l'estrazione artigianale dell'oro, circa il 50% delle importazioni di mercurio del Perù finirebbe a Madre de Dios dove i minatori utilizzano tra le 44 e le 50 tonnellate di mercurio annue. Per contrastare i traffici illegali tra Bolivia e Perù, il governo peruviano ha varato l'"Operazione Mercurio" che si traduce in una significativa riduzione della deforestazione senza perdite e lo spostamento di minatori illegali in regioni limitrofe [68]. Anche in Messico, la produzione primaria di mercurio sta sfuggendo al controllo, con picchi di attività dovuti ai suoi prezzi e alla recente acquisizione di siti produttivi da parte di organizzazioni criminali. Secondo l'EIA, i flussi illegali tra aprile 2019 e giugno 2025 ammontano a circa 200 tonnellate di mercurio contrabbandate dallo stato di Querétaro alle miniere d'oro in Bolivia, Colombia e Perù [68].

Un altro scenario ambientale che desta particolare apprensione è rappresentato dai paesi artici. Le correnti effettuano un trasporto a lungo raggio di mercurio elementare nelle regioni artiche, con un tempo di residenza in atmosfera di circa 0.7-1.4 anni, sufficiente per raggiungerle prima di depositarsi, specie in inverno e in primavera. L'esposizione umana al mercurio per le popolazioni locali deriva prioritariamente dalla dieta, dacché la fauna acquatica rappresenta il principale approvvigionamento di proteine [102].

In sintesi, le principali criticità ambientali connesse alla presenza di mercurio su scala planetaria possono essere così sintetizzate.

Così come evidenziato dall' UNEP, la sfida principale risiede nella *quantificazione del rilascio in ambiente del*

mercurio, dovuta alla mancanza di una piena comprensione dei processi base sul rilascio delle emissioni dalle superfici naturali [52], dall'ampia varietà di sorgenti antropiche, dai processi industriali e dai prodotti ad uso quotidiano [53]. A ciò si aggiunge l'esigenza di una conoscenza più approfondita della distribuzione, della trasformazione e del destino del mercurio [86], che ne consenta anche in linea generale una tracciabilità dei flussi.

Tra i settori ad uso intenzionale, l'*estrazione artigianale e su piccola scala dell'oro* è una delle principali fonti di emissioni e rilasci di mercurio in tutto il mondo [145], per la quale si stima un quantitativo di circa 2.700 tonnellate di metallo annue nel suolo e circa 60 in acqua [52]. Come rilevato in precedenza il processo di estrazione dell'oro inizia con la separazione e la cattura delle particelle aurifere dai sedimenti, seguito dalla combustione per separare l'oro dal mercurio che evapora in atmosfera [68]. Le incertezze riguardo alle stime delle emissioni di questo settore, spesso illegale, sono elevate. I minatori sono privi di un'adeguata preparazione professionale, a cui si aggiunge la scarsa consapevolezza dei rischi del mercurio e DPI difficili da reperire [145]. Diversi studi hanno identificato le diverse risorse e le altre sfide affrontate nella supervisione del settore minerario aurifero, ad oggi purtroppo costose poiché i siti minerari sono di difficile accesso e il personale e le risorse tecniche sono limitati [70].

Lo *stoccaggio e lo smaltimento del mercurio* rappresentano un problema crescente. La tendenza globale verso l'eliminazione graduale dei suoi prodotti e dei processi che lo utilizzano, genererà presto un eccesso di mercurio se le scorte rimarranno al livello attuale. Una gestione ecologica dei rifiuti contenenti mercurio sarà nell'immediato futuro una questione critica per la maggior parte dei Paesi [53].

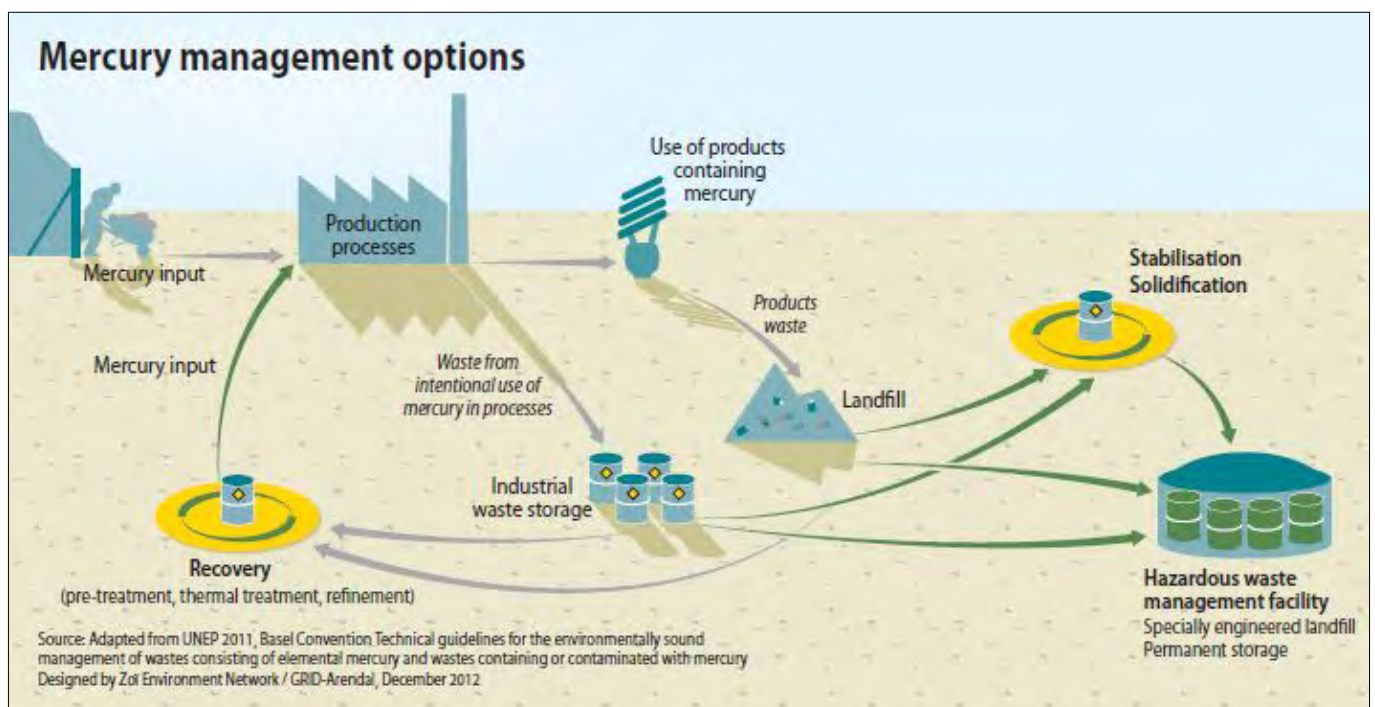


FIGURA 38. Opzioni per la gestione di Mercurio. Fonte: Adattato da UNEP 2011, Linee guida tecniche della Convenzione di Basilea per la gestione ecologicamente corretta dei rifiuti costituiti da mercurio elementare e dei rifiuti contenenti o contaminati da mercurio, da Zoi Environment Network / GRID-Arendal, dicembre 2012 [53].

Da questo si profila la necessità di stoccare, conservare e gestire correttamente i rifiuti contenenti mercurio, evitando il conferimento nelle tradizionali discariche urbane e creando strutture adeguate per i rifiuti pericolosi [53, 76].

Altri settori produttivi contribuiscono agli scarichi diretti in acqua, al rilascio di mercurio nel suolo, nei rifiuti generici e nello stoccaggio specifico dei materiali, tutti elementi di estrema importanza per il suo ciclo globale. Tra questi la produzione di zinco è responsabile del rilascio in ambiente di circa 4.200 tonnellate di mercurio all'anno, mentre pressappoco 940 tonnellate provengono dai prodotti a base di mercurio che entrano nel flusso dei rifiuti solidi, di cui si stima che solo il 6% sia stoccato in modo sicuro. Una stima approssimativa dell'immissione di mercurio di origine antropica nel suolo da queste fonti è pari a circa 7.000-8.000 tonnellate. Per questa potenziale fonte secondaria i meccanismi di diffusione e i percorsi d'inquinamento (rilasci in acqua ed emissioni aeree), non sono ancora ben noti [52].

Per le acque, il **monitoraggio simultaneo dell'inquinamento da metilmercurio connesso alla sua potenziale tossicità per il biota**, anche se oggetto di numerosi studi e ricerche, resta un argomento ancora da approfondire. La valutazione dello *stress* del biota locale correlato al metilmercurio richiede un'analisi complessa della biodisponibilità, del bioaccumulo, della biomagnificazione e delle caratteristiche fisiologiche degli organismi [91].

Una grande sfida per la scienza e la politica è quella di valutare possibili alternative gestionali, come il **controllo ripariale nella forestazione** e la **regolazione dei bacini idrografici**, che potrebbero mitigare la minaccia persistente rappresentata dall'emissione di mercurio dai suoli dei bacini idrografici alle acque superficiali [64].

Nonostante l'utilizzo del mercurio sia in forte diminuzione, ci sono delle eccezioni, come la **produzione di illuminazione e di materie plastiche**, settori molto diffusi che utilizzano cloruro di vinile monomero (CVM). Le prossime azioni future dovranno essere mirate a ridurre l'uso di mercurio in questi specifici settori, per i quali sono già in essere alternative congrue in termini di costi, disponibilità, accessibilità ed efficienza [53].

Valorizzazione culturale dei siti minerari. In ottemperanza alle norme legate alla riconversione e recupero ambientale delle miniere (Legge 752/82; Legge 221/90; Legge 204/1993; Legge 388/2000 e ss.mm. e ii.), ISPRA nel 2006 vara il Progetto ReMi (Rete Nazionale dei Parchi e Musei Minerari Italiani), un programma di studio volto alla conoscenza dello stato dell'arte delle aree minerarie dismesse in Italia, finalizzato alla loro valorizzazione e musealizzazione. Tra queste sono inclusi i musei minerari, musei della scienza e della tecnica, ecomusei, parchi minerari, itinerari tematici, *trekking* minerari, ma anche siti dove sono state introdotte attività "non tipicamente museali" quali ricreative, di artigianato, industriali, etc. Parallelamente il D.Lgs. 22 gennaio 2004, n. 42 "Codice dei beni culturali e del paesaggio, ai sensi dell'articolo 10 della legge 6 luglio 2002, n. 137", include i siti minerari di interesse storico od etnoantropologico tra i beni culturali. Tutelare e valo-

rizzare i siti minerari dismessi e il loro patrimonio storico, archeologico, paesaggistico e ambientale è l'obiettivo che da un po' di anni sta coinvolgendo Amministrazioni centrali, Enti e Associazioni locali nel tentativo di riqualificare, culturalmente e turisticamente, aree precedentemente economicamente importanti per lo sfruttamento minerario in aree economicamente importanti per il loro *appeal* turistico e naturalistico. Con la cessazione della fiorente attività mineraria, nella seconda metà del '900, sul territorio nazionale rimane un patrimonio minerario che riveste un interesse storico, paesaggistico, ambientale, naturale, architettonico, di storia del lavoro, scientifico, tecnologico e culturale. È un passaggio importante, che consente di individuare nelle vecchie aree minerarie nuove funzioni di carattere turistico culturale in grado di dare nuova linfa ai manufatti e agli impianti abbandonati. I modelli museografici e le tipologie progettuali individuati in molti paesi del Centro Europa e degli Stati Uniti, stanno a dimostrare che in Italia un'operazione di questo genere non solo è fattibile, ma è anche economicamente ragguardevole per evitare l'abbandono di tali zone da parte della popolazione. In Austria, Francia, Belgio e Stati Uniti, migliaia di turisti visitano ogni anno le miniere recuperate a fini espositivi. In Italia, solo recentemente si è dato avvio ad esperienze analoghe, con notevole successo. Per questi siti rappresenta un'opportunità di sviluppo e di promozione del territorio, della sua storia e della sua cultura, nel quadro di una politica territoriale coordinata [146]. I siti minerari di mercurio della cintura mediterranea sono stati tutti parzialmente riqualificati (Cfr. paragrafo 2.4), mediante bonifiche ambientali e il *revamping* di vecchi impianti riconvertiti in musei e/o in *auditorium*, dove si possono ammirare manufatti e attrezzature utilizzate per l'estrazione del mercurio e laddove possibile effettuare visite guidate delle gallerie.

Il Parco museo delle miniere dell'Amiata, istituito con Decreto del Ministro dell'Ambiente del 28 febbraio 2002, pubblicato in GU n. 102 del 3 maggio 2002, è costituito da 27 *ex* siti minerari. Il Parco Museo Minerario di Abbadia San Salvatore, il più importante, è così articolato:

Torre dell'Orologio: dal 2001 ospita il museo documentale e l'archivio della Società Monte Amiata. Una parte degli edifici conteneva i forni ad arrostitimento *Cermak-Spirek*, dal nome del progettista boemo, a funzionamento continuo in grado di trattare minerali di grossa pezzatura (> 35 mm), riscaldati a legna poi a gasolio e con capacità di trattamento di 10 tonn/giorno. Ospita inoltre 5 sale in cui sono illustrate le seguenti tematiche: la geologia della miniera, il rapporto tra Abbadia e il mercurio, dal Neolitico all'età moderna, la storia della miniera di Abbadia, il ciclo produttivo e scene di vita quotidiana e lotte dei lavoratori.

Il museo multimediale ove sono contenuti audio, video e oggetti originali (indumenti, strumenti di lavoro, portafortuna, ecc.) appartenuti ai minatori.

Galleria VII: un trenino dei minatori percorre 250 metri nella galleria, dove sono ricostruite alcune ambientazioni di lavoro del minatore relativi a diversi periodi e attività, corredate di utensili e macchinari, inoltre è possibile visualizzare i "vecchi" fronti di scavo.



FIGURA 39. Il percorso di Antonio di 500 anni fa, miniera di mercurio di Idrija [147].

Percorsi di visita tematici: denominati Mercurio, Minatore, Direttore, Archeologia [15].

In subordine si segnala il vecchio Villaggio minerario del Siele, oltre agli edifici recuperati e ai tubi e alle torri dei forni *Pacific*, si segnalano gli edifici rosso cinabro restaurati, con la chiesetta e i locali dei futuri archivi e delle sale multimediali, più il tunnel lungo circa 3.000 metri della galleria

Emilia, che collegava il villaggio del Siele alla miniera delle Solforate [15].

Per ulteriori dettagli, circa gli interventi di valorizzazione sinora effettuati negli *ex* siti minerari del distretto amiatino, si rimanda alla consultazione dei seguenti link: <https://www.isprambiente.gov.it/>, <https://www.parciamiatina.com/> e <https://www.museominerario.it/2018/>.



FIGURA 40. Torre dell'Orologio, sede del museo e dell'archivio della Società Monte Amiata [15].

In conclusione, i Parchi musei minerari rappresentano una testimonianza di vita, reperti e oggetti che raccontano una storia legata in maniera forte e indissolubile al territorio che appare ormai lontana. Se da un lato il progresso tecnologico e industriale ha rappresentato un benessere socioeconomico di cui siamo ancora beneficiari ai giorni nostri, d'altra parte sono ancora temi di scottante attualità nel nostro Paese. Morti e incidenti sul lavoro, malattie professionali, lotte operaie, territori prima sfruttati, poi abbandonati e oggi spopolati, rischi e danni per l'ambiente, purtroppo si pagano a caro prezzo ancora oggi [146].

NOTE DELL'AUTORE

- La traduzione delle pubblicazioni in lingua straniera è stata realizzata con Google.
- Al fine di rendere più snella la consultazione di questo contributo, sono stati menzionati solo soggetti ed Enti (UNEP, EPA, ISPRA, ARPA, ecc.). L'apporto dei singoli autori e relativi lavori da essi citati laddove non riportate nei commenti alle figure e tabelle sono comunque reperibili attraverso la bibliografia e i *link* di seguito riportati.

BIBLIOGRAFIA E LINK

- [1] J. Wisniak, 2008 "The history of mercury. From discovery to incommmodity", Revista CENIC Ciencias Químicas, Vol. 39, No. 3, 2008. https://www.researchgate.net/publication/236233001_The_History_of_Mercury_-_From_Discovery_to_Incommmodity.
- [2] Ministero dell'Ambiente e del Territorio (oggi MASE), 2018 "L'inquinamento da mercurio", Bollettino di informazione Anno 9° – numero 1. https://www.mase.gov.it/sites/default/files/archivio/allegati/reach/reach_bollettino_numero1_gennaio2018_mercurio.pdf.
- [3] N. Pirrone, S. Cinnirella, X. Feng, R. B. Finkelman, H. R. Friedli, J. Leaner, R. Mason, A. B. Mukherjee, G. B. Stracher, D. G. Streets, and K. Telmer, 2010 "Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources". <https://acp.copernicus.org/preprints/10/4719/2010/acpd-10-4719-2010-print.pdf>.
- [4] U.S. Geological Survey, 2024 "MERCURY". <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024-mercury.pdf>
- [5] Hg – Mercurio. Geologian tutkimuskeskus GTK (Servizio Geologico della Finlandia). <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/text/Hg.pdf>
- [6] Ballabio, C., Jiskra, M., Osterwalder, S., Borrelli, P., Montanarella, L., Panagos, P., 2021. "A spatial assessment of mercury content in the European Union topsoil". Sci. Total Environ. 769, 144755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144755>
- [7] Dossier degli Amici della Terra giugno 2016, "LA STRADA DEL MERCURIO dall'Amiata al mar Tirreno attraverso il bacino del Paglia-Tevere. Rischi di contaminazione e strategie di intervento". https://www.amicidellaterra.it/images/mercurio/documenti/dossier_def.pdf
- [8] Y. S. Wu, A. I. Osman, M. Hosny, A. M. Elgarahy, A. S. Eltaweil, D. W. Rooney, Z. Chen, N. S. Rahim, M. Sekar, S. C. B. Gopinath, N. N. Izzati Mat Rani, K. Batumalaie, and P. S. Yap, 2024 "The Toxicity of Mercury and Its Chemical Compounds: Molecular Mechanisms and Environmental and Human Health Implications: A Comprehensive Review". https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/acsomega.3c07047?ref=article_openPDF&articleRef=control
- [9] AA. VV., 1996 "Atlante di Chimica: chimica generale e inorganica, chimica organica e materie plastiche: tavole e testi", Editore Hoepli.
- [10] C. N. Alpers, 2017 "Mercury" https://www.researchgate.net/publication/317183180_Mercury.
- [11] P. L. Higuera, L. Mansilla Plaza, S. L. Álvarez and J. M. Esbrí Víctor, 2011 "The Almadén mercury mining district", <https://www.researchgate.net/publication/258323859>.
- [12] <https://funci.org/almaden-mines-a-world-heritage-site-marked-by-islamic-heritage/?lang=en>
- [13] L. A. Palinka, S. Pirc, Slobodan F. Miko, G. Dum. K. Namjesnik and S. Kapelj, 1995 "The Idrija Mercury Mine, Slovenia, a Semi-Millennium of Continuous Operation: An Ecological Impact". <https://www.researchgate.net/publication/233782345>
- [14] J. Čar, M. Peljhan, T. Dizdarevič, 2014 "Conditions in the Idrija Mercury Mine at the end of the 16th Century and Measures for its Restoration". https://www.zobodat.at/pdf/GeoAlp_011_0161-0168.pdf
- [15] Articolazione regionale dell'attività mineraria - Le miniere italiane dal 1870 al 2024. <https://sites.google.com/view/miniere-italia/regioni?authuser=0>
- [16] J.J. Rytuba, 2003 "Mercury from mineral deposits and potential environmental impact". <https://www.researchgate.net/publication/225798176>
- [17] AA.VV., 2003 "Geologic Studies of Mercury by the U.S. Geological Survey, U.S.", Geological Survey Circular 1248 edited by J. E. Gray. <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/mercury/geologic-studies-of-mercury-c-1248.pdf>
- [18] https://it.wikipedia.org/wiki/Patrimonio_del_mercurio._Almad%C3%A9n_e_Idria
- [19] https://it.wikipedia.org/wiki/Processo_cloro-soda
- [20] Ministero della salute, 2011 "Potenziamento della valutazione della presenza dei principali contaminanti ambientali che possono incidere nella catena alimentare". https://www.pnrr.salute.gov.it/imgs/C_17_pubblicazioni_1981_allegato.pdf
- [21] R. M. Hazen, J. Golden, R. T. Downs, G. Hystad, E. S. Grew, D. Azzolini and D. A. Sverjensky, 2012 "Mercury (Hg) mineral evolution: A mineralogical record of supercontinent assembly, changing ocean geochemistry, and the emerging terrestrial biosphere". https://www.geo.arizona.edu/xtal/group/pdf/AM97_1013.pdf.
- [22] https://it.wikipedia.org/wiki/Sorgente_idrotermale.
- [23] <https://it.geologyscience.com/geology-branches/mining-geology/volcanogenic-massive-sulfide-vms-deposits/>

- [24] <https://it.geologyscience.com/geology-branches/mining-geology/sedimentary-exhalative-sedex-deposit/>
- [25] “I siti minerari di Sagron Mis La via dell’oro e del mercurio”.
<https://parcopan.org/wp-content/uploads/2019/03/relazione-su-miniere-di-sagron-mis.pdf>
- [26] Mindat.org *database* online di minerali, foto di minerali e località minerarie. <https://www.mindat.org/min-2647.html>
- [27] Metalliferi in Provincia di Trento.
<https://sites.google.com/view/miniere-italia/regioni/trentino-alto-adige/trento/metalliferi>
- [28] https://www.agordinodolomiti.it/it_IT/cosa-vedere/storia/miniere-di-vallalta/
- [29] Memorie dal sottosuolo. Per una storia mineraria della Valsassina
https://www.academia.edu/19349422/Memorie_dal_sottosuolo_part_5
- [30] Bollettino della Società Geologica Italiana, consiglio Direttivo per l’anno 1911
https://archive.org/stream/bollettinodellas3021soci/bollettinodellas3021soci_djvu.txt
- [31] A. Dini, C. Biagioni, 2001 “*Levigliani e Ripa Storia, genesi e mineralogia dei giacimenti mercuriferi*”.
<https://www.researchgate.net/publication/259893875>.
- [32] Minerali metalliferi & oro in Sardegna.
<https://sites.google.com/view/miniere-italia/regioni/sardegna/metalliferi>
- [33] Miniere di Italia - Le miniere di Allumiere
<https://sites.google.com/view/miniere-italia/regioni/lazio/minerali-ceramici-e-industriali/le-miniere-di-allumiere>
- [34] Servizio Geologico d’Italia, 1975 “*Memoria illustrativa della carta mineraria d’Italia*”, Stabilimento topografico Ugo Pinto
<https://www.associazioneminatorinebida.it/download/memoria-illustrativa-della-carta-mineraria-ditalia.pdf>
- [35] Giornale Interattivo di San Donato di Ninea (CS), Miniere a San Donato di Ninea
<https://www.sandonatodineac-s.it/2015/12/28/83287/>
- [36] D. Pantanelli, (1896) “Rame e mercurio nativo nell’Appennino Emiliano”, Atti dell’Accademia Reale dei Lincei. http://operedigitali.lincei.it/rendicontiFMN/rol/pdf/S5V5T1A1896P11_14.pdf
- [37] L. Caporali, 2012 “*Le indagini geochimiche come strumento di supporto ai piani di bonifica di siti minerari dismessi: la miniera di Abbadia San Salvatore (Monte Amiata, Siena)*”, tesi di laurea.
https://etd.adm.unipi.it/theses/available/etd-10172013-224833/unrestricted/Tesi_LM_CAPORALI_Laura.pdf
- [38] A. Dini, 2017 “Miniere e minerali del Distretto mercurifero del Monte Amiata” (slides).
<https://www.regione.toscana.it/documents/10180/14922427/05-Dini+Presentazione+Amiata+low.pdf/12452f50-6b02-4685-ae4e-1a145ca977b5>
- [39] E. Braconi, 1976 “La miniera mercurifera di Abbadia San Salvatore”
<https://www.associazioneminatorinebida.it/download/monte-amiata.pdf>
- [40] D.F. Hewett (1964), “*Veins of hypogene manganese oxide minerals in the south-western United States*” *Econ. Geol.*, 59, 1429- 1472.
- [41] F. J. Palero Fernández, 2015 “*The geological singularities of a world-wide patrimony: The giant mercury deposits of Almaden (Spain)*”,
<https://www.semineral.es/websem/PdfServlet?mod=archivos&subMod=publicaciones&archivo=SeminSEMv10p95-111.pdf>.
- [42] F. J. Palero-Fernández, A. Martín-Izard, M. Zarzalejos Prieto, L. Mansilla-Plaza, 2015 “*Geological context and plumbotectonic evolution of the giant Almadén Mercury Deposit*”.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169136814001462#f0010>
- [43] World Health Organization (WHO), 2021 “*Mercury and human health*”.
<https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/345443/9789289055888-eng.pdf>
- [44] D. L. Aleku, O. Lazareva, T. Pichler, 2024 “*Mercury in groundwater – Source, transport and remediation*”.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292724001653>
- [45] G. Ignatavičius, M. H. Unsal, P. E. Busher, S. Wolkowicz, J. Satkūnas, G. Šulijienė, V. Valskys, 2020 “*Geochemistry of mercury in soils and water sediments*”.
<https://www.researchgate.net/profile/Vaidotas-Valskys/publication/360943712>
- [46] G. Pirani, annualità 2016-2019 tesi di Dottorato inedita in Scienze di base e applicazioni dal titolo: “*La presenza naturale ed antropica di metalli metalloidi nei terreni e nelle acque della successione Umbro-Marchigiana – Studio Ecologico della Bassa Vallesina*”.
- [47] US Geological Survey Professional Paper 713, 1970, “*Mercury in the Environment*”.
<https://pubs.usgs.gov/pp/0713/report.pdf>.
- [48] G. Pirani, 2020 “*Concentrazioni significative di metalli/metalloidi nelle matrici ambientali delle formazioni sedimentarie appenniniche e sub-appenniniche*”. <https://www.sigeaweb.it/documenti/monografie/Monografie-GA-01-2022.pdf>
- [49] ISPRA, 2019 “Atlante delle Strutture Vulcaniche Sottomarine Italiane, Memorie descrittive della Carta Geologica d’Italia Vol. 104/2019”.
- [50] Kabata Pendias *et al.*, 2011 “*Trace elements in soils and plants*”, CRC Press.
<http://base.dnsgb.com.ua/files/book/Agriculture/Soil/Trace-Elements-in-Soils-and-Plants.pdf>
- [51] R. Ferrara, B. Maserti, 1988 “*Livelli di mercurio nell’atmosfera dell’area tirrenica nel bacino del Mediterraneo*”. https://ciesm.org/online/archives/abstracts/pdf/31/Pg_0027.pdf
- [52] UN Environment Programme, 2018 “*Global Mercury Assessment*”. <https://www.unep.org/resources/publication/global-mercury-assessment-2018>
- [53] United Nations Environment Programme (UNEP),

- 2013 “Mercury time to act”. https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/27436/mercury_timetoact.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [54] K. Rissanen, J.K. Miettinen, 1972 “Mercury Contamination in Man and his Environment”, Technical Reports Series No. 137, International Atomic Energy Agency, Vienna. <https://inis.iaea.org/records/9w79w-zrz35>
- [55] M. Sánchez, J. M. Antolin-Rodríguez, P. Martin-Ramos, A. González-González, C.T. Bravo- Sánchez & G. Martín-Gil, 2017, “Evolution of mercury content in agricultural soils due to the application of organic and mineral fertilizers”. Journal of Soils and Sediments. 17. 927-935. <https://www.researchgate.net/publication/311065273>
- [56] C. Baird, 1997 “Chimica ambientale”, Zanichelli Editore S.p.a.
- [57] 2018, “IMERC Fact Sheet Mercury Use in Batteries”. <https://www.newmoa.org/wp-content/uploads/2022/07/Mercury-Use-in-Batteries-2018.pdf>
- [58] “Draft Wisconsin mercury sourcebook: Military”, <https://p2infohouse.org/ref/04/03851/military.pdf>
- [59] Principio di funzionamento della lampada ad incandescenza https://www.elektro.it/dati_tabelle/illuminotecnica.html
- [60] S. Zhu, C. Gao, G. Tian, D. Guo, S. Li, X. Li, 2023 “Mercury flow network and its emission reduction in the steelworks”. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0957582023002914>
- [61] “Mineral commodity summaries 2025”, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey Version 1.2, March 2025. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2025/mcs2025.pdf>
- [62] Davies, B. E., “Mercury content of soil in Western Britain with special reference to contamination from base metal mining”, Geoderma, 16, 183, 1976.
- [63] Davies, B. E., “Heavy metal pollution of British agricultural soils with special reference to the role of lead and copper mining”, in Proc. Int. Semin. On Soil Environment and Fertility Management in Intensive Agriculture, Tokyo, 1977, 394.
- [64] “Does forestry contribute to mercury in Swedish fish?”, Report from a workshop at the Royal Swedish Academy of Agriculture and Forestry 21–22 September 2006. <https://www.ksla.se/wp-content/uploads/2011/03/KSLAT-2009-1-Forest-mercury.pdf>
- [65] “Arsenic et mercure dans les sols: les zones exposées en France”, Ministre de la Transition Ecologique 2021. https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/sites/default/files/2021-12/datalab_essentiel_262_arsenic_et_mercure_dans_les_sols_decembre2021vdef.pdf
- [66] S. Liu, X. Wang, G. Guo, Z. Yan, 2021 “Status and environmental management of soil mercury in China: a review” DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111442
- [67] M. Chen, Y. Kong, W. Zheng, J. Liu, Y. Wang, Y. Wang, 2024 “Accumulation and risk assessment of mercury in soil as influenced by mercury mining/smeltering in Tongren, Southwest China”, Environ Geochem Health (2024) 46:83 <https://doi.org/10.1007/s10653-024-01860>.
- [68] “Traffickers leave no stone unturned”, Environmental Investigation Agency (EIA) 2025. https://eia.org/wp-content/uploads/2025/07/EIA_US_Mercury_Smuggling_report_0725_FINAL.pdf
- [69] <https://news.mongabay.com/2025/07/mexicos-rising-mercury-trade-fuels-toxic-gold-mining-in-latin-america-report/>
- [70] “The Political Ecology of Mercury within the Small-Scale Gold Sector”, Guyana report - Ian Gaulbert Sutherland 2021. https://www.iucn.nl/app/uploads/2021/03/regional_mercury_report_guyana.pdf
- [71] “Mercury emission sources in Russia”, The situation survey in six cities of the country June 2010 produced by Eco-Accord Centre at the request of the European Environmental Bureau – Zero Mercury Campaign. https://www.zeromercury.org/wp-content/uploads/2019/03/Russian_Mercury_sources_Eng-Final.pdf
- [72] “Assessment of Mercury Releases from the Russian Federation”, Russian Federal Service for Environmental, Technological and Atomic Supervision Danish Environmental Protection Agency 2005. <https://www2.mst.dk/udgiv/publications/2005/87-7614-539-5/pdf/87-7614-540-9.pdf>
- [73] <https://www.ecohubmap.com/hot-spot/chemical-pollution-by-the-radykal-plant/hnv0ml6l33lrk>
- [74] N. Ryzhenko, D. Zhavryda, Y. Bokhonov, D. Ryzhenko, 2021 “Mercury contamination in soil, water, plants, and hydrobionts in Kyiv and the Kyiv Region” <https://www.researchgate.net/publication/362692396>.
- [75] <https://epl.org.ua/en/announces/proekt-yes-ot-sinyv-obsyag-rtutvmsnyh-vidhodiv-v-ukrayini/>
- [76] “The State of Mercury in Azerbaijan”, United Nations Development Programme 2017. <https://briwildlife.org/wp-content/uploads/2021/06/Azerbaijan-MIA-Brochure-English-FINAL-LOW-RES.pdf>
- [77] I. Guliyev, F. A. Kadirov, L. V. Eppelbaum, 2016 “Economic Minerals of Azerbaijan”. <https://www.researchgate.net/publication/306092265>
- [78] M. Kh. El-Sayed, Y. Halim, H. M. Abdel-Kader, M. H. Moeness, 1979 “Mercury Pollution of Mediterranean Sediments around Alexandria, Egypt”. <https://www.academia.edu/57382607>
- [79] A. K. Alassane Moussa, A. Y. Abdou Karim, A. Sako Avocefohou, E. Azokpota, O. Donard, D. Mama, D. C. K. Sohounhloué, 2022 “Mercury Pollution in Africa: A review”. <https://academicjournals.org/journal/JECE/article-full-text-pdf/7D1342F69992>
- [80] J. A. Fisher, P. F. Nelson, 2020 “Atmospheric mercury in Australia: Recent findings and future research needs”. <https://doi.org/10.1525/elementa.2020.070>
- [81] F. Floreani, anno accademico 2021-2022 “Mercury

- cycling and transformations at the water-air and soil-air interfaces in a contaminated regional context*”, Tesi di Dottorato di ricerca in ambiente e vita, Università degli Studi di Trieste e Università degli Studi di Udine. <https://arts.units.it/handle/11368/3048128>
- [82] M. Varde, anno accademico 2017-2021 “*Studio della distribuzione di mercurio in matrici ambientali*”, Tesi di Dottorato di ricerca, Università degli Studi di Ferrara Settore Scientifico Disciplinare CHIM/01-CHIM/12. [google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiU3-ON4p2LAXX-hP0HHWXRKdQQFnoECBAQAQ&url=https%3A%2F%2Fsfera.unife.it%2Fretrieve%2F309ade5-93d5-3969-e053-3a05fe0a2c94%2FTesi_Varde%253F_PhD_33_pdfA.pdf&usq=AOvVaw3oL-NCASHZew9mrbsYCFya&opi=89978449](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiU3-ON4p2LAXX-hP0HHWXRKdQQFnoECBAQAQ&url=https%3A%2F%2Fsfera.unife.it%2Fretrieve%2F309ade5-93d5-3969-e053-3a05fe0a2c94%2FTesi_Varde%253F_PhD_33_pdfA.pdf&usq=AOvVaw3oL-NCASHZew9mrbsYCFya&opi=89978449)
- [83] M. G. Nik, B. Shahbazi, K. Grigoryan, 2012 “*The study of mercury pollution distribution around a chlor-alkali petrochemical complex, Bandar Imam, southern Iran*”. <https://www.academia.edu/28383523>
- [84] B. Gworek, O. Bemowska-Kalabun, M. Kijeńska, J. Wrzosek-Jakubowska, 2016 “*Mercury in Marine and Oceanic Waters—a Review*”. <https://www.researchgate.net/journal/Water-Air-and-Soil-Pollution-1573-2932/publication/307893058>
- [85] “*Issue brief: Mercury Contamination in the Great Lakes Basin*”, Great Lakes Commission (GLC) 2021 <https://www.glc.org/wp-content/uploads/GLC-Mercury-Issue-Brief-Final-Oct-2021.pdf>
- [86] P. Outridge, R. Mason, F. Wang, S. Guerrero, Lars-Eric Heimburger-Boavida, 2018 “*Updated Global and Oceanic Mercury Budgets for the United Nations Global Mercury Assessment 2018*”. <https://par.nsf.gov/servlets/purl/10108115>
- [87] M. A. Shreadah, S. A. Abdel Ghani, A. Abd El Samie Taha, A. El Moniem M. Ahmed, H. B. I. Hawash, 2012, “*Mercury and Methyl Mercury in Sediments of Northern Lakes-Egypt*”, <https://www.academia.edu/71790813>
- [88] A. Bosellini, E. Mutti, F. Ricci Lucchi, 1989 “*Rocce e successioni sedimentarie*”, UTET editore.
- [89] H. Yang, L. Macario-González, S. Cohuo, T. J. Whitmore, J. Salgado, L. Pérez, A. Schwalb, N. L. Rose, J. Holmes, M. A. Riedinger-Whitmore, P. Hoelzmann, A. O’Dea, 2023 “*Mercury Pollution History in Tropical and Subtropical American Lakes: Multiple Impacts and the Possible Relationship with Climate Change*”. <https://www.researchgate.net/profile/Handong-Yang/publication/368689371>
- [90] B. De Vivo, A. Uma, F. Siegel, 2004 “*Geochimica ambientale – metalli potenzialmente tossici*”, Liguori editore.
- [91] S. Guédron, D. Acha, 2021 “*Mercury and Methylmercury Contamination of Terrestrial and Aquatic Ecosystems*”. https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/2021-07/010082123.pdf
- [92] G. Pandey, Madhuri S., A.B. Shrivastav, 2012 “*Contamination of mercury in fish and its toxicity to both fish and humans: an overview*”. <https://www.researchgate.net/profile/Govind-Pandey/publication/270173968>
- [93] D. E. Bruno, F. D’Amore, F. De Simone, M. Bencardino, A. Lay-Ekuakille, S. Cinnirella, F. Sprovieri, N. Pirrone, 2021, “*Mercury bioindicators across the Mediterranean basin: evidence from a dataset on *Mytilus galloprovincialis**”. <https://iris.cnr.it/retrieve/f119be37-2e04-42ad-892a-bd21ba43504d/Bruno%20et%20al.%2C%202021.pdf>
- [94] “*Appendix J. Review of Effects on Wildlife*”, California State Water Resources Control Board https://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/mercury/docs/staff_report/hg_apndx_j.pdf
- [95] L. D. Christian, M. E. H. Burton, A. Mohammed, W. Nelson, T. Ali Shah, L. Bertide-Josiah, H. G. Yurek, D. C. Evers, 2024 “*An evaluation of fish and invertebrate mercury concentrations in the Caribbean Region*”. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10646-024-02754-y>
- [96] Mercury levels in commercial fish and shellfish (1990-2012), U.S. Food and Drug Administration. <https://www.fda.gov/food/environmental-contaminants-food/mercury-levels-commercial-fish-and-shell-fish-1990-2012>
- [97] Rosemary Cottage Clinic Afifah Hamilton MNIMH Consulting Nutritionist, 2018. <https://rosemarycottageclinic.co.uk/blog/2018/08/16/a-guide-to-choosing-seafoods-nutrients-vs-contaminants/>
- [98] “*Global Health Trade-off for Mercury and Omega-3 in Seafood*”, Biodiversity Research Institute 2020. <https://www.bcrc-caribbean.org/wp-content/uploads/2020/08/Swiss-Fish-BRI-Antigua-Fish-Card.pdf>
- Figura 25, elaborazione dell’autore da [76] e [98], con immagini delle specie ittiche acquisite dai seguenti link: <https://training.seafood.co.uk/fish-and-shellfish-guide/shellfish-species/crustacean-species/crustacean-king-spider-swimming-crab/> <https://fishing.tas.gov.au/species/mussel-blue> <https://wdfw.wa.gov/species-habitats/species/oncorhynchus-tshawytscha> <https://www.terramaresf.com/it/alice-acciuga-p-7> <https://it.wikipedia.org/wiki/Tilapia> <https://stock.adobe.com/it/search?k=nephropidae> https://it.wikipedia.org/wiki/Thunnus_thynnus https://it.wikipedia.org/wiki/Xiphias_gladus
- [99] “*Water Quality Control Plan for Inland Surface Waters, Enclosed Bays, and Estuaries of California - Tribal and Subsistence Fishing Beneficial Uses and Mercury Provisions*”, EPA 2017. https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-07/documents/ca_hg_approval_letter_with_enclosures_signed_071417.pdf
- [100] National Forum of mercury, September 27-29, 1994, New Orleans Louisiana U.S. Environmental Protection Agency EPA. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/20003XUP.PDF?Dockey=20003XUP.PDF>
- [101] “*Mercury in Terrestrial Ecosystems of the Northe-*

- ast", California State Water Resources Control Board 2012.
https://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/mercury/docs/staff_report/hg_apndx_j.pdf
- [102] V. Amoroso, 2020 "Mercurio, viaggio dalle principali emissioni alla tavola delle popolazioni indigene polari"
<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwui8pnE2p2LAXV6hv0HHTUNDVIQFnoECBYQAQ&url=https%3A%2F%2Fsite.unibo.it%2Fsaltafossi%2Fit%2Farticoli%2Fsezione-inquinamento-ambientale%2Fita-me-1.pdf%2F%40%40download%2Ffile%2FITA-ME~1.PDF&usg=AOvVaw2Pl8UOdk5VGP3sT48gUNag&opi=89978449>
- [103] <https://it.wikipedia.org/wiki/Dimetilmercurio>
- [104] "Dimethylmercury Hazard Information Bulletin", Agenzia Statunitense del Dipartimento del Lavoro (OSHA) che garantisce la sicurezza e la salute nei luoghi di lavoro.
<https://www.osha.gov/publications/hib19980309>
- [105] Scheda di dati di sicurezza secondo il Regolamento (CE) Num. 1907/2006 Mercurio (II) cloruro
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiRnurnt7SPAXW197sIHewHENEQFnoECDkQAQ&url=https%3A%2F%2Fchemicalsafety.ilo.org%2Fdyn%2Ficsc%2Fshowcard.display%3Fp_lang%3Dit%26p_card_id%3D0984%26p_version%3D2&usg=AOvVaw3z09wBSqM40ImwKfV3NoK-&opi=89978449
- [106] <https://www.issalute.it/index.php/la-salute-dalla-a-alla-z-menu/m/mercurio#come-determinare-l%E2%80%99esposizione-a-mercurio>
- [107] "Il disastro della Baia di Minamata", 2017 Educazione Civica Professoressa Russo (slides).
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwui8pnE2p2LAXV6hv0HHTUNDVIQFnoECBAQAQ&url=https%3A%2F%2Fsonia17.jimdofree.com%2Fapp%2Fdownload%2F19606066725%2Fminamata.pdf%3Ft%3D1728025140&usg=AOvVaw0m8-na_-p-TGeQ5npwCyAD&opi=89978449
- [108] S. Takaoka, T. Fujino, Y. Kawakami, S. Shigeoka, T. Yorifuji, 2018 "Survey of the Extent of the Persisting Effects of Methylmercury Pollution on the Inhabitants around the Shiranui Sea, Japan".
<https://www.researchgate.net/publication/326555044>
- [109] W. Giger, 2009 "The Rhine red, the fish dead—the 1986 Schweizerhalle disaster, a retrospect and long-term impact assessment".
<https://doi.org/10.1007/s11356-009-0156-y>
- [110] M. Garcia, K. M. Persson, L. Bengtsson, R. Berndtsson, 2005 "History of mining in the lake Poopo region and environmental consequences".
https://www.tidskriftenvatten.se/wp-content/uploads/2017/04/48_article_2372.pdf
- [111] Y. G. Tatsiia, V. N. Udachinb, P. G. Aminov, 2017 "Environmental Geochemistry of Mercury in the Area of Emissions of the Karabashmed Copper Smelter".
<https://link.springer.com/article/10.1134/S0016702917100093>
- [112] A. Tesei, 2022 "KARABASH – The black peak", articolo online.
<https://www.alessandrotesei.com/portfolio/karabash-the-black-peak/>
- [113] "Mercurio a Rosignano, Una tragedia infinita", A cura di Medicina democratica, movimento di lotta per la salute – Sezione di Rosignano e della Val di Cecina agosto 2002.
<https://medicinademocraticalivorno.it/attachments/article/908/DOSSIER%20Mercurio%20a%20Rosignano%20Medicina%20democratica.pdf>
- [114] "Rosignano Solvay: i "Caraibi artificiali" toscani e la balneabilità delle Spiagge Bianche", articolo on line della Rivista Indipendente Geopop del 6 agosto 2024, a cura di Luca Maria Mercurio.
<https://www.geopop.it/rosignano-solvay-i-caraibi-artificiali-toscani-e-la-balneabilita-delle-spiagge-bianche/>
- [115] "Solvay di Rosignano: un caso esemplare di inquinamento e sperpero di risorse", articolo on line della Rivista Indipendente del 13 Gennaio 2022, a cura di Maurizio Marchi – Medicina Democratica.
<https://www.lindipendente.online/2022/01/13/solvay-di-rosignano-un-caso-esemplare-di-inquinamento-e-sperpero-di-risorse/>
- [116] Fr. Gorini, M. Bonsignore, L. Cori, G. Drago, 2019 "Mercurio, un osservato speciale", articolo dalla rivista Micron/ ambiente e salute. https://iris.cnr.it/retrieve/aa7a7905-45eb-44cf-93e7-1e470a0f7385/prod_402079-doc_139746.pdf
- [117] "Indagini sulle sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore" Commissione internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere rapporto annuale 2016
https://www.cipais.org/web/wp-content/uploads/2023/05/S2-RM-CIP AIS_Rapporto_2016_Sostanze-Pericolose_Maggiore.pdf
- [118] XVII LEGISLATURA - DISEGNI DI LEGGE E RELAZIONI – DOCUMENTI – DOC XXIII N.50 del 20 gennaio 2016.
https://documenti.camera.it/_dati/leg17/lavori/documentiparlamentari/indiceetesti/023/050/00000043.pdf
- [119] https://moodle2.units.it/pluginfile.php/463643/mod_resource/content/1/Mercurio_e_Idria_2021-22.pdf
- [120] Ecogiustizia subito in nome del popolo inquinato - Port Marghera (VE), 2021 a cura di Lega Ambiente.
<https://www.legambiente.it/wp-content/uploads/2021/11/Scheda-SIN-di-Venezia-Porto-Marghera.pdf>
- [121] Ministero della Transizione Ecologica Commissione Tecnica di Verifica dell'Impatto Ambientale – VIA e VAS. Parere n. 530 del 29 luglio 2022. Verifica di assoggettabilità alla VIA Progetto Fluorsid 3.0 ID_VIP: 7317.

- [122] “Bussi sul Tirino - Inquadramento Geografico Ambientale”, a cura del MASE (già MiTE). <https://bonifichesiticontaminati.mite.gov.it/sin-56/>
- [123] “Convenzione di Minamata sul mercurio”, Regolamento UE 2017/852. https://www.reteambiente.it/repository/normativa/convenzione_minamata_ita.pdf
- [124] “Environmental Laws that Apply to Mercury”, U.S. Environmental Protection Agency EPA, (aggiornato al 4 dicembre 2024). <https://www.epa.gov/mercury/environmental-laws-apply-mercury>
- [125] A. Vecchio, F. Onorati, A. Paina, F. Silvestri, A. Tornambé, 2024 “Developing land-use related threshold values in Italy”, Common Forum, Autumn Meeting 2024 16 October 2024 Bern, Switzerland.
- [126] https://www.google.com/search?q=groundwater+mercury+threshold+value+in+EU+members+table&csca_esv=0ed6d63e0763c3ed&chl=it&sxsrf=
- [127] http://st.ilfattoquotidiano.it/wp-content/uploads/2011/06/tabella_limiti_concentrazioni.pdf
- [128] <https://www.google.com/search?q=us+epa+mercury+threshold+l+value+in+the+soil>
- [129] “Groundwater Fact Sheet Mercury (Hg)”, 2017. https://www.waterboards.ca.gov/gama/docs/coc_mercury.pdf
- [130] “Hazardous Substance Cleanup Act Screening Level Table Guidance Revised October 2024”, Department of natural resources and environmental control of Delaware. <https://documents.dnrec.delaware.gov/dwhs/remediation/HSCA-Screening-Level-Table-Guidance.pdf>
- [131] F. Floreani, N. Barago, K. Klun, J. Faganeli, S. Covelli, 2023 “Dissolved gaseous mercury production and sea-air gaseous exchange in impacted coastal environments of the northern Adriatic Sea”. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749123009284>
- [132] A. Piani, A. Acquavita, L. Catalano, M. Contin, G. Mattassi, M. De Nobili, 2013 “Effects of Long-Term Hg Contamination on Soil Mercury Speciation and Soil Biological Activities”.
- [133] A. Ausili, E. Romano, C. Maggi, L. Bergamin, P. de Alti, K. Crovatto, A. Lutman, E. Veschetti, 2022 “Presenza e origine del mercurio nei sedimenti della regione autonoma Friuli- Venezia Giulia”, Rapporti Istisan 22/26. <https://www.researchgate.net/profile/Elena-Romano-5/publication/365893633>
- [134] S. Covelli, 2012 “Mercurio nell’area costiera del Friuli Venezia Giulia: conoscenze attuali, problematiche ambientali e possibili accorgimenti”.
- [135] Inquinamento da mercurio nella Laguna di Marano e Grado- aggiornamenti, articolo on line della rivista “Il passo giusto” dell’11 aprile 2025. <https://ilpassogiusto.eu/inquinamento-da-mercurio-nella-laguna-di-marano-e-grado-aggiornamenti/>
- [136] E. Pavoni, E. Petranich, S. Signore, G. Fontolan, A. Bezzi, S. Covelli, 2023 “Fluxes of settling sediment particles and associated mercury in a coastal environment contaminated by past mining (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea)”. https://arts.units.it/retrieve/3a0674fc-3286-47cb-bfdd-303f99d2b60a/Pavoni_et_al_2023_JSS.pdf
- [137] V. Rimondi, L. Chiarantini, P. Lattanzi, M. Benvenuti, M. Beutel, A. Colica, P. Costagliola, F. Di Benedetto, G. Gabbani, J. E. Gray), E. Pandeli, G. Pattelli, M. Paolieri, G. Ruggieri, 2015 “Metallogeny, exploitation and environmental impact of the Mt. Amiata mercury ore district (Southern Tuscany, Italy)”. <https://www.researchgate.net/publication/281358686>
- [138] “Lex area minero-metallurgica di Abbadia S. Salvatore”, articolo on line di Arpa Toscana 4 maggio 2022. <https://www.arpat.toscana.it/notizie/arpatnews/2022/076-22/l-ex-area-minero-metallurgica-di-abbadia-s-salvatore>
- [139] V. Rimondi, P. Costagliola, J.E. Gray, M.M. Benvenuti, F. Di Benedetto, P. Lattanzi, O. Vaselli, 2011 “Mercury diffusion and distribution in the Hg Mining District of Monte Amiata (Southern Tuscany, Italy)”. <https://www.researchgate.net/profile/Valentina-Rimondi/publication/234137723>
- [140] A. Vecchio, C. Maggi, M. T. Berducci, G. Sesta, M. G. Andrisani, F. Silvestri, G. Pirani, N. Calace, ISPRA – Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale 2025, “Monitoraggio e Valutazione dell’Esposizione e dei Rischi da Suoli contaminati da Hg – Il Progetto MOVERS Hg di ISPRA”, abstract presentato nel Seminario “Il mercurio da elemento «ricercato» a elemento «bandito»”, Abbadia San Salvatore 7-8 settembre 2005.
- [141] Atti e contributi per il “Corso di alta formazione per la lotta all’amianto”, a cura del MASE (già MATTM), ISPESL e Sviluppo Italia (maggio 2006-settembre 2006)
- [142] [https://www.treccani.it/enciclopedia/piombo_\(Enciclopedia-Italiana\)/](https://www.treccani.it/enciclopedia/piombo_(Enciclopedia-Italiana)/)
- [143] L. Binelli, 2021 “Thesis from Bophal to Casale Monferrato”. https://www.academia.edu/36968006/Thesis_From_Bhopal_to_Casale_Monferrato_environmental_disasters_pdf
- [144] L. Wanga, D. Houa, Y. Caoa, Y. Sik Okb, F. M.G. Tackc, J. Rinklebed, D. O’Connor, 2020 “Remediation of mercury contaminated soil, water, and air: A review of emerging materials and innovative technologies”. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412019324754>
- [145] “Global Mercury Assessment 2013”, United Nations Environment Programme (UNEP). <https://minamataconvention.org/sites/default/files/documents/2021-07/Global-Mercury-Assessment-2013.pdf>
- [146] G. Pirani, 2025 “La miniera di Cabernardi tra passato, presente e futuro: inquadramento geologico, avvenimenti e prospettive”, pubblicato e presentato nel Workshop SiCon 2025 SITI CONTAMINATI - Esperienze negli interventi di risanamento, Brescia 12-14 febbraio 2025.
- [147] <https://ec.europa.eu/research/participants/documents/downloadPublic?documentIds=080166e5cd3cb1df&appId=PPGMS>



Servizi per la Sicurezza sul Lavoro, per l'Ecologia e per l'Ambiente
Struttura Formativa Accreditata e Sistemi di Qualità
Laboratorio analisi chimiche e microbiologiche

0733 974947 - www.seatolentino.it

Mettiamo il futuro in movimento



raffineria di ancona



www.sigea-aps.it

5X1000

Aiutaci a promuovere
la **CULTURA GEOLOGICA** e
la **TUTELA DELL'AMBIENTE**

DESTINA IL
CINQUE X MILLE
ALLA **SIGEA-APS**
C.F. 04336801008

Destinando il tuo 5xmille alla SIGEA-APS ci aiuterai a promuovere la cultura geologica e la tutela dell'ambiente.

COME FARE?

- Nella **scheda per la scelta della destinazione dell'8, del 5 e del 2 per mille dell'IRPEF** (da compilare)
- sezione dedicata alla **scelta per la destinazione del 5 per mille**
- **riquadro** «SOSTEGNO DEGLI ENTI DEL TERZO SETTORE ISCRITTI NEL RUNTS DI CUI ALL'ART. 46, C. 1, DEL D.LGS. 3 LUGLIO 2017, N. 117, COMPRESSE LE COOPERATIVE SOCIALI ED ESCLUSE LE IMPRESE SOCIALI COSTITUITE IN FORMA DI SOCIETÀ, NONCHÉ SOSTEGNO DELLE ONLUS ISCRITTE ALL'ANAGRAFE»
- apponi la tua firma e inserisci il codice fiscale della SIGEA-APS: **04336801008**

SCADENZE:

30 giugno 2026: Modello Redditi Persone Fisiche presentato in forma cartacea tramite ufficio postale

30 settembre 2026: Modello 730 precompilato o ordinario

2 novembre 2026: Modello Redditi Persone Fisiche presentato per via telematica

**SOSTEGNO DEGLI ENTI DEL TERZO SETTORE ISCRITTI NEL RUNTS DI CUI
ALL'ART. 46, C. 1, DEL D.LGS. 3 LUGLIO 2017, N. 117, COMPRESSE LE COOPERATIVE
SOCIALI ED ESCLUSE LE IMPRESE SOCIALI COSTITUITE IN FORMA DI SOCIETÀ',
NONCHÉ SOSTEGNO DELLE ONLUS ISCRITTE ALL'ANAGRAFE**

FIRMA *La tua firma*

Codice fiscale del beneficiario (eventuale) **0 4 3 3 6 8 0 1 0 0 8**

SE SEI ESONERATO DALLA PRESENTAZIONE DELLA DICHIARAZIONE DEI REDDITI PUOI COMUNQUE DESTINARE IL TUO 5 PER MILLE ALLA SIGEA-APS.

PASSAPAROLA

Invita i tuoi amici, familiari, colleghi a donare il loro 5x1000 alla SIGEA-APS:

- scarica la card 5x1000 SIGEA-APS e condividila su **WhatsApp**

Ricorda che il 5x1000 non ti costa nulla, è una parte delle tasse che già paghi.



Società Italiana di Geologia Ambientale - APS

www.sigea-aps.it - info@sigeaweb.it

Un viaggio tra geologia, ambiente e salute pubblica per comprendere uno degli inquinanti più insidiosi del pianeta. Questo volume affronta il tema del mercurio, elemento raro ma altamente tossico, analizzandone la diffusione globale, le trasformazioni nelle matrici ambientali e gli effetti sugli ecosistemi e sull'uomo. Dalle emissioni naturali alle attività industriali e minerarie che ne hanno amplificato la presenza, il libro ricostruisce la storia di una contaminazione che continua ancora oggi a rappresentare una sfida scientifica e sanitaria di rilevanza internazionale. Attraverso dati aggiornati, riferimenti normativi, casi studio reali e il contributo delle attività di ricerca coordinate da ISPRA, il testo offre una panoramica completa sui processi di contaminazione da mercurio, con particolare attenzione ai siti minerari della "cintura mediterranea del mercurio", tra cui Monte Amiata e Idrija, simboli di un'eredità ambientale complessa e ancora attuale. Un'opera rigorosa ma accessibile, rivolta a studiosi, tecnici, studenti e lettori interessati ai temi dell'inquinamento, della tutela ambientale e della sostenibilità, che unisce approfondimento scientifico e attenzione alle ricadute concrete sul territorio e sulla salute collettiva.

GIANLUCA PIRANI è I° Tecnologo (II livello) presso ISPRA, geologo con una lunga esperienza nelle bonifiche ambientali e, in particolare, nella gestione del rischio amianto. Dal 2005 supporta il Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica nelle attività di risanamento dei principali Siti di Interesse Nazionale con contaminazione amiantifera (tra cui Emares, Broni, Balangero, Casale Monferrato, Biancavilla e Bari Fibronit) e coordina gruppi di lavoro e attività di rete con SNPA, enti locali e organi di controllo. Ha seguito per anni anche numerosi SIN su tutto il territorio nazionale come referente ISPRA e ha maturato una solida esperienza operativa in campo per caratterizzazioni ambientali e gestione di barriere idrauliche. Parallelamente si occupa di geochimica ambientale, partecipando dal 2015 alle attività collegate a EuroGeoSurvey. È dottore di ricerca (Università di Urbino) e ha completato master e corsi specialistici su recupero ambientale, amianto e sicurezza nei cantieri. È autore di diverse pubblicazioni tecniche su amianto, bonifiche e geochimica ambientale.

DANIELE BALDI è un geologo con esperienza riguardante principalmente l'idrogeologia quantitativa e la progettazione ed esecuzione di caratterizzazioni e bonifiche ambientali.

Ho condotto numerose caratterizzazioni ambientali e progettazioni di bonifiche in Siti di Interesse Nazionale unitamente all'implementazione di modelli numerici di flusso e trasporto nel mezzo saturo. Per la Società di Geologia Ambientale Italiana (SIGEA-APS) è responsabile dell'area tematica "Caratterizzazione e Bonifica Siti Inquinati" ed ha curato i seguenti volumi: "Rischio amianto in Italia: da minerale pregiato a minaccia per la salute e per l'ambiente"; "Bonifica dei Siti Inquinati Vol.1"; "Le bonifiche ambientali nell'ambito della transizione energetica". "Atti del Convegno - La Geologia Ambientale al servizio del Paese – Roma 10-11 ottobre 2022 – Sessione Rischio Ambientali"; "La Geologia Ambientale del Lazio – sez. Ambiente e Azioni Antropiche".

ISBN 979-1-28081-108-0



9 791280 811080

€ 29,90

90000>

