



Guido Perin -

Direttore dal 1971 del reparto chimico del laboratorio provinciale d'igiene e profilassi di Pordenone. Dal 1972 è professore stabilizzato del primo insegnamento in Italia di chimica della polluzione atmosferica e delle acque alla facoltà di Chimica industriale dell'università di Venezia e chairman del gruppo di studio per la chimica dei sedimenti dell'ateneo veneziano. È delegato, per le Regioni costiere, nella commissione Itali-Jugoslava per la protezione del mare Adriatico dagli inquinamenti. Collabora con il gruppo Speleologico-Idrologico di Pordenone dal 1973.

Dinamica ambientale dei metalli pesanti: presenza di metalli pesanti nelle concrezioni e nei sedimenti della grotta

L'individuare il « destino ambientale » degli inquinanti è divenuto un obiettivo scientifico di primaria importanza. La conoscenza, infatti, di come essi siano globalmente e localmente distribuiti, di dove e sotto quale forma si trovino e si scambino negli ecosistemi, è essenziale al fine di prevedere, in una certa misura, il futuro dell'uomo (1). Il ciclo degli inquinanti attraverso le interfaccie Aria/Acqua, Suolo/Acqua e Suolo/Aria con processi di transfert intermedi a livello dei sistemi biologici non è facile da studiare ed è anzi logoro prevedere che anche nel futuro non si raggiungerà un modello unitario che comprenda e spieghi tutti i fenomeni di tale dinamica.

In ogni caso i primi passi di tale ricerca stanno, nella valutazione qualitativa e quantitativa degli inquinanti e nella individuazione della loro distribuzione.

Gli inquinanti di particolare interesse ambientale sono di due tipi: organici ed inorganici. Tra i secondi più significativi appaiono i metalli pesanti per la loro azione a livello enzimatico. D'altro canto la contaminazione ambientale dei metalli pesanti è divenuta così ubiquitaria negli ultimi quaranta anni da permettere l'utilizzo dei metalli stessi quali traccianti dell'inquinamento stesso. Il piombo, in particolare, è correlabile alla sua introduzione massiccia nell'ambiente a seguito dell'uso dei carburanti per autoveicoli additivati di antidetonanti al piombo organico (2). Per altri metalli invece non è possibile una datazione precisa e quindi essi possono essere usati come traccianti solo in occasione di episodi localizzati di inquinamento. Non si deve inoltre trascurare che aliquote non indifferenti di metalli sono presenti naturalmente negli ambienti a seguito della concentrazione dei metalli stessi nelle rocce e nei minerali costituenti il suolo.

Teoricamente l'ambiente costituito da una grotta di dimensioni appena visibili come quella di Campone rappresenta un sistema chiuso nel quale gli inquinanti non dovrebbero entrare. In pratica l'interscambio che si verifica a livello dei pochi collegamenti con l'atmosfera esterna e la percolazione delle acque piovane sia attraverso fessurazione della roccia che attraverso la porosità della stessa consentono l'entrata di contaminanti ambientali. Quale sia la dimensione di tale fenomeno e quali siano i punti di accumulo dei metalli pesanti in tale sistema è l'oggetto della presente ricerca.

PROCEDURA

La Grotta Studio di Campone, per la descrizione della quale rimandiamo a lavori specifici, presenta in alcuni punti spessi strati di sedimento. Nelle stazioni 1 e 6 il letto di materiale è stato campionato ottenendo delle aliquote corrispondenti a strati di 20 cm. fino ad una profondità

di 140 cm. Ogni campione così ottenuto è stato setacciato con un setaccio a 24 mesh e la frazione sottoposta ad estrazione con acido nitrico 8N a caldo per due ore. Diluito opportunamente con acqua distillata, il campione è stato analizzato all'assorbimento atomico con spettrofotometro Parkin Elmer mod. 100 con forno a grafite e correttore di fondo. Nei punti si sono prelevate due concrezioni (stalattite e stalagmite) che disciolte in acido cloridrico sono state sottoposte alla sessa procedura. Si è avuto cura, di prelevare nel corpo della concrezione stessa aree corrispondenti a curve tipiche di accrescimento. Le due concrezioni, apparentemente, corrispondono ad una storia di 250-600 anni, a seconda della velocità di accrescimento (3).

RISULTATI SPERIMENTALI

I dati analitici delle carote di sedimento sono riportati nelle tabelle A e B e nelle figure 1 e 2; da esse si può notare come i metalli ricercati siano sempre presenti ad eccezione di un campione, in ambedue le zone di ricerca (prima e seconda stanza). Come era logico aspettarsi il Ferro è presente quale componente principale con valori che raggiungono anche 13.000 parti per milione mentre il Cadmio appare solo in tracce molto modeste con qualche punta relativamente elevata.

L'andamento in funzione della profondità è molto diverso da stanza a stanza pur anche se, in assoluto, i valori della contaminazione tra i due ambienti sono assai simili. Nella prima stanza, più vicina alla bocca di entrata della grotta, l'andamento dei metalli è molto simile per il Cadmio, il Rame, il Cromo ed il Cobalto; andamenti quasi sovrapponibili mostrano poi lo Zinco ed il Nichel; Cobalto, Zinco e Nichel mostrano poi un deciso aumento che raggiunge il suo massimo alla profondità di 80 cm. Fa eccezione il Piombo che mostra un andamento del tutto particolare con una brusca impennata a partire dalla profondità di 81/100 cm. con un massimo nello strato di 61/80 cm.; il suo andamento è però così eclatante da far presupporre l'incidenza sulla sua concentrazione di un evento particolare che si sia sviluppato su un congruo arco di tempo.

Nella seconda stanza (s. 6), l'andamento è sostanzialmente diverso anche se il piombo mostra un deciso aumento di corrispondenza della profondità 41/60 cm. Andamento abbastanza eterogeneo con alternanze di massimi e minimi che non identificano alcun fenomeno particolare. Alla profondità 101/120 compare invece un aumento eccezionale di tutti i metalli ricercati.

I dati relativi alle concrezioni sono riportati nelle tabelle C e D e nelle figure 3 e 4. Come si può notare

solo lo zinco ed il ferro sono presenti mentre tutti gli altri metalli sono al di sotto della sensibilità strumentale e vengono quindi definiti assenti. Rispetto alle concentrazioni reperite nei sedimenti inoltre quelle delle concrezioni sono di un intero ordine di grandezza più basse. La distribuzione dello zinco e del ferro lungo la linea di accrescimento delle concrezioni permette di individuare due zone di maggiore accumulo in corrispondenza della

radice e verso la punta in accrescimento. Per la stalattite la concentrazione alla radice è di circa 3 o 4 volte il valore medio nel centro della concrezione sia per lo zinco che per il ferro; per la stalagmite la concentrazione in radice è circa tre volte quella delle bone centrali; per il ferro, quattro o cinque volte per lo zinco. All'apice di accrescimento, invece, la concentrazione è doppia rispetto al centro sia per il ferro che per lo zinco.

CONTENUTO IN METALLI PESANTI DEI VARI STRATI DEI SEDIMENTI DELLA I^a STANZA DELLA GROTTA DI CAMPONE (MG/KG)

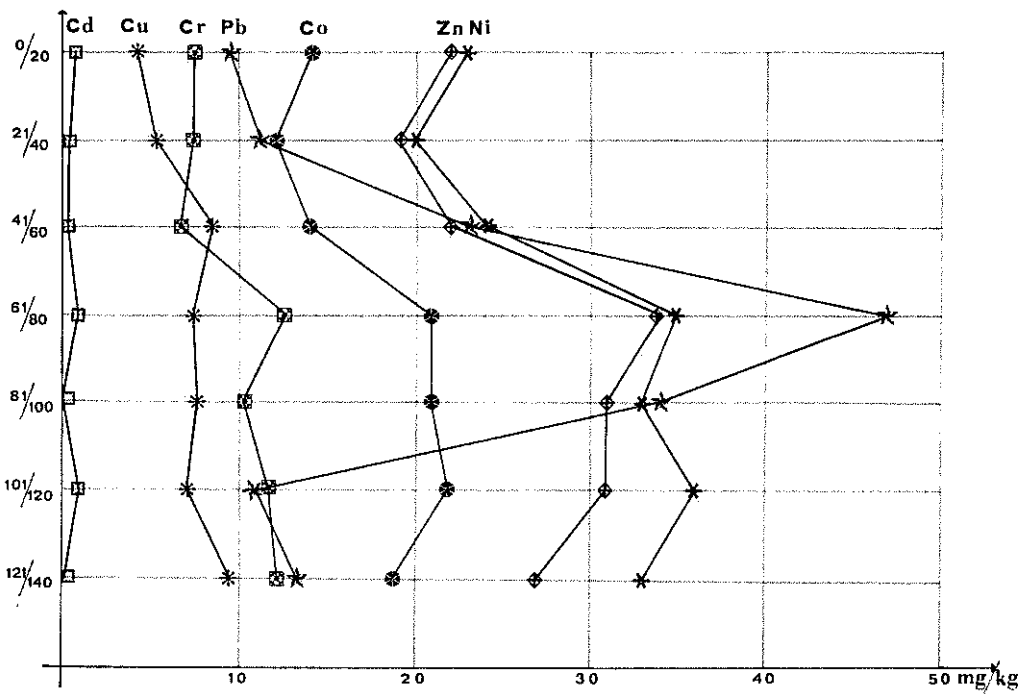
Strato (cm)	Pb	Zn	Fe	Co	Ni	Cu	Cr	Cd
0 - 20	9.7	22.0	2000.0	14.0	23.0	4.3	7.0	0.9
21 - 40	11.2	19.0	2800.0	12.0	20.0	5.2	7.2	0.5
41 - 60	23.0	22.0	1800.0	14.0	24.0	8.4	6.6	0.3
61 - 80	47.0	34.0	6600.0	21.0	34.0	7.5	12.8	0.9
81 - 100	34.0	31.0	4500.0	21.0	33.0	7.7	10.4	0.0
101 - 120	11.3	31.0	4500.0	22.0	36.0	7.0	11.6	1.0
121 - 140	13.6	27.0	6200.0	19.0	33.0	9.6	12.6	0.3

(Tabella A)

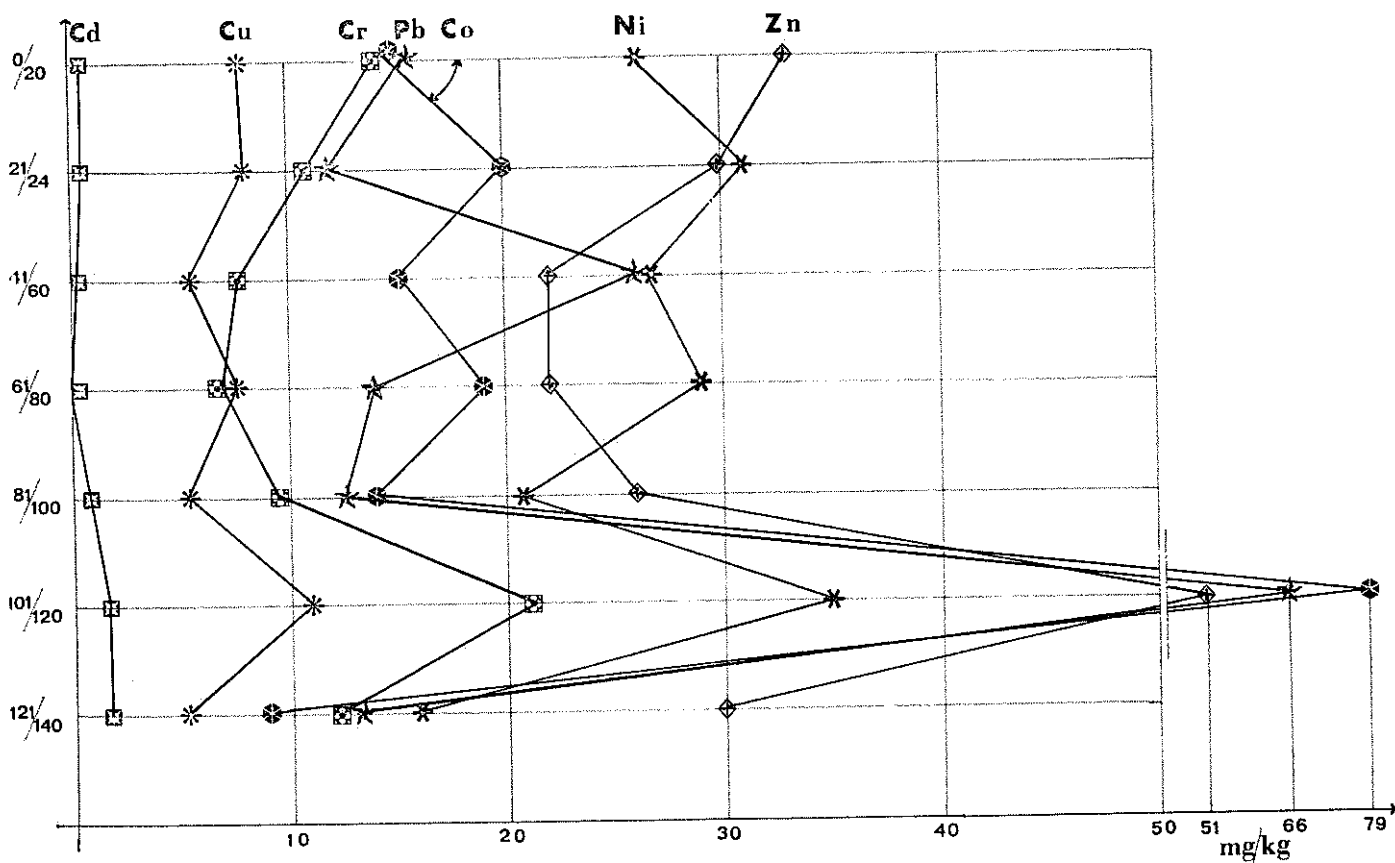
CONTENUTO IN METALLI PESANTI DEI VARI STRATI DEI SEDIMENTI DELLA II^a STANZA DELLA GROTTA DI CAMPONE (MG/KG)

Strato (cm)	Pb	Zn	Fe	Co	Ni	Cu	Cr	Cd
0 - 20	14.9	33.0	8300.0	15.0	26.0	7.8	14.0	0.5
21 - 40	11.7	30.0	8300.0	20.0	31.0	7.9	11.8	0.6
41 - 60	26.0	22.0	4800.0	15.0	26.0	5.5	7.8	0.2
61 - 80	14.0	22.0	3500.0	19.0	29.0	6.6	7.0	0.0
81 - 100	12.5	26.0	6000.0	14.0	21.0	5.7	9.4	0.8
101 - 120	66.0	51.0	13000.0	79.0	35.0	11.0	21.4	1.7
121 - 140	12.5	30.0	6300.0	11.1	16.0	5.3	11.8	0.7

(Tabella B)



(figura 1)



(figura 2)

CONCENTRAZIONE DEI METALLI PESANTI IN STALATTITE DELLA GROTTA DI CAMPONE (MICROGRAMMI/KG)

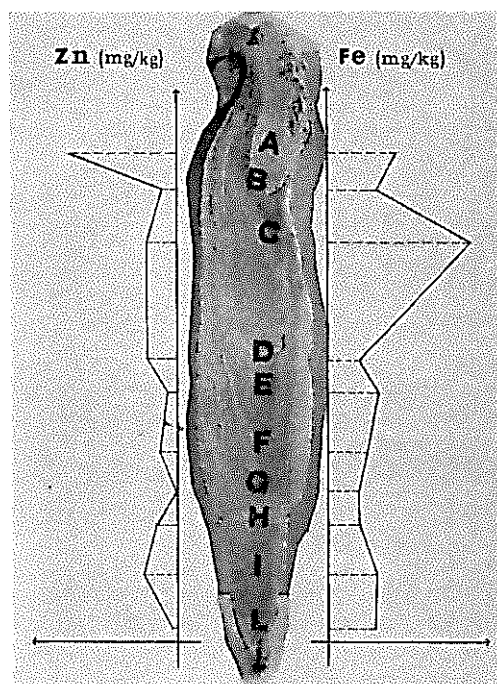
Zona di accrescimento	Pb	Zn	Fe	Co	Ni	Cu	Cr	Cd
A	ass	250	240	ass	ass	ass	ass	ass
B	ass	130	130	ass	ass	ass	ass	ass
C	ass	60	500	ass	ass	ass	ass	ass
D	ass	60	110	ass	ass	ass	ass	ass
E	ass	20	180	ass	ass	ass	ass	ass
F	ass	40	190	ass	ass	ass	ass	ass
G	ass	0	140	ass	ass	ass	ass	ass
H	ass	50	110	ass	ass	ass	ass	ass
I	ass	70	170	ass	ass	ass	ass	ass
L	ass	10	170	ass	ass	ass	ass	ass

(Tabella C)

CONCENTRAZIONE DEI METALLI PESANTI IN STALAGMITE DELLA GROTTA DI CAMPONE (MICROGRAMMI/KG)

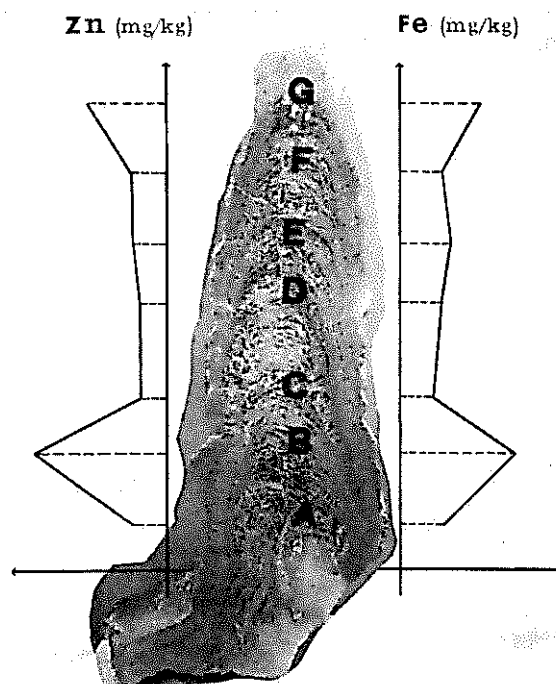
Zona di accrescimento	Pb	Zn	Fe	Co	Ni	Cu	Cr	Cd
A	ass	30	130	ass	ass	ass	ass	ass
B	ass	130	350	ass	ass	ass	ass	ass
C	ass	20	100	ass	ass	ass	ass	ass
D	ass	20	130	ass	ass	ass	ass	ass
E	ass	30	160	ass	ass	ass	ass	ass
F	ass	30	130	ass	ass	ass	ass	ass
G	ass	70	250	ass	ass	ass	ass	ass

(Tabella D)



(figura 3)

Stalattite.



(figura 4)

Stalagmite.

CONSIDERAZIONI E CONCLUSIONI

Il sistema chiuso rappresentato dalla grotta di Campone ipotizzato nelle premesse della ricerca appare invece un sistema penetrabile dagli inquinamenti. Per ciò che concerne i metalli pesanti era da aspettarsi che la diffusione di essi per via atmosferica si facesse sentire in maniera diversa in vicinanza della apertura di entrata rispetto alle parti più interne ove l'impul dei polluenti avrebbe potuto verificarsi solo per colazione attraverso le fessurazioni del terreno.

Sulla dimensione del fenomeno in mancanza di specifici dati sperimentali di letteratura è interessante il confronto dei sedimenti di grotta con quelli dei sistemi marini e fluviali. In questi ultimi si presume che l'effetto di accumulo sia oltremodo più significativo di quanto non possa esserlo in un sistema chiuso quale quello di una grotta. I dati riportati nelle tabelle E ed F confermano che i sedimenti di grotta potrebbero essere valutati quali indice di qualità per la dinamica ambientale dei metalli pesanti.

CONCENTRAZIONE DI METALLI PESANTI IN SEDIMENTI MARINI (MG/KG)

Baia di Haifa (4)	3.9-19.7	2.1-18.2	2.3-9.3	0.3-2.9	1.7-12.4	0.3-2.2
Costa Tel Aviv Gaza (5)	—	5.4-49.6	2.1-7.3	1.4-24.1	2.7-17.3	—
Costa inglese Southampton (6)	—	115.0-224.0	—	—	—	0.6-0.7
Costa inglese Baia di Tor (7)	21.3-65.7	17.2-42.0	4.2-15.0	2.4-7.6	5.8-17.0	0.2-0.7
Baia di Cardigan Galles (8)	25.0	36.0	—	11.0	—	1.1
Baia di Swansea Galles (9)	195.0	17.0	—	75.0	—	15.0
Baia di Clyde Scozia (10)	12.0-45.0	34.0-102.0	—	2.7-17.1	—	0.4-1.5
Estuario di Clyde Scozia (11)	24.0-67.0	60.0-130.0	15.0-50.0	9.0-20.0	10.0-65.0	1.0-3.0
Oceano atlantico (12)	16.0-35.0	—	55.0	—	100.0	—
Baia di New York (13)	12.0-25.0	18.0-26.0	3.0	3.0-8.0	2.0-6.0	—
Golfo del Messico Harbor Island (14)	3.4-9.0	14.0-28.0	5.0-10.9	2.7-10.9	—	0.4-1.1

(Tabella E)

Nel caso della grotta di Campone quasi tutti i metalli oltrepassano quei livelli che vengono di solito indicati come condizioni limite di qualità per sedimenti; molti campioni, addirittura, raggiungono concentrazioni di contaminanti metallici paragonabili o superiori a quelli che si riscontrano in sedimenti marini, naturali concentratori dei inquinanti inorganici. Quale siano le sorgenti degli inquinanti in questione non è certo facile da stabilire. Un input è certamente l'aria atmosferica che, in assenza di vento, diffonde gli inquinanti solo per effetto del gradiente di concentrazione internamente alla grotta: un secondo fattore può essere l'acqua piovana che dilavando l'atmosfera e percolando sui sedimenti interni o attraverso le fessurazioni o i pori della roccia, perviene allo stesso sedimento; un terzo fattore potrebbe essere la migrazione di costituenti metallici attraverso i processi carsici che, nel caso, agirebbero solo come effetto carrier non entrando attivamente nel processo di transfer. Quest'ultimo fenomeno sembrerebbe documentato dai reperti delle concrezioni, laddove è stato possibile verificare l'assenza di inquinanti traccianti come il piombo o gli altri metalli di interesse industriale.

Un'altra ipotesi che affiora dai reperti della ricerca è quella di una cromatografia degli ioni metallici (ben nota peraltro in geologia ed in mineralogia) attraverso gli strati di terreno e di roccia calcarea con una stratificazione dei metalli stessi in funzione della profondità dello strato interessato. Tale fenomeno apparirebbe evidente negli strati di sedimento della prima camera della grotta di Campone per tutti i metalli considerati ad eccezione del piombo il cui comportamento anormale ha però una sua logica spiegazione.

In effetti la grande diffusione del piombo dopo il 1940 per combinazione del periodo bellico e della grande utilizzazione di benzine additivate con piombo organico, permette di ipotizzare improvvisi aumenti del metallo in molti sistemi ecologici e, con ciò la datazione indiretta dei sistemi stessi.

Nel caso della grotta di Campone tale fenomeno appare molto chiaro permettendo così di datare il periodo di accumulo degli strati 41/100 nella prima stanza e 41/60 nella seconda stanza, con buona probabilità, all'epoca del 1935/40. Data la scarsa dimensione dello strato ciò implica l'ipotesi che la grotta risenta in maniera dinamica delle condizioni esterne e che sommovimenti od altri processi abbiano tolto gli strati immediatamente superficiali. L'indagine storica ha infatti rivelato come in occasione di grossi fatti meteorici la grotta si sia riempita d'acqua con conseguente modifica degli strati superficiali del sedimento ma, sembrerebbe, senza alterazioni degli strati

più profondi.

CONCENTRAZIONE DI METALLI PESANTI IN SEDIMENTI DI FIUME DI AREE NON INDUSTRIALIZZATE (15) IN MG/KG.

Metallo	Range di concentrazione
Pb	13.0 - 27.0
Zn	18.0 - 41.0
Ni	10.0 - 22.0
Cu	3.5 - 11.2
Cr	3.0 - 7.0
Cd	0.3 - 0.5

(Tabella F)

Fallisce invece l'ipotesi di usare le concrezioni per la datazione delle grotte stesse attraverso il loro contenuto in metalli indicatori dello sviluppo industriale. Tali metalli non compaiono, per lo meno in concentrazioni significative, nella composizione delle concrezioni, probabilmente per la incompatibilità dei carbonati metallici con il reticolo cristallino dei carbonati di calcio e magnesio.

BIBLIOGRAFIA

1. - SUFFET H.I. — da « Fate of Pollutants in the Air and Water Environments » - Vol. 2 Wiley Series in Advances in Environmental Science and Technology - 1977.
2. - FRIGERIO A. - SANGUINETTI F. — da « Inquinamento da piombo » Ed. Libreria dello Studente - Milano.
3. - BOUILLON M. — da « La scoperta del mondo sotterraneo » - Ed. Nord, 1975.
4. - ROTH I. - HORNUNG H. — Env. Sci. Technol. 1977, 11, 3, 265.
5. - AMIEL A.J. - NAVROT J. — Res. Rep. Nat. Council Res. & Dev. Hebrew University - Jerusalem.
6. - LEATHERLAND T.M. - BURTON J.D. — J. Mar. Biol. Ass. UK 1974, 54, 457.
7. - TAYLOR D. — Estuarine Coastal Marine Science 1974, 2, 415.
8. - JONES A.S.G. — Marine Geology 1973, 14, M1.
9. - BOLXAM T.W. e coll. — Nat. Phys. Sci. 1972, 239, 158.
10. - STEELE J.M. e coll. — Marine Pollution Bulletin 1973, 239, 158.
11. - HALCROW W. - MACKAY D.W. - THORNTON J. — J. Mar. Biol. Ass. UK. 1973, 53, 721.
12. - CHESTER R. — da « Chemical Oceanography » - Vol. II, pg 25, AP Ed., 1965.
13. - PEARCE J.B. - YASSO W.E. — Marine Pollution Bulletin 1973, 4, 132.
14. - LYTLE T.F. - LYTLE J.S. - PARKER P.L. — Gulf Res. Rep. 1973, 4, 214.
15. - MATHIS B.J. - CUMMINGS T.F. — Journal Water Pollution Control Federation 1973, 45, 7, 1573.