



Damiano Cancian, Ugo Stocker

LA GROTTA DI BORIANO 125/135 VG NEL CARSO TRIESTINO: ALCUNE CARATTERISTICHE FISICHE E CHIMICHE DELLE ACQUE CONTENUTE NELLE “CONCREZIONI A VASCA” (GOURS)

Riassunto

La Grotta di Boriano o Grotta dell'Acqua si apre nel Carso Triestino. Ha un andamento suborizzontale con uno sviluppo di 188 metri e nella parte più interna si trovano diverse vasche (gours) spesso piene di acqua limpida. In 9 vasche ed in un campione di acqua di percolazione sono stati determinati questi parametri: temperatura, conduttività, pH, durezza carbonatica KH, durezza totale GH, anidride carbonica libera, nitriti, nitrati, fosfati.

Si è visto che le acque sono medio-dure e che, al momento delle indagini, erano leggermente incrostanti oppure esisteva un sostanziale equilibrio nel sistema $\text{KH} - \text{CO}_2 - \text{pH}$.

La ricerca ha voluto dimostrare, inoltre, che è possibile eseguire delle indagini chimiche speditive dentro le grotte anche con mezzi facilmente accessibili agli speleologi.

Abstract

The “Grotta di Boriano” (Boriano Cave) or “Grotta dell'Acqua” (Water Cave) develops in the Karst of Trieste. It has a subhorizontal trend with a development of 188 meters and in the inner part there are several shallow cave pools often full of clear water. These parameters were determined into 9 cave basin and in one sample of percolation water: temperature, conductivity, pH, carbonate hardness KH, total hardness GH, free carbon dioxide, nitrites, nitrates, phosphates.

We have seen that the waters are medium-hard and, at the moment of the analysis, they were slightly encrusting or there was a substantial balance in the system $\text{KH} - \text{CO}_2 - \text{pH}$.

This research wanted to prove also that it is possible to perform chemical quick investigation into caves with equipment easily accessible to spelaeologists.





1. PREMESSA

Le concrezioni a vasca sono conosciute anche con termine inglese “*rimstone dams*”, usato per la prima volta da Shepard nel 1835 e con quello francese “*gours*”, introdotto dal Martel nel 1894.

In sintesi si tratta di barriere, spesso costituite da calcite, che formano dei bacini, più o meno ampi e di varia forma, contenenti acqua, generalmente poco profondi rispetto al diametro.

Sono concrezioni che ogni speleologo ha avuto occasione di vedere, anche se ovviamente sono più sviluppate nelle grotte calcaree concrezionate.

Secondo le teorie più diffuse, questi speleotemi si formano dove esiste una leggera corrente o un velo d'acqua continuo o almeno quasi-continuo, inoltre l'innescò del fenomeno è favorito dalle piccole irregolarità del pavimento. La turbolenza dell'acqua presso gli orli provoca una perdita di anidride carbonica e conseguente precipitazione del carbonato di calcio. Queste caratteristiche sono più ampiamente illustrate anche da Hill e Forti (1997).

Nella Grotta di Boriano le vaschette sono molto frequenti nel tratto più interno della grotta, dove lo stillicidio è più intenso e l'acqua permane abbastanza a lungo nella maggior parte delle vasche. A questo proposito è interessante segnalare che, durante una visita effettuata nell'autunno 2010, periodo caratterizzato da una prolungata piovosità, l'acqua era così abbondante che aveva impedito il proseguimento della visita della grotta. Nel giugno 2011, al contrario, quasi tutte le vasche erano asciutte. Si deve dedurre, pertanto, che il regime idrico è molto variabile.

2. DESCRIZIONE DELLA GROTTA

Questa cavità naturale si apre nel versante meridionale del Solco di Brestovizza esattamente lungo la linea di confine Italia-Slovenia. E' nota da molti anni, infatti il primo rilievo risale al 1899 (Bertarelli e Boegan 1926), però, a causa della sua posizione particolare fu poco frequentata dagli speleologi dalla fine della seconda guerra mondiale fino all'indipendenza della Slovenia, poiché il confine era pattugliato dalle guardie jugoslave (graniciari) e da militari di leva. Un'interessante descrizione di questa situazione è stata data da Marini (2009). Questa circostanza sfavorevole, però, ha contribuito a mantenere intatta la grotta.

Lo sviluppo planimetrico è di 188 m lungo un asse orientato NO-SE e la profondità di 23,5 m.

L'ingresso principale sembra dovuto ad un crollo di volta, poi, appena entrati si percorre un tratto in discesa. Si prosegue poi in salita e quindi in discesa tra grandi massi di crollo. Questa parte è piuttosto spoglia, però, subito oltre un restringimento, la grotta cambia completamente ed appare concrezionata e con diversi tratti suborizzontali. Più avanti ancora, il concrezionamento si fa imponente ed a terra si notano parecchie vasche (*gours*) piene d'acqua perfettamente limpida. Si notano anche colate, stalattiti e stalagmiti. La grotta prosegue con una bella sala, sempre concrezionata dove le vasche sono meno frequenti ed alcune erano asciutte al momento delle nostre visite. Una descrizione dettagliata della grotta si trova in un altro articolo di questo volume (E. Predebon 2012).





3. SCOPI DELLA RICERCA, MATERIALI E METODI

Generalmente gli studi idrochimici si avvalgono del supporto di laboratori specializzati, ma, per comprensibili motivi, nel campo speleologico ciò è possibile solo in casi isolati e di conseguenza questo genere di indagini sono ancora poco diffuse.

Per questo motivo, la nostra ricerca si è prefissa un duplice scopo: fare una prima caratterizzazione fisico-chimica delle acque e dimostrare che la raccolta dei parametri essenziali può essere effettuata in loco, anche dagli speleologi, con mezzi semplici e poco costosi.

In questa maniera, oltre a poter trarre le prime conclusioni è poi possibile, se si vuole approfondire ulteriormente gli studi, avvalersi anche di specifiche analisi di laboratorio, ma sapendo già cosa cercare e quali campioni analizzare, con conseguente risparmio di tempo e di costi.

Per effettuare lo studio sono state usate delle apposite strumentazioni portatili della Hanna Instruments e dei kits di analisi che frequentemente vengono usati anche negli acquari.

In grotta sono stati determinati questi parametri:

- temperatura
- conduttività
- pH
- durezza carbonatica KH
- durezza totale GH.

Sono stati raccolti poi dei campioni, che sono stati analizzati all'esterno, subito dopo, rilevando questi ulteriori dati:

- anidride carbonica libera CO_2
- nitrati NO_3
- nitriti NO_2
- fosfati PO_4 .

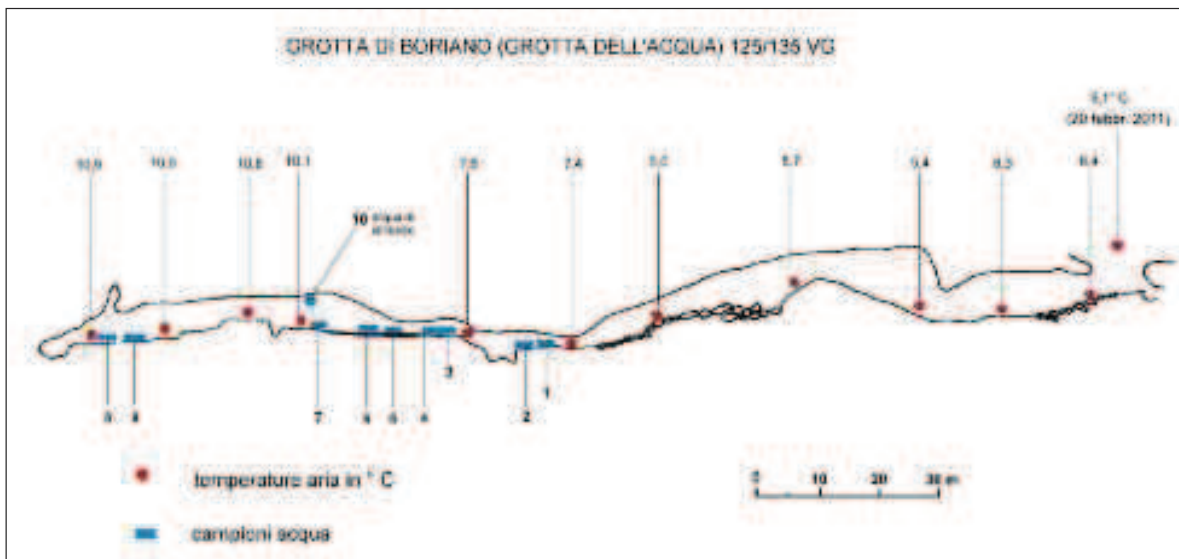


Fig. 1: sezione longitudinale della grotta con indicazione delle temperature dell'aria e dei punti in cui sono state effettuate le analisi delle acque.





Fig. 2: *esecuzione delle analisi delle acque.*



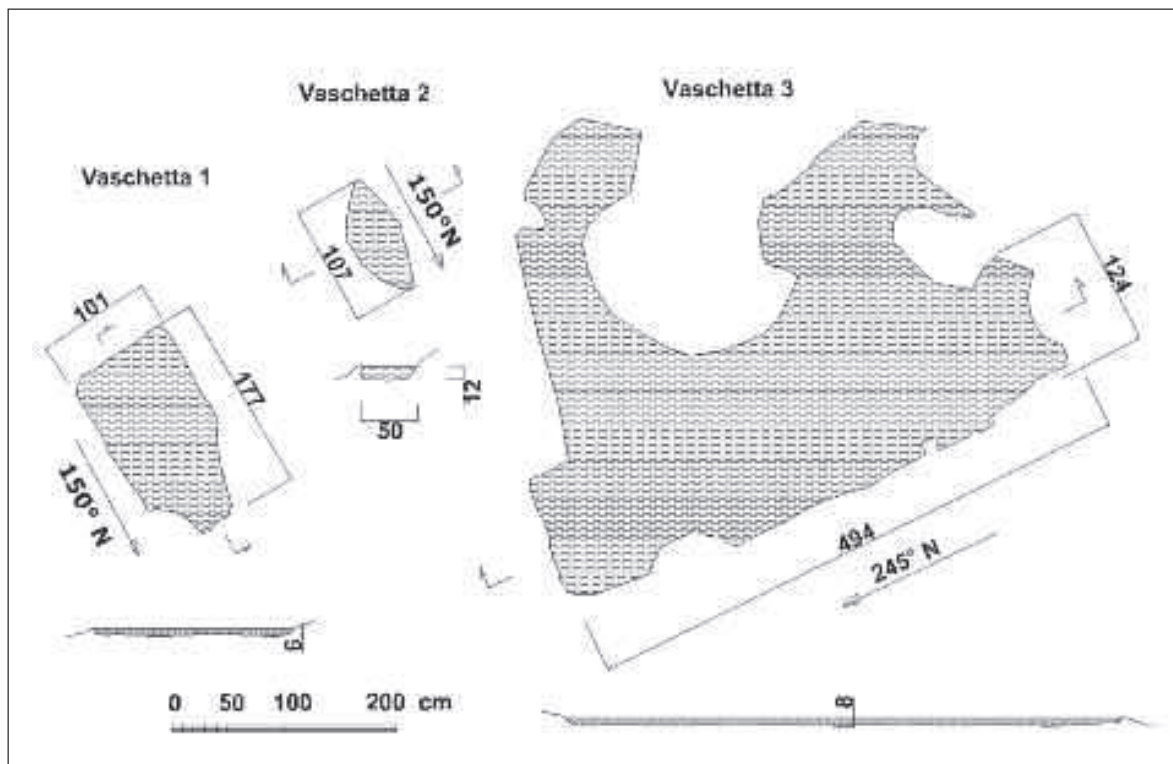


Fig. 3: pianta e sezione delle vaschette 1-2-3.

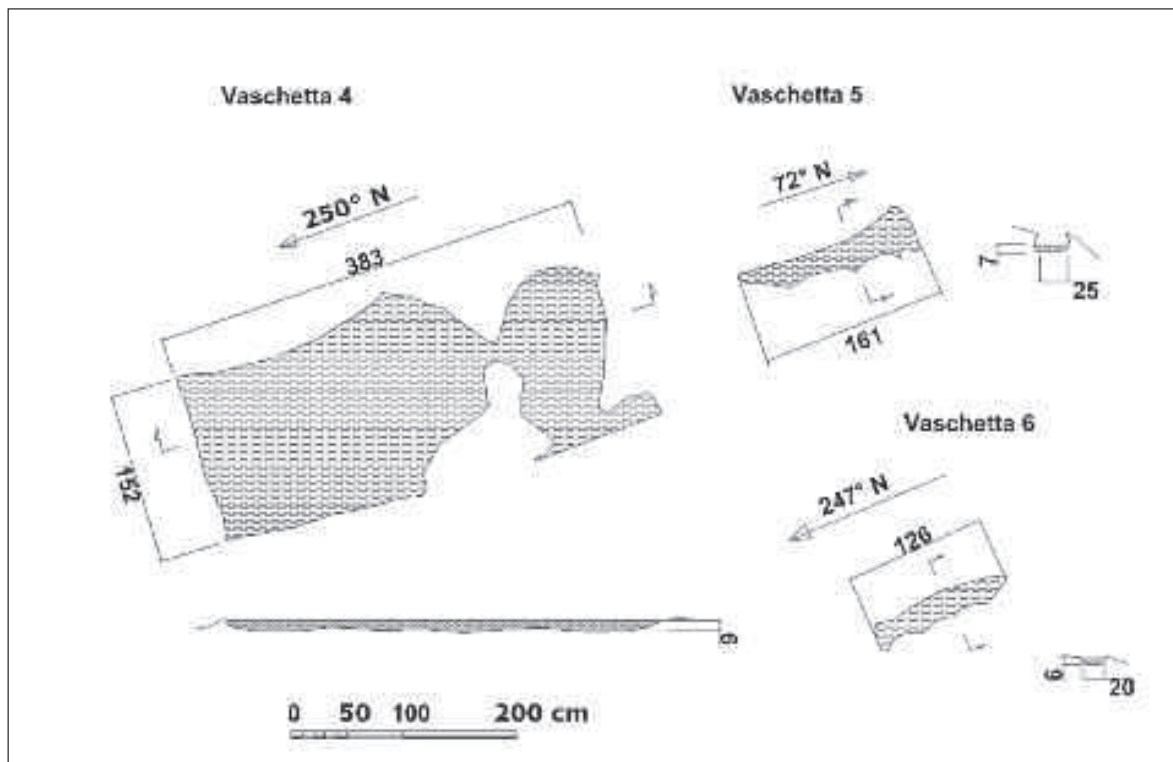


Fig. 4: pianta e sezione delle vaschette 4 e 5.



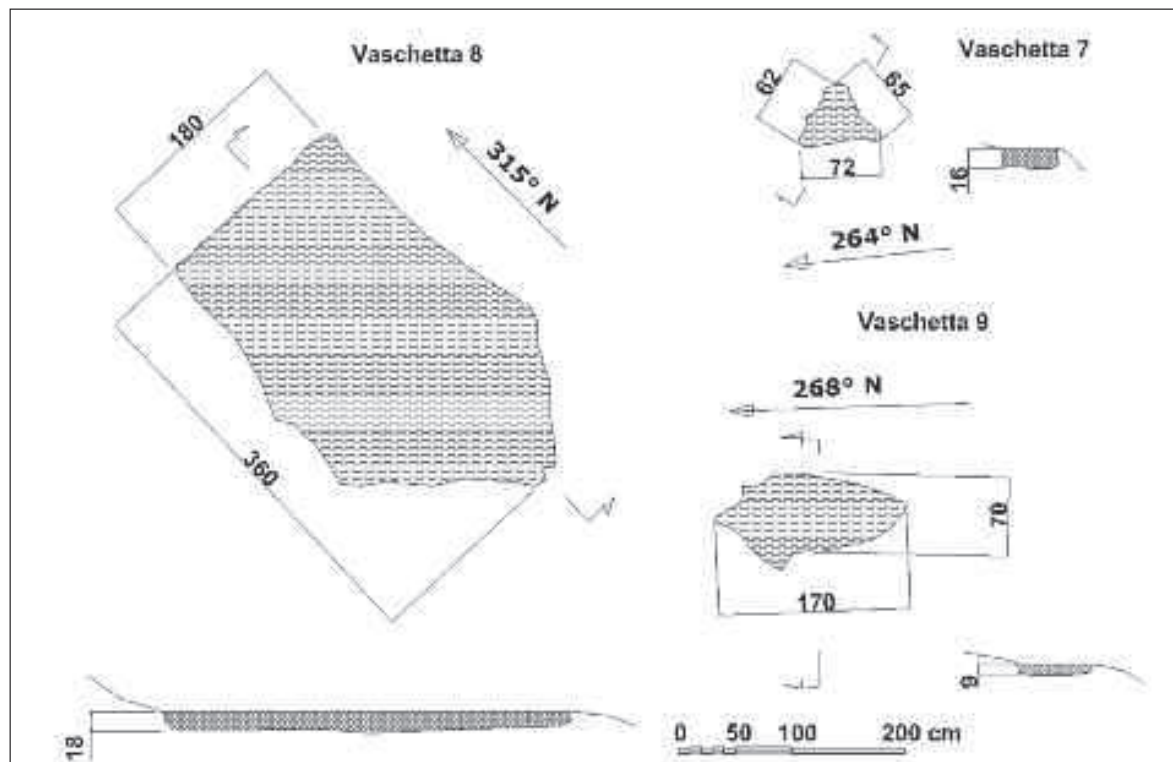


Fig. 5: pianta e sezione delle vaschette 7 – 8 – 9.

Le durezza, l'anidride carbonica ed il pH permettono di avere una prima visione degli equilibri che regolano le acque carsiche, caratterizzate dal sistema $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ (Bianucci et al 1985). Inoltre, dato che la grotta era abitata anche da alcuni esemplari di chiroterri, durante le nostre visite, si è voluto controllare se la loro attività biologica avesse inquinato le acque. Per questo motivo sono state effettuate ricerche anche su nitriti, nitrati e fosfati.

In totale sono stati esaminati 10 campioni di acqua: 9 delle vasche ed uno di stillicidio.

Con lo scopo di avere un'informazione sul microclima ipogeo, prima delle analisi sono state effettuate misurazioni della temperatura dell'aria lungo tutta la grotta. Si è visto così che le temperature sono più basse nel primo tratto ($5,4^\circ - 7,4^\circ \text{C}$) e che si innalzano nel tratto più interno ($7,6^\circ - 10,9^\circ \text{C}$) mentre all'esterno la temperatura era di $9,1^\circ \text{C}$ (20 febbraio 2011).

4. MORFOLOGIA DELLE VASCHE

Le vasche hanno dimensioni variabili da pochi decimetri quadrati a più metri quadrati. Ad esempio, la numero 3 ha dimensioni di $4,5 \times 4,9 \text{ m}$ circa. Le più piccole hanno spesso una forma allungata, talvolta tendente all'ellittico, mentre le più grandi sono irregolari ed i loro bordi dipendono appunto dalle irregolarità del pavimento. Esiste anche qualche vaschetta senza bordi, approfondita entro il crostone calcitico che ricopre buona parte del pavimento.





La profondità media dell'acqua è generalmente scarsa e si aggira tra i 4 ed i 15 cm. Il fondo è orizzontale, calcitico, spesso ricoperto da un sottile velo di limo, da frammenti di roccia e pisoliti. Queste ultime sono sferiche, subsferiche o decisamente irregolari, con la superficie di colore "fango". Talvolta presentano inclusioni di frammenti carbonizzati di legno che hanno favorito l'aggregazione dei cristalli attorno ad essi.

Uno studio sulle pisoliti della grotta è riportato in questo volume (G. Cancian 2012).

L'orientamento prevalente dell'asse maggiore delle vasche è attorno a ESE-ONO e subordinatamente NO-SE (direzione dell'asse principale della grotta).



Fig. 6: *vasca n° 4*.





5. RISULTATI DELLE ANALISI

I risultati delle analisi sono riportati nella successiva tabella:

n° camp.	Temp. ° C	Cond. µS/cm	KH ° D	GH ° D	CO ₂ mg/l	pH	NO ₂ mg/l	NO ₃ mg/l	PO ₄ mg/l
1	6,3	277	7,0	10,5	7,0	7,6	< 0,05	~ 1,0	< 1,0
2	6,4	285	7,0	10,5	6,0	7,6	< 0,05	< 1	< 1,0
3	9,4	257	6,5	10,0	6,5	7,5	< 0,05	< 1	< 1,0
4	9,7	247	6,0	9,5	6,0	7,5	< 0,05	< 1	< 1,0
5	10,1	260	6,5	10,0	7,0	7,6	< 0,05	< 1	< 1,0
6	9,9	243	6,0	9,5	9,0	7,4	< 0,05	< 1	< 1,0
7	10,1	298	7,5	11	9,0	7,5	< 0,05	< 1	< 1,0
8	10,6	204	5,0	9,0	8,0	7,4	< 0,05	< 1	< 1,0
9	10,7	187	5,0	8,0	5,5	7,4	< 0,05	< 1	< 1,0
Stillic.	10,3	368	9,0	12	14,0	7,5	< 0,05	< 1	< 1,0

Tab. 1: *caratteristiche fisico-chimiche delle acque analizzate.*

a) Temperatura dell'acqua

La temperatura dell'acqua era solo leggermente inferiore a quella dell'aria. Il valore minimo è stato registrato nella prima vaschetta (6,3 °C) e quello massimo nell'ultima (10,7 °C). Si assiste, quindi, ad un aumento della temperatura procedendo verso l'interno della grotta.

b) Conduttività

Questo parametro indica la capacità dell'acqua di lasciarsi attraversare dalla corrente elettrica ed è proporzionale alla concentrazione degli ioni presenti. In definitiva, questa misura ci da una prima informazione sulla quantità di sali disciolti, che qui sono rappresentati soprattutto dagli ioni calcio, carbonato e bicarbonato. L'unità di misura è in microsiemens/cm.

Nelle vasche la conduttività è risultata compresa tra 187 e 298 S/cm e nell'acqua di stillicidio è 368 S/cm, pertanto si deduce subito che quest'ultima ha una maggiore quantità di sali disciolti, fatto che verrà confermato anche dalla misura delle durezza.





c) Durezze KH e GH

La durezza carbonatica KH è la durezza temporanea e misura la sola concentrazione degli ioni bicarbonato (HCO_3^-), che sono in maggioranza e carbonato (CO_3^{2-}). Nel nostro caso KH è espresso in gradi tedeschi ($^\circ\text{D}$), ricordando che 1°D corrisponde a 10 mg/l di CaO (ossia 1,79 gradi francesi o 17,85 ppm di CaCO_3).

Come si può notare, nelle vasche questo parametro è compreso tra 5,0 e 7,5 $^\circ\text{D}$, mentre nelle acque di percolazione sale a 9,0 $^\circ\text{D}$.

La durezza totale GH, invece, misura il contenuto in ioni calcio (Ca^{++}) e magnesio (Mg^{++}). Nell'acqua delle vasche è compresa tra 9,5 e 11 $^\circ\text{D}$ ed arriva a 12 $^\circ\text{D}$ nelle acque di percolazione.

Poiché nelle acque di grotta del Carso è presente soprattutto il bicarbonato di Ca e subordinatamente di Mg, dovrebbe esserci una buona correlazione tra durezza KH e conduttività. Ciò è stato dimostrato dal grafico di fig. 7.

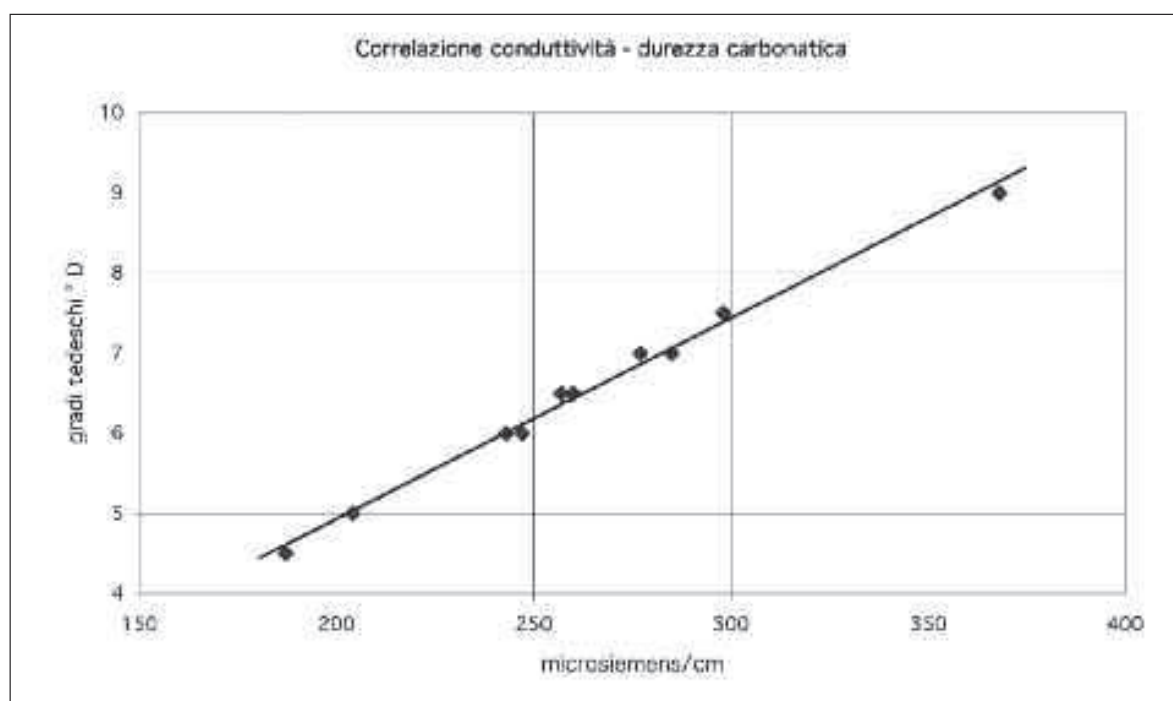


Fig. 7: correlazione tra conduttività e durezza carbonatica KH nelle acque analizzate.

d) Anidride carbonica libera CO_2

La concentrazione nelle vasche è compresa tra 5,5 e 9,0 mg/l. Nell'acqua di percolazione, invece, è di 14 mg/l.

Si ricorda che la sua concentrazione è in rapporto inverso con la temperatura e che le sue variazioni influiscono sul pH e sull'attività degli ioni bicarbonato. In definitiva, l'anidride carbonica è uno dei principali fattori che determinano se l'acqua è aggressiva o incrostante. Per questo motivo si è cercato di misurare questo dato con accuratezza.





e) pH ed equilibri $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

L'acqua delle vasche è caratterizzata dal ben noto equilibrio: $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ che forma una soluzione tampone, quindi il pH tende a variare molto poco. Esiste quindi un rapporto costante tra pH, CO_2 e durezza KH (che esprime la concentrazione dei carbonati):

$$\text{pH} = 7,5 + \log \text{KH (in } ^\circ\text{D)} - \log \text{CO}_2 \text{ (in mg/l)}$$

Il valore di 7,5 dipende dalla temperatura e può variare da 7,46 a 7,58.

Con questa ed altre equazioni simili, proposte da vari autori, si sono ottenute delle tabelle che riportano i valori dei tre parametri (KH, pH, CO_2) quando la soluzione è in equilibrio.

pH KH	7,0	7,1	7,2	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8	8,0
4	12,0	9,5	7,6	6,0	4,8	3,8	3,0	2,4	1,9	1,2
5	15,0	11,9	9,5	7,5	6,0	4,7	3,8	3,0	2,4	1,5
6	18,0	14,3	11,4	9,0	7,2	5,7	4,5	3,6	2,9	1,8
7	21,0	16,7	13,3	10,5	8,4	6,6	5,3	4,2	3,3	2,1
8	24,0	19,1	15,1	12,0	9,6	7,6	6,0	4,8	3,8	2,4
9	27,0	21,4	17,0	13,5	10,7	8,5	6,8	5,4	4,3	2,7
10	30,0	23,8	18,9	15,0	11,9	9,5	7,5	6,0	4,8	3,0
11	33,0	26,2	20,8	16,5	13,1	10,4	8,3	6,6	5,2	3,3

Tab. 2: *tabella per il calcolo della concentrazione di anidride carbonica in mg/l in funzione di KH e pH in una soluzione in equilibrio.*

Negli studi di idrologia carsica, l'esigenza più frequente è quella di verificare se le acque sono aggressive o incrostanti. A questo proposito esistono diversi metodi, più o meno complessi. Il più semplice è quello proposto ancora nel 1937 da Langelier che si basa sull'indice di saturazione I_s :

$$I_s = \text{pH} - \text{pH}_s$$

dove pH è il valore effettivamente misurato e pH_s è il pH di saturazione, ossia quello che si dovrebbe avere se l'acqua fosse in equilibrio. Se I_s è positivo l'acqua è incrostante; se è negativo è aggressiva; se è nullo l'acqua è in equilibrio.

Per ricavare pH_s esistono delle formule che tengono conto della temperatura, del totale di solidi disciolti, della concentrazione di CaCO_3 e dell'alcalinità. Un interessante lavoro riguardante anche





l'indice di Langelier nelle acque di percolazione del Carso è stato effettuato da Gemiti e Merlak (2000).

Nel nostro caso, per avere una prima informazione di massima, adottiamo i valori di pHs ricavati dall'equazione della tabella 2. Si può vedere, pertanto, che nella Grotta di Borianò le acque sono leggermente incrostanti o in equilibrio.

campione	pH	pHs	Is
1	7,6	7,5	+ 0,1
2	7,6	7,5	+ 0,1
3	7,5	7,5	-
4	7,5	7,5	-
5	7,6	7,4	+ 0,2
6	7,4	7,3	+ 0,1
7	7,5	7,4	+ 0,1
8	7,4	7,3	+ 0,1
9	7,4	7,4	-
10 (still)	7,5	7,3	+ 0,2

Tab. 3: calcolo dell'indice di saturazione Is.

f) Nitrati NO_3 , nitriti NO_2 e fosfati PO_4 .

E' stata rilevata una lieve presenza di nitrati (~ 1, 0 mg/l) solo nel campione 1. In tutti gli altri casi, nitriti, nitrati e fosfati erano al di sotto della soglia di rilevamento con l'attrezzatura a disposizione.

6. CORRELAZIONE CONDUTTIVITA' - CALCIO

Considerato che in precedenza era già stata verificata una correlazione tra conduttività e durezza carbonatica (vedi fig. 7), si è voluto verificare poi se esiste la stessa situazione con il calcio.

Per questo motivo sono stati esaminati tre campioni e - pure nella limitatezza dei numeri - si è visto che in effetti la correlazione è buona.

La determinazione del calcio è stata determinata con un kit (Testset JBL) che permetteva di misurare





con precisione di 5 mg/l su un campione di 20 cc ed eventualmente di stimare eventuali scostamenti.

Per tale motivo i dati devono ritenersi puramente indicativi ed approssimati.

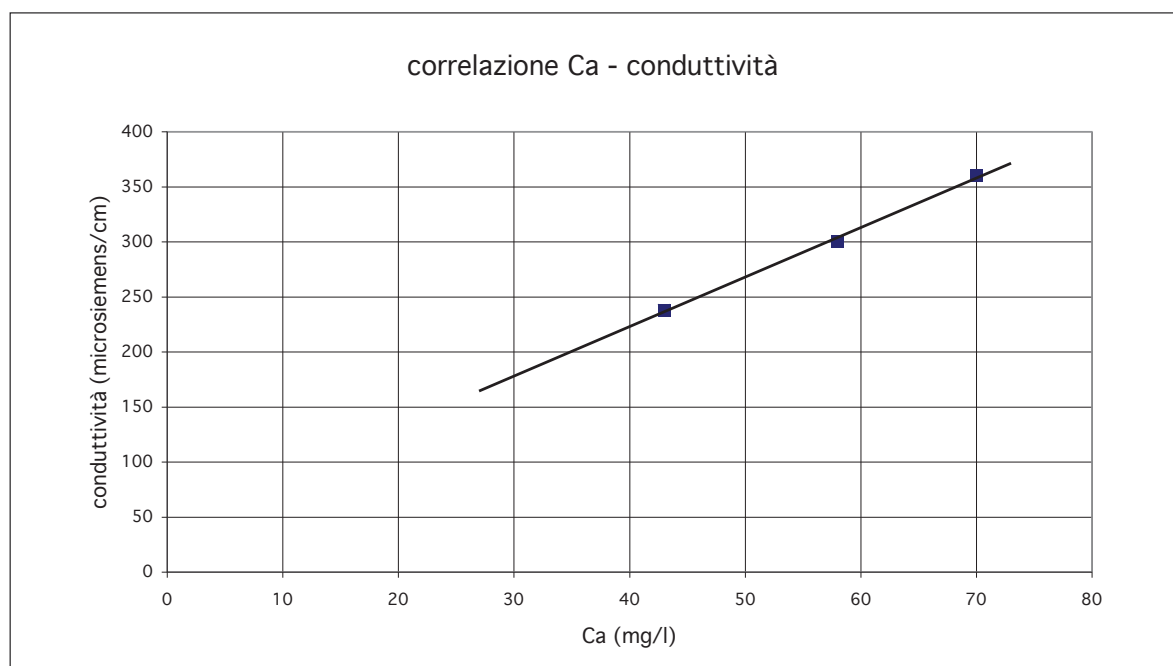


Fig. 8: correlazione tra conducibilità e contenuto di calcio nelle acque della grotta di Borianò.

In uno studio riguardante le acque carsiche, quindi presumibilmente abbastanza simili a quelle della Grotta di Borianò, Merlak (2000) ha ricavato una formula empirica per determinare la quantità di calcio attraverso la sola misura della conducibilità specifica K_{25} .

Si è voluto vedere, pertanto, se questa formula è applicabile anche alla Grotta di Borianò con i soli dati chimici da noi raccolti.

Nel caso di acque con presenza subordinata di magnesio, solfati, nitrati, cloruri, come accade nel Carso Triestino, l'equazione proposta è la seguente:

$$Ca = 0,218 (K_{25} - 7,8 Mg - 1,06 An)$$

dove Ca, Mg e An sono espressi in mg/l. An = solfati, nitrati, cloruri.

Per quanto riguarda le tre acque della Grotta di Borianò si è ipotizzato – in via preliminare - che il magnesio abbia una concentrazione crescente con la conducibilità (3,0 – 3,5 – 4,0 mg), e lo stesso è stato ipotizzato per la somma dei solfati, nitrati e cloruri (13,0 – 13,5 – 14,0 mg).

E' ovvio che, facendo delle ipotesi, si possono ottenere solo delle stime indicative, tuttavia concentrazioni abbastanza simili sono state osservate nelle acque di percolazione di grotte che si aprono negli stessi litotipi. Un esempio è riportato da Zorzenon e Cancian (1993). Per non introdurre altre variabili non misurate è stato trascurato il sodio, la cui concentrazione è generalmente molto bassa. La conducibilità K_{25} si riferisce a 25° perciò i valori misurati in grotta e poi all'esterno, sono stati corretti in funzione della temperatura.

Alla fine si è potuto constatare che, nonostante le numerose approssimazioni, i valori teorici, dedotti





dall'equazione, sono abbastanza simili a quelli determinati col kit di analisi, quindi il grafico di figura 7 acquista maggiore attendibilità.

Campione	Conduttività K_{25} $\mu\text{S}/\text{cm}$	Calcio determinato con analisi chimica (mg/l)	Calcio determinato con l'equazione (mg/l)
A	240	42,5	44
B	311	60	59
C	368	70	70

Tab. 4: confronto tra il contenuto di calcio determinato con l'analisi chimica e calcolato con l'equazione basata sulla conduttività.

7. DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Lo studio ha evidenziato che le acque contenute nelle vasche si possono definire “medio-dure” (GH tra 8 e 11°D) e che, al momento delle indagini, erano leggermente incrostanti o in sostanziale equilibrio.

Il pH, invece, era tra 7,4 e 7,6 e la concentrazione di anidride carbonica tra 5,5 e 9,0 mg/l.

Il campione di acqua di stillicidio, invece, presentava una maggiore durezza totale (GH: 12 °D) e maggiore contenuto in anidride carbonica (14 mg/l).

Si potrebbe dedurre, pertanto, che nelle vaschette l'acqua ha un minore durezza perché una parte del carbonato di calcio disciolto nelle acque di percolazione si è depositato. Ciò spiega anche la formazione delle pisoliti.

La misura della conduttività, invece, ha fornito importanti informazioni per stimare le durezza ed il contenuto di calcio, perciò questo è uno dei primi parametri da determinare nelle acque di grotta.

Con questa ricerca, infine, si è dimostrato che è possibile effettuare studi chimici, pur con le dovute approssimazioni e cautele, anche con strumenti e kits non eccessivamente costosi o delicati, con i quali si possono fare misure direttamente in grotta.





BIBLIOGRAFIA

- BERTARELLI L.V., BOEGAN E. (1926): *Duemila Grotte. Quarant'anni di esplorazioni nella Venezia Giulia*, Touring Club Italiano, Milano.
- BIANUCCCI G., RIBALDONE BIANUCCI E. (1985): *La chimica delle acque sotterranee*. Hoepli Editore, Milano.
- CANCIAN G. (2012): *Pisoliti nella Grotta di Boriano 125/135 VG nel Carso Triestino*. Studi e Ricerche. Soc. di St. Carsici "Lindner", Ronchi dei Legionari.
- GEMITI F., MERLAK E. (2000): *Determination of the pH of saturation, Langelier index and chemical composition in the percolating waters of the Trieste Karst*. Ipogea, n° 3, pp. 73-88, Gr. Spel. S. Giusto, Trieste.
- HILL C., FORTI P. (1997): *Cave Minerals of the world*. National Speleological Society, Huntsville, USA.
- LANGELIER W.F. (1937): *The analytical control of anti-corrosione water treatment*. J. Amer. Water Works Assoc., 28 (10), 150.
- MARINI D. (2009): *Vecchie storie di "graniciari" e primule rosse*. In: *Il sentiero militare Abramo Schmid*, pp. 71-74, Gruppo Spel. Flondar, Duino-Aurisina.
- MARTEL E. A. (1894): *Les Abîmes*. Paris, Delagrave, 578 p.
- MERLAK E. (2000): *Determination of electrical conductance in the study of karst waters*. Ipogea, n° 3, pp. 89-115, Trieste 2001.
- PREDEBON E. (2012): *La Grotta di Boriano (Grotta dell'acqua) 125/135 VG nel Carso Triestino*. Studi e Ricerche. Soc. di St. Carsici "Lindner", Ronchi dei Legionari.
- SHEPARD C. U. (1835): *On the strontianite of Schobarie*, New York, with a notice of the limestone cavern in the same place. Am. Jour. Sci. , ser. 3, v. 27, pp. 363-370.
- ZORZENON G. , CANCIAN G. (1993): *Le acque di percolazione nel Carso Goriziano: chimismo, temperature e stima della dissoluzione dei calcari*. Atti XVI Congr. Naz. Speleol., Udine 6-9 sett. 1990, Le Grotte d'Italia, s. 4, vol. XVI, pp. 225-236.

