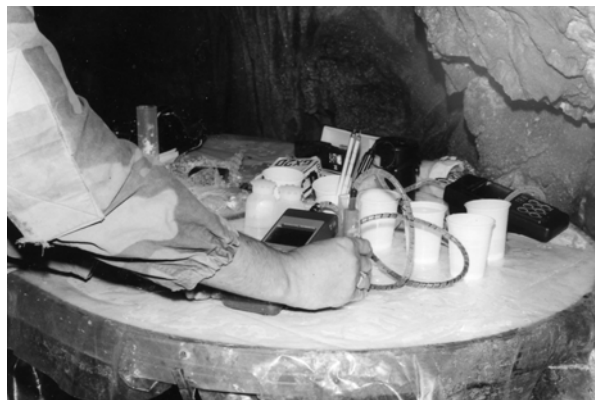
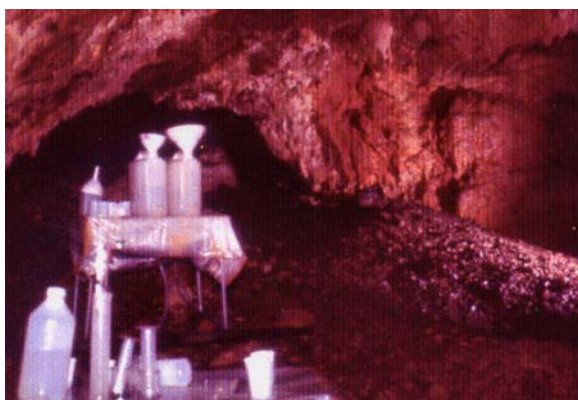


Ricerca e divulgazione scientifica.

**Le acque di percolazione della grotta di trebiciano.
Le metodologie, le procedure, le analisi, i calcoli.
(redatto a cura di E. Merlak*)**

La relazione riguarda le metodologie impiegate in 20 mesi di misure e analisi su acque di stillicidio e d'infiltrazione della Grotta di Trebiciano (2000-2003). Complessivamente sono stati monitorati con frequenza mensile 3 punti a -100 m e 2 punti a -250 metri. Sono stati misurati, analizzati o calcolati i seguenti parametri: temperatura dell'acqua dell'aria e del suolo, pH, conducibilità, portata, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , alcalinità, SiO_2 , pH di saturazione (pHs), saltuariamente NH_4^+ e PO_4^{3-} . La ricerca ha approfondito gli aspetti idrodinamici di queste acque, il loro chimismo, la loro capacità di essere corrosive o incrostanti.



Stazione di misura a -100 (foto Stok)

Hanno operato nella ricerca : CLARISSA BRUN, FABIO GEMITI, ENRICO MERLAK & RINO SEMERARO

Le analisi sono state fatte da più laboratori e da singoli soggetti

I calcoli della conducibilità teorica sono stati eseguiti da E.MERLAK

I sistemi di calcolo dell'indice di saturazione sono opera di F.GEMITI E E. MERLAK

La finalità della ricerca è individuare le variazioni stagionali dell'indice di saturazione dell'acqua (SI) dei singoli punti in funzione di temperatura, piovosità, carico minerale e profondità.

(*)Commissione Grotte "E. Boegan"-Trieste. Indirizzo: Trieste, via Beda 3 tel. 040910438

Temperatura.

Sono stati utilizzati termometri a mercurio con risoluzione e precisione di 0,1 °C rilevando le seguenti temperature:

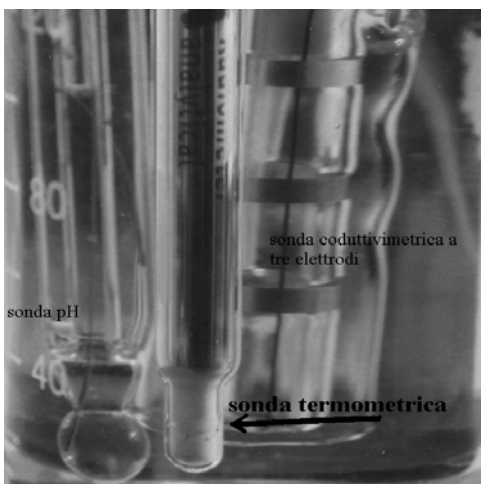
suolo: nella dolina di ingresso, in un punto esposto a nord e non soggetto ad insolazione, a 20 cm. di profondità con termometro da suolo.



Misura di temperatura a -100
(foto Merlak)

aria ed acqua: con termostatazione, evitando interferenze con l'operatore

superficie: dati della temperatura media giornaliera forniti dalla stazione meteorologica di Area Science Park gestita dal Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Trieste ed ubicata a Padriciano (a 3 Km dall'ingresso della cavità).

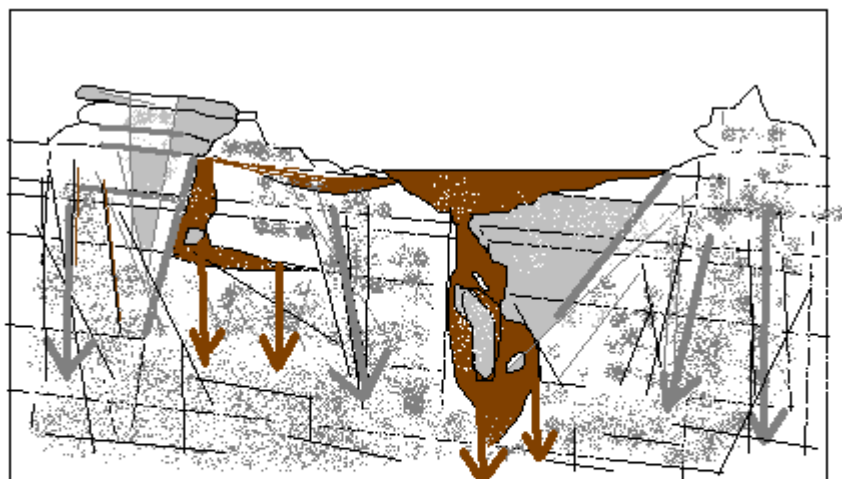


Una delle sonde termometriche utilizzate
nella ricerca (foto Merlak)

Precipitazioni meteoriche ed acqua infiltrata.

Per quanto riguarda i valori di evapotranspirazione si è giudicato opportuno rinunciare ai calcoli di applicazione per i seguenti motivi:

- Il tipo di ricerca richiede la valutazione frazionata mensile. Le comuni formule e tabelle si riferiscono essenzialmente al Turc ed al Thornthwaite. La loro applicazione fornisce dati che rappresentano valori reali per estesi terreni agrari e non per terreni carsici a morfologia complessa.
- Nel Carso triestino non esiste uniformità di suolo e, a parità di superficie ci sono grosse differenze, acuite dalla fratturazione che determina drenaggi veloci e impossibilità di prevedere teoricamente i volumi d'acqua immagazzinati nel suolo nell'unità di tempo.
- La grotta di Trebiciano, oggetto dello studio, si sviluppa sotto una superficie ricca di doline profonde con intensa vegetazione. E' evidente la presenza di microclimi diversi da quelli standard.



■ calcari →

■ suolo di humus e terra rossa →

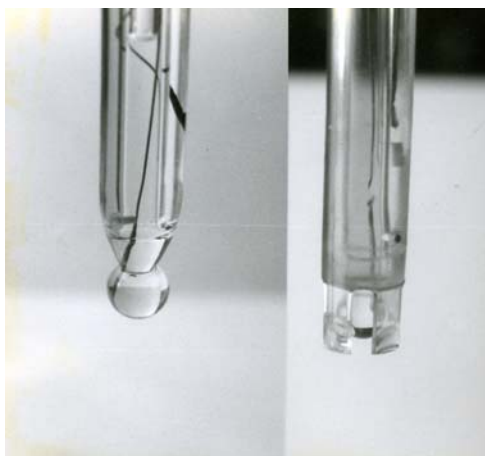
nel disegno vengono schematizzati le due differenti modalità di infiltrazione: veloce nei calcari, lenta nel suolo.

Risulterebbe problematico anche il calcolo della evaporazione reale e quindi non esistono valori attendibili di capacità di ritenzione idrica.

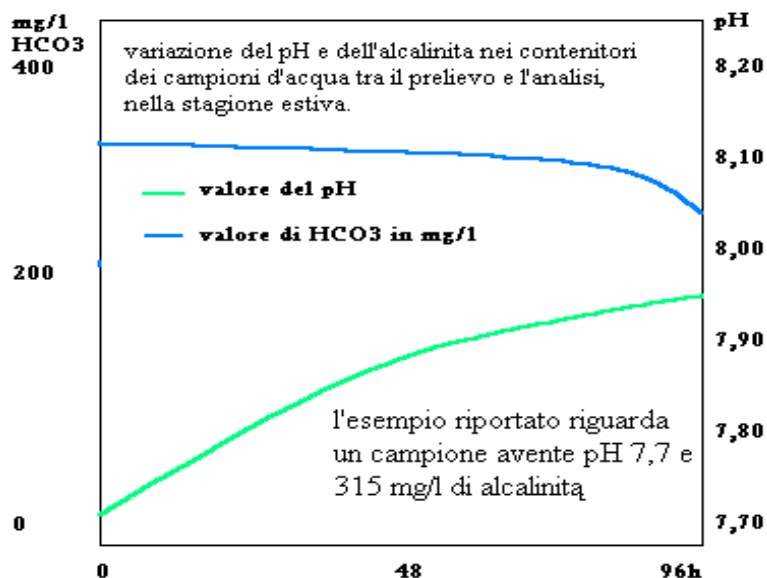
Si sono confrontate direttamente le quantità di percolazione con le precipitazioni giornaliere, ritenendo che da tale confronto possa derivare una migliore comprensione del fenomeno anche nell'ottica di future ricerche.

pH

Il pH è misurato in loco, al momento del prelievo del campione, utilizzando due tipi di pHmetro a microprocessori con risoluzione e precisione di 0,05-0,2 unità pH. Lo strumento è tarato sul posto previa termostatazione dell'elettrodo con soluzioni tampone 10,00 e 7,00 pH conservate nelle stazioni di rilevamento alla stessa temperatura di misura delle acque e la ripetibilità della misura è verificata al termine di ogni ciclo di letture con una misurazione in loco di una soluzione a pH noto. Il valore del pH riveste importanza nel tipo di ricerca in quanto rappresenta uno dei parametri per il calcolo dell'indice di saturazione ovvero del grado di aggressività dell'acqua.



Sonde pHmetriche utilizzate
(foto Merlak)



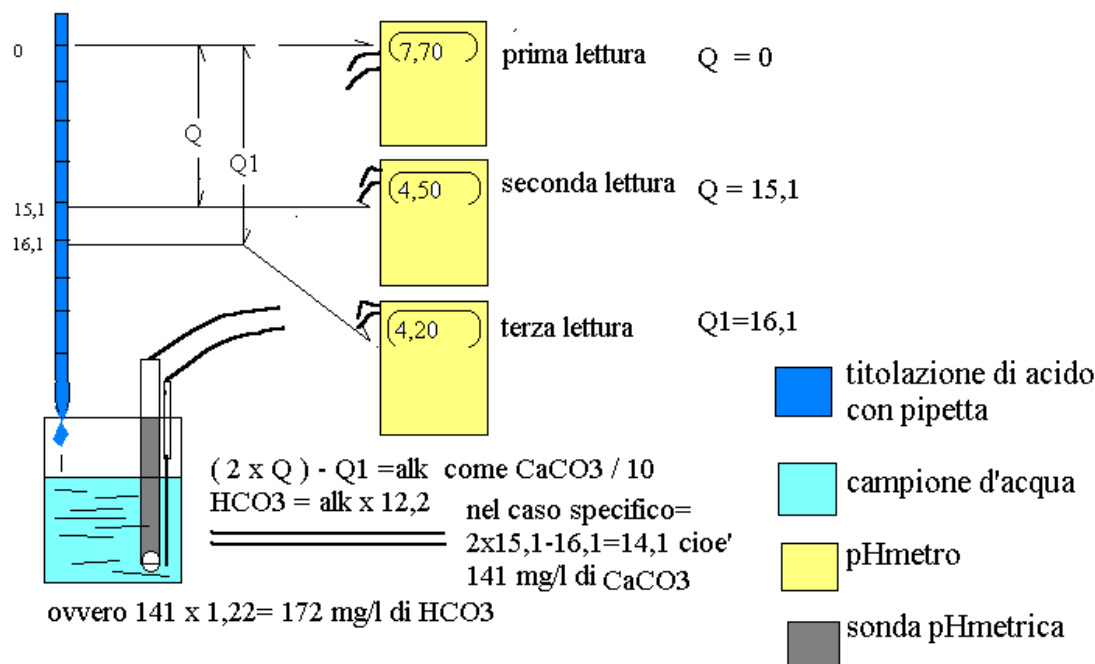
Il diagramma mostra le variazioni delle caratteristiche di un campione d'acqua raccolto a – 250 metri nella stagione estiva e analizzato in laboratorio dopo 48 e 96 ore. Si osserva un aumento netto del pH ed una riduzione dell'alcalinità nel tempo.

Alcalinità

Nel caso di acque carsiche, l'alcalinità corrisponde alla misura di una quantità di acido forte per litro richiesta per raggiungere un pH corrispondente a quello di una soluzione acquosa avente una concentrazione di 1 mole/l di H_2CO_3 , concentrazione alla quale corrisponde un pH pari a 4,5.

Nelle acque studiate si dà per determinante il fatto che l'alcalinità è rappresentata essenzialmente dalla concentrazione dell'idrogeno carbonato di seguito definito ione bicarbonato (HCO_3^-).

La misura è eseguita mediante titolazione con il metodo suggerito da Rodier (1978) essendo tale metodo estremamente affidabile.



Schema del sistema di misura di alcalinità utilizzato: viene riportato un esempio di misura di un campione d'acqua avente un pH 7,70.

Il sistema di misura prevede la titolazione con volume V_1 di acido (H_2SO_4 a concentrazione 0,01 N) fino a $\text{pH} = 4,5$ e successiva titolazione a volume V_2 dello stesso acido a $\text{pH} = 4,2$.

Per una maggiore esattezza ed accuratezza della misura è indispensabile la calibrazione del pHmetro a 7,00 ed a 4,00 pH prima di ogni singola misura e con soluzioni di calibrazione della stessa temperatura del campione d'acqua.

L'alcalinità è così determinata:

$$\text{alcalinità} = [(2 \times V_1 - V_2) \times N \times 1000] / \text{volume del campione analizzato}$$

Le misure sono eseguite entro 24 h dal campionamento, utilizzando contenitori perfettamente riempiti e mantenuti in borse termiche ad una temperatura inferiore ai 10°C fino al momento dell'analisi. La sicurezza del metodo impiegato per l'alcalinità è confortata da precedenti esperienze che hanno permesso di accertare che, utilizzando particolari accorgimenti nella conservazione dei campioni, è possibile ridurre al minimo le differenze tra il valore accertabile sul posto e quello riscontrabile in laboratorio limitando i possibili errori a $\pm 2 \div 3 \text{ mg/l di HCO}_3^-$.

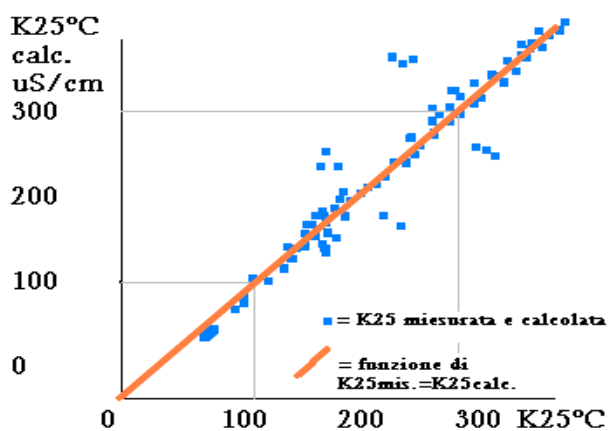
Caratteristica di questa misura è che può essere fatta anche in grotta o in un sito vicino alla cavità.

Conducibilità

La conducibilità è misurata al momento del prelievo previa termostatazione della sonda e calibrazione in loco dello strumento con soluzioni a 84 e 1413 microSiemens/cm mantenute alla temperatura ambiente.



A sinistra: termostatazione e calibrazione del conduttivimetro. A destra: sonde conduttivimetriche impiegate nella ricerca (foto Merlak)

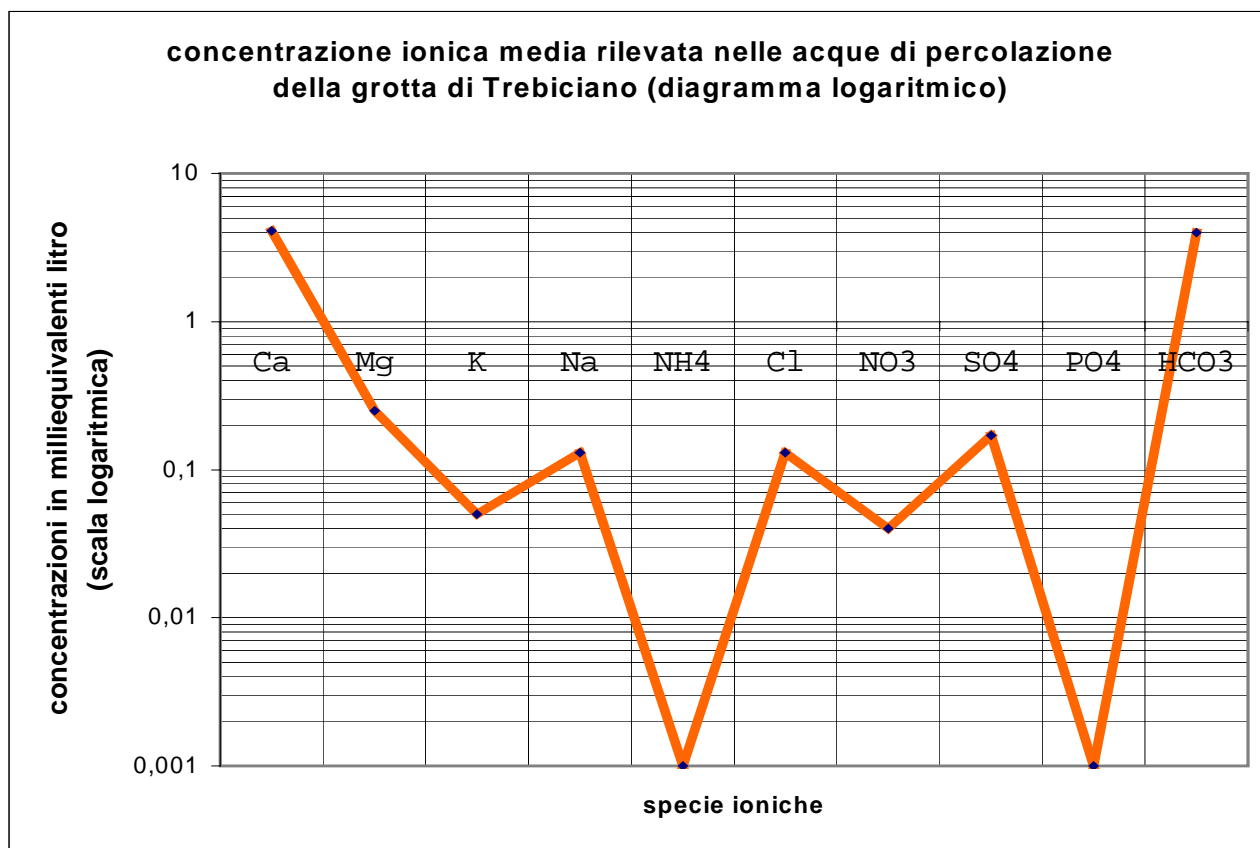


Sopra: confronto tra conducibilità misurata e conducibilità calcolata dai dati delle analisi. I punti che cadono presso la linea rossa rivelano l'attendibilità delle analisi chimiche.

La misura di conducibilità viene utilizzata sia per la verifica istantanea del carico minerale dell'acqua sia per il controllo delle analisi chimiche attraverso la correlazione tra conducibilità misurata e conducibilità teorica calcolata. Differenze dell'ordine di 5% o più sono indice di errori analitici e mancata caratterizzazione di qualche ione o, ancora, modifica del campione d'acqua tra il prelievo e l'analisi a laboratorio per precipitazione di sali e formazione di ioni complessi.

Bilancio di carica

Per una prima complessiva delle analisi dei campioni raccolti è stato preso in considerazione il bilancio di carica nell'ipotesi che le specie determinate rappresentino la quasi totalità degli ioni presenti in soluzione.



Le specie ioniche presenti, come già rilevato in altre ricerche simili, sono:

H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , OH^- .

Ai pH rilevati le concentrazioni di H^+ e OH^- sono trascurabili per il calcolo complessivo ma sono state comunque inserite nel programma di calcolo.

Non è stata invece accertata una presenza significativa di PO_4^{3-} e di NH_4^+ se non d'estate e in misure poco importanti (0,05 mg/l) e pertanto questi ioni non sono inseriti nel calcolo.

Ai fini del bilancio di carica vale quindi la seguente relazione:

$H^+ + Na^+ + K^+ + 2Ca^{2+} + 2Mg^{2+} = Cl^- + NO_3^- + 2SO_4^{2-} + HCO_3^- + OH^-$

Con valori espressi in moli/litro.

Come primo di giudizio è verificata la differenza $\sum cat - \sum an = \Delta$ bilancio

Deviazioni superiori al 5% rivelano una incompleta caratterizzazione delle specie ioniche e/o uno o più errori analitici o, infine, una alterazione dei campioni durante il trasporto con formazione di complessi.

L'attendibilità delle analisi si effettua con il calcolo della conducibilità teorica ed il raffronto con quella misurata.

Sistemi di calcolo Indice di saturazione

Il sistema di calcolo dell'indice di saturazione dell'acqua dei singoli campioni è elaborato con un programma che segue i suggerimenti approvati dallo Standard Methods Committee e AWWA e che si rivela adatto per acque carsiche contenenti minime quantità di solfati e magnesio.

L'indice di saturazione di un'acqua, di seguito definito SI, è determinato:

$SI = pH - pH_{sat}$ dove:

pH = pH dell'acqua misurato strumentalmente

pH_{sat} = pH dell'acqua in equilibrio con $CaCO_3$ alle concentrazioni misurate di Ca^{2+} e HCO_3^{2-}

Un SI positivo denota una saturazione e quindi una tendenza al deposito di calcite (incrostazione).

Un SI negativo indica un'acqua sotto satura e quindi aggressiva (corrosiva) nei confronti del calcare. SI uguale a zero rappresenta un'acqua in equilibrio con la roccia calcarea con cui è a contatto.

ioni	mg/l	meq/l	c.eq.inf.	c.eq.	cond.spec.		AWWA
Ca	81,00	4,050	59,51	52,49	212,57	A	0,511
Mg	3,10	0,255	53,00	49,11	12,53	pK1	6,363
Na	3,00	0,130	50,10	46,96	6,13	pK2	10,31
K	2,10	0,054	73,50	69,28	3,72	pKca	8,46
NH4	0,01	0,001	73,51	69,99	0,04	pKw	14,02
H	0,00	0,000028	349,80	341,19	0,010	pKH	2,0105
Ca(HCO3)	0,0	0,000	47,69	44,60	0,00	pfm	0,038
Mg(HCO3)	0,0	0,000	42,93	39,91	0,00	pCa	2,694
Cl	4,50	0,127	76,36	72,79	9,24	pHCO3	2,389
NO3	2,00	0,032	71,45	67,97	2,19	pHsat	7,12
SO4	8,20	0,171	80,00	62,73	10,72	I sat.	0,43
HCO3	249,0	4,082	45,19	42,14	172,01		
OH	0,0	0,00035	198,5863	193,02	0,068		
				Kt°Ccalc.	429,22		
				Kt mis.	411,00		
				diff % K	4,34		

Per risolvere l'equazione 1) è necessario determinare il pH_{sat} :

$$pH_{sat} = pK_2 - pK_s + p(Ca^{2+}) + p(HCO_3^-) + 5 p f_m$$

dove:

- K_2 = Il costante di dissociazione dell'acido carbonico alla temperatura $t^\circ C$

- K_s = Prodotto di solubilità della calcite alla temperatura $t^\circ C$

- (Ca^{2+}) = concentrazione totale di ioni Ca espressa in moli/l

- (HCO_3^-) = concentrazione totale di ioni (HCO_3^-) espressa in moli/l

- f_m = coefficiente medio di attività per le specie monovalenti alla temperatura $t^\circ C$

Nella tabella di calcolo (Merlak ©) è riportato un esempio: l'acqua ha un SI di 0,43. La differenza tra cond.misurata e calcolata è del 4,34% = l'analisi è attendibile, l'acqua è sovrassatura, leggermente incrostante.

(questi calcoli possono essere applicati anche in campo industriale nei programmi di protezione delle condutture idriche)

Conducibilità elettrolitica

Ogni specie ionica contribuisce alla conducibilità elettrolitica di una soluzione acquosa in misura proporzionale alla concentrazione della specie stessa e della forza ionica della soluzione secondo una serie di parametri che tengono conto di diverse grandezze quali temperatura, costante dielettrica e viscosità e che sono riassunti nell'equazione fondamentale di Onsager.

Per soluzioni acquose con concentrazioni saline dell'ordine di 10^{-3} moli/litro (vedi acque carsiche) la legge limite (Onsager L., Fuoss, 1932, R.M., J. physic. Chem. 36, 2689) per la conduttività equivalente di un elettrolita semplice completamente dissociato è espressa dalla seguente equazione:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{2,801 \cdot 10^6 \cdot (z^+ \cdot z^-) \cdot Q \cdot \Lambda_0}{(\epsilon T)^{1,5} \cdot (1 + \sqrt{Q})} + \frac{41,25 \cdot (z^+ + z^-)}{\eta \cdot (\epsilon T)^{0,5}} \right] \cdot \sqrt{i}$$

dove:

Λ = conducibilità equivalente (definita come rapporto tra la conducibilità specifica χ alla temperatura T e la concentrazione espressa in milliequivalenti/l

Λ_0 = conducibilità equivalente limite (a diluizione infinita ed alla temperatura T)

z^+ , z^- = carica ionica

ϵ = costante dielettrica dell'acqua

η = viscosità dell'acqua

T = temperatura assoluta della soluzione acquosa

i = forza ionica

Q = coefficiente di rilassamento

In seguito agli studi condotti in materia è possibile ricavare una metodologia di calcolo empirico (Onsager e Fuoss 1932, Kortum G. 1953, Robinson R.A. e Stokes R.H. 1955, Lee W.H., Wheaton R.J. 1978) per la conducibilità di una miscela qualsiasi a condizione che sia presente un sale prevalente e la soluzione abbia una forza ionica non elevata.

(I risultati della campagna di misure saranno pubblicati su rivista specializzata).