Andrea Fuganti - Peter Möller - Giulio Morteani - Peter Dulski

Gadolinio ed altre terre rare usabili come traccianti per stabilire l'età, il movimento ed i rischi delle acque sotterranee: esempio dell'area di Trento

Estratto da:
geologia tecnica & ambientale
n. 4 Ottobre-Dicembre 1996

Gadolinio ed altre terre rare usabili come traccianti per stabilire l'età, il movimento ed i rischi delle acque sotterranee: esempio dell'area di Trento

GEOLOGIA TECNICA & AMBIENTALE

4/96

ANDREA FUGANTI
Dipartimento di Ingegneria dei Materiali
Università degli Studi di Trento

PETER MÖLLER
GeoForschungsZentrum Potsdam

GIULIO MORTEANI
Lehrstuhl für Angewandte
Mineralogie und Geochemie Technische
Universität München

PETER DULSKI
GeoForschungsZentrum Potsdam

1. Introduzione

Le terre rare o lantanidi sono un gruppo di 15 elementi che nella tavola periodica si trovano nel gruppo III e che vanno dal numero atomico 57 al 71. Sono noti come lantanio (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), promezio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), olmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), itterbio (Yb) e lutezio (Lu). Usualmente hanno uno stato di ossidazione +3. Alcuni di essi, come l'europio, possono essere bivalenti o come il cerio quadrivalenti. Le 15 terre rare hanno un comportamento chimico molto simile e possono essere usate per caratterizzare nel loro insieme ambienti litologici ed idrogeologici. Variazioni nelle concentrazioni delle singole terre rare possono essere utilizzate per riconoscere processi idrogeologici avvenuti in un acquifero, come processi di ossidazione e riduzione od immissione di terre rare dall'esterno a causa di attività umana. Un caso molto tipico è quello del gadolinio usato negli ospedali che possiedono la strumentazione diagnostica della risonanza magnetica [GRIES & MIKLAUTZ, 1984].

Nella risonanza magnetica (clinical magnetic resonance imaging, CMRI) è normale la somministrazione a circa il 20% dei pazienti, per controlli del cervello, di chelati di gadolinio come mezzo di contrasto. Come descritto da MANN [1993] questo composto di gadolinio è chimicamente altamente stabile e molto solubile in acqua. È quindi da aspettarsi che nelle acque di fognatura e nelle acque dei depuratori di agglomerati urbani serviti da una strumentazione CMRI si manifesti una marcata anomalia positiva del gadolinio rispetto alle altre terre rare; tale anomalia si dovrebbe ritrovare anche nelle acque superficiali in cui vanno le acque depurate. Il gadolinio è quindi da considerare un tracciante "seminaturale" di alta affidabilità per controllare se poi le acque superficiali entrano nelle falde sottostanti. Se è nota la data della prima somministrazione del gadolinio nell'ospedale, la anomalia di gadolinio nelle acque sotterranee può essere usata per conoscere l'età e la velocità dell'acqua.

La Valle dell'Adige fra Mezzocorona, Trento e Mattarello è stata presa come zona modello per controllare se il gadolinio, in uso dal 1994 nell'ospedale S. Chiara posto nella parte sud di Trento, si ritrova nelle acque dei depuratori urbani, nel fiume Adige a monte ed a valle della città di Trento e nelle acque di due falde, una freatica ed una profonda poste nella parte sud di Trento. Per avere un dato di riferimento con un'acqua quasi certamente priva di un apporto di gadolinio, è stato anche analizzato un campione d'acqua della sorgente carsica Acquaviva uscente dal massiccio della Vigolana, area praticamente priva di popolazione, posta a sud di Mattarello (Fig. 1).

2. Geologia della zona di studio

La Valle dell'Adige è stata incisa dai ghiacciai e dai fiumi del tardo Terziario e del Quaternario entro rocce prevalentemente carbonatiche del Mesozoico e del Terziario. Esistono anche lembi di rocce paleozoiche prevalentemente vulcaniche. L'attuale valle è riempita da circa 500 m di alluvioni; l'attuale piana alluvionale percorsa dal fiume Adige è a circa 190 m s.l.m., mentre le montagne circostanti raggiungono i 2000 m s.l.m.. Entro le alluvioni vi sono varie falde acquifere.

La tabella 1 riporta i risultati delle analisi tradizionali eseguite sulla falda profonda 150 m e sulla falda freatica del conoide del T. Fersina, della fonte carsica di Acquaviva e del fiume Adige. Appare che è difficile differenziare geochimicamente le varie acque usando gli ioni tradizionali; la differenziazione è invece evidente usando le terre rare che sono state determinate nelle seguenti località.

I campioni dell'acqua del fiume Adige sono stati presi a nord di Trento presso San Michele all'Adige (campione 96-8) e a sud di Trento presso Mattarello (campione 96-5). A San Michele l'acqua dell'Adige arriva avendo ricevuto gli scarichi della città di Bolzano (50 Km a nord di Trento) pure servita da tomografia con risonanza magnetica.

Sono stati presi campioni dell'acqua uscente dai depuratori Trento Nord (campione 96-6) e Trento Sud (campione 96-7).

Le acque delle falde campionate sono quelle del conoide del torrente Fersina raggiunte da pozzi posti alla confluenza con il fiume Adige nella parte meridionale della città di Trento. La falda freatica è il campione 96/3, mentre i campioni della falda profonda 150 m sono siglati 96/1 e 96/2.

È stata anche analizzata l'acqua di una sorgente carsica, detta Acquaviva, posta 3 Km a sud di Mattarello, al limite meridionale del comune di Trento.

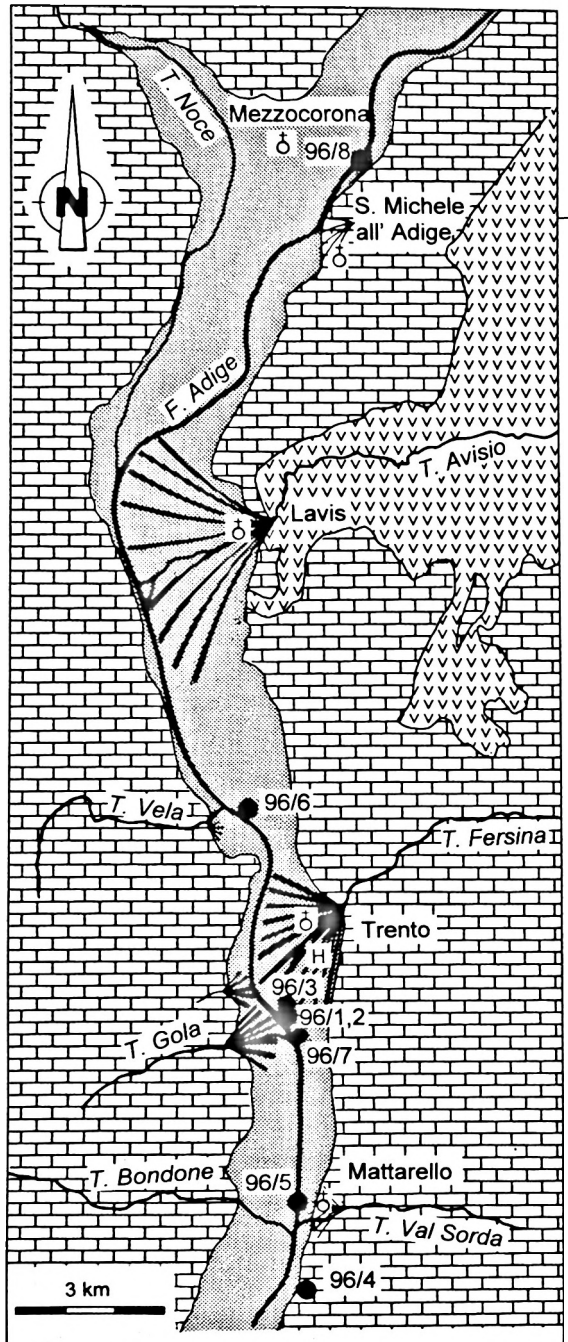

Figura 1 - Schizzo geologico della valle dell'Adige presso Trento con indicati i punti di prelievo delle acque sottoposti all'analisi del contenuto di gadolinio e delle altre terre rare.

Parametri	Falda profonda (96/1 e 96/2)	Falda freatica (96/3)	Fonte carsica (96/4)	Fiume Adige (96/5)
pH	7.8	8.0	7.96	8.16
Cond. elet. spec. a 20 °C (µS/cm)	461	258	227	255
Durezza totale (°F)	28	14	14.9	13.3
Na^+	9.9	5.3	0.27	5.5
K^+	1.4	2.2	0.3	2.4
Ca^{++}	63.8	41.2	39.5	36.5
Mg^{++}	24.4	8.9	10.5	10.1
NH_4^+	< 0.05	< 0.1	< 0.05	< 0.05
Cl^-	9.9	4	0.8	4.5
HCO_3^-	256	n.d.	164	121
SO_4^-	56.4	30.7	4	35.5
NO_2^-	< 0.02	6.4	< 0.02	< 0.02
NO_3^-	10.3	< 0.02	1.9	4.6

Tabella 1 - Analisi chimiche delle acque della falda profonda 150 m e della falda freatica del conoide del torrente Fersina, della fonte carsica di Aquaviva e dell'acqua del fiume Adige presso Mattarello. I contenuti in ioni sono dati in mg/l. I numeri in parentesi sono i campioni delle acque prelevati alla stessa fonte per la determinazione delle terre rare come in figura 1 e nella tabella 2.

Come mostra la figura 2 questa sorgente viene alimentata dal massiccio carbonatico della Vigolana che ha strati pendenti verso la Valle dell'Adige [FUGANTI et al. 1994]. Il massiccio della Vigolana è privo di abitazioni e la campionatura delle sorgenti carsiche ha significato idrogeologico come acqua non influenzata dal contatto umano. La portata della fonte Acquaviva varia fra 20 e 300 l/s. Essa è influenzata dallo scioglimento delle nevi e da forte piovosità con un ritardo di circa 15 giorni. I valori dell'analisi chimica dell'acqua data in tabella 1 sono relativamente costanti, indipendentemente dalla portata.

3. Metodo di campionatura e di analisi

Le campionature sono state eseguite a fine febbraio 1996. Per la determinazione delle terre rare sono stati presi cinque litri d'acqua in contenitori di polietilene del tipo carboy ed immediatamente filtrati con filtro di acetato di cellulosa da 0.45 µm contenuto in un portafiltri speciale in plastica. Il filtrato è stato poi acidifi-

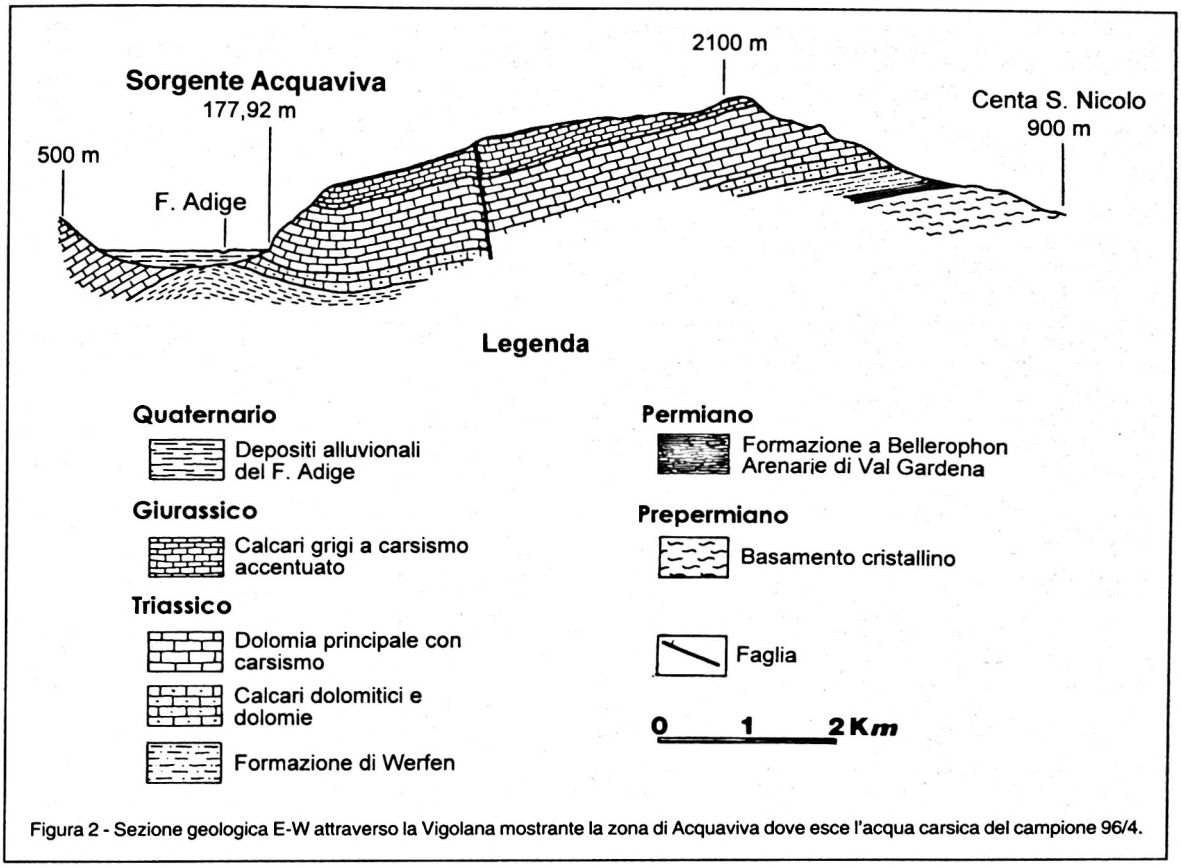

Figura 2 - Sezione geologica E-W attraverso la Vigolana mostrante la zona di Acquaviva dove esce l'acqua carsica del campione 96/4.

cato con l'aggiunta di 50 ml di HNO_3 ed uno "spike" di 100 ppb di Tm. Dopo intenso mescolamento la soluzione è stata lasciata a riposo per equilibrazione per 2 ore; il pH è stato poi portato a 2 per il successivo trattamento secondo SHABANI et al. [1992]. Questo metodo usa una miscela di due scambiatori ionici liquidi il "2-etiyldihexyl-dehydrogen-phosphate" ed il "bis (2-ethylhexyl)-hydrogen-phosphate" fissati su cartucce porose del tipo Sep-Pak C18 della Millipore Corp. [BAU & DULSKI, in stampa]. La soluzione viene fatta passare attraverso le cartucce con una portata di 1 l/h. Dopo lavaggio delle cartucce con 15 ml di HCL 0.01M, le terre rare vengono estratte con 40 ml di HCL 6 M. L'eluito viene quasi essiccato, poi ridisciolto in 1 ml di HCL 5M ed infine aggiunta acqua bidistillata fino al volume totale di 10 ml per la determinazione analitica delle terre rare con ICP-MS. A tutti gli eluiti sono stati anche aggiunti degli "spike" di Ru e Re sia per controllare variazioni dei fattori di sensibilità della ICP-MS come pure per determinare il rendimento dello Tm aggiunto come "spike" interno. In conseguenza di interferenze isobariche è pure necessario apportare correzioni a: ^{151}Eu, ^{153}Eu, ^{159}Tb, ^{160}Er, ^{171}Yb, e ^{172}Yb [MÖLLER et al, 1992; DULSKI, 1994].

4. Risultati e discussione

I risultati delle analisi sono dati in tabella 2 mentre la figura 3 mostra la distribuzione delle terre rare normalizzata rispetto a "european shale". L'andamento delle curve dei campioni 96/1 e 96/2 prelevati a 150 m entro il pozzo è praticamente orizzontale. L'orizzontalità della curva di distribuzione ed i valori piuttosto elevati delle terre rare possono essere causati da due fattori. L'acqua contiene elevati valori di terre rare per le rocce attraversate. Oppure la filtrazione dei due campioni non è stata molto efficiente e l'acqua analizzata conteneva ancora delle particelle argillose. Nella acidificazione dell'acqua fatta prima dell'analisi queste particelle argillose potrebbero aver liberato il loro contenuto di terre rare. Essendo stata

N. Campione	96/1	96/2	96/3	96/4	96/5	96/6	96/7	96/8
Y	612	629	393	37.2	222	287	143	180
La	330	456	188	24.8	59.0	95.4	40.0	50.2
Ce	749	1026	306	32.8	90.6	194	78.1	72.6
Pr	89.9	127	45.6	5.99	14.7	27.3	10.0	12.4
Nd	335	448	150	20.1	54.7	87.0	31.6	47.4
Sm	71.0	74.3	13.0	2.39	8.89	8.46	3.00	7.81
Eu	14.4	14.9	3.05	0.58	2.07	2.10	0.78	1.66
Gd	**69.7**	**77.4**	**21.8**	**3.34**	**28.4**	**533**	**1808**	**17.0**
Tb	9.96	10.9	3.16	0.47	1.86	2.63	0.98	1.60
Dy	52.7	57.9	24.3	2.67	12.8	19.5	9.27	10.7
Ho	9.89	10.8	7.74	0.55	3.37	5.79	3.54	2.77
Er	26.0	28.0	34.4	1.54	11.5	22.7	17.3	9.69
Tm ("spike")	*129*	*130*	*140*	*126*	*126*	*101*	*131*	*131*
Yb	20.4	21.8	63.1	1.16	13.9	23.3	31.1	12.1
Lu	3.16	3.40	14.1	0.19	2.75	4.15	7.41	2.46
Tm ("Spike") (pmol/l)	133	131	131	130	131	131	132	133
Tm-rendimento (%)	94.6	96.8	101	96.8	95.2	75.5	97.0	97.2

Tabella 2 - Contenuti di terre rare delle acque dei due pozzi (96/1, 96/2, falda profonda e 96/3, falda freatica) posti sul conoide del torrente Fersina, della sorgente carsica di Acquaviva presso Mattarello (96/4), delle acque del fiume Adige a sud di Trento presso Mattarello (96/5), delle acque di scarico del depuratore di Trento nord (96/6) e del depuratore Trento sud (96/7) come entrano nell'Adige e del fiume Adige a nord di Trento presso San Michele all'Adige (96/8). I contenuti sono dati in picomoli per litro.

la filtrazione del campione 96/2 più efficace di quella del campione 96/1 è da ritenere comunque che le curve sono rappresentative e che pertanto la prima ipotesi sia la più probabile. Pure il campione d'acqua di origine carsica (96/4) preso in località Acquaviva mostra un decorso abbastanza orizzontale, ma con bassi contenuti perchè le rocce carbonatiche hanno poche terre rare.

Le curve di distribuzione delle terre rare nelle acque prese dalla falda freatica del fiume Fersina (campione 96/3), dal fiume Adige al ponte di Mattarello (campione 96/5) ed a San Michele all'Adige (campione 96/8), dai depuratori Trento Nord (campione 96/6) e Trento Sud (campione 96/7), mostrano tutte un simile andamento orizzontale nel tratto fra il lantanio e l'europio, ma valori crescenti dall'europio fino al lutezio. Le differenze nella pendenza delle varie curve di figura 3 sono causate da un frazionamento delle terre rare leggere rispetto a quelle pesanti che possono essere riferite ad una diversa influenza dei minerali contenuti nell'acquifero o nel bacino di alimentazione.

In alcune curve di distribuzione delle terre rare si osservano anomalie negative o positive riguardo al cerio ed al gadolinio.

Una chiara anomalia negativa del cerio è presente nelle acque carsiche del campione 96/4 proveniente da Acquaviva, in quelle del fiume Adige ed in quelle della falda freatica. Tale anomalia negativa è da riferire ad una ossidazione del cerio da trivalente a quadrivalente. Questa ossidazione avviene tipicamente in acque ricche in ossigeno, come quelle carsiche, quelle freatiche e quelle del fiume Adige, dove il cerio ossidato, e quindi quadrivalente, è poi assorbito preferenzialmente da pellicole di ossidrati oppure colloidi o gel presenti nelle acque. Se queste acque non vengono filtrate ed acidificate prima dell'analisi delle terre rare l'anomalia del cerio risulta ridotta od addirittura mancante in quanto il cerio assorbito viene liberato dall'acidificazione e ritorna in soluzione nell'acqua. I campioni 96/1 e 96/2 (falda profonda) hanno sviluppato un caratteristico odore di idrogeno solforato durante l'acidificazione. L'acqua di questo pozzo è quindi da considerare nettamente riducente ed una ossidazione del cerio, come sopra discussa, è praticamente impossibile. Quest'acqua infatti non mostra una anomalia negativa del cerio. Le acque dei depuratori di Trento Nord e Trento Sud (campioni 96/6 e 96/7) mostrano un'anomalia del cerio estre-

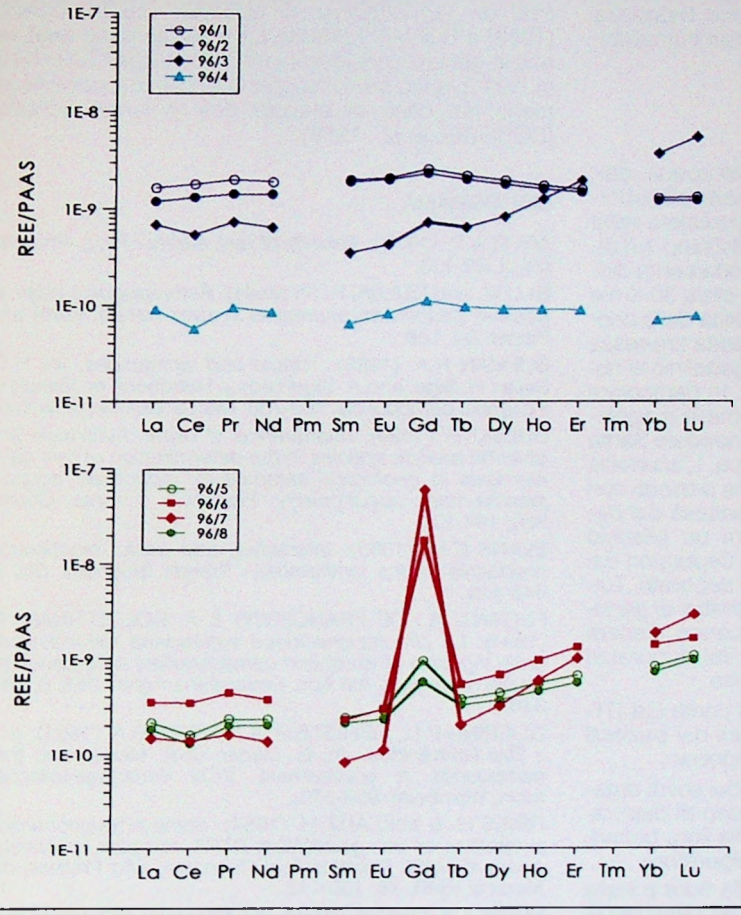

Figura 3 - Curve di distribuzione delle terre rare nei campioni analizzati:
96/1, 96/2 = falda a 150 m sul conoide del T. Fersina;
96/3 = falda freatica nel conoide del T. Fersina;
96/4 = sorgente carsica Acquaviva;
96/5 = F. Adige, ponte di Mattarello;
96/6 = Depuratore Trento nord;
96/7 = Depuratore Trento sud;
96/8 = F. Adige a S. Michele all'Adige.

mamente ridotta. La mancanza di un'anomalia del cerio si spiega dal fatto che le particelle solide che hanno assorbito il cerio liberano questo stesso cerio se poste in condizioni riducenti nel depuratore.

Molto appariscenti sono in alcune curve di distribuzione le anomalie positive del gadolinio. Solo i campioni 96/1 e 96/2 (falda profonda), nonchè 96/4 (acqua carsica) non mostrano tali anomalie. Chiare anomalie positive del gadolinio mostrano invece i campioni d'acqua presi dai depuratori, dal fiume Adige e dalla falda freatica. L'intensità dell'anomalia è molto differente nelle diverse acque. Anomalie di due ordini di grandezza maggiori sono osservabili nei campioni d'acqua dei depuratori, mentre quelle dell'acqua del fiume Adige e della falda freatica sono molto minori. Queste anomalie positive del gadolinio confermano intuizione che la somministrazione del prodotto contenente gadolinio ai pazienti sottoposti alla risonanza magnetica negli ospedali può produrre chiare anomalie nelle acque. Il trattamento di soli tre pazienti al giorno nell'ospedale di Trento produce un aumento della concentrazione del gadolinio nelle acque dei depuratori di 300 volte e di 3 volte nelle acque del fiume Adige dove sono immesse le acque depurate. Si ha così una diluizione di 100 volte passando dall'acqua del depuratore a quella dell'Adige. Poichè l'anomalia del gadolinio appare anche nell'acqua dell'Adige a nord di Trento (campione 96/8) è da supporre che essa risulta da una immissione di gadolinio a nord perchè all'ospedale di Bolzano vi è pure la risonanza magnetica. Pure l'acqua freatica (campione 96/3) mostra una piccola ma chiara anomalia del gadolinio. Ciò indica che questa acqua è più recente di 2,5 anni (data di messa in funzione della risonanza magnetica a Trento). La presenza del gadolinio indica anche che nel bacino di alimentazione vi sono abi-

tanti che hanno subito il trattamento con gadolinio prima di essere sottoposti alla tomografia con risonanza magnetica e che le fognature degli abitati corrispondenti alimentano la falda freatica.

5. Conclusioni

L'anomalia del gadolinio presente nell'acqua dell'Adige a nord della città di Trento è dovuta all'apporto del gadolinio usato come mezzo di contrasto nella risonanza magnetica dell'ospedale di Bolzano. La distanza fra Bolzano ed il punto di campionamento dell'acqua dell'Adige a nord di Trento è di circa 30 Km e questo sta a dimostrare la estrema stabilità della anomalia di terre rare quando questa sia stata impressa nelle acque. La maggior anomalia del gadolinio si nota nelle acque dei depuratori di Trento. In particolare il depuratore di Trento sud ha una anomalia maggiore ma esso sottende le fognature dell'ospedale Santa Chiara dove vi è la risonanza magnetica. L'anomalia del depuratore di Trento nord indica che pazienti con gadolinio in corpo abitano nella zona sottesa dal depuratore. Non è ancora possibile fare un bilancio quantitativo del gadolinio immesso nei depuratori dai pazienti e quello uscente con le acque depurate. Tuttavia questa anomalia conferma che i chelati di gadolinio hanno una stabilità molto alta facendo ritenere che il gadolinio immesso ed uscente dai depuratori sia quasi lo stesso. Ciò indicherebbe che:

- il gadolinio nella forma complessata come Gd-DTPA non viene fissato nei tessuti organici dei pazienti che hanno recepito via endovena il gadolinio;
- il gadolinio non viene fissato nei residui solidi organici filtrati e tolti dalle acque nel processo di depurazione; esso non viene nè assorbito dalla flora batterica nè da quella algale presente nel depuratore;
- il gadolinio non viene assorbito dalla flora e dalla fauna presente nel fiume Adige lungo un percorso di circa 30 Km.
- il gadolinio e le altre terre rare possono essere usate per distinguere acque superficiali e falde acquifere che le usuali analisi chimiche non sono in grado di differenziare.

Il comportamento dei chelati di gadolinio suggerisce che il gadolinio come le altre terre rare possono essere usati come traccianti artificiali per lo studio di falde acquifere in zone urbane o finitime ad ospedali dove di norma è maggiore il rischio di inquinamento. Questo studio ha mostrato che l'introduzione di nuove tecnologie può aumentare nettamente il contenuto di terre rare nelle acque di uso potabile attuale e/o potenziale. Ciò può portare anche ad un rischio per la salute umana. Le terre rare possono infatti sostituirsi al calcio in una serie di processi biologici basati sul metabolismo del calcio come osservato da EVANS [1983] e da ARVELA [1979]. Studi dettagliati sulla tossicologia e fisiologia delle terre rare sono riferiti da VENUGOPAL & LUCKEY [1978], EVANS [1983] e BULMAN [1988]. La tossicità delle terre rare è in genere considerata molto bassa [GOERING et al. 1991]; resta però il sospetto di cancerogenicita almeno nel caso di elevate dosi e lungo contatto [SCHÖBEL et al., 1992].

BIBLIOGRAFIA

ARVELA P. (1979): *Toxicity of rare earths.*- Prog. Pharmacol, 2, 69-113.

BAU M. and DULSKI P. (in press): *Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters.* Earth and Planet. Sc. Lett.,

BULMAN R.A. (1988): *Yttrium and lanthanides.*- in: H.G. Seiler, H. Sigel and A. Sigel (eds.): Handbook on toxicity of inorganic compounds, 769-785, Marcel Dekker, New York.

DULSKI P. (1994): *Interference of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry.* Fresenius J. Anal. Chem., 350, 194-203.

EVANS C.H. (1983): *Interesting and useful biochemical properties of the lanthanides.*- Trends Biochem. Sci. 8, 445-449.

FUGANTI A., DE FRANCESCO & F. BOLLETTINARI G. (1994): *La circolazione idrica sotterranea nel massiccio della Vigolana (Trento) con considerazioni sulla geochimica del magnesio.* Atti Acc. Roveretana Agiati, 343, 3, 296-346.

GOERING P.L., FISHER B.R. & FOWLER B.A. (1991): *Il.15 - The lanthanides.*- in: E. Merian (ed): Metals and their compounds in environment, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 959-970.

GRIES H. & MIKLAUZ H. (1984): *Some physicochemical properties of the gadolinium-DTPA complex, a contrast agent for MRI.* Physiological Chemistry and Physics and Medical NMR, 16, 105-112.

MANN J. S. (1993): *Stability of gadolinium complexes in vitro and in vivo.* Journ. of computer assisted tomography, 17 (suppl. 1), 19-23.

MÖLLER P., DULSKI P. & LUCK, J. (1992): *Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma-mass spectrometry.* Spectrochim. Acta 47B, 1379-1387.

SCHÖBEL C., GÜNZEL P. & MÜLLER N. (1992): *Preclinical studies with dimeglumine gadopentate (Magnevist) for human risk assessment.* Advances in MRI contrast, 1 (suppl. 1), 2-14.

SHABANI M. B., AGAKI T. & MASUDA, A. (1992): *Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis(2-ethalhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethalhexyl dihydrogen phosphate adosorbed on a C18 cartridge and detemination by inductively coupled plasma mass spectrometry.* Anal. Chem, 64, 737-743.

VENUGOPAL B. & LUCKEY T.D. (1978): *Toxicity of group III metals.*- in Metal toxicity in Mammals - 2, 135-157, Plenum Press, New York.