

Il metano e il futuro del clima

Guido Barone*, Elena Chianese*, Angelo Riccio**

* Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Napoli "Federico II"

** Dipartimento di Scienze Applicate, Computazionali e Geomatica, Università degli Studi di Napoli "Parthenope"

Introduzione

Molti studi autorevoli sono concordi nell'attribuire alle attività umane l'incremento dell'effetto serra e le variazioni climatiche che ne conseguono [1, 2, 3, 4]. Sul banco degli imputati è l'accumulo nell'atmosfera di anidride carbonica dovuto all'utilizzo dei combustibili fossili e, indirettamente, alle deforestazioni. E' provato che la concentrazione della CO₂ ha raggiunto valori (oltre 370 p.p.m.) mai toccati negli ultimi 420.000 anni, come dimostrato dai carotaggi dei ghiacci antartici [5].

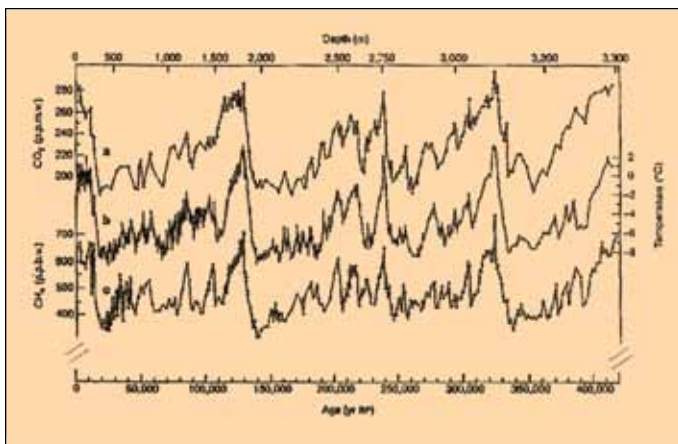


Fig. 1 - Andamenti di CO₂ e CH₄ e della temperatura in funzione del tempo [5].

Un contributo potrebbe essere anche dovuto all'accumulo di ossidi di azoto e CFC, che sono peraltro implicati nella distruzione dello strato di ozono [6]; questi ultimi sono stati oggetto della moratoria seguita al protocollo di Montreal (1987), ma in tal caso le tecnologie alternative erano già pronte con la produzione dei fluorocarburi e degli idrofluorcarburi (FC e HFC). Malgrado molti grandi Paesi asiatici non abbiano aderito al protocollo, gli effetti della moratoria, dopo circa 18 anni, si cominciano a vedere soprattutto nella stratosfera al di sopra dell'Antartide. A loro volta gli HFC e gli FC, che hanno tempi di permanenza in atmosfera di migliaia

di anni, potrebbero contribuire a incrementare l'effetto serra. Molto meglio si comportano alcuni fluidi frigoriferi, costituiti da sostanze organiche che sono più facilmente demolibili in atmosfera, se occasionalmente immessevi, da parte di processi naturali e senza rilascio di sottoprodotti tossici.

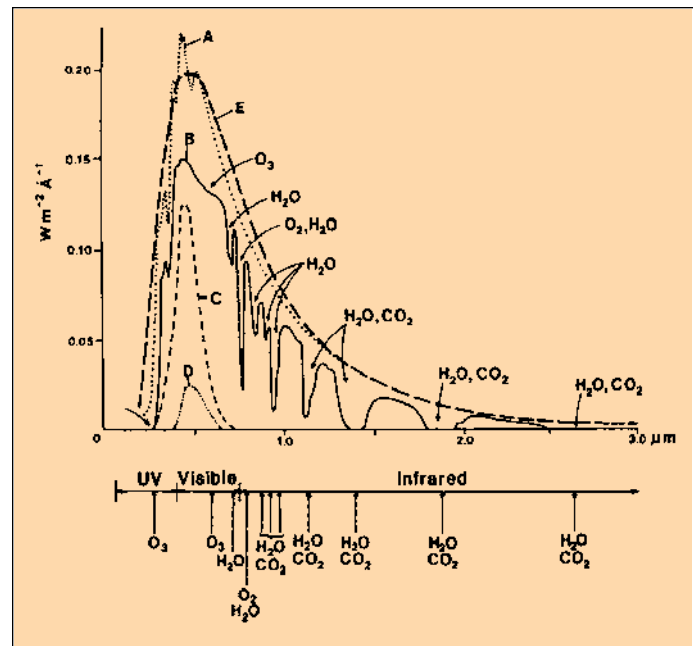


Fig. 2 - Spettro solare e sua attenuazione.

Vi è però un altro nemico insidioso che non è stato mai sufficientemente preso in considerazione e la cui concentrazione in atmosfera sta aumentando progressivamente negli anni: il metano. Il suo aumento è stato attribuito all'aumento dell'estensione delle risaie e degli allevamenti e in particolare dei bovini, il cui complesso apparato digerente contiene nella parte finale una attiva flora anaerobica che appunto produce metano. A queste fonti, stimolate dall'attività umana, si aggiungono i processi fermentativi anaerobici naturali che si hanno nelle paludi e nei termitai. Queste ipotesi però non sono sufficienti e vorremmo qui

esporre un'ipotesi basata sull'enorme, e parzialmente instabile, disponibilità di metano naturale presente nel permafrost siberiano, nord europeo e canadese, nonché nelle scarpate continentali, sottoforma di gas idrati. Prima però discutiamo brevemente il quadro di insieme e cosa sia l'effetto serra, come sia variata la sua intensità nelle varie epoche e come le variazioni climatiche siano connesse ad essa.

L'effetto serra

Come è noto l'effetto serra è sempre esistito ed è dovuto alla tenue coltre di sostanze chimiche volatili (vapor d'acqua, CO_2 , CH_4 , etc.) presenti prevalentemente nella troposfera. Questi gas impediscono la dispersione nello spazio esterno della radiazione infrarossa emessa dal suolo, dalle acque e dalla biosfera. I componenti principali dell'atmosfera (N_2 , O_2 e Argon) sono invece del tutto trasparenti alla radiazione infrarossa. La coltre dei cosiddetti gas serra invece trattiene buona parte del calore nei bassi strati dell'atmosfera, facendo sì che la temperatura media globale rimanga attualmente a circa $14,5^\circ\text{C}$ al livello del mare [7-11]. Se non vi fossero queste piccole concentrazioni di gas la temperatura scenderebbe di ben 33°C . Sulla Luna e su Mercurio l'assenza di atmosfera e quindi di gas serra fa sì che la temperatura raggiunga valori estremi a seconda dell'esposizione o meno alla radiazione solare. Su Venere, dove la pressione di CO_2 al suolo raggiunge le 90 atmosfere, l'effetto serra è invece intensissimo, impedendo all'acqua di esistere allo stato liquido.

Quindi, mentre il bilancio complessivo dell'energia solare che raggiunge l'atmosfera terrestre e quella che viene riflessa o emessa dall'atmosfera, più quella che viene riflessa o emessa dal suolo attraverso le finestre trasparenti dell'atmosfera, è sostanzialmente pari, vi è una parte non trascurabile dell'energia infrarossa emessa dalla Terra che è intrappolata nella bassa atmosfera, come schematicamente riportato in Figura 3.

In altre parole, una gran quantità di energia termica, pari a circa il 90% dell'energia solare totale (U.V., visibile, I.R., Microonde, etc.) in arrivo è continuamente riciclata nell'atmosfera [4]. Questa quantità di calore è quella che mantiene la temperatura intorno ai valori a cui siamo abituati da millenni, cioè da quando l'umanità è uscita dalla preistoria.

Un recente articolo su *Le Scienze* [12] ipotizza che un primo contributo antropico all'incremento dell'effetto serra sia stato dovuto allo sviluppo dell'agricoltura con la conseguente deforestazione e diminuzione della capacità della vegetazione di sequestrare la CO_2 , ipotesi che comunque richiede ulteriori approfondimenti.

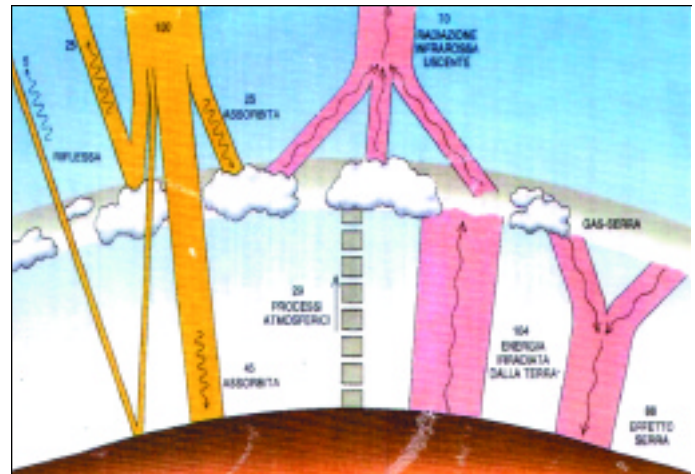


Fig. 3 - Effetto Serra [4].

L'accumulo di energia termica nella bassa atmosfera significa comunque una maggiore agitazione molecolare e una maggiore turbolenza con eventi meteorologici estremi sempre più frequenti [8]. È un fatto che la temperatura sta aumentando dalla fine del 1800 e cospicuamente negli ultimi 15 anni [1], dopo l'evento della eruzione del Pinatubo che portò ad un leggero raffreddamento per l'enorme quantità di polveri lanciate nella stratosfera, con conseguente riflessione di una maggiore quantità di radiazione solare.

È anche un fatto che la concentrazione di CO_2 e CH_4 sta aumentando continuamente (la concentrazione del vapor d'acqua ha oscillazioni limitate confinate fra la tensione di vapore sugli oceani e il valore prossimo a zero che si ha nella "trappola fredda" ai limiti inferiori della stratosfera: se l'umidità relativa si approssima all'unità, in particolare in alta quota, l'acqua condensa e ricade sotto forma di pioggia o di neve).

Le glaciazioni e i periodi interglaciali

Almeno nell'ultimo milione di anni la Terra ha conosciuto una serie di periodi glaciali (90.000-100.000 anni) intervallati da più brevi fasi calde. Quella attuale è iniziata circa 18.000 anni fa e dovrebbe durare qualche altro migliaio di anni. Questi cicli sono regolati da piccole variazioni dell'orbita terrestre e della inclinazione e precessione dell'asse di rotazione [13]. In realtà l'inizio di ciascuna era glaciale è innescata da eventi che si sta tentando di ricostruire e che possono essere legati alle variazioni dell'attività solare o a fenomeni geologici più particolari: ad esempio una piccola glaciazione, detta del Dryas recente è avvenuta circa 11.000 anni fa ed ha coinvolto tutta l'Europa settentrionale.

Essa è stata innescata dal ritiro dei ghiacci Nord-americani le cui acque di drenaggio erano prima raccolte nel

grande lago Agassiz e convogliate e lentamente riscaldate dal Mississippi e dal Missouri fino a sfociare nel Golfo del Messico. Il ritiro dei ghiacci aprì la strada del San Lorenzo, per cui le acque gelide sfociarono nel Nord Atlantico senza avere il tempo di riscaldarsi. Questa fiumana di acqua dolce interruppe la corrente del Golfo e in pratica il Mare del nord e le acque costiere dell'Europa gelarono per oltre un millennio. Il tema è stato ripreso di recente da un film del filone catastrofista, sulla base di altre improbabili ipotesi, ma un rallentamento del trasporto di acque verso l'Atlantico Nord-Orientale è continuamente a rischio (La Repubblica 09/05/2005). Sembra quindi che il clima della Terra possa essere soggetto a fenomeni di instabilità anche causati dall'uomo. In questo caso però i tempi potrebbero accorciarsi fino a decine o a centinaia di anni al massimo interrompendo il ciclo naturale.

Esiste una correlazione tra le attività umane e la temperatura media globale?

Attraverso il carotaggio dei ghiacci antartici e Groenlandesi e in parte dei sedimenti oceanici, è acclarato che la temperatura (riferita agli anni '50) e la concentrazione di CO₂ e CH₄ variano grossolanamente in accordo (Figura 1). Una correlazione banale di causa ed effetto non può però essere accertata, in particolare su periodi brevi. Vi sono troppi parametri e processi retroattivi non facilmente correlabili. Tuttavia il parere della stragrande maggioranza degli scienziati dell'atmosfera, tranne rare eccezioni spesso molto discutibili [14], è che i dati a disposizione sono molto preoccupanti. Diversi scenari sviluppati con l'impiego di potenti calcolatori paralleli sia dall'agenzia IPCC dell'ONU sia presso l'MIT di Boston [1] prevedono un incremento di circa 0.5° C nei prossimi decenni, se si interviene drasticamente sulla riduzione dei processi di combustione, ma di ben 4.5° C nello scenario peggiore (Figura 4).

Tra l'altro questi modelli sono stati sviluppati pochi anni fa e non tengono conto della comparsa sulla scena mondiale di un futuro gigante dell'economia, quale è la Cina con la sua "fame di energia".

Attualmente ogni anno si accumulano nell'atmosfera circa 7 miliardi di tonnellate di CO₂ che gli oceani e le foreste non riescono ad assorbire. Il fatto che il riscaldamento dell'aria al suolo sia accompagnato da un raffreddamento della stratosfera è una prova in più che la radiazione infrarossa, cioè l'energia termica, è sempre più intrappolata nella bassa atmosfera. Un ulteriore riscaldamento di qualche grado centigrado provocherebbe una più intensa evaporazione delle acque oceaniche, ma le analisi più sofisticate suggeriscono che vi sarebbero di-

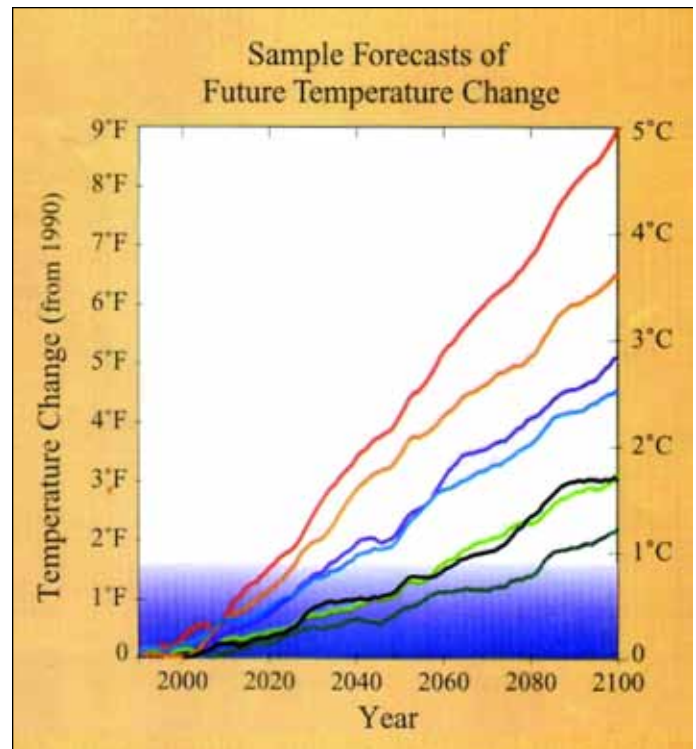


Fig. 4 - *Andamenti della temperatura in funzione del tipo di tecnologia.*

sparità accentuate nella piovosità su differenti regioni. Le aree aride si estenderebbero e diventerebbero ancora più aride. Le zone degli oceani con temperature superficiali maggiori di 27° C, valore critico per la formazione di cicloni, aumenterebbero del 30-40% [15-17]. Ciò creerebbe eventi meteorologici catastrofici in continuazione, con inondazioni e devastazioni ricorrenti. La fusione di buona parte dei ghiacciai antartici e groenlandesi e l'aumento di temperatura degli oceani farebbero innalzare l'altezza di questi ultimi di alcuni metri con l'invasione di acque salate in molte zone costiere fertili e la sommersione di intere regioni (parte del Bangladesh e molte isole oceaniche; basterà il futuro Mose a proteggere Venezia?).

I cristalli di gas idrati e le riserve naturali di Metano

E' nota da molto tempo l'esistenza di particolari strutture del ghiaccio, più vuote di quelle normali, in grado di ospitare per inclusione piccole molecole organiche, gas rari e persino delle coppie ioniche di basi o acidi organici: queste molecole ospiti stabilizzano tali strutture cristalline in blande condizioni di temperatura (circa 0°C) e pressione (alcune atmosfere) [18].

Scoperti nel 1810 da Sir H. Davis i gas idrati erano rimasti confinati fino agli anni cinquanta del secolo scorso fra le curiosità scientifiche.

In effetti negli anni seguenti furono utilizzati per due scopi precisi: separazione e conservazione di sostanze organiche molto pure (ad esempio propilene per processi di polimerizzazione stereospecifici), oppure per dissalare l'acqua per le caldaie industriali.

In Siberia era stata applicata la dissoluzione, sotto pressione e alle basse temperature locali, di miscele di gas petroliferi (etano, propano, butano) in miscele di acqua salmastra. Si formavano dei cristalli simili a ghiaccio sporco, contenenti in precise proporzioni stechiometriche gas e acqua, e rimaneva una salamoia separabile meccanicamente [19].

Riportando a pressione ambiente i cristalli si otteneva acqua molto pura e deionizzata e il gas, separatosi spontaneamente, poteva essere riutilizzato.

Pratiche simili furono applicate anche in Texas. In realtà giacimenti naturali di gas idrati (detti anche clatrati più in generale) si andavano scoprendo in varie zone della Siberia a pochi metri di profondità sotto il permafrost, cioè il terreno ghiacciato, come pure in Alaska e Nord Europa.

Una sorpresa fu la scoperta sui fondali del Golfo del Messico e poi in altre zone marine dell'esistenza degli stessi gas idrati (Figura 5) [4].

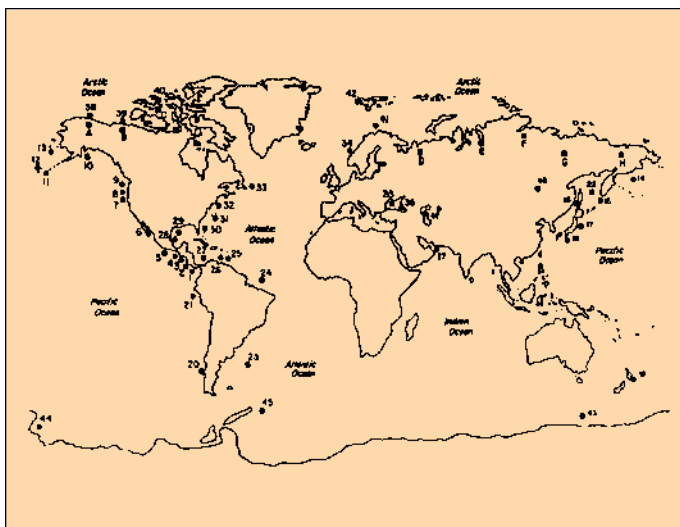


Fig. 5 - Distribuzione sul globo dei giacimenti di cristalli idrati solidi.

I meccanismi di formazione possono essere diversi: nel Mar dei Caraibi i gas idrati si trovano in corrispondenza di fratture del fondale da cui affiora del petrolio. Data l'alta pressione e l'endotermicità del processo di formazione dei cristalli, si innesca un abbassamento locale di temperatura che intrappola, con la formazione dei cristalli, selettivamente il metano e parte dei gas petroliferi, mentre le molecole più grandi affiorano gradualmente.

La struttura di un clatrato idrato è mostrata in Figura 6 [4], mentre in Figura 7 [4] ne è riportato il diagramma di fase con la dipendenza dalla temperatura.

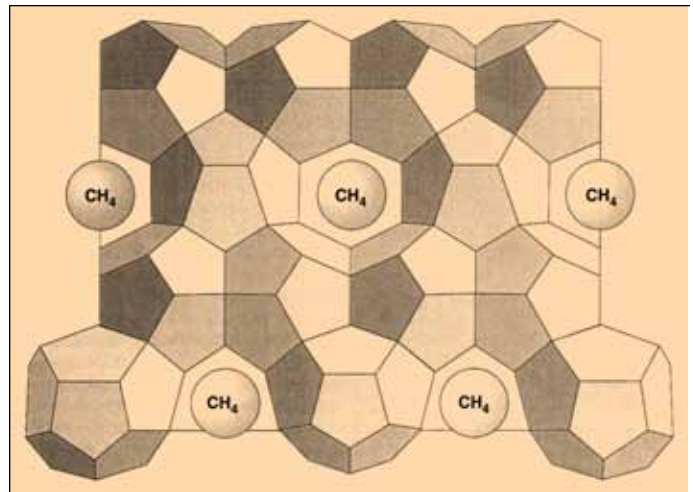


Fig. 6 - Struttura di un clatrato idrato.

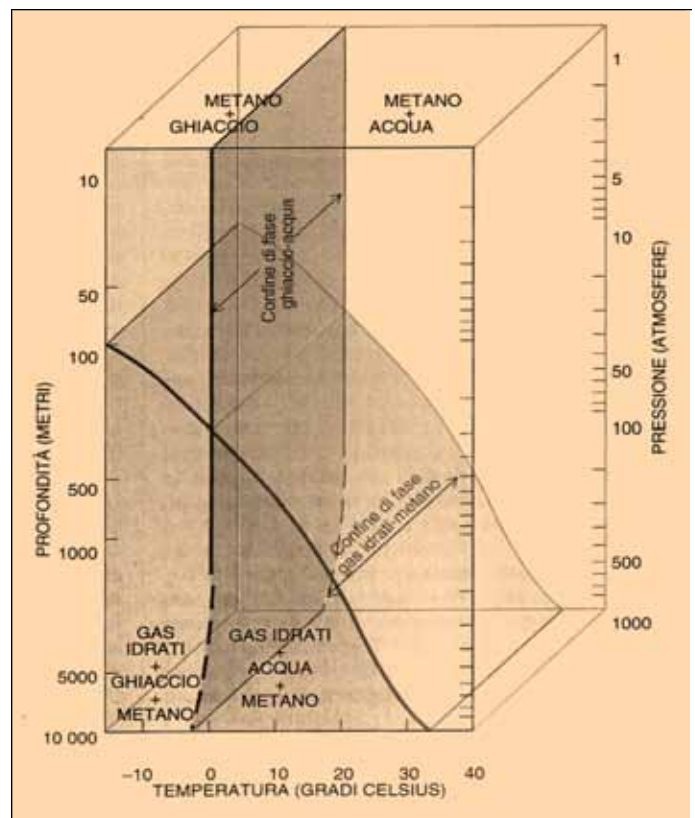


Fig. 7 - Diagramma di fase.

Un calcolo banale dimostra che il metano inglobato in un decimetro cubo di cristallo, se fatto evaporare, occuperebbe oltre 50 litri oppure svilupperebbe una pressione di altrettante atmosfere.

Gli ingegneri minerari furono quindi stimolati a ricercare, sia con carotaggi che con metodi geofisici e sismici indiretti, la presenza di questi depositi di gas idrati solidi.

Una stima approssimata parla della presenza di almeno 10^{16} metri cubi di metano tra depositi terrestri e marini. I giacimenti più cospicui sono situati però sul-

le scarpate continentali, al di sotto dei 300 m e quindi quasi sempre al di sotto del termoclino dove la temperatura oceanica è costante e si approssima a 2° C. Le prospezioni stanno aprendo le porte all'idea dello sfruttamento di queste immense riserve, maggiori di quelle accertate nei profondi giacimenti terrestri che oggi utilizziamo, ma le difficoltà sono notevoli per lo sparpagliamento e l'instabilità dei giacimenti degli idrati di metano.

Sulle origini di queste grandi quantità di metano le ipotesi non sono state definite. Mentre su quelle del metano incluso nel permafrost è privilegiata una ipotesi microbiologica (decompositori anaerobici) su quella del metano negli idrati marini delle scarpate continentali non è stata affacciata nessuna ipotesi. Che sia originario delle atmosfere primordiali terrestri potrebbe non essere una idea irragionevole. Le variazioni periodiche della concentrazione di metano in atmosfera testimoniano l'esistenza di un "corpo di fondo" non biologico che rifornisce l'atmosfera in risposta al riscaldamento indotto dall'effetto serra da anidride carbonica.

E' difficile pensare ad alternanze di sistemi paludosi ed attività microbiche anaerobiche che possano esercitare questa funzione.

Ma se così fosse, è evidente che i modelli e gli scenari finora utilizzati non tengono conto di uno scenario davvero preoccupante: se il riscaldamento globale superasse certi limiti (3-4° C) e si innalzasse la temperatura delle acque costiere e del permafrost, si potrebbe avere una enorme emissione, in tempi brevi (decine di anni) di metano liberato dagli idrati resi instabili e ciò innescherebbe un incremento dell'effetto serra di tipo catastrofico.

Si tenga presente che nell'ultimo anno le emissioni di CH₄ dal suolo svedese a nord del circolo polare artico sono aumentate del 60% e che l'aumento di temperatura degli ultimi 15 anni è limitato come media globale, ma è molto più intenso (alcuni gradi) nelle aree più settentrionali dell'Eurasia e dell'America (d'estate si è aperto il mitico passaggio a Nord-Ovest che consente di andare in nave dall'Atlantico al Pacifico).

Infine, il metano anche se a concentrazioni molto più basse della CO₂ (1,9 p.p.m. contro 370 p.p.m.) è almeno 20-30 volte più efficace nell'intercettare la radiazione IR proveniente dalla Terra e la sua permanenza in atmosfera non è breve (solo i radicali OH, abbastanza rari, lo possono attaccare) ed è molto poco solubile in acqua a quelle pressioni parziali.

In conclusione, il ritardo dal 1997 ad oggi nella applicazione del protocollo di Kyoto (ora si è reso ese-

cutivo perché anche la Russia lo ha ratificato raggiungendo così il quorum indispensabile del 55% dei firmatari) può portare ad una abnorme crescita dei gas serra. Gli USA lo hanno finora boicottato e non lo hanno ancora firmato, mentre appaiono sul mercato dell'energia nuovi paesi rimasti fuori dal protocollo come ad esempio la Cina, la cui economia ha "fame di energia". L'Italia a sua volta è in grave ritardo, in particolare rispetto ai programmi europei.

Il pericolo finora non considerato è dato dal possibile innescarsi di fenomeni di squilibrio dei sistemi naturali abiotici, con crescita esponenziale del riscaldamento globale.

Riferimenti bibliografici

- 1) IPCC. Climate Change 2001. The Scientific basis. www.grida.no/climate/ipcc_tar/wg1/index.htm.
- 2) P. J. Crutzen. 2005. Benvenuti nell'antropocene. Mondadori.
- 3) A. Berger, M. F. Loutre, 2002. An exceptionally Long Inter-glacial Ahead? *Science* **297**, 1287-1288.
- 4) Quaderni di *Le Scienze*, 2002, n. 129.
- 5) Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N., Barnola J.M., Basile I., Bender M., Chapellaz J., Davis J., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V., Legrand M., Lipenkov V.Y., Lorius C., Pepin L., Ritz C., Saltzman, Stievenard M., 1999. *Nature*, **399**: 429-436.
- 6) Climate Change. *A Threat Global Development (Enquete Commission "Protecting the Earth's Atmosphere" of German Bundestag)*. Economia Verlag; 1992.
- 7) S. H. Schneider, 1990. L'effetto serra. *GEO*.
- 8) R. Gelbspan, 1998. Clima rovente. Baldini & Castaldi.
- 9) A. Navarro, A. Pinchera, 2000. Il clima. Laterza.
- 10) J. E. Penner, 2001. Climate Change 2001. The scientific basis. University Press of Cambridge.
- 11) P. Acot, 2002. Storia del clima. Donzelli.
- 12) W. E. Ruddiman, maggio 2005. *Le Scienze*, 441, n. 46.
- 13) M. Milancovich, 1941. Konigh Serb. Acad. Spez. Pubbl. 132, Sekt. Math. Nat. Wiss 33.
- 14) R. S. Lindzen. Intervento al meeting organizzato al CNR dal Ministero dell'Ambiente su "Ambiente e sviluppo, i cambiamenti climatici". Il Mattino 21/06/2005. Nota: Lindzen peraltro è da sempre in polemica proprio con i suoi colleghi dell'MIT e dell'IPCC soprattutto per la profonda sfiducia nella modellistica basata sul calcolo avanzato.
- 15) G. Lambert, 2002. La febbre della Terra. Dedalo.
- 16) W. Steffen et al., 2003. Global Change and Earth System. A planet under pressure. Springer Verlag.
- 17) G. A. Meehl, G. Tebaldi, 2004. More Intense, More Frequent and Longer Lasting Heat Waves in the 2dst century. *Science*, **305**, 994-997.
- 18) E. Dendy Sloan, Jr.. Clathrate hydrates of natural gases. Second edition. Ed. Marcel Dekker.
- 19) J. Carroll, 2003. Natural gas hydrates, a guide for Engineers. Gulf Professional Publishing, Elsevier.