

Caratteristiche geochimiche di alcuni laghi ipersalini della Sicilia sud-orientale

GAETANO DONGARRÀ, ETTORRE AZZARO, ADRIANA BELLANCA,
ANGELO MACALUSO, FRANCO PARELLO

Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università, Via Archirafi 36, 90123 Palermo

FABIO BADALAMENTI

Assessorato Territorio e Ambiente, Regione Siciliana

RIASSUNTO. — Vengono esposte le principali caratteristiche geochimiche di tre laghi del territorio sud-orientale della Sicilia. Il clima dell'area in esame influenza, durante un ciclo annuale, la composizione chimica delle acque dei laghi, determinando l'entità ed il periodo dei fenomeni evaporativi, nonché le diluizioni dovute alle precipitazioni atmosferiche e la ridissoluzione parziale o totale dei sali precedentemente depositati. La precipitazione media annua risulta di circa 380 mm, con ottobre, dicembre e gennaio i mesi più piovosi.

L'indagine sui sedimenti lacustri ha rivelato prevalente calcite, gesso, quarzo, illite, caolinite e smectiti. La calcite risulta legata alla presenza di abbondante materiale scheletrico; è stata anche riconosciuta una calcite autigena per lo più in forma micritica. Gesso ed halite, associati a calcite e rara aragonite si riscontrano in alcuni campioni di croste superficiali.

L'osservazione della composizione chimica delle acque dei laghi, nell'arco di un anno, ha evidenziato come l'origine dei sali disciolti sia da ricondurre agli apporti continui o sporadici di acqua marina.

Durante il processo evaporativo gli ioni Na, K e Cl si comportano da costituenti conservativi, mentre il Mg viene rimosso in piccola quantità durante la formazione di calcite magnesifera. L'arricchimento in ioni calcio, rispetto alla composizione chimica dell'acqua del mare, è attribuito alla ridissoluzione, ad opera di acque sottosature in $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, del solfato di calcio depositato durante un precedente periodo evaporativo.

Parole chiave: geochimica, ambienti ipersalini, evaporazione, sedimenti lacustri, laghi.

GEOCHEMICAL FEATURES OF SOME HYPER-SALINE LAKES IN SOUTHEASTERN SICILY

ABSTRACT. — The geochemical features of three small saline lakes in southeastern Sicily are described. The lakes lie in an area with climatic conditions characterized by an average annual rainfall of about

380 mm and by a mean annual temperature of 18° C. Rainfall essentially occur during the october-march semester.

During one year time span, the climate strongly affects the chemical composition of the lake waters determining: period and intensity of the evaporative process, dilution by rainwater and total or partial redissolution of the previously deposited salts.

Mineralogical and petrographic investigations of some lacustrine sediments show the presence of prevalent calcite, gypsum, quartz, illite, kaolinite and smectite. Calcite is mainly biogenic, but authigenic micritic calcite is also recognized. Crust samples collected during the dry season are constituted of gypsum and halite, with associated calcite and rarely aragonite.

Lake waters are alkaline during the entire period of study and their ionic composition is dominated by sodium and chloride ions. The abundance of the major dissolved components are $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{K}$ and $\text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{HCO}_3 + \text{CO}_3$. Lake waters are progressively concentrated because of the high rate of evaporation. Chemical changes in water composition accompany evaporation and some constituents such as Na, K and Cl behave as reliable tracers of the evaporative process, while a rather small amount of Mg is removed from the solution by formation of magnesium calcite.

Calcium enrichment with respect to sea water is attributed to redissolution of gypsum deposited during a previous evaporative cycle.

Key words: geochemistry, hypersaline environment, evaporation, lacustrine sediments, lakes.

Introduzione

Sin dal 1849 — il tempo in cui Usiglio eseguiva i suoi primi esperimenti con l'acqua del Mediterraneo per mostrare la sequenza di minerali che si formano in seguito alla

progressiva evaporazione dell'acqua contenuta in un bacino a circolazione limitata — l'intera problematica della formazione e composizione dei depositi salini ha decisamente incuriosito sia chimici che geologi, offrendo anche lo spunto per uno scambio di informazioni e metodologie fra discipline diverse.

Il problema, apparentemente semplice, rivelò subito una sua complessità straordinaria, non foss'altro per la difficoltà di riprodurre in laboratorio ciò che avviene in natura. È giustificato quindi il crescente interesse della geochimica verso gli ambienti ipersalini, anche se limitati nello spazio e nel tempo, in quanto essi rappresentano il laboratorio più idoneo per lo studio degli ambienti evaporitici. Ovvero, essi possono essere considerati come dei «microambienti evaporitici attuali» dei quali è possibile misurare le variazioni composizionali della massa d'acqua durante tutti gli stadi del processo evaporitico, ivi inclusa la formazione di fasi solide ottenibili per precipitazione chimica, e senza le interferenze o limitazioni sperimentali che sempre affliggono le prove di laboratorio.

Il tutto nel presupposto che un processo attuale possa essere la chiave per capire un processo analogo avvenuto nel passato o prevedere un processo che potrà avvenire nel futuro. E, del resto, di presupposti e assunti vi è sempre bisogno quando si cerca di trarre da modelli l'interpretazione di fenomeni poco conosciuti, a condizione che i presupposti e gli assunti non costituiscano limitazioni significative ad una corretta verifica della compatibilità dei fatti osservati con quelli dedotti. Come, per esempio, guardare alla formazione di sequenze evaporitiche o depositi salini come il risultato di una semplice evaporazione di acqua marina, trascurando o volutamente riducendo la possibilità che in bacini chiusi può essere di importanza fondamentale l'apporto di acque meteoriche da parte di fiumi, di acque sotterranee nonché dalle precipitazioni atmosferiche sul bacino stesso.

Basti pensare come a rendere più complicato un processo già certamente non semplice, a volte, intervenga un fenomeno particolarmente significativo nel condizionare il tipo di minerali precipitabili ed in alcuni casi la loro composizione isotopica: la parziale o totale ridissoluzione dei sali che avviene se, successivamente alla completa eva-

porazione dell'acqua di mare, il bacino viene nuovamente in contatto con sufficiente acqua meteorica. Le acque saline così formatesi mostreranno un'ampia variabilità delle loro caratteristiche composizionali sia chimiche che isotopiche in risposta ai vari processi chimico-fisici operanti.

Molti degli aspetti quantitativi inerenti ai processi di formazione di acque ipersaline e la deposizione di sali sono stati delineati da VANT'HOFF (1912), JONES (1966), GARRELS e MACKENZIE (1967), HARDIE e EUGSTER (1970), DROUBI (1976, 1980), HARVIE (1980).

Vengono qui riportati i primi dati sulla composizione chimica e sulle variazioni composizionali che si verificano con l'alternarsi delle stagioni, di alcuni corpi d'acqua evaporanti che ricadono in una delle zone umide più importanti della Sicilia: gli stagni di Vendicari.

Le finalità del presente lavoro vanno individuate nella necessità di sopperire alla mancanza di dati geochimici sull'area in esame. Tali indicazioni risultano utili nel definire le basi per una auspicabile utilizzazione degli stagni di Vendicari come luogo di osservazione del comportamento di un ecosistema naturale, per studi di carattere sia pratico che teorico. La conoscenza di come il sistema lacustre evolve nel tempo, e del progressivo aumento di salinità dovuto a fenomeni di evaporazione, è inoltre di fondamentale importanza per ogni altro tipo di utilizzazione si ritenga di dover destinare la zona di Vendicari.

1. Descrizione geomorfologica e climatica dell'area di Vendicari

1.1. Geomorfologia

Gli stagni di Vendicari si trovano nel territorio Sud-orientale della Sicilia, a Sud di Siracusa, tra Noto e Pachino, e ricadono nel foglio IGM 277 III NE «Vendicari». Fanno parte di una complessa zona paludosa in cui sono riconoscibili i tre laghi disposti longitudinalmente in direzione Nord-Sud e paralleli alla costa (fig. 1).

Meglio noti come *Pantano Piccolo*, *Pantano Grande* e *Pantano Roveto*, i laghi rivestono un particolare interesse naturalistico, tanto che l'area tutta è stata recentemente dichiarata riserva naturale.

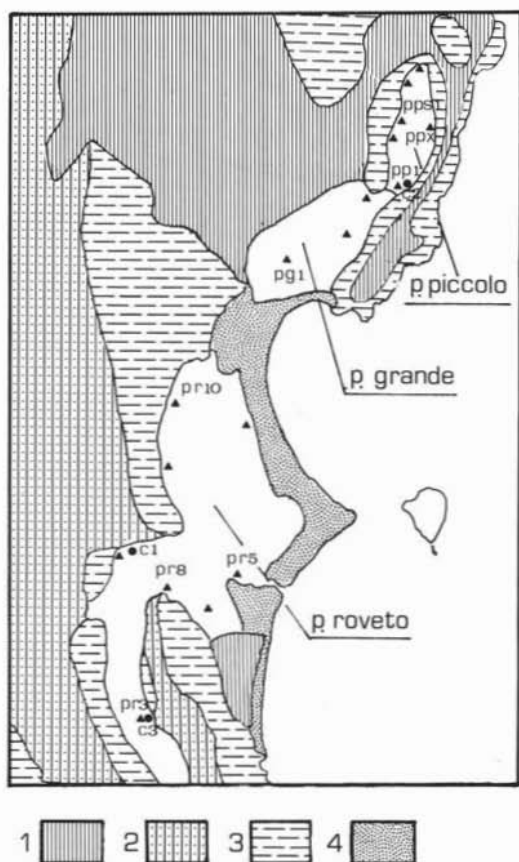


Fig. 1. — Carta geologica della costa di Torre Vedicari. 1) argille, sabbie del Tirreniano; 2) «trubi» del Pliocene; 3) arenarie del Pliocene; 4) depositi lagunari, depositi costieri del Recente. (Da RUGGERI, 1959). — Geological sketch map of the «Torre Vedicari» area showing water (▲) and sediments (●) sampling points. 1) clay, sand (Tyrrhenian); 2) «trubi» (Pliocene); 3) sandstone (Pliocene); 4) coastal sediments (Recent).

Vedicari si inserisce in un contesto geologico (fig. 1) le cui formazioni affioranti sono riferibili ad un periodo di tempo che va dal Pliocene all'Attuale. Si rinvenivano infatti, trubi e calcareniti plioceniche, argille verdastre pleistoceniche e sabbie recenti. Per ulteriori dettagli di natura geologica si rimanda a RUGGERI (1959).

Fino a qualche anno fa uno dei laghi, *Pantano Grande* (indicato nel prosieguo di questa memoria come PG), veniva utilizzato per l'estrazione del cloruro di sodio, poi impiegato nell'adiacente tonnara. Il *Pantano*

Grande, esteso 0,38 Km², veniva messo in comunicazione con il mare attraverso piccoli canali ora del tutto ostruiti. Attualmente non è visibile alcuna comunicazione diretta con il mare.

Pantano Roveto (PR), il più grande dei tre laghi (1,24 Km²), è separato dal mare da dune sabbiose ricoperte da vegetazione arbustiva tipica della macchia mediterranea: *Iuniperus macrocarpa*, *myrtus communis*, *pistacea lentiscus*. È alimentato dal torrente stagionale Saia Scirbia (SS) che, prima di immettersi nel lago, crea un'estesa zona paludosa localmente nota come *Pantano Scirbia*. Pur non esistendo una diretta comunicazione con il mare, non possono essere escluse occasionali ingressi di acqua marina in concomitanza di forti mareggiate.

Il *Pantano Piccolo* (PP), ed il nome ne indica già la proporzione rispetto agli altri due laghi, si estende per 0,2 Km². A differenza degli altri due non va mai a secco. È alimentato da sorgenti perenni (qui indicate con PPX e PPS1), ubicate lungo i margini del lago (fig. 1), ed è separato dal *Pantano Grande* da una barriera artificiale, che, comunque, rende possibile durante il periodo invernale, quando maggiore è il volume d'acqua presente, una reciproca contaminazione. Non è visibile alcun contatto diretto con il mare, da cui è separato da un potente banco di calcareniti ed argille.

La profondità dei tre laghi non supera, mediamente, i 30-40 cm. Occasionalmente è presente lungo i bordi dei laghi una spessa schiuma bianca, verosimilmente dovuta a tensioattivi organici naturali.

1.2. Il clima dell'area di Vedicari

L'area in cui ricadono gli stagni di Vedicari presenta un clima di tipo mediterraneo-marittimo: inverno mite e relativamente piovoso (da novembre a marzo) seguito da estati calde e asciutte. Nella fig. 2 è riportato il climogramma relativo alla stazione «Cozzo Spadaro» dell'Istituto Idrografico ottenuto sulla base di circa 50 anni di osservazioni.

La precipitazione media annua risulta di circa 380 mm, con ottobre, dicembre e gennaio i mesi più piovosi (60 mm/mese). Giugno, luglio ed agosto presentano mediamente valori di piovosità molto prossimi a zero.

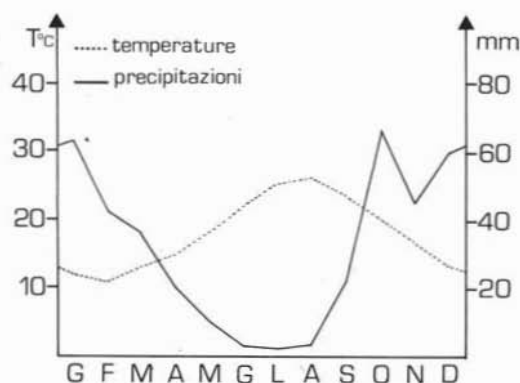


Fig. 2. — Climogramma relativo alla stazione «Cozzo Spadaro» (da FARANDA et al., 1979). — Climogram relative to the «Cozzo Spadaro» climatological station (from FARANDA et al., 1979).

La temperatura media annuale è di 18°C, con il mese più caldo agosto (26,2°C) e febbraio il più freddo (11°C). L'escursione termica giornaliera è modesta nei mesi invernali ed aumenta nei mesi estivi (FARANDA et al., 1979).

Nell'area di Vendicari spirano prevalentemente venti provenienti dal secondo quadrante.

Nel grafico di fig. 3 è riportato l'andamento delle precipitazioni mensili ed il numero di giorni piovosi, relativo al periodo di campionamento novembre 1983 - novembre 1984.

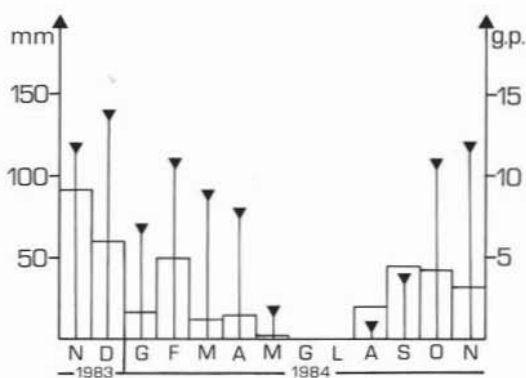


Fig. 3. — Andamento delle precipitazioni mensili (istogrammi) e del numero di giorni piovosi (imbuto) relativo al periodo di campionamento nov. '83 - nov. '84. Stazione di «Cozzo Spadaro». — Distribution of monthly precipitations (istograms) and number of rainy days (funnels) relative to the study period (nov. '83 - nov. '84). «Cozzo Spadaro» climatological station.

2. Metodi analitici e risultati

In tab. 1 sono riportate le analisi chimiche delle acque di alcuni pozzi che ricadono nell'area di Vendicari. In tab. 2 sono riportate le analisi chimiche delle acque dei laghi PP, PG e PR e delle sorgenti PPX e PPS1. Esse si riferiscono ai prelievi effettuati nei mesi di novembre 1983, febbraio 1984, maggio 1984, luglio 1984, settembre 1984 e novembre 1984 e relativamente ai punti di campionamento utilizzati nei grafici della pre-

TABELLA 1

Composizione chimica delle acque di alcuni pozzi dell'area di Vendicari e del torrente «Saia Scirbia»
Chemical data for well water samples of the Vendicari area. Chemical composition of the «Saia Scirbia» stream water sample is also reported. Major concentrations are in meq/l. Sr is in µeq/l, SiO₂ in mg/l and TDS in gr/l

Camp.	Data	T	pH	Na	K	Ca	Mg	Sr	Cl	SO ₄	HCO ₃	SiO ₂	TDS
SS	Nov. 83	19	8.1	5.7	0.22	8.9	2.3	40	7.9	5.8	3.7	13	1.14
SS	Feb. 84	5	7.9	14.0	0.24	10.5	3.8	63	15.2	8.6	3.9	nd	1.78
P1	Nov. 83	17	7.0	9.8	0.04	11.3	1.9	10	18.6	0.5	3.8	nd	1.39
P2	Nov. 83	21	7.3	10.2	0.20	10.3	2.0	40	15.3	1.1	6.4	17	1.48
P3	Nov. 83	19	7.5	32.6	0.70	9.9	8.7	30	44.0	4.1	4.0	15	3.10
P4	Nov. 83	18	7.3	1.0	0.04	3.8	0.4	16	1.1	0.2	3.8	6	0.39
P5	Nov. 83	19	7.6	17.0	0.82	9.5	3.9	25	20.0	4.2	6.3	9	1.95
P6	Nov. 83	18	7.3	3.5	0.09	8.5	0.7	20	7.0	2.8	4.5	15	0.94
P8	Nov. 83	15	7.6	5.1	0.08	8.3	1.8	30	10.7	1.2	2.8	13	0.93
P9	Nov. 83	21	7.5	14.3	1.01	10.2	4.0	20	18.6	7.2	3.0	13	1.82
P10	Nov. 83	20	7.3	4.2	0.70	25.2	2.8	140	6.1	23.4	3.8	13	2.25
P11	Nov. 83	23	7.4	2.9	0.12	2.6	2.6	60	2.0	1.5	4.8	30	0.62
P12	Nov. 83	23	7.4	2.0	0.07	2.4	3.0	50	1.6	1.2	5.1	26	0.59

TABELLA 2

Analisi chimiche delle acque dei laghi di Vendicari relative al periodo nov. 1983 - nov. 1984. Viene anche riportata, per scopi di confronto, la composizione chimica dell'acqua di mare superficiale, prelevata lungo le coste limitrofe — Chemical data for water samples from the Vendicari area collected during the study period. Chemical composition of superficial sea water is also reported for comparison.

Same units as in Tab. 1

Camp.	Data	T	pH	Na	K	Ca	Mg	Sr	Cl	SO ₄	HCO ₃	SiO ₂	TDS
PP1	Nov. 83	18	8.2	920	16.5	71	216	505	1107	110	2.5	3.2	70.6
PP1	Feb. 84	9	7.9	634	12.0	67	144	290	765	85	2.6	4.0	49.5
PP1	Mag. 84	21	8.3	1060	22.3	115	247	377	1292	120	1.7	4.3	82.2
PP1	Lug. 84	29	7.7	1946	37.0	91	444	280	2300	115	2.7	8.5	141
PP1	Set. 84	30	8.1	2326	44.0	82	590	320	2778	124	2.8	1.3	169
PP1	Nov. 84	18	8.0	1255	23.0	78	269	348	1464	134	2.7	1.0	93.1
PPX	Nov. 83	20	7.8	702	13.0	51	150	365	822	88	2.7	4.3	53.2
PPX	Feb. 84	9	7.9	627	12.0	68	141	300	764	83	2.8	4.3	49.2
PPX	Mag. 84	20	7.4	428	10.0	41	99	199	527	54	3.3	6.4	33.8
PPX	Lug. 84	nd	7.3	313	6.3	21	62	120	370	37	3.7	6.4	23.8
PPX	Set. 84	20	7.3	313	6.1	21	72	120	392	39	3.7	6.4	24.7
PPX	Nov. 84	18	7.5	413	5.6	28	98	163	522	54	3.4	nd	32.8
PPS1	Nov. 83	20	7.1	215	3.3	29	48	150	260	28	3.5	8.6	17.0
PPS1	Feb. 84	8	7.9	630	12.0	66	146	300	772	80	2.8	4.3	49.4
PPS1	Mag. 84	nd	7.3	97	1.8	22	11	70	124	9.5	4.0	6.4	8.0
PPS1	Lug. 84	nd	7.5	87	1.3	19	22	80	115	9.0	4.0	6.4	7.5
PPS1	Set. 84	21	7.3	115	2.2	21	25	80	147	16	3.6	6.4	9.7
PPS1	Nov. 84	20	7.1	nd	1.7	nd	nd	117	230	22	3.5	nd	nd
PG1	Nov. 83	19	8.5	826	16.0	73	211	510	1025	113	2.6	0.0	65.6
PG1	Feb. 84	9	8.3	410	7.8	50	99	240	495	68	2.4	2.6	32.9
PG1	Mag. 84	21	7.9	1660	35.0	122	374	300	2000	150	2.0	3.2	125
PG1	Nov. 84	16	8.0	2080	42.0	82	480	197	2431	130	2.5	nd	158
PR3	Nov. 83	15	8.1	23	0.4	10.7	5.7	50	27.2	9.5	4.0	nd	2.5
PR3	Mag. 84	21	7.6	955	19.5	55	232	303	1110	122	4.2	nd	72.0
PR5	Nov. 83	20	8.2	182	3.7	17.5	40	130	217	24	2.9	4.3	14.2
PR5	Feb. 84	7	8.4	310	6.0	21	69	150	358	39	4.2	2.6	23.4
PR5	Mag. 84	21	8.2	526	11.7	31	118	201	622	65	2.5	2.4	39.9
PR5	Lug. 84	30	nd	1325	24.0	63	290	308	1540	150	4.0	nd	98.2
PR5	Set. 84	26	8.7	1110	20.0	55	263	260	1297	120	4.1	nd	82.6
PR5	Nov. 84	17	7.8	980	17.0	45	213	277	1129	100	5.6	nd	71.9
PR8	Feb. 84	9	8.3	317	6.1	21	71	150	363	41	4.2	3.2	23.9
PR8	Mag. 84	26	9.0	560	11.7	32	124	216	665	70	1.9	3.2	42.6
PR8	Nov. 84	22	8.7	8.0	0.4	2.6	3.7	40	7.9	2.0	nd	nd	nd
PR10	Feb. 84	7	8.4	308	5.7	21	70	150	359	40	4.1	nd	23.5
PR10	Mag. 84	21	8.6	735	15.6	40	160	248	855	85	1.7	nd	54.8
PR10	Nov. 84	17	8.5	1617	31.0	75	318	220	1913	nd	nd	nd	nd
Mare			8.2	520	10.5	23	120	190	610	61	2.6	nd	39.0

nd = non determinato / not determined.

sente memoria. Nella stessa tabella è riportata la composizione chimica dell'acqua di mare superficiale, prelevata lungo le coste limitrofe.

I punti di prelievo di tutti i campioni

d'acqua dei laghi, nonché dei sedimenti lacustri sono indicati in fig. 1. All'atto del prelievo, direttamente sul posto, sono stati misurati il pH e la temperatura, mentre l'analisi chimica completa è stata eseguita

in laboratorio entro pochi giorni dal campionamento.

Le concentrazioni degli ioni Ca, Mg, Na, K e Sr, sono state determinate mediante uno spettrometro ad A.A. Perkin Elmer Mod. 403, modificando opportunamente i metodi routinari, al fine di minimizzare le interferenze da matrice dovute all'alto contenuto salino dei campioni.

Il contenuto di ioni Cl è stato determinato volumetricamente con il metodo di Mohr, e l'alcalinità mediante titolazione potenziometrica con HCl, usando un titolatore automatico Metrohm E536.

La determinazione del contenuto di ioni SO_4 è stata eseguita mediante titolazione complessometrica con Na-EDTA dell'eccesso di bario aggiunto al campione, dopo passaggio su resina cationica.

La concentrazione di SiO_2 è stata determinata colorimetricamente con il metodo del molibdato.

Le concentrazioni riportate nelle tabb. 1 e 2, sono espresse in meq/l, ad eccezione della SiO_2 espressa in mg/l e del contenuto totale di solidi disciolti (TDS) espresso in gr/l. Lo Sr è espresso in $\mu\text{eq/l}$.

In tab. 3, infine, sono riportati alcuni rapporti fra i costituenti fondamentali delle acque dei laghi PP, PG e PR, come da tab. 2.

TABELLA 3
Rapporti ionici (meq/meq)
Ionic ratios (meq/meq)

Campione	Data	Na/Cl	K/Cl	Mg/Cl	Ca/Cl	SO_4/Cl	$\text{Sr/Cl} \cdot 10^3$
PP1	Nov. 83	0.831	0.015	0.195	0.064	0.099	0.45
PP1	Feb. 84	0.828	0.016	0.188	0.087	0.111	0.38
PP1	Mag. 84	0.820	0.017	0.191	0.089	0.093	0.29
PP1	Lug. 84	0.846	0.016	0.193	0.039	0.050	0.12
PP1	Set. 84	0.837	0.016	0.212	0.029	0.045	0.11
PP1	Nov. 84	0.857	0.016	0.184	0.053	0.091	0.23
PG1	Nov. 83	0.806	0.016	0.206	0.071	0.110	0.49
PG1	Feb. 84	0.828	0.016	0.200	0.101	0.137	0.48
PG1	Mag. 84	0.830	0.017	0.187	0.061	0.075	0.15
PG1	Nov. 84	0.856	0.017	0.197	0.033	0.053	0.08
Mare		0.852	0.017	0.197	0.038	0.100	0.31

3. Composizione mineralogica dei sedimenti

Al fine di ottenere informazioni sulla mineralogia dei sedimenti lacustri, sono state

condotte indagini diffrattometriche ed ottiche su campioni superficiali prelevati lungo i margini dei bacini e su materiali provenienti da tre carotaggi che hanno raggiunto la profondità massima di 110 cm. Per ogni sondaggio è stato prelevato un campione ogni 30 cm di profondità. I punti di prelievo dei campioni sono indicati in fig. 1.

Calcite, minerali argillosi, quarzo e gesso costituiscono l'associazione dei sedimenti prelevati mediante carotaggio. In quasi tutti questi campioni è stata rilevata la presenza di piccole quantità di halite; è possibile, tuttavia, che la formazione di questo minerale avvenga in una fase successiva alla campionatura, per evaporazione delle acque interstiziali.

La calcite, unica fase carbonatica riscontrata, appare legata in gran parte alla presenza di abbondante materiale scheletrico (gusci di organismi sia fossili che recenti); è stata, tuttavia riconosciuta una calcite autigena, per lo più micritica. I valori del $d_{[104]}$, determinati secondo il metodo descritto da GRIFFIN (1971), indicano che nei campioni esaminati coesistono una calcite a basso contenuto di Mg (0-2 mol % MgCO_3) ed una calcite contenente da 6 a 12 mol % di MgCO_3 .

Quantità consistenti di gesso sono state riscontrate solo nei campioni prelevati ad una profondità di circa 80 cm. Poiché il campionamento è stato effettuato nel mese di novembre, sembra ragionevole ipotizzare che gran parte del solfato deposto durante i mesi estivi sia stato rimosso dal sedimento superficiale per dissoluzione.

L'analisi delle frazioni fini ha portato all'identificazione di illite, quale componente principale, accompagnata da caolinite e subordinate smectiti. Per ogni singolo sondaggio la frazione argillosa risulta di composizione omogenea, non essendosi riscontrate significative variazioni all'aumentare della profondità del campionamento.

I campioni raccolti in superficie, lungo i margini dei bacini e nel periodo estivo, sono costituiti da gesso ed halite associati a calcite, talora aragonite, e a rari minerali argillosi. Non sono state riscontrate fasi evaporitiche magnesiache e potassiche.

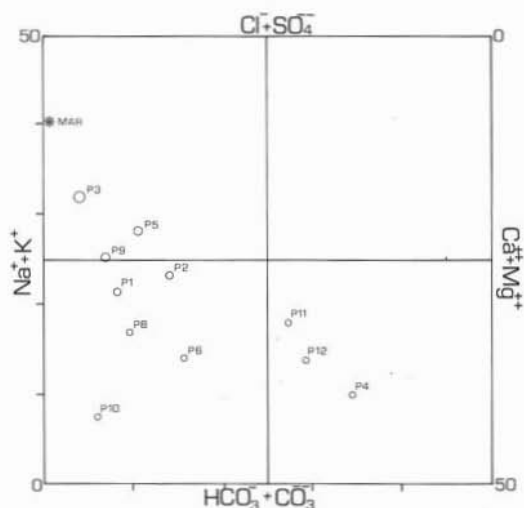


Fig. 4. — Diagramma di Langelier-Ludwig relativo alle acque di alcuni pozzi della zona di Venticari. La dimensione dei punti riflette il contenuto salino delle acque. — Langelier-Ludwig's diagram of groundwaters from the Venticari area. Size of data points is roughly proportional to water salinity.

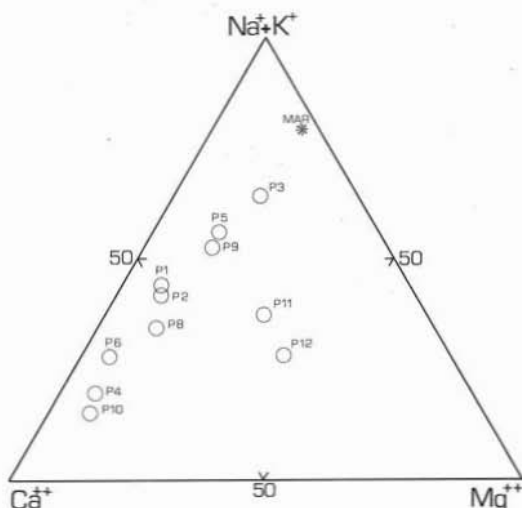


Fig. 5. — Diagramma ternario relativo alla composizione cationica (meq/l) delle acque di alcuni pozzi dell'area di Venticari. — Ternary diagram showing the cationic composition (in percent equivalents) of groundwaters from the Venticari area.

4. Geochimica delle acque

4.1. Alcune considerazioni sulle acque sotterranee dell'area di Venticari

Lo studio delle acque ipersaline che costituiscono il sistema lacustre di Venticari richiede una, sia pur breve, indagine sulla composizione chimica delle acque sotterranee dell'area limitrofa, quali possibili fonti di alimentazione dei laghi stessi.

Il diagramma di LANGEIER-LUDWIG (1942) relativo alle acque di alcuni pozzi (fig. 4), prelevate durante il periodo in cui è stato oggetto di studio la zona umida di Venticari, fornisce delle chiare indicazioni sulle relazioni composizionali esistenti fra i vari campioni. Sono necessarie, tuttavia, alcune precisazioni sulla ubicazione e salinità dei campioni (tab. 1) analizzati, per meglio inquadrare i possibili corpi d'acqua esistenti. Nel quadrante delle acque bicarbonato-alcalino terrose, ricadono i pozzi P4, P11 e P12. P4 è ubicato in una zona interna relativamente distante dall'area in esame e trattasi di un'acqua essenzialmente a carbonato acido di calcio (figg. 5 e 6), con il più basso valore di salinità riscontrato, in assoluto, tra i cam-

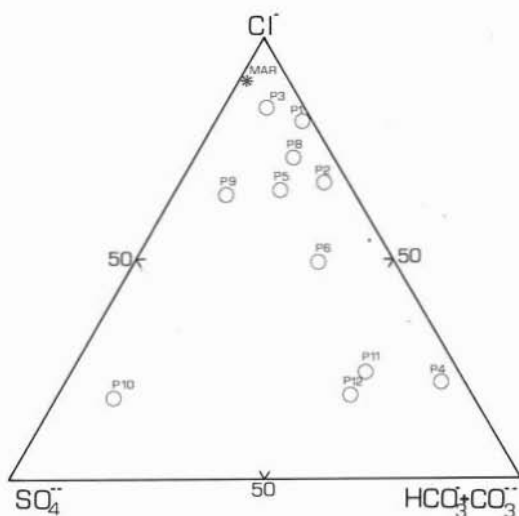


Fig. 6. — Diagramma ternario relativo alla composizione anionica (meq/l) delle acque di alcuni pozzi dell'area di Venticari. — Ternary diagram showing the anionic composition (in percent equivalents) of groundwaters from the Venticari area.

pioni analizzati. P11 e P12 rappresentano campioni d'acqua provenienti da perforazioni profonde circa 300 m, con valori di salinità maggiori di P4, ma sempre tra i

più bassi osservati nell'area in esame; contengono H_2S e la loro temperatura ($23^\circ C$) risulta superiore alla temperatura media annuale ($18^\circ C$). Probabilmente essi costituiscono campioni dell'acquifero localizzato nei calcari (Oligomocene).

Nel quadrante delle acque cloro-solfato-alcalino terrose ricade il pozzo P10, profondo circa 80 m, con evidente presenza di H_2S e con un contenuto salino caratterizzato quasi totalmente dagli ioni calcio e solfato. Il campione P10 sembra rappresentativo di un secondo acquifero localizzato nei gessi (Messiniano), o quantomeno testimonia l'avvenuta interazione fra l'acquifero più profondo ed i sovrastanti gessi.

Tutti gli altri punti rappresentativi dei campioni d'acqua raccolti ricadono nei quadranti delle acque cloro-solfato-alcalino terrose (P1, P2, P6, P8) e cloro-solfato alcaline (P3, P5, P9). Pozzi, questi, quasi del tutto superficiali e con valori di salinità crescenti quanto più vicini essi sono, nel diagramma di Langelier-Ludwig, al punto rappresentativo dell'acqua di mare. (L'aumento di salinità è grossolanamente evidenziato nel dia-

gramma in questione dalla dimensione dei punti indicati).

I diagrammi triangolari di figg. 5 e 6 mostrano come l'aumento di salinità sia dovuto essenzialmente all'aumento degli ioni Na^+ e Cl^- ; si tratta di campioni rappresentativi di una falda più superficiale, ed in misura diversa sembrano risentire di una contaminazione di acqua di mare, anche in relazione alla loro distanza dalla linea di costa. Il loro contenuto salino, infatti, diminuisce con l'aumentare della loro distanza dal mare. Anche la loro composizione isotopica mostra un arricchimento in ^{18}O rispetto alle acque degli altri pozzi (G. DONGARRÀ et al., in preparazione) dovuta proprio ad una pur lieve contaminazione da acqua di mare, quantificabile sulla base del contenuto di ioni Cl^- in non più che il 10 %.

Viene così evidenziata l'esistenza di almeno tre principali tipi di acque, idrologicamente differenti per la profondità dei rispettivi acquiferi e chimicamente differenziabili in base alle già citate relazioni composizionali. Una lieve contaminazione di acqua di mare è riconoscibile nel gruppo delle acque più superficiali.

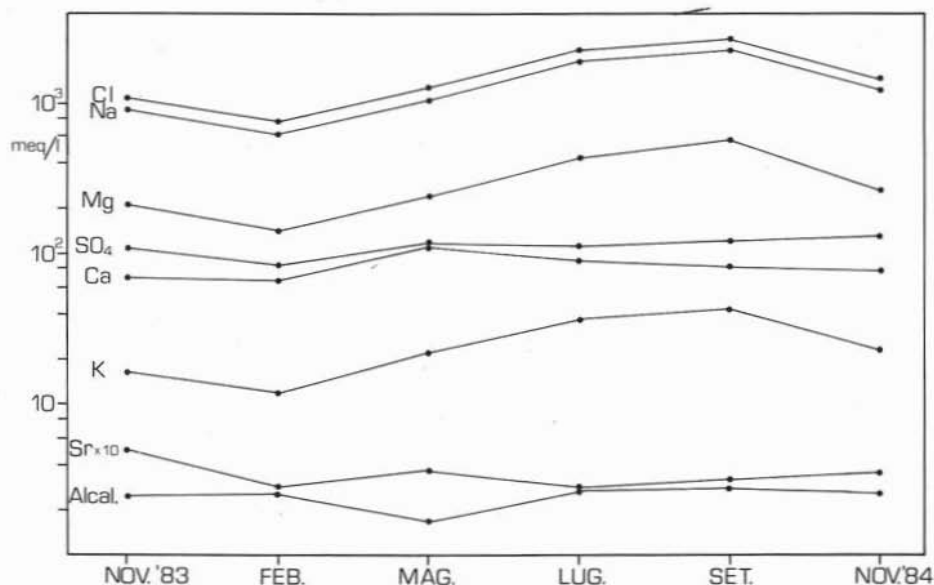


Fig. 7. — Variazioni nella composizione chimica del lago « Pantano Piccolo » osservate nel periodo nov. '83 - nov. '84. — Changes in chemical composition of lake « Pantano Piccolo » water observed during the study period.

4.2. Le variazioni composizionali osservate nel periodo novembre 1983 - novembre 1984 nei laghi PP, PG e PR

La composizione chimica delle acque dei laghi (tab. 2), *Pantano Piccolo* (PP), *Pantano Roveto* (PR) e *Pantano Grande* (PG) varia considerevolmente durante un ciclo annuale, in risposta alle variazioni climatiche.

Le figg. 7, 8, 9 mostrano le variazioni osservate nel periodo novembre 1983 - novembre 1984 per i campioni PP1, PG1, PR5 che rappresentano punti di prelievo rispettivamente nei laghi PP, PG, PR.

Anche se all'interno dello stesso lago, durante un periodo di campionamento, sono state trovate delle diversità di composizione, in relazione all'immissione di acque a composizione differente, gli aspetti evolutivi mostrati possono essere interpretati come rappresentativi di corpi d'acqua omogenei. Pur se appare evidente come alcune caratteristiche evolutive siano comuni ai tre laghi, va ancora ricordato che fra di essi esiste una sostanziale differenza: mentre PP è perennemente inondato, PG va a secco durante il periodo estivo e PR subisce una totale essiccazione ad eccezione del punto di prelievo PR5.

In via del tutto generale può dirsi che in un grafico composizione-tempo relativo ad un bacino evaporante, le variazioni di pendenza dei segmenti che congiungono i punti rappre-

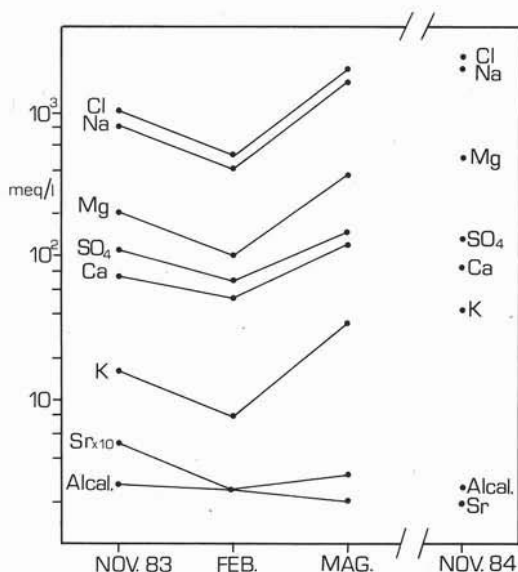


Fig. 8. — Variazioni nella composizione chimica del lago « Pantano Grande » osservate nel periodo nov. '83 - nov. '84. — Changes in chemical composition (meq/l) of lake « Pantano Grande » water observed during the study period.

sentativi della concentrazione di un elemento in periodi successivi, come mostrate nelle figg. 7, 8, 9, possono essere interpretate in funzione del segno della derivata dC/dt . Alcune possibili interpretazioni, ma non necessariamente le uniche, sono qui di seguito suggerite.

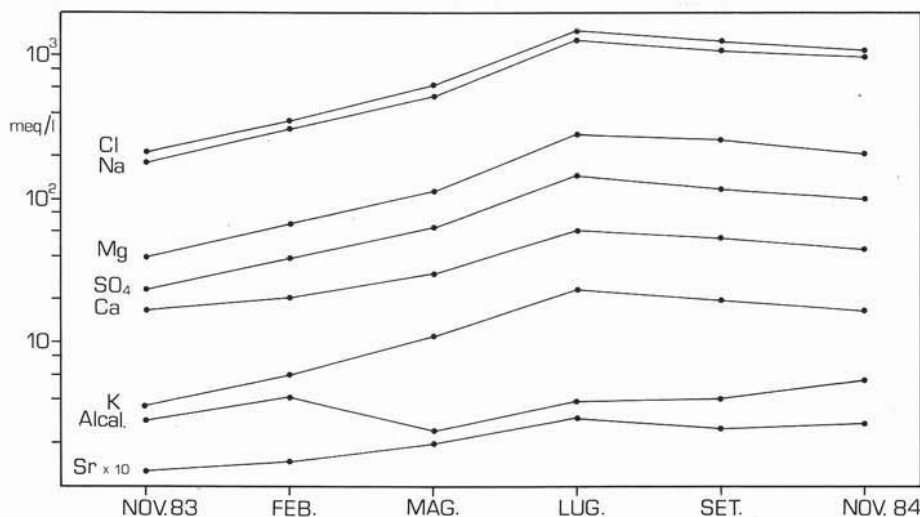


Fig. 9. — Variazioni nella composizione chimica del lago « Pantano Roveto » osservate nel periodo nov. '83 - nov. '84. — Changes in chemical composition (meq/l) of lake « Pantano Roveto » water observed during the study period.

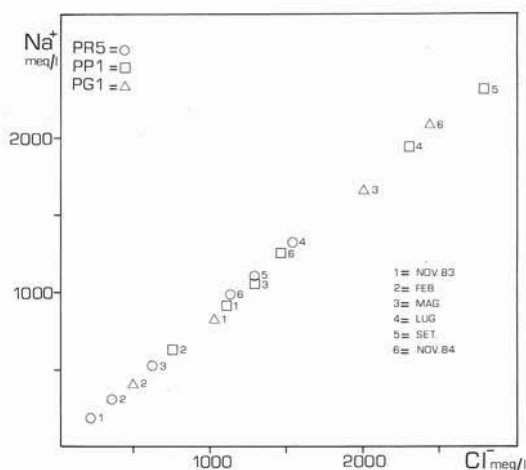


Fig. 10. — Diagramma di correlazione Na-Cl. —
— Na-Cl correlation diagram.

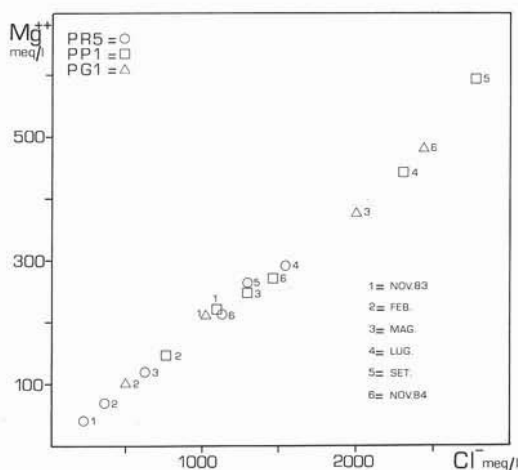


Fig. 11. — Diagramma di correlazione Mg-Cl. —
— Mg-Cl correlation diagram.

Per valori positivi del segno della derivata, un aumento di pendenza indica una maggiore velocità di evaporazione, o meglio, un più alto rapporto evaporazione/apporto di acqua a minore salinità. (Il mescolamento con acque a maggiore salinità produrrebbe lo stesso effetto, ma nel caso in esame una tale evenienza non è proponibile).

Una inversione del segno della derivata, da valori positivi a valori negativi, indica o valori del precedente rapporto inferiori all'unità, cioè un processo di diluizione, oppure processi di precipitazione di fasi solide. Quest'ultima evenienza può essere verificata se la variazione del segno della derivata relativa ad un certo ione non si verifica in maniera concomitante per gli ioni conservativi. Per valori negativi di dC/dt , un aumento di pendenza è indizio di un incremento del processo di rimozione di quel costituente dalla fase fluida. Anche in questo caso gli elementi conservativi tornano particolarmente utili.

Analizzeremo nel seguito alcune delle variazioni che si verificano nei tre laghi esaminati, ma basti per il momento notare come, oltre alle prime indicazioni che emergono dalle figg. 7, 8, 9, l'evidenza che il *Pantano Grande* e il *Pantano Roveto* vadano a secco nel periodo estivo, fa sì che non sia richiesta alcuna ulteriore verifica o conferma che un processo evaporativo particolarmente efficiente sia in atto. Occorre invece a questo punto fare una digressione. Una domanda fonda-

mentale alla quale bisogna rispondere prima di affrontare l'esame della problematica relativa alla evoluzione chimica delle acque dei tre laghi è quale o quali ioni possono essere adoperati come traccianti dell'intensità del processo evaporativo, nell'ipotesi che essi non formino fasi solide.

Poichè in due casi in esame il processo evaporativo si conclude con la completa (o quasi) evaporazione dell'acqua presente nel bacino, va stabilito anche entro quale intervallo uno ione può considerarsi conservativo.

I grafici di figg. 10 e 11, suggeriscono come le concentrazioni ioniche del Na e del Cl possono essere adoperate indifferentemente come traccianti chimici del processo evaporativo. La fig. 11 suggerisce inoltre un processo di modesta rimozione del Mg dalla fase fluida, verosimilmente incorporato nella fase carbonatica presente nei sedimenti per la formazione di calcite più o meno magnesifera.

4.3. Il lago *Pantano Piccolo* (PP)

Il grafico di fig. 7 mostra come cloro, sodio, potassio e magnesio presentino delle variazioni stagionali piuttosto simili. Va notato come il minimo di salinità ($TDS = 49,5$ gr/l) si abbia nel mese di febbraio e successivamente, per effetto dell'evaporazione, si ha in continuo aumento del contenuto di sali disciolti, anche se con una velocità

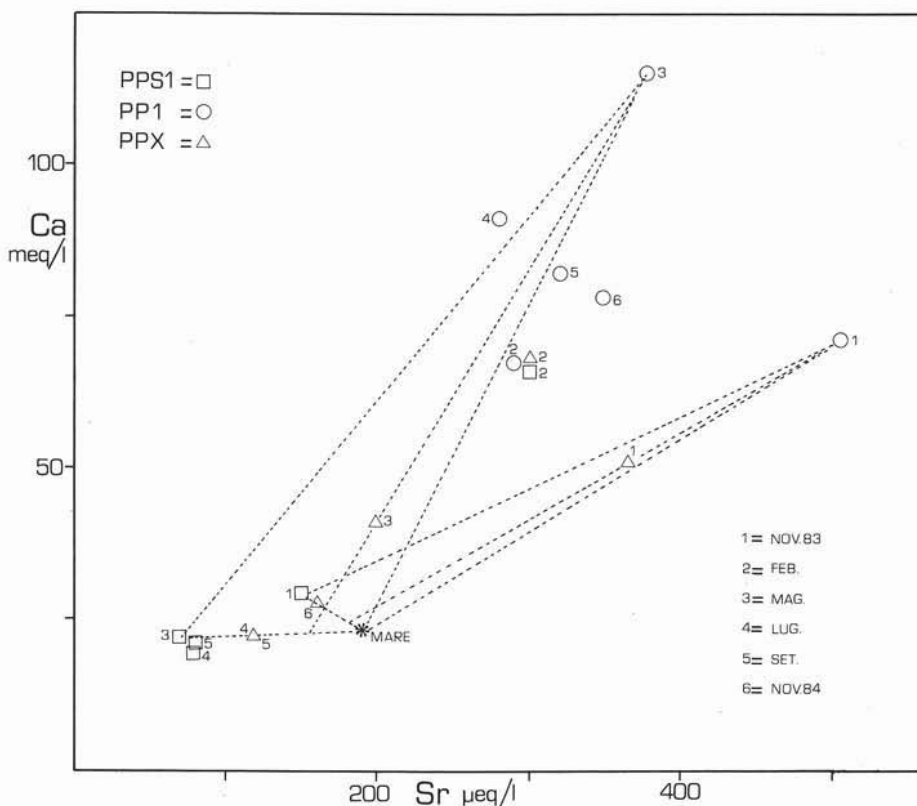


Fig. 12. — Diagramma Ca-Sr relativo ai campionamenti effettuati nel lago « Pantano Piccolo ». — Relationship between Ca and Sr in the « Pantano Piccolo » lake waters collected during the study period.

di volta in volta differente fino al mese di settembre, quando si raggiunge il massimo di salinità ($TDS = 168,8$ gr/l). Con l'inizio del periodo piovoso si verifica il processo di diluizione che tende a riportare il lago verso condizioni di minore salinità. Per i quattro ioni citati, non si verificano processi di precipitazione ad eccezione di una minima rimozione di magnesio incorporato nel reticolo cristallino della calcite.

Un comportamento differente è invece mostrato dagli ioni calcio, stronzio, solfato e dalla coppia ($HCO_3 + CO_3$). L'alcalinità difatti, si mantiene piuttosto bassa durante tutto l'anno e le sue variazioni sono strettamente legate a quelle del calcio. Ad un aumento della concentrazione degli ioni calcio corrisponde una diminuzione dell'alcalinità evidenziando come la quantità di ioni ($HCO_3 + CO_3$) sia condizionata dal prodotto di solubilità del $CaCO_3$.

L'abbondante calcite presente nei sedimenti non può comunque essere spiegata dalle osservate variazioni delle quantità assolute di ioni HCO_3 e CO_3 , ma va considerato che il sistema è aperto all'atmosfera e che essa costituisce un enorme reservoir di carbonio precipitabile, come testimoniato dall'abbondante $CaCO_3$.

Le variazioni di stronzio sono in relazione con la precipitazione del $CaCO_3$ e del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, uniche fasi mineralogiche trovate nelle quali l'elemento può sostituirsi al Ca, sia pure in concentrazioni limitate. Calcio e solfato mostrano un modello di evoluzione differente da quello dei costituenti fondamentali già considerati. Nel tratto relativo al periodo novembre 1983 - febbraio 1984, in concomitanza con un processo di diluizione, si ha una netta diminuzione dello ione solfato, non seguita però da un'altrettanta decisa diminuzione dello ione calcio. Nel periodo febbraio 1984 - maggio 1984, per effet-

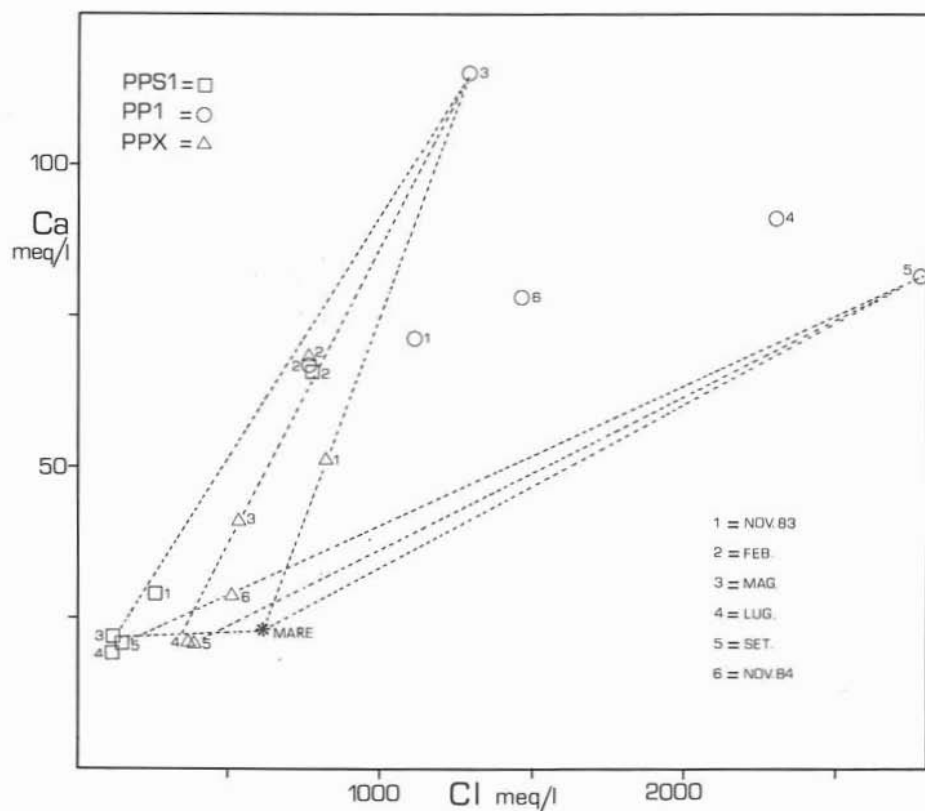


Fig. 13. — Diagramma Ca-Cl relativo ai campionamenti effettuati nel lago « Pantano Piccolo ». — Relationship between Ca and Cl in the « Pantano Piccolo » lake waters collected during the study period.

to dell'evaporazione si verifica un aumento della concentrazione di entrambi gli ioni fino a raggiungere un punto (maggio 1984 - luglio 1984) dove inizia la precipitazione di gesso.

Diversi fattori influenzano il contenuto di ioni calcio e solfato nelle acque del lago e fra questi vanno annoverati come particolarmente significativi:

a) l'apporto continuo di acqua dalle sorgenti PPX, PPS1 con un diverso rapporto Ca/SO_4 rispetto all'acqua del lago;

b) la riduzione di SO_4 da parte dell'abbondante materia organica presente nei sedimenti;

c) non ultimo in importanza, il fatto che durante la precipitazione di un sale binario tipo CaSO_4 , se il rapporto dei due ioni nella fase solida in via di formazione è differente dal rapporto delle concentrazioni di questi ioni in soluzione, l'evaporazione pro-

voca un aumento della concentrazione dello ione più abbondante in soluzione ed una diminuzione dello ione meno abbondante (DREVER, 1982; HARDIE & EUGSTER, 1970).

Quale di questi effetti predomini e condizioni il rapporto Ca/SO_4 nell'acqua del lago PP è difficile stabilirlo, in assenza anche di un appropriato modello termodinamico di equilibrio.

Programmi di calcolo del tipo WATEQF (PLUMMER, 1976), SOLMNEQ (KHARAKA, 1973) non si rivelano idonei nel caso di acque così saline (HARVIE & WEARE, 1980) dove il modello elettrostatico di struttura dell'acqua di Debye e Hückel e le relative equazioni da esso derivate non sono più utilizzabili per l'elevata forza ionica delle soluzioni. Tuttavia dai dati di solubilità del gesso in soluzioni acquose ricche in NaCl, come ricavati da Harvie e Weare sulla base delle espressioni di PITZER (1983) per il calcolo

dei coefficienti di attività in soluzioni acquose concentrate, è possibile dedurre che l'acqua del lago PP evolve nel tempo mantenendosi sempre in condizioni di quasi equilibrio termodinamico rispetto alla solubilità del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. L'esame diffrattometrico dei sedimenti del lago conferma l'abbondante precipitazione di carbonato di calcio, con subordinata presenza di gesso, quest'ultima fase probabilmente precipitata e ridisciolta durante le variazioni annuali di salinità.

Il lago PP è un lago alcalino con valori di pH oscillanti tra un valore massimo osservato di 8,3 ed un valore minimo di 7,7, con un valore annuale medio pari a $8,0 \pm 0,2$. Poichè tutti i valori di pH misurati sono largamente compresi entro due deviazioni standard dalla media, e la precisione della misura non è migliore di $\pm 0,1$ unità, riteniamo superfluo avanzare delle considerazioni sulle variazioni osservate, che, se reali, potrebbero benissimo essere legate a semplici variazioni giornaliere corrispondenti a:

- a) variazioni di temperatura dell'acqua;
- b) variazioni della P_{CO_2} legate all'attività biologica.

Incidentalmente va detto come da evidenze sperimentali e calcoli teorici (AMIT e BENTOR, 1971; KRUMGALZ, 1980) sembra che per effetto dell'evaporazione di soluzioni già saline si abbia una diminuzione del pH, ma molti problemi connessi all'uso di opportuni tamponi di calibrazione, alla formazione di coppie ioniche, ed alla velocità di variazione dei coefficienti di attività al variare della forza ionica, rimangono non del tutto risolti. E ciò nel caso in cui non si verificano separazioni di fasi solide. Gli ambienti ipersalini, come quelli di Vendicari, si ripropongono allora come un valido contesto per l'indagine sperimentale su problemi sia pratici che teorici, altrimenti difficilmente realizzabile.

Nulla si è ancora detto in merito all'origine dell'acqua, cioè se essa sia dovuta ad acqua di mare, ad acqua sotterranea o ad un miscuglio di entrambe, poi soggette all'evaporazione. In quest'ultimo caso è utile individuare le relazioni che intercorrono fra i vari apporti. Esaminando i rapporti ionici (tab. 3) dell'acqua del lago, e da un rapido confronto con quelli dell'acqua di mare, si nota come

l'acqua del lago sia costantemente arricchita in calcio rispetto all'acqua del mare ad eccezione del campionamento di settembre. Anche quando il lago raggiunge il suo valore minimo di salinità il contenuto di calcio è più del doppio di quello dell'acqua di mare superficiale analizzata. Ciò indica che anche se si trattasse di acqua di mare evaporante, l'interazione con i sedimenti del fondo ne avrebbe cambiato la composizione relativa originale.

Le figg. 12 e 13 consentono di fare alcune deduzioni: se per ogni campionamento si congiunge il punto rappresentativo dell'acqua del lago con quelli rispettivamente di PPS1 e del mare e si prolunga la congiungente lago-PPX verso l'origine degli assi, si osserva che la composizione chimica di PPX così « pulita » dal contributo inquinante dell'acqua del lago, interseca la congiungente PPS1-mare. In altre parole, PPX non può essere considerata un semplice miscuglio di PPS1 con l'acqua del lago, nè del mare con il lago, altrimenti il suo punto rappresentativo cadrebbe lungo una delle due congiungenti PPS1-lago e Mare-lago, ma essa sembra essere un'acqua a composizione intermedia tra l'acqua del mare e PPS1. Se ne deduce che l'acqua che alimenta perennemente il lago non è l'acqua del mare tal quale, ma la falda superficiale salina di cui si è già detto e, PPS1 e PPX ne costituiscono campioni rappresentativi.

Fondamentale è tuttavia, anche il contributo delle precipitazioni atmosferiche sul lago stesso, considerando che esse ammonzano, in un anno, ad una quantità pari a quella mediamente presente nel lago.

4.4. Il lago Pantano Grande (PG)

Il grafico di fig. 8 mostra le variazioni composizionali osservate nel lago PG, durante i campionamenti effettuati fino al mese di maggio 1984. Già nel mese di luglio il lago era totalmente asciutto, con la sua superficie interamente ricoperta da una crosta di minerali evaporitici. Ad un processo di diluizione avvenuto nel periodo novembre 1983 - febbraio 1984, analogo a quello riscontrato nel lago PP, segue l'evaporazione completa dell'acqua. I rapporti ionici indicano come anche in questo caso i rapporti fra Na, Mg, Cl, K rimangono costanti du-

rante l'evoluzione dell'acqua e non differiscono da quelli dell'acqua di mare. Tuttavia, è da notare che la dissoluzione dei minerali aloidi depositati dall'acqua di mare durante un precedente ciclo evaporitico, produce una massa d'acqua i cui rapporti fra gli ioni portati in soluzione (Na, K, Mg, Cl) non possono essere dissimili da quelli dell'acqua da cui si sono separati. Potranno esserci delle variazioni nelle quantità assolute, ma se non intervengono processi di rimozione, si otterrà una soluzione più o meno concentrata dell'acqua di mare, ma da un punto di vista chimico essa non sarà distinguibile da un banale miscuglio di acqua di mare con acqua meteorica. Lo stesso non può dirsi per gli ioni Ca , SO_4 e HCO_3 , ovvero per gli ioni che comunemente formano sali meno solubili, e la cui concentrazione nelle acque è fortemente condizionata dai valori dei rispettivi prodotti di solubilità. Se la fase solida contiene tali sali in quantità sufficiente l'acqua tenderà a scioglierli, ma solo fino al limite imposto dalla saturazione. Poiché l'acqua di mare è normalmente sottosatura rispetto al gesso ed in condizioni di quasi equilibrio termodinamico rispetto alla calcite o aragonite, è da aspettarsi che l'acqua del lago possieda concentrazioni di calcio e solfato maggiori di quelli dell'acqua di mare, anche in condizioni di minore salinità (febbraio 1984).

I rapporti ionici relativi a questi ioni potranno quindi non essere più eguali a quelli dell'acqua di mare, ma dipenderanno dalle fasi mineralogiche con le quali esse verranno a contatto e dall'indice di saturazione raggiunto. Va considerato anche che la dissoluzione delle fasi meno solubili avviene successivamente alla dissoluzione delle fasi più solubili e quindi da parte di un'acqua che ha già acquisito un alto contenuto salino, e ciò modifica di molto le relazioni di solubilità dedotte dai modelli di equilibrio validi per soluzioni diluite.

Il lago Pantano Grande non ha immissioni, si è detto, e non sembra in diretta comunicazione con il mare, tranne che per eventuali infiltrazioni sotterranee. In quest'ultimo caso, comunque, la composizione chimica dell'acqua del mare verrebbe modificata.

4.5 Il lago Pantano Roveto (PR)

Il lago PR è il meno omogeneo dei tre laghi esaminati, mostrando delle variazioni areali di composizione dovute all'apporto di acqua di varia natura: infiltrazione di acqua di mare in prossimità delle dune sabbiose, mescolamento con l'acqua del fiume Saia Scirbia (SS), ed acqua del pozzo P12 che viene continuamente immessa nel lago.

SS è un torrente stagionale e quindi il suo contributo resta limitato solamente al periodo invernale; l'apporto di acqua di P12 non è tale, nel periodo estivo, da compensare la quantità di acqua perduta per evaporazione. Prendendo in considerazione il campione PR5, che ricade nell'unica area del Pantano Roveto perennemente inondata, può notarsi come esso non raggiunga gli stessi alti valori di salinità degli altri laghi, subendo l'effetto di diluizione provocato dagli occasionali mescolamenti con l'acqua del mare.

È interessante notare come nei diversi punti di prelievo riportati nella fig. 14 (PR5, PR8, PR3, PR10), proprio in relazione ai diversi apporti di acqua cambia significativamente il valore di dC/dt , provocando la disomogeneità di composizione del lago. Per il resto valgono le stesse considerazioni fatte per gli altri laghi.

5. Considerazioni conclusive

Gli stagni di Vendicari ricadono in un'area le cui condizioni climatiche sono caratterizzate da un semestre relativamente piovoso (ottobre-marzo) ed un semestre caldo (aprile-settembre) con una piovosità quasi nulla. Il clima influenza, durante un ciclo annuale, la composizione chimica degli stagni, determinando l'entità ed il periodo dei fenomeni evaporativi, nonché le diluizioni dovute alle precipitazioni atmosferiche e la ridissoluzione parziale o totale dei sali precedentemente depositati. Particolarmente determinante appare a priori il contributo delle precipitazioni atmosferiche, che in un anno sono comparabili con la quantità media di acqua presente nei laghi.

L'esame di alcuni campioni di sedimenti lacustri, prelevati fino ad una profondità di circa un metro, ha evidenziato una loro sostanziale uniformità di composizione con presenza di abbondante calcite, gesso, quar-

zo, illite, caolinite e smectiti. La calcite, unica fase carbonatica individuata, è legata alla presenza di abbondante materiale scheletrico, sebbene sia stata pure riconosciuta una calcite autigena, per lo più in forma micritica. Alcuni campioni di croste superficiali, raccolti nel periodo estivo, hanno mostrato la presenza di gesso ed halite, associati a calcite e raramente aragonite. Non è stato identificato alcun sale magnesiacco e potassico.

L'osservazione della composizione chimica delle acque dei laghi durante il periodo di tempo di un anno, e l'individuazione di alcune caratteristiche del loro regime idrodinamico porta ad alcune considerazioni. I tre laghi, pur subendo un analogo processo di evaporazione, caratterizzato dagli stessi parametri ambientali, presentano alcune differenze sia chimiche che fisiche, in ragione delle diverse fonti di alimentazione.

In particolare, solo uno dei tre laghi, il *Pantano Piccolo*, rimane perennemente inondato, con un massimo di salinità, osservato nel campionamento del mese di settembre 1984, di 169 gr/l. L'origine dei sali disciolti nelle acque del *Pantano Piccolo*, va ricondotta all'apporto di acqua di mare che, insieme all'acqua di una falda superficiale, alimenta continuamente il lago, attraverso le sorgenti PPX e PPS1.

La stessa origine va attribuita ai sali disciolti nel *Pantano Roveto* e nel *Pantano Grande*, anche se attualmente, in quest'ultimo caso, le modalità di ricarica del lago non sembrano univocamente determinate.

L'alcalinità delle acque si mantiene piuttosto bassa durante l'intero anno, con un valore medio calcolato per tre laghi di 3 ± 1 meq/l, con delle variazioni legate a quelle degli ioni calcio, in accordo con quanto può essere previsto dalle relazioni di solubilità del carbonato di calcio.

L'alto contenuto relativo di ioni calcio, maggiore anche di quanto atteso dalla evaporazione di acqua di mare, va ricondotto al processo di ridissoluzione del solfato di calcio, deposto durante un precedente periodo evaporativo, da parte di un'acqua sia essa superficiale, marina o strettamente piovana, ma sottosatura rispetto al $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Durante il processo evaporativo gli ioni sodio, potassio e cloro si comportano da traccianti, non subendo alcun processo di

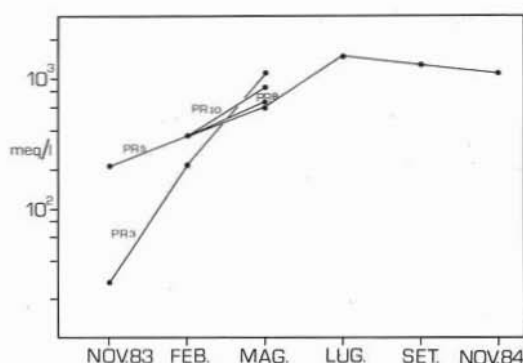


Fig. 14. — Variazioni della velocità di arricchimento in ioni cloro osservate nel lago « Pantano Roveto » in differenti punti di prelievo. — Changes in the rate of chloride ion enrichment observed in water samples from Pantano Roveto, collected in different sampling points.

frazionamento, mentre il magnesio viene rimosso in piccola quantità dalla formazione di calcite magnesifera.

Se in successivi studi di maggior dettaglio venisse confermato che l'acqua immessa dalle varie fonti nei laghi, viene perduta solamente attraverso l'evaporazione, in quei laghi in cui uno degli apporti fondamentali è l'acqua del mare, con il suo alto contenuto salino, sarebbe da attendersi in futuro una sensibile modificazione dell'ecosistema acquatico, con possibili cambiamenti del biota presente in relazione alle mutate condizioni di salinità dell'acqua. Sembra opportuno, quindi, che venga tenuta in considerazione la possibilità di idonei controlli nel tempo, per la conservazione di un ambiente ormai quasi unico in Sicilia. Necessità questa, particolarmente sentita anche da coloro i quali studiano gli ambienti evaporitici, che individuano nella zona umida di Vendicari una insostituibile opportunità di studio, sia di fenomenologie non altrimenti ripetibili in laboratorio, sia di verifiche di metodi analitici applicabili negli ambienti ipersalini.

Ringraziamenti. — Desideriamo ringraziare i proff. M. LEONE e F. TONANI per la lettura critica del manoscritto. Gli Autori ringraziano l'ing. L. DI LORENZO del Servizio Idrografico di Stato per la cortese collaborazione.

Ricerca effettuata con fondi erogati dal Ministero P.I. (60 %).

BIBLIOGRAFIA

- AL-DROUBI A., CHEVERRY C., FRITZ B., TARDY Y. (1976) - *Geochemie des eaux et des sels dans les sols des polders du Lac Tchad: application d'un modèle thermodynamique de simulation de l'évaporation*. Chem. Geol., 17, 165-177.
- AL-DROUBI A., FRITZ B., GAC J.Y., TARDY Y. (1980) - *Generalized residual alkalinity concept; application to prediction of the chemical evolution of natural waters by evaporation*. Am. J. of Science, 280, 560-572.
- AMIT O., BENTOR Y.K. (1971) - *pH-dilution curves of saline waters*. Chem. Geol., 7, p. 307.
- DREVER J.I. (1982) - *The geochemistry of natural waters*. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J. 07632, p. 203.
- FARANDA F., GIUFFRÉ G., LO PARO G., MANGANO A. (1979) - *Alcune verifiche ambientali nell'area compresa tra i Pantani Vendicari (Noto) e Gorgo Salato (Ispica), nella Sicilia Orientale. Rilevamenti meteorologici ed oceanologici*. Atti Soc. Pelor. di Scienze Fis., Mat. e Nat., vol. XXV.
- GARRELS R.M., MACKENZIE F.T. (1967) - *Origin of the chemical composition of some springs and lakes*. In: *Equilibrium concepts in natural water systems*. Washington D.C., Am. Chem. Soc., Advances in Chemistry ser. 67, pp. 222-242.
- HARDIE L.A., EUGSTER H.P. (1970) - *The evolution of closed-basin brines*. Mineral. Soc. Am. Spec. Publ. 3, 273-290.
- HARVIE C.E., WEARE J.H., HARDIE L.A., EUGSTER H.P. (1980) - *Evaporation or seawater: calculated mineral sequences*. Science, 208, 498-500.
- HARVIE C.E., WEARE J.H. (1980) - *The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25° C*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, 981-987.
- JONES B.F. (1966) - *Geochemical evolution of closed basin water in the western Great Basin*. Proc. Second Symp. Salt, North Ohio Geol. Soc., 1, 181-200.
- KHARAKA Y.K., BARNES I. (1973) - *SOLMNEQ: solution mineral equilibrium computations*. NTIS Tech. Rep. PB 214-899, 82 pp.
- KRUMGALZ B. (1980) - *Salt effect on the pH of hypersaline solutions*. In: *Hypersaline brines and evaporitic environments*. Ed. Nissenbaum A., Elsevier Sci. Company. The Netherlands.
- LANGELIER W.F., LUDWIG H.F. (1942) - *Graphical methods for indicating the mineral character of natural waters*. JAWWA, 34, 335.
- PITZER K.S. (1973) - *Thermodynamics of electrolytes I: Theoretical basis and general equations*. J. Phys. Chem., 77, 268-277.
- PLUMMER L.N., JONES B.F., TRUESDELL A.H. (1976) - *WATEQF a Fortran IV version of WATEQ computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters*. U.S.G.S. Wat. Resour. Invest., 76 - 13, 61.
- RUGGERI G. (1959) - *Geologia della zona costiera di Torre Vendicari (Sicilia sud orientale)*. Rivista Mineraria Siciliana, 55, 12-14.
- USIGLIO J. (1849) - *Analyse de l'eau de la Méditerranée sur les côtes de France*. Annalen der Chemie, 27, 92-107, 172-191.
- VAN'T HOFF J.H. (1912) - *Untersuchungen über die bildungsverhältnisse der ozeanischen salzblagerungen*. Akad. Verh. Leipzig, p. 374.