

Distribuzione degli elementi in traccia in alcune acque naturali della Sicilia

ENNIO GHIARA, ROBERTO GRAGNANI, SANDRO TORCINI

ENEA - PAS-SCAMB - Lab. di Geochimica Ambientale, S. Maria di Galeria, 00060 Roma

RIASSUNTO. — È stata studiata la distribuzione degli elementi in traccia in alcuni importanti acquiferi e acque superficiali della Sicilia, corrispondenti a un'ampia gamma di situazioni idrogeologiche.

L'analisi dei costituenti maggiori, minori ed in traccia ha permesso di evidenziare i principali processi geochimici in atto nelle aree investigate.

I tenori di Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, V, Hg e Co sono risultati piuttosto bassi e non sono state osservate differenze significative nei diversi contesti idrogeologici esaminati. I bassi tenori degli elementi in traccia confermano l'assenza di importanti processi di inquinamento nelle aree studiate.

I tenori di As, Mo e Ni hanno mostrato, pur nei limiti della normalità, una maggiore variabilità. Queste variazioni sono, in alcuni casi, da mettere in relazione alla particolare situazione litologica e/o idrologica. I tenori più elevati di arsenico corrispondono alle acque che hanno avuto una interazione più intensa con le rocce; mentre quelli più elevati in molibdeno sono stati riscontrati nelle acque che hanno lisciviato le vulcaniti etnee.

Parole chiave: elementi in traccia, composizione chimica, interazione acqua-roccia, acque termali, idrogeochimica.

TRACE ELEMENT DISTRIBUTION IN THE NATURAL WATERS FROM SICILY REGION

ABSTRACT. — The distribution of trace elements in some important aquifers and surfaces waters of Sicily corresponding to a widespread area of different hydrogeological and geological situations has been carried out.

The analyses of major, minor and trace constituents have enabled us to point out the main geochemical processes existing in the investigated areas.

The contents of Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, V, Hg e Co result to be rather low and significant differences have not been observed in the different hydrogeological examined situations. The low contents of trace elements confirm the absence of important pollution processes in the studied areas. The contents of As, Mo and Ni have pointed out, just within the limits of normality a major variability. These variations in some cases are related to particular lithological and/or hydrological situations. The high

content of Arsenic corresponds to waters, which have had a more intense interaction with rocks, whereas the high content of Mo is due to the leaching of Mt. Etna volcanites.

Key words: trace element, chemical composition, water-rock interaction, thermal water, hydrogeochemistry.

Introduzione

È stato affrontato lo studio della distribuzione degli elementi in traccia, tossici essenziali e critici in alcuni acquiferi e acque superficiali della Sicilia corrispondenti ad un'ampia gamma di situazioni idrogeologiche.

Questo lavoro s'inquadra in un programma di ricerca, sviluppato da diversi anni dal Laboratorio di Geochimica Ambientale dell'ENEA che ha lo scopo di fornire un quadro di riferimento sui livelli e sulle modalità di circolazione degli elementi in traccia importanti dal punto di vista tossicologico e nutrizionale, nei diversi contesti ambientali.

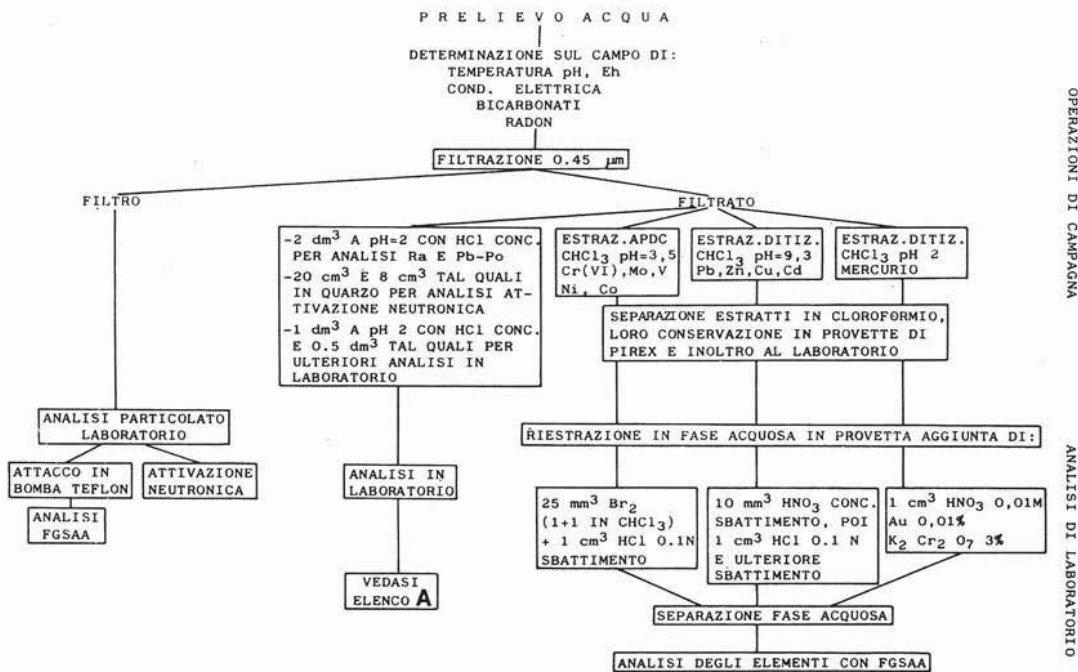
Sono già state studiate numerose aree italiane (BRONDI et al., 1983; DALL'AGLIO et al., 1983; DALL'AGLIO e GRAGNANI, 1983) corrispondenti a differenti situazioni litologiche, idrologiche, climatiche e grado di contaminazione.

I dati qui ottenuti arricchiscono le conoscenze sino ad ora acquisite e risultano fondamentali per valutare correttamente gli apporti antropogenici da quelli che competono a normali processi naturali.

Per l'inquadramento geologico, idrologico e geochimico di alcune sorgenti studiate si rimanda a DALL'AGLIO e TEDESCO (1958), CARAPEZZA et al. (1977), ALAIMO et al. (1978) e BADALAMENTI et al. (1982).

TABELLA 1

Schema delle procedure analitiche adottate — Analytical procedure scheme



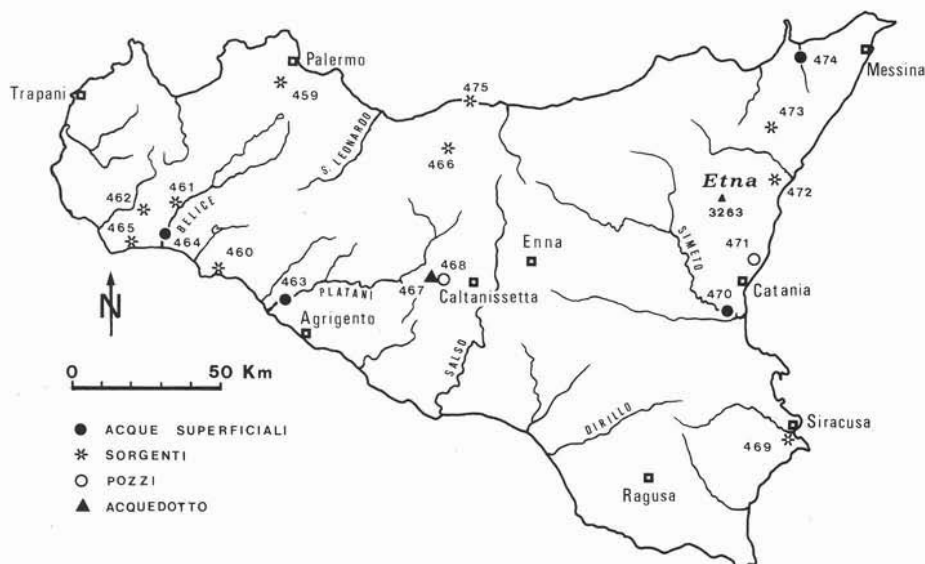


Fig. 1 — Mappa di campionamento. — Sampling map.

Presentazione e discussione dei risultati

I campioni esaminati (fig. 1) provengono da due sorgenti a media e bassa termalità (Terme Salinutine e Montevago), da otto sorgenti fredde, dall'acquedotto di Caltanissetta, da due acquiferi raggiunti con pozzi e dai fiumi Belice, Platani, Simeto e Mela.

Nella tabella 2 sono riportati i risultati analitici.

Nella fig. 2 è riportato il diagramma classificativo delle acque, ottenuto dai rapporti percentuali dei principali cationi e anioni.

I campioni esaminati cadono in tre dei quattro gruppi definiti da questo tipo di classificazione e cioè acque a:

- cloruri-solfati-alcasini;
- solfati-cloruri-alcasino terrosi;
- bicarbonati-alcasino terrosi.

Ciò sottolinea l'esistenza di una gamma di processi che vanno ad esempio, da una incipiente interazione acqua-roccia (camp. 15459-66-73) alla lisciviazione, più o meno accentuata, di formazioni evaporitiche (camp.

TABELLA 2

Composizione chimica delle acque esaminate — Chemical composition of waters

N° Camp.	Data	T°C	pH	Eh	Cond. Ω ⁻¹ cm ⁻¹	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃ eq/l	SO ₄	Cl	SiO ₂	P ₂ O ₅ mol/l	F	B	NO ₃	NH ₃ mg/l	Sr	Li μg/l
15459	28.11.83	16,5	7,1	+495	48-5	27-4	22-4	44-5	20-6	42-4	20-5	53-5	40-6	20-6	10-6	40-7	n.d.	< 40-3	60-3	80-2
15460	29.11.83	56	5,7	-55	36-3	64-3	35-3	31-2	11-3	85-4	11-3	39-2	68-5	40-6	10-5	21-4	30-1	13-0	58-0	18+2
15461	29.11.83	38	6,8	+415	19-4	94-4	59-4	78-4	40-5	40-4	95-4	76-4	37-5	30-6	87-6	40-6	10-1	92-3	25-1	52-0
15462	29.11.83	18	7,4	+445	11-4	46-4	19-4	21-4	16-5	42-4	32-4	21-4	20-5	20-6	15-6	18-6	88-2	72-3	13-1	92-1
15463	30.11.83	17	8,1	+395	13-3	25-3	37-3	84-3	72-4	48-4	42-3	10-2	19-5	70-6	39-6	11-5	46-0	32-1	92-1	94-0
15464	30.11.83	15	8,0	n.d.	19-4	60-4	23-4	54-4	30-5	39-4	52-4	42-4	19-5	20-6	33-6	32-6	22-1	< 40-3	14-1	29-0
15465	30.11.83	20	7,4	+460	88-5	55-4	16-4	22-4	18-5	49-4	20-4	27-4	19-5	30-6	10-6	10-6	10-0	< 40-3	18-1	25-1
15466	1.12.83	16	7,5	+475	50-5	24-4	22-4	44-5	34-6	42-4	52-5	35-5	14-5	20-6	38-6	50-7	78-2	< 40-3	46-2	42-1
15467	2.12.83	13,5	7,8	+415	54-5	30-4	97-5	89-5	72-6	33-4	14-4	70-5	95-6	20-6	23-6	10-6	10-1	< 40-3	56-2	93-1
15468	2.12.83	13,5	7,4	+410	15-4	10-3	24-4	38-4	11-4	39-4	87-4	34-4	47-5	50-6	66-6	22-6	23-0	74-3	18-0	74-0
15469	3.12.83	17,5	7,5	+395	19-4	50-4	36-4	12-3	28-5	45-4	82-5	16-3	13-5	40-6	11-6	14-7	40-1	< 40-3	68-2	54-1
15470	3.12.83	10,0	7,5	n.d.	12-4	31-4	34-4	54-4	31-5	55-4	31-4	41-4	31-5	13-5	16-6	37-6	n.d.	12-2	90-2	25-0
15471	4.12.83	17	6,8	+325	98-5	15-4	52-4	47-4	52-5	80-4	16-4	26-4	10-4	41-5	21-6	74-6	25-1	< 40-3	25-2	28-0
15472	4.12.83	13	7,5	+285	77-5	26-4	25-4	28-4	26-5	41-4	20-4	14-4	51-5	20-5	23-6	20-6	12-0	< 40-3	36-2	55-1
15473	5.12.83	9	7,3	+355	35-5	26-4	17-4	43-5	28-6	31-4	22-5	59-5	15-5	20-6	85-7	40-7	10-1	< 40-3	80-3	30-1
15474	5.12.83	13	7,4	n.d.	45-5	26-4	70-5	75-5	16-5	24-4	15-4	70-5	17-5	18-5	23-6	60-7	53-2	31-1	42-2	44-1
15475	6.12.83	15	7,2	+355	25-4	44-4	28-4	14-3	40-5	39-4	16-4	17-3	51-6	20-6	15-6	16-6	10-1	< 40-3	40-2	12-0

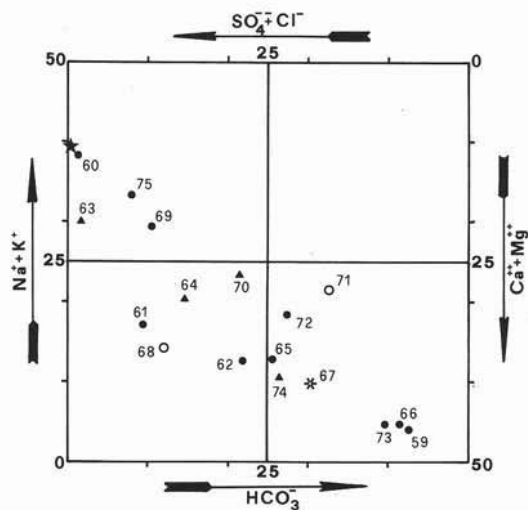


Fig. 2. — Diagramma classificativo delle acque. - ● sorgenti; ▲ fiumi; ○ pozzi; * acquedotti; ★ mare.
— Chemical classification of waters. - ● springs; ▲ rivers; ○ wells; * aqueducts; ★ sea.

15461-63-64-68) al miscelamento con l'acqua di mare (camp. 15460-69-75).

Una attenzione particolare meritano le distribuzioni di alcuni elementi minori ed in traccia capaci di evidenziare i principali processi geochimici che controllano la circolazione degli elementi nelle acque studiate.

Il diagramma di correlazione Cl-B (fig. 3) permette di evidenziare in maniera molto netta i campioni che hanno subito una conta-

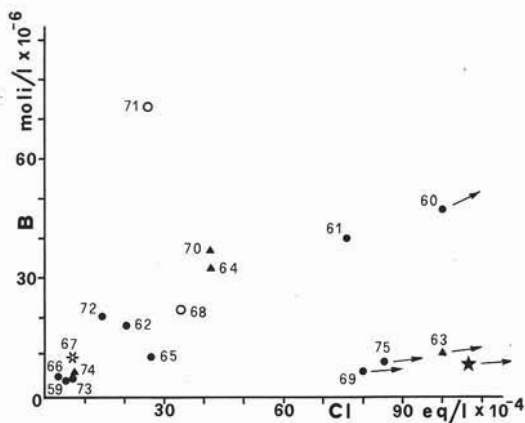


Fig. 3. — Diagrammi di correlazione Cl-B. - ● sorgenti; ▲ fiumi; ○ pozzi; * acquedotti; ★ mare.
— Cl-B correlation. - ● springs; ▲ rivers; ○ wells; * aqueducts; ★ sea.

minazione con acqua di mare (15469-75) o hanno lisciviato in maniera più accentuata le formazioni evaporitiche, come ad esempio il fiume Platani. Per questi campioni il rapporto B/Cl è simile a quello dell'acqua di mare e inferiore a quello medio riscontrato nei campioni esaminati. Il campione delle terme Selinutine nonostante gli evidenti miscelamenti con le acque di mare risulta arricchito in B rispetto a quest'ultima a causa della elevata mobilità geochimica di questo elemento soprattutto nei sistemi termali.

TABELLA 3

Tenori degli elementi in traccia — Trace element contents

N° Camp.	Rb	U	Ra	Rn	Po	Fe	Mn	Al	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr	As	V	Mo	Ni	Co	Hg
	μg/l		pCi/l										μg/l						
15459	20-1	12-1	0,11±0,06	69-0	86-3	20-1	26-1	13-0	63-1	40-2	25-2	13-2	40-2	16-2	13-1	39-2	33-1	60-3	<50-4
15460	37-1	50-3	8,57±1,11	78-0	n.d.	32-1	65-0	10-0	33-1	15-2	90-3	25-3	82-2	24-2	47-2	31-2	47-2	80-3	<50-4
15461	16-0	56-2	0,66±0,14	21-1		95-1	98-1	11-0	36-1	40-2	20-2	18-2	95-3	45-1	31-2	20-2	24-1	21-2	<50-4
15462	20-1	12-1	0,36±0,14	15-1	n.d.	55-1	31-1	50-1	78-0	57-1	30-3	60-3	19-2	52-2	27-2	42-2	36-1	60-3	<50-4
15463	86-0	38-1	<0,08	n.d.	n.d.	18-0	24-1	15-0	32-1	40-2	16-2	16-2	80-3	10-1	18-2	45-1	54-1	80-2	<50-4
15464	30-1	17-1	<0,08	n.d.	n.d.	50-1	65-1	59-1	39-1	20-2	20-2	11-2	50-3	84-2	93-2	11-1	12-1	20-3	<50-4
15465	20-1	70-2	<0,08	12-1	n.d.	15-0	23-1	63-1	39-1	20-2	20-2	11-2	50-3	12-1	93-2	49-2	12-1	20-3	<50-4
15466	10-1	42-2	0,24±0,08	10-1	92-3	17-1	20-1	45-1	43-1	25-2	20-2	20-2	12-2	12-2	21-2	92-2	40-1	46-3	<50-4
15467	40-1	51-2	0,11±0,06	83-0	60-3	38-1	28-1	17-0	60-1	11-1	12-3	50-3	12-2	12-2	11-2	41-2	18-1	27-3	<50-4
15468	30-1	38-1	<0,08	59-0	n.d.	75-1	19-1	50-1	22-0	11-1	16-2	62-3	15-2	25-1	78-2	70-1	16-1	50-3	<50-4
15469	90-1	14-1	0,19±0,07	22-1	15-2	66-1	11-0	60-1	45-1	35-2	30-2	95-3	10-2	40-2	79-2	50-2	15-1	40-3	<50-4
15470	12-0	n.d.	<0,08	n.d.	n.d.	66-0	24-0	n.d.	52-1	17-1	60-2	10-2	31-2	11-1	46-1	55-1	32-1	22-2	<50-4
15471	52-0	47-1	<0,04	88-0	55-3	50-1	20-1	60-1	95-0	35-1	18-2	55-3	41-2	20-1	11-1	17-0	n.d.	16-2	<50-4
15472	21-0	38-1	<0,08	44-0	n.d.	20-0	28-1	16-0	43-1	60-2	22-2	75-3	31-2	11-1	62-2	88-1	28-1	30-3	<50-4
15473	10-1	50-3	<0,08	78-0	n.d.	78-1	43-0	45-1	54-2	33-2	80-3	10-2	24-2	15-2	38-1	95-2	10-2	<50-4	
15474	10-1	16-1	<0,08	n.d.	n.d.	n.d.	78-1	12-1	40-1	50-2	65-2	95-3	31-2	14-1	31-2	90-2	13-1	24-2	<50-4
15475	50-1	34-2	0,19±0,07	n.d.	21-3	25-0	21-0	22-0	43-1	15-2	23-2	10-2	24-2	27-1	26-2	12-1	82-2	20-2	<50-4

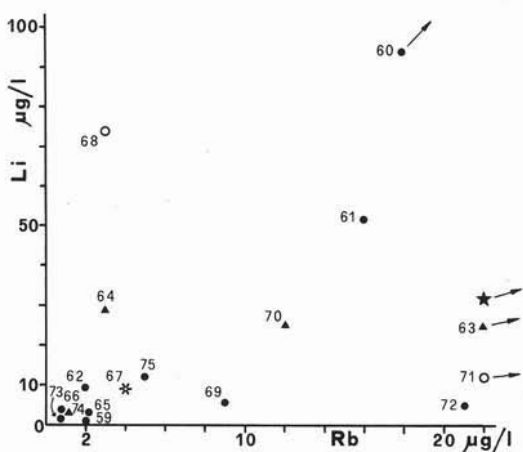


Fig. 4. — Diagrammi di correlazione Rb-Li. - ● sorgenti; ▲ fiumi; ○ pozzi; * acquedotti; ★ mare. — Rb-Li correlation. - ● springs; ▲ rivers; ○ wells; * aqueducts; ★ sea.

I tenori relativamente elevati di Li e Rb di alcuni campioni sottolineano che lo scambio acqua-roccia è stato intenso.

La fig. 4, che riporta il diagramma di correlazione Rb-Li, permette di evidenziare le acque che hanno lisciviato le vulcaniti dell'Etna; queste acque presentano tenori in rubidio molto più elevati rispetto a quelli di litio. Ciò è da imputare non tanto a un più elevato tenore del Rb delle vulcaniti dell'Etna (CRISTOFOLINI et al., 1981), rispetto alle altre formazioni presenti nelle aree studiate, ma al fatto che questo elemento può arricchirsi nella parte vetrosa delle vulcaniti e quindi essere più facilmente lisciviabile.

vicino a quello del mare, in accordo con l'ab-
vicino a quello del mare in accordo con l'ab-
bondante presenza di formazioni della serie gessoso-solfifera in questo bacino.

La fig. 5, che riporta il diagramma di correlazione Ca-Sr, mostra che i due elementi sono ben correlati a causa del loro simile comportamento geochimico. Il campione 15460, delle Terme Selinutine, si discosta dall'andamento generale a causa dei processi termali in atto in questa sorgente. Più problematico appare il comportamento del campione 15468, proveniente da un pozzo utilizzato in passato per l'acquedotto di Caltanissetta, che per la peculiarità di altri caratteri (tenori relativamente alti di NH_4 , Sr e Li) potrebbe essere attribuito a intensa interazio-

ne tra acque e le formazioni sedimentarie presenti nell'area.

Nella tab. 3 sono riportati i risultati analitici degli elementi in traccia esaminati.

I tenori di Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, V, Hg e Co, se si escludono alcuni pozzi in cui si sono riscontrati elevati tenori di Zn, dovuti alla contaminazione del sistema di adduzione, sono risultati piuttosto bassi e non sono state osservate differenze significative nei diversi contesti idrogeologici considerati. I bassi tenori riscontrati anche nelle acque superficiali mettono in evidenza l'assenza di importanti processi d'inquinamento nelle acque studiate.

I tenori di As, Mo e Ni hanno mostrato, pur nei limiti della normalità, una maggiore variabilità. La fig. 6 riporta gli istogrammi di frequenza di questi tre elementi.

Per il Ni la distribuzione dei tenori non appare legata a nessuna delle peculiari caratteristiche litologiche e geochimiche precedentemente evidenziate.

I tenori più elevati di arsenico corrispondono in prima approssimazione alle acque

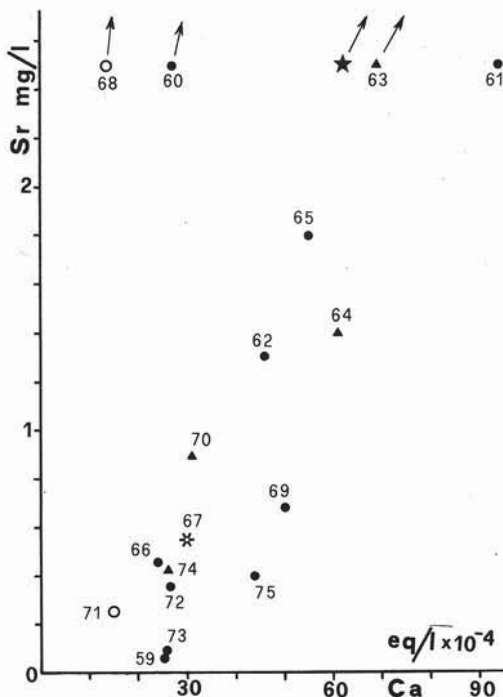


Fig. 5. — Diagrammi di correlazione Ca-Sr. - ● sorgenti; ▲ fiumi; ○ pozzi; * acquedotti; ★ mare. — Ca-Sr correlation. - ● springs; ▲ rivers; ○ wells; * aqueducts; ★ sea.

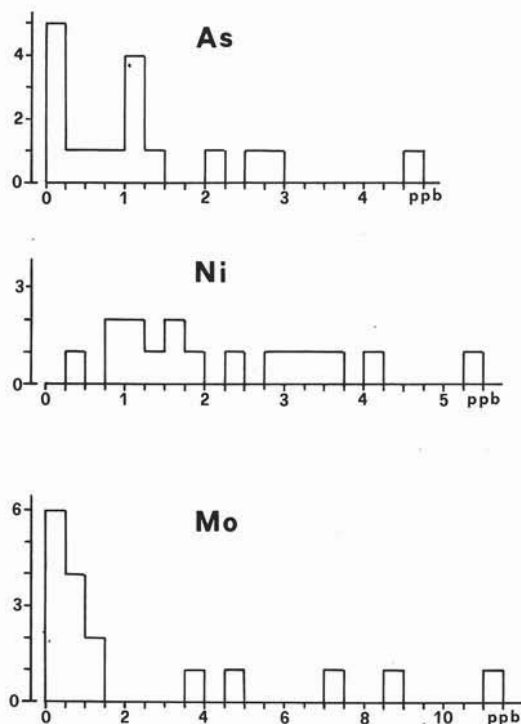


Fig. 6. — Istogrammi di frequenza per Mo, Ni e As.
— Histograms of As, Ni and Mo.

che hanno avuto uno scambio più intenso con le rocce. Le Terme Selinutine da questo punto di vista costituiscono una apparente eccezione, in quanto pur avendo l'arsenico una media mobilità geochimica nelle acque termali, la presenza di un elevato contenuto di ferro può produrre una coprecipitazione dell'arsenico nel passaggio da Fe^{++} a Fe^{+++} .

I tenori più elevati di molibdeno sono stati riscontrati nelle acque che hanno lisciviato le vulcaniti dell'Etna. Ciò potrebbe essere attribuito a una maggiore disponibilità di questo elemento nelle formazioni considerate.

Conclusioni

Per giungere a una corretta valutazione

dell'impatto ambientale delle attività umane è indispensabile sia una conoscenza approfondita dei differenti comparti ambientali, che una definizione qualitativa e quantitativa dei flussi degli elementi e composti tossici verso l'ambiente.

Queste conoscenze approfondite possono essere acquisite soltanto attraverso ricerche multidisciplinari, in grado di fornire un quadro completo delle relazioni ed interconnessioni esistenti tra le diverse sfere geochimiche.

In questo contesto sia la conoscenza dei livelli in situazioni indisturbate che le modalità di circolazione degli elementi in traccia nelle acque risultano indispensabili per giungere ad una corretta valutazione dell'impatto di diverse attività antropiche sull'ambiente.

Lo studio preliminare sulla distribuzione degli elementi in traccia nelle acque della Sicilia, associato allo studio geochimico completo, ha permesso di approfondire le conoscenze sui livelli degli elementi in traccia che competono a differenti situazioni idrogeologiche e geochimiche.

I caratteri delle acque esaminate corrispondono a situazioni che vanno dall'incipiente interazione con le rocce al miscelamento con l'acqua di mare, alla lisciviazione delle formazioni evaporitiche, allo scambio acqua-roccia in condizioni di medio-bassa termalità.

I tenori di Pb, Ca, Zn, Cd, Cr, V, Hg e Co sono risultati piuttosto bassi a conferma che le acque esaminate non sono affette da evidenti processi di inquinamento.

I tenori relativamente elevati di As e Mo sono da attribuire ai processi naturali. Per l'arsenico ciò è dovuto ad intenso scambio con le rocce, mentre per il molibdeno alla lisciviazione delle vulcaniti etnee.

Ringraziamenti. — Gli autori ringraziano vivamente il Prof. M. DALL'AGLIO per i preziosi consigli ricevuti nel portare avanti questo lavoro, e per la lettura critica del manoscritto.

Lavoro svolto nell'ambito della partecipazione italiana al programma di azione indiretta (1980-1984) della CEE. Contratto n. ENV-707.

BIBLIOGRAFIA

ALAIMO R., CARAPEZZA M., DONGARRÀ G., HAUSER S. (1978) - *Geochimica delle sorgenti termali siciliane*. Rend. Soc. It. di Miner. e Petr., 34 (2), 577-590.

BADALAMENTI F., COCO B., DONGARRÀ G., HAUSER S., PARELLO F. (1982) - *Idrologia isotopica della Sicilia - Le sorgenti di Cefalù*. Rend. Soc. It. di Min. e Petr., 38 (2), 795-802.

- BRONDI M., DALL'AGLIO M., FALCHI G., ORLANDI C. (1983) - *Trace element distribution in the major aquifers of the Latium region (Italy)*. Int. Conf. «Heavy Metals in the Environment», Heidelberg, september 1983, 1, 680-683.
- BRONDI M., DALL'AGLIO M., GHIARA E., GRAGNANI R. (1984) - *Analysis of trace elements in natural waters*. Proceedings of «Chemistry in Ecology». In stampa.
- CARAPEZZA M., CUSIMANO G., LIGUORI V., ALAIMO R., DONGARRÀ G., HAUSER S. (1977) - *Nota introduttiva allo studio delle sorgenti termali dell'isola di Sicilia*. Boll. Soc. Geol. It., 96, 813-836.
- CRISTOFOLINI R., ALBINI A., DI GIROLAMO P., STANZIONE D. (1981) - *Geochemistry of some volcanic rocks from south-eastern Sicily: rare earth and other trace element distribution*. Bull. Volcanol., vol. 44-1.
- DALL'AGLIO M., TEDESCO C. (1968) - *Studio geochimico ed idrogeologico di sorgenti della Sicilia*. Rivista Mineraria Siciliana, 112-114, 171-210.
- DALL'AGLIO M., GRAGNANI R. (1983) - *Distribuzione di costituenti inorganici maggiori, minori ed in traccia nelle acque sotterranee di Milano. Nota preliminare*. Inquinamento maggio 1983, pp. 51-54.
- DALL'AGLIO M., FALCHI G., GHIARA E., GRAGNANI R., ORLANDI C. (1984) - *Distribuzione degli elementi minori ed in traccia di interesse tossicologico e nutrizionale nelle acque naturali dell'area di Vicenza*. Atti della giornata di studio sulla «Utilizzazione delle risorse idriche in aree pedemontane», Aziende municipalizzate di Vicenza, C.N.R. Vicenza, 16-2-1983, pp. 83-95.