

La geomatca per lo sviluppo di modelli concettuali degli acquiferi sotterranei: cartografia geochimica del corpo idrico della Piana di Barcellona-Milazzo (Sicilia)

Marianna Cangemi (^a), Maria Grazia Di Figlia (^a), Roberto Maria Rosario Di Martino(^a), Paolo Madonia (^a), Rocco Favara (^a)

(^a) Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo, via Ugo La Malfa 153, 90146, +390916809273, +390916809448, *marianna.cangemi@ingv.it*,

Introduzione

Come affermato dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO), "l'accesso all'acqua potabile sicura è essenziale per la salute, un diritto umano fondamentale, e una componente di un'efficace politica di protezione della salute" (WHO, 2011). La domanda globale di acqua, che è aumentata di circa sei volte negli ultimi 100 anni (Wada et al., 2016) e cresce attualmente dell'1% circa all'anno, è il risultato della crescita della popolazione, del progresso economico e di un cambiamento del suo utilizzo (WWAP, 2018). La richiesta d'acqua continuerà a crescere, sia per uso industriale (20% di cui il 75% per la produzione di energia) che domestico (10%), sebbene l'utilizzo di acqua in agricoltura rimarrà il più elevato (70%) (WHO, 2011, WWAP, 2014). Inoltre, questa crescente domanda aumenterà soprattutto nei paesi con economie in via di sviluppo o emergenti [WHO, 2011].

Oggi circa 3,6 miliardi di persone vivono in aree con scarsità d'acqua per almeno un mese all'anno (WHO, 2011); inoltre, la qualità dell'acqua si sta deteriorando a causa dell'impatto di sostanze chimiche e inquinanti, in particolare nei paesi a reddito medio-basso, non solo a causa della crescita della popolazione e dell'economia, ma anche a causa della mancanza di sistemi di gestione delle acque reflue (WHO, 2011).

Questi problemi sono particolarmente rilevanti per le aree costiere, caratterizzate da una densità di popolazione media di 112 persone km⁻², tre volte superiore alla densità di popolazione globale media (44 persone km⁻²) (Nicholls et al., 2002). Tra gli inquinanti chimici che deteriorano significativamente la qualità dell'acqua, i metalli e molti altri elementi in tracce potrebbero avere un impatto sulla salute umana. Per questo motivo, le organizzazioni governative e private hanno effettuato valutazioni del rischio di sostanze chimiche per l'uomo e l'OMS, dal 1958, ha pubblicato i valori guida per l'acqua potabile sicura nella guida "Standard internazionali per l'acqua potabile".

La Sicilia è la seconda regione più popolata di Italia, con la maggior densità di popolazione nella zona costiera. Le acque sotterranee, in particolare nelle falde

acquifere costiere, sono di gran lunga la fonte di approvvigionamento più importante per il consumo umano in Sicilia.

La Piana di Barcellona-Milazzo, situata nella fascia nord-orientale della Sicilia, è densamente popolata e caratterizzata dalla presenza di diverse zone di pericolo (attività industriali, agricoltura intensiva e raffinerie di petrolio). Inoltre, la presenza di depositi mineralizzati ampiamente distribuiti all'interno delle rocce dell'area di ricarica di questa falda acquifera costiera costituisce un'ulteriore fonte rilevante di inquinanti; quindi, abbiamo focalizzato la nostra attenzione sull'individuazione di casi di potenziale tossicità per la salute umana, discriminando tra la fonte geogenica e quella antropogenica dei contaminanti.

Area di studio

La Piana di Barcellona-Milazzo è ubicata nel settore settentrionale della Catena Peloritana, la quale rappresenta la porzione più orientale e geometricamente più alta della catena a *thrust and fold* della Sicilia. Questa Piana, parallela alla costa e delimitata da sistemi di faglia NW-SE e NE-SW (Arisco et al., 2006), è riempita da recenti depositi alluvionali (olocenici), con uno spessore massimo da 90 a 100 m (Carbone et al., 2011; Ferrara, 1999).

Il settore settentrionale della Catena Peloritana è caratterizzato dalla presenza di depositi metalliferi (Ferla, 1982) in strati di marmo e scisti grafitici collegati con ankerite, associati a fluorite, galena e pirite. Si tratta di mineralizzazioni a solfati-solfuri di Cu-Sb-Ag-As, Ni e Bi, con tracce di Pb, Zn, W e Au (Ferla e Omenetto, 2000), trovati in fasi metallifere come pirite, calcopirite, arsenopirite, galena, sfalerite, pirrotite, sheelite e tormalina (Ferla e Omenetto, 2000; Ferla e Meli, 2007). Inoltre, un recente studio (De Vivo et al., 1993) relativo ai sedimenti fluviali ha evidenziato anomalie di As, Sb, Zn e Pb nella porzione mineralizzata dell'Unità Mandanici e al suo contatto tettonico con l'Unità dell'Aspromonte.

Un sistema idrotermale è presente nell'area studiata, lungo la costa tirrenica (Area delle Terme Vigliatore) ed è probabilmente collegato al sistema di faglia Eolie-Tindari-Letojanni (Palano et al., 2015). La piana di Barcellona-Milazzo è caratterizzata da un'agricoltura intensiva e dalla presenza di impianti petrolchimici.

Materiali e metodi

Sono stati prelevati campioni d'acqua in 58 pozzi perforati per il consumo umano e per scopi agricoli ed analizzati per determinare gli elementi maggiori, minori e in tracce disciolti (dettagli in Cangemi et al., 2019).

Risultati

Concentrazioni degli elementi maggiori

Seguendo il diagramma di classificazione di Langelier-Ludwig (Fig. 1), l'abbondanza relativa dei principali ioni disciolti indica che le acque sotterranee studiate ricadono principalmente nel quadrante bicarbonato alcalino-terroso, con una tendenza verso il clorurato-solfato alcalino-terroso.

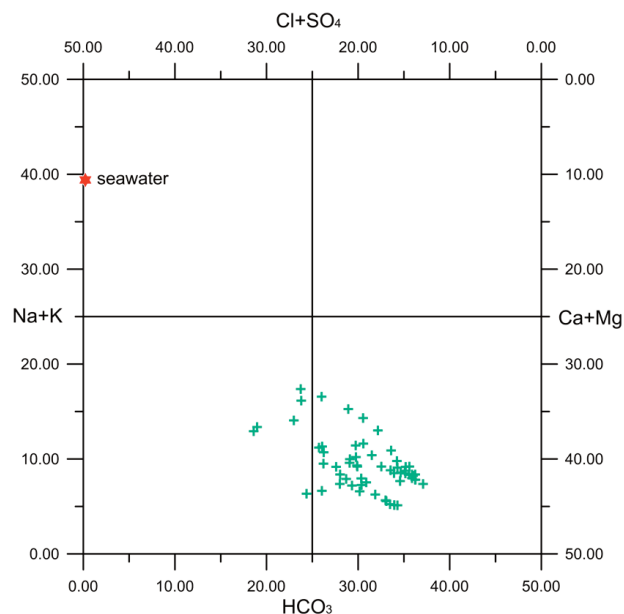


Figura 1 – Diagramma classificativo di Langelier-Ludwig. Le croci verdi rappresentano i dati chimici delle acque sotterranee; la stella rossa la composizione dell'acqua del Mar Mediterraneo.

Concentrazione degli elementi minori ed in tracce

Le concentrazioni degli elementi minori ed in tracce variano da $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ per elementi quali Sb e Pb fino a 110 mg L^{-1} per NO_3 . La loro distribuzione nelle acque sotterranee è riassunta in Fig. 2 e comparata alle concentrazioni massime consentite (MACs) indicate dalla WHO (WHO, 2017) e al Decreto Legislativo 31/2001 (D.Lgs 31/2001). Sono stati realizzati *probability plots* al fine di discriminare i valori di background da famiglie differenti di dati (Fig. 3). I *probability plots* esprimono la probabilità di frequenze cumulate delle concentrazioni misurate di ciascun elemento in tracce. In questi plots, ciascuna popolazione è mostrata come una linea continua, mentre un punto di flesso divide due differenti popolazioni. In funzione dei risultati estratti dai *probability plots*, abbiamo realizzato le mappe di distribuzione spaziale delle concentrazioni di alcuni elementi, in funzione dei punti di flesso delle loro curve di probabilità; i risultati sono mostrati in figura 4. Abbiamo mappato solo le sostanze chimiche che mostrano anomalie spaziali, escludendo così tutte le distribuzioni uniformi. Sono riconoscibili 3 principali aree anomale: i) a sud della città di Falcone; ii) l'area delle terme Vigliatore; iii) la piana di Milazzo.

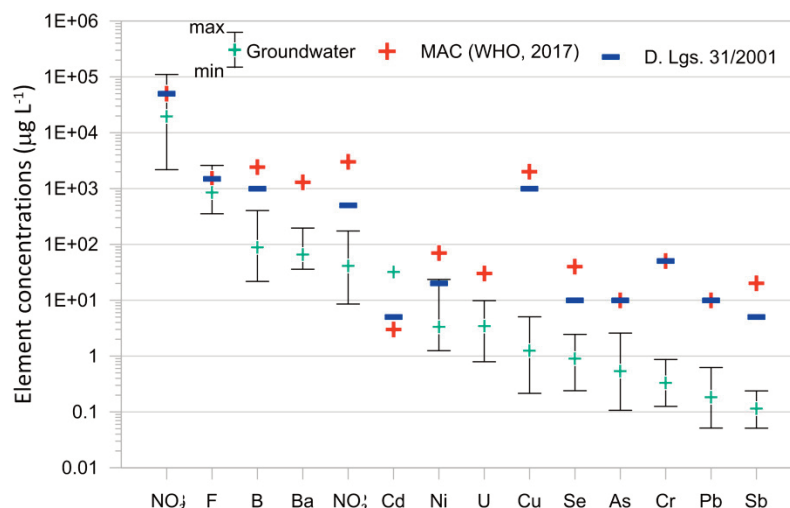


Figura 2 – Valori medi delle concentrazioni degli elementi in tracce (croci verdi); la barra verticale indica i valori minimi e massimi. Le croci rosse rappresentano le Concentrazioni Massime Consentite (MACs) stabilite dalla WHO per le acque potabili, mentre le barre blu mostrano i limiti stabiliti dal D.Lsg 31/2001.

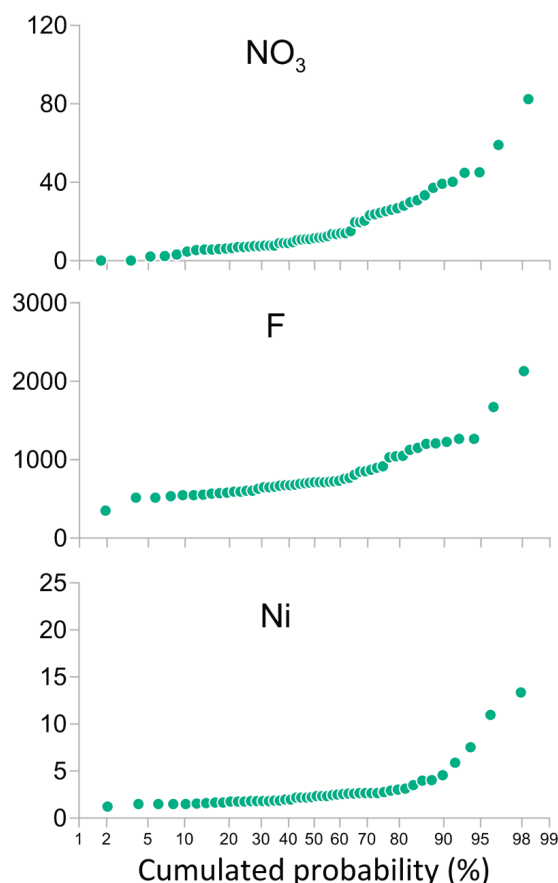


Figura 3 – Probability plots degli elementi minori ed in tracce. Le concentrazioni sono espresse in mg L^{-1} per NO_3 e $\mu\text{g L}^{-1}$ per F e Ni.

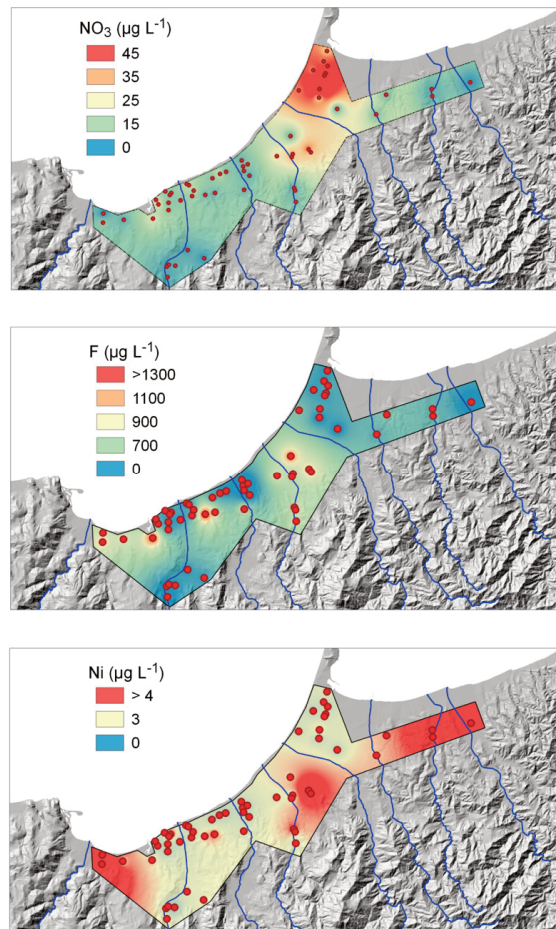


Figura 4 – Mappe di distribuzione di NO_3 , F e Ni con indicazione dei pozzi campionati (cerchi rossi). I limiti delle classi di concentrazione rappresentati derivano dai risultati dei probability plots.

Discussioni

Seguendo le indicazioni del diagramma Langelier-Ludwig (Fig. 1) la chimica delle acque riflette l'abbondanza di cationi e anioni nella matrice litologica, la quale è dominata dalla dissoluzione dei bicarbonati e dall'idrolisi dei minerali allumosilicati.

Nessuno degli elementi maggiori dell'acquifero della piana di Barcellona-Milazzo eccede i MACs indicati dalla WHO (WHO, 2011, WHO, 2017) o il D.Lgs. 31/2001. Al contrario, sono state trovate concentrazioni di NO_3 , F e Ni eccedenti i limiti stabiliti dalla WHO per le acque ad uso potabile. Le altre specie chimiche analizzate non superano tali limiti, sebbene alcune di esse mostrano concentrazioni più alte che il livello di background, come evidenziato in figura 2 (es. As, B, Ca, ecc.).

Le mappe di concentrazione di queste sostanze chimiche sono state tracciate per valutare se i valori elevati fossero in prossimità di possibili fonti geogeniche e/o antropiche. Passando da SW a NE, è possibile individuare tre principali aree ad alta concentrazione: (i) a sud della città di Falcone, con arricchimenti di F, Cu, Ba, Ni, As e secondariamente U, (ii) l'area delle Terme Vigliatore, caratterizzato da valori elevati di F, B, U, Cu e, in misura minore, Ni e As e (iii) in una zona NNE-SSW tra Milazzo e Barcellona, con arricchimenti in NO_3 , As, U, Cr, F e, in misura minore, Cr, Ba e Pb.

Una prima possibile fonte di molti di questi elementi, come B, F, As, Pb e Cu, si trova nei fluidi idrotermali arricchiti in solfuri. In particolare, l'area delle Terme Vigliatore è caratterizzata da sorgenti geotermiche e manifestazioni gassose. In questo scenario, il boro funge da vettore per i metalli (Galvin, 1996). L'arsenico viene trasportato prevalentemente sotto forma di specie acquose neutre e ossi-anioni; è altamente mobile nei sistemi geotermici ed è un buon indicatore del grado di lisciviazione delle sue rocce ospiti, a causa dei processi progressivi di interazione acqua-roccia (Stefansson e Arnorsson, 2005). Le acque geotermiche, una volta a contatto con l'atmosfera, producono precipitati di solfuro di antimonio e arsenico con la co-precipitazione del mercurio (Weissberg, 1969). Gli elementi che si trovano in concentrazioni significative nelle acque sotterranee sono gli stessi di quelli riconosciuti nella porzione mineralizzata della catena montuosa dei Peloritani (Ferla, 1982).

Tuttavia, non si possono escludere fonti antropiche. Nell'area di Milazzo attività industriali come raffinerie e impianti di produzione di energia elettrica emettono inquinanti nell'atmosfera e nell'acqua (Duplay et al., 2014). La combustione di petrolio e il cracking catalitico a letto fluido producono un flusso di elementi come Ni e Cr nelle raffinerie e Pb, Co, e Cu in impianti di produzione elettrica. In particolare, l'elevata concentrazione relativa di Ni trovata nei punti di campionamento vicino Milazzo potrebbe essere dovuta alla deposizione umida di particelle atmosferiche emesse dai camini delle raffinerie. Inoltre, altre attività come il traffico stradale o la combustione illegale di rifiuti rilasciano sostanze tossiche (Duplay et al., 2014). La piana di Barcellona-Milazzo è caratterizzata da un'intensa attività agricola e industriale in cui sono stati trovati composti organici volatili come il tetracloroetilene (PCE) e i cloroformi (TMC), usati come fumiganti e insetticidi, in concentrazioni che superano i valori guida proposti dalla legislazione italiana (Pecoraino et al., 2008). In quest'area sono state trovate le più alte concentrazioni di NO_3 . Ad esempio, sia NO_3 che F possono raggiungere sia le acque superficiali sia le acque sotterranee a seguito di un'intensa attività agricola, dello smaltimento delle acque reflue, e in particolare per NO_3 all'ossidazione dei rifiuti azotati negli escrementi umani e animali (WHO, 2011, WHO, 2017). Il fluoro viene assorbito nella vegetazione dal suolo e dall'acqua (WHO, 2011, WHO, 2017), mentre il Cd viene utilizzato nell'industria siderurgica, nelle materie plastiche e nelle batterie e viene rilasciato nell'ambiente attraverso le acque reflue (WHO, 2011, WHO, 2017).

NO_3 , F e Ni hanno superato i loro MACs nell'area studiata. Gli effetti negativi di questi elementi sulla salute umana sono stati ampiamente studiati dall'OMS (WHO, 2011, WHO, 2017). In particolare, i nitrati nell'acqua potabile possono essere un fattore di rischio per la metaemoglobinemia nei neonati, favorita dalla presenza di infezioni gastrointestinali simultanee, che aumentano la formazione di nitriti endogeni (WHO, 2011, WHO, 2017). Sono stati condotti studi epidemiologici sull'associazione dell'assunzione di nitrati principalmente con i tumori gastrici, che sembra inibire l'assorbimento di iodio e ha il potenziale per un effetto avverso sulla tiroide (WHO, 2011). La fluorosi dentale è collegata a una sovraesposizione ($>1,5 \text{ mg L}^{-1}$) di fluoruro durante l'infanzia, quando si sviluppano i denti. Concentrazioni più elevate di F (3-6 mg per litro) portano alla fluorosi scheletrica (WHO, 2008). L'Agenzia internazionale per la

ricerca sul cancro (IARC) ha classificato Ni e i loro composti come probabilmente cancerogeni per l'uomo (WHO, 2011, WHO, 2017). Nell'uomo, l'avvelenamento da Ni per via orale acuta provoca principalmente gastrite e colite emorragica (WHO, 2011, WHO, 2017).

Conclusioni

L'area di studio è uno scenario particolarmente complesso in cui coesistono fonti geogeniche e antropogeniche di elementi minori e in tracce e altri inquinanti, potenzialmente tossici per l'uomo.

Dal punto di vista geogenico, i prodotti chimici tossici possono essere derivati da fluidi idrotermali, aree mineralizzate e/o interazioni roccia-acqua. La natura petrografica delle rocce è caratterizzata dalla presenza di depositi di minerali metalliferi, che possono rilasciare elementi pesanti nelle acque sotterranee. Le possibili fonti antropogeniche sono attività industriali, come raffinerie, impianti di produzione di energia elettrica o agricoltura intensiva. Le specie chimiche come NO₃, F e Ni superano i MAC stabiliti dall'OMS e dal decreto legislativo nazionale italiano 31/2001 per l'acqua potabile.

La distribuzione spaziale di questi inquinanti non consente la separazione delle due diverse possibili fonti, poiché le attività antropiche potenzialmente in grado di generare un flusso di sostanze chimiche pericolose sono ampiamente distribuite nell'area studiata. Questo scenario implica difficoltà nell'attuare eventuali azioni di mitigazione del rischio, poiché, anche in assenza di fonti di inquinamento antropogeniche, i semplici processi di interazione acqua-roccia possono contaminare le falde acquifere sfruttate per il consumo umano.

Riferimenti bibliografici

Arnone G., Favara R., Nigro F., Perricone M., Renda P., Mondello C. (2006), "Integrated neotectonic and morphometric analysis of Northern Sicily", *Boll. Soc. Geol. Ital.* 125: 221–244.

Cangemi M., Madonia P., Albano L., Bonfardeci A., Di Figlia M.G., Di Martino R.M.R., Nicolosi M., Favara M. (2019), "Heavy metal concentrations in the groundwater of the Barcellona-Milazzo Plain: contributions from geogenic and anthropogenic sources", *Int. J. Environ. Res. Public Health* 16: 285; doi:10.3390/ijerph16020285

Carbone S., Messina A., Lentini F., Macaione E., (2011), "Note Illustrative della Carta Geologica d'Italia alla Scala 1:50,000; Foglio 587 Milazzo e 600 Barcellona Pozzo di Gotto". ISPRA-Regione Siciliana, 1-262; S.EL.CA.: Firenze, Italy, 2011.

De Vivo B., Lima A., Catalano G., Chersicla A., (1993), "Detailed geochemical survey in the Peloritani Arc (northeastern Sicily, Italy): Evidence of gold anomalies". *J. Geochem. Explor.* 46: 309–324.

Duplay J., Semhi K., Mey M., Messina A., Quaranta G., Huber F., Aubert A., (2014), "Geogenic versus anthropogenic geochemical influence on trace elements contents in soils from the Milazzo Peninsula". *Chem. Der Erde*, 74: 691–704.

D.Lgs 02 febbraio 2001, n.31 "Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano". G.U. n. 52 del 3 marzo 2001, Supplemento Ordinario n 41. Available online: <http://www.gazzettaufficiale.it>

[//www.camera.it/parlam/leggi/deleghe/01031dl.htm](http://www.camera.it/parlam/leggi/deleghe/01031dl.htm) (accessed on 1 October 2018).

Ferla P., (1982), "Inquadramento geologico-petrografico delle mineralizzazioni metallifere nei Monti Peloritani (Sicilia)". *Soc. Ital. Min. Petr.* 38: 1075–1091.

Ferla P., Omenetto P., (2000), Metallogenic evolution of Peloritani Mountains (NE Sicily): A summary. *Mem. Soc. Geol. Ital.* 55: 293–297.

Ferla P., Meli C., (2007), "Petrogenesis of tourmaline rocks associated with Fe-carbonate-graphite metapelite, metabasite and strata-bound polymetallic sulphide mineralization, Peloritani Mountains, Sicily, Southern Italy". *Lithos* 99: 266–288.

Ferrara V., (1999), "Vulnerabilità all'inquinamento degli acquiferi dell'area Peloritana (Sicilia Nord-Orientale)", Pitagora, GNDCI-CNR n. 1946; Pitagora Editore: Bologna, Italy, 1999; pp. 1–119. ISBN 88-371-0863-X.

Galvin R.M., (1996), "Occurrence of metals in waters: An overview". *Water Sa* 22: 7–18.

Nicholls R.J., Small C., (2002), "Improved Estimates of Coastal Population and Exposure to Hazard Released". *Eos Trans. Am. Geophys. Union* 83: 301–305.

Palano M., Schiavone D., Loddo M., Neri M., Presti D., Quarto R., Todaro C., Neri G., (2015), "Active upper crust deformation pattern along the southern edge of the Tyrrhenian subduction zone (NE Sicily): Insights from a multidisciplinary approach". *Tectonophysics* 657: 205–218.

Pecoraino G., Scalici L., Avellone G., Ceraulo L., Favara R., Gagliano Candela E., Provenzano M.C., Scaletta C., (2008), "Distribution of volatile organic compounds in Sicilian groundwaters analysed by head space-solid phase micro extraction coupled with gas chromatography mass spectrometry (SPME/GC/MS)". *Water Res.* 42: 3563–3577.

Stefansson A., Arnorsson S., (2005), "The Geochemistry of As, Mo, Sb, and W in Natural Geothermal Waters, Iceland". In Proceedings of the World Geothermal Congress, Antalya, Turkey, 24–29 April pp. 1–7.

Wada Y., Flörke M., Hanasaki N., Eisner S., Fischer G., Tramberend S., Satoh Y., Van Vliet M.T.H., Yillia P., Ringler C., et al., (2016), "Modelling global water use for the 21st century: The Water Futures and Solutions (WFaS) initiative and its approaches". *Geosci. Model Dev.* 9: 175–222.

Weissberg B.G., (1969), "Gold-silver ore-grade precipitates from New Zealand thermal waters". *Econ. Geol.* 64: 95–108.

WHO (World Health Organization, 2002), "Fluorides". In *Environmental Health Criteria* 227; World Health Organization: Geneva, Switzerland, p. 268.

WHO (World Health Organization, 2011), "Guidelines for Drinking-water Quality", 4th ed.; WHO Press: Geneva, Switzerland, p. 564.

WHO (World Health Organization, 2017), "Guidelines for Drinking-water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum"; WHO Press: Geneva, Switzerland, p. 631.

WWAP (United Nations World Water Assessment Programme, 2014). *The United Nations World Water Development Report 2014: Water and Energy*; UNESCO: Paris, France.

WWAP (United Nations World Water Assessment Programme, 2018)/UN-Water. *The United Nations World Water Development Report 2018: Nature-Based Solutions for Water*; UNESCO: Paris, France.