

ROSARIO ALAIMO *, MARCELLO CARAPEZZA *,
GAETANO DONGARRÀ *, SERGIO HAUSER *

GEOCHIMICA DELLE SORGENTI TERMALI SICILIANE **

RIASSUNTO. — Nel presente lavoro vengono presi in considerazione alcuni parametri geochimici che meglio consentono una caratterizzazione idrogeochimica delle sorgenti termali della Sicilia, già oggetto di uno studio preliminare (CARAPEZZA et al., 1977), in cui si erano suddivise le acque in tre gruppi: *a*) cloro-solfato-alcaline; *b*) cloro-solfato-alcaline terrose; *c*) bicarbonato-alcaline terrose.

Acque di chiara origine meteorica risultano quelle delle sorgenti dell'area Alcamo-Castellamare-Montevago, per le quali vengono avanzate alcune ipotesi relative alla unicità o meno del serbatoio di alimentazione, e delle sorgenti di Cefalà Diana e Trabia.

Si sono evidenziate, quantificandone laddove possibile i rapporti, le strette ed inequivocabili relazioni tra le acque di alcune sorgenti (Termini Imerese, Ali, Sciacca) e l'acqua del mare. Vengono, altresì, rilevati alcuni fenomeni di mescolamento tra sorgenti appartenenti allo stesso gruppo (Sciacca). Nel caso di Sclafani Bagni e di Acqua Fitusa, resta invece aperto il problema della genesi delle acque, che mostrano valori di $\delta O^{18}(H_2O)$ piuttosto positivi, presentando un contenuto di $\delta O^{18}(H_2O)$ in eccesso di $\sim 3\text{‰}$ sui valori medi della zona. Per queste sorgenti si affronta anche il problema di una interrelazione tra l'idrogeno solforato e lo ione solfato.

ABSTRACT. — Waters from thermal springs of Sicily fall in three families on the basis of their dissolved substances: *a*) chlorine-sulfate-alkaline; *b*) chlorine-sulfate-alkaline earth; *c*) bicarbonate-alkaline earth. The studied springs generally appear of meteoric origin and one closely related to one another. Meteoric water is mixed with sea water in some of these springs. At Sclafani Bagni and Acqua Fitusa the δO^{18} in water has a positive shift compared to the values found elsewhere. This suggests an oxygen isotope exchange process similar to that occurring in geothermal areas.

Introduzione

Le acque termali dell'isola di Sicilia (fig. 1) sono state oggetto di un recente studio (CARAPEZZA et al., 1977) in cui ci si è sforzati di offrire una valutazione unitaria dei fenomeni termali attraverso uno studio geologico di superficie ed una misura dei parametri chimici più importanti. Già nell'introduzione di quello studio gli autori preavvertivano che il loro interesse concorreva con le finalità del sottoprogetto « Geotermia » del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Palermo, Via Archirafi 36, 90123 Palermo. ** Lavoro eseguito con il contributo del Consiglio Nazionale Ricerche; Progetto finalizzato *Energetica*; sottoprogetto *Geotermia*.

Proprio in approfondimento di quell'interesse, le ricerche precedenti sono state proseguite con una caratterizzazione idrogeochimica che sfruttava la misura dei parametri riportati nella tab. 2.

Tali parametri sono stati misurati parecchie volte in tempi diversi su ciascuna delle acque provenienti dalle sorgenti in istudio e le misure continueranno in relazione a variazioni stagionali o a particolari eventi ambientali.

Poichè non si sono rilevate variazioni che siano sostanzialmente al di fuori dei limiti d'errore, si ritiene opportuno fornire intanto i dati relativi ad un solo prelevamento. Alle analisi chimiche delle sostanze disciolte sono state affiancate analisi isotopiche.

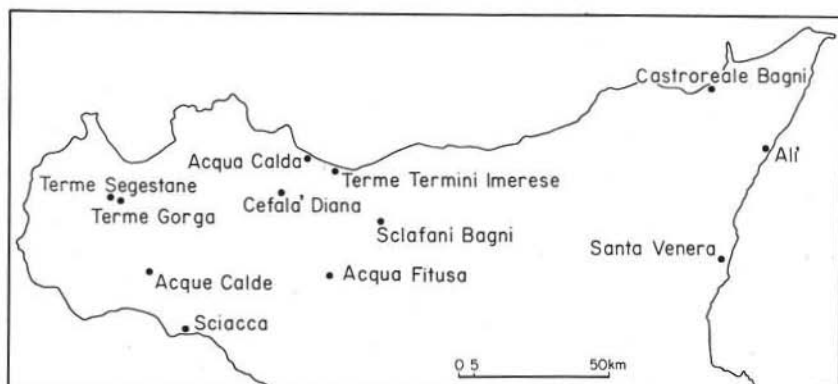


Fig. 1. — Ubicazione delle sorgenti termali siciliane.

Tecniche analitiche e presentazione dei risultati

Un quadro generale delle tecniche analitiche adoperate è riportato nella tab. 1, mentre i parametri chimici e chimico-fisici delle acque analizzate sono indicati nella tab. 2.

I valori delle concentrazioni sono stati espressi in meq/l, tranne che per Fe, NH_4^+ , CO_2 e SiO_2 espressi in ppm. I valori della conducibilità, espressi in μS , sono stati riportati alla temperatura di 25° C utilizzando l'espressione:

$$x_{25} = x_t [1 + 0,02 (25 - t)]$$

I potenziali redox misurati (in mV) sono stati riferiti all'elettrodo normale ad idrogeno (Eh) secondo la relazione:

$$E_h = E_o + E_c$$

dove: E_o = valore misurato;

E_c = valore dell'elettrodo di riferimento utilizzato (calomelano) relativamente all'elettrodo normale ad idrogeno, tenuto conto della temperatura.

TABELLA 1

Schema delle metodologie analitiche adoperate nel presente lavoro

HCO_3	(campagna)	titolazione con HCl ed indicatore metilarancio.
SO_4	(laboratorio)	titolazione complessometrica con EDTA del Ba in eccesso, aggiunto dopo il passaggio della soluzione attraverso resina cationica.
Cl	(laboratorio)	titolazione con AgNO_3 secondo Mohr.
Ca, Mg, Sr, Fe	(laboratorio)	spettrofotometria A.A. (Perkin-Elmer mod. 403).
Na, K	(laboratorio)	spettrofotometria ad emissione (Perkin-Elmer mod. 403).
H_2S	(campagna)	titolazione iodometrica.
NH_4^+	(campagna)	elettrodo specifico ORION.
CO_2	(campagna)	elettrodo specifico ORION.
pH	(campagna)	elettrodo specifico ORION.
Eh	(campagna)	elettrodo specifico ORION.
Conducibilità	(campagna)	conducimetro Halosis tipo SAz.
Temperatura	(campagna)	termometri al decimo di grado.
$\delta\text{O}^{18}(\text{H}_2\text{O})$	(laboratorio)	secondo la procedura descritta da Epstein e Mayeda, 1953).
SiO_2	(laboratorio)	metodo colorimetrico con molibdato ammonico.

Le composizioni isotopiche dell'ossigeno sono state riportate secondo l'uso corrente, rispetto ad uno standard di riferimento mediante la relazione:

$$\delta\text{O}^{18} (\text{‰}) = \frac{(\text{O}^{18}/\text{O}^{16}) \text{ camp} - (\text{O}^{18}/\text{O}^{16}) \text{ std}}{(\text{O}^{18}/\text{O}^{16}) \text{ std}} \times 1.000$$

Lo standard di riferimento è lo SMOW (Standard Mean Ocean Water) come definito da CRAIG (1961).

Considerazioni geochimiche

Classificazione delle acque

Come visto nel precedente lavoro (CARAPEZZA et al., 1977) riportando in diagrammi valori di reazione (Na + K), (Ca + Mg), (HCO_3) ed ($\text{SO}_4 + \text{Cl}$) si ottiene un grafico (fig. 2) che consente di visualizzare, almeno in prima approssimazione, alcuni raggruppamenti:

- 1) acque cloro-solfato-alcaline;

TABELLA 2
Dati chimici delle sorgenti termali siciliane

SORGENTE	T °C	Conduc.	Eh	pH	Na	K	Ca	Mg	Sr	Fe	NH ₄	Cl	HCO ₃	SO ₄	S ²⁻ _(tot)	CO ₂ lib.	SiO ₂	60 ¹⁸ (H ₂ O)
1 Terme Segestane (Castellammare)	45.0	25.35	-42	6.9	11.9	0.4	9.3	5.9	0.06	<1	0.2	13.0	4.3	10.6	0.2	125	60.1	-6.47
2 Gorga I (Calatafimi)	49.8	32.24	-45	6.9	15.9	0.5	11.7	6.8	0.06	<1	0.3	19.7	4.3	11.8	0.2	112	69.1	-6.92
3 Gorga II (Calatafimi)	48.6	22.24	-6	6.9	9.0	0.3	9.2	5.2	0.05	<1	0.4	10.4	3.9	10.4	0.2	110	57.1	-6.35
4 Acque Calde (Montevago)	37.6	19.23	+303	6.9	6.7	0.3	8.1	5.6	0.06	<1	0.1	7.6	4.0	9.6	ass	79	63.1	-6.03
5 Selinuntine (Sciacca)	56.1	350.6	n.d.	6.0	248.4	9.2	63.5	35.3	1.32	<1	4.6	380.2	8.6	10.5	1.0	n.d.	39.1	-1.21
6 Molinelli (Sciacca)	32.2	226.8	+357	6.3	171.0	5.2	37.8	24.1	0.78	<1	2.6	232.0	7.1	6.6	ass	106	88.6	-2.51
7 Fontana Calda (Sciacca)	31.0	12.1	+361	7.4	3.9	0.3	5.1	2.9	0.03	<1	0.1	4.2	5.0	2.9	ass	83	54.1	-4.30
8 Termini Imerese	42.3	222.9	+300	6.8	184.5	4.3	25.9	28.0	0.13	<1	0.6	220.6	4.8	21.3	ass	97	24.1	-3.80
9 Acqua Calda (Trabia)	26.0	6.45	+395	6.9	2.2	0.1	2.3	2.3	0.03	<1	ass	1.2	4.9	1.0	ass	ass	18.0	-7.10
10 Sciafani Bagni	32.7	170.4	-64	6.5	143.8	1.4	13.5	16.3	3.26	<1	5.5	172.0	7.0	0.9	1.1	65	18.0	-4.34
11 Acqua Fitusa (Cammarata)	25.0	38.09	-89	7.3	40.0	0.5	3.0	1.5	0.02	<1	0.9	21.0	15.3	9.8	2.8	n.d.	54.1	-3.41
12 Granata Cassibile (Alì)	33.7	221.6	n.d.	6.2	165.4	4.2	32.6	25.6	0.25	<1	2.8	199.0	14.1	24.4	0.4	n.d.	n.d.	-1.82
13 Marino I (Alì)	30.6	101.6	n.d.	6.0	75.1	2.1	28.0	17.0	0.17	14.5*	2.2	78.0	18.3	19.4	0.6	n.d.	n.d.	-3.95
14 Marino II (Alì)	34.0	455.0	n.d.	6.0	437.0	10.0	65.9	59.7	0.65	<1	11.0	501.0	25.8	29.0	1.7	n.d.	n.d.	+2.47
15 S. Venera (Acireale)	21.6	120.4	-76	7.5	106.0	1.6	5.1	15.9	0.51	<1	21.5	112.5	13.6	2.1	3.0	17	27.1	-4.84
16 Cefalà Diana	35.8	5.67	+400	7.1	1.5	0.1	3.1	1.5	0.02	<1	0.2	1.2	4.4	0.9	ass	72	n.d.	-6.70
17 Sciafani Bagni Sorgente Fredda	19.2	165.9	+346	n.d.	137.3	1.3	16.2	17.1	2.90	<1	0.1	162.8	6.5	4.5	ass	n.d.	21.0	-4.39

I valori di Eh sono espressi in mV. I valori di conducibilità sono espressi in $\mu\text{S } 10^2$ e riportati alla temperatura di 25° C. Le concentrazioni di Fe, NH₄, CO₂ lib., SiO₂ sono espresse in ppm, mentre tutte le altre concentrazioni sono espresse in meq/l.

* Probabile contaminazione.

- 2) acque cloro-solfato-alcalino-terrose;
- 3) acque bicarbonato-alcalino terrose.

Dall'esame di questo grafico si nota un addensamento di punti nel primo quadrante in alto a sinistra, punti corrispondenti generalmente ad acque con contenuto salino elevato.

Alcuni punti, ricadenti nel secondo e terzo quadrante, corrispondono a campioni con salinità tanto minori quanto più lontani dal primo quadrante.

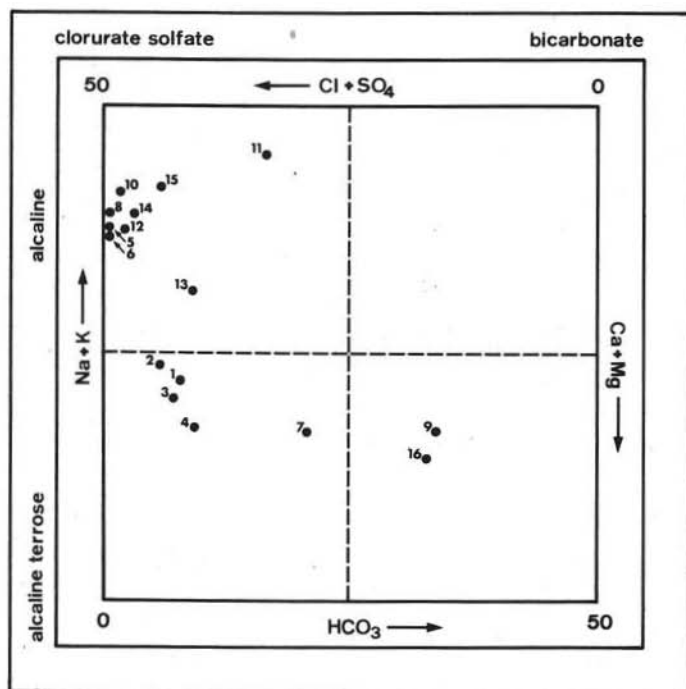


Fig. 2. — Valori di reazione delle sorgenti termali siciliane.

Lo stesso andamento è ritrovabile nei diagrammi triangolari delle figg. 3 e 4. Essi mostrano, in aggiunta a quanto visto nel diagramma di fig. 2, che l'alto contenuto salino di alcune acque deriva essenzialmente dalla netta prevalenza degli ioni sodio e cloro tra i diversi componenti disciolti.

Miscelamento con acqua di mare

Il fatto che alcune sorgenti, a maggior contenuto salino ed a prevalenza di Na e Cl, siano ubicate lungo le coste dell'isola suggerisce l'ipotesi, secondo la quale queste acque, o almeno alcune di esse, potrebbero avere un sostanziale contributo di acqua marina. Il confronto fra le composizioni chimiche percentuali dell'acqua marina ed alcune acque sembra avvalorare tale ipotesi.

In tal senso nella tabella 3 sono riportate le composizioni percentuali in meq/l, mentre in tabella 4 sono riportati alcuni significativi rapporti tra coppie di variabili.

Come è possibile vedere, la sorgente 8 (Termini Imerese) presenta valori di composizione percentuale e rapporti fra variabili quasi coincidenti con quelli dell'acqua marina. Le discordanze riscontrabili nei valori percentuali riportati per il calcio ed il magnesio ed i corrispondenti valori dell'acqua di mare, possono, a

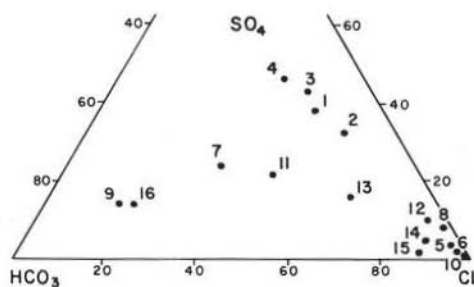


Fig. 3. — Diagramma triangolare relativo alla composizione percentuale anionica.

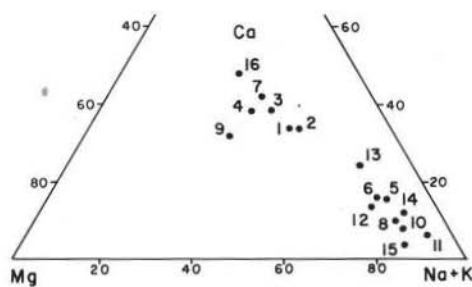


Fig. 4. — Diagramma triangolare relativo alla composizione percentuale cationica.

nostro avviso, essere addebitati a fenomeni di scambio tra il magnesio dell'acqua marina ed il calcio del substrato calcareo secondo la reazione:



Infatti considerando la somma (Ca + Mg) è possibile notare che essi concordano ragionevolmente bene. Un indizio della possibilità che si verifichi la suddetta reazione è riscontrabile nel grafico di fig. 5, dove l'allineamento dei punti dimostra

TABELLA 3

Composizioni percentuali in meq/l di alcune sorgenti e dell'acqua di mare

	Ca	Mg	(Ca+Mg)	Na	K	HCO ₃	Cl	SO ₄
Mare	1.7	8.8	10.5	38.7	0.8	0.2	45.1	4.7
Termini Imerese (8)	5.29	5.72	11.0	37.7	0.8	0.98	45.1	4.3
Selinuntine (5)	8	4.46	12.46	35.9	1.2	1.1	47.9	1.32
Molinelli (6)	7.8	4.98	12.79	35.34	1.07	1.46	47.9	1.36

l'avvenuto mescolamento fra l'acqua marina ed un'acqua con una salinità tale da non poter provocare mutamenti sostanziali nella composizione, a parte l'effetto di diluizione, e le frecce in corrispondenza del calcio e del magnesio indicano che la diminuzione in magnesio è bilanciata quasi stechiometricamente dall'aumento del calcio, in accordo alla reazione (1).

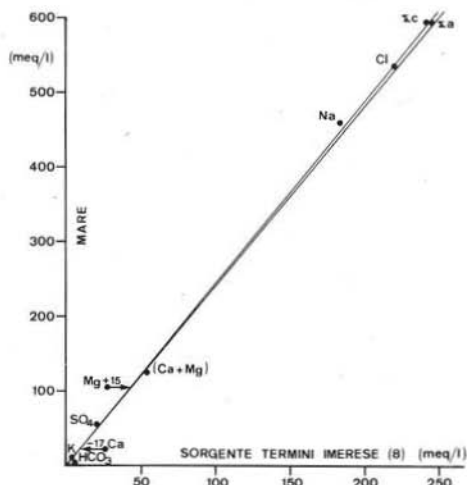


Fig. 5. — Relazione tra la sorgente Termini Imerese e l'acqua del mare.

L'analisi isotopica da noi eseguita su queste sorgenti ha confermato processi di mescolamento, consentendoci una verifica, oltre che sperimentale anche algebrica. È, difatti, possibile, conoscendo i valori di $\delta O^{18}(H_2O)$ della sorgente, dell'acqua del mare e di quella meteorica, calcolare la composizione teorica che dovrebbe avere l'acqua della sorgente qualora essa fosse il risultato del rimescolamento delle altre due. Per far ciò è necessario calcolare il rapporto di mescolamento tra l'acqua meteorica e quella marina utilizzando l'espressione del bilancio isotopico:

$$\frac{x \cdot (\delta O^{18}_{\text{mare}}) + y \cdot (\delta O^{18}_{\text{met.}})}{x + y} = \delta O^{18}_{\text{sorg.}} \quad (2)$$

dove: x è il volume in litri di acqua di mare;
 y è il volume di acqua meteorica.

TABELLA 4

Rapporto tra variabili dell'acqua di mare e di alcune sorgenti

	$\frac{Ca+Mg}{Na}$	$\frac{Ca+Mg}{K}$	$\frac{K}{Na}$	$\frac{Na}{Cl}$	$\frac{SO_4}{Cl}$
Mare	0.27	12.84	0.02	0.86	0.10
Termini (8)	0.29	12.53	0.02	0.84	0.10
Selinuntine (5)	0.35	10.74	0.03	0.75	0.027
Molinelli (6)	0.36	11.9	0.03	0.74	0.028

Un tale calcolo applicato al caso della sorgente n. 8, utilizzando rispettivamente il valore di +1,1 e -7 (sperimentali per il $\delta O^{18}_{\text{mare}}$ e $\delta O^{18}_{\text{met.}}$ ed il valore di -3,80 per il $\delta O^{18}_{\text{sorg.}}$), ha dato i seguenti risultati:

Sorgente n. 8	Ca+Mg	Na	K	Cl	SO ₄	HCO ₃
Compos. calcolata (meq/l)	49,2	181,3	3,8	211,4	21,8	0,9
Compos. reale (meq/l)	53,9	184,5	4,3	220,6	21,3	4,8

Si può pertanto concludere che la sorgente dello stabilimento termale di Termini Imerese è il prodotto di un mescolamento tra l'acqua del mare, adiacente alle terme stesse, e l'acqua meteorica in rapporto di $\sim 1 : 1,5$.

Le acque dei pozzi 12, 13 e 14 dell'area di Alì, situati lungo la costa ionica dell'isola, con elevate quantità di cloro, notevolmente saline e con valori di δO^{18} molto positivi, indizi di apporti di acqua marina, creano una certa difficoltà nella loro interpretazione. Infatti esse, prelevate in diversi periodi dell'anno, presentano ogni volta composizioni chimiche e temperature differenti dalle precedenti (tab. 5). Risulta piuttosto difficile giustificare, da un punto di vista geochimico, delle variazioni così macroscopiche, se non ammettendo degli apporti contingenti d'altra acqua che nel caso specifico potrebbe essere acqua marina. Per uno studio genetico e per

evidenziare eventuali interrelazioni tra i pozzi è necessaria, pertanto, una serie di campionamenti periodici; particolare attenzione deve essere posta al pericolo d'immissione di acqua marina in seguito ad emungimento prolungato. Non è improbabile infatti, che allo stato attuale, esista già per i pozzi più vicini alla costa un inquinamento di acqua marina.

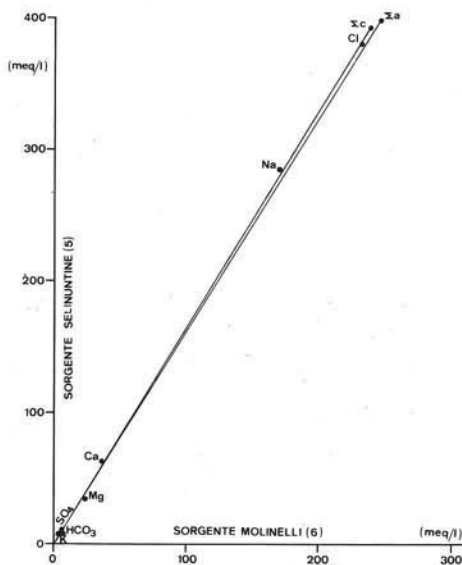


Fig. 6. — Relazione tra la composizione chimica delle sorgenti Terme Selinuntine e Molinelli.

genti, insieme alla numero 7 (Fontana Calda), appartengono al bacino di Sciacca.

Dall'utilizzazione di un diagramma piano (fig. 7), derivato dal diagramma di fig. 2, ma in cui viene utilizzata di nuovo la salinità come variabile (TONANT), si evince che la sorgente (6) è il risultato della diluizione della sorgente (5) con un'acqua a bassa salinità, quale potrebbe essere quella della sorgente (7). Che debba necessariamente essere la sorgente numero 7 e non una qualunque acqua meteorica è dimostrato dal grafico di fig. 8 dove l'allineamento si verifica soltanto con un'acqua a bassa salinità e con valore di δO^{18} di $-4,30$.

Semplici calcoli mostrano che l'acqua delle Terme Selinuntine diluita $1 : 0,7$ con l'acqua della sorgente Fontana Calda dà luogo ad un'acqua con composizione chimica ed isotopica simile a quella della sorgente Molinelli.

Correlazioni tra sorgenti

Dall'esame delle tabelle 3 e 4 si nota che le sorgenti n. 5 (T. Selinuntine) e n. 6 (Molinelli) presentano una composizione percentuale e rapporti tra variabili leggermente differenti da quelli dell'acqua di mare ma eguali tra loro. Il grafico di fig. 6 consente una visualizzazione di tale concordanza. Queste sorgenti,

Sorgente n. 6 (A = Comp. calcolata e B = Comp. reale in meq/l)

	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	HCO ₃	Sr	δO ¹⁸ (H ₂ O)
A	39,4	22,0	169,1	5,5	225,4	7,3	7,1	0,78	-2,48
B	37,8	24,1	171,0	5,2	232,0	6,6	7,1	0,78	-2,51

Anche la sorgente Acqua Santa, appartenente allo stesso bacino ed ormai scomparsa, ma di cui vi è l'analisi eseguita presso l'Istituto di Idrologia della Università di Pavia in data 23-5-1973, può essere considerata l'effetto di una diluizione, con un rapporto diverso, dell'acqua delle terme Selinuntine con un'acqua a bassa salinità (fig. 9).

TABELLA 5

Analisi chimiche dei pozzi dell'area di Alì relative a campionamenti eseguiti in diversi periodi dell'anno

	Data	T	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO ₃	SO ₄
Fratelli Marino I (13)	20/01/77	27.9	16.5	14.8	27.2	1.0	27.0	14.6	21.6
	8/06/77	30.6	28.0	17.0	75.1	2.1	78.0	18.3	19.4
	*	--	29.9	37.0	43.5	17.9	35.4	--	15.6
Fratelli Marino II (14)	20/01/77	25	25.3	20.2	109.2	3.3	118.0	21.1	25.2
	8/06/77	34	65.9	59.7	437.0	10.0	501.0	25.8	29.0
	*	39.5	74.8	56.6	503.7	--	574.1	18.1	47.9
Granata Cassibile (12)	26/10/76	33.7	32.6	25.6	165.4	4.2	199.0	14.1	24.4
	19/01/77	26.8	77.6	36.1	499.8	13.7	580.0	27.6	33.5
	*	--	43.8	34.9	523.1	--	577.9	27.6	48.4

* Le composizioni chimiche riportate sono rilevate dagli opuscoli informativi forniti dai titolari degli stabilimenti termali.

Le sorgenti 1, 2, 3 e 4 dell'area Alcamo-Segesta-Montevago mostrano una qualche correlazione deducibile dall'allineamento sul diagramma di fig. 2 e sul diagramma da esso derivato (fig. 10). Si possono formulare per tale allineamento diverse ipotesi, o che le sorgenti appartengano ad un unico acquifero e quindi avvenga una differenziazione durante la risalita verso l'esterno, oppure che le sorgenti appartengano ad acquiferi posti a diversa profondità ed alimentati da acque meteoriche che attraversino terreni litologicamente simili. L'appartenenza ad un unico acquifero è da prendere maggiormente in considerazione per quanto verrà detto in appresso nel paragrafo sui geotermometri.

È da notare che tutte e quattro le sorgenti presentano un rapporto Ca/SO₄ prossimo all'unità per cui è pensabile che queste acque attraversino la serie gessoso-solfifera.

Relazione H₂S-SO₄

Tra le acque in cui il rapporto Ca/SO₄ è lontano dall'unità, le sorgenti di Sclafani Bagni (10 e 17) meritano un'attenzione particolare. Le relazioni tra la

concentrazione di ione SO_4 e composizione chimica consentono alcune considerazioni sui processi ossido-riduttivi cui sono soggette le acque.

La sorgente di Sclafani Bagni (10), facente parte del gruppo delle acque molto

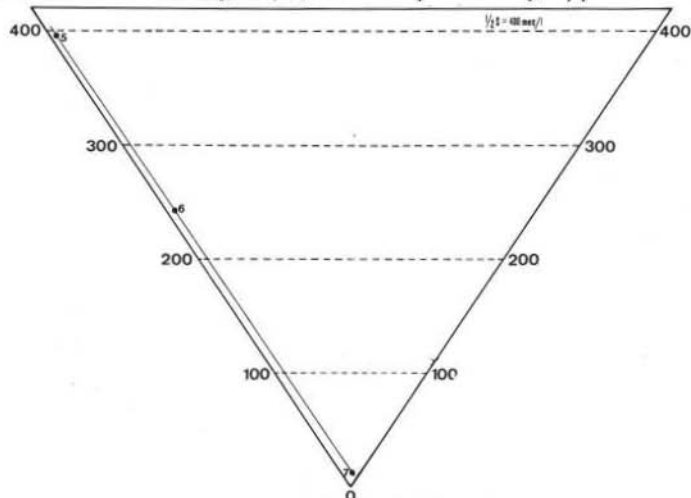


Fig. 7. — Relazione tra le sorgenti dell'area di Sciacca in funzione della salinità.

saline, non sembra aver ricevuto un apporto di acqua marina, tuttavia il grafico di fig. 8 potrebbe far pensare il contrario. Il valore di $\delta\text{O}^{18}(\text{H}_2\text{O})$ piuttosto positivo ($-4,34$) indicherebbe che l'acqua, nella sua circolazione profonda, possa aver subito scambi isotopici con le rocce circostanti ed anche una modificazione della sua composizione chimica.

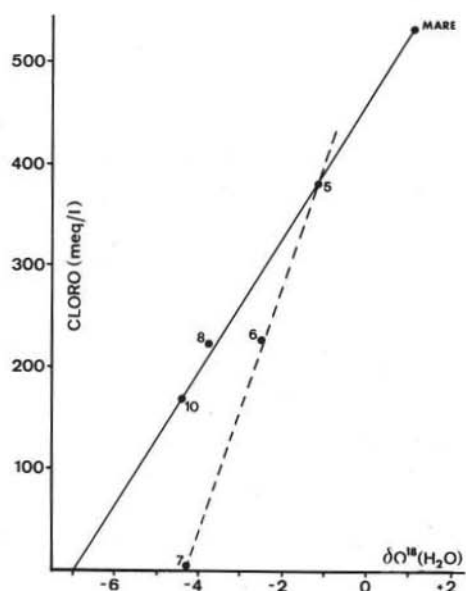


Fig. 8. — Relazione tra Cl e $\delta\text{O}^{18}(\text{H}_2\text{O})$ relativa alle sorgenti dell'area di Sciacca (5, 6, 7) e alle sorgenti Termini Imerese (8) e Sclafani Bagni (10).

Risulta interessante il confronto tra questa sorgente e la n. 17. Quest'ultima infatti si trova a pochi metri dalla precedente ed è fredda. Dall'analisi chimica ed isotopica si nota un'eguaglianza fra le due acque a parte un contenuto maggiore in solfato e l'assenza di idrogeno solforato per la sorgente fredda, oltre a valori di Eh rispecchianti condizioni completamente differenti. Il relativamente alto contenuto di ione ammonio (5,5 ppm), nella sorgente 10, insieme a quanto detto prima, potrebbe far pensare ad una produzione di H_2S proveniente dalla riduzione batterica dello ione SO_4 .

Una reazione contraria deve essere ipotizzata per la sorgente Acqua Fitusa

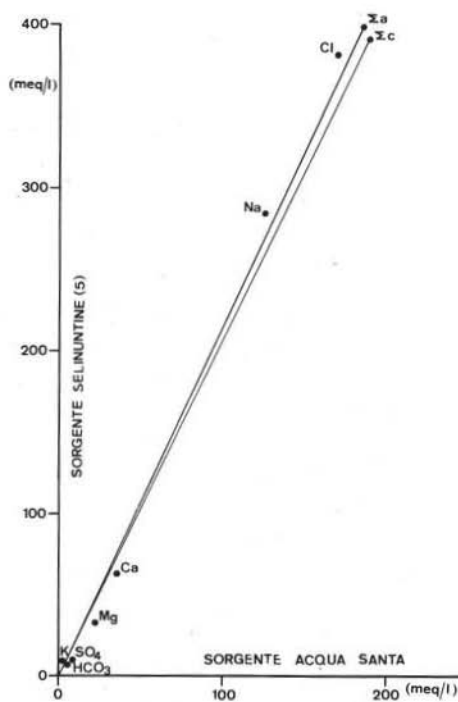


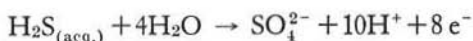
Fig. 9. — Relazione tra la composizione chimica delle sorgenti Terme Silinuntine e Acqua Santa.

sitivizzazione dell'1‰, che chiaramente non giustifica il valore di $\delta O^{18} = -3,41$. Tale valore troverebbe giustificazione solo in presenza di alte temperature in profondità, per cui gli scambi isotopici fra acqua e calcari avvengono in maniera massiccia. Attualmente non siamo certi di tale ipotesi per la mancanza di ulteriori misure, prima fra tutte il rapporto isotopico dell'idrogeno. La interrelazione tra SO_4^{2-} ed H_2S in tutte le sorgenti termali sulfuree dell'isola è attualmente oggetto, presso il nostro Istituto, di un'indagine isotopica allo scopo di individuarne i rapporti e l'origine.

Geotermometri

I due geotermometri più comunemente usati sono quello relativo al contenuto di SiO_2 nell'acqua e quello che tiene conto dei contenuti di sodio, potassio e calcio. Più precisamente il primo sfrutta la diversa solubilità di SiO_2 in funzione della temperatura (FOURNIER e ROWE, 1966) mentre l'altro è basato sulla dipendenza della temperatura della funzione $F(Na, K, Ca)$ (FOURNIER e TRUSDELL, 1973). Non sempre, comunque, i risultati ottenibili sono soddisfacenti poichè l'utilizzazione di questi geotermometri è condizionata da un certo numero di limitazioni (FOURNIER, WHITE e TRUSDELL, 1974) quali ad esempio che nessuna riequilibrio deve avvenire durante la risalita dell'acqua o che non si abbiano fenomeni di mescolamento con acque superficiali o sotterranee fredde.

(11) caratterizzata da una salinità inferiore alla precedente. Per questa sorgente, infatti, l'alto contenuto di ione solfato suggerisce che parte di esso possa essersi originato dall'ossidazione batterica dell'idrogeno solforato secondo la reazione:



Una tale reazione è confermata dal fatto che il contenuto di ione solfato è molto più alto della quantità necessaria a saturare calcio e magnesio. Tuttavia la reazione di ossidazione non giustifica affatto il valore troppo positivo di $\delta O^{18}(H_2O)$, infatti ammettendo, come caso limite, che tutto lo ione solfato provenga dall'ossidazione dell'idrogeno solforato e che per tale ossidazione sia stato utilizzato solo l'ossigeno della molecola d'acqua ed esclusivamente molecole H_2O^{16} , si otterrebbe al massimo una

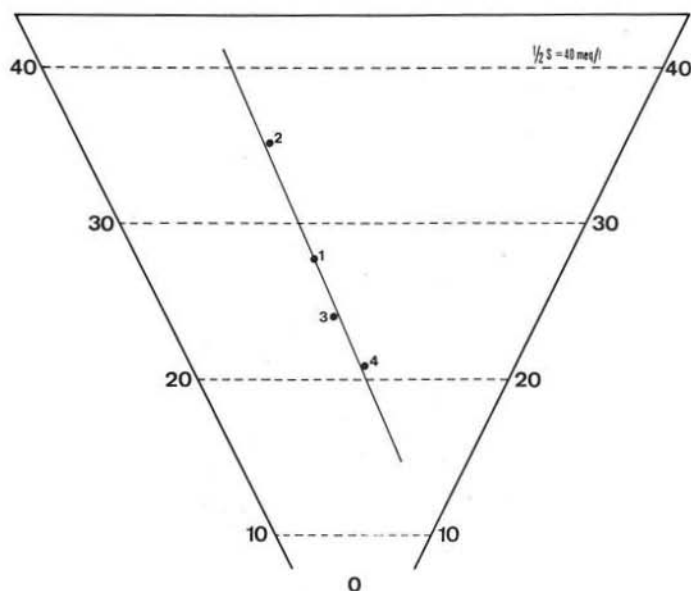


Fig. 10. — Relazione tra le sorgenti dell'area Alcamo-Castellammare-Montevago in funzione della salinità.

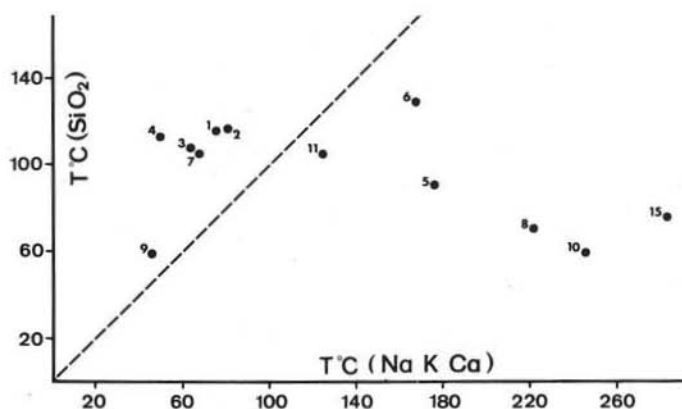


Fig. 11. — Diagramma delle temperature calcolate con i geotermometri SiO_2 e Na, K, Ca per le sorgenti in istudio. Si può osservare che tutti i punti si discostano dalla linea tratteggiata che indica la concordanza fra le temperature stimate con i due geotermometri.

Le sorgenti da noi esaminate, a nostro avviso, come si è visto dai capitoli precedenti a proposito dei mescolamenti, non soddisfano interamente ai requisiti richiesti per cui, anche per questo, nel grafico della fig. 11, che mostra le temperature calco-

late con i due geotermometri, si nota che vi sono delle marcate discordanze tra i due valori. I valori calcolati col geotermometro Na-K-Ca per le sorgenti ad alto contenuto salino risultano enormemente più alti di quelli calcolati con l'altro geotermometro. Questo, comunque, trova una sua spiegazione nel fatto che anche piccole immissioni di acqua di mare, circostanza evidenziata precedentemente per alcune sorgenti, introducono grandi quantità di Na, K e Ca e quindi falsano notevolmente i risultati.

Ciò porterebbe a concludere che almeno per queste sorgenti la temperatura stimata del contenuto di SiO_2 sia più attendibile dal momento che l'apporto in silice dell'acqua marina è trascurabile.

Come è visibile dal grafico vi è anche un gruppo di sorgenti per le quali avviene il fenomeno inverso e cioè i valori delle temperature col geotermometro ad SiO_2 sono superiori a quelli calcolati con l'altro metodo anche se le differenze tra i due valori sono di gran lunga inferiori a quelle notate precedentemente. È da notare, comunque, che all'interno di questo gruppo le sorgenti 1, 2, 3 e 4, nell'ambito di utilizzazione del medesimo metodo, mostrano una omogeneità di temperature, e ciò ancor di più supporta la nostra ipotesi di una loro origine comune.

Considerazioni conclusive

I risultati ottenuti mostrano che il termalismo siciliano si presenta, a prima vista, piuttosto eterogeneo. Si è comunque individuato e quantificato in maniera inequivocabile la partecipazione dell'acqua marina nella sorgente Termini Imerese nel rapporto $\approx 1 : 1,5$ e nel caso delle sorgenti del gruppo di Ali in un rapporto per il momento non definito.

Nell'ambito di aree omogenee si sono ipotizzate delle strette relazioni definendo i mescolamenti tra le sorgenti Terme Selinuntine-Molinelli-Fontana Calda e si sono anche evidenziati dei rapporti genetici come nel caso delle Terme Segestane, Gorga e Acque Calde Montevago.

I valori piuttosto positivi di δO^{18} di Sclafani Bagni ($-4,34$) e Acqua Fitusa ($-3,41$) farebbero supporre la presenza di alte temperature in profondità. Questo non viene però avvalorato dai geotermometri anzi la silice indica che le temperature dei serbatoi non dovrebbero discostarsi molto da quelle osservate in superficie. I valori della silice anche per le sorgenti Cefalà Diana, Trabia e il gruppo Alcamo-Segesta Montevago avvalorerebbero un'analogha considerazione.

Si ritiene che nel prosieguo degli studi del termalismo siciliano resta da valutare ancora qualche parametro, come ad esempio il B, e da chiarire maggiormente le anomalie isotopiche che si riscontrano nelle sorgenti della Sicilia Centro-settentrionale (Acqua Fitusa e Sclafani Bagni).

Nell'area di Sciacca si dovrà approfondire la problematica relativa alla genesi delle Terme Selinuntine e di Fontana Calda, termini estremi dei vari mescolamenti individuati. Per le prime si tratta di acque abbastanza saline, ricche in NaCl, in riva al mare e non strettamente legate all'acqua marina, per le seconde invece si

tratta chiaramente di un acquifero carbonatico piuttosto superficiale che ha un $\delta O^{18} = -4,30$ (mescolamento con vapore?).

Da un punto di vista geotermico le aree più interessanti oltre a quella di Sciacca, che ha le temperature superficiali più elevate e una fase vapore vicino alle sorgenti termali, restano quelle della Sicilia centro-settentrionale, per le anomalie già menzionate, e quelle di Alcamo Segesta Montevago dove sono poco noti gli spessori delle formazioni carbonatiche.

In questa zona, infine andrebbero primariamente meglio definiti i circuiti idrogeologici.

Ringraziamenti. — Gli autori ringraziano il Prof. A. LONGINELLI per il contributo determinante nell'interpretazione dei dati provenienti dalle analisi isotopiche e per le costruttive, stimolanti discussioni durante tutto il corso delle ricerche; il Prof. F. TONANI per la discussione di alcuni metodi per rappresentare la chimica fondamentale delle acque, non ancora pubblicati, con i quali sono stati costruiti i diagrammi delle fig. 7 e 10 e sono state ricavate le conseguenti deduzioni; il Sig. MICHELE CACCIATORE per la sua assistenza tecnica che, sia in campagna che in laboratorio, ha avuto contemporaneamente le rare doti della validità e della generosità.

BIBLIOGRAFIA

- 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. (in corso di stampa).
- CRAIG H. (1961) - *Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters*. Science, 133, n. 4567, 1833-1834.
- EPSTEIN S., MAYEDA T. (1953) - *Variation of O^{18} content of waters from natural sources*. Geochim. Cosmochim. Acta, 4, 213-224.
- FOURNIER R. O., ROWE J. J. (1966) - *Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-steam wells*. Amer. Jour. Sci., 264, 685-697.
- FOURNIER R. O., TRUESDELL A. H. (1973) - *An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters*. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 1255-1275.
- FOURNIER R. O., WHITE D. E., TRUESDELL A. H. (1974) - *Geochemical indicators of sub surface temperature. Part 1, Basic assumptions*. U. S. Geol. Surv. J. Res., 2, 259-262.
- TONANI F. (comunicazione personale).