

PAOLA CELLINI LEGITTIMO \*, MARINO MARTINI \*\*, GIOVANNI PICCARDI \*

## IL CONTENUTO DI METALLI PESANTI NELLE ACQUE FREATICHE DI VULCANO E L'INFLUENZA DI FLUIDI IDROTERMALI

RIASSUNTO. — Lo stato di attività di un sistema vulcanico esercita presumibilmente una notevole influenza sulla composizione chimica delle acque freatiche di aree circostanti, e soprattutto sul contenuto dei costituenti in tracce.

È stata studiata la distribuzione di Cu, Zn, Cd e Pb, insieme e comparativamente con quella di Fe e Mn, nelle acque freatiche di Vulcano (Isole Eolie).

Il confronto delle concentrazioni medie riscontrate nelle acque (Zn 121 ppb, Cu 18,4 ppb, Pb 3,9 ppb, Cd 1,7 ppb) con i valori delle rocce dedotti da studi precedenti nella stessa zona (Zn 75 ppm, Cu 30 ppm, Pb 45 ppm, Cd 1 ppm) indica una maggiore mobilità di Zn e Cd rispetto a Cu e Pb. Per nessuno dei suddetti metalli si verificano condizioni per la formazione di composti insolubili, e il diverso comportamento sembra giustificato dal diverso grado di alterabilità dei minerali primari dei quali gli stessi metalli fanno parte. Mentre per Zn e Cd è più probabile una presenza sotto forma di solfuri allo stato disperso, Cu parzialmente e Pb prevalentemente dovrebbero essere concentrati in minerali silicatici.

La concentrazione di Fe e Mn, oltre che dalla alterabilità dei minerali (pirosseni, olivina, magnetite), dipende dalla possibilità di persistenza in soluzione dei loro ioni, che possono dar luogo a composti insolubili. Finché le condizioni ambientali permangono riducenti e, pur debolmente, acide, è possibile osservare una presenza quantitativamente consistente dei due metalli (fino a 130 ppm Fe e 20 ppm Mn); processi di neutralizzazione e ossidazione, favorendo la formazione e la precipitazione di idrossidi, producono un progressivo impoverimento fino a completa scomparsa del ferro, e successivamente anche del manganese che può persistere un po' più a lungo in soluzione.

La distribuzione delle concentrazioni di Cu, Zn, Cd e Pb nelle acque freatiche di Vulcano non sembra evidenziare significative anomalie areali; la presenza di Fe e Mn, considerata indizio di condizioni ambientali acide e riducenti, è attribuita ad influenza di fluidi idrotermali, e l'addensamento dei campioni con tali caratteristiche lungo direzioni preferenziali sembra consentire di localizzare le fratture attraverso le quali tali apporti si manifestano.

ABSTRACT. — Weathering of rocks from active volcanic systems can produce into phreatic waters of surrounding areas concentrations of heavy metals higher than those observed in non-volcanic areas.

The distribution of Cu, Zn, Cd and Pb, as well as the presence of Fe and Mn, in phreatic waters of Vulcano were separately investigated.

The comparison of mean values observed in waters with those for rocks of Vulcano given in previous papers points out a greater mobility of Zn and Cd with respect to Cu and Pb.

Since conditions of saturation for any compound of the same metals are not reached, the different behaviour seems justified by the different degree of alteration of primary minerals

\* Istituto di Chimica Analitica. \*\* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università, via La Pira 4, 50121 Firenze. C.N.R. - Centro di Studio per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti.

in which those metals are contained. Zn and Cd are probably present as dispersed sulphide mineralization, while Cu and Pb should be partially or mainly concentrated in silicate minerals.

The concentration in the studied waters of Fe and Mn depends instead both on the alteration of their minerals (pyroxenes, olivine, magnetite) and on the possibility of formation of insoluble compounds.

As long as solutions are reducing and, even slightly, acid, relatively high concentrations can be observed (up to 131 ppm Fe and 20 ppm Mn); when the environment changes to oxidizing and neutral, precipitation processes follow which gradually produce the complete removal from the solution of both metals.

No significant feature arises from distribution of Cu, Zn, Cd and Pb, in phreatic waters of Vulcano; the presence of Fe and Mn is instead regarded as an indication of acid and reducing conditions, ascribed to the influence of hydrothermal fluids.

The crowding of sampling points where Fe and Mn are observed along preferential directions seems to point out the feeding paths of those fluids.

Lo studio del contenuto di metalli pesanti in acque freatiche facenti parte di un sistema vulcanico, oltre che accrescere le scarsissime informazioni esistenti al riguardo, presenta un interesse più specifico in quanto sembra possibile che l'entità dei processi di alterazione che originano la concentrazione degli stessi metalli nelle soluzioni naturali sia determinata dallo stato di attività del sistema.

È probabile infatti che la scarsa mobilità degli elementi considerati venga influenzata da un significativo modificarsi delle condizioni fisico-chimiche che la regolano, e che quindi variazioni nella concentrazione di tali metalli in soluzione siano da attribuire a mutate condizioni del sistema, e ne costituiscano un indizio.

#### TABELLA I

##### *Corrispondenza dei campioni prelevati nelle varie campagne*

I numeri sulla stessa linea orizzontale si riferiscono agli stessi pozzi

Maggio 1978	Settembre 1978	Marzo 1979
1701	1751	1801
1702	1752	1802
1703	1753	1803
1704	1754	1804
1705	1755	1805
1706	1756	1806
1707	1757	1807
1708	1759	1808
1709	1760	1809
1710	1761	1810
1711	1762	1811
1712	1774	1817
1713	1772	1831
1714	1776	1815
1715	1765	1814
1716	1764	1813
1717	1765	1812
1718	1766	1827
1719	1767	1826
1720	1768	1824
1721	1769	1825
1722	1775	1830
1724		
1725	1777	
1726	1770	
1727	1771	1828
1728	1779	1829
1729	1780	1819
1730	1785	1820
1731	1784	
1732	1786	
1733	1787	1832
1734	1788	1833
1735	1783	1835
1736	1782	1825
1737	1782	1821
1738	1775	1822
1739	1789	1816
1740	1778	1834
		1818
		1836

influenzata da un significativo modificarsi delle condizioni fisico-chimiche che la regolano, e che quindi variazioni nella concentrazione di tali metalli in soluzione siano da attribuire a mutate condizioni del sistema, e ne costituiscano un indizio.

Questo aspetto diagnostico assume tanta maggiore importanza nel caso di Vulcano, che ha mostrato nel periodo successivo all'ultima manifestazione esplosiva del 1888-1890 varie fluttuazioni di attività che ne attestano la pericolosità potenziale.

#### **Campionamento e metodi analitici**

L'ubicazione dei campioni raccolti nel corso di tre missioni è indicato nella fig. 1, che riporta la numerazione relativa al campionamento effettuato nel maggio 1978; la corrispondenza numerica con i campioni prelevati successivamente è data nella tabella 1.

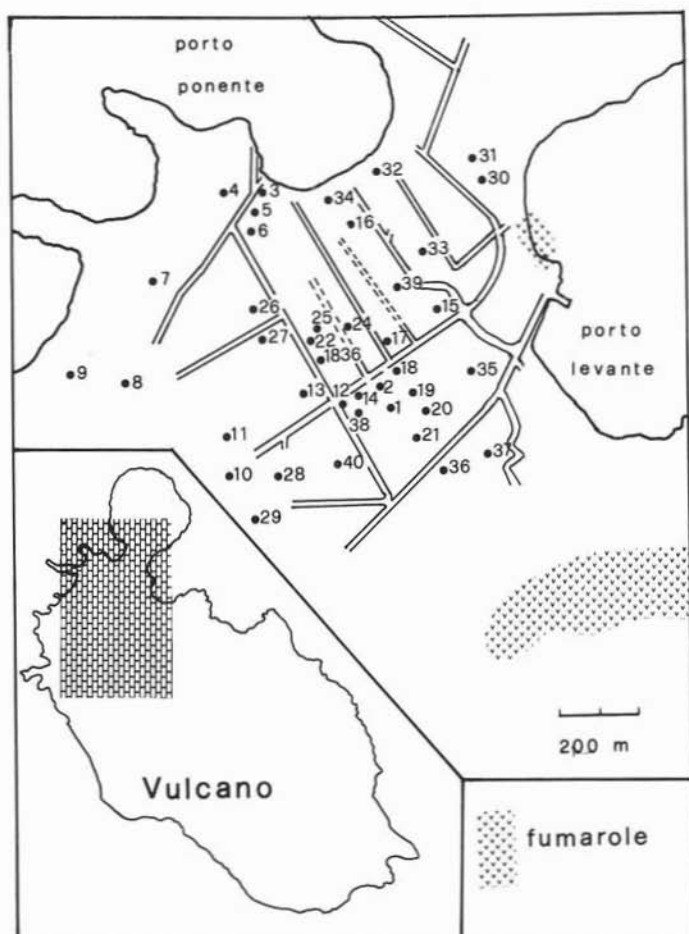


Fig. 1. — Ubicazione dei campioni; la numerazione si riferisce al campionamento del maggio 1978, omettendo le prime due cifre. Il campione 1836 è stato prelevato nel marzo 1979

Ferro e manganese sono stati determinati mediante spettrofotometria di assorbimento atomico. Per gli altri metalli è stata impiegata la voltammetria anodica in impulso differenziale con elettrodo stazionario a goccia di mercurio: come elettrolita di supporto è stato usato un tampone acetico a pH 4,7. Le sostanze organiche sono state distrutte previamente mediante lenta digestione con acido nitrico e perclorico (PICCARDI e LEGITTIMO CELLINI, 1974).

### Analisi dei risultati

Le diverse caratteristiche geochimiche e la diversa concentrazione nelle rocce la cui alterazione determina la presenza dei metalli nelle acque esaminate, ha indotto a prendere in considerazione separatamente gli elementi in tracce Cu, Zn, Cd e Pb ed i più abbondanti Fe e Mn.

## Distribuzione di Cu, Zn, Cd e Pb

TABELLA 2  
 Contenuto di Cu, Zn, Pb  
 nei campioni esaminati

n° campione	Cu	Zn	Cd	Pb
1702	22	60	8,5	6,6
1703	10	65	2,2	2,9
1707	4,4	77	1,0	8,1
1708	15	87	1,3	2,6
1709	7,8	346	2,7	2,5
1710	28	2996	4,9	3,7
1711	40	18	1,2	3,5
1712	60	20	4,5	3,0
1715	1545	625	3,2	2,7
1716	34	35	2,5	8,9
1717	17	42	2,5	1,5
1720	7,7	195	3,1	2,2
1721	7,2	44	1,1	1,1
1722	9,0	14	3,1	2,8
1725	22	5,0	tr.	tr.
1729	6,0	31	1,1	3,7
1731	20	9,4	2,0	3,7
1732	46	39	0,8	2,6
1734	18	72	6,7	tr.
1735	18	1412	tr.	tr.
1736	14	17	0,9	2,4
1737	8,0	260	n.d.	n.d.
1739	14	64	4,5	tr.
1740	25	44	4,2	3,4
1752	17	69	0,5	7,4
1753	14	24	3,4	16
1757	15	91	1,3	4,3
1759	11	254	1,5	1,8
1760	7,2	824	3,7	2,8
1761	9,0	1430	1,6	2,7
1762	4,4	49	0,7	2,8
1763	2422	550	3,2	3,8
1764	18	54	1,0	11
1765	7,7	361	tr.	5,1
1768	7,5	181	0,5	4,9
1769	17	450	0,5	131
1773	2,6	13	tr.	3,8
1774	60	119	2,2	4,2
1777	6,7	109	tr.	tr.
1778	11	81	2,2	2,6
1780	19	34	1,5	41
1781	11	7,4	1,7	2,2
1782	8,0	4140	n.d.	n.d.
1783	12	481	4,5	15
1784	13	30	tr.	tr.
1786	55	26	1,0	4,3
1788	43	47	1,0	6,6
1789	24	23	tr.	tr.

Le concent. sono espresse in microgrammi/litro.

sembra probabile che lo zinco ed il cadmio siano presenti sotto forma di mineralizzazioni disperse di solfuri, e che, il rame parzialmente ed il piombo prevalentemente, siano concentrazioni in minerali silicatici.

Prendendo in considerazione la distribuzione areale dei contenuti più significativi dei singoli elementi, non sembra possibile rilevare particolarità di rilievo, e la dispersione dei valori analitici appare piuttosto dovuta alla presenza di disomo-

Come può desumersi dalla tabella 2 e dalla fig. 2, il contenuto dei vari metalli nelle acque freatiche di Vulcano varia entro limiti piuttosto ampi; è comunque possibile verificare, sia considerando i dati singoli che le medie delle concentrazioni osservate, che l'ordine di abbondanza è generalmente  $Zn > Cu > Pb > Cd$ .

Questo carattere costante ed il fatto che con pochissime eccezioni nei campioni esaminati si rilevi la presenza di tutti i metalli considerati, induce a ritenere che il processo che dà luogo alle concentrazioni osservate sia sostanzialmente uniforme in tutta l'area investigata, e che corrisponda ad alterazione delle rocce ad opera di acque meteoriche.

La minore mobilità di Cu e Pb, indicata dai valori del rapporto  $R$  della tabella 4, non sembra da attribuire a fenomeni di precipitazione di minerali secondari, in quanto nelle soluzioni esaminate non si rilevano condizioni di saturazione rispetto a combinazioni di questi elementi (MARTINI, 1979); il diverso comportamento sembra invece da attribuire alla diversa alterabilità dei minerali primari nei quali i metalli considerati sono contenuti.

Infatti, pur non disponendo di informazioni al riguardo per le rocce di Vulcano, dal comportamento osservato in rocce di simile natura (TAYLOR, 1965)

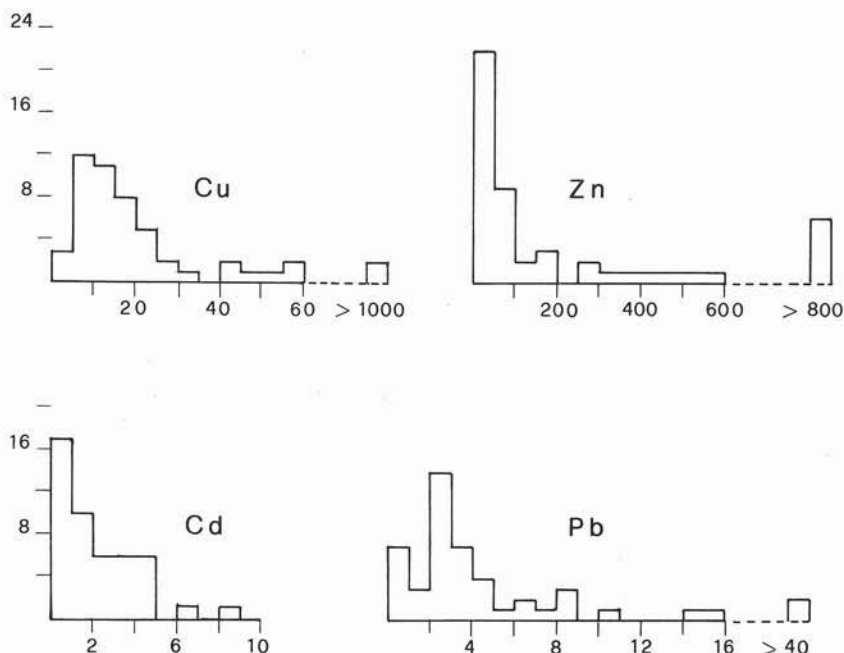


Fig. 2. — Istogrammi di frequenza relativi a Cu, Zn, Cd, Pb. In ordinate è riportato il numero dei campioni ed in ascisse la concentrazione in microgrammi/litro.

genità, del tutto accidentali, nei processi di alterazione e nelle rocce che da questi sono interessate.

### Distribuzione di Fe e Mn

Il ferro ed il manganese fanno parte di minerali scarsamente alterabili (pirosseni, olivina, magnetite), e solo quando le acque di lisciviazione acquisiscono un carattere acido è possibile osservare un apprezzabile grado di alterazione ed apporti rilevabili di  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  alle acque freatiche.

Finchè l'ambiente rimane riducente e, sia pur debolmente, acido, la concentrazione dei due ioni in soluzione può raggiungere anche valori piuttosto elevati; se però intervengono processi di ossidazione e neutralizzazione si ha precipitazione di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e, per valori ancora più elevati del potenziale di ossidoriduzione (Eh) e del pH, anche quella di composti di Mn con numero di ossidazione superiore.

La situazione osservata a Vulcano sembra ben adattarsi a questo schema. Infatti, i campioni con i valori più elevati dei due metalli provengono da pozzi ubicati in vicinanza del cratere o sull'istmo, in zone appunto ove è più probabile l'influenza di emanazioni fumaroliche.

L'acido solfidrico, che fa costantemente parte dei gas fumarolici, è abbastanza rapidamente ossidato a contatto con l'ambiente superficiale e dà luogo ad acido solforico; laddove si creano queste condizioni di acidità, più intensa sarà l'alterazione delle rocce, e potranno aversi apporti di  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ .

Man mano che ci si allontana dalla zona « fumarolica », la neutralizzazione

TABELLA 3  
*Contenuto di Mn e Fe  
 nei campioni prelevati*

n° campione	Mn	Fe
1702	0,17	0,20
1703	0,60	0,29
1704	0,19	0,51
1705	0,09	0,18
1715	1,62	0,17
1716	0,31	0,42
1718	0,12	0,08
1721	0,09	0,08
1725	4,42	0,22
1730	0,05	0,17
1731	0,65	0,85
1732	1,15	0,22
1734	1,41	--
1735	1,33	1,52
1736	0,05	0,17
1737	19,90	79,00
1739	3,87	0,16
1740	0,31	2,70
1752	0,11	0,08
1753	1,03	0,45
1754	0,18	0,71
1763	2,05	0,10
1764	0,39	0,41
1765	0,05	--
1766	0,14	--
1767	0,08	0,10
1768	0,23	0,08
1777	8,78	0,31
1778	0,44	5,19
1781	0,06	0,21
1782	3,17	131,00
1783	1,62	2,08
1784	11,80	48,00
1786	2,73	0,51
1787	0,59	4,25
1788	0,71	--
1789	6,63	0,13
1803	1,78	0,86
1814	1,00	0,45
1818	0,36	3,56
1821	0,22	0,17
1822	2,11	88,00
1823	1,51	0,86
1827	0,09	--
1832	1,75	0,39
1834	2,94	0,30
1835	1,10	0,27
1836	0,43	1,64

Sono omessi i campioni con concentrazioni di entrambi i metalli inferiori a 0,05 milligrammi/litro.

Le concentraz. sono espresse in milligrammi/litro.

Dalle figure 3-5 è possibile verificare che i campioni contenenti apprezzabili quantità di Fe e Mn sono allineati secondo una direzione preferenziale parallela alla frattura principale NNO-SSE che alimenta il sistema fumarolico, e che tale andamento risulta ben rilevabile anche quando, probabilmente per effetto di fattori stagionali, si produce una generale diminuzione della concentrazione dei metalli nella falda freatica.

TABELLA 4  
*Valori medi di Cu, Zn, Cd, Pb nelle  
 rocce di Vulcano e nelle acque freatiche  
 esaminate*

	Rocce della Fossa (*)	Acque freatiche	R
Cu	30 ppm	18,4 ppb	0,661
Zn	75 ppm	121 ppb	0,161
Cd	1 ppm	1,7 ppb	0,170
Pb	45 ppm	3,9 ppb	0,009

Per queste ultime si sono escluse dal calcolo le concentrazioni anomalmente elevate:

$$R = \frac{\text{concentrazione nelle acque}}{\text{concentrazione nelle rocce}} \times 100$$

(\*) Da VALETTE, 1977.

delle soluzioni e l'aumento del valore di Eh provocano la progressiva precipitazione dell'idrossido ferrico, ed i tenori di ferro nelle acque si attenuano per poi annullarsi del tutto a distanze un po' maggiori.

Un fenomeno del genere interessa anche il manganese che però, date le sue caratteristiche, può essere presente anche quando il ferro è praticamente scomparso dalla soluzione.

La presenza del ferro e del manganese in acque freatiche sembra dunque da ricondurre all'esistenza di condizioni ambientali sufficientemente acide e riducenti, che possono prodursi per apporto alla falda freatica di emanazione fumarolico o di soluzioni che ne hanno ricevuto il contributo.

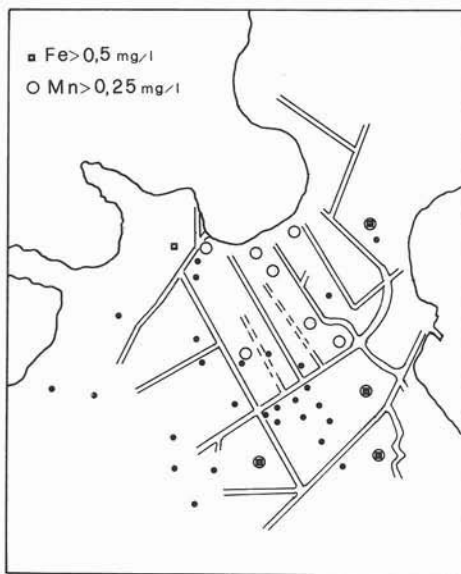


Fig. 3. — Distribuzione della concentrazione di Fe e Mn nei campioni del maggio 1978.

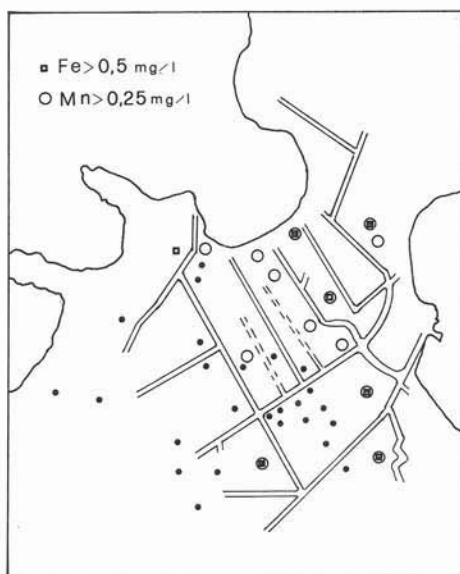


Fig. 4. — Distribuzione della concentrazione di Fe e Mn nei campioni del settembre 1978.

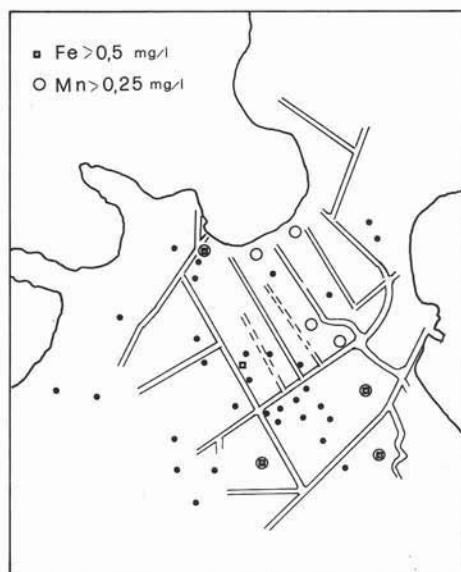


Fig. 5. — Distribuzione della concentrazione di Fe e Mn nei campioni del marzo 1979.

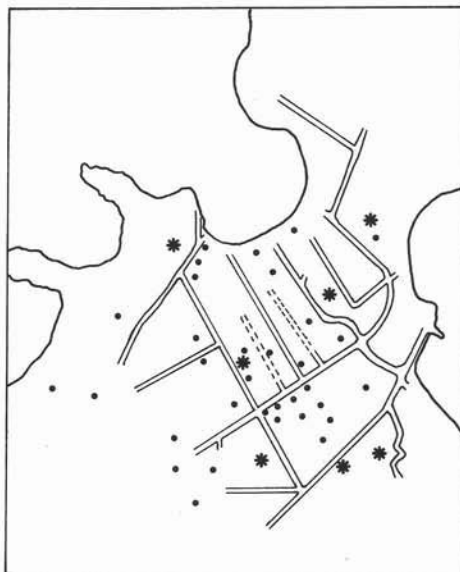


Fig. 6. — Esame delle concentrazioni di Fe e Mn: con asterisco sono indicati i campioni aventi un rapporto Fe/Mn superiore a 2.

Il rapporto Fe/Mn, date le caratteristiche del processo di precipitazione, può costituire un indice del grado di evoluzione delle soluzioni considerate, nel senso che il suo valore diminuisce all'allontanarsi dalla zona ove si manifestano con

maggiore intensità le condizioni favorevoli alla presenza dei due metalli in soluzione.

L'ubicazione dei punti di prelievo dei campioni con valori più elevati di tale rapporto (fig. 6) sembra quindi da riconnettere più direttamente alle vie di alimentazione dei fluidi profondi, ed appare idonea ad identificarne la traccia.

### Conclusioni

La presenza di Cu, Zn, Cd e Pb nella falda freatica di Vulcano è attribuita ad alterazione, ad opera di acque meteoriche, delle rocce, ove Zn e Cd sembrano essere presenti sotto forma di mineralizzazioni disperse di solfuri, mentre parzialmente Cu e prevalentemente Pb si ritengono concentrati in minerali silicatici.

La distribuzione delle concentrazioni dei suddetti metalli non presenta caratteri significativi, ed appare determinata da fattori accidentali.

La presenza di Fe e Mn invece è ritenuta indizio di condizioni ambientali acide e riducenti, ed attribuita all'influenza di fluidi idrotermali.

Il valore del rapporto Fe/Mn sembra inoltre consentire di localizzare le fratture attraverso le quali tali apporti si manifestano.

Una significativa variazione dell'attività fumarolica, e conseguentemente del suo effetto sulla falda freatica, sono fenomeni presumibilmente da ricollegare allo stato di attività dell'intero sistema vulcanico; si ritiene perciò che la distribuzione di ferro e manganese nelle acque di Vulcano sia da tenere in considerazione in un quadro generale di controllo e sorveglianza vulcanica.

Progetto Finalizzato Geodinamica: pubblicazione n. 221.

### BIBLIOGRAFIA

- GARRELS R. M. e CHRIST C. L. (1967) - *Solutions, minerals and equilibria*. Harper and Row, New York.
- HAJASH A. (1975) - *Hydrothermal processes along Mid-Ocean ridges: an experimental investigation*. Contr. Miner. Petrol., 53, 205-226.
- Handbook of Geochemistry*, Wedepohl K. H. Ed., Springer Verlag, New York.
- KELLER J. (1974) - *Petrology of some volcanic rock series of the Aeolian Arc, Southern Tyrrhenian Sea: Calc-alkaline and Shoshonitic associations*. Contr. Miner. Petrol., 46, 28-47.
- KRAUSKOPF K. B. (1957) - *Separation of manganese from iron in sedimentary processes*. Geoch. Cosm. Acta, 12, 61-84.
- MARTINI M. (1979) - *Geochemical survey of the phreatic waters of Vulcano (Aeolian Islands, Italy)*. Bull. Volc. (in press).
- PICCARDI G. e LEGITTIMO CELLINI P. (1974) - *Applicazione del metodo polarografico alla determinazione di metalli in acque di scarico*. Ann. Chim., 64, 1-6.
- SEYFRIED W. e BISCHOFF J. L. (1977) - *Hydrothermal transport of heavy metals by seawater: the role of seawater/basalt ratio*. Earth Plan. Sc. Letters, 34, 71-77.
- TAYLOR S. R. (1965) - *The application of trace element data to problems in petrology*. In: *Physics and Chemistry of the Earth*, Ed. Ahrens Pergamon Press, London.
- VALETTE J. N. (1977) - *Etude des processus sédimentaires et géochimiques en milieu volcanique marin: le modèle de Vulcano (Italie)*. Thèse doct. Sc. nat. océanogr. géol., Centre univers. Perpignan.