

## PRECIPITAZIONI ATMOSFERICHE IN SICILIA. 1) - L'AREA URBANA DI PALERMO

FABIO BADALAMENTI, MARCELLO CARAPEZZA, GAETANO DONGARRÀ,  
SERGIO HAUSER, ANGELO MACALUSO, FRANCESCO PARELLO

Istituto di Geochimica dei Fluidi del C.N.R. e

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

**RIASSUNTO.** — Vengono riportati i primi dati sulla composizione chimica delle piogge dell'area urbana di Palermo, come parte di un più vasto programma di ricerca, che nell'immediato futuro si propone di estendere l'indagine a tutta la Sicilia e le isole minori.

I dati ottenuti si riferiscono ad un insieme di circa 132 campioni di piogge, raccolti mediante una rete pluviometrica costituita da 4 sistemi di raccolta. I campioni, prelevati immediatamente dopo ogni singola precipitazione sono stati subito analizzati per il pH ed alcalinità. Oltre ai costituenti principali (Na, K, Ca, Mg,  $SO_4$ , Cl,  $HCO_3$ ) le acque sono state analizzate per il loro contenuto in F ed  $NH_4$ .

Sulla base dei dati ottenuti è stato possibile individuare le diverse fonti di mineralizzazione delle acque piovane. Particolare rilevanza assume l'apporto di materiale particolato a composizione carbonatica, la cui dissoluzione determina la distribuzione osservata dei valori di pH, il cui valore medio risulta essere più alcalino delle piogge considerate « normali ».

Le relazioni composizionali nei campioni analizzati evidenziano anche la presenza di ioni solfato di probabile origine antropogenica, oltre che di origine marina.

Il contributo di sali provenienti dall'aerosol marino è anch'esso rilevante.

Viene proposto un modello interpretativo delle relazioni che intercorrono fra il pH e la composizione chimica delle piogge. In particolare, tra i vari modelli considerati possibili, quello che meglio corrisponde ai dati osservati è la progressiva aggiunta di  $CaCO_3$  ad una soluzione acida.

**ABSTRACT.** — Chemical composition of atmospheric precipitations is discussed on the basis of 132 analyses of rain water samples, collected from September 1982 to April 1983 by a four-station sampling network, located in the metropolitan area of Palermo. During this period 534 mm of rain were collected, compared with the annual average of 665 mm obtained from previous records.

Rain water samples were analyzed for pH, Na, K, Ca, Mg,  $HCO_3$ , Cl,  $SO_4$ , F and  $NH_4$ . The obtained results imply at least three factors affecting the pH values and the ion supply to rain water. Na, Mg and Cl appear to be sharply correlated and

almost entirely derived from sea spray. Their concentrations are more abundant with NE winds, whereas Ca and  $HCO_3$  are greatest during inland winds. Data also point to sulphuric acid as an important source of acidity in precipitations.

Atmospheric dust, essentially constituted of calcite, dolomite and quartz, originated from the close limestone and dolomitic rocks, provides an efficient buffering mechanism of acid rain. Thus, most of the observed pH values are greater than those relative to water in equilibrium with atmospheric carbon dioxide.

An interpretative model clarifying the observed pH distribution and the role of  $CaCO_3$  in controlling the pH of rainfall is discussed.

### Introduzione

La presenza nell'atmosfera e quindi nelle piogge di contaminanti gassosi altamente corrosivi, è ritenuta responsabile del deterioramento di edifici e monumenti, di danni alla vita acquatica, alla vegetazione ed agli ecosistemi in generale. I costi per la comunità di tale degrado si scoprono, purtroppo, quando il danno è già avvenuto. E poichè questi contaminanti atmosferici possono viaggiare oltre i continenti, si osservano spesso risultati deleteri in zone lontane dalle fonti di inquinamento. Basti a tale proposito ricordare l'attuale disputa tra gli Stati Uniti ed il Canada sull'origine dell'acidità delle piogge che si abbattano sulle zone dell'Ontario-Manitoba fino alle coste dell'Atlantico.

Dal momento che diventa pressante la richiesta dell'opinione pubblica di una più intensa azione di salvaguardia dei caratteri ambientali e monumentali delle città in cui viviamo, abbiamo giudicato opportuno intraprendere una indagine conoscitiva sulla composizione chimica delle piogge su Palermo.

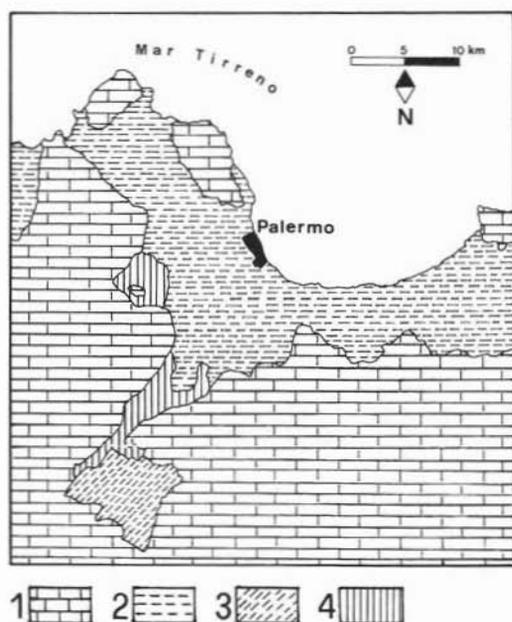


Fig. 1. — Schema geologico semplificato dell'area circostante la città di Palermo. *Legenda:* 1) Complesso calcareo-dolomitico; 2) Calcareni e sabbie con intercalazioni argilloso-sabbiose; 3) Complesso argilloso-calcareo; 4) Complesso argilloso-quarzarenitico (Flysch Numidico).

L'obiettivo dello studio è individuare quali fattori influenzano il chimismo delle precipitazioni atmosferiche, in particolare la loro eventuale acidità o alcalinità, in un'area poco industrializzata come quella di Palermo: ubicata in riva al mare, densamente popolata, con un pesante traffico autoveicolare, circondata da una serie di rilievi montuosi a composizione prevalentemente carbonatica, quasi del tutto mancanti di una sufficiente copertura arborea.

Il presente lavoro si inserisce in un più vasto programma di ricerca di Geochimica Ambientale, che, nell'immediato futuro, si propone di approfondire ulteriormente l'indagine ed estenderla a tutta la Sicilia ed alle isole minori.

### Concetto pratico di acidità nelle piogge

Siamo ormai abituati a leggere come i processi di alterazione chimica delle rocce siano influenzati dalla pur lieve acidità delle acque piovane. Poca enfasi viene posta in-

vece sul fatto che le variazioni indotte dall'attività umana sul chimismo delle piogge hanno provocato e provocano specifici fenomeni di alterazione e degrado di ecosistemi naturali e dei monumenti artistici.

La definizione del termine « acidità delle piogge » rappresenta il concetto base, ovvero il punto di partenza per tutti coloro che si preoccupano della azione delle piogge.

Usando l'attributo «acido» così come esso è comunemente inteso, cioè per indicare una concentrazione di ioni  $H^+$  maggiore di  $10^{-7}$  moli/l, dobbiamo dire che tutte le piogge con un pH inferiore a 7 sono acide. Benché corretta, la definizione così data ha, nel nostro caso, scarso valore pratico, in quanto anche l'acqua pura in equilibrio con la  $CO_2$  presente nell'atmosfera, ha un pH di 5,65, cioè un pH acido. Ora è importante individuare quale sia l'impatto sull'ambiente non della pioggia in sé, che è un processo naturale, bensì di quelle piogge che presentano anomalità di composizione chimica, e specificatamente ma non esclusivamente del pH.

Definiamo « piogge acide » le precipitazioni con pH inferiore a 5,65; secondo questa definizione l'attributo «acido» si riferisce alla deviazione dalla norma non alla deviazione dalla neutralità chimica.

### Cenni sul regime pluviometrico ed anemologico della Piana di Palermo

Il clima della Piana di Palermo viene ascritto da CUSIMANO et al. (1981) al tipo « Mediterraneo-Marittimo »; esso è caratterizzato da un periodo umido (ottobre-marzo) e da un periodo secco (aprile-settembre). Gli stessi AA. riportano (fig. 2) l'andamento delle precipitazioni mensili e del numero di giorni piovosi, per il periodo 1914-1973, dal quale si ricava facilmente che, per entrambi i parametri, esiste un massimo nel periodo invernale ed un minimo nel periodo estivo.

La quantità di pioggia registrata nel periodo da noi studiato (settembre 1982 - aprile 1973), è stata 534 mm, un valore lievemente inferiore alla media annuale (665 mm) riportata da CUSIMANO et al. (1981).

Le direzioni dominanti dei venti che spirano su Palermo risultano essere SW e NE, e subordinatamente, come è rilevabile dal diagramma di fig. 3. Tale diagramma, co-

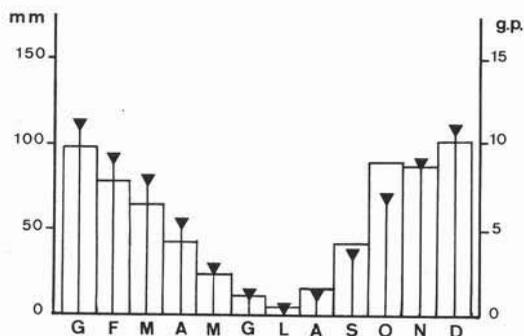


Fig. 2. — Andamento delle precipitazioni mensili (istogrammi) e del numero di giorni piovosi (imbuti) per il periodo 1914-1973. (Da CUSIMANO et al., 1981).

munque, non tiene conto delle velocità dei venti, ma riflette solo una situazione generale cumulativa includendo sia venti a scala locale (brezze) sia venti geostrofici. Secondo LO GIUDICE et al. (1981) l'incidenza temporale dei tipi di venti può essere ricondotta con buona approssimazione al seguente schema:

Brezze di mare	24,58 %
Brezze di terra	23,18 %
Venti geostrofici	41,97 %
Calma (< 1 km/ora)	10,26 %

La distinzione è di fondamentale importanza se si vuole analizzare l'influenza dei venti nella dissipazione dei contaminanti atmosferici, ed in particolare del materiale pulviscolare. Come rilevato da LO GIUDICE et al. (1981), difatti, le brezze, che costituiscono il 50 % circa dei tipi di venti predominanti, sono da ritenere poco efficaci nella dispersione del particolato atmosferico.

Come si vedrà nel seguito quest'ultimo aspetto ha un'importanza rilevante nel determinare le caratteristiche chimico-fisiche delle piogge su Palermo.

### Il particolato atmosferico: composizione mineralogica e sue implicazioni sul chimismo delle precipitazioni su Palermo

#### Composizione mineralogica

Sul tout-venant di alcuni campioni di residuo, raccolti sui filtri dei pluviometri PL1, PL2, PL3, PL4, sono state effettuate analisi diffrattometriche ai raggi X, che hanno evi-

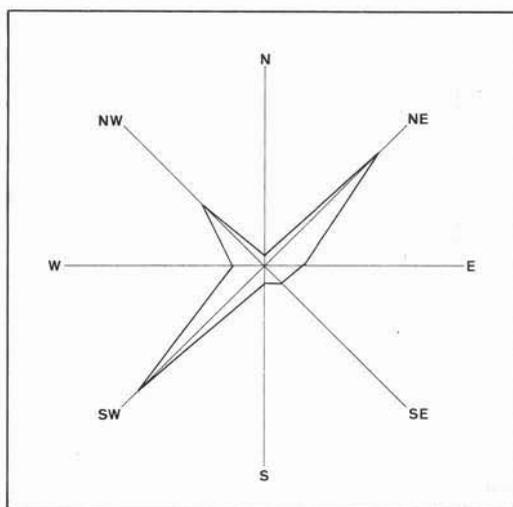


Fig. 3. — Diagramma della frequenza delle direzioni dei venti relativi al periodo 1968-1977. (Da CUSIMANO et al., 1981).

denziato la presenza di calcite, dolomite e quarzo, insieme a fillosilicati (caolinite e miche). Carbonati e quarzo, presenti in quantità dello stesso ordine di grandezza, sono molto più abbondanti della frazione argillosa.

Precedenti analisi diffrattometriche su campioni di materiale pulviscolare trasportato dai venti nell'area urbana di Palermo, riportate da ALAIMO e FERLA (1979), hanno mostrato, oltre alla presenza dei minerali sopra citati, anche l'esistenza di talco e paligorskite; quest'ultimo minerale è verosimilmente di origine Nord Africana.

Da quanto detto, considerando il fatto che calcite e dolomite sono fra i minerali più diffusi in tutta la Sicilia Occidentale, consegue che i venti provenienti dall'entroterra palermitana trasportano materiale carbonatico che deve essere preso in considerazione nello studio del chimismo delle piogge su Palermo.

#### Implicazioni sul chimismo delle piogge

Per evidenziare le implicazioni del particolato atmosferico sulla composizione chimica delle precipitazioni nell'area urbana di Palermo, sono state riportate in grafico, in funzione della direzione del vento, le concentrazioni dei costituenti fondamentali dei campioni di pioggia relativi a precipitazioni

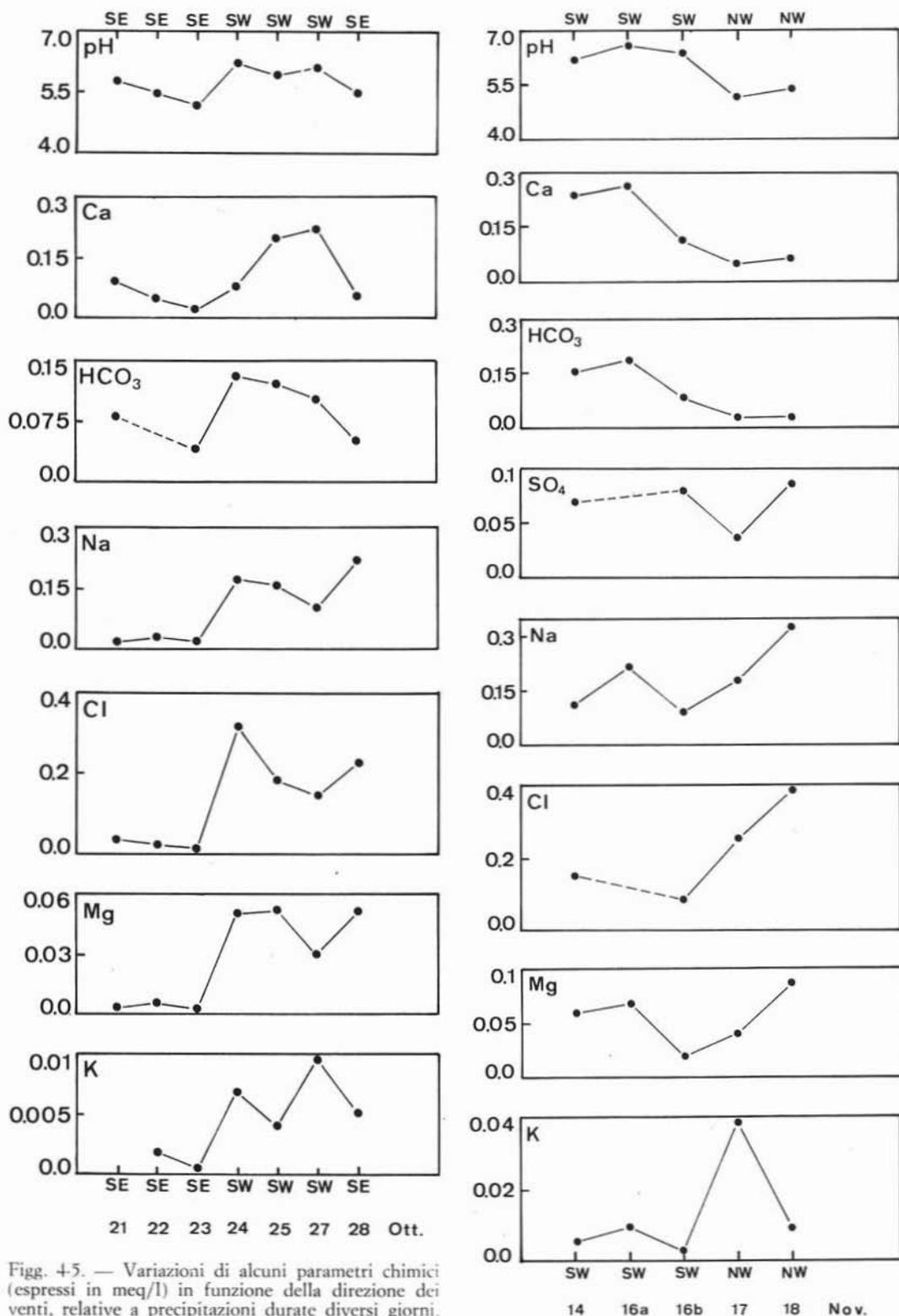


Fig. 4-5. — Variazioni di alcuni parametri chimici (espressi in meq/l) in funzione della direzione dei venti, relative a precipitazioni durate diversi giorni.

TABELLA 1  
Composizione chimica media totale e per  
singoli pluviometri

		pH	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	F	NH <sub>4</sub>
TOT.	N. Camp.	132	130	129	129	130	115	92	120	78	112
	MEDIA	6.33	0.25	0.09	0.29	0.01	0.24	0.06	0.16	0.58	10.9
	DEVIAZIONE STANDARD	0.70	0.27	0.21	0.58	0.02	0.28	0.05	0.17	0.61	9.1
PL1 ○	N. Camp.	37	36	37	37	36	31	24	33	26	34
	MEDIA	6.29	0.19	0.12	0.35	0.01	0.20	0.06	0.13	0.58	10.0
	DEVIAZIONE STANDARD	0.73	0.23	0.34	0.87	0.03	0.19	0.05	0.11	0.68	7.6
PL2 □	N. Camp.	37	36	35	36	37	33	27	33	18	30
	MEDIA	6.08	0.21	0.05	0.18	0.01	0.21	0.05	0.12	0.57	14.6
	DEVIAZIONE STANDARD	0.74	0.23	0.04	0.22	0.02	0.18	0.05	0.15	0.63	11.8
PL3 ▽	N. Camp.	32	32	32	31	32	29	20	30	18	27
	MEDIA	6.43	0.29	0.06	0.18	0.01	0.24	0.07	0.18	0.46	11.5
	DEVIAZIONE STANDARD	0.67	0.34	0.05	0.20	0.01	0.24	0.06	0.22	0.34	6.4
PL4 △	N. Camp.	26	26	25	25	25	22	21	24	16	21
	MEDIA	6.62	0.33	0.12	0.46	0.02	0.38	0.06	0.23	0.71	6.1
	DEVIAZIONE STANDARD	0.52	0.25	0.20	0.70	0.02	0.49	0.05	0.18	0.72	7.8

Concentrazioni espresse in meq/l ad eccezione del F ed NH<sub>4</sub>, espressi in µeq/l.

durate almeno quattro giorni. In questo modo il campione considerato è il meno possibile influenzato dal particolato accumulatosi nel precedente periodo secco (figg. 4 e 5). L'esame di tali grafici permette di osservare quanto segue:

a) le concentrazioni degli ioni Ca, HCO<sub>3</sub> ed il pH risultano maggiori in concomitanza dei venti da SW; tali valori di contro sono minori per venti provenienti da tutti gli altri quadranti;

b) le concentrazioni di ioni Na, Cl e Mg, in presenza di venti da NW assumono i valori più alti, mentre assumono valori minori in presenza di venti provenienti da altri quadranti;

c) le concentrazioni degli ioni K e SO<sub>4</sub> sembrano non essere correlate in alcuna maniera con la direzione del vento.

Le variazioni osservate nella composizione chimica delle piogge al variare della direzione del vento sono quindi strettamente correlate con la posizione geografica dell'area urbana di Palermo. Difatti l'arricchimento in Na, Cl e Mg osservato in occasione di venti da NW, e cioè spiranti dal mare, corrisponde verosimilmente ad una maggiore

quantità di aerosol marino.

L'arricchimento in Ca e HCO<sub>3</sub>, con il conseguente aumento di pH, è da mettere in relazione con la quantità di carbonati presenti nel particolato atmosferico. Tale quantità aumenta considerevolmente in occasione di venti da SW che giungono su Palermo dopo avere attraversato tutta la Sicilia Occidentale, nonchè i Monti di Palermo.

#### Modalità di campionamento

I dati presentati in questo lavoro si riferiscono a campioni raccolti durante il periodo che va dal settembre 1982 all'aprile 1983, mediante quattro sistemi di raccolta (pluviometri) ubicati nell'area urbana di Palermo.

Due dei pluviometri (PL3, PL4) erano costantemente aperti, con soli saltuari lavaggi per eliminare l'accumulo di polveri nell'imbutto di raccolta, mentre gli altri due pluviometri (PL1, PL2), sempre puliti e costantemente coperti, venivano aperti solo in occasione delle precipitazioni. Ogni pluviometro era fornito di filtro Whatman 40 ed in alcuni casi il materiale solido raccolto sul filtro è stato sottoposto ad indagine diffrattometrica.

Sono stati raccolti un totale di 132 campioni di pioggia la cui composizione chimica media totale e per singoli pluviometri è riportata in Tab. 1. I campioni di pioggia raccolti corrispondono a più dell'80 % del totale delle precipitazioni su Palermo nel periodo studiato. Quando l'evento piovoso è durato alcuni giorni, sono stati subito analizzati per il pH e l'alcalinità, mentre le rimanenti determinazioni sono state eseguite entro brevissimo tempo.

#### *Composizione mineralogica dei litotipi affioranti nell'area di Palermo*

Un'analisi recente e particolarmente dettagliata della geologia dei monti che circondano l'abitato urbano della città di Palermo è riportata in ABATE et al. (1982). Ai fini del presente lavoro riteniamo comunque importante sottolineare le caratteristiche litologiche delle sequenze sedimentarie affioranti nell'area in oggetto. Trattasi essenzialmente di dolomie, calcari dolomitici, calcari, calcareniti, calcari marnosi ed argilliti con arenarie quarzose.

La fig. 1 raggruppa in una carta litologica gli affioramenti con caratteristiche simili, a prescindere dalle unità stratigrafico-strutturali alle quali esse appartengono. Risulta utile, inoltre, notare come la composizione mineralogica dei litotipi affioranti nell'area di Palermo non sia molto dissimile da quella delle rocce formanti le unità stratigrafico-strutturali affioranti in tutta la Sicilia Occidentale.

## Discussione

### *Diagrammi composizionali*

Il diagramma di Langelier-Ludwig, nella sua forma classica ed in alcune sue varianti con le variabili diversamente associate, offre una visione d'insieme ed immediata dei processi chimici che determinano le caratteristiche composizionali delle precipitazioni nell'area urbana di Palermo.

1) Le acque evolvono, per aggiunta di NaCl, da una composizione bicarbonato-alcalino terrosa (fig. 6) verso una composizione caratterizzata da  $Na + K > Ca + Mg$  e  $Cl + SO_4 > HCO_3$ . Il processo potrebbe avvenire anche nel senso opposto a quello

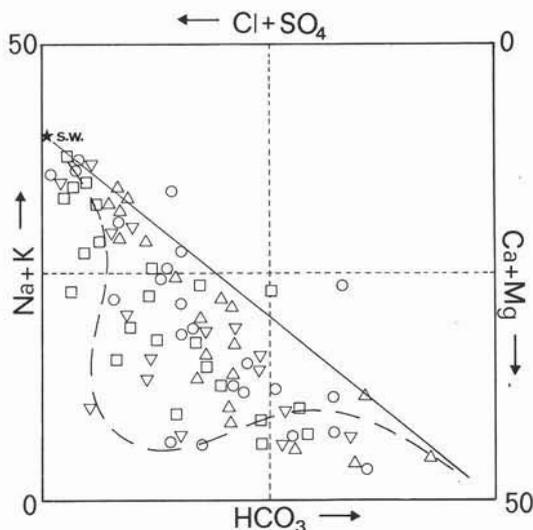


Fig. 6. — Diagramma di Langelier-Ludwig. S.W. indica il punto relativo all'acqua di mare. Il significato dei diversi simboli è indicato in Tab. 1. Gli stessi simboli verranno usati con lo stesso significato nelle figure successive.

descritto, cioè dissoluzione di  $CaCO_3$  da parte di un'acqua ricca in NaCl. La variazione chimica osservata corrisponde, quindi, alle combinazioni (miscugli) di due termini estremi, uno bicarbonato-alcalino terrosa ed uno clorurato-solfato alcalino.

2) Nello stesso grafico si può notare che la quasi totalità dei punti tende a distribuirsi entro un'area limitata, da un lato dalla linea di miscuglio tra aerosol marino ed acque ricche in bicarbonati alcalino terrosi, e dall'altro da una curva a campana la cui convessità è rivolta verso il vertice rappresentativo dei cloruri e solfati alcalino terrosi. Ciò indica che un terzo processo chimico influenza la distribuzione osservata, e precisamente, l'aggiunta di solfati alcalino terrosi. Essa sembra più frequente ed importante per i miscugli intermedi che per i termini estremi.

3) Una simile distribuzione dei punti si osserva anche nei diagrammi con diverso raggruppamento di variabili (fig. 7). L'opportunità di usare diversi raggruppamenti delle variabili deriva dal fatto che ogni raggruppamento può mascherare le informazioni insite in ciascuna delle due variabili associate. Un criterio di scelta del raggruppamento delle variabili è, per esempio, che le variabili associate siano fortemente correlate fra

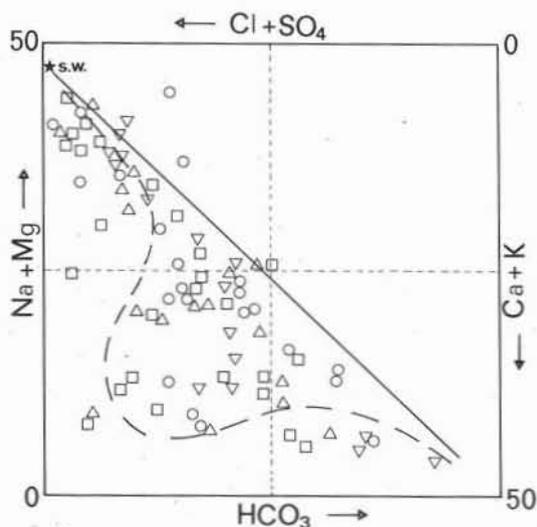


Fig. 7. — Diagramma di Langelier-Ludwig. (Versione modificata).

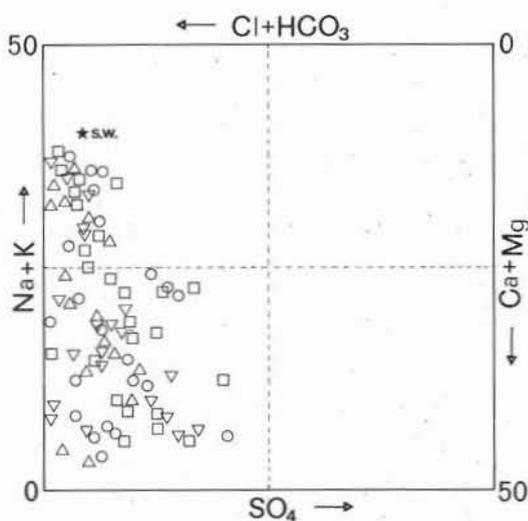


Fig. 8. — Diagramma di Langelier-Ludwig. (Versione modificata).

loro, sicchè la variabile ottenuta fornisce le stesse informazioni delle variabili singole.

Prendendo in considerazione i cationi sembra che la scelta più appropriata sia l'associazione  $Ca + K$  e  $Mg + Na$ . Il perchè di tale scelta sarà più evidente nel seguito quando verranno discusse le correlazioni fra coppie di variabili. Per il momento basti dire che l'associazione  $Na + Mg$  rappresenta la variabile più strettamente legata all'aerosol marino. Poichè i cloruri sono direttamente correlati al sodio (fig. 9 a), e similmente alla coppia  $Na + Mg$ , risulta che nell'arricchimento in  $Cl + SO_4$  rispetto alla linea di miscuglio è ben distinto il contributo dello ione solfato, come è inequivocabilmente visibile in fig. 8.

Riassumendo, la distribuzione osservata nel diagramma di Langelier-Ludwig, ed in alcune sue versioni modificate, rivela che almeno tre processi fondamentali influenzano il contenuto di sali disciolti nelle acque piovane in esame: apporto (e dissoluzione) di carbonato di calcio, apporto di aerosol marino, apporto di solfati (anticipiamo qui l'ipotesi che tali solfati siano almeno in parte di origine antropogenica).

#### Correlazioni Na-Mg-Cl

Le tre variabili  $Na$ ,  $Mg$ ,  $Cl$  risultano fra loro significativamente correlate (figg. 9 a,

b, c) con valori dell'indice di correlazione  $r$  superiori a 0,94 (tab. 2). L'allineamento dei punti nei tre grafici riflette il contributo di aerosol marino come un processo rilevante nel determinare la mineralizzazione delle acque piovane. Un più attento esame dei grafici rivela, tuttavia, un lieve eccesso di  $Cl$  e  $Mg$  sul sodio, rispetto a quanto atteso da una semplice contaminazione di acqua di mare, anche se si assume che il sodio sia soltanto di origine marina.

Si può pensare al materiale particolare come fonte di altro magnesio ed all'acido cloridrico come fonte dell'eccesso di cloruri, la cui origine andrebbe forse ricercata in processi non strettamente naturali.

La presenza di acido cloridrico nelle piogge non sarebbe un fatto del tutto nuovo. GORHAM (1958) trovò che le precipitazioni nelle aree urbane della Gran Bretagna erano caratterizzate da una significativa presenza di  $HCl$ , prodotto verosimilmente dalla combustione di carbone ad alto contenuto in cloruri.  $HCl$  può formarsi per reazione tra particelle di  $NaCl$  presenti nell'atmosfera ed  $H_2SO_4$ , così come per ossidazione dello stesso cloruro di sodio tramite l'ozono dell'atmosfera e successiva idrolisi del  $Cl_2$  prodotto con l'acqua. Tuttavia, quanto realmente importanti siano questi processi è un argomento ancora molto dibattuto, ed i meccanismi

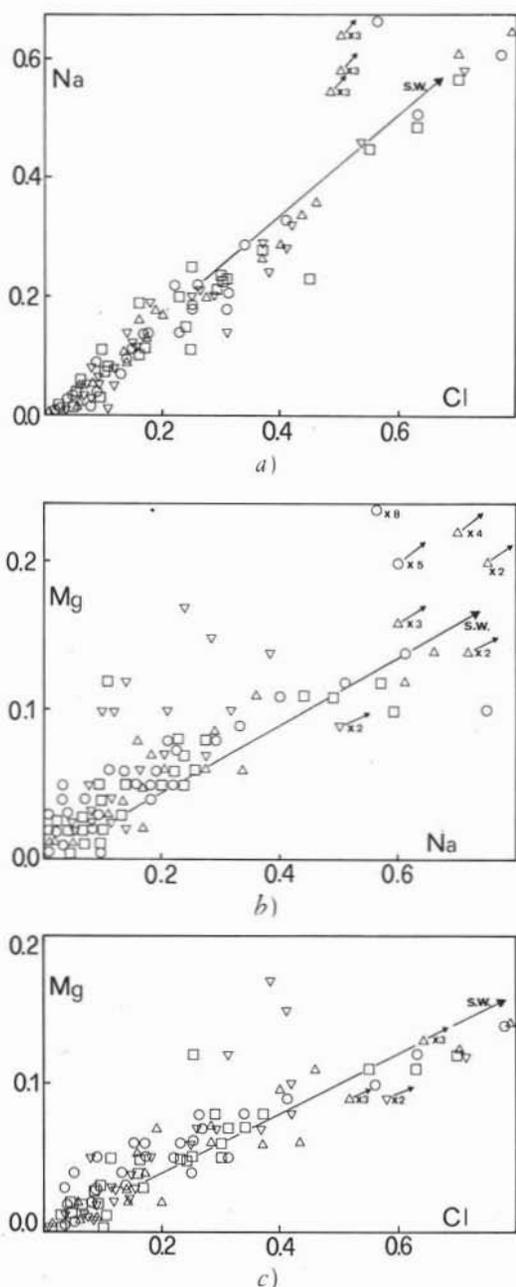


Fig. 9 a, b, c. — Diagrammi di correlazione fra gli ioni Na, Mg, Cl. (Concentrazioni espresse in meq/l).

mediante i quali si forma l'HCl, in particolare la loro cinetica, non sono ancora del tutto noti.

Non va esclusa, inoltre, la possibilità di formazione di HCl per combustione all'aria

aperta di rifiuti urbani solidi contenenti materiali in PVC. Questa ultima ipotesi andrebbe attentamente verificata a Palermo.

Infine c'è la possibilità di frazionamento dei sali dell'aerosol marino rispetto alla composizione media totale dell'acqua marina.

#### Correlazione Ca-SO<sub>4</sub>

Le due variabili sono significativamente correlate ( $r = 0,76$ ) (tab. 2). La distribuzione dei punti ben al di sopra della retta di mescolamento con acqua di mare e di quella del rapporto equimolecolare (fig. 10), indica che vi è una parte della varianza del calcio associata a variazioni del solfato, e che la sua entità è tale, che è improbabile che si tratti dell'effetto di combinazioni casuali di deviazioni concomitanti. Possiamo accettare ciò come un fatto dimostrato anche se i livelli di significatività andrebbero considerati con qualche cautela a causa della non normalità delle distribuzioni.

Una tale associazione è d'altra parte una conseguenza naturale del modello che dimostreremo su altre basi (vedi paragrafo successivo), e quindi lo corrobora. Essa anzi dimostra che l'acidità libera richiesta da tale modello è prevalentemente in forma di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Se l'insieme della dimostrazione non fosse già sufficientemente persuasiva allora varrebbe la pena di analizzare con rigore la significatività della correlazione calcio-solfato; questa diventerebbe, allora, una parte decisiva della dimostrazione della validità delle nostre conclusioni, e cioè che il chimismo delle piogge su Palermo riflette il processo di dissoluzione del carbonato di calcio da parte dell'acido solforico libero.

Se non insistiamo qui su tali argomenti è perchè riteniamo sufficiente la dimostrazione ottenuta sulla base delle correlazioni  $\log \text{CaCO}_3 \div \text{pH}$  e  $\log (\text{Ca} - \text{SO}_4) \div \text{pH}$  (figg. 11 e 12).

#### Relazione tra pH e composizione chimica

Le relazioni composizionali fino ad ora mostrate hanno evidenziato la presenza di una fonte di acido solforico libero, oltre al solfato combinato proveniente dall'aerosol marino. È a priori probabile, anche se i nostri dati non lo dimostrano direttamente, che si tratti di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> antropogenico.

TABELLA 2  
Matrice di correlazione dei dati

	pH	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	F	NH <sub>4</sub>	Σcat.
Σan.	0.508 ( 85)	0.690 ( 86)	0.945 ( 86)	0.947 ( 85)	0.424 ( 85)	0.952 ( 86)	0.615 ( 86)	0.645 ( 86)	-0.05 ( 86)	-0.06 ( 74)	0.995 ( 85)
Σcat.	0.466 (121)	0.695 (122)	0.935 (122)	0.923 (122)	0.641 (121)	0.898 (111)	0.597 ( 89)	0.744 (114)	0.157 ( 75)	0.095 (104)	
NH <sub>4</sub>	0.166 (112)	0.092 (108)	0.057 (108)	0.064 (108)	0.129 (108)	-0.07 ( 98)	0.046 ( 78)	0.059 (103)	0.167 ( 73)		
F	-0.04 ( 78)	0.260 ( 76)	0.142 ( 77)	0.107 ( 76)	0.057 ( 76)	-0.06 ( 74)	0.020 ( 59)	0.214 ( 74)			
HCO <sub>3</sub>	0.472 (118)	0.957 (118)	0.503 (117)	0.387 (119)	0.407 (119)	0.317 (111)	0.699 ( 88)				
SO <sub>4</sub>	0.442 ( 91)	0.766 ( 91)	0.450 ( 92)	0.398 ( 90)	0.311 ( 91)	0.413 ( 88)					
Cl	0.332 (113)	0.371 (114)	0.943 (114)	0.984 (113)	0.408 (114)						
K	0.293 (128)	0.545 (128)	0.853 (127)	0.814 (128)							
Na	0.334 (127)	0.491 (127)	0.964 (126)								
Mg	0.294 (128)	0.555 (126)									
Ca	0.476 (128)										

Il numero entro parentesi indica il numero di coppie di variabili considerate nel calcolo.

La pioggia su Palermo però non è una semplice soluzione diluita di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Infatti, il valore medio del pH misurato sull'intera area in esame (6,3 ± 0,7) risulta addirittura superiore a quello della pioggia ideale costituita da pura acqua il cui pH venga regolato semplicemente dalla pressione parziale di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera.

Si è partiti da questa constatazione, che elimina il modello più semplice, per studiare la relazione che intercorre fra il pH misurato e la composizione delle piogge raccolte. Abbiamo così osservato che il pH si trova in relazione al contenuto di calcio ed abbiamo concluso che i dati dimostravano le ipotesi avanzate, cioè:

1) la presenza di acidi forti nell'atmosfera;

2) la loro neutralizzazione progressiva nelle piogge ad opera di CaCO<sub>3</sub>.

Per la formulazione dei possibili modelli dell'evoluzione chimica delle piogge, tenendo conto dei fatti assunti principali (presenza di acidi liberi, presenza di CaCO<sub>3</sub>) sono stati considerati i seguenti casi:

A) acqua inizialmente in equilibrio con la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> atmosferica e successiva aggiunta di CaCO<sub>3</sub> solido;

B) acqua inizialmente in equilibrio con la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> atmosferica con aggiunta di acido solforico, e successiva aggiunta di CaCO<sub>3</sub> solido;

C) acqua inizialmente saturata in CaCO<sub>3</sub>, in equilibrio con la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> atmosferica e successiva aggiunta di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ma senza eccesso di CaCO<sub>3</sub> solido disponibile;

D) acqua saturata in CaCO<sub>3</sub> in presenza di CaCO<sub>3</sub> solido in eccesso, ed in equilibrio con la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> atmosferica.

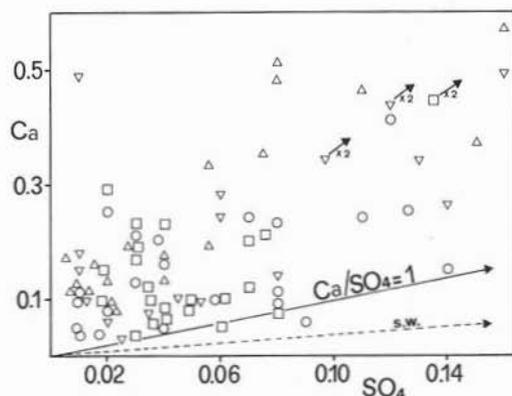


Fig. 10. — Diagramma di correlazione Ca-SO<sub>4</sub>. (Concentrazioni espresse in meq/l).

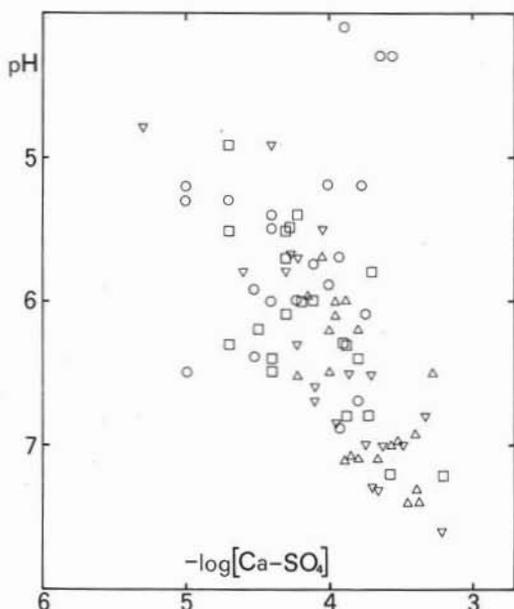


Fig. 11. — Relazione tra il pH misurato ed il logaritmo della differenza fra il contenuto di ioni Ca ed ioni  $\text{SO}_4$ . (Concentrazioni espresse in meq/l).

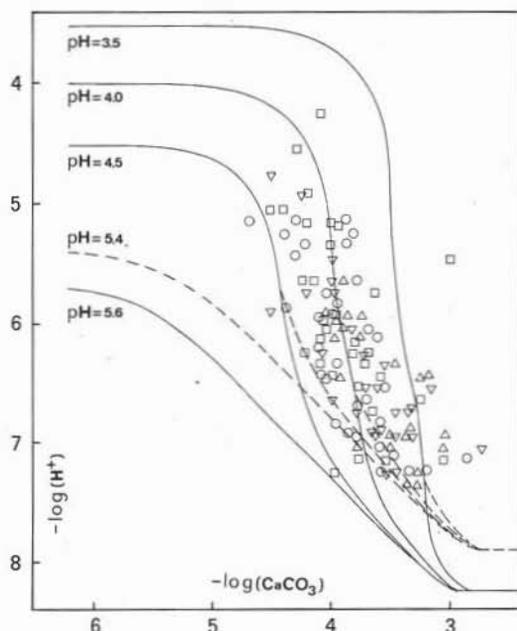


Fig. 12. — Relazione tra il pH e la composizione chimica delle piogge su Palermo. Le linee tratteggiate si riferiscono a pressioni parziali di  $\text{CO}_2$  eguali a  $10^{-5}$  atm.

I vari casi considerati possibili sono stati scelti sulla base di alcune ipotesi:

1) lo scambio di  $\text{CO}_2$  fra l'atmosfera e la soluzione;

2) che il processo lento sia il degassamento della soluzione, mentre sia molto veloce l'acquisizione di  $\text{CO}_2$  dall'atmosfera da parte della soluzione.

Pertanto nel costruire i modelli proposti si è assunto un equilibrio iniziale con la  $\text{CO}_2$  atmosferica, e si è supposto che il sistema non perdesse  $\text{CO}_2$  in caso di aumento della sua concentrazione, mentre si è supposto che assorbisse la  $\text{CO}_2$  necessaria per mantenere il valore di equilibrio quando, secondo il modello, l'acido carbonico veniva eliminato dalla soluzione (per esempio per neutralizzazione con  $\text{CaCO}_3$ ).

I risultati ottenuti sono mostrati in fig. 12 dalla quale si ricava che, tra i modelli possibili, quello che meglio corrisponde ai dati osservati è la progressiva aggiunta di  $\text{CaCO}_3$  ad una soluzione acida. Nella stessa figura sono mostrati per i modelli A e B due famiglie di curve corrispondenti a diversi valori di equilibrio con la  $P_{\text{CO}_2}$  atmosferica. Il grafico mostra anche un valore minimo del

contenuto di  $\text{CaCO}_3$  al di sotto del quale non esistono punti rappresentativi delle piogge raccolte, indicando così, che il materiale particolato di composizione carbonatica è sempre presente nell'atmosfera che sovrasta la città di Palermo, anche se in quantità variabile (in funzione probabilmente di varie cause, quali direzione dei venti, turbolenza, circolazione delle masse d'aria etc.). Quest'ultimo aspetto, come evidenziato anche dalla fig. 11, si può descrivere come una riserva alcalina posseduta dalle acque piovane rispetto all'acidità prodotta da contaminanti atmosferici quali  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_x$  ed HCl.

Il modello proposto, ovviamente, non pretende di descrivere tutta la fenomenologia chimica relativa alle relazioni esistenti fra pH e composizione chimica, ma semplicemente stabilisce che tra i vari modelli possibili, quello descritto come B dà previsioni che meglio si adattano ai dati sperimentali. Alcune considerazioni chimiche, infatti, permettono di escludere gli altri modelli possibili che a priori dovevano essere considerati tutti egualmente probabili.

Altra limitazione pratica, ma non concettuale, del modello è che esso è stato formulato prendendo in considerazione l'aggiunta di  $H_2SO_4$  alla pioggia, trascurando altri acidi e basi, quali  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$ , eventualmente presenti. In realtà ciò non cambia le caratteristiche delle curve mostrate in fig. 12, poichè esse sono indipendenti dal tipo di acidi forti presenti.

Bisogna inoltre sottolineare che un qualunque modello è sempre una rappresentazione semplificata della realtà naturale. Un modello resta valido nella misura in cui restano valide le condizioni al contorno im-

poste, cioè finchè altre cause, trascurate per la necessità di semplificare, non intervengono ad influenzarlo in maniera significativa.

Riassumendo, quindi, il modello proposto non esaurisce la problematica della composizione chimica e del pH delle piogge su Palermo, ma stabilisce alcuni punti di partenza, dei quali bisogna tener conto nel prosieguo di lavori di questo tipo. Per esempio, accertata l'esistenza di acidi forti nell'atmosfera, diventa necessario poter stabilire i rapporti quantitativi tra i vari acidi, ed individuarne con certezza l'origine.

#### BIBLIOGRAFIA

- ABATE B., CATALANO R., RENDA P. (1982) - *I Monti di Palermo*. Guida alla Geologia della Sicilia Occidentale. Soc. Geol. It. (Guide geologiche regionali).
- ALAIMO R., FERLA P. (1979) - *Presenza di paligorskite nella polvere trasportata dallo «scirocco» in Sicilia. Implicazioni geologiche ed ambientali*. Ist. Min. Petr. e Geoch. Palermo, Quaderno n. 4.
- CUSIMANO G., DI CARA A., NASTASI P. (1981) - *Analisi degli elementi principali del clima della Piana di Palermo*. Il Naturalista Siciliano, vol. 5, ser. 4, supplemento.
- GORHAM E. (1958) - *Atmospheric pollution by hydrochloric acid*. G.J. Roy. Meteorol. Soc., 84, 274-276.
- LO GIUDICE G., GULLOTTI A., ALTERIO S., BARBARO S. (1981) - *L'inquinamento atmosferico nell'area metropolitana di Palermo. Mappe di emissione*. Pubblic. Ass. Reg. Territorio ed Ambiente.