

## Lo stato dell'ambiente marino nell'area del Canale di Sicilia in prossimità del SIN di Gela

 **rine environment status in Sicily channel  
in proximity of the Gela reclamation site**

Paolo Censi,<sup>1,2</sup> Sergio Bonomo,<sup>2</sup> Angela Cuttitta,<sup>2</sup> Salvatore Mazzola,<sup>2</sup> Bernardo Patti,<sup>2</sup> Angelo Bonanno,<sup>2</sup>  
Gualtiero Basitone,<sup>2</sup> Loredana A. Randazzo,<sup>1</sup> Maria Raso<sup>1</sup>

<sup>1</sup>  **imento Chimica e fisica della terra ed applicazioni alle georisorse ed all'ambiente, Università di Palermo,**  
Via Archirafi 36, 90123 Palermo, Italy

<sup>2</sup>  **per l'ambiente marino costiero - Consiglio nazionale delle ricerche,**  
Via Faro 4, 91021 Torretta Granitola, Campobello di Mazara (Tp), Italy

**Corrispondenza:** Paolo Censi, e-mail: censi@irma.pa.cnr.it

### Introduzione

Lo studio della distribuzione degli elementi minori e in tracce condotto sin dal 1998 da parte del Gruppo interdisciplinare di oceanografia del Consiglio nazionale delle ricerche (presso IAMC-CNR, UO di Capo Granitola) ha consentito di avere oggi un quadro sufficientemente completo, peraltro l'unico attualmente esistente, sullo stato di salute delle acque marine del bacino centrale del Mediterraneo.

A parte uno studio più dettagliato dell'area del Canale di Sicilia, indagata a più riprese dal 1998 in almeno una campagna oceanografica di campionamento annuale, sono stati raccolti, analizzati e pubblicati (o in via di pubblicazione) dati geochimici sull'area costiera della Sicilia (dalla zona di Taormina sino a Capo Passero, lungo la costa meridionale dell'Isola sino alle Isole Egadi, nel Golfo di Palermo).

In tutte queste zone lo studio condotto ha interessato la colonna d'acqua con particolare attenzione alla fase disciolta e al particolato in sospensione, mentre recentemente hanno avuto inizio studi focalizzati sulle caratteristiche dei foraminiferi rinvenuti. In taluni casi, allo scopo di caratterizzare i processi di adduzione di elementi chimici in tracce per *fall out* atmosferico e/o per rilascio dal sedimento, sono stati studiati i caratteri geochimici e la distribuzione degli elementi in tracce nel particolato atmosferico e nei sedimenti superficiali, questi ultimi campionati con *box-corer*.

Molte di queste indagini hanno dato luogo a collaborazioni con varie università italiane e straniere nel corso delle quali sono state condotte tesi di laurea e di dottorato in varie discipline.

### Metodologie analitiche

**Fase disciolta.** In questi anni nella fase disciolta della colonna d'acqua sono stati indagati soprattutto gli elementi del gruppo dei lantanidi e l'ittrio perché, date le loro caratteristiche chimiche, si prestano a descrivere i processi che si realizzano all'interfaccia solido-liquido tra fase disciolta e particolato in sospensione e che sono alla base della regolazione naturale del-

la distribuzione degli elementi chimici minori e presenti in tracce nell'ecosistema marino.

Data la forza ionica dell'acqua di mare, lo studio della distribuzione dei suoi costituenti in tracce richiede un preventivo processo di separazione dalla fase disciolta del particolato in sospensione e un successivo processo di separazione dai costituenti maggiori della fase disciolta e di arricchimento degli analiti di interesse.

Nel caso specifico ciò è stato realizzato attraverso l'arricchimento di tali analiti su resina a scambio cationico CHELEX-100, con granulometria da 200 a 400 mesh, a pH 6 controllato attraverso l'uso di tampone  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  secondo una procedura ormai consolidata.<sup>1</sup> Successivamente gli analiti sono stati eluiti dalla resina a scambio cationico con una soluzione 3,5 M di  $\text{HNO}_3$  ultrapuro. Le soluzioni così raccolte sono state analizzate in ICP-MS ad alta risoluzione secondo la tecnica della standardizzazione esterna, in media risoluzione, facendo uso di una soluzione di Rh come standard interno.

**Sedimenti di fondale.** I campioni di sedimento, prelevati con *box-corer*, sono stati raccolti in quattro stazioni all'interno della piattaforma continentale siciliana durante la crociera oceanografica «Bansic '06» compiuta nell'agosto 2006 a bordo della nave oceanica «Urania» del Consiglio nazionale delle ricerche. Il sedimento così raccolto è stato immediatamente congelato a una temperatura di  $-20^\circ\text{C}$ .

Da ciascun campione sono stati prelevati e studiati esclusivamente i 2 centimetri più superficiali. Da questi 2 cm di sedimento sono stati separati 0,5 grammi di sedimento secco per lo studio della composizione in metalli pesanti (As, Cd, Cr, V, Zn, Cu, Pb, Ni, Hg, Fe), mentre la parte restante è stata utilizzata per l'analisi delle associazioni e della morfologia dei  aminiferi.

Le stazioni di campionamento sono state effettuate a distanze dalla costa comprese tra 500 m (st 38) e 10 km (st 136) e ricadono all'interno di batimetrie comprese tra -10 e -84 m con temperature medie variabili tra 16 e  $18^\circ\text{C}$ .

I sedimenti in oggetto sono stati trattati con una miscela di acidi minerali ad alto grado di purezza in modo da ottenere la mineralizzazione dei solidi ad alta temperatura e pressione in forno a microonde secondo procedure consolidate.<sup>2</sup> Le soluzioni così ottenute sono state poi analizzate in ICP-OES e ICP-MS a seconda degli analiti esaminati.

**Risultati**

Sono di seguito riportati i dati relativi alla distribuzione dei lantanidi lungo tutta la costa sudorientale della Sicilia e che, pertanto, interessano anche la zona costiera prospiciente i golfi di Gela e Pozzallo.

La figura 1 descrive la localizzazione delle stazioni di campionamento più vicine all'area costiera di Gela, differenziando quelle in cui sono stati raccolti campioni della colonna d'acqua da quelle in cui sono stati campionati i sedimenti del fondale.

**Fase disciolta**

La distribuzione areale della concentrazione dei lantanidi più rappresentativi, riportata in figura 2, mostra come l'area costiera indagata sia più povera in clorofilla-a rispetto alle coste del mare Ionio meridionale dove, invece, si rinvenivano le acque con maggiore salinità.

Per quanto concerne la distribuzione degli elementi in tracce, i lantanidi leggeri (La-Ce) si comportano in maniera differente dai lantanidi intermedi (Gd-Ho) e pesanti (Tm-Yb). In ogni caso, al centro del Mediterraneo l'origine terrigena di questi materiali o, comunque, legata alla fascia costiera, dovrebbe essere garantita da apporti di tipo eolico e, nel caso della Sicilia, da modesti apporti rivieraschi. In particolare, l'area del Golfo di Gela mostra un contenuto mediamente più basso di questi elementi, a parte il lantanio, probabilmente a causa dell'elevata reattività superficiale dei lantanidi stessi, che tendono ad arricchirsi nella frazione in sospensione della colonna d'acqua.

La figura 3 descrive invece la distribuzione dei lantanidi lungo la colonna d'acqua secondo una sezione teorica con andamento da ovest verso est. Tale andamento mette in risalto la tendenza di questi elementi a essere maggiormente concentrati in superficie e sul fondo, fenomeno più evidente nei lantanidi pesanti che sono, fra gli elementi indagati, quelli più stabili in fase disciolta.

Questo fatto potrebbe indicare un rilascio di lantanidi dal particolato atmosferico e dai sedimenti di fondale nell'area indagata.



Figura 1. Stazioni di campionamento dei materiali studiati. I punti bianchi sono rappresentativi di stazioni da cui sono state raccolte campioni della colonna d'acqua. Quelli neri di stazioni dove sono stati raccolti campioni di sedimenti.

Figure 1. Sampling sites of investigated materials. White circles correspond to stations where water columns were sampled. Black circles to simple sediment collections.

**Sedimenti di fondale**

L'analisi della composizione in metalli sul sedimento nelle quattro stazioni (tabella 1) ha mostrato una similitudine nelle stazioni 123 e 136 si discosta da quella riscontrata nelle altre due stazioni. In generale, come nel caso dei lantanidi, non si notano valori di maggiore concentrazione degli elementi studiati in prossimità dell'area costiera di Gela, ma piuttosto nell'area prossima alla zona di Pozzallo.

**Discussione e conclusioni**

I dati ottenuti dall'esame del comportamento dei lantanidi pongono l'accento sull'origine di questi elementi legata ad apporti dalle aree emerse circostanti. L'area di Gela sembra avere caratteristiche ambientali sufficientemente tipiche dell'ambiente marino da mostrare l'impoverimento in Ce in fase disciolta caratteristico dei processi di scavenging ossidativo di questo elemento in acqua marina «normale». D'altro canto, il lantanio mostra apporti in tutta la fascia costiera che solo in parte sono in accordo con un arricchimento di lantanidi leggeri

Stazione	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
38	63,3 (±2,6)	64,12 (±4,7)	46,8 (±1,69)	9,82 (±0,45)	47,2 (±0,5)	7,58 (±0,46)	0,58 (±0,06)	0,41 (±0,02)	11,2 (±0,31)
74	95,8 (±4,8)	76,55 (±5,8)	47,3 (±2,6)	12,2 (±1,2)	56,5 (±1,9)	8,1 (±1,1)	0,21 (±0,01)	0,07 (±0,02)	14,6 (±1,5)
123	126,4 (±2,4)	91 (±3,9)	45,6 (±1,9)	16,8 (±0,4)	79 (±7,1)	16,4 (±1,3)	0,26 (±0,01)	0,07 (±0,02)	16,3 (±0,6)
136	131,71 (±1,9)	87,55 (±3,55)	46,37 (±1,66)	14,8 (±0,9)	76,7 (±1,4)	16,84 (±4,2)	0,26 (±0,01)	0,19 (±0,01)	20,5 (±0,3)

Tabella 1. Valori medi delle concentrazioni dei metalli pesanti espressi in mg/kg di sedimento secco.

Table 1. Mean contents of investigated trace elements analysed in dried sediments. Values are given in mg/kg.

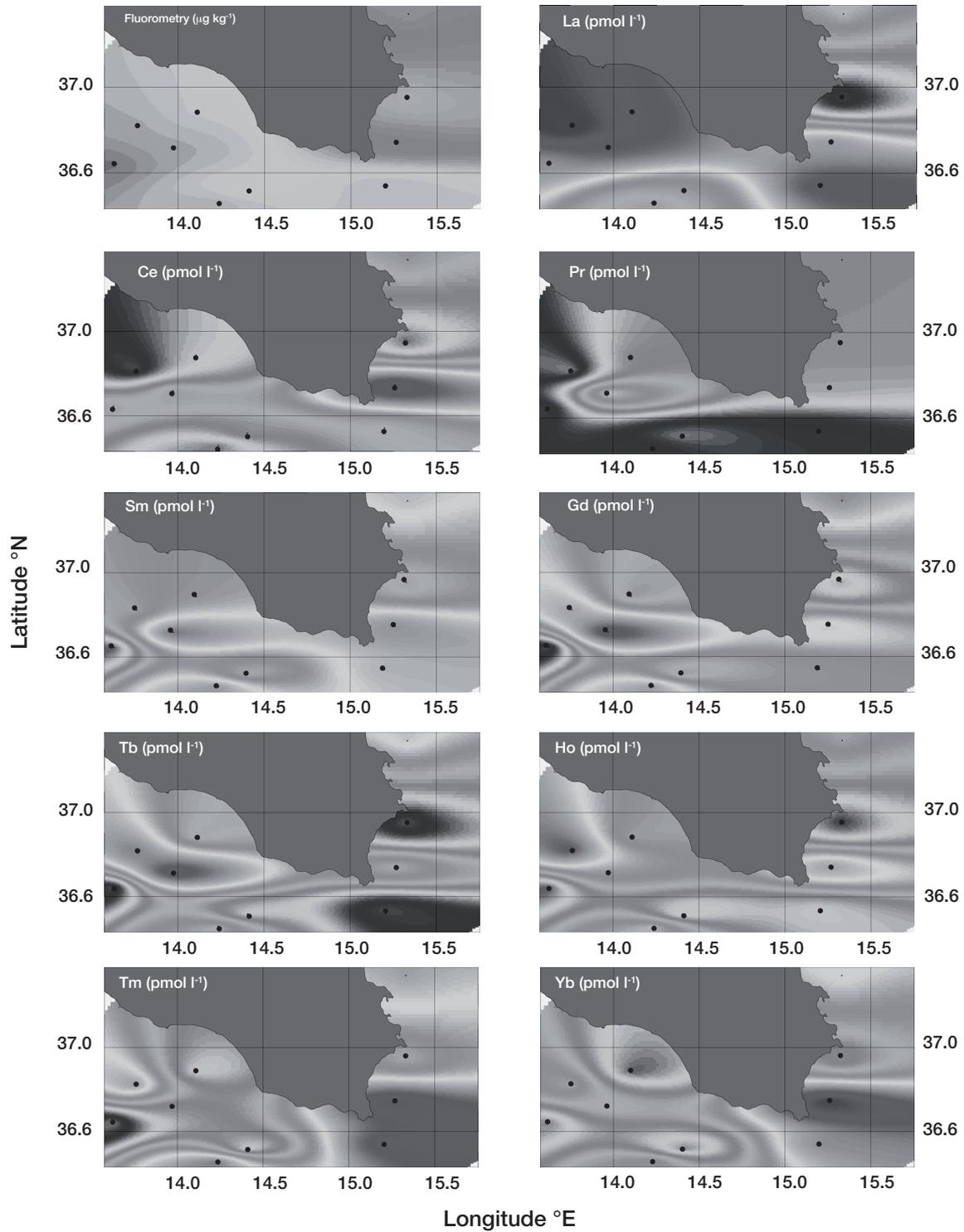


Figura 2. Distribuzione superficiale della fluorimetria e di selezionati lantanidi nelle acque del Canale di Sicilia in prossimità delle coste di Gela e Pozzallo. Il grigio più intenso rappresenta un maggiore contenuto della specie raffigurata. I cerchi neri indicano le stazioni di campionamento.

Figure 2. Distribution of fluorimetry and selected lanthanides in shallow waters from the Strait of Sicily close to Gela and Pozzallo coast area. Increasing grey darkness indicates larger contents of depicted species. Full circles indicate sampling sites.

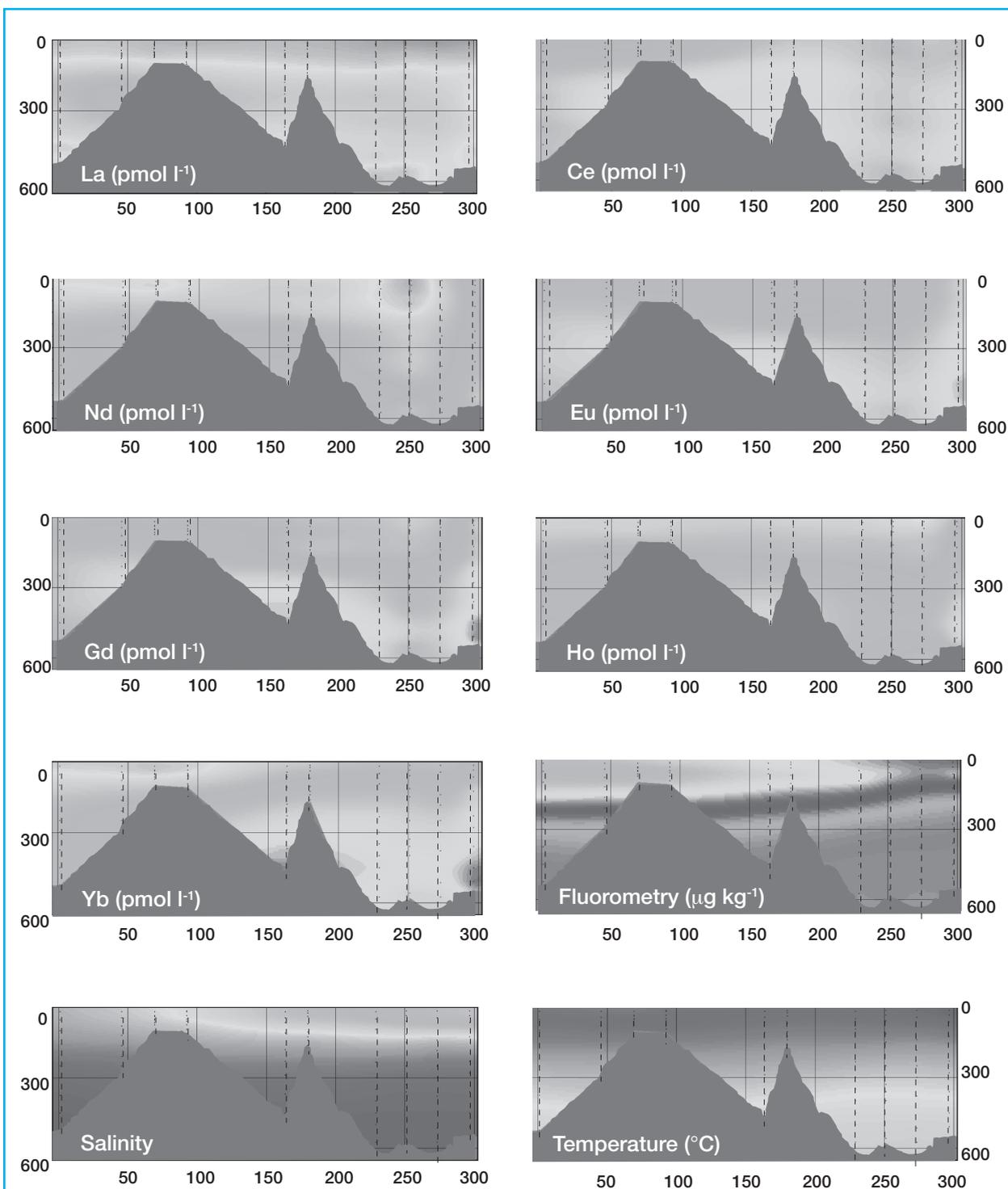


Figura 3. Distribuzione di salinità, temperatura, fluorometria e di selezionati lantanidi lungo la colonna d'acqua secondo una sezione teorica W-E da sinistra a destra. Il grigio più intenso rappresenta un maggiore contenuto della specie raffigurata. Le rette tratteggiate indicano le stazioni di campionamento.

Figure 3. Salinity, temperature, fluorometry and selected lanthanide distributions along the water column along a West-to-East theoretical section. Increasing grey darkness indicates larger contents of depicted species. Dashed lines indicate sampling sites.

da *leaching* di prodotti litogenici, ma potrebbe essere imputato alla dissoluzione di particolato atmosferico ricco in La, quale il mat [ ] normalmente utilizzato per produrre i catalizzatori utilizzati durante i processi di lavorazione degli idrocarburi,<sup>3</sup> come suggerito da dati raccolti durante la campagna BAN-SIC 98 nell'area costiera della Sicilia meridionale.<sup>4</sup>

Nel caso dei sedimenti, allo scopo di valutare differenze di comportamento fra i vari elementi indagati, la loro distribuzione è stata trattata secondo un approccio multivariato condotto con il metodo dell'Analisi della componente principale (PCA). Esso, com'è noto, si basa sulla rappresentazione di una popolazione tanto nello spazio delle concentrazioni (nel caso di una rappresentazione del chimismo dei dati) quanto in quello, a minori dimensioni, definito dalle varianze dei dati stessi. Sebbene il numero delle stazioni sia piuttosto limitato, e quindi il significato statistico dell'approccio possa essere messo in questione, il trattamento dei dati chimici dei sedimenti secondo tale approccio ha comunque messo in luce la presenza di due raggruppamenti di elementi (figura 4) che hanno l'unica capacità di discriminare fra elementi chimici che mostrano analogie di comportamento.

Nel primo gruppo si rinvenivano Cd e Hg, nel secondo V, Cr, Cu, Zn, As. Il nickel si comporta in maniera originale, lasciando intendere di possedere un'origine diversa o, altrimenti, di essere stato coinvolto in processi che lo abbiano frazionato rispetto agli altri elementi. Anche in questo caso, come per il lantanio trattato in precedenza, non è possibile escludere che il nickel, normalmente poco concentrato nei sedimenti del Mediterraneo, possa avere un'origine legata ad attività antropiche. A tale proposito, comparando i dati chimici dei sedimenti con quelli riscontrati recentemente in materiali analoghi del plateau algerino<sup>5</sup> si nota un minore contenuto in Cd dei nostri campioni, un contenuto simile in Cr e Cu e una maggiore concentrazione in Ni, Pb e Zn (figura 5). Sebbene si tratti di valori meno concentrati di quelli riportati nella composizione media della crosta terrestre, si è portati a ritenere la loro origine come antropica, anche sulla scorta dei dati di chimismo del particolato atmosferico nell'area del Golfo di Gela.<sup>6</sup>

Un'ulteriore indagine condotta in relazione al numero di specie di foraminiferi bentici [ ] numero di individui per specie (percentuale di individui) per stazione e alla morfologia stessa degli individui esaminati, ha messo in [ ] che nelle stazioni 74 e 38, ubicate nel Golfo di Gela, si trovano individuati esemplari di *Elphidium crispum* e di *Ammonia beccarii* con malformazioni nel guscio. Considerate tutte le analisi effettuate, possiamo dedurre che l'influenza sulla distribuzione e abbondanza dei foraminiferi, nonché sulle associazioni degli stessi, è imputabile prevalentemente alle condizioni oceanografiche e all'ubicazione delle stazioni campionate a diverse batimetrie piuttosto che alla presenza di metalli che, sebbene siano in concentrazioni superiori ai valori consentiti dalle leggi, non sembrano influenzare né la composizione né l'abbondanza del biota.

Quanto sopra detto viene avvalorato dall'analisi effettuata sul-

le malformazioni morfologiche e dimensionali dei foraminiferi. Queste, infatti, quando trovate, sono state in misura inferiore all'1% del totale di specie per campione<sup>7</sup> non risultando significative, ma imputabili solo a cause naturali. Per ciò che riguarda le malformazioni del guscio, esse sono state riscontrate prevalentemente negli esemplari di *Elphidium* spp. e *Ammonia* spp., specie epifite, nella stazione in cui dall'ana-

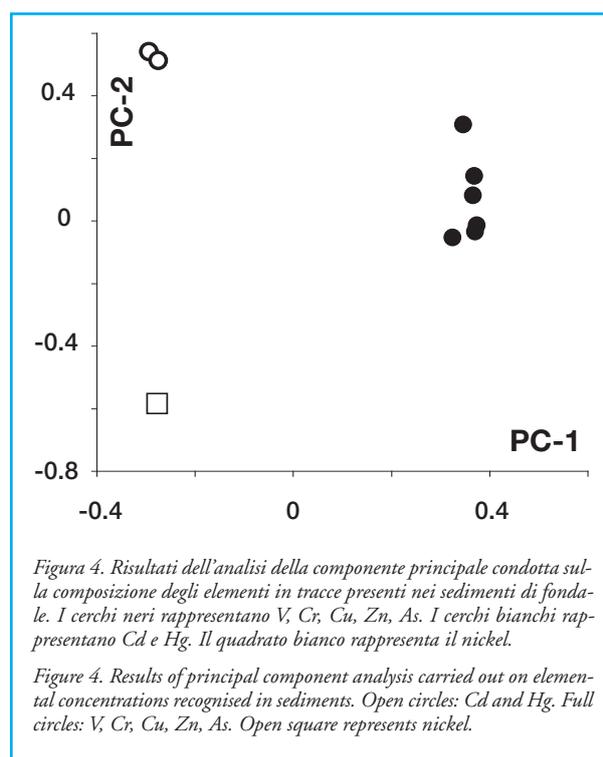


Figura 4. Risultati dell'analisi della componente principale condotta sulla composizione degli elementi in tracce presenti nei sedimenti di fondale. I cerchi neri rappresentano V, Cr, Cu, Zn, As. I cerchi bianchi rappresentano Cd e Hg. Il quadrato bianco rappresenta il nickel.

Figure 4. Results of principal component analysis carried out on elemental concentrations recognised in sediments. Open circles: Cd and Hg. Full circles: V, Cr, Cu, Zn, As. Open square represents nickel.

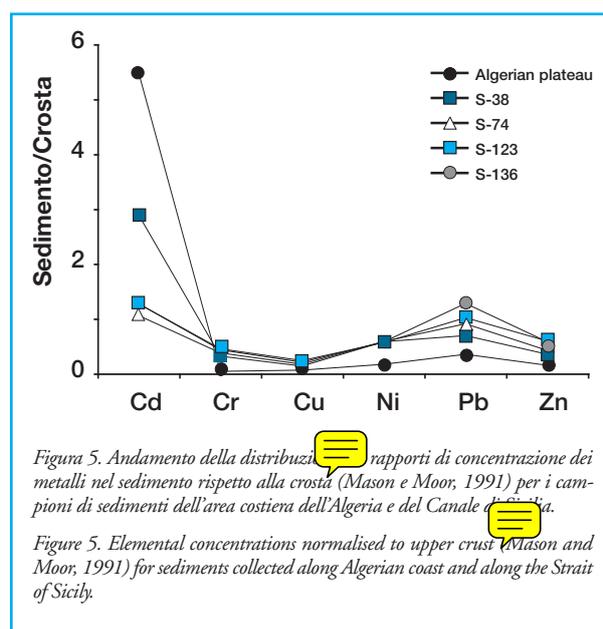


Figura 5. Andamento della distribuzione [ ] rapporti di concentrazione dei metalli nel sedimento rispetto alla crosta (Mason e Moor, 1991) per i campioni di sedimenti dell'area costiera dell'Algeria e del Canale di Sicilia.

Figure 5. Elemental concentrations normalised to upper crust (Mason and Moor, 1991) for sediments collected along Algerian coast and along the Strait of Sicily.

lisi del sedimento era stata riscontrata la presenza di resti organici di tipo vegetale (stazione 74).

Un quadro di carattere più conclusivo potrebbe essere comunque tratto dopo avere effettuato analisi di elementi in tracce direttamente nel guscio degli individui, associando a queste anche indagini nella fase disciolta lungo la colonna d'acqua.

### Bibliografia

1. Censi P, Larocca D, Aricò P et al. Effects of alteration of volcanic ashes in seawater. I. Anomalous Y/Ho ratios in coastal waters of the Central Mediterranean sea. *Geochim Cosmochim Acta* 2007; 71: 5405-22.
2. Censi P, Mazzola S, Sprovieri M et al. Rare Earth Elements distribution in seawater and suspended particulate of the Central Mediterranean Sea. *Chem Ecol* 2004; 20: 323-43.
3. Olmez I, Sholkovitz ER, Herman D, Eganhouse RP. Rare Earth Elements in sediments off Southern California. *Environ Sci Technol* 1990; 25: 310-16.
4. Censi P, Mazzola S, Patti B et al. Trace element distributions in the Straits of Sicily (Central Mediterranean Sea). I. Evidences of rock-water interactions and pollution. *Periodico di Mineralogia* 2002; 71: 255-72.
5. Alomary AA, Belhadj S. Determination of heavy metals (cd, cr, cu, fe, ni, pb, zn) by ICP-OES and their speciation in algerian mediterranean sea sediments after a five-stage sequential extraction procedure. *Environ Monit Assess* 2007; 135(1-3): 265-280.
6. Bosco ML, Varrica D, Dongarrà G. Case study: Inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant. *Environ Res* 2005; 99(1): 18-30.
7. Yanko V, Ahmad M, Kaminski M. Morphological deformities of benthic foraminiferal tests in response to pollution by heavy metals: implications for pollution monitoring. *J Foramin Res* 1998; 28: 177-200.
8. Mason B, Moore CB. *Principles of geochemistry*. New Delhi, Basic Books, 1991.