

CARTOGRAFIA GEOCHIMICA D'ITALIA
Workshop di medio termine del Progetto GEOBASI
Roma, 13-14 dicembre 2005

CARTOGRAFIA GEOCHIMICA D'ITALIA
Workshop di medio termine del Progetto GEOBASI
Roma, 13-14 dicembre 2005
Carlo CREMISINI e Giulio OTTONELLO
A cura di Giovanna ARMIENTO

2006 ENEA
Ente per le Nuove tecnologie
l'Energia e l'Ambiente

Lungotevere Thaon di Revel, 76
00196 Roma

ISBN 88-8286-136-8

Il presente volume raccoglie il contributo delle unità operative coinvolte nel Progetto GEOBASI "Geochemical Baseline of Italy" alla fine del primo anno di attività nell'ambito del progetto



Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente

CARTOGRAFIA GEOCHIMICA D'ITALIA

Workshop di medio termine del Progetto GEOBASI

Roma, 13-14 dicembre 2005

Carlo CREMISINI e Giulio OTTONELLO

A cura di Giovanna ARMIENTO



Ente per le Nuove Tecnologie l'Energia e l'Ambiente



Università degli Studi di Genova



Università degli Studi di Siena



Università degli Studi di Cagliari



Università della Calabria



Università degli Studi di Palermo



Università degli Studi di Firenze



Università degli Studi di Pavia



Università degli Studi di Perugia



Università degli Studi di Roma "La Sapienza"



Università degli Studi di Roma Tre



Università degli Studi di Trieste

INDICE

Presentazione (G. Ottonello, C. Cremisini).....	1
Cartografia digitale del sito pilota Muravera (Foglio CARG 549): stato di avanzamento. (S. Pittaluga, M. Vetuschi Zuccolini).....	3
Analisi statistica di dati composizionali: stato di avanzamento delle ricerche. (A. Buccianti).....	7
Indagine pedologica finalizzata alla realizzazione della carta pedogeochemica del Foglio CARG "Muravera 549": metodologie utilizzate e primi risultati. (A. Vacca, V.A. Marrone, A. Aru).....	11
Unità di paesaggio e suoli del sito “pilota” di Muravera. (G. Vecchio, C. Apollaro, A.M. Caruso, R. De Rosa, F. Scarciglia).....	15
Caratteri micromorfologici di alcuni profili di suolo nell’area di Muravera (Sardegna sud-orientale, Italia): dati preliminari. (F. Scarciglia, R. De Rosa, C. Apollaro, G. Vecchio).....	19
I metalli pesanti estraibili in acqua regia nei profili di suoli provenienti dai siti pilota del progetto GEOBASI: problemi analitici e primi risultati. (E. Sacchi, A. Vacca, R. Vannucci, V.A. Marrone).....	23
Composizione chimica e qualità delle acque campionate nel Foglio 549 “Muravera”: risultati preliminari. (R. Cidu, R. Caboi, R. Biddau, I. Ghironi e M. Melis).....	27
Dati preliminari per la modellizzazione dell’interazione acqua-roccia-gas nei suoli di Muravera. (M. Accornero, L. Marini).....	33
Caratterizzazione isotopica delle acque di falda e superficiali del Foglio 549 “Muravera”: dati preliminari. (R. Petrini, F.F. Slejko, O. Flora, B. Stenni, R. Cidu, R. Biddau).....	39
Studi preliminari sui flussi di CO ₂ dal suolo nel Foglio 549 Muravera. (B. Gambardella, C. Cardellini, F. Frondini, M. Donnini, D. Sorrenti, F. Cipolli, M. Vetuschi Zuccolini).....	43

Misure dei flussi di ^{222}Rn e ^{220}Rn dal suolo con camera d'accumulo e rivelatore allo stato solido di radiazioni alfa. Interferenza della CO_2 in aree ad alto flusso. (P. Tuccimei, R. Salzano, M.Soligo, L.Melchiorri, P.Primavera, A.Taddeucci, M.C.Delitala).....	47
Applicazione di diversi approcci a studi di frazionamento e speciazione di elementi in traccia nei suoli del sito-pilota di Muravera. (M. Angelone, G. Armiento, C. Crovato , L. D'Annibale, E. Caci, V. Carucci e C. Cremisini).....	51
Attività γ di ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{40}K , ^{137}Cs e ^{210}Pb in 10 profili di suolo delle aree di Baccu Locci e S'Acqua Callenti. (P. Tuccimei, R. Salzano, M. Soligo, L. Melchiorri, P. Primavera, A. Taddeucci, M.C. Delitala).....	57
Dati preliminari su stabilità e reattività degli isotopomeri dei complessi Fe-acetato. (G.A.Ottonello, M.Vetuschi Zuccolini).....	61
Fattibilità delle sistematiche isotopiche del Fe e del Cu e preliminari applicazioni allo studio dei suoli. (F. Castorina, M. Voltaggio, U. Masi).....	67
Dati preliminari sulla distribuzione verticale e comportamento di elementi in traccia nei suoli del Foglio Muravera (L. Borgna, F. Nannoni, G. Protano, S. Rossi, A. Vacca).....	73
Flussi elementali dagli acquiferi dell'Italia Centrale. Primi risultati delle campagne di indagine in Umbria e Toscana Meridionale. (F.Frondini, C.Cardellini).....	77
Qualità dei suoli della Provincia di Pavia in relazione al contenuto in metalli pesanti ed alle pressioni esercitate sui suoli stessi. (E.Sacchi, S.Brenna, M.Setti, M.Leoni, D.Dallera, F.Garretti).....	81
Prospezione geochemica sulle risorse idriche sotterranee e superficiali della Provincia di Palermo: costituenti inorganici maggiori, minori ed in traccia. Risultati preliminari (A.Aiuppa, G.Dongarrà, S.Hauser, E.Manno, F.Parello, M.Valenza, D.Barrica, M.Vassallo).....	85

Presentazione

G. Ottonello*, C. Cremisini[§]

*Dipartimento per lo Studio del Territorio e delle sue Risorse, Università degli Studi di Genova, Corso Europa 26, 16132 Genova

[§]ENEA (PROT-CHIM) C.R. Casaccia, Via Anguillarese 301, 00060 Roma

Il progetto di ricerca "GEOBASI" è stato concepito per affrontare la complessità del significato delle composizioni elementali delle varie matrici geologiche su base multidisciplinare integrata, al fine di ottimizzare le sinergie delle varie procedure investigative e raggiungere piattaforme interpretative estensibili all'intero territorio nazionale. A tal fine, ed in analogia con quanto fatto da altri progetti internazionali, quali il progetto "Yucca Mountain" (per lo studio dello stoccaggio delle scorie radioattive) o "Luquillo Mountains" (per lo studio della genesi dei suoli in ambiente tropicale a partire dalla roccia madre), veniva identificato un sito pilota sul quale esercitare gli sforzi delle varie UO di progetto al fine di uniformare e portare al miglior livello possibile gli interventi di campionamento del territorio, le procedure analitiche sulle varie matrici, quelle interpretative delle complesse interazioni fra le matrici stesse e quelle matematiche di elaborazione e restituzione cartografica del dato. La porzione di territorio selezionata era quella coperta dal Foglio CARG 549 Muravera (Sardegna sud-orientale). La scelta era dettata da molteplici fattori:

- la particolare complessità geologica del sito, sul quale affiorano terreni paleozoici variamente interessati da eventi tettonici;
- la presenza di mineralizzazioni diffuse, sfruttate sin da epoche preistoriche, con problemi di inquinamento da metalli pesanti, legati alla dispersione degli sterili di miniera;
- presenza di fenomeni di ingressione marina lungo la fascia costiera, con falde idriche oggetto di intensi emungimenti durante il periodo estivo;
- una buona conoscenza della pedologia del territorio, grazie al lavoro svolto dalla prestigiosa scuola di Cagliari, guidata dal Prof. Angelo Aru;
- e, non ultimo, la particolare bellezza di questa meravigliosa terra da preservare, cui un intenso affetto lega uno degli scriventi (G.O.).

Sul sito pilota venivano concentrate le seguenti indagini:

1. studio del significato matematico dei dati composizionali nel Simplex e gestione geo-statistica delle variabili regionalizzate;
2. studio del significato geostatistico dei "soft data" (valori inferiori al limite di detezione) e loro utilizzabilità ai fini cartografici;
3. studio dei processi di interazione acqua-roccia ed imprinting geochimico-isotopico delle acque di falda;
4. studio dei processi di interazione tra sedimenti inorganici e matrice organica ed imprinting geochimico-isotopico dei suoli;
5. studio del frazionamento isotopico dei metalli di transizione Fe, Cu, Cr e loro rilevanza nei processi pedogenetici e di interazione acqua-roccia;
6. studio delle emissioni gassose spontanee generate da processi organici e da eventuali contributi profondi.

La tempistica delle indagini prevedeva una prima fase di campionamento esteso del sito pilota (suoli, stream

sediments, acque di falda e di superficie, emanazioni gassose spontanee) ed analisi nel corso del primo anno (eventualmente integrabile da campagne successive) cui far seguire i processi interpretativi e di calcolo. Il primo anno di attività vedeva inoltre l'allestimento del server di progetto su cui convogliare i dati analitici per le successive realizzazioni stocastiche e le conseguenti restituzioni cartografiche.

Oltre al lavoro collettivo sul sito pilota, le varie UO di progetto erano chiamate ad implementare ulteriormente la conoscenza geochimica del loro territorio di competenza, collaborando in maniera fattiva al completamento della mappatura geochimica della Nazione.

Il Progetto "GEOBASI" approvato e finanziato dal MIUR per gli anni 2004-2006 prevede una intensa partecipazione di ricercatori, con ben 11 unità operative afferenti a vari Istituti di Ricerca sparsi sull'intero territorio nazionale. La particolare consistenza numerica del personale impegnato a progetto (Tabella 1) rende necessario uno stretto coordinamento delle operazioni. Il progetto ha beneficiato fin dai suoi momenti iniziali di una fattiva ed intensa collaborazione con l'Ente Nazionale Energie Alternative (ENEA) ed in particolare con la sezione PROT-CHIM (Centri Ricerca di Roma-Casaccia e Portici).

La Sezione PROT-CHIM ha inoltre ospitato in Casaccia, nei giorni 13-14 Dicembre 2005, il workshop di medio termine di progetto, durante il quale le varie UO hanno presentato i risultati iniziali delle loro indagini ed hanno stabilito le modalità procedurali per la finalizzazione del progetto stesso. Le brevi note che seguono (in forma di riassunto esteso) hanno il duplice scopo di attestare il lavoro fino a qui svolto e di richiamare l'interesse dei potenziali fruitori verso questo tipo di attività di ricerca che ha pesanti ricadute sulla capacità di controllo del territorio da parte degli Enti locali.

		Numero	Mesi uomo 1° anno	Mesi uomo 2° anno	Totale mesi uomo
Personale universitario docente		47	194	194	388
Altro personale universitario		7	14	14	28
Titolari di assegni di ricerca		6	21	17	38
Titolari di borse	Dottorato	13	45	39	84
	Post-dottorato	0			
	Scuola di Specializzazione	0			
Personale a contratto	Assegnisti	7	53	32	85
	Borsisti	2	22	0	22
	Dottorandi	0			
	Altre tipologie	1	3	3	6
Personale extrauniversitario		21	43	44	87
TOTALE		104	395	343	738

Tabella 1 – Consistenza del progetto MIUR "GEOBASI" in termini di personale impegnato e mesi uomo dedicati.

Cartografia digitale del sito pilota Muravera (Foglio CARG 549): stato di avanzamento

S. Pittaluga, M. Vetuschi Zuccolini
DIPTERIS, Università di Genova, Genova
E-mail (corresponding author): zucco@dipteris.unige.it

1. STATO DI AVANZAMENTO

La necessità di tenere aggiornate le varie UO sul divenire del Progetto nella fase di sviluppo, di permetterne l'accesso, quella di mostrare i risultati finali di Progetto legate all'areale in esame ha portato la UO di Genova a presentare in questa Sede il prototipo del sito web del Foglio CARG 549.

In esso convergeranno tutti i dati disponibili dell'area (pregressi e di nuova creazione), interrogabili in maniera interattiva e non, secondo schemi semplificati e predefiniti. Inoltre essendo georeferenziati saranno anche disponibili per una restituzione cartografica.

Il sito utilizza le capacità di scambio di formati e di dati tra il GIS GRASS (<http://grass.itc.it>), il database relazionale PostgreSQL (<http://www.postgresql.org>) attraverso un modulo specifico Postgis (<http://www.postgis.org>) e Mapserver (<http://mapserver.gis.umn.edu>) come verrà spiegato in seguito per la distribuzione dei dati via web.

Le informazioni acquisite sono codificate sfruttando i vari Data Models: alcune sono in formato Raster come la carta geologica (convertito dal documento CARG di origine APAT) od il modello digitale del terreno (DEM) e le carte da esso derivate (carta delle pendenze e dell'esposizione), altre sono definite come poligoni come nel caso dell'uso del suolo (elaborato del progetto europeo CORINE) o la medesima carta geologica CARG F549, o come nel caso del reticolo idrografico e le informazioni su linee tettoniche e sovrascorrimenti la struttura del dato si presenta sotto forma di vettore lineare. Da precedenti progetti in collaborazione con APAT e CNR sono stati ereditati altri elaborati quali la carta geologica a scala 1:500000 per l'intero territorio nazionale.

L'accuratezza delle diverse informazioni geografiche è variabile tra i vari prodotti ma risultano compatibili ed impiegabili per prodotti cartografici a scala differente.

La struttura reticolare del GRID (Vetuschi Zuccolini, 2003) e di un subgrid di campionamento completano l'informazione relativa al frame di campionamento/restituzione.

In ultimo sono interrogabili dati geochimici puntuali georeferenziati come i siti di campionamento estratti dal database AGN (Vetuschi Zuccolini e Cipolli, 2003).

L'interfaccia che si presenta all'utente, pertanto, è il risultato delle operazioni di condivisione dei dati realizzate attraverso una serie di packages che dialogano con l'utente in remoto ed in maniera trasparente.

All'interno dell'architettura software del server si possono individuare packages che svolgono funzione di server e altri che svolgono la funzione sia di client che di server in base al tipo di impiego che devono svolgere. In dettaglio i dati vengono elaborati da applicazioni che svolgono solamente il ruolo di server (GIS GRASS e DBRMS Postgres) mentre il livello applicativo (server web) che gestisce l'accesso all'utente svolge funzioni di server nei confronti dell'utente ma inoltra le richieste al software di gestione dei dati come client: il modulo PHP e l'applicazione cgi-bin Mapserver, integranti Apache, aprono delle sessioni di condivisione dei dati presso i server dati, elaborano e restituiscono le nuove informazioni all'utente.

Il software di gestione dei dati non necessita di impostazioni particolari, a patto ovviamente che vengano indicati i dati da rendere attivi per una interrogazione del server (Raster, Vector o Punti), e una volta avviato rimane in attesa che vengano effettuate le query desiderate. Al contrario, il software che gestisce la comunicazione con l'utente richiede che venga configurato (dall'amministratore di sistema) per poter dialogare sia con l'utente sia con i server di dati.

Il server web utilizzato è costituito da Apache (v. 2.0.54), un'applicazione che implementa il protocollo di comunicazione HTTP, e da un programma "cgi-bin" Mapserver (v. 4.6), che funziona come client nei confronti dei server dati e invia all'utente i risultati richiesti. Mapserver si trova all'interno dello schema di funzionamento del server tra Apache e l'utente per cui il suo output non viene processato dal server web.

L'interfaccia utente che come si è detto è costituita da un sito web (http://ugo.dipteris.unige.it/index_ag.html) ed a cui si può accedere tramite login, si presenta all'utente come una pagina web contenente al centro la carta interattiva della regione relativa al Foglio Muravera e un'insieme di menus di controllo che consentono di scegliere le opzioni desiderate.

Queste opzioni, così come le selezioni compiute sulla carta vengono inviate attraverso protocollo GET a Mapserver che le rielabora in base alla propria configurazione.

Il funzionamento di Mapserver può essere schematizzato così:

- legge le richieste dell'utente inviate secondo lo schema GET;
- attraverso il file di configurazione associa ogni richiesta alla sorgente di dati opportuna;
- dialoga con i server dei dati;
- produce e invia all'utente la risposta alla query in forma grafica o testuale in base alla richiesta inoltrata.

Mapserver viene configurato attraverso un file (.map), prodotto sempre dall'amministratore di sistema, che contiene le diverse specifiche, definite attraverso parole chiave, per la restituzione dei dati acquisite direttamente dal GIS, in questo modo non è necessario creare documenti digitali che non siano già inseriti nel database spaziale rendendo più agile aggiornamento delle varie versioni dei prodotti cartografici e unica la natura del prodotto digitale evitando procedure di sincronizzazione tra set di dati.

Questo file è suddiviso in sezioni contenenti i limiti della regione da restituire, il sistema di proiezione, il formato dei file delle mappe, le caratteristiche della legenda e la definizione di tutti i dati a disposizione del server geografico.

L'utente in risposta alla query ottiene una ridefinizione della pagina che costituisce l'output di Mapserver. Questo output viene definito nel file di configurazione come un modello (*template*) per ogni set di dati che si vuole restituire. Anche la pagina principale è impostata nel file di configurazione con *template*.

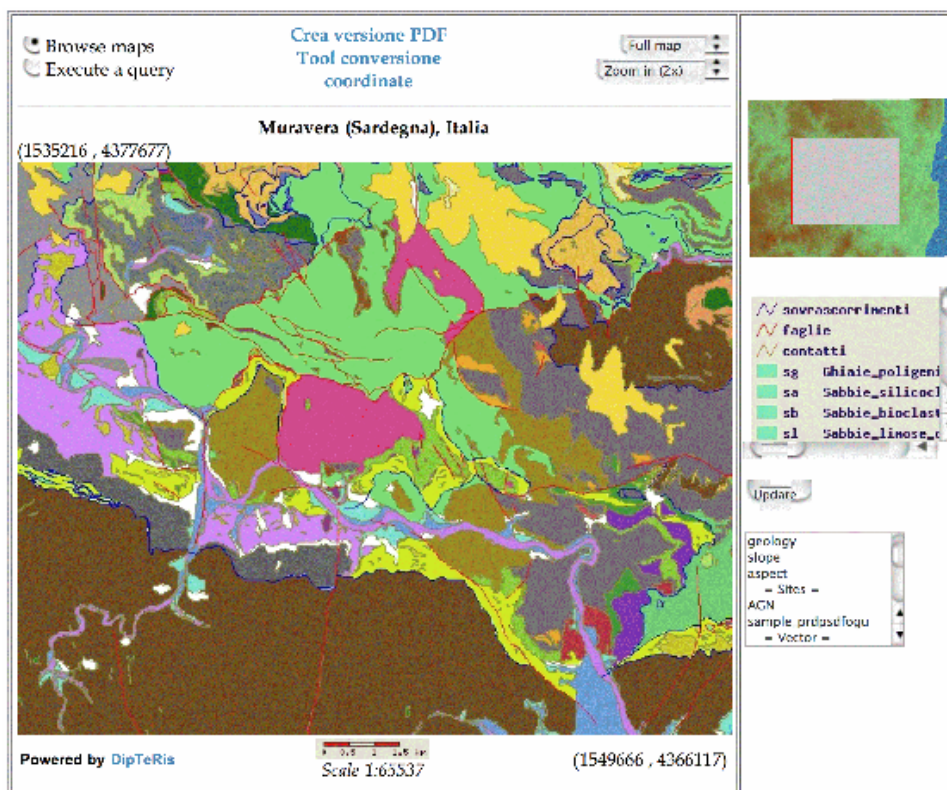


Figura 1 – Suddivisione della pagina web in area attiva (la carta geologica e il menu di richiesta delle informazioni), e campi informativi (legenda e sketch dell'area in cui compare il modello numerico del terreno).

La struttura dei modelli è quella di una pagina html in cui i campi che devono essere occupati dall'output di Mapserver saranno occupati da *keywords* che risultano essere attinenti al dato da visualizzare. Ad esempio la *template* della pagina principale per definire l'immagine della mappa sarà così: `d</sup> tool* pp. 31-50, in Ottonello G. and Serva L. (2003) *Geochemical Baselines of Italy*.

Analisi statistica di dati composizionali: stato di avanzamento delle ricerche

A. Buccianti

Unità Operativa di Firenze

Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Firenze, Firenze (Italia)

E-mail : Antonella.Buccianti@unifi.it

1. INTRODUZIONE

La presenza di ordine e struttura nei sistemi naturali che ci circondano costituisce da sempre un elemento fondamentale dell'esperienza della ricerca e è alla base della nostra capacità di conoscere la natura. Il concetto filosofico-scientifico che rappresenta e al tempo stesso presuppone l'esistenza di ordine e di regolarità è quello di legge di natura. Sebbene la ricerca di leggi sia considerata uno degli scopi più importanti dell'attività scientifica, e la loro conoscenza sia alla base di importanti rivoluzioni nella storia del pensiero, il significato della nozione di legge di natura non è ancora ben compreso ed è tuttora oggetto di discussione. Le indagini della unità operativa di Firenze nel corso del primo anno di sviluppo del progetto GEOBASI (coordinatore nazionale Prof. Giulio Ottonello) hanno riguardato la possibilità di individuare leggi naturali che caratterizzano il comportamento delle variabili in definiti sistemi geochimici e la possibilità di procedere ad una loro rappresentazione quantitativa. Se dovessimo spiegare ad oggi che cosa è una legge di natura, in modo da coniugare al meglio il rigore concettuale con la sinteticità, si può dire che una legge naturale è uno strumento di calcolo (algoritmo) che permette di passare da certe osservazioni sperimentali su un certo insieme di fenomeni (condizioni iniziali) ad altre osservazioni effettuabili in tempi diversi o altrove. Quindi gli ingredienti necessari per definire la nozione di legge di natura in senso matematico sono la struttura algoritmica che rappresenta la legge vera e propria, i dati numerici a cui applicare la legge, le quantità costanti lasciate immutate dall'applicazione dell'algoritmo (costanti di natura). Tuttavia nello studio dei sistemi geochimici non si può prescindere dalla presenza di fenomeni aleatori o casuali e dalle conseguenze logico-deduttive che derivano dall'applicazione di modelli che inglobano il concetto di probabilità. In questo contesto una variabile casuale o aleatoria è una regola in base alla quale è possibile associare un numero reale ad ogni risultato di un esperimento e quindi ad ogni elemento dello spazio campionario, inteso questo come l'insieme di tutti i risultati possibili per l'esperimento stesso. Naturalmente per uno stesso spazio campionario è possibile definire più di una regola e quindi più di una variabile casuale; la regola che si sceglierà sarà quella che permetterà di generare la variabile casuale che riflette l'informazione più rilevante per il problema che si intende risolvere. L'importanza della scelta della variabile casuale adatta a descrivere il fenomeno oggetto di studio è evidente se si considera che i risultati e gli schemi interpretativi proposti vengono poi utilizzati dall'inferenza statistica. Infatti, mentre la teoria della probabilità stabilisce i risultati che ci si può attendere dall'esecuzione di un esperimento, l'inferenza statistica si serve dei risultati dell'esperimento per cercare di costruire o interpretare la legge che sta dietro ai risultati sperimentali ottenuti. Tale procedura logica ha importanti ripercussioni per la definizione dei valori rappresentativi di un insieme di dati, per caratterizzare la loro variabilità e per individuare eventuali valori anomali. In questo contesto è stata nostra cura volgere l'attenzione alle caratteristiche dei dati composizionali, dati nei quali ogni variabile rappresenta una proporzione di un totale prefissato a priori, dati che rappresentano la quasi totalità dell'informazione nello studio dei sistemi geochimici se si esclude il tempo, lo spazio e altri parametri quali la temperatura, la conducibilità, etc.

1.1. Stato di avanzamento delle ricerche

Alla luce delle esperienze condotte in via preliminare su insiemi di dati composizionali di varia natura, prodotti dal gruppo di Geochimica e Vulcanologia dell'Università di Firenze, il concetto di legge, se correttamente interpretato si presenta in definitiva come una chiave di comprensione delle nostre conoscenze empiriche concernenti i sistemi naturali. L'importanza del ruolo svolto dalla matematica e dalla statistica rende il concetto di modello centrale per comprendere come si strutturano i sistemi naturali. In modo particolare abbiamo rilevato che lo studio dei dati composizionali, tenendo conto della natura del loro spazio campionario (lo spazio vincolato noto come *simplex*), apre orizzonti nuovi in fase interpretativa e permette di valutare i risultati in un contesto statistico corretto. Le varie esperienze condotte su una molteplicità di situazioni e tipo di dati ha

permesso di mettere fin qui a punto una procedura di indagine esplorativa (Danis-i-Estadella et al., 2006) della struttura delle informazioni raccolte, mediante la quale individuare variabili con rapporti specifici, spesso riconducibili a leggi stechiometriche (Buccianti et al., 2005), rapporti poi modellizzabili con opportune variabili casuali (normale, log-normale, skew-normal, etc.) in grado di dare informazioni sul meccanismo generatore. Particolare attenzione è stata qui data all'uso del modello skew-normale nella descrizione dei fenomeni geochimici che caratterizzano le acque naturali. Il valore del parametro λ , che rende il modello della curva normale abile a supportare una moderata asimmetria (Azzalini, 1985), è potenzialmente associabile a variazioni spaziali e/o temporali, come dimostrano i risultati fin qui ottenuti in via sperimentale per i dati delle acque di pozzi dell'Isola di Vulcano (Figura 1, Buccianti, 2005).

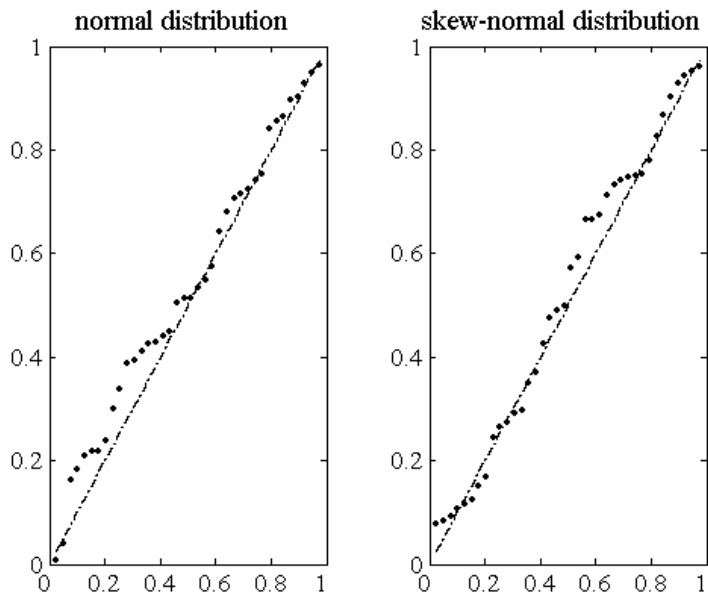


Figura 1 – Diagrammi di probabilità (P-P plots) per la modellizzazione dei dati del log-rapporto (Cl/Na) per le acque di un pozzo dell'Isola di Vulcano mediante la distribuzione normale e skew-normale

La procedura ideata, che vede in una prima fase il calcolo della matrice di variazione totale e la modellizzazione dei log-rapporti con opportuni modelli di probabilità è seguita dalla costruzione dei bi-plots utili per rilevare le relazioni tra più variabili e tra queste e le singole osservazioni (presenza di sub-composizioni, gruppi di dati dal comportamento anomalo, etc.). Questa fase è poi seguita dalla modellizzazione del comportamento geochimico delle variabili in sub-composizioni specifiche (se esistono) utilizzando i concetti di perturbazione e potenza operanti nella geometria del semplice.

Attualmente l'unità operativa sta effettuando indagini relative alla modellizzazione dei processi di mixing con particolare attenzione all'utilizzo di dati isotopici (Nisi et al., 2005). Su questo argomento particolare si è concentrato il lavoro svolto dalla Dr. Barbara Nisi la quale usufruisce di un assegno di ricerca gravante sul progetto in oggetto. I suoi studi si sono focalizzati sull'uso congiunto degli isotopi dell'azoto e dell'ossigeno nelle acque naturali e sulle modalità di modellizzazione di processi tramite le quali identificare possibili end-members di tipo antropico e/o naturale.

I risultati fin qui raggiunti sono stati discussi in sede nazionale ed internazionale mediante la presentazione di comunicazioni orali e poster in congressi, workshops e meetings, e mediante la pubblicazione di articoli scientifici (riferimento al progetto GEOBASI nei ringraziamenti), come risulta dall'elenco in calce a questa relazione.

1.2. Prospettive di sviluppo futuro

Nel corso del prossimo anno le procedure messe a punto saranno applicate sulla base di dati raccolti a Muravera, in modo da garantire per uno stesso sito, e su dati di diversa natura, una analisi al livello del sistema globale. I risultati potranno essere comparati con quelli ottenuti mediante l'applicazione di metodologie di analisi e

trattamento grafico-numerico dei dati orientate su base classica. Il lavoro di ricerca della unità operativa di Firenze sarà inoltre volto ad investigare in modo approfondito il ruolo dei modelli di probabilità skew-normale e log-skew-normale come possibili leggi naturali in Geochimica sia 1) estendendo le applicazioni a vari casi studio che 2) sviluppando l'impianto teorico, al fine di caratterizzare il possibile ruolo dei processi geochimici (es. soluzione/precipitazione) nel determinare l'asimmetria di una distribuzione di frequenza. Tale fase vede la collaborazione con docenti dell'università Politecnica di Barcellona (Spagna) e dell'Università degli studi di Padova.

2. BIBLIOGRAFIA

- Azzalini, A. (1985) *A class of distributions which includes the normal ones*. Scand. J. Statist., 12, 171-178.
- Buccianti A. (2005) *Meaning of the lambda parameter of skew-normal and l-skew normal distributions in fluid geochemistry*. Proceedings of the CoDAWork'05, Compositional Data Analysis workshop, Girona (E), 19-21 ottobre (CD, ISBN: 84-8458-222-1).
- Buccianti A., Nisi B. and Vaselli O. (2005) *Thermodynamics and log-contrast analysis in fluid geochemistry*. Proceedings of the CoDAWork'05, Compositional Data Analysis workshop, Girona (E), 19-21 ottobre (CD, ISBN: 84-8458-222-1).
- Buccianti A and Pawlowsky-Glahn V. (2005/2006), *Statistical evaluation of compositional changes in volcanic gas chemistry: a case study*, Stochastic Environmental Research and Risk Assessment (in stampa).
- Buccianti A., Mateu-Figueras G. and Pawlowsky-Glahn V. (2005/2006), *Frequency distribution and natural laws in Geochemistry*, Special issue of the Geological Society of London on *Compositional data analysis: from theory to practice*, Buccianti, Pawlowsky-Glahn and Mateu-Figueras Eds. (in stampa).
- Buccianti A., Tassi F. and Vaselli O. (2005/2006), *Compositional changes in a fumarolic field, Vulcano Island, Italy: a statistical case study*, Special issue of the Geological Society of London on *Compositional data analysis: from theory to practice* Buccianti, Pawlowsky-Glahn and Mateu-Figueras Eds. (in stampa).
- Danis-i-Estadella J., Barcelo-Vidal C. and Buccianti A. (2005/2006), *Exploratory Compositional Data Analysis*, Special issue of the Geological Society of London on *Compositional data analysis: from theory to practice*, Buccianti, Pawlowsky-Glahn and Mateu-Figueras Eds. (in stampa).
- Nisi B., Vaselli O., Buccianti A. and Silva S. R. (2005/2006). *Sources of nitrate in the Arno River waters: constraints from delta15(N) and delta18(O)*, Geoacta (in stampa).
- Nisi B., Vaselli O., Buccianti A., Perini G., Pennini M., Delgado-Huertas A., Tassi F. and Minissale A. (2005). *Isotope tracers in the Arno river basin: 18O/16O and 2H/1H in H2O, 12C/13C in dissolved inorganic carbon (DIC), 15N/14N and 18O/16O in NO3, 11B/10B and 87Sr/86Sr*. Geoitalia 2005, Spoleto, 21-23 settembre (comunicazione orale, 01.0469).
- Nisi B., Buccianti A. and Vaselli O. (2005). *Monitoring significant changes in rivers water chemistry: the case study of the Arno river*. Geoitalia 2005, Spoleto, 21-23 settembre (comunicazione poster, 01.0489).
- Ramaldi E., Nisi B., Buccianti A., Vaselli O., Tassi F. and Bencini A. (2005). *Natural versus anthropic inputs in runnign waters: the results of a monthly geochemical monitoring in the Chiana basin (Arezzo, Tuscany)*. Geoitalia 2005, Spoleto, 21-23 settembre (comunicazione poster, 01.0490).
- Vaselli O., Buccianti A., Romizi A., Nisi B., Cantucci B., Tassi F., Minissale A. and Montegrossi G. (2005). *A geochemical atlas of the round and running waters of Arezzo (Tuscany), Italy*. Geoitalia 2005, Spoleto, 21-23 settembre (comunicazione orale, 01.0467)

Indagine pedologica finalizzata alla realizzazione della carta pedogeochimica del Foglio CARG "Muravera 549": metodologie utilizzate e primi risultati

A. Vacca, V.A. Marrone, A. Aru

Università degli Studi di Cagliari, Dip. di Scienze della Terra.

E-mail corresponding author: avacca@unica.it

1. INTRODUZIONE

La concentrazione di una particolare sostanza, o elemento, in un orizzonte di suolo è il risultato dell'evoluzione naturale, geologica e pedologica, nonché di un possibile apporto di origine antropica (Baize, 1997, 1999). Da un punto ad un altro di un dato territorio, tale concentrazione può essere molto variabile in funzione della composizione del materiale parentale (roccia madre), dell'evoluzione pedogenetica, e naturalmente dell'influenza antropica. Inoltre, vi è anche una variabilità di scala (regionale, di bacino, di versante, aziendale). I dati raccolti durante la realizzazione di una carta pedologica a media scala possono costituire un utile strumento per una generalizzazione spaziale (Baize & Roddier, 1998). Infatti, le concentrazioni misurate su un piccolo numero di siti rappresentativi di una determinata tipologia pedologica possono essere estrapolate ed estese all'intera unità cartografica. In questo modo è possibile realizzare delle carte pedogeochimiche regionali con un costo relativamente modesto, senza dover ricorrere ad un più oneroso campionamento sistematico. A queste carte possono essere assegnati i seguenti obiettivi: la determinazione del fondo geochimico naturale della roccia madre e dei suoli di località studiate (referenze) e la stima dello stato di contaminazione dei suoli.

In assenza di un chiaro quadro normativo nazionale di riferimento e delle opportune linee guida operative, l'obiettivo della ricerca è quello di mettere a punto una metodologia d'indagine pedologica, sostenibile in termini economici, finalizzata alla realizzazione di una carta pedogeochimica in scala 1:50.000. Tale metodologia è in fase di applicazione nell'area compresa nel Foglio CARG "Muravera 549", Sardegna sud-orientale.

2. METODOLOGIE D'INDAGINE

Nel definire le metodologie d'indagine si è sempre tenuto presente l'aspetto della sostenibilità economica. Infatti, visto il fine applicativo del progetto generale, si è cercato di proporre delle metodologie, rifacendosi a quelle ormai standardizzate a livello internazionale, che garantissero un corretto approccio scientifico e che fossero nel contempo compatibili con la costante esigenza di mantenimento dei costi a livelli sostenibili. L'attenzione è stata focalizzata su due tematiche principali: (i) la descrizione ed il campionamento puntuale dei suoli e (ii) il rilevamento e la cartografia dei suoli in scala 1:50.000.

Come ben noto, il suolo è costituito da orizzonti, o strati, distinguibili rispetto al materiale parentale come risultato delle trasformazioni indotte dai processi pedogenetici (Soil Survey Division Staff, 1993). Pertanto, il suolo deve essere descritto e campionato per singoli orizzonti pedogenetici. Descrizioni e campionamenti che, non seguendo questa logica, mettano insieme orizzonti pedogenetici differenti, creando degli artefatti, producono dei risultati non utilizzabili e conseguentemente non interpretabili. A livello internazionale, i principali manuali per la descrizione ed il campionamento del suolo sono quelli del Dipartimento dell'Agricoltura degli Stati Uniti d'America (Soil Survey Division Staff, 1993; Schoeneberger *et al.*, 1998) e della FAO (FAO, 1990). A livello nazionale, Gardin *et al.* (2002) hanno redatto un manuale utilizzato anche per la cartografia pedologica regionale in scala 1:250.000. Tutti questi manuali presentano una terminologia codificata pressoché univoca e sono pertanto molto simili. In effetti, si possono utilizzare indifferentemente conseguendo un risultato finale equivalente.

Per quanto concerne il rilevamento e la cartografia dei suoli, da effettuarsi alla scala 1:50.000, è stato adottato l'approccio del "pedopaesaggio", cioè l'insieme degli orizzonti pedogenetici e degli elementi paesaggistici (vegetazione, effetti delle attività umane, geomorfologia, idrologia, materiale parentale o substrato) la cui organizzazione spaziale permette di definire, nel suo complesso, tutta una parte di coltre pedologica (Giordano, 1999). Tale approccio, generalmente adottato per rilevamenti di riconoscimento alla scala 1:250.000 o inferiore, risulta meno oneroso rispetto a quanto previsto dai criteri standard per la realizzazione di una vera e propria carta pedologica in scala 1:50.000 (Giordano, 1999), che impongono un numero molto elevato di osservazioni e di campioni e quindi un notevole impegno economico. Sebbene sia auspicabile che carte pedologiche di base vengano realizzate su tutto il territorio nazionale ad opera dei servizi preposti o da proporre, è difficile ipotizzare che, laddove non siano disponibili, chi dovrà provvedere alla realizzazione di una carta pedogeochimica si gravi dell'onere finanziario aggiuntivo relativo alla realizzazione della carta pedologica. In questo senso, in assenza di

una carta pedologica di base, la carta dei pedopaesaggi può costituire, in prima approssimazione, un valido strumento di rappresentazione della distribuzione geografica delle diverse tipologie di suolo in una data area.

Per la caratterizzazione analitica generale dei suoli, è stato identificato un set analitico minimo di routine (parametri stabili), integrabile in funzione delle necessità locali, comprendente le seguenti analisi: granulometria, contenuto in carbonio organico, pH(H₂O), capacità di scambio cationico, cationi di scambio. Le analisi andranno eseguite secondo le metodologie adottate dal Ministero delle Politiche Agricole e Forestali (1998, 2000).

I suoli sono stati classificati in accordo con le Keys to Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 2003).

3. PRIMI RISULTATI

In una fase preliminare sono state raccolte tutte le informazioni bibliografiche esistenti atte alla caratterizzazione dei suoli presenti nell'area campione (Foglio CARG Muravera 549). Tali informazioni consistono in: a) carte pedologiche, in varie scale, di alcune porzioni dell'area campione, b) note illustrative delle carte con descrizione di profili di suolo e relative analisi, c) studi puntuali con descrizione di profili di suolo e relative analisi. Complessivamente sono stati censiti ed acquisiti 5 lavori pubblicati e 2 lavori non pubblicati, la cui utilizzazione per il progetto è stata autorizzata dagli Autori, per un totale di 62 profili di suolo descritti ed analizzati. I dati raccolti sono stati organizzati ed utilizzati per l'individuazione di due piccoli bacini idrografici, rappresentativi di ambienti pedologici diffusi su ampie superfici dell'area campione. Sono stati scelti i bacini idrografici del Rio s'Acqua Callenti, rappresentativo di ambienti non interessati da attività mineraria, e del Rio Baccu Locci, rappresentativo di ambienti interessati da attività mineraria.

3.1. I suoli dei bacini idrografici del Rio s'Acqua Callenti e del Rio Baccu Locci

Lo schema di rilevamento adottato all'interno di ciascun bacino idrografico si è basato sui sistemi elementari di paesaggio individuati incrociando dati litologici, morfologici e vegetazionali (o di uso del suolo). In ciascun bacino sono stati individuati 5 sistemi elementari di paesaggio ed in ciascuno di questi è stato aperto, descritto e campionato un profilo di suolo, utilizzando le metodiche precedentemente descritte. Il punto di apertura dei profili è stato georeferenziato. Complessivamente sono stati prelevati 47 campioni, successivamente inviati ai laboratori preposti alle varie analisi. In Tabella 1 vengono riportate alcune informazioni sui 10 suoli considerati.

Bacino ^a	Profilo	Quota m s.l.m.	Pendenza %	Vegetazione	Materiale parentale	Sequenza di orizzonti ^b	Classificazione
1	P3	229	26	macchia bassa	metarenarie	A-Bw-R	Lithic Haploxeroll
1	P4	110	49	macchia bassa	metarenarie	A-R	Lithic Xerorthent
1	P8	88	36	macchia bassa	detrito di falda	A-Bt	Haplic Palexeralf
1	P9	80	12	cisteto	detrito di falda	A-Btg	Haplic Palexeralf
1	P10	63	0	ripariale	deposito fluviale	A-C-2A-2C	Mollic Xerofluvent
2	P6	460	24	macchia bassa	calcareniti	A-Bw-C-R	Typic Haploxerept
2	P2	430	27	macchia bassa	porfiroidi	A-Bw-R	Lithic Dystroxerept
2	P1	205	54	macchia alta	metarenarie	A-R/Bw-R	Lithic Ultic Haploxeroll
2	P7	60	27	macchia bassa	detrito di falda	A-Bt-Btg	Ultic Haploxeralf
2	P5	20	0	ripariale	deposito fluviale	A-2Ab-2Bwb-3Cb	Fluventic Haploxerept

^a1 = Rio s'Acqua Callenti, 2 = Rio Baccu Locci

^bLa sequenza di orizzonti è stata semplificata per motivi editoriali

Tabella 1 – Principali dati informativi sui suoli dei bacini idrografici del Rio s'Acqua Callenti e del Rio Baccu Locci

3.2. La Carta delle unità di pedopaesaggio

Al fine di fornire un quadro geografico della distribuzione delle diverse tipologie di suolo nell'intera area campione si è provveduto alla realizzazione di una prima bozza della Carta delle unità di pedopaesaggio, in scala 1:50.000, relativa a tutto il Foglio CARG "Muravera 549". Partendo dall'analisi delle conoscenze geologiche

(Carmignani *et al.*, 2001), le diverse unità litologiche affioranti nell'area sono state raggruppate in funzione della loro influenza sui caratteri pedologici. In questo modo, le unità di substrato litologico sono state ridotte a 9. L'analisi del paesaggio (morfologia, vegetazione e/o uso del suolo) è stata effettuata tramite fotointerpretazione. La sovrapposizione degli elementi litologici, morfologici, vegetazionali e/o di uso del suolo ha permesso l'individuazione di 30 Unità di pedopaesaggio, che sono state verificate anche con sopralluoghi in campagna. A ciascuna Unità di pedopaesaggio corrisponde una associazione di suoli la cui distribuzione nell'Unità stessa segue il modello concettuale prefissato. In Tabella 2 si riporta uno stralcio della legenda. Questa prima bozza della Carta delle unità di pedopaesaggio servirà da guida per il proseguo del rilevamento pedologico areale, che contribuirà a perfezionarla ed a delimitare correttamente le varie unità. In questo senso, la bozza è già stata utilizzata dall'UO di Cosenza per una prima fase del rilevamento pedologico areale.

Unità di Paesaggio e Substrati		Unità Cart	Descrizione dei Suoli	Classificazione U.S.D.A. Soil Taxonomy (2003)
A - Paesaggi su metamorfiti del Paleozoico e relativi depositi di versante del Quaternario	Roccia affiorante, forme aspre, versante complessi e pendenze elevate, privi di vegetazione e con limitate tasche di suolo	A1	Roccia affiorante e suoli a profilo A-C o A-R, molto sottili, tessitura da FS a F, scheletro abbondante.	Rock outcrop Lithic Xerorthents Lithic-Ruptic Xerorthents
	Superfici di spianamento e forme tabulari e debolmente ondulate sulla sommità dei rilievi, vegetazione a macchia, superfici degradate da incendi e pascolamento	A2	Suoli predominanti a profilo A-C e A-R, molto sottili, tessitura FS, scheletro comune, aggregazione poliedrica subangolare, drenaggio da normale a lento, reazione subacida, saturazione media.	Lithic Xerorthents Typic Xerorthents Dystric Xerorthents Typic Dystraxepts Lithic Dystraxepts
	Depositi eluviali presenti in prossimità dei fondovalle piani e concavi su forme tabulari e semitabulari	A3	Suoli inclusi a profilo A-Bw-C e A-Bw-R, moderatamente profondi, tessitura da FS a FLA, scheletro frequente, aggregazione poliedrica subangolare ed angolare, drenaggio normale, reazione subacida, saturazione da media a bassa.	Typic Dystraxepts Oxyaquic Dystraxepts
	Versanti accidentati ed ondulate e relativi detriti di falda, fondovalle, con copertura costituita da macchia alta e bosco.	A4	Suoli a profilo A-Bw-C, da sottili a moderatamente profondi, tessitura FS in superficie e FA oltre 20 cm, scheletro da comune a frequente, aggregazione poliedrica subangolare, drenaggio normale in superficie e molto lento oltre 20 cm, reazione subacida, saturazione in basi media	Lithic Haploxepts Lithic Xerorthents Typic Haploxepts Typic Dystraxepts Typic Xerorthents Dystric Xerorthents Ultic Palexeralfs

Tabella 2 – Stralcio della legenda della Carta delle unità di pedopaesaggio

4. BIBLIOGRAFIA

Baize D. (1997). *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation*, INRA Éditions, Paris.

Baize D. (1999). *Determination of the pedo-geochemical background. Practical applications*, in *Proc. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Wien, July 11-15, 1999, pp. 104-105.

Baize D. and Roddier S. (1998). *Les typologies pédologiques fines comme outils d'extrapolation spatiale. Application à une cartographie pédogéochimique en Avallonnais (France)*, in *Actes du XVIe Congrès mondial de la science du sol*, Montpellier, 20-26 août, 1998, 7 pp.

Carmignani L., Conti P., Pertusati P.C., Barca S., Cerbai N., Eltrudis A., Funedda A., Oggiano G., Patta E.D., Ulzega A., Orrù P. (2001). *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000, "Foglio 549 Muravera"*, Servizio Geologico d'Italia, Roma, 140 pp.

FAO (1990). *Guidelines for soil profile description, 3rd edition (revised)*, Soil Resources, Management and Conservation Service, Land and Water Development Division, FAO, Rome.

Gardin L., Costantini E.A.C. and Napoli R. (2002). *Guida alla descrizione dei suoli in campagna e alla definizione delle loro qualità*, Istituto Sperimentale per lo Studio e la Difesa del Suolo, Regione Toscana, Firenze.

Giordano A. (1999). *Pedologia*, UTET, Torino.

Ministero delle Politiche Agricole e Forestali (1998). *Metodi di analisi fisica del suolo*, Collana di metodi analitici per l'agricoltura, Franco Angeli Editore, Milano.

Ministero delle Politiche Agricole e Forestali (2000). *Metodi di analisi chimica del suolo*, Collana di metodi analitici per l'agricoltura, Franco Angeli Editore, Milano.

Schoeneberger P.J., Wysocki D.A., Benham E.C. and Broderick W.D. (1998). *Field book for describing and sampling soils*, Natural Resources Conservation Service, USDA, National Soil Survey Center, Lincoln, NE.

Soil Survey Division Staff (1993). *Soil Survey Manual*, USDA-SCS Agric. Handb. 18., U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.

Soil Survey Staff, 2003. *Keys to Soil Taxonomy*, 9th Edition, USDA-NRCS. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.

Unità' di paesaggio e suoli del sito “pilota” di Muravera

G. Vecchio§, C. Apollaro*, A.M. Caruso§, R. De Rosa*, F. Scarciglia*

* Dipartimento di Scienze della Terra, Università della Calabria, Via P. Bucci – Cubo 15B, 87036 Arcavacata di Rende (CS) ITALIA

§ Istituto Sperimentale per lo Studio e la Difesa del Suolo (ISSDS), 88063 Catanzaro Lido (CZ)

E-mail: derosa@unical.it

1. INTRODUZIONE

Le unità di paesaggio, ovvero la suddivisione in zone omogenee per caratteri litologici, morfologici e di uso del suolo, rappresentano il punto di partenza per poter effettuare un rilevamento pedologico in una determinata area. Infatti, in considerazione che la genesi e l'evoluzione del suolo dipendono direttamente dai fattori della pedogenesi (morfologia, roccia madre, clima, vegetazione, attività antropica), è facile supporre che su aree dove tali fattori si manifestano con la stessa entità si evolvono suoli con caratteristiche simili. Questa considerazione ha motivato la scelta di utilizzare le unità di paesaggio come base per poter studiare i suoli dell'area pilota di Muravera nell'ambito del progetto “Geobasi”. Pertanto le unità di paesaggio consentono un campionamento ragionato dei suoli e mettono in evidenza le diverse sfaccettature del pedoambiente. L'idea di realizzare uno studio sui suoli nasce dalla consapevolezza che la componente organica ed i minerali argillosi influenzano la ritenzione di numerosi cationi tra cui i metalli pesanti, proprio grazie alla capacità di adsorbimento dovuta alla loro abbondante carica negativa ed alla loro frequente unione nei complessi Fe-Al-argillo-umici.

2. METODOLOGIA

I profili sono stati descritti utilizzando la “Guida alla Descrizione dei Suoli in Campagna e alla Definizione delle loro Qualità” (Gardin *et al.*, 2002).

I profili di suolo sono stati realizzati su scarpate antropiche e naturali, preceduti da una preventiva pulitura superficiale della parte potenzialmente interessata al campionamento mediante raschiatura con zappa.

Ogni profilo poi è stato scavato in modo tale da avere una larghezza di circa 1 metro e profondità di circa 1,5 metri, oppure fino al contatto con la roccia madre, utile sia per il campionamento, sia per l'individuazione degli orizzonti e la descrizione delle diverse proprietà.

Per ogni orizzonte individuato è stata stimata la tessitura, determinato il colore della massa e le eventuali screziature secondo le Munsell Soil Color Charts (Munsell, 1954).

Inoltre si è valutata la presenza di scheletro, la reazione ai carbonati, il drenaggio, la consistenza, la presenza di radici e l'attività biologica. La descrizione del profilo è stata preceduta da una caratterizzazione dell'ambiente in cui il suolo si evolve; infatti, sono state raccolte una serie di informazioni che riguardano il substrato litologico, il parent material, la quota, la morfologia, l'esposizione, la pendenza, l'uso del suolo, la pietrosità, ed altri caratteri stazionali utili per comprendere l'evoluzione del suolo. Infine ogni orizzonte di suolo è stato opportunamente campionato per le analisi di laboratorio.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

In base alla descrizione dei suoli effettuata in campagna si possono fare alcune considerazioni in funzione dell'evoluzione dei pedotipi e ai maggiori processi pedogenetici che li caratterizzano.

Generalmente nelle aree di pianura in relazione alla tipologia dei sedimenti si possono ritrovare due tipi di suoli. Dove prevalgono i sedimenti ghiaioso-sabbiosi il suolo è caratterizzato da un orizzonte superficiale disturbato dalle lavorazioni agricole con colore bruno scuro, scheletrico e con una struttura poliedrica subangolare con dimensione dei peds medi (10-20 mm) e moderatamente sviluppata. Al di sotto di tale orizzonte si rinviene il parent material costituito da ghiaia, ciottoli e sabbia. Il processo pedogenetico più importante è rappresentato dall'ingressione di materia organica umificata nel profilo che funge da legante tra le diverse particelle favorendone l'aggregazione. Questi pedotipi sono utilizzati a seminato e prato pascolo e si rinvergono maggiormente nelle zone limitrofe alle aste fluviali (Foto 1).

Quando prevalgono i sedimenti sabbioso-fini i suoli presentano un grado di evoluzione maggiore, infatti tra l'orizzonte Ap e il substrato pedogenetico, si interpongono l'orizzonte Bw e l'orizzonte BC che rappresenta la transizione con il substrato litologico. L'orizzonte superficiale è caratterizzato da una struttura granulare di piccole dimensioni, mentre l'orizzonte cambico (Bw) presenta una struttura poliedrica subangolare di medie dimensioni. Il pedopaesaggio è tipico di un ambiente di transizione tra la piana costiera e la pianura alluvionale (Foto 2).



Foto 2

Sulle superfici di spianamento, nelle zone retrostanti la piana costiera, si rinvengono suoli con un profilo di tipo A, Bw, C1 e C2. L'orizzonte A mostra un colore Munsell di 10YR2/2 che indica un arricchimento di materia organica derivante dalla decomposizione dei residui vegetali e dall'attività biologica del suolo. L'orizzonte cambico sottostante mostra una colorazione brunastra in quanto la sostanza organica è parzialmente mineralizzata. Gli orizzonti C1 e C2 mostrano una debole pedogenesi legata alla presenza di screziature rossastre imputabili all'ossidazione del ferro (Foto 3). Ai margini delle zone di pianura sono stati ritrovati dei corpi di conoide ad alta energia di deposizione, costituite da ciottoli e massi arrotondati, immersi in una matrice sabbioso-argillosa rossastra. In tali ambienti si hanno suoli scheletrici caratterizzati da orizzonti che presentano illuviazione di argilla che interessa gli orizzonti C sottostanti. Tale fenomeno è imputabile ad un sistema drenante che favorisce la migrazione delle argille di neogenesi in profondità. In alcuni casi i processi di illuviazione sono assenti e i suoli sono caratterizzati da un profilo Ap-Bw-BC (Foto 4).



Foto 4

Nelle zone più interne dell'area rilevata, caratterizzati da versanti ad elevato gradiente clivometrico a substrato granitico, si hanno suoli debolmente evoluti con orizzonti del tipo A, Bw che si formano per alterazione in posto della roccia. Tali pedotipi presentano una tessitura tendenzialmente sabbiosa di natura quarzosa, la quale favorisce una buona aerazione del sistema. La profondità del suolo risulta moderata, in quanto i processi erosivi tendono ad assottigliare la coltre pedogenetica, per tale motivo, nell'area si ha un'elevata percentuale di rocciosità affiorante.

In corrispondenza delle parti basse di versante e nelle zone con gradiente clivometrico più basso si accumulano i clasti granitici per gravità. Sulle falde detritiche si evolvono suoli caratterizzati da un orizzonte superficiale di tipo A di colore scuro che indica un mediocre contenuto di carbonio organico, sovrastante un livello clastico di origine granitico, eterometrico ed irregolare.

Le litologie maggiormente estese nell'area campione di Muravera sono rappresentate da metamorfiti del Paleozoico che danno origine ad una morfologia costituita da versanti acclivi, spesso accidentata (Foto 5).

In questo ambiente si evolvono suoli generalmente poco evoluti, con tessitura media o moderatamente grossolana, poco profondi.

In corrispondenza dei versanti ad elevata pendenza con una copertura



Foto 1



Foto 3



Foto 5

arbustiva disomogenea, dove prevale la dinamica di versante, si ha un'elevata presenza di rocciosità affiorante e i suoli sono sottili e presentano un profilo di tipo A-R. L'orizzonte superficiale di colore bruno scuro ha una spessore mediamente inferiore a 25 cm con un contenuto in scheletro maggiore del 15% (Foto 6).



Foto 6

Nelle zone dove diminuisce il gradiente clivometrico e la copertura vegetale è maggiore si possono ritrovare suoli più profondi, con un profilo di tipo A-Bw-R. In questo caso la pedogenesi ha obliterato parte del materiale parentale formando al di sotto dell'orizzonte A un orizzonte di alterazione di tipo cambico, con un colore più chiaro rispetto a quello sovrastante, a causa di una maggiore mineralizzazione della materia organica. Talvolta tra l'orizzonte Bw e R si interpone un orizzonte C e Cr che indicano l'alterazione in posto del substrato litologico e il maggior grado di sviluppo del profilo pedogenetico, ritrovato sulle rocce metamorfiche.

Alla base dei versanti metamorfici si possono ritrovare accumuli di materiale eroso dai versanti, includendo materiale di suolo. Sui depositi di versante si formano suoli profondi ben differenziati in orizzonti e con una tessitura che varia da franca a franco sabbiosa. La percentuale di scheletro varia da comune ad abbondante e cambia da orizzonte ad orizzonte, in funzione dell'energia di trasporto e di deposizione.

Sulle superfici tabulari o debolmente ondulate si possono ritrovare suoli che mostrano un orizzonte superficiale di colore bruno rossastro e con scheletro quarzatico che indicano un grado di evoluzione maggiore rispetto agli altri ambienti sopra menzionati. Gli orizzonti sottostanti sono privi di struttura pedogenetica anche se l'alterazione del substrato litologico risulta molto spinta.

Le rocce metamorfiche sono caratterizzate da intrusione di metavulcaniti, e nel caso in cui le inclusioni affiorano in superficie si formano suoli con profilo A-R con un orizzonte superficiale molto scuro (10YR 2/1) ereditato direttamente dalla roccia di origine.

Nell'area campione di Muravera affiorano anche depositi carbonatici, arenaci, e microconglomerati dell'Eocene e relativi depositi di versante del Quaternario. I suoli appartenenti a tale ambiente sono caratterizzati da un colore chiaro, con un epipedon ocrico sovrastante un orizzonte Cr, con assenza di struttura pedogenetica, che rappresenta una parziale alterazione in posto della roccia di origine (Foto 7).



Foto 7

4. CONCLUSIONI

Da quanto esposto si può affermare che il pedoambiente è caratterizzato da suoli alle prime fasi di evoluzione poco differenziati in orizzonti e che i processi erosivi non consentono al suolo di approfondirsi. Soltanto in corrispondenza di situazioni geomorfologiche più stabili si ritrovano suoli evoluti con fenomeni di illuviazione di argilla negli orizzonti sottosuperficiali.

In particolare i suoli maggiormente diffusi nell'area presentano un basso grado di sviluppo del profilo. Gli unici processi pedogenetici evidenti consistono in una ingressione di materia organica nel suolo che gli conferisce una struttura pedogenetica tendenzialmente grumosa o granulare. La sostanza organica presenta diversi gradi di umificazione, infatti si passa dalla presenza di lettiera costituita da rami e foglie, a forme più evolute costituite da humus derivante dalla decomposizione dei resti vegetali. Negli orizzonti sottosuperficiali si può incontrare direttamente la roccia madre oppure avere degli orizzonti cambici di alterazione che si formano a carico del materiale parentale.

I suoli con una maggiore espressione pedogenetica sono rappresentati da suoli lisciviati che si ritrovano in corrispondenza dei depositi di conoide o di superfici terrazzate. Inoltre tali pedotipi si possono ritrovare su paleosuperfici, dove la dinamica di versante è stata poco incisiva.

5. BIBLIOGRAFIA

- Gardin L., Costantini E.A.C, Napoli R. (a cura di) (2002). *Guida alla descrizione dei suoli in campagna e alla definizione della loro qualità*. Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, Roma, 101 pp.
- Cremaschi M., Rodolfi G. (a cura di) (1991). *Il Suolo*. Nuova Italia Scientifica, Roma, 427 pp.
- FAO, ISRIC, ISSS, 1998. *World Reference Base for Soil Resources*. World Soil Resources, Report 84, FAO, Rome, 88 pp.
- IUSS, ISRIC, FAO, ISSDS. 1999. *World Reference Base for Soil Resources*. Versione italiana a cura di E.A.C. Costantini e C. Dazzi. ISSDS, Firenze, 98 pp.
- Munsell A.H. (1954). *Munsell Soil Color Charts*. Munsell Color Company Inc., Baltimore (Md).
- Persicani D. (1989). *Elementi di Scienza del Suolo*. CEA, Milano, 478 pp.
- Soil Survey Staff (1996). *Soil Survey Manual*. Soil Conservation Service USDA, Washington D.C.
- Soil Survey Staff (2003). *Keys to Soil Taxonomy*. Ninth edition, USDA, Washington D.C. USDA, 332 pp.

Caratteri micromorfologici di alcuni profili di suolo nell'area di Muravera (Sardegna sud-orientale, Italia): dati preliminari

F. Scarciglia *, R. De Rosa *, C. Apollaro *, G. Vecchio §

* Dipartimento di Scienze della Terra, Università della Calabria, Arcavacata di Rende (CS) ITALIA

§ Istituto Sperimentale per lo Studio e la Difesa del Suolo (ISSDS) Catanzaro Lido (CZ) ITALIA

E-mail: scarciglia@unical.it

1. INTRODUZIONE

In questo lavoro vengono presentati i risultati preliminari dello studio micromorfologico di 10 profili di suolo rappresentativi (P1-P10), ubicati lungo due transetti nel sito pilota di Muravera (Sardegna sud-orientale, Italia), nell'ambito del progetto "GEOBASI". Il principale obiettivo è stato quello di verificare la presenza di metalli pesanti, le loro possibili sorgenti, forme e modalità di ritenzione/mobilizzazione in questi suoli. I profili pedologici sono stati descritti in campo e campionati dall'Unità Operativa di Cagliari per effettuare analisi chimico-fisiche, geochimiche, mineralogiche e micromorfologiche. In particolare, da ciascun orizzonte sono stati prelevati con scatole di Kubiena in alluminio campioni indisturbati: dai campioni più rappresentativi dal punto di vista pedogenetico, impregnate con resina poliestere (di tipo *crystic*) e consolidate per essiccamento a temperatura ambiente, sono state realizzate 21 sezioni sottili (9,5 cm x 5,5 cm x 30 µm). I principali caratteri pedogenetici sono stati identificati in microscopia ottica (in luce polarizzata piana ed incrociata) e descritti secondo le linee guida e la terminologia proposte da FitzPatrick (1984). Alcune sezioni sottili sono state poi montate su *stub* di alluminio, metallizzate in grafite ed osservate in microscopia elettronica a scansione con microanalisi (SEM-EDS). È stata analizzata la composizione degli elementi maggiori dei frammenti di roccia e di alcune specifiche figure pedogenetiche (matrice, pellicole di limo e di argilla), mentre è stata verificata la presenza, la composizione chimica e la possibile origine (primaria o di neogenesi) della componenti ricche in metalli pesanti.

I dati preliminari di seguito riportati riguardano le sezioni sottili di alcuni orizzonti appartenenti ai profili di suolo più maturi ed alterati, meglio strutturati e differenziati (profili P6 e P7, ubicati nell'area di Baccu Locci, e P8 e P9, nel sito di S'Acqua Callenti), nei quali anche alcune specifiche figure pedogenetiche risultano più sviluppate. Particolare attenzione è stata rivolta sia agli orizzonti organico-minerali (A), caratterizzati da sostanza organica finemente decomposta (humus) ed intimamente legata alla frazione argillosa e ai granuli minerali, sia agli orizzonti argillici (Bt), derivanti dall'illuviazione e successiva deposizione delle particelle fini, trasportate in sospensione dall'acqua di percolazione, sotto forma di pellicole o riempimenti di argilla e di limo all'interno dei pori o sulle facce degli aggregati. La presenza di cariche negative nell'humus e nelle argille, infatti, fa sì che questi orizzonti genetici potenzialmente svolgano un ruolo di primo piano nella ritenzione (adsorbimento), rilascio o migrazione dei metalli pesanti all'interno del sistema suolo/roccia, e quindi su un loro possibile arricchimento o impoverimento. Al fine di meglio definire il ruolo di ciascuna componente del suolo, abbiamo studiato in dettaglio i seguenti caratteri: (i) natura litologica, grado e *pattern* di alterazione dei frammenti di scheletro (materiale parentale), (ii) porosità (forma, dimensioni e distribuzione spaziale dei pori) e strutture di aggregazione associate, (iii) caratteri della matrice, (iv) figure pedogenetiche illuviali e (v) segregazioni di ossidi di ferro.

2. RISULTATI E DISCUSSIONE

Come atteso, gli orizzonti A di superficie (specialmente nei profili di Baccu Locci, P6 e P7) ed in misura minore gli orizzonti cambici (Bw) del primo profilo, mostrano ancora la presenza di tessuti vegetali (steli, radici, frammenti di rami o di corteccia, ecc.) freschi o poco decomposti, con la tipica struttura fibrosa o concentrica e cellulare. La matrice del suolo presenta una struttura di aggregazione microgranulare molto porosa ed aerata. Si rinvengono anche alcuni pori discreti (non interconnessi), di forma subsferica, ellittica o irregolare, probabilmente dovuti ad attività biologica della mesofauna. L'elevata porosità favorisce un drenaggio libero e promuove una intensa interazione tra la matrice del suolo e le soluzioni acquose circolanti, a causa dell'elevata area di superficie specifica ed all'alta reattività chimica delle sostanze umiche. Il colore bruno e l'isotropia ottica o debole anisotropia della matrice a *nichol* incrociati sono da ricondurre al comportamento amorfo della sostanza organica, indicando una scarsa o assente neogenesi di minerali argillosi.

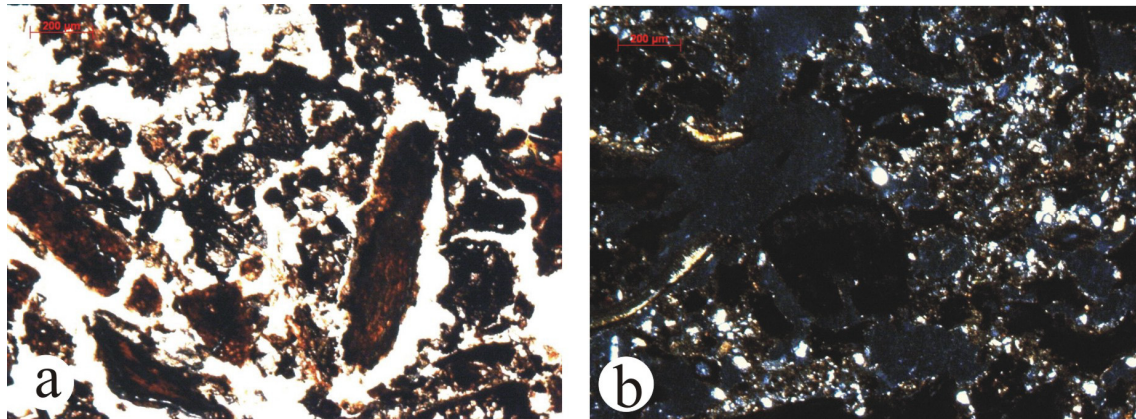


Figura 1 – Struttura granulare molto porosa (PPL) (a) e matrice isotropa (b) (XPL) dell'orizzonte A del profilo P6.

La matrice degli orizzonti argillici, invece, mostra un maggiore addensamento delle particelle fini, separate da frequenti micro- e macropori planari, talvolta intersecantisi a dare aggregati poliedrici. Tali caratteri derivano da un più elevato contenuto in argilla (presumibilmente in gran parte pedogenetica), che favorisce processi di contrazione ed espansione (proprietà vertiche) in risposta a cicli di imbibizione e disseccamento. Ciò è anche testimoniato dal grado di anisotropia ottica della matrice, da moderato a forte (con sviluppo di piccoli domini anisotropi lineari, curvi o irregolari), osservato in luce polarizzata incrociata. La tessitura argillosa e la struttura scarsamente aerata determinano condizioni di drenaggio parzialmente impedito, come già suggerito dai caratteri macromorfologici di *pseudogley* (idromorfia almeno stagionale) descritti in campagna per la maggior parte di questi orizzonti genetici (Btg). Ancora una volta ciò favorisce una forte interazione delle soluzioni del suolo con la matrice argillosa ad alta reattività, all'interfaccia dei pori. Molti pori primari sono almeno parzialmente riempiti da pellicole di argilla microlaminate (talora alternate a pellicole limoso-argillose); nel profilo P9 l'intera matrice sembra essere costituita da pellicole di argilla che si alternano ad abbondanti pellicole e riempimenti di limo. Pellicole e riempimenti di argilla mostrano raramente bande di estinzione nette a *nichol* incrociati. Più spesso esse assumono *pattern* di estinzione a bande sfumate o granulare, appaiono fessurate, frammentate e/o parzialmente assimilate nella matrice, indicando chiaramente che si tratta di figure pedogenetiche relitte, degenerate, non legate ad attuali (attivi) processi di illuviazione.

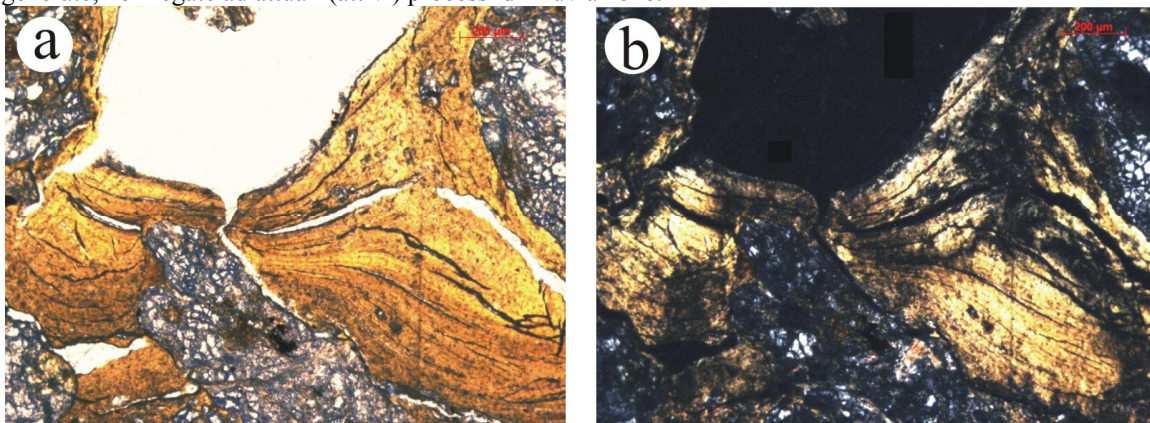


Figura 2 – Pellicole di argilla e limo laminate (PPL) (a) con estinzione da sfumata a granulare (XPL) (b) (orizzonte 2Bt₃, profilo P8).

Lo scheletro è costituito da frammenti di rocce metamorfiche, come metareniti (soprattutto quarziti) e scisti, da moderatamente a fortemente alterati, con evidenze di dissoluzione chimica superficiale, talvolta accompagnata da neogenesi di argilla e segregazione di ossidi di ferro concentrati lungo le principali discontinuità strutturali (piani di sfaldatura, giunti intergranulari e fratture). Soltanto gli orizzonti profondi del profilo P6, sviluppati sui calcari dell'Eocene, mostrano abbondanti gusci di foraminiferi che evidenziano tracce di dissoluzione chimica, talora accompagnate da forme di precipitazione secondaria di calcite microcristallina nella matrice circostante.

La spettrometria EDX ci ha consentito di identificare i principali minerali argillosi costituenti le figure di illuviazione e la matrice sulla base del rapporto Si/Al e dell'abbondanza relativa di altri cationi basici. In tutti i campioni sia le pellicole di limo/argilla sia la matrice sono caratterizzate dalla prevalenza di illite (Si/Al \approx 1 ed elevata percentuale di K), talvolta alterata e/o interstratificata con altre componenti come smectite o vermiculite (scarso contenuto in K e/o presenza di Mg, Ca, Fe e/o Na), e spesso accompagnata da caolinite (Si \approx Al ed altre

basi molto scarse o assenti). In maniera molto localizzata, nella matrice è stata identificata anche un po' di clorite ($Si/Al \approx 1$, con elevati tenori in Mg e Fe). Queste paragenesi di fillosilicati rappresentano tutte specie mineralogiche a bassa capacità di scambio cationico, mentre solo occasionalmente risultano a CSC moderata o alta. Le analisi SEM-EDS ci hanno inoltre permesso di riconoscere specie mineralogiche contenenti metalli pesanti. Il già citato diverso grado di alterazione dei frammenti di roccia consente il rilascio di tali elementi dai minerali primari, rendendoli così disponibili nel sistema suolo, dove sono stati rinvenuti indifferentemente nella roccia primaria o dispersi nella matrice pedogenetica e nelle pellicole di argilla e limo. Molto raramente essi appaiono anche concentrati nei pori riempiti da argilla illuviale. Tra le componenti più abbondanti sono state riconosciute diverse specie di fosfati di terre rare (di tipo monazite, talvolta con elevati tenori di U e Th) e fosfato di ittrio (xenotime). Inoltre, sono stati identificati molti cristalli di zirconio, vari ossidi/idrossidi di ferro ed ossidi di (Fe-)Ti (come sfene ed ilmenite), solfato di bario, numerosi composti di Cu, Zn e Pb (ad es. ossidi, solfuri o solfati) e metalli allo stato nativo.

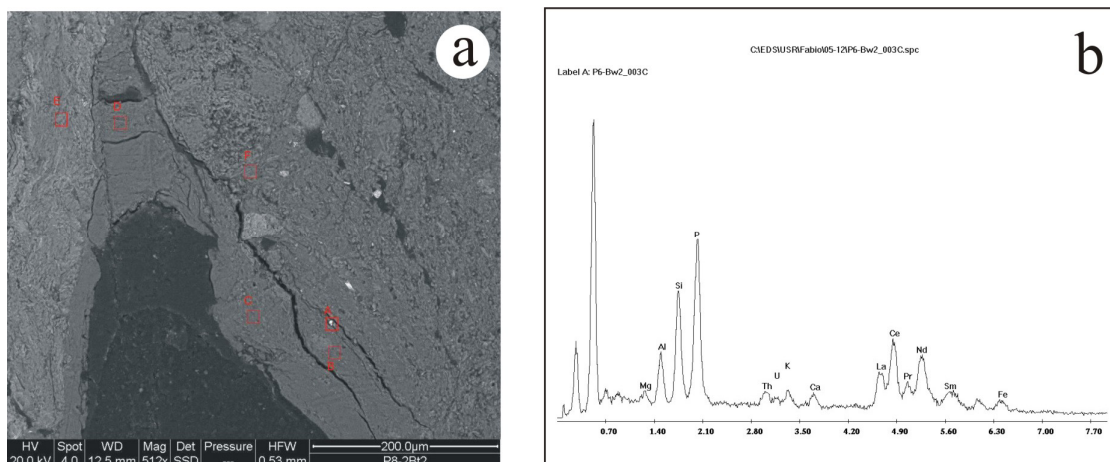


Figura 3 – Immagine al SEM con schema dei punti di microanalisi su pellicole di argilla e matrice (orizzonte 2Bt₂, profilo P8) (a) e spettro EDX (orizzonte Bw₂, profilo P6) (b).

3. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

In sintesi, i dati preliminari del nostro studio micromorfologico sui profili di suolo di Muravera mostrano che gli orizzonti organico-minerali di superficie hanno strutture aerate ad elevata porosità, da cui deriva una elevata superficie specifica e condizioni di buon drenaggio. I più profondi orizzonti argillici sviluppano aggregati con particelle più addensate, dominati da macro- e micropori planari: di conseguenza, il drenaggio risulta parzialmente impedito e viene promossa una forte interazione tra particelle del suolo e soluzioni acquose circolanti. Sebbene i caratteri di tali orizzonti genetici siano potenzialmente favorevoli all'adsorbimento o alla traslocazione di cationi all'interno del sistema suolo, in generale le varie componenti più ricche in metalli pesanti non sembrano concentrarsi in specifiche figure pedogenetiche, bensì si rinvengono indifferentemente nello scheletro primario, nella matrice e nelle pellicole di limo/argilla. La loro disponibilità nel sistema suolo è chiaramente favorita dal grado di alterazione relativamente elevato del materiale parentale. Tuttavia, l'abbondante illuviazione di argilla che caratterizza gli orizzonti argillici sembra un processo essenzialmente inattivo, relitto, come suggerito da varie proprietà che indicano una degenerazione dei caratteri primari. Inoltre, i minerali argillosi prevalenti nella matrice del suolo e nelle figure pedogenetiche di illuviazione risultano per lo più componenti a bassa capacità di scambio cationico, come illite e caolinite (e rara clorite), talvolta associate a fillosilicati a più alta CSC, come illite alterata (a basso contenuto in K), vermiculite o smectite.

4. BIBLIOGRAFIA

FitzPatrick E.A. (1984). *Micromorphology of Soils*. Chapman and Hall, London, 433 pp.

I metalli pesanti estraibili in acqua regia nei profili di suoli provenienti dai siti pilota del progetto GEOBASI: problemi analitici e primi risultati.

E. Sacchi*, A. Vacca[§], R. Vannucci*, V.A. Marrone[§]

*Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pavia

§Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Cagliari

E-mail: elisa.sacchi@manhattan.unipv.it

1. INTRODUZIONE

L'analisi dei metalli pesanti nei suoli, effettuata secondo la normativa vigente (attacco in acqua regia), pone problemi di riproducibilità e precisione. Questi problemi possono essere in parte risolti adottando tecniche analitiche che non richiedano un passaggio in soluzione della fase solida e comportino una ridotta manipolazione del campione.

Durante il primo anno di attività sono stati acquisiti 4 standard di suoli (Czech Metrology Institute) certificati per il contenuto totale, estraibile in acqua regia, estraibile in HNO₃ a freddo e a caldo. Questi campioni sono stati preparati secondo la normativa vigente (G.U. 1992) ed analizzati per i loro contenuti in Cr, Zn, Pb, Cd, Ni, Mn e Cu utilizzando diverse tecniche e strumenti, tra i quali un assorbimento atomico (AAS Varian SpectrAA 400 messo a disposizione dall'ERSAF Lombardia) ed un ICP-AES Jobin Yvon Type II del Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università di Pavia. I risultati evidenziano i problemi analitici legati alla preparazione e analisi di soluzioni ad elevata salinità, problemi che si manifestano in particolare per la determinazione di Pb e Cd (Fig. 1). Data la rilevanza di questi due elementi ai fini delle problematiche ambientali, le tecniche analitiche atte alla loro determinazione per via umida saranno oggetto di ulteriore ottimizzazione.

I 4 campioni di suoli standard ed alcuni campioni di suolo dei siti pilota sono stati utilizzati per la realizzazione di perle (ottenute mediante fusione con meta- e tetra-borato di litio), e verranno impiegati nella messa a punto di un metodo per la determinazione di metalli nei suoli mediante LA-ICP-MS.

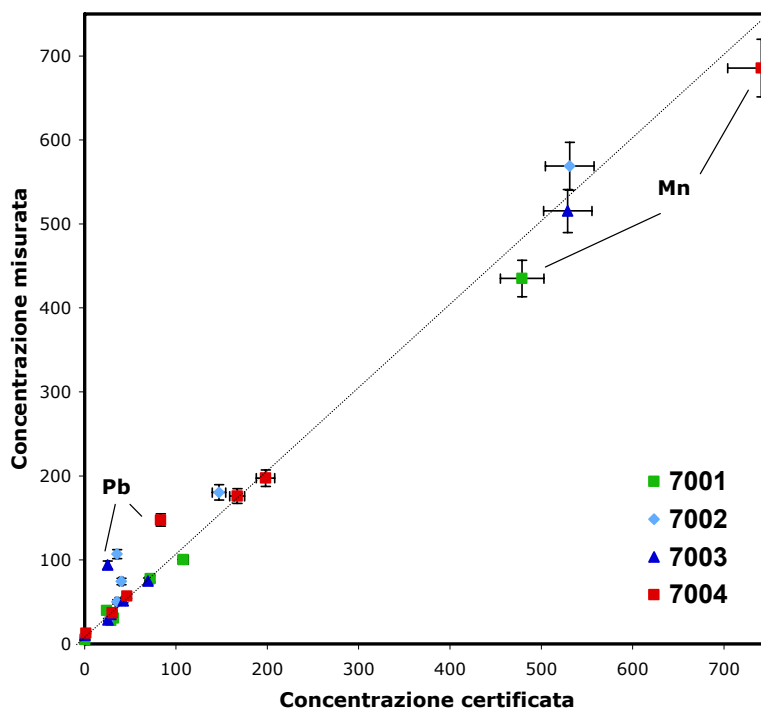


Figura 1 – Relazione tra la concentrazione misurata (3 g in 100 ml senza diluizione, valori corretti per la deriva termica ed il bianco) e la concentrazione certificata per gli standard esaminati (analisi mediante ICP-AES)

2. I METALLI NEI SUOLI DEI SITI PILOTA

2.1. Metodi analitici

Il lavoro preliminare di messa a punto analitica è stato indispensabile per operare correttamente sui campioni provenienti dai profili realizzati nei siti pilota di Baccu Locci e del Rio s'Acqua Callenti.

I campioni di suoli e rocce distribuiti dall'Unità dell'ENEA sotto forma di setacciato a 2 mm o di campione a mano, sono stati macinati in mortaio di agata e sottoposti ad attacco con acqua regia secondo la normativa vigente (G.U., 1992). Per l'attacco sono stati utilizzati circa 3 g di campione, portati in diluizione ad un volume di 100 ml. Le analisi dei metalli pesanti (Cr, Zn, Pb, Cd, Ni, Mn e Cu) sono state realizzate utilizzando un ICP-AES Jobin Yvon Type II. Questo strumento è un ICP ottico sequenziale, che presenta un'elevata sensibilità (fino alla decina di ppb circa) unitamente a limitate interferenze spettrali sulle righe analitiche dei metalli di interesse.

Il problema principale riscontrato nell'utilizzo dello strumento è la presenza di una forte deriva termica (Fig. 2) che obbliga l'utente ad effettuare periodiche e ravvicinate letture dello standard di calibrazione (standard "high"), ed apportare in seguito una correzione dei dati sulla base di queste letture, correzione nota come "sample bracketing". Indicazioni sulle condizioni analitiche adottate e sui relativi "detection limits" sono riportate in Tab.1.

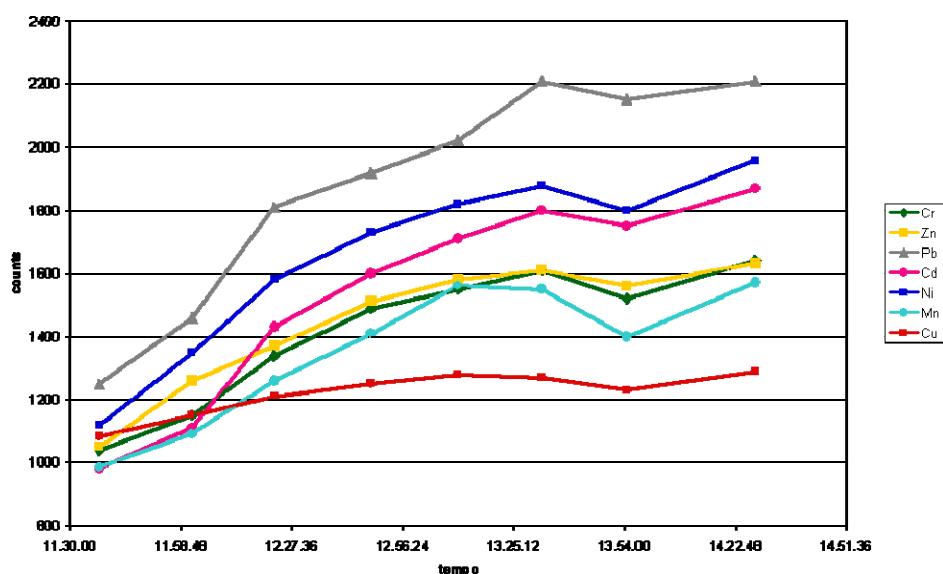


Figura 2 – Effetti della deriva termica osservata durante l'analisi ripetuta dello standard "high"

Elemento	Wave	Concentrazione Std. High (ppm)	BEC	Detection Limit (3σ)
Cr	206,542	2	0,11	0,017
Zn	213,856	2	0,03	0,005
Pb	220,353	20	0,68	0,102
Cd	226,502	2	0,04	0,006
Ni	231,604	5	0,15	0,023
Mn	257,610	1	0,01	0,002
Cu	324,754	2	0,09	0,014

Tabella 1 – Condizioni sperimentali e detection limits per gli elementi analizzati nello standard "high"

2.2. Primi risultati ed interpretazione

Nell'area di Baccu Locci, i risultati evidenziano il ruolo della roccia madre, delle dinamiche di versante e della passata attività mineraria nel controllare la distribuzione dei tenori di metalli pesanti nei suoli. I profili P6 e P7, impostati rispettivamente su calcareniti e su detrito di falda delle metarenarie, mostrano concentrazioni ed arricchimenti superficiali sensibilmente minori rispetto ai profili P1 (metarenarie), P2 (porfiroidi) e P5 (depositi fluviali). Questi ultimi profili, localizzati all'interno dell'area mineraria o a valle di questa, mostrano un fortissimo arricchimento degli strati superficiali rispetto a quelli profondi per quasi tutti gli elementi. Le concentrazioni osservate, legate alla presenza di mineralizzazioni e/o alla passata attività estrattiva delle zone, sono state confrontate con i termini di legge per la destinazione d'uso del suolo, e risultano superare, per Cd, Cu, Pb e Zn, i valori per uso residenziale, e talvolta anche per uso industriale.

I profili P1 e P2 sono ubicati in quota. In questo caso l'elevata concentrazione dei metalli in corrispondenza degli orizzonti A è verosimilmente dovuta a processi di alterazione naturale di rocce particolarmente arricchite in questi elementi. Non si può peraltro a priori escludere una contaminazione per deposizione atmosferica legata alla passata attività estrattiva. Per contro, il profilo P5 è stato campionato nel fondovalle, presso la chiusura del bacino, e risulta formato da una serie di episodi deposizionali diversi legati alle piene del Rio Baccu Locci. Non stupisce quindi che le concentrazioni dei metalli analizzati siano elevate, con andamento irregolare rispetto alla profondità, ed interessino uno spessore notevole di suolo. In questo caso si può sicuramente parlare di contaminazione dovuta alla passata attività estrattiva della zona.

E' interessante notare il diverso comportamento dei metalli all'interno di questo profilo (Fig. 3), dove Mn, Zn, Cd e Ni mostrano un andamento simile al variare della profondità, ben distinto da quello di Pb e Cr. Le ragioni di questa differenza di comportamento possono essere molteplici, ma, sulla base delle osservazioni preliminari, i dati sembrano suggerire una differenza nella mobilità mostrata dal Pb rispetto agli altri metalli.

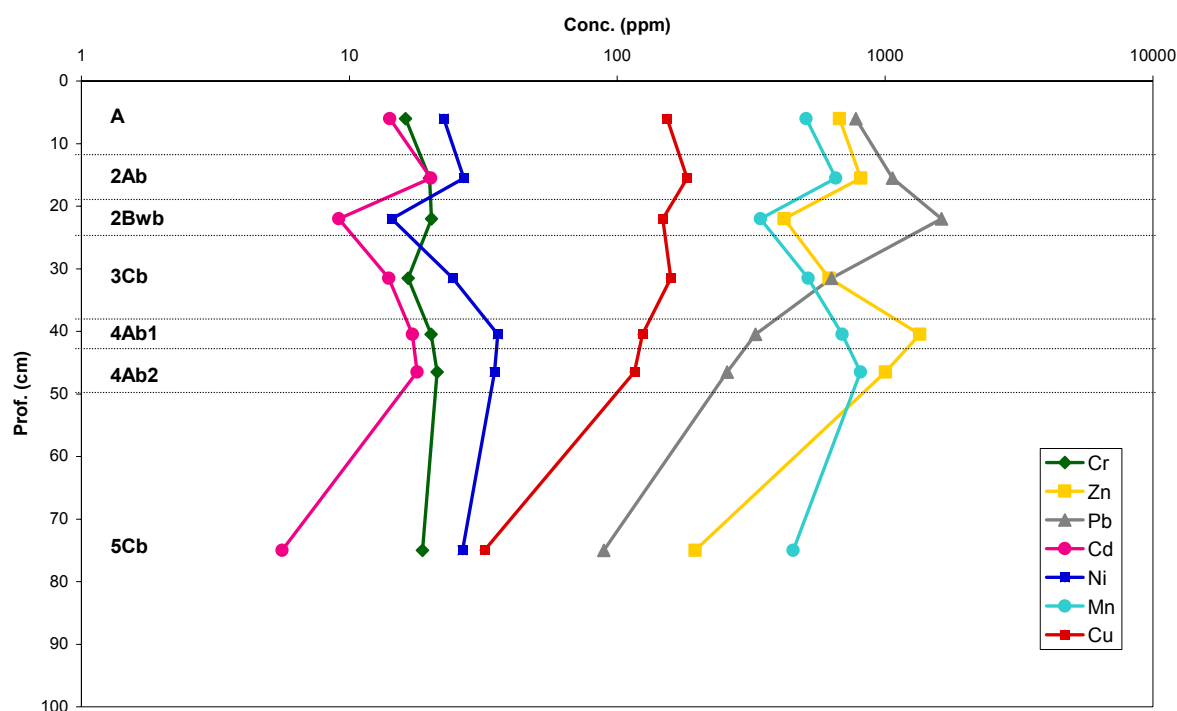


Figura 3 – Variazione della concentrazione dei metalli pesanti con la profondità (profilo P5)

Le concentrazioni osservate nei suoli del bacino del Rio s'Acqua Callenti sono molto meno elevate (valore medio di Pb = 35 ppm; Zn = 56 ppm; Cu = 15 ppm), essendo questa zona rappresentativa di ambienti non interessati da attività estrattive; nondimeno, il tenore in Cd resta alto, verosimilmente a causa dei problemi analitici riscontrati per quest'elemento. Inoltre, le concentrazioni osservate nei diversi suoli sono molto simili, metallo per metallo, tra loro, come ci si attende nel caso di suoli tutti impostati o derivanti dallo stesso litotipo, le Metarenarie di S. Vito, nelle quali, almeno nell'area esaminata, non sono presenti zone fortemente mineralizzate. In questo sito i suoli meno evoluti registrano l'arricchimento superficiale dei metalli più elevato (Tab.2), a conferma del ruolo svolto dalla pedogenesi nel determinare gradienti di concentrazioni in profondità.

Profilo	Orizzonti	Profondità (cm)	Cr	Zn	Pb	Cd	Ni	Mn	Cu
P4	A	0 - 5/10	3,3	2,1	6,0	4,0	4,1	5,0	3,5
	R	+ 5/10 ...							
P3	A1	0 - 20	1,6	1,6	1,3	1,0	1,7	2,8	1,7
	Bw	20 - 22/26							
	R	+ 22/26							
P8	A	0 - 5/11	0,8	0,9	0,9	0,8	0,7	0,9	0,8
	Bt1	5/11 - 145							
	2Bt2	145 - 250							
	2Bt3	250 - 350							

Tabella 2 – Fattori di arricchimento superficiale osservati nei tre profili di suoli provenienti dal bacino del Rio s'Acqua Callenti.

3. CONCLUSIONI

L'attività svolta nel corso del primo anno ha permesso la valutazione e la messa a punto delle tecniche analitiche per la determinazione in via umida di alcuni elementi di interesse ambientale su soluzioni ottenute mediante attacco acido secondo la normativa vigente. I risultati necessitano di essere completati, considerando altri elementi, e verificati tramite il raffronto con altri metodi analitici.

Nei profili considerati, le concentrazioni e la distribuzione dei metalli con la profondità sono funzione delle concentrazioni nella roccia madre e dei processi pedogenetici in atto. La strategia adottata per la selezione dei profili rende ogni situazione unica, non consentendo quindi considerazioni sull'importanza relativa dei due fenomeni. Inoltre, nei profili localizzati all'interno dell'area mineraria di Baccu Locci, o a valle di questa, l'arricchimento degli strati superficiali potrebbe essere messo in relazione alla passata attività estrattiva nell'area.

Il profilo P5, campionato nel Rio Baccu Locci, mostra differenti distribuzioni dei contaminanti in profondità, suggerendo che il Mn ed il Fe possano avere un ruolo fondamentale nell'adsorbimento e/o nel trasporto in profondità dei metalli. Il raffronto con altri dati e parametri dei suoli dovrebbe permettere in questo caso di effettuare considerazioni sulla loro mobilità post-deposizionale.

4. BIBLIOGRAFIA

Gazzetta Ufficiale (1992). *Metodi ufficiali nazionali per l'analisi dei terreni: metodo n.13*, Gazzetta Ufficiale Suppl. Ord. n.121 del 25/05/1992

Composizione chimica e qualità delle acque campionate nel Foglio 549 “Muravera”: risultati preliminari

R. Cidu, R. Caboi, R. Biddau, I. Ghironi e M. Melis
Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Cagliari.
E-mail: cidur@unica.it

1. INTRODUZIONE

Questo studio è stato condotto nell’ambito del Progetto d’Interesse Nazionale “GEOBASI” e si propone di implementare l’Archivio Geochimico Nazionale in maniera da consentire la produzione di carte idrogeochimiche, in particolare per il Foglio 539 “Muravera”, scelto come area pilota. Questo lavoro riporta i risultati preliminari conseguiti durante il primo anno di attività.

È opportuno ricordare che il territorio compreso nel Foglio “Muravera” (Sardegna sud-orientale) ha un’estensione di circa 130 Km² e un paesaggio prevalentemente collinare con quote topografiche comprese tra 777 m ed il livello del mare. Il clima è tipicamente mediterraneo, con estati asciutte e molto calde. Con riferimento alla stazione meteorologica di Muravera (19 m s.l.m.), i dati di temperatura e piovosità di lungo periodo (1922-1992; R.A.S., 1998) forniscono una temperatura media annua di 17.4°C con medie mensili comprese tra 11 e 26°C; la distribuzione degli afflussi meteorici nella stagione piovosa è irregolare, la piovosità media annua è di 660 mm con medie mensili tra 100 e 4 mm. Le medie di temperatura e precipitazione rilevate nella stazione di Muravera possono essere considerate rappresentative dell’intera area. Il principale corso d’acqua è il Flumendosa, con portate massime invernali e lunghi periodi di magra estivi e annuali; gli altri corsi d’acqua (Rio Quirra, Rio Flumineddu, Rio Gruppa, Rio S’Acqua Callenti, Rio Baccu Locci, Flumini Uri) hanno carattere torrentizio e sono spesso privi d’acqua durante la stagione estiva.

Gran parte del territorio è costituita da rocce paleozoiche formate da originarie successioni sedimentarie e vulcaniche deformate dall’orogenesi ercinica ed affette da metamorfismo ercinico di basso grado. Limitatamente alla sola porzione nord-occidentale del Foglio 539 affiorano litologie granitoidi costituite essenzialmente da leucograniti di età compresa tra il Carbonifero superiore e il Permiano inferiore. Depositi trasgressivi Eocenici formati da arenarie, puddinghe, calcari e arcose, affiorano nella porzione settentrionale del territorio, e raggiungono uno spessore massimo di circa 280 m in corrispondenza del M.te Cardiga, nel Salto di Quirra. I depositi Quaternari sono poco rilevanti, ad eccezione di quelli alluvionali in corrispondenza della foce del Flumendosa e del Torrente Quirra (Carmignani et al., 2001a).

Dal punto di vista idrogeologico le formazioni del basamento paleozoico sono caratterizzate da scarsa permeabilità. L’unica formazione permeabile che affiora estesamente e con rilevanti spessori è la formazione eocenica del M.te Cardiga, mentre le alluvioni attuali, sebbene caratterizzate da permeabilità medio-alta, hanno spessori modesti e occupano aree molto limitate. In generale, la modesta permeabilità delle litologie riflette lo scarso numero e la modesta portata delle sorgenti presenti nel territorio. Le sorgenti perenni sono scarse, con portate che raramente raggiungono valori di circa 1 L/s, e si trovano al limite orientale dell’altopiano del Salto di Quirra lungo il contatto tra basamento e copertura eocenica (Carmignani et al., 2001b).

Nell’area in studio ricade gran parte del distretto minerario del Sarrabus-Gerrei. Le numerose mineralizzazioni presentano un’ampia varietà di metalli in cui sono rappresentati, oltre a piombo, zinco e rame comuni in altri distretti minerari della Sardegna, anche arsenico, antimonio, argento, molibdeno e wolframio. Tra le mineralizzazioni che hanno dato luogo alle produzioni più importanti si ricordano il “Filone Argentifero del Sarrabus” con la Miniera di Monte Narba, la mineralizzazione a solfuri misti a prevalente arsenopirite di Baccu Locci e le mineralizzazioni antimonifere di Villasalto (Miniera di Su Suergiu) e Ballao (Miniera di Corti Rosas). La cessazione definitiva delle attività estrattive risale agli anni 1960-1970 e ha lasciato nelle aree circostanti le miniere grandi quantità di residui minerari, specialmente fanghi di flottazione ed accumuli di materiale sterile. Solo negli ultimi anni sono stati avviati alcuni studi per il ripristino ed il recupero ambientale. Recentemente, una mineralizzazione aurifera di importanza economica associata ad arsenopirite è stata identificata nella parte settentrionale dell’area, presso la località Monte Ollasteddu nel bacino del Rio Gruppa (Reyner & Manis, 2001).

2. CAMPIONAMENTO E METODICHE ANALITICHE

Durante il periodo Aprile-Giugno 2005 sono stati prelevati 103 campioni d'acqua superficiale e 23 campioni di acqua di falda. Il prelievo delle acque superficiali è stato eseguito dopo le piogge particolarmente abbondanti del periodo invernale-primaverile; il periodo di campionamento rappresenta condizioni vicine alla piena dei corsi d'acqua. Le acque superficiali sono state campionate seguendo la maglia prestabilita di 5 km² e comprendono sia i principali corsi d'acqua, con portate misurate variabili da 10 a 5000 L/s, sia i medi e piccoli corsi d'acqua con portate dell'ordine di 1 L/s o meno. Per le acque sotterranee è stata seguita la maglia prestabilita di 50 km²; le portate delle sorgenti campionate sono tutte comprese tra < 0.1 e 0.3 L/s.

In ciascun punto di campionamento è stata misurata, oltre alla portata, la temperatura del campione e dell'aria, il pH, l'alcalinità, la conducibilità elettrica e il potenziale di ossidoriduzione (Eh) con elettrodo di platino. Tutti i campioni sono stati filtrati a 0.4 µm e quelli destinati all'analisi dei metalli sono stati stabilizzati a pH 2. Le concentrazioni degli anioni sono state determinate mediante cromatografia ionica, le concentrazioni dei cationi maggiori e degli elementi in tracce mediante ICP-OES e ICP-MS. Lo scarto tra la somma dei cationi e quella degli anioni è risultato sempre inferiore al 7% per tutte le acque considerate. La precisione è stimata circa 5% per concentrazioni > 1 mg/L e circa 10 % per concentrazioni 1-10 µg/L. L'accuratezza stimata rispetto allo standard certificato NIST SRM1643 è risultata sempre inferiore al 10% per concentrazioni comprese tra 10 e 100 µg/L e del 15-20 % per concentrazioni tra 1 e 9 µg/L. Fra gli elementi in tracce analizzati, alcuni sono risultati sempre inferiori ai limiti analitici: Be <0.5 µg/L; Ga <0.5 µg/L; Cr <2 µg/L; Se <5 µg/L; Te <0.1 µg/L, Tl <0.2 µg/L; Bi <0.1 µg/L.

3. CARATTERISTICHE DELLE ACQUE

3.1. Composizione chimica principale

Le acque campionate hanno valori del potenziale di ossidoriduzione compresi tra 0.3 e 0.5 V; tali valori sono tipici per acque superficiali in equilibrio con l'atmosfera, e indicano percorsi relativamente brevi e poco profondi per le acque di falda. Per quanto riguarda il pH, si osserva che il 70% delle acque superficiali sono neutre o leggermente basiche con valori compresi tra 7.0 e 8.0; le acque di falda hanno pH leggermente più acidi con l'80% dei valori compresi tra 6.5 e 7.5.

Ad eccezione di due campioni prelevati in prossimità delle foci del Flumendosa e del Rio Foxi Padriionnas, le cui acque risultano miscelate con acqua di mare, le restanti acque hanno salinità inferiore a 1 g/L. In particolare, le acque superficiali hanno valori di salinità compresi tra 0.08-0.72 g/L con media di 0.25 g/L, le acque di falda hanno valori compresi approssimativamente nello stesso intervallo (0.12-0.78 g/L), ma con valor medio leggermente superiore (0.47 g/L). In figura 1 sono riportati i diagrammi di Piper per le acque campionate. Ai valori di salinità più bassi corrispondono generalmente acque con composizione a cloruro di sodio prevalente; le acque relativamente più saline hanno composizione a bicarbonato o solfato di calcio prevalente. Lo ione solfato, in particolare, diventa importante per le acque campionate nelle aree minerarie o in prossimità di esse.

Sebbene l'allevamento del bestiame sia sviluppato nella parte centro-orientale e l'agricoltura sia intensa nella zona occidentale in corrispondenza delle piane costiere, le concentrazioni di fosfato e nitrito in soluzione sono in tutte le acque campionate inferiori a 0.1 mg/L. Anche i valori del nitrato disciolto sono generalmente molto bassi, le concentrazioni più alte raggiungono 7.0 mg/L per le acque superficiali e 14 mg/L per le acque di falda e sono ben al di sotto del limite di 50 mg/L stabilito per le acque potabili (G.U.R.I., 2001).

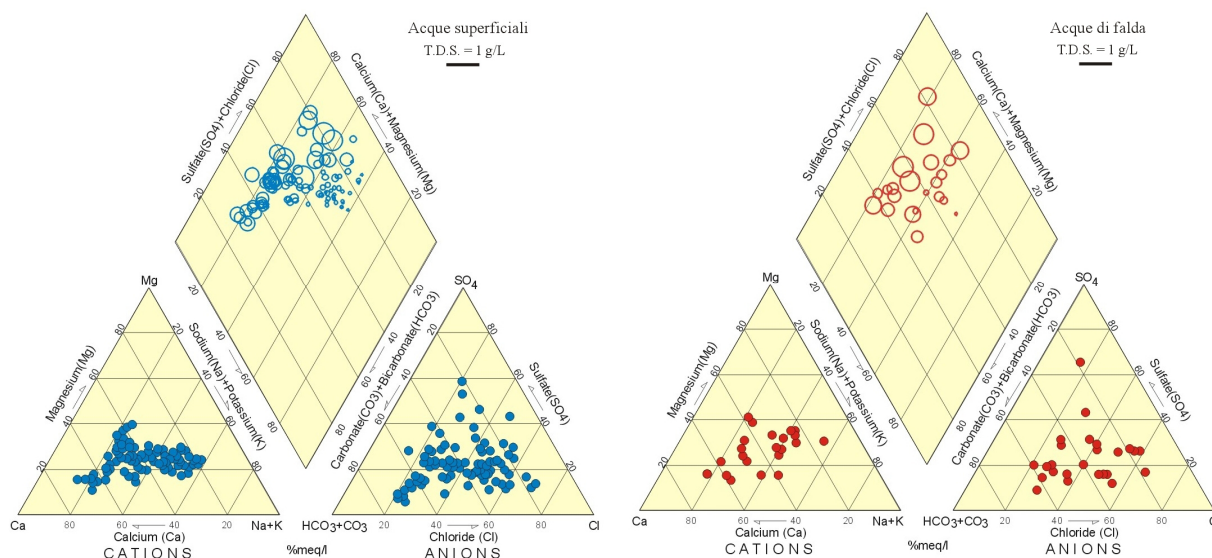


Figura 1 – Diagrammi di Piper per le acque superficiali e le acque di falda campionate (la dimensione del cerchio nel rombo è proporzionale al valore dei sali disciolti (TDS)).

3.2. Elementi minori ed in tracce

Nelle acque campionate la maggior parte degli elementi in tracce, compresi quelli potenzialmente tossici, hanno concentrazioni generalmente inferiori ai rispettivi valori limite stabiliti per le acque potabili (G.U.R.I., 2001). Fanno in genere eccezione le acque che drenano le aree minerarie e le zone mineralizzate, in questo caso si osservano concentrazioni in alcuni elementi tossici che raggiungono e spesso superano di uno o più ordini di grandezza i limiti di legge.

Gran parte degli elementi in tracce mostra una distribuzione dei tenori di background di tipo log-normale con un variabile numero di outliers generalmente identificabili con campioni che hanno interagito con rocce che contengono solfuri. In figura 2 sono riportate le curve delle frequenze dei tenori, misurati nelle acque superficiali, per gli elementi Ni, Cu, Pb, Cd, Zn, Co, Mo, U, Sb e As. Le concentrazioni di nichel e rame sono sempre inferiori ai rispettivi limiti stabiliti per le acque potabili, rispettivamente di 20 e 1000 $\mu\text{g/L}$. Gli elementi zinco, cobalto, molibdeno e uranio non sono regolati dalla legislazione italiana, sono peraltro evidenti valori relativamente alti di zinco e molibdeno. I valori più elevati di zinco (860 $\mu\text{g/L}$) sono stati misurati nell'alto corso del Rio Baccu Locci, in prossimità dell'area mineraria; le più alte concentrazioni di molibdeno sono state misurate nelle acque che drenano la miniera di Monte Narba (14 $\mu\text{g/L}$) e nella parte sud-orientale del Foglio 549, dove sono in prevalenza segnalate le mineralizzazioni in cui questo elemento è presente. Le concentrazioni di piombo e cadmio sono generalmente basse, il 95 % dei campioni mostra concentrazioni inferiori ai limiti per le acque potabili, rispettivamente 10 e 5 $\mu\text{g/L}$; i valori più elevati, e superiori a tali limiti, si osservano nelle acque campionate in prossimità delle aree minerarie di Baccu Locci e Monte Narba.

Vista l'importanza che rivestono per la salute umana e per l'ambiente, le concentrazioni dell'arsenico e dell'antimonio in soluzione meritano le maggiori attenzioni. Anche per questi elementi la maggior parte dei campioni d'acqua superficiale (circa 85 %) hanno valori inferiori ai rispettivi limiti stabiliti per le acque potabili (As: $\mu\text{g/L}$ 10; Sb: 5 $\mu\text{g/L}$). Concentrazioni di arsenico comprese tra 11 e 30 $\mu\text{g/L}$ sono state misurate in acque prelevate in corrispondenza dell'area mineraria di Monte Narba e lungo tutto il corso del Rio Gruppa; si ricorda che quest'ultimo corso d'acqua drena l'area mineralizzata ad arsenopirite di Monte Ollasteddu. I valori più elevati, tra 100 e 360 $\mu\text{g/L}$, sono stati misurati in acque che drenano la zona mineraria di Su Suergiu e lungo tutto il corso del Rio Baccu Locci; in quest'ultimo caso le concentrazioni elevate di arsenico disciolto derivano in prevalenza dall'interazione delle acque con i materiali contaminati riversati nel corso d'acqua durante l'attività mineraria. Per quanto riguarda l'antimonio, situazioni di forte contaminazione sono state misurate in corrispondenza dei corsi d'acqua che drenano le aree minerarie di Corti Rosas, e, in particolare, di Su Suergiu dove la concentrazione di antimonio raggiunge valori di 800 $\mu\text{g/L}$. Poiché tali corsi d'acqua si immettono nel Flumendosa, ne risulta che il Flumendosa stesso è contaminato da antimonio con concentrazioni che passano da circa 30 $\mu\text{g/L}$ in corrispondenza dell'abitato di Villasalto a circa 10 $\mu\text{g/L}$ in prossimità della foce.

Per quanto riguarda le acque sotterranee, le curve delle frequenze relative ad alcuni elementi in tracce di maggior rilevanza ambientale sono mostrati in figura 3. Le acque che hanno interagito con le lenti scistose a

graptoliti, abbastanza diffuse nel settore, sono caratterizzate da una componente solfatica derivante dall'ossidazione di pirite, presentano talora pH molto acido (< 4) e concentrazioni in alcuni metalli abbastanza elevate (Fe > 10 mg/L; Zn 600 μ g/L; Co 30 μ g/L; Cd 10 μ g/L; Pb 8 μ g/L).

In generale, la qualità della maggior parte delle acque superficiali e di quelle freatiche campionate nel Foglio 549 "Muravera" è buona, ma circa il 20 % dei campioni risulta fortemente influenzato dalla presenza delle mineralizzazioni e dalla passata attività mineraria. Per elementi quali nichel, cobalto, piombo, rame e zinco, le condizioni ossidanti e il pH da neutro a leggermente basico delle acque non ne favoriscono la mobilità, in effetti, le concentrazioni più elevate sono state generalmente misurate nelle aree minerarie o in prossimità di esse. Arsenico e antimonio, viceversa, alle condizioni misurate di pH e potenziale di ossidoriduzione, sono stabili in soluzione come ossianioni e pertanto dotati di maggiore mobilità relativa; alte concentrazioni, superiori ai limiti per le acque potabili, sono state misurate anche a distanze di alcuni km dalle aree minerarie. Si può tuttavia ragionevolmente ipotizzare che le concentrazioni di background per l'arsenico e l'antimonio siano, nelle acque di questo territorio, naturalmente elevate. In particolare, i valori di arsenico compresi tra 11 e 30 μ g/L misurati nelle acque del Rio Grappa sono molto probabilmente prossimi a quelli naturali, infatti, nell'area sono assenti attività minerarie pregresse o attività industriali.

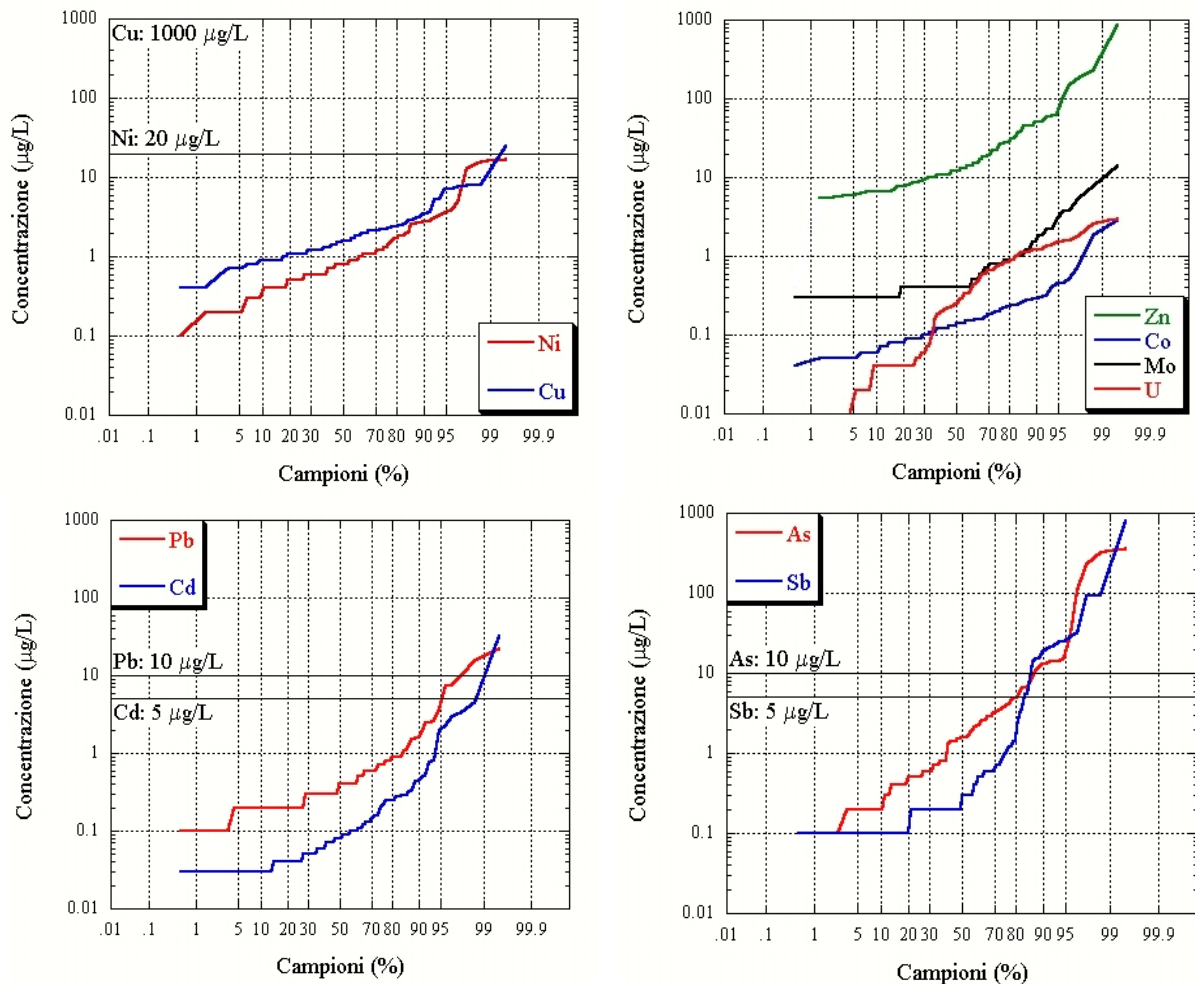


Figura 2 – Curve delle frequenze di concentrazione per gli elementi Ni, Cu, Pb, Cd, Zn, Co, Mo, U, Sb e As misurate nelle acque superficiali. Per gli elementi Ni, Cu, Pb, Cd, Sb e As sono riportati i limiti per le acque potabili (G.U.R.I., 2001).

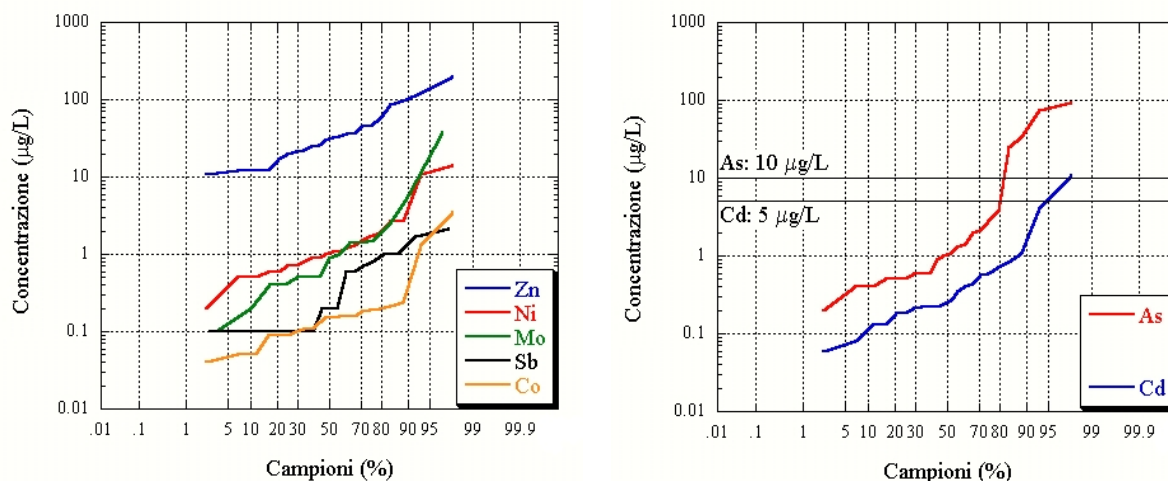


Figura 3 – Curve delle frequenze di concentrazione per gli elementi Zn, Ni, Mo, Sb, Co e As misurate nelle acque di falda. Per gli elementi As e Cd sono riportati i limiti per le acque potabili (G.U.R.I., 2001).

4. BIBLIOGRAFIA

- Carmignani L., Conti P., Pertusati P.C., Barca S., Cerbai N., Eltrudis A., Funedda A., Oggiano G., e Patta E.D. (2001a). *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000. Foglio 549, Muravera*, pp. 13-21
- Carmignani L., Conti P., Pertusati P.C., Barca S., Cerbai N., Eltrudis A., Funedda A., Oggiano G., e Patta E.D. (2001b). *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000. Foglio 549, Muravera*, pp. 109-111.
- G.U.R.I. – Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana (2001). *Decreto Legge del 2 febbraio 2001 N° 31*
- R.A.S. – Regione Autonoma della Sardegna (1998). *Nuovo studio dell'idrologia superficiale della Sardegna. RAS (Assessorato della Programmazione, Bilancio ed Assetto del Territorio) e Ente Autonomo del Flumendosa, Cagliari*.
- Reyner J., e Manis D. (2001). *Gold in Sardinia: recent developments in exploration and exploitation*, in Cidu, R. (Ed) *Proceedings of the 10th International Symposium on Water-Rocks Interaction*, Villasimius, July 10-15, 2001, pp. 741-744.

Dati preliminari per la modellizzazione dell'interazione acqua-roccia-gas nei suoli di Muravera

M. Accornero*, L. Marini§

Laboratorio di Geochimica, Dip. Te. Ris (Dipartimento per lo Studio del Territorio e delle sue Risorse),
Università degli Studi di Genova.

* E-mail: marinaaccornero@virgilio.it; § E-mail: lmarini@dipteris.unige.it

INTRODUZIONE

Nell'anno 2005, il contributo dell'U.O. di Genova, alla parte del progetto *Geobasi* rivolta alla modellizzazione dell'interazione acqua-roccia-gas nei suoli di Muravera, ha riguardato i seguenti punti:

I. Caratterizzazione chimico-mineralogica dei substrati pedogenetici di natura metamorfica a più larga estensione areale nel Foglio 549-Muravera e studio mineralochimico delle fasi in grado di contribuire significativamente al rilascio di elementi chimici dal bedrock alle matrici circostanti durante il processo di *weathering*.

Tra i diversi fattori pedogenetici in grado di controllare lo sviluppo di un suolo, il ruolo della roccia madre è sicuramente centrale in suoli sottili e poco evoluti come quelli che si sviluppano a partire dalle metamorfite paleozoiche di basso grado presenti nell'area in esame; in particolare, le metarenarie e le metavulcaniti acide appartenenti, rispettivamente, alla formazione delle "Arenarie di S.Vito" (ASV) e ai "Porfiroidi" (PRF) sono largamente diffuse nel Foglio 549 e certamente dominanti nei bacini del Rio s'Acqua Callenti e del Rio Baccu Locci, nei quali sono stati eseguiti i profili-tipo per lo studio dei suoli. L'interesse è dunque stato incentrato sui terreni più antichi del basamento metamorfico affiorante nell'area, ossia le successioni metasedimentarie e metavulcaniche delle ASV e dei PRF, di età compresa tra il Cambriano e l'Ordoviciano medio. Le analisi chimico-mineralogiche sono state eseguite su campioni di roccia che si ritiene possano essere rappresentativi delle concentrazioni di background della zona, in quanto prelevati in aree non affette da mineralizzazioni evidenti.

II. Basi teoriche per la modellizzazione in chiave cinetica dei processi di dissoluzione dei silicati primari mediante il *software package* EQ3/6 (Wolery, 1992; Wolery & Daveler, 1992).

Negli ambienti superficiali di bassa temperatura la cinetica, assieme e forse più della termodinamica, può costituire il fattore di controllo dello stato chimico *osservato* nel sistema (Sposito, 1994). Seguendo un approccio termodinamico per descrivere la dissoluzione di un solido, la differenza tra prodotto di solubilità della fase (K_s) e prodotto delle attività misurate (Q) dà una indicazione sulla distanza del sistema acqua-roccia dalla condizione di equilibrio, esprimibile attraverso la variabile nota come affinità termodinamica, che è definita dalla relazione $A = RT \ln Q/K_s$.

Le acque meteoriche a contatto con i minerali del bedrock costituiscono un sistema in forte disequilibrio che evolve verso la condizione di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs attraverso una serie di stadi successivi di equilibrio parziale (minimi relativi). Tale percorso di reazione può essere interpretato o in chiave stechiometrica, descrivendo l'avanzamento della dissoluzione in base alle moli di reagente consumate, o facendo riferimento alla scala temporale. Questo secondo approccio è decisamente più appropriato, sebbene notevolmente complesso, sia per la necessità della introduzione di ulteriori variabili (superfici di reazione e cinetiche di dissoluzione delle fasi solide) sia per i possibili errori di stima di tali parametri nelle condizioni naturali.

Risultati preliminari

- I. La caratterizzazione chimico-mineralogica del bedrock è stata effettuata attraverso:
 - (i) preparazione di sezioni sottili e identificazione delle principali fasi mineralogiche al microscopio ottico
 - (ii) analisi chimiche puntuali in microsonda elettronica con spettrometri a dispersione di lunghezza d'onda (EPMA-WDS)
 - (iii) analisi chimiche in microsonda ad ablazione laser associata a spettrometria di massa con plasma ad accoppiamento induttivo (LAM-ICP-MS)

(i) L'analisi mineralogica ha evidenziato nei PRF la presenza di: microfenocristalli di quarzo e feldspato, plaghe di sericite (probabilmente dovute a completa sostituzione su originari cristalli di feldspato) e individui isolati di mica chiara. La pasta di fondo microcristallina è costituita da quarzo e mica chiara. Ossidi, apatite e zirconio si trovano in quantità accessorie e, sporadicamente, sono presenti solfuri, anche come inclusioni nei feldspati.

Le ASV sono meta-arenarie a granulometria fine costituite da quarzo, miche chiare detritiche, cloriti, sia presenti nella pasta di fondo sia concentrate in bande sottili, più ossidi, zirconio e apatite.

(ii) Le analisi puntuali, effettuate in EPMA-WDS presso l'IGG-CNR, Sezione di Padova, sono state incentrate, in questa prima fase, sui minerali di maggiore interesse per il loro possibile ruolo di *sink* di elementi minori ed in traccia e, tra questi, sulle fasi maggiormente alterabili.

Nello specifico, Si, Al, Ca, Na, K, Fe, Mg, Mn, Cr e Ti sono stati analizzati nei fillosilicati e nei feldspati interessati da sericitizzazione più o meno estesa; in aggiunta agli elementi sopra elencati, Ni, Co, Cu, Zn, Pb sono stati analizzati nei minerali opachi.

Come visibile dal diagramma quadrato di Figura 1, lo spettro delle variazioni composizionali delle miche analizzate è relativamente ristretto; infatti, trattasi in ogni caso di miche diottaedriche e dunque contenenti l' Al^{3+} come principale catione nel sito Y con limitati gradi di sostituzione dello Al^{3+} con Fe^{2+} e/o Mg^{2+} . Questo tipo di sostituzione è direttamente correlata all'aumento del contenuto (in atomi per unità di formula, a.p.u.f.) di Si nella fase, come evidenziato nel diagramma di Figura 2. Nella stessa figura si nota che le miche chiare analizzate nei PRF, sia come individui isolati che come microcristalli nella pasta di fondo, tendono alla composizione di una fengite con rapporto $Si^{IV}/Al = 7$, a testimonianza di un certo grado di sostituzione Tschermakitica.

Le miche chiare presenti nelle ASV contengono, invece, minime quantità di Fe e Mg e composizioni poco differenti da una muscovite teorica, dalla quale si differenziano essenzialmente per una deficienza in K ($X < 2$); considerando quest'ultimo come carattere distintivo, le stesse analisi sono state ricalcolate anche come illiti (triangoli vuoti nelle figure 1 e 2) sulla base di 12 cationi, cioè prescindendo dal K che è presente nell'*interlayer* in quantità variabile. Si sottolinea che, come riportato da Deer *et al.* (1962), muscoviti che presentino granulometria molto fine possono mostrare forti analogie con l'illite s.s., il minerale argilloso più simile per caratteri chimici e strutturali, e la separazione tra le due fasi può divenire ambigua.

In Figura 3 si riporta un diagramma classificativo su base chimica che permette di evidenziare i risultati del ricalcolo della formula cristallografica per le cloriti analizzate nelle ASV; si tratta di termini relativamente arricchiti in ferro ($4.5 < Fe < 5.7$ a.p.u.f.) e in Al ($5.7 < Al_{tot} < 6.2$ a.p.u.f.).

(iii) Le analisi in LAM-ICP-MS, effettuate presso l'IGG-CNR, Sezione di Pavia, hanno permesso di ricavare dati su elementi in traccia e elementi delle terre rare sulle fasi precedentemente caratterizzate in microsonda elettronica, ossia miche, cloriti e feldspati.

Le concentrazioni medie di alcuni elementi vicarianti nei siti strutturali dei diversi fillosilicati sono evidenziate negli istogrammi di Figura 4 (per le ASV) e di Figura 5 (per i PRF) mentre, a causa di alcuni problemi analitici, i risultati ottenuti sui feldspati dovranno essere confermati lavorando su sezioni a maggior spessore.

In Figura 4 si nota che, nelle meta-arenarie, le cloriti concentrano Ni, Cu, Zn e Li mentre le muscoviti hanno le più alte concentrazioni in Ba, Rb, V e Cr. Per ciò che concerne le miche fengitiche presenti nei PRF (Figura 5), la distinzione tra individui isolati di mica (caso a) e microfenocristalli in prevalenza di sostituzione su feldspati (caso b), non evidenziabile a livello composizionale sugli elementi maggiori è, per contro, ben visibile a livello di alcune tracce (buoni discriminanti tra i due casi sono i contenuti in Ba, V e Cr) e anche dai pattern delle terre rare.

Da questo studio preliminare si può dedurre che la chimica delle rocce esaminate può essere descritta nel sistema $K_2O-Al_2O_3-FeO-MgO-SiO_2-H_2O$. Infatti, il Ca è concentrato nell'Apatite (fase accessoria) e il Na non è mai un elemento strutturale fondamentale, essendo presente essenzialmente come vicariante del K nelle miche.

Il Fe è concentrato nelle cloriti (25-28% FeO) e, in minor misura, nelle miche chiare fengitiche (3-5.5%) e illitiche (0.6-1.8%); tra le fasi meno alterabili, gli ossidi di titanio contengono meno dello 0.7% di FeO.

Per completare la caratterizzazione chimica del sistema e confermare i risultati finora ottenuti si prevede di effettuare anche analisi di bulk sui campioni prelevati ed analisi modali per valutare le abbondanze dei minerali di interesse.

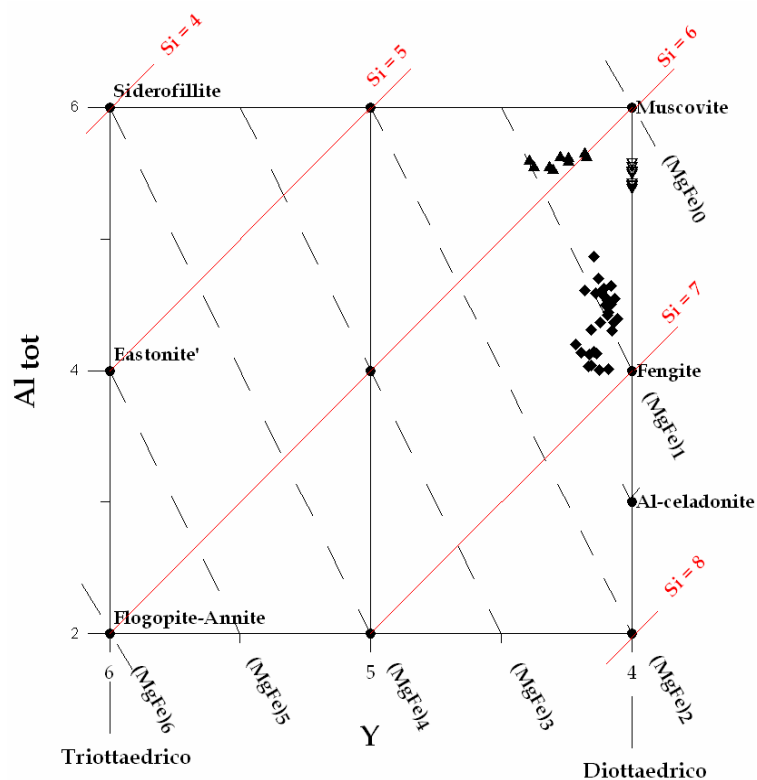


Figura 1 – Principali variazioni composizionali nelle miche $[(X)_2(Y)_{4-6}(Z)_8O_{20}(OH)_4]$ espresse riportando l' Al_{tot} contro il grado di occupanza del sito ottaedrico (Y). Le scale numeriche sono in atomi per unità di formula (a.p.u.f.). Simboli: rombi pieni, miche chiare nei PRF; triangoli pieni e vuoti, "miche chiare" nelle ASV ricalcolate, rispettivamente, come muscoviti e illiti (vedi testo).

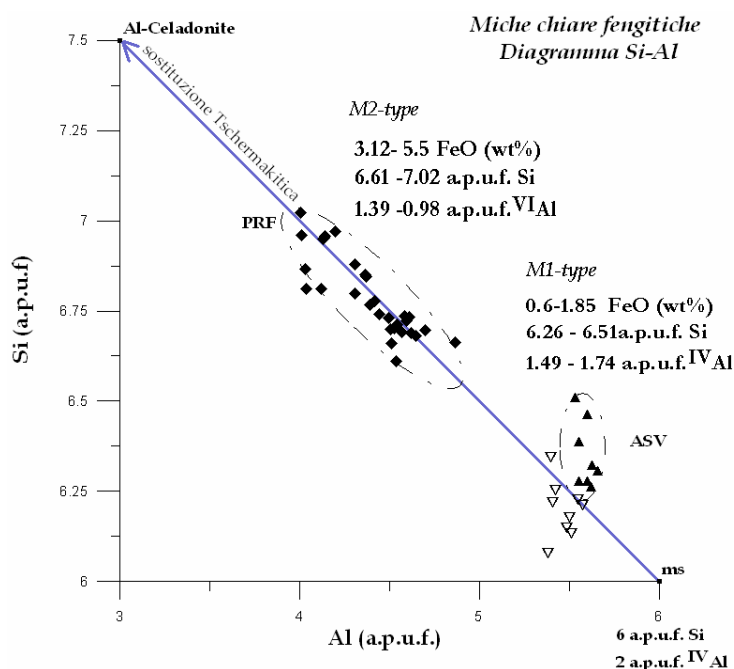


Figura 2 – Diagramma Si vs. Al in cui si mostra in dettaglio l'aumento del rapporto Si^{IV}/Al rispetto alla muscovite per le miche chiare analizzate nelle ASV e nei PRF. Simboli come in Figura 1.

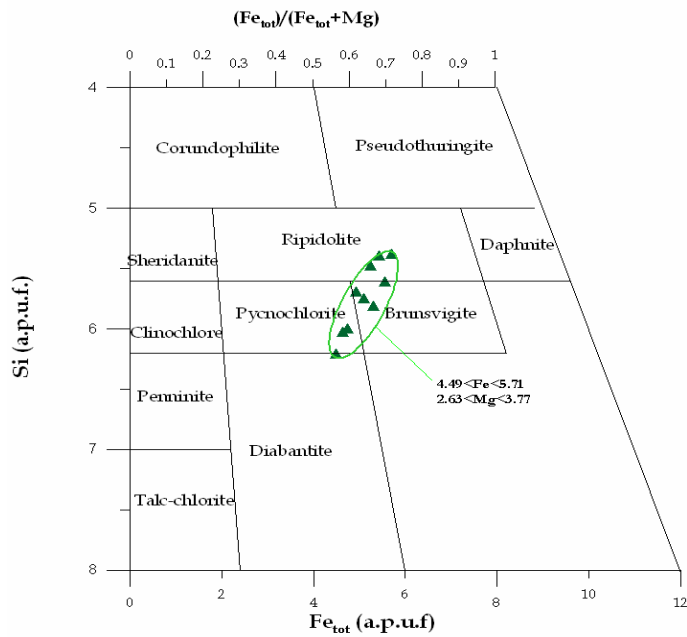


Figura 3 – Diagramma classificativo su base chimica per le cloriti analizzate nelle ASV; ricalcoli effettuati sulla base di 28 equivalenti di ossigeno, secondo la formula generale: $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}, \text{Al})_{12}[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_{16}$.

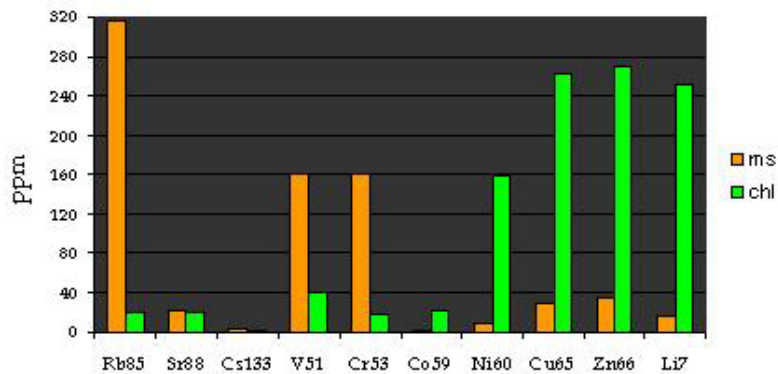


Figura 4 – Concentrazioni medie di alcune tracce nelle cloriti e nelle muscoviti delle ASV analizzate in LAM-ICP-MS; contenuto medio in Ba (non riportato): Ms = 1720 ppm; Chl = 113 ppm.

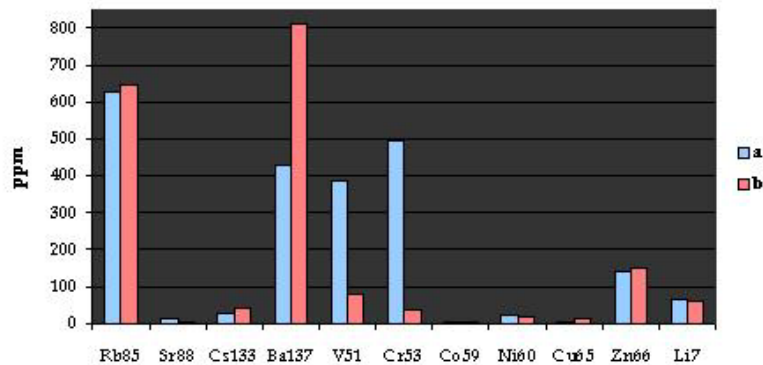


Figura 5 – Concentrazioni medie di alcune tracce nelle miche chiare fengitiche nei PRF (*M2-type* in figura 2) analizzate in LAM-ICP-MS; a = cristalli isolati; b = microfenocristalli di sostituzione su feldspati.

(ii) I risultati delle analisi puntuali sulle diverse fasi finora descritte, che sono stati oggetto di ricalcolo, serviranno come base per la simulazione dei processi di dissoluzione.

I numerosi esperimenti di laboratorio effettuati da vari autori in condizioni controllate hanno evidenziato che i fattori che condizionano i *rates* misurati sono molteplici; tra questi, gli effetti composizionali (effetto inibitorio o catalizzatore provocato dalla presenza di determinati elementi in soluzione) e la forza ionica della soluzione giocano un ruolo importante, ma i parametri che influenzano maggiormente le velocità di reazione sono temperatura e pH. L'effetto della temperatura è descrivibile mediante la legge di Arrhenius (sempre che sia nota l'energia di attivazione apparente), mentre l'effetto determinato dal pH è ben evidente nelle curve a forma di U che riproducono i dati ottenuti mediante esperimenti di dissoluzione. Per i materiali solidi la velocità di reazione è anche funzione delle aree superficiali esposte, il cui metodo di stima (metodo geometrico o metodo BET) determina notevoli variazioni sui *rates* calcolati.

Tra le leggi interpretabili nel contesto della Teoria dello Stato di Transizione (TST, Eyring, 1935a,b) quelle espresse in funzione dei rapporti di attività (tipo equazione (1), valida per un generico Al-silicato) possono essere inglobate all'interno dei *softwares* di calcolo che simulano il percorso di reazione, come EQ6. Tali formulazioni tengono conto anche di altri parametri quali l'influenza dell'affinità termodinamica sui *rates* di dissoluzione e precipitazione.

$$r = k'_+ \cdot \frac{\left(\frac{a_{\text{H}^+}^3}{a_{\text{Al}^{3+}}}\right)^n}{1 + K_{\text{Al-O}} \cdot \left(\frac{a_{\text{H}^+}^3}{a_{\text{Al}^{3+}}}\right)^n} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)\right] \quad (1)$$

Attraverso il programma EQ6, è possibile tener conto anche della presenza di elementi non costituenti, cioè non presenti nella formula teorica del minerale, ugualmente rilasciati in soluzione durante il *weathering* della roccia madre (Marini, 2006). Ciò permetterà di affrontare il problema della dissoluzione dei silicati dal punto di vista microscopico assunto dalla TST, cioè come un processo controllato dalle reazioni che avvengono alla superficie delle fasi solide di interesse e, nel contempo, di considerare la composizione *bulk* di ciascuna fase minerale primaria con il suo corredo di elementi in traccia.

BIBLIOGRAFIA

- Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J. (1962). *Rock Forming Minerals (Vol. 3, Sheet Silicates)*, Longmans, Great Britain.
- Eyring H. (1935a). *The activated complex in chemical reactions*, *J. Chem. Phys.*, 3, 107-115.
- Eyring H. (1935b). *The activated complex and the absolute rate of chemical reactions*, *Chemical Reviews*, 17, 65-77.
- Marini L. (2006) *Geological sequestration of carbon dioxide: Thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling*. Elsevier Science, *Developments in Geochemistry* (in press).
- Sposito G. (1994). *Chemical equilibria and kinetics in soils*, Oxford University Press, New York.
- Wolery T.J. (1992) *EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide and related documentation (version 7.0)*. Report UCRL-MA-110662 PT III. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore.
- Wolery T.J., Daveler S.A. (1992). *EQ6, A computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0)*. Report UCRL-MA-110662 PT IV, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore.

Caratterizzazione isotopica delle acque di falda e superficiali del Foglio 549 “Muravera”: dati preliminari

R. Petrini^{*}, F.F. Slejko^{*}, O. Flora[§], B. Stenni[§], R. Cidu[#], R. Biddau[#]

^{*}Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Trieste

[§]Dipartimento di Scienze Geologiche, Ambientali e Marine, Università di Trieste

[#]Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Cagliari

1. INTRODUZIONE

Nell'area compresa nel Foglio 549 “Muravera” della Carta Geologica d'Italia affiorano formazioni che caratterizzano il basamento ercinico sardo, appartenenti al complesso delle Falde esterne. Queste sono costituite da originarie successioni sedimentarie e vulcaniche di età compresa tra il Cambriano ed il Carbonifero Inferiore, con metamorfismo associato alle fasi collisionale e post-collisionale della tettonica ercinica e di intensità variabile dall'anchizona alla facies a scisti verdi. Il grado metamorfico è progrado dalle unità stratigraficamente superiori a quelle inferiori dell'edificio a falde, con maggiori deformazioni e sviluppo di scistosità più pervasiva nelle Unità tettoniche più profonde, nell'ordine l'Unità tettonica del Rio Grappa, del Gerrei, del Meana Sardo e Sarrabus; queste ultime rispettivamente sul fianco settentrionale e meridionale della antiforme del Flumendosa (Carmignani et al., 1992). Nel Foglio affiorano, pur in estensioni limitate, anche le litologie granitoidi più differenziate del Complesso Intrusivo tardo Paleozoico, essenzialmente costituite da leucograniti, appartenenti alle fasi tardive della sequenza intrusiva datata Carbonifero-Superiore – Permiano Inferiore, ed associate alla tettonica distensiva post-collisionale. Limitatamente alla porzione Nord-orientale del Foglio si hanno modesti affioramenti delle coperture tardo-Paleozoiche, come successioni vulcano sedimentarie discordanti sul basamento metamorfico. Depositi trasgressivi Eocenici affiorano estesamente nella porzione settentrionale del Foglio, con i potenti spessori di arenarie, calcari e arcose della Formazione del Monte Cardiga. Nell'area del Foglio si trova inoltre traccia della fase distensiva Pliocenica-Pleistocenica per la presenza di un neck basaltico.

2. SISTEMATICHE ISOTOPICHE APPLICATE ALLA IDROLOGIA: TRACCIANTI CONSERVATIVI E NON-CONSERVATIVI

Le eterogeneità composizionali e di età delle litologie affioranti nel Foglio e la complessa successione geologica, rappresentata essenzialmente da rocce permeabili per fratturazione, l'acclività dei versanti ed il regime pluviometrico caratterizzato da una concentrazione stagionale delle piogge condizionano il drenaggio delle acque superficiali e la circolazione delle acque sotterranee. In questo contesto, le sistematiche isotopiche di ossigeno, idrogeno e stronzio, combinate con le caratteristiche chimico-fisiche delle acque, possono fornire informazioni importanti sulla distribuzione dei corpi idrici che alimentano le acque di falda e sulle relazioni tra questi e l'idrografia superficiale.

Tali sistematiche isotopiche si distinguono per le diverse proprietà dei corrispondenti elementi durante il processo di interazione acqua-roccia (e.g. Johnson and De Paolo, 1994). In particolare, la distribuzione spaziale dei dati isotopici misurata nelle acque può essere messa in relazione a processi di mescolamento di acque isotopicamente distinte ed a reazioni di scambio tra le acque circolanti e le rocce. In funzione del grado di avanzamento di tali reazioni, si determinano variazioni delle caratteristiche isotopiche originarie delle acque stesse. La velocità alla quale fluido e solido raggiungono l'equilibrio chimico ed isotopico può essere descritta dal numero di Damköler (ND) (Boucher and Alves, 1959):

$$N_D = \frac{l M R_d c_s}{v c_f} = \frac{l J_{tot}}{v c_f}$$

dove compaiono il rapporto (M) tra le masse solido/liquido in un dato volume, la media pesata (R_d) delle cinetiche di dissoluzione dei singoli costituenti solidi, la scala a cui avviene l'osservazione e la velocità del flusso (l, v rispettivamente) e le concentrazioni della specie di interesse nel solido e fluido. Parte di questi parametri si traducono nel flusso totale di reazione (J) per unità di volume, ovvero la massa totale di un dato elemento chimico rilasciato ad una unità di volume di fluido per tutte le reazioni di scambio, nell'unità di tempo. Elementi e corrispondenti isotopi con valore di $N_D \ll 1$ non variano le loro abbondanze relative in maniera

significativa durante il processo di interazione acqua-roccia, e sono quindi traccianti per le caratteristiche acquisite dai corpi idrici nelle diverse aree di ricarica. Gli isotopi di O, H appartengono a questa categoria e sono detti “conservativi”. Isotopi di specie con $N_D > 1$ raggiungono viceversa velocemente l'equilibrio durante gli scambi acqua-roccia, e sono quindi traccianti dei percorsi e canalizzazioni degli acquiferi, delle velocità di flusso e delle litologie-serbatotio interessate. Gli isotopi di Sr appartengono a questa categoria e sono detti “non-conservativi”. Effetti di mescolamento e reazione possono quindi, in principio, essere separati tramite l'applicazione combinata di isotopi con diverso valore di N_D .

3. ISOTOPI DI O, H, Sr: DATI PRELIMINARI

I rapporti isotopici $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, espressi come deviazioni $\delta^{18}\text{O}$ rispetto al riferimento SMOW (Standard Mean of Oceanic Water) per le acque superficiali variano nell'intervallo -8.11‰ -2.28‰ , con un massimo di frequenza tra -6.8‰ a -6.5‰ . Le acque meno impoverite in $\delta^{18}\text{O}$ sono localizzate lungo la valle del Flumendosa, e si osserva la tendenza ad un progressivo impoverimento in $\delta^{18}\text{O}$ allontanandosi dalla costa verso l'entroterra ed all'aumentare della quota. I valori meno negativi sono localizzati alla Foxi Padrionnas, indicando l'ingressione marina in questa area della foce del Flumendosa, dove tra l'altro le carte delle isidroipse relative ai mesi estivi ed autunnali individuano aree di massima depressione della superficie piezometrica (Ardau et al., 2001).

Per quanto riguarda le acque di falda, queste hanno un intervallo di variazione in $\delta^{18}\text{O}$ simile alle acque superficiali nelle zone di emergenza, suggerendo una origine da precipitazioni locali senza significativi scambi di O con le rocce della matrice. I valori di deuterio in eccesso (d_{ex}) definito come: $d_{\text{ex}} = \delta\text{D} - 8(\delta^{18}\text{O})$ variano da 10.9‰ a 13.3‰ , in analogia con quanto misurato nelle precipitazioni (Longinelli & Selmo, 2003), suggerendo assenza di significativi fenomeni di evaporazione. In generale, le acque di falda mostrano una correlazione $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD data dalla:

$$\delta\text{D} = 6.4(2.3) \times \delta^{18}\text{O} + 3.0(14)$$

che comunque sovrappone, considerando le incertezze sulla regressione, alla global meteoric water line (Craig, 1961). Si osserva inoltre una maggiore dispersione nelle sorgenti a quote minori ed una tendenza ad impoverimento in $\delta^{18}\text{O}$ con l'aumentare della quota, in analogia con quanto osservato per le acque superficiali. I valori di tritio variano da 3 a 7 UT e si accordano con quelli delle precipitazioni attuali, suggerendo brevi tempi di ricarica.

Nel complesso, i dati relativi agli isotopi di O ed H suggeriscono una origine delle acque di falda per infiltrazione dalle precipitazioni, brevi tempi di residenza e probabile assenza di acque fossili.

I dati isotopici di Sr, espressi come deviazioni $\delta^{87}\text{Sr}$ rispetto al valore attuale $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dell'acqua di mare, nelle acque superficiali variano da 0.1 a 9.0, con un massimo di frequenza intorno a 3.8. Si nota come, nel complesso reticolato idrografico della porzione Nord-occidentale del Foglio (Unità tettoniche del Gerrei e Rio Grappa) i corsi d'acqua analizzati (Riu Flumineddu, Riu Spigolu, Riu Grappa) si distinguano, dal punto di vista isotopico, per le varie litologie associate ai distinti bacini idrografici e/o alle rocce presenti nell'alveo. Si nota inoltre come le acque dell'alto e basso corso di ciascun fiume risultino isotopicamente omogenee, suggerendo assenza di contributi significativi per apporti da bacini idrografici distinti.

Nella porzione del Foglio a Sud dell'accavallamento di Villasalto (Unità del Sarrabus) le acque superficiali risultano più radiogeniche e le acque dei singoli corsi (Riu s'Acqua Callenti e Riu Pibilia) isotopicamente disomogenee dall'alto al basso corso. In particolare, composizioni isotopiche relativamente impoverite in ^{87}Sr sono state misurate nel basso corso del Rio Pibilia, in corrispondenza della Piana di Muravera. Queste potrebbero rappresentare retaggi della trasgressione marina avvenuta nel Tirreniano o effetti antropici per uso estensivo di fertilizzanti, caratterizzati da bassi valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Valori prossimi alla composizione isotopica dell'acqua di mare sono misurati in corrispondenza della Foxi Padrionnas, ulteriore evidenza della importante ingressione marina in questa zona della piana e, anche se in misura minore, nel basso corso del Flumendosa.

Le acque di falda mostrano variazioni in termini di $\delta^{87}\text{Sr}$ comprese tra 1.6 e 10.1, ascrivibili alle varie litologie locali in cui si ha l'emergenza. Questa osservazione, unita con la mancanza di evidenze di mescolamenti tra i vari corpi idrici, suggerisce che le aree di ricarica siano confinate in prossimità delle emergenze stesse. E' da notare che gli acquiferi della porzione Nord-occidentale del Foglio sembrano caratterizzati da brevi tempi di percorrenza dalla zona di ricarica all'emergenza, risentendo tra l'altro di fenomeni di diluizione associati alle precipitazioni. Questi acquiferi si intendono quindi confinati in superficie e/o canalizzati in zone a maggiore permeabilità. Ciò potrebbe essere messo in relazione alla scistosità fortemente penetrativa associata alla fase collisionale ercinica che caratterizza le Unità tettoniche che affiorano in quest'area del Foglio.

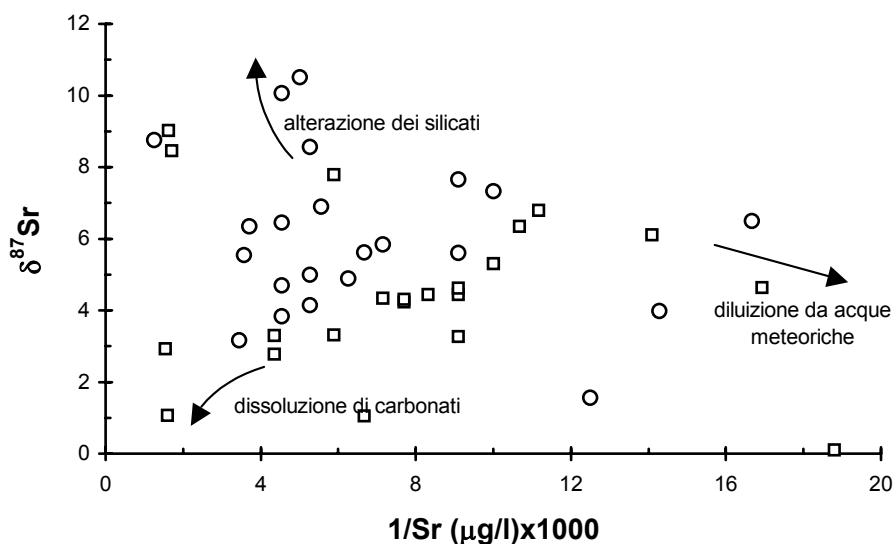
Gli acquiferi nella porzione del Foglio a Sud dell'accavallamento di Villasalto, risultando più radiogenici,

suggeriscono maggiori tempi di percorrenza e di contatto acqua-roccia attribuibili ad acquiferi più profondi e/o in matrici con minore permeabilità. Ciò potrebbe essere messo in relazione con la minore deformazione interna legata alla fase collisionale dell'orogenesi ercinica nella Unità tettonica del Sarrabus, che caratterizza l'area.

Inoltre in questa porzione del Foglio, date le analogie isotopiche, si hanno evidenze di una possibile relazione tra acque di falda e corpi idrici superficiali. E' da notare infine che le sorgenti isotopicamente più arricchite sono localizzate nella Formazione delle Arenarie di San Vito, in prossimità del basso corso del Flumendosa. In questa area è presente una anticlinale coricata con asse approssimativamente Nord-Sud nelle stesse Arenarie, che potrebbe condizionare i percorsi e le canalizzazioni di acquiferi più profondi. I valori di $\delta^{87}\text{Sr}$ di 10.1 e 10.5 misurati infatti in queste sorgenti si avvicinano ai valori di circa 11.0 che caratterizzano le condizioni di equilibrio isotopico acqua-Arenarie di San Vito, così come ottenuti da esperimenti di lisciviazione della frazione labile dello Sr tramite acetato di ammonio. Ciò suggerisce l'avanzamento delle reazioni di scambio acqua-roccia per queste emergenze fino quasi al completamento.

I dati sembrano quindi identificare due domini distinti in termini della idrologia nel Foglio, delimitati essenzialmente dall'accavallamento di Villasalto, con sorgenti prevalentemente di contatto confinate nella porzione a Nord e sorgenti più profonde o con lenti flussi nella porzione a Sud dell'accavallamento stesso.

Le complesse interazioni ed il ruolo della dissoluzione di matrici carbonatiche, alterazione di silicati ed effetti di diluizione da parte di acque meteoriche sono anche qualitativamente evidenti dal diagramma $\delta^{87}\text{Sr}$ vs. $1/\text{Sr}$ di seguito riportato (cerchi: sorgenti; quadrati: acque superficiali), che costituisce la premessa per una successiva quantificazione dei processi e la costruzione di un modello idrodinamico.



BIBLIOGRAFIA

- Ardau, F.; Barbieri, G. e Barroccu, G. (2001). *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000. Foglio 549, Muravera*, pg. 109-121
- Boucher, D.F. and Alves, G.E. (1959). *Dimensionless numbers for fluid mechanics, heat transfer, mass transfer and chemical reaction*. Chem. Eng. Progress 55, 55-64
- Carmignani, L.; Pertusati, P.C.; Barca, S.; Carosi, R.; Di Pisa, A.; Gattiglio, M.; Musumeci, G. e Oggiano, G. (1992). *Struttura della catena Ercinica in Sardegna. Guida all'escursione* pp 177, Gruppo Informale di Geologia Strutturale, Siena
- Craig, H. (1961). *Isotopic variations in meteoric waters*. Science 133, 1702-1703
- Johnson, T.M. and De Paolo, D.J. (1994). *Interpretation of isotopic data in groundwater-rock systems: model development and application to Sr isotope data from Yucca Mountain*. Water Resources Res. 30, 1571-1587
- Longinelli, A. & Selmo, E (2003). *Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map*. Journal of Hydrology 270, 75-88

Studi preliminari sui flussi di CO₂ dal suolo nel Foglio 549 Muravera

B. Gambardella*, C. Cardellini§, F. Frondini§, M. Donnini§, D. Sorrenti§, F. Cipolli*,
M. Vetuschi Zuccolini*

* Laboratorio di Geochimica, Dip. Te. Ris., Università di Genova, Corso Europa 26, I-16132 Genova
§ Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Perugia, Piazza dell'Università, I-06100 Perugia
Corresponding author, e-mail: gamba@dipteris.unige.it.

1. INTRODUZIONE

Nell'ambito del progetto GEOBASI sono stati studiati i flussi di CO₂ ($\varphi_{\text{CO}_2, \text{soil}}$) rilasciati dal suolo nell'area di Muravera. Lo scopo dello studio dei flussi di CO₂ dal suolo è molteplice; da un lato si vuole ottenere informazioni relative al tasso di respirazione dei diversi tipi di vegetazione, che è strettamente correlato al tipo di suolo e litologia presente in ogni singolo sito (Raich & Schlesinger, 1992). D'altro lato, è importante valutare se in corrispondenza delle principali strutture tettoniche si hanno emissioni di CO₂ di origine profonda per comprendere l'origine di questo gas.

I flussi di CO₂ sono stati misurati mediante il metodo della camera di accumulo (Chiodini et al., 1996; 1998; Farrar et al., 1995; Rahan et al., 1996; Sorey et al., 1998; 1999) con la quale si determina l'aumento della concentrazione di CO₂ in funzione del tempo entro una camera invertita opportunamente appoggiata al suolo, onde evitare ingresso di aria. Sul diagramma tempo-concentrazione di CO₂ è possibile determinare la pendenza iniziale della curva di concentrazione, α , che, moltiplicata per l'altezza della camera di accumulo, H_c , permette di determinare il flusso di CO₂:

$$\varphi_{\text{CO}_2, \text{soil}} = \alpha \cdot H_c \quad (1)$$

Le camere di accumulo utilizzate hanno area di 300 cm² ed un'altezza di 10 cm. Questo metodo è molto veloce ed utile in quanto consente la misura del flusso di CO₂ senza conoscere le proprietà del suolo e senza turbarne le caratteristiche.

1.1. Misura ed elaborazione dei flussi di CO₂ a Muravera

Nel foglio 549 Muravera sono state effettuate 839 misure di flusso suddivise in due campagne: nella prima (17-20 maggio 2005) sono state effettuate 278 misure distribuite su 5 grid regolari, mentre nella seconda (13-18 novembre 2005) sono state eseguite 561 misure sia su grid regolari che con distribuzione random in un'area di circa 12 km².

I cinque grid regolari misurati nella campagna di maggio in differenti aree all'interno del Foglio 549 Muravera hanno le seguenti caratteristiche:

- Villasalto: grid di 56 punti con maglia di 10 m su depositi eluviali olocenici sulle arenarie di San Vito, in presenza di macchia mediterranea o assenza di vegetazione (strada sterrata).
- Torre de Murtas: grid di 54 punti con maglia di 10 m su leucograniti con macchia mediterranea e scarso sviluppo del suolo.
- Quirra: grid di 54 punti con maglia di 5 m sui depositi alluvionali dei terrazzi del II ordine, su suolo ben sviluppato e abbondante vegetazione erbosa.
- Punta Gennerepau: grid di 49 punti con maglia di 1 m su metarioliti e metariodaciti dell'Ordoviciano medio con macchia mediterranea o scarsa vegetazione.
- Muravera: grid di 64 punti con maglia di 1 m su depositi alluvionali dei terrazzi del I ordine, su un piazzale con scarsa vegetazione.

La distribuzione complessiva dei dati mette in evidenza che circa il 40% delle misure ha valori inferiori a 15 g m⁻² d⁻¹ e comunque l'87-90% dei dati ha valori inferiori a 40 g m⁻² d⁻¹ (Figura 1). Questi ultimi valori sono in accordo con i dati disponibili in bibliografia per aree caratterizzate da prati incolti, coltivati o con vegetazione dominata da arbusti (Raich & Schlesinger, 1992; Mielnick & Dugas, 2000; Frank *et al.*, 2002; Rey *et al.* 2002; Yazaki *et al.* 2004) dove i flussi sono sempre abbastanza bassi ed inferiori a 40 g m⁻² d⁻¹. Inoltre, in Figura 1 è

evidente l'assenza di popolazioni con alti flussi di CO₂ imputabili a componenti profonde, benché la distribuzione di frequenza non sia perfettamente lineare.

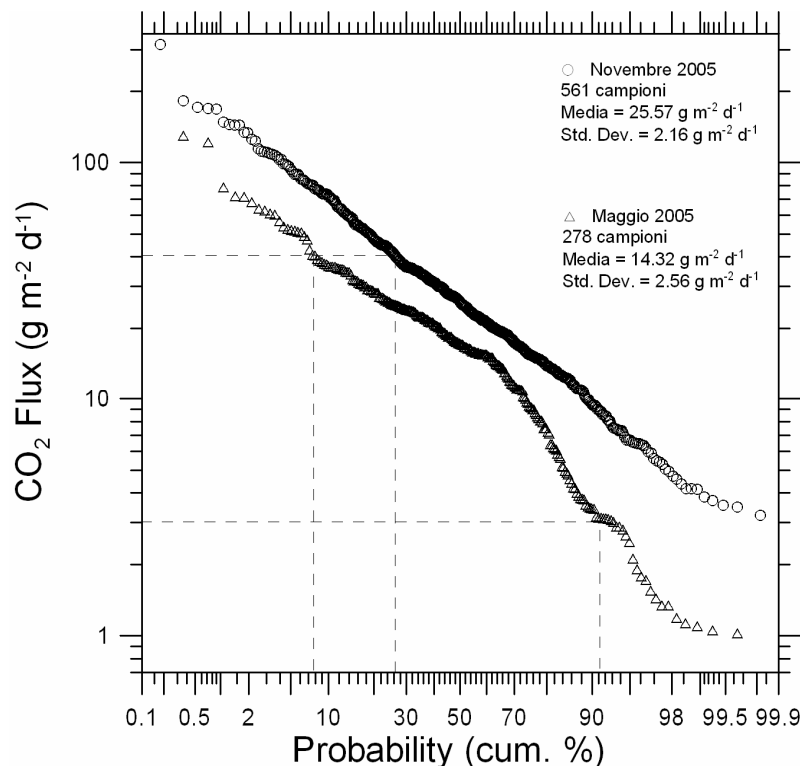


Figura 1 – Log probability plot dei flussi di CO₂ misurati del mese di maggio e di novembre nel foglio 549 Muravera.

Passando all'analisi dei singoli grid si osserva che:

- le aree caratterizzate da litologie che sviluppano suoli con limitato spessore e con macchia mediterranea (Villasalto, Punta Gennerepau e Torre de Murtas) hanno una distribuzione di frequenza dei flussi di CO₂ molto simile, con valori massimi di 70 g m⁻² d⁻¹;
- le due aree caratterizzate da depositi alluvionali invece sono fortemente condizionate dalla vegetazione. A Muravera i flussi sono tutti inferiori a 40 g m⁻² d⁻¹, in accordo con la scarsa o addirittura assente vegetazione e la presenza di un suolo molto compatto. A Quirra il 30% dei flussi ha valori molto bassi, per effetto dell'azione del vento durante le misure; i restanti valori sono significativamente più elevati in accordo con lo sviluppo di un prato erboso in vicinanza di un recinto per bovini.

Le variazioni areali dei flussi di CO₂ confermano che i valori più bassi sono associati ad zone prive di vegetazione (strade sterrate) e/o scarso sviluppo del suolo (leucograniti arenitizzati). Per esempio a Villasalto vi sono aree con bassi valori, associati ad una strada sterrata, vicino ad aree in cui i flussi sono variabili per la presenza di macchia mediterranea. I più alti valori in questa zona sono in vicinanza di un piccolo ovile.

La campagna di novembre è stata suddivisa in due fasi; inizialmente sono state ripetute le misure su tre dei 5 grid eseguiti a maggio (Villasalto, Muravera e Quirra), successivamente si è cominciato a fare misure con distribuzione random a partire dalla zona circostante Quirra per un'estensione di circa 12 km².

In totale sono state eseguite 561 misure su 10 differenti litologie; tra queste le tre dominanti sono le arenarie di San Vito (ed i suoi depositi eluviali), i depositi alluvionali del torrente Quirra ed i leucograniti. Per quanto riguarda la vegetazione incontrata, in larga parte è assente o scarsa (40%), oppure macchia mediterranea (25%) e/o prati erbosi (25%). Si nota che nelle litologie dove i suoli sono poco sviluppati (leucograniti, arenarie di San Vito e metacalcarei), i flussi medi sono significativamente più bassi (13.5-20.6 g m⁻² d⁻¹) rispetto che nei depositi eluviali ed alluvionali (28.2-37.2 g m⁻² d⁻¹). Questo risultato è in accordo con i flussi medi più bassi associati alle aree caratterizzate da macchia mediterranea (21.3 g m⁻² d⁻¹), vegetazione che caratterizza le zone con scarso suolo. Si nota inoltre che vi è una maggiore variabilità dei flussi medi in funzione della litologia rispetto che al tipo di vegetazione.

La distribuzione di frequenza di tutte le misure eseguite a novembre è molto più regolare di maggio, per l'assenza di bassi valori dovuti all'azione del vento durante le misure (Figura 1) ed i valori sono ben descritti da un'unica popolazione gaussiana. Come nel mese di maggio, il 73% delle misure è ≤40 g m⁻² d⁻¹, mentre la media

dei valori ($m=25.57 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $s.d.=2.16 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) è più elevata rispetto a maggio ($m=14.32 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $s.d.=2.56 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) in accordo con l'assenza dei valori bassi anomali.

Il confronto delle distribuzioni di frequenza del mese di maggio e di novembre per i tre grid regolari (Villasalto, Muravera e Quirra) ha evidenziato un sostanziale aumento dei flussi di CO_2 nel mese di novembre rispetto a maggio. Ciò potrebbe essere legato al bilancio tra fotosintesi e respirazione del suolo in cui prevale l'effetto della sottrazione di CO_2 per fotosintesi in primavera ed estate, mentre nei mesi autunnali ed invernali prevale la respirazione del suolo con rilascio di CO_2 . Altri fattori locali che possono aver influenzato i flussi di CO_2 stagionali possono essere 1) la presenza o meno di animali di allevamento (bovini e ovini) che durante la stagione estiva hanno portato un maggior contributo organico al suolo, 2) il tipo di vegetazione: dove domina la macchia mediterranea l'effetto è limitato mentre è più significativo dove prevale vegetazione stagionale, 3) fattori atmosferici quali il vento e le precipitazioni meteoriche, mentre la pressione atmosferica sembra avere un effetto minore in quanto le condizioni nelle due campagne erano simili.

Le misure di flussi random nell'intorno dell'area di Quirra sono state effettuate tra il 15 e il 18 novembre in un'area di circa 12 km^2 , per un totale di 432 misure (comprendendo anche il grid regolare di Quirra). La scelta dell'area di partenza per la mappatura estesa è stata dettata sia dalla presenza dei leucograniti solo in quest'area del foglio Muravera, sia per la maggiore accessibilità del territorio attraverso le vie di comunicazione. La distribuzione dei punti in realtà non è uniforme ma a clusters in quanto è vincolata dalle vie di comunicazioni. Per comprendere meglio la distribuzione dei valori misurati è stata fatta una mappatura mediante il programma *Surfer versione 7* utilizzando la tecnica di Kriging lineare; nella costruzione sono stati esclusi gli "estremi" della popolazione normale (<2.5% e >97.5%). In particolare, sono stati eliminati 10 dati con bassi valori ($3.2 \div 5.1 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) e 11 con i più alti valori ($96.2 \div 182.6 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).

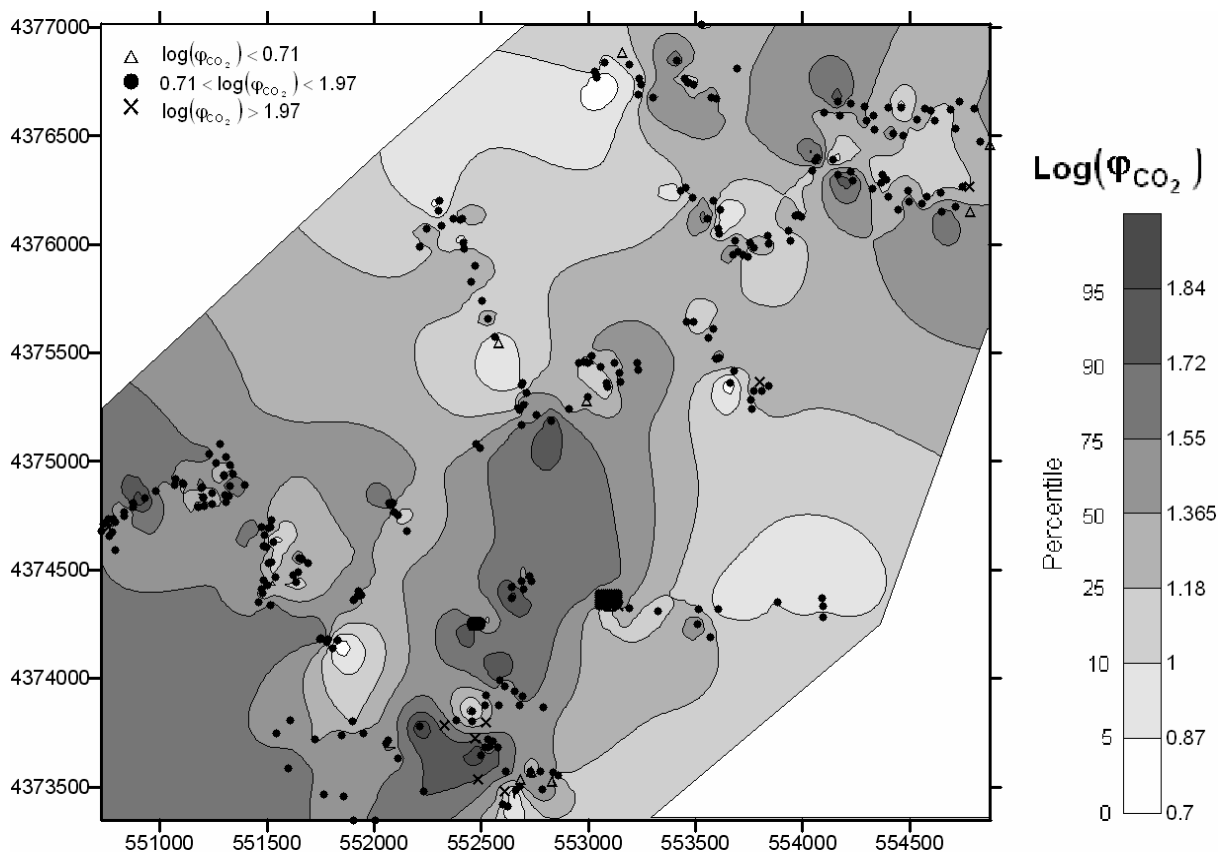


Figura 2 – Mappa di distribuzione dei flussi di CO_2 misurati nel mese di novembre in un'area di circa 12 km^2 nella zona di Quirra e militare di San Lorenzo. Le croci ed i triangoli sono, rispettivamente, le misure con alti e bassi valori di flussi eliminati per la costruzione della carta di distribuzione.

Anche con questa selezione vi sono diversi punti ravvicinati con valori molto differenti tra loro che determinano delle distorsioni delle isolinee di flusso (Figura 2). La mappa di distribuzione del flusso di CO_2 ottenuta mette in evidenza che i valori più elevati si hanno nelle aree di affioramento delle alluvioni sfruttate per coltivazioni e frutteti. I flussi più bassi, invece, si hanno sulle formazioni paleozoiche (arenarie di San Vito, metacalcari di Sa Lilla e Rio Canoni), sui leucograniti e verso mare nelle alluvioni con scarsa vegetazione non antropizzate.

1.2. Conclusioni

I risultati ottenuti dalle prime due campagne di misura di flussi di CO₂ nel foglio Muravera mostrano che:

- Non vi è una componente di CO₂ profonda: l'origine del gas è principalmente di tipo biogenico e quindi legato alla respirazione del suolo e della vegetazione.
- Vi è una stretta correlazione di questo parametro con il tipo di suolo, litologia ed anche con il tipo di vegetazione.
- Le variazioni stagionali sono controllate da diversi fattori quali: il differente bilancio tra i processi di fotosintesi e respirazione nelle due stagioni, le precipitazioni meteoriche, il tipo di uso del suolo. - La presenza di vento condiziona l'esecuzione delle misure e provoca delle diminuzioni del flusso di CO₂.
- L'80% delle misure effettuate tra maggio e novembre (839) hanno valori inferiori a 40 g m⁻² d⁻¹ in accordo con i dati di bibliografia relativi ad aree con vegetazione e litologia analoghe alla zona di Muravera.

2. BIBLIOGRAFIA

- Chiodini G., Cioni R., Guidi M., Raco B. and Marini L. (1998) *Soil CO₂ flux measurements in volcanic and geothermal areas*. Applied Geochemistry, 13/5, 135-148.
- Chiodini, G., Frondini, F. and Raco, B. (1996) *Diffuse emission of CO₂ from the Fossa crater, Vulcano Island*. Bull. Volcanol., 58, 41-50.
- Farrar C.D., Sorey M.L., Evans W.C., Howle J.F., Kerr B.D., Kennedy B.M., King C.Y. and Southon J.R. (1995) *Forest-killing diffuse CO₂ emission at Mammoth Mountain as a sign of magmatic unrest*. Nature, 376, 675-677.
- Frank A.B., Liebig M.A. and Hanson J.D. (2002). *Soil carbon dioxide fluxes in northern semi-arid grassland*, Soil Biology Biochemistry, 34(9), 1235-1241.
- Mielnick P.C. and Dugas W.A. (2000). *Soil CO₂ flux in a tall-grass prairie*, Soil Biology Biochemistry, 32, 221-228.
- Rahn T.A., Fessenden J.E. and Wahlen M. (1996) *Flux chamber measurements of anomalous CO₂ emission from the flanks of Mammoth Mountain, California*. Geophys. Res. Lett., 23, 1861-1864.
- Raich J.W. and Schlesinger W.H. (1992). *The global carbon dioxide flux in soil respiration and its relationship to vegetation and climate*, Tellus, 44B, 81-99.
- Rey A., Pegoraro E., Tedeschi V., De Parri I., Jarvis P.J. and Valentini R. (2002). *Annual variation in soil respiration and its components in a coppice oak forest in Central Italy*, Global Change Biology, 8, 851-866.
- Sorey M.L., Evans W.C., Kennedy B.M., Farrar C.D., Hainsworth L.J. and Hausback B. (1998) *Carbon dioxide and helium emissions from a reservoir of magmatic gas beneath Mammoth Mountain, California*. J. Geophys. Res., 103, 15303-15323.
- Sorey M.L., Evans W.C., Kennedy B.M., Rogie J.D. and Cook A.C. (1999) *Magmatic gas emissions from Mammoth Mountain, Mono County, California*. Calif. Geol., 52, 4-16.
- Yazaki Y., Mariko S. and Koizumi H. (2004). *Carbon dynamics and budget in a Miscanthus sinensis grassland in Japan*, Ecological Research, 19, 511-520.

Misure dei flussi di ^{222}Rn e ^{220}Rn dal suolo con camera d'accumulo e rivelatore allo stato solido di radiazioni alfa. Interferenza della CO_2 in aree ad alto flusso

P. Tuccimei, R. Salzano, M. Soligo, L. Melchiorri, P. Primavera, A. Taddeucci, M.C. Delitala
Dipartimento di Scienze Geologiche, Università "Roma TRE"
E-mail: tuccimei@uniroma3.it

1. INTRODUZIONE

In questa breve nota verrà illustrata la metodologia messa a punto per la misura dei flussi di radon dal suolo, attraverso l'utilizzo di una camera di accumulo e un rivelatore allo stato solido. Verranno inoltre presentati i risultati preliminari di alcune misure effettuate a Cava dei Selci (Roma), dove si è evidenziata una forte interferenza dell'anidride carbonica nelle misure del radon e si è sperimentato con successo l'utilizzo di una trappola di calce idrata e soda per bloccare la CO_2 , prima dell'ingresso del radon nella camera di conteggio del radonometro.

In Figura 1 è rappresentato in maniera schematica l'apparato sperimentale messo a punto. Esso è costituito da: 1) una camera di accumulo (o "pentola") prodotta dalla West Systems, di volume pari a 3 litri, fornita di una ventola per garantire una buona circolazione dell'aria; 2) un cilindro contenente drierite (CaSO_4), a cui è stato aggiunto un 2% di CoCl_2 come indicatore) per deumidificare l'aria. La presenza di ioni OH^- , favorisce processi di ricombinazione tra questi ultimi e gli ioni polonio, riducendo la deposizione elettrostatica di questi ultimi sulla superficie del rivelatore e quindi la sua efficienza (Roca *et al.*, 2004); 3) un radonometro della Durridge Inc (modello RAD 7), fornito di una pompa per la circolazione dell'aria e di un rivelatore allo stato solido per la misura della radiazione alfa emessa dai nuclidi - figli del radon, che per deposizione elettrostatica vengono raccolti sulla superficie del rivelatore e discriminati in base all'energia della particella alfa. I dispositivi descritti sono collegati a circuito chiuso da tubi di PVC.

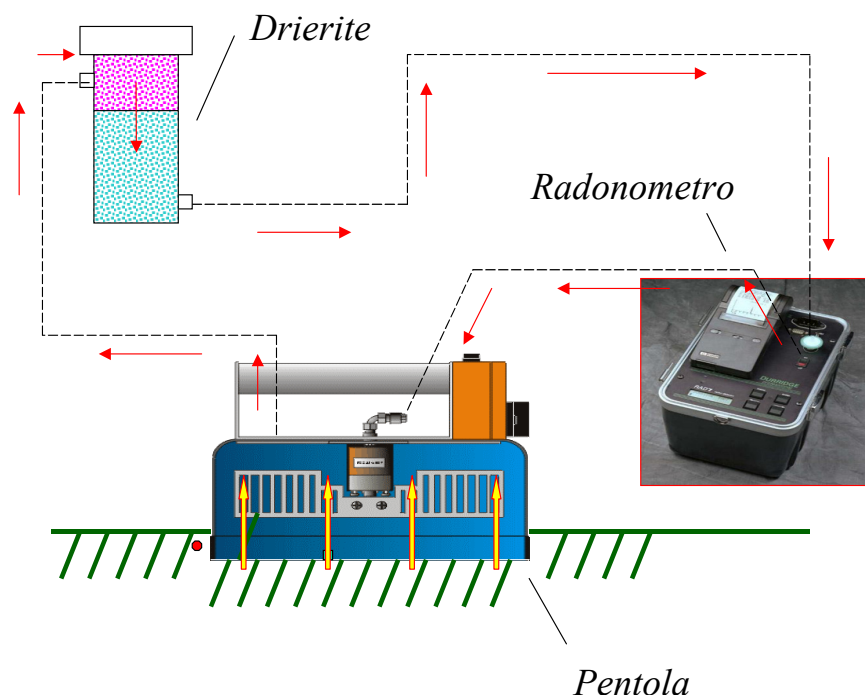


Figura 1 – Apparato sperimentale per la misura dei flussi di radon dal suolo

Il flusso del ^{222}Rn (J_{222}) si calcola moltiplicando il tasso di crescita dell'attività del radionuclide nel circuito di misura (β) per il rapporto tra il volume totale del sistema (V_{tot}) e la superficie della camera di accumulo (S):

$$J_{222} = \beta V_{\text{tot}} S^{-1} \quad [\text{Bq m}^{-2} \text{ min}^{-1}] \quad (1)$$

Il flusso del ^{220}Rn , che raggiunge in circa 5 minuti una condizione di equilibrio tra radon rilasciato dal suolo e radon decaduto, si calcola a partire dall'attività all'equilibrio (A_{eq}), tenendo conto della portata della pompa (Q), della costante di decadimento del ^{220}Rn (λ_{220}), del volume (V_0) e della superficie (S) della camera d'accumulo (Lehmann et al., 2004):

$$J_{220} = ((Q + (\lambda_{220} V_0) S^{-1}) A_{\text{eq}}) \quad [\text{Bq m}^{-2} \text{ min}^{-1}] \quad (2)$$

La verifica e il controllo della metodologia illustrata sono stati effettuati a Cava dei Selci (Roma), area posta a NO dei Colli Albani e interessata da un intenso rilascio di CO_2 . Le misure sono state effettuate lungo un transetto NE-SO attraverso una delle aree a maggiore flusso di CO_2 (Figura 2)

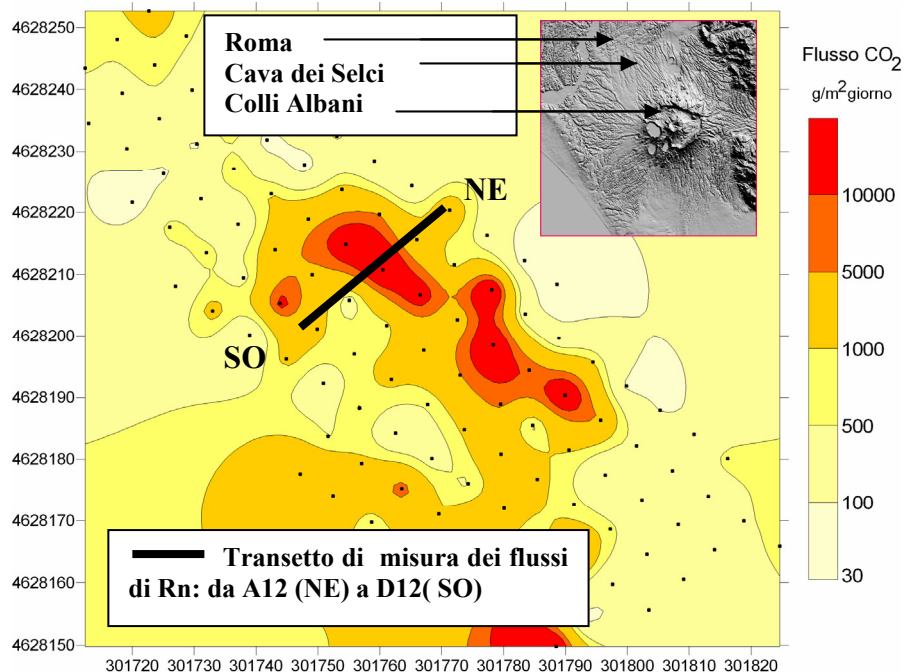


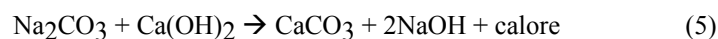
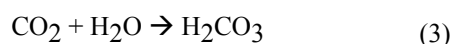
Figura 2- Mappa dei flussi di CO_2 nell'area di Cava dei Selci (da Carapezza et al., 2003)

In Tabella 1 sono riportati i risultati delle misure dei flussi di radon, effettuate congiuntamente a quelle di CO_2 . Queste ultime sono state eseguite da Luca Tarchini e Massimo Ranaldi che si ringraziano. Come parrebbe evidente dalla tabella, il punto interessato dal flusso di CO_2 più elevato (punto C12, circa 850 ppm s^{-1}) sarebbe interessato da un flusso di radon molto basso, in apparente contrasto con i dati relativi alle altre stazioni di misura (A12, B12 e D12) dove si riscontrano rapporti di flusso CO_2/Rn sempre costanti. Quest'ultima condizione è verosimile se si considera che la CO_2 rappresenta il *carrier* del radon e di altri gas endogeni nei convogli gassosi verso la superficie. Proprio in virtù di questa considerazione si è ipotizzato che la molecola di CO_2 potesse interferire con la misura del radon, a causa di processi di combinazione tra le molecole di anidride carbonica e gli ioni polonio (nuclidi – figli del radon), che ridurrebbero la probabilità di questi ultimi di depositarsi sulla superficie del rivelatore ed essere misurati.

Stazione di misura	Flusso CO ₂ (ppm s ⁻¹)	Flusso ²²² Rn (Bq m ⁻² min ⁻¹)	Flusso ²²⁰ Rn (Bq m ⁻² min ⁻¹)
A12	5.8	2.9	39
B12	195	23.3	273
C12	846	2.7	14.3
D12	28.7	4.2	49.7

Tabella 1 - Flussi di CO₂ e Rn misurati a Cava dei Selci lungo un transetto NE- SO

Con l'obiettivo di verificare se effettivamente la presenza di CO₂ interferisse con la misura del radon è stata realizzata una trappola di Ca(OH)₂ in forma granulare (2 – 5 mm), con aggiunta di NaOH (come attivatore) ed ethyl violetto (come indicatore), per catturare la CO₂ prima del suo ingresso nella camera di conteggio del radonometro. La trappola, posta tra la camera di accumulo e il cilindro di drierite, trasforma la CO₂ in CaCO₃ secondo le reazioni di seguito schematizzate:



L'apparato sperimentale così modificato è stato utilizzato per ripetere le misure del flusso di radon nel punto C12; le misure sono state effettuate nello stesso punto anche senza l'aggiunta della trappola. Nella stessa occasione è stato misurato nuovamente anche il flusso della CO₂.

Come riportato in Figura 3, la misura effettuata senza trappola ha continuato a fornire un valore di flusso di ²²²Rn molto basso (2,6 Bq m⁻² min⁻¹), con un flusso di CO₂ di 750 ppm s⁻¹, mentre la stessa misura ripetuta con l'ausilio della trappola ha restituito un valore più elevato (circa 77 Bq m⁻² min⁻¹), con un rapporto di flusso CO₂/²²²Rn nella norma, ben descritto dall'equazione di una retta: $y = 9x - 14.6$. Il funzionamento corretto della trappola è stato messo in evidenza dall'ethyl violetto che vira da bianco a rosa ad indicare l'avvenuta reazione.

Dall'esame della Fig. 3 si deduce anche che sono necessari flussi di CO₂ almeno superiori alle 200 ppm s⁻¹ per creare un'interferenza significativa con le misure del radon effettuate utilizzando un rivelatore allo stato solido. Sono necessarie a tal proposito ulteriori dati per determinare tale limite con maggiore certezza. Si intravede già da ora la possibilità di usare un diagramma come quello riportato in Figura 3, e calibrato per ogni singola località di misura, per stimare i valori dei flussi di Rn anche nelle stazioni interessate da flussi di CO₂ troppo elevati e in assenza della trappola, considerando un rapporto di flusso costante CO₂/Rn.

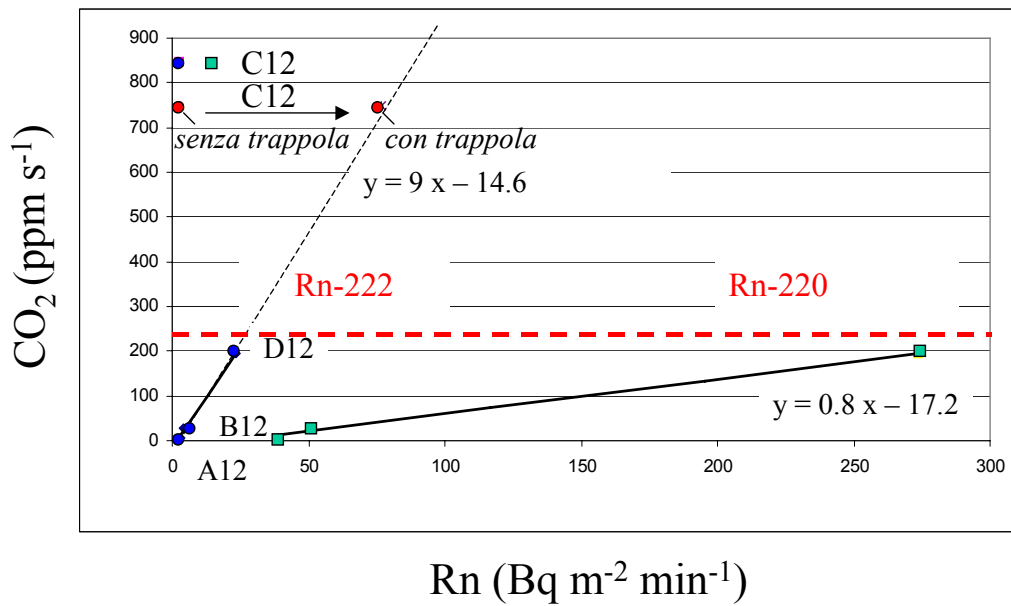


Figura 3 - Relazione tra flussi di CO₂ e flussi di radon (²²²Rn e ²²⁰Rn) misurati a Cava dei Selci in due campagne distinte. I cerchi blu e i quadrati verdi si riferiscono rispettivamente alle misure di ²²²Rn e ²²⁰Rn effettuate inizialmente, senza l'utilizzo della trappola per la CO₂, mentre i cerchi rossi sono rappresentativi delle misure di CO₂ e ²²²Rn ripetute successivamente, con e senza l'ausilio della trappola (vedi testo per spiegazione).

Si ringraziano la dottoressa Maria Luisa Carapezza, e i dottori Luca Tarchini e Massimo Ranaldi, per la collaborazione nelle misure dei flussi di CO₂ a Cava dei Selci.

2. BIBLIOGRAFIA

Carapezza M.L., Badalamenti B. Cavarra L. and Scalzo A. (2003). *Gas hazard assessment in a densely inhabited area of Colli Albani Volcano (Cava dei Selci, Roma)*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 123, 81-94

Lehmann B.E., Ihly B., Salzmann S., Conen F. and Simon E. (2004). *An automatic chamber for continuous ²²⁰Rn and ²²²Rn flux measurement from soil*. Radiation Measurements, 38, 43 - 50

Roca V., De Felice O., Esposito A.M., Pugliese M., Sabbarese C. and Vaupotich J. (2004). *The influence of environmental parameters in electrostatic cell radon monitor response*. Applied Radiation and Isotopes, 61, 243-247

Applicazione di diversi approcci a studi di frazionamento e speciazione di elementi in traccia nei suoli del sito-pilota di Muravera

M. Angelone, G. Armiento[§], C. Crovato, L. D'Annibale, E. Caci, V. Carucci e C. Cremisini

ENEA C.R. Casaccia PROT-CHIM, Via Anguillarese 301, 00060 Roma, Italy

[§] ENEA C.R. Portici, Località Granatello, 88055 Portici (Napoli), Italy

E-mail: giovanna.armiento@portici.enea.it

1. INTRODUZIONE

Nei suoli gli elementi maggiori e in traccia sono presenti prevalentemente in forme scarsamente mobili di solito associati ai silicati e alle fasi mineralogiche. Come conseguenza della pedogenesi e dell'azione dell'attività antropica, una frazione più o meno grande di questi elementi può gradualmente trasformarsi in forme più mobili allontanandosi dal sistema e accumulandosi in altri orizzonti pedologici, o rendersi disponibile per la successiva cattura da parte delle piante. A causa dei complessi meccanismi che regolano la mobilità degli elementi risulta estremamente limitante descriverne la distribuzione negli orizzonti pedologici facendo uso della sola concentrazione totale. Infatti è ormai chiaro che questo parametro fornisce una informazione del tutto parziale in relazione all'eventuale rischio per l'uomo, dato che la tossicità dei metalli, la possibilità di un loro bioaccumulo e la mobilità nell'ambiente dipendono strettamente dalla forma chimica alla quale essi sono associati. Tecniche che permettono di valutare la speciazione dei metalli come le estrazioni sequenziali o i test di lisciviazione, possono fornire informazioni più accurate sulla disponibilità e mobilità di questi elementi.

Le procedure di estrazione sequenziale si basano sull'applicazione successiva di estraenti con proprietà differenti e permettono di valutare la quantità di metallo presente nelle diverse "frazioni" del campione e la relativa mobilità. L'uso di estraenti applicati in sequenza permette di estrarre in maniera selettiva le frazioni di metallo legate alle differenti fasi presenti nel campione solido.

Le estrazioni sequenziali, seppure con alcune limitazioni, permettono di identificare le principali forme chimiche con cui i metalli sono legati ad una matrice. Le limitazioni di queste procedure sono dovute principalmente alla scarsa selettività dei reagenti e al verificarsi di fenomeni di coprecipitazione, riprecipitazione e riadsorbimento dei metalli che si verificano nelle condizioni di 'equilibrio' create durante la procedura e che non sempre rispecchiano i le condizioni reali, quindi le informazioni sulla distribuzione dei metalli e sulla loro mobilità, ottenute solo in base a considerazioni termodinamiche, sono di limitata applicazione. Per questo motivo è necessario utilizzare metodi di studio che considerino anche gli aspetti cinetici che, come noto, influenzano la stabilità delle associazioni metallo-costituenti del suolo. Molti autori (Fangueiro *et al.*, 2002; Bermond *et al.*, 1998; Sahuquillo *et al.*, 2003; Song & Greenway, 2004) ritengono che un approccio più corretto per la determinazione delle specie di metalli negli ambienti naturali può essere ottenuto studiando le cinetiche di estrazione con soluzioni estraenti non specifiche, poiché la misura degli elementi in traccia estratti all'equilibrio non può essere direttamente relazionata al loro frazionamento.

Molti studi hanno mostrato la possibilità di usare modelli matematici, basati su isoterme lineari di assorbimento, per determinare il pool di metalli scambiabili dei suoli e dei sedimenti (Brunori *et al.*, 2005).

Nel caso che l'agente lisciviante/estraente sia presente in eccesso rispetto al valore stechiometrico, il processo di lisciviazione può essere visto come una pseudo-reazione di primo ordine e il processo di lisciviazione può essere rappresentato da un modello matematico non lineare del tipo:

$$y = a(1 - e^{-k_1 t}) + b(1 - e^{-k_2 t}) + \dots + n(1 - e^{-k_n t})$$

In modo squisitamente operativo (cioè legato prettamente alle condizioni in cui vengono effettuate le analisi) si può descrivere il processo di estrazione dei metalli con un agente lisciviante distinguendo arbitrariamente due diverse frazioni di suolo: frazione labile e frazione moderatamente (poco) labile del metallo. Questo obiettivo richiede l'utilizzo dell'equazione non lineare prima descritta, ad un componente o a due componenti, e che le costanti della equazione siano calcolate mediante una regressione non lineare.

Riassumendo, i modelli utilizzati nel nostro caso possono essere a un componente e descritti dalla equazione:

$$Y = a + b(1 - e^{-k_2 t})$$

o a due componenti descritti dall'equazione:

$$Y = a(1-e^{-k_1t}) + b(1-e^{-k_2t})$$

dove Y rappresenta la quantità di metallo estratta al tempo t, **a** il contenuto di metallo nella frazione labile, **b** il contenuto di metallo nella frazione moderatamente (poco) labile e k_1 e k_2 le costanti cinetiche associate.

La scelta di applicare un modello rispetto ad un altro è funzione della velocità di lisciviazione: elevate velocità di lisciviazione della frazione labile, in cui la costante k_1 assume valori elevati, vengono descritte meglio dai modelli ad un componente (Fangueiro *et al.*, 2002; Brunori *et al.*, 2005).

Il confronto tra le informazioni ottenute mediante test di lisciviazione basati sull'approccio cinetico con i risultati delle estrazioni sequenziali, permette di stabilire se "l'approccio cinetico", relativamente semplice e rapido rispetto alle estrazioni sequenziali, sia un procedimento in grado di fornire un adeguato livello di informazioni riguardo alla mobilità e alla biodisponibilità degli elementi nella matrice studiata (Gismera *et al.*, 2004; Brunori *et al.*, 2005).

2. MATERIALI E METODI

Le analisi geochimiche e mineralogiche sono state effettuate su campioni omogenei e rappresentativi del campione essiccato a 40°C. L'analisi in Diffrazione a raggi X (XRD) per l'individuazione delle principali fasi mineralogiche è stata effettuata su tutti i 47 campioni sul suolo totale. Per le analisi geochimiche sono stati selezionati 4 profili sui quali sono state effettuate le analisi di dettaglio.

Sui campioni dei profili P1, P3, P6, P9 sono state effettuate le analisi degli elementi maggiori, minori e in traccia: Mn, Mg, Ti, Ca, Fe, Al, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, Cr, As, Sb, Cd, Se, Hg e delle terre rare (REE): La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y.

Le determinazioni degli elementi maggiori e in traccia sono state eseguite mediante le tecniche ICP-OES e ICP-MS, su soluzioni ottenute tramite attacco acido in forno a microonde con una miscela di HNO₃-HF-HClO₄-H₂O₂. Tutte le procedure sono state testate su standards di riferimento internazionali.

Sui campioni P0102 e P0310 (Vacca *et al.*, 2006) sono stati effettuati test di estrazione sequenziale BCR (Ure *et al.*, 1993) e ad estrazioni per studi di cinetiche di lisciviazione mediante estrazione con EDTA (Brunori *et al.*, 2005).

Le estrazioni sequenziali sono state effettuate su 0.5 g di campione omogeneo fatto reagire in 3 diversi steps con:

- CH₃COOH 0.11 mol L⁻¹ per ottenere la frazione scambiabile/carbonatica;
- NH₂OH·HCl 0.1 mol L⁻¹ (pH 2), per ottenere la frazione facilmente riducibile legata agli ossidi e idrossidi di Fe e Mn;
- H₂O₂ 8.8 mol L⁻¹ (pH 2) e CH₃COONH₄ 1 mol L⁻¹ (pH 2), per ottenere la frazione facilmente ossidabile, legata alla sostanza organica e ai solfuri.

I test di lisciviazione sono stati effettuati con una soluzione di EDTA 0.05 M (pH 6.5), in 8 step a tempi crescenti fra 15 minuti e 24 ore.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Le concentrazioni totali degli elementi in traccia nei suoli dell'area di Baccu Locci sono caratterizzata da una ampia variabilità ed evidenziano in alcuni campioni un arricchimento in As in associazione con Pb, Zn, Cu e Ni. La distribuzione all'interno dei profili mostra una certa eterogeneità. Tuttavia, come trend generale, gli orizzonti R risultano impoveriti in questi elementi, mentre un leggero arricchimento si riscontra negli orizzonti Bt. Si deve segnalare il generale arricchimento in metalli misurato nel profilo 5 di Baccu Locci.

Invece nei suoli prelevati nell'area di S'Acqua Callenti non emergono particolari anomalie geochimiche, fatta eccezione per il Cr nei profili 3, 8 e 10, mentre nel profilo 4 l'arricchimento del Cr è più evidente nell'orizzonte A (127 ppm) in associazione con Zn e Cd.

I dati evidenziano modeste concentrazioni del Hg che sono sempre comprese nell'intervallo considerato tipico per i suoli naturali.

Per quanto riguarda gli elementi maggiori si nota l'ampia variabilità della concentrazione del Ca con valori piuttosto modesti negli orizzonti R dei profili P1, P3 e P4. Ciò è da mettere in relazione con il tipo di substrato che è costituito prevalentemente da metarenarie. Andamento del tutto opposto e concentrazioni elevate di Ca caratterizzano il profilo P6 campionato a Baccu Locci la cui roccia madre è costituita da rocce carbonatiche di età eocenica.

Lo studio relativo alla mobilità degli elementi minori è stato effettuato sui campioni P0102 e P0310, in quanto ritenuti sufficientemente rappresentativi della situazione locale. La procedura è stata applicata anche su un suolo (AZ2) ubicato al di fuori delle due pedosequenze principali e campionato in prossimità del Rio Baccu Locci, a breve distanza dai depositi di fanghi prodotti dalle lavorazioni della miniera. Questo suolo rappresenta un campione aggiuntivo alle sequenze prescelte ed è stato prelevato in quantità idonea (alcune decine di kg) all'impiego, una volta completate le analisi geochimiche di caratterizzazione, per prove di *metal-trapping*. Per queste prove verrà utilizzato come materiale "immobilizzante" il Bauxsol™, che è un prodotto ricavato durante il processo di lavorazione della bauxite per l'estrazione dell'allumina.

Per la valutazione della mobilità di alcuni metalli, su questi campioni sono state eseguite prove di estrazione sequenziale BCR e test di lisciviazione per la valutazione cinetica della mobilità sui seguenti elementi: As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, e Zn. I risultati evidenziano che i metalli analizzati sono poco mobili nelle forme in cui sono presenti nei suoli studiati. In particolare il metodo BCR evidenzia che Cu, Zn, Ni e As sono presenti principalmente nel residuo con percentuali mai inferiori al 75%. Una maggiore mobilità emerge invece per Pb, Co e Cd. Per questi elementi infatti la percentuale presente nel residuo è variabile ma di solito compresa fra il 30 e il 70%. Una maggiore mobilità dell'As è stata invece trovata in alcuni campioni proveniente dal profilo 2, dove la percentuale dell'As presente nel residuo è di circa il 20%. Questi risultati sono al momento preliminari e sono oggetto di approfondimento.

Il Pb e il Co vengono estratti principalmente nella step B (frazione facilmente riducibile) con percentuali comprese fra il 30 e il 60% del totale, indicando che questi metalli possono essere mobilizzati al cambiamento degli equilibri ossidoriduttivi.

Il Cd è estratto per il 20% nello Step A (frazione scambiabile/carbonatica), mentre la frazione rimanente si ritrova nel residuo per il 70%, tranne che per il campione P0102 (orizzonte A₂), dove il 40% viene estratto nello step B.

Sugli stessi campioni sono stati effettuati test di lisciviazione che sono poi state confrontate con i risultati delle estrazioni sequenziali.

Come agente lisciviante è stato usato l'EDTA che è complessante non specifico in grado di estrarre direttamente i metalli dalle diverse frazioni del sedimento, attraverso una reazione di complessazione. L'EDTA opera, in particolare, sui metalli presenti nella frazione scambiabile e sulla superficie dei siti di adsorbimento, oltre che sui metalli legati alla frazione organica più labile.

I risultati evidenziano una corrispondenza fra l'approccio cinetico e le estrazioni sequenziali. Infatti i dati sperimentali evidenziano come il coefficiente **a** (contenuto di metallo nella frazione labile), sia correlabile alla somma dello step A più una percentuale dello step B, e il coefficiente **b** (contenuto di metallo nella frazione moderatamente labile) è correlabile ad una parte dello step B del metodo di estrazione BCR, tale che $a+b$ risulta essere correlabile allo step A +3/4 step B. Nei campioni analizzati, questa corrispondenza è stata verificata sia nel caso di elementi con velocità di lisciviazione relativamente elevata, sia in elementi con bassa velocità di lisciviazione. Un esempio è riportato nelle figg. 1 e 2 dalle quali si può operare il confronto fra i dati dell'approccio cinetico con l'estrazione sequenziale per due elementi con comportamento differente. Lo zinco presenta una scarsa mobilità (durante l'estrazione BCR è risultato legato per il 76% al residuo), ma una relativamente alta velocità di lisciviazione (la curva del modello che meglio ne descrive il comportamento ha una pendenza elevata nel primo tratto e raggiunge velocemente l'orizzontalità), il che indica che la pur scarsa quantità che si mobilizza, lo fa in un tempo relativamente veloce. Comportamento diverso presenta il cobalto, che dalle prove di estrazione sequenziale risulta mobile in maggiore quantità (la frazione legata al residuo è inferiore al 30%), ma si mobilizza in tempi relativamente più lunghi rispetto allo zinco, come si ricava dall'andamento della curva del modello cinetico.

Il test effettuato per la valutazione cinetica della lisciviazione ha consentito, quindi, di separare la frazione relativamente mobile permettendo di suddividerla in "labile" e "moderatamente labile". Questo metodo relativamente veloce, si rivela utile per una rapida valutazione sul comportamento delle frazioni che più facilmente possono essere mobilizzate e diventare cruciali nella determinazione del rischio tossicologico-ambientale.

"L'approccio cinetico di frazionamento" appare, quindi, una procedura relativamente rapida e semplice, che fornisce comunque adeguate informazioni relative alla mobilità degli elementi in traccia nei suoli.

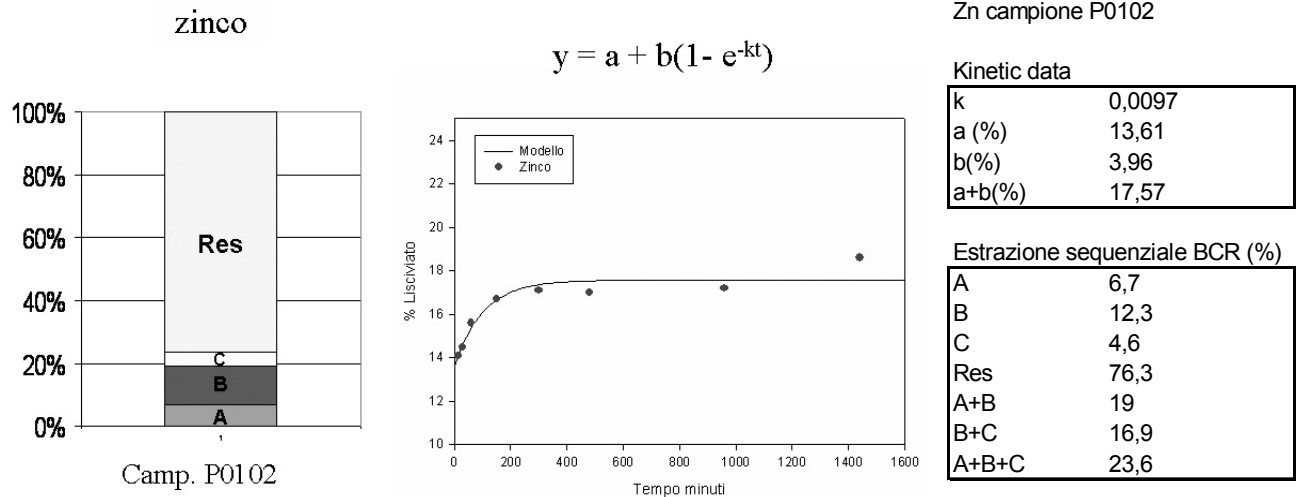


Figura 1 – Confronto fra i risultati delle estrazioni sequenziali tramite procedura BCR e dei test di cinetica di lisciviazione: caso dello Zn nel campione P0102.

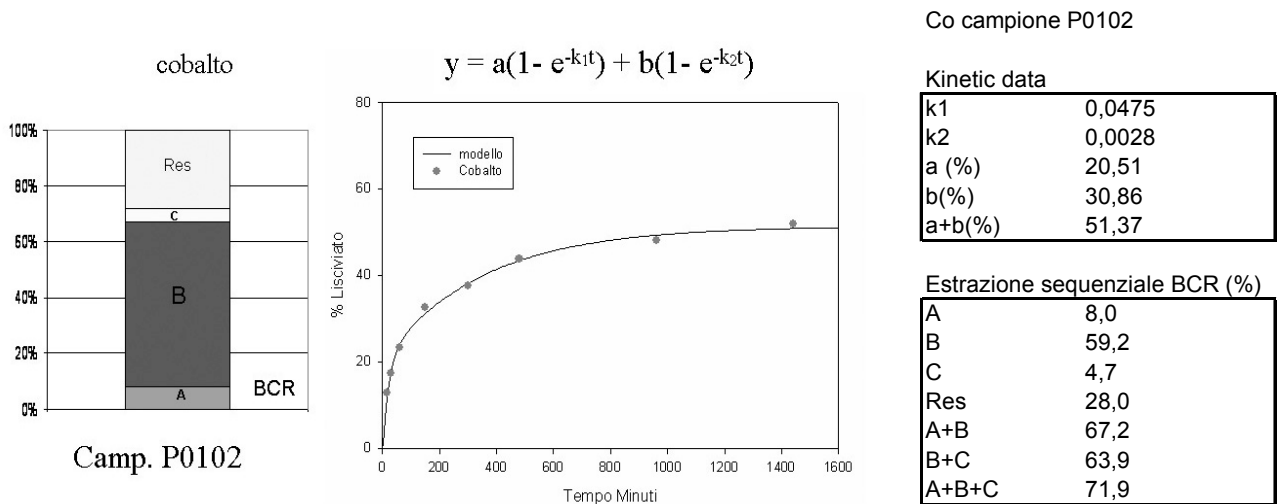


Figura 2 – Confronto fra i risultati delle estrazioni sequenziali tramite procedura BCR e dei test di cinetica di lisciviazione: caso del Co nel campione P0102.

4. BIBLIOGRAFIA

Bermond A., Yousfi I., Ghestem J.P. (1998). *Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in solids*. The Analyst, 123, 785-789.

Brunori C., Cremisini C., D'Annibale L., Massanisso P., Pinto V. (2005). *A kinetic study of trace element leachability from abandoned-mine-polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud. Comparison with result from sequential extraction*. Anal. Bioanal Chem., 381, 1347-1354.

Fangueiro D., Bermond A., Santos E, Carapuca H., Duarte A. (2002). *Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach oh the EDTA extraction: search for optimal experimental conditions*. Analytica Chimica Acta, 459, 245-256,.

Gismera M.J., Lacal J., Da Silva P., Garcia R., Sevilla M.T., Procopio J. R. (2004). *Study of metal fractionation in rivers sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures*. Environ. Pollution, 127, 175-182,.

Sahuquillo A., Rigol A., Rauret G. (2003). *Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals contaminated soils and sediments*. Trends in Analytical Chemistry, 22, (3), 152-159.

Song Q.J., M Greenway G. (2004). *A study of elemental leachability and retention capability of compost*. J. Environ. Monit. 6, 31-37.

Ure A. M., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B. (1993) *Speciation of heavy metals in soil and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under auspices of the BCR of the commission of the European Communities*. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51, 135-151.

Vacca A., Marrone V.A., Aru A. (2006). *Indagine pedologica finalizzata alla realizzazione della carta pedogeochimica del Foglio CARG "Muravera 549": metodologie utilizzate e primi risultati*, in Progetto GEOBASI: workshop di medio termine, 13-14 dicembre 2005, Roma, Cremisini C. ed Ottonello G. (Eds), 11-14.

Attività γ di ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{40}K , ^{137}Cs e ^{210}Pb in 10 profili di suolo delle aree di Baccu Locci e S'Acqua Callenti.

P. Tuccimei, R. Salzano, M. Soligo, L. Melchiorri, P. Primavera, A. Taddeucci, M.C. Delitala

Dipartimento di Scienze Geologiche, Università "Roma TRE"

E-Mail : tuccimei@uniroma3.it

1. PROCEDURA

Lo studio dei profili pedologici localizzati nelle aree di Baccu Loci e S'Acqua Callenti è stato eseguito mediante spettrometria γ utilizzando uno strumento della EG&G ORTEC con rivelatore coassiale al germanio iperpuro (HPGe). Tutte le acquisizioni di spettri γ sono state effettuate con la geometria del *beaker* di Marinelli in cui sono stati inseriti campioni di suolo di peso pari a 227 g (essiccati a 40°C e con granulometria inferiore ai 2mm). Tutti i conteggi hanno avuto una durata di 86400 secondi. Il calcolo dell'attività dei vari nuclidi è stato effettuato mediante l'impiego di materiali standard ad attività nota.

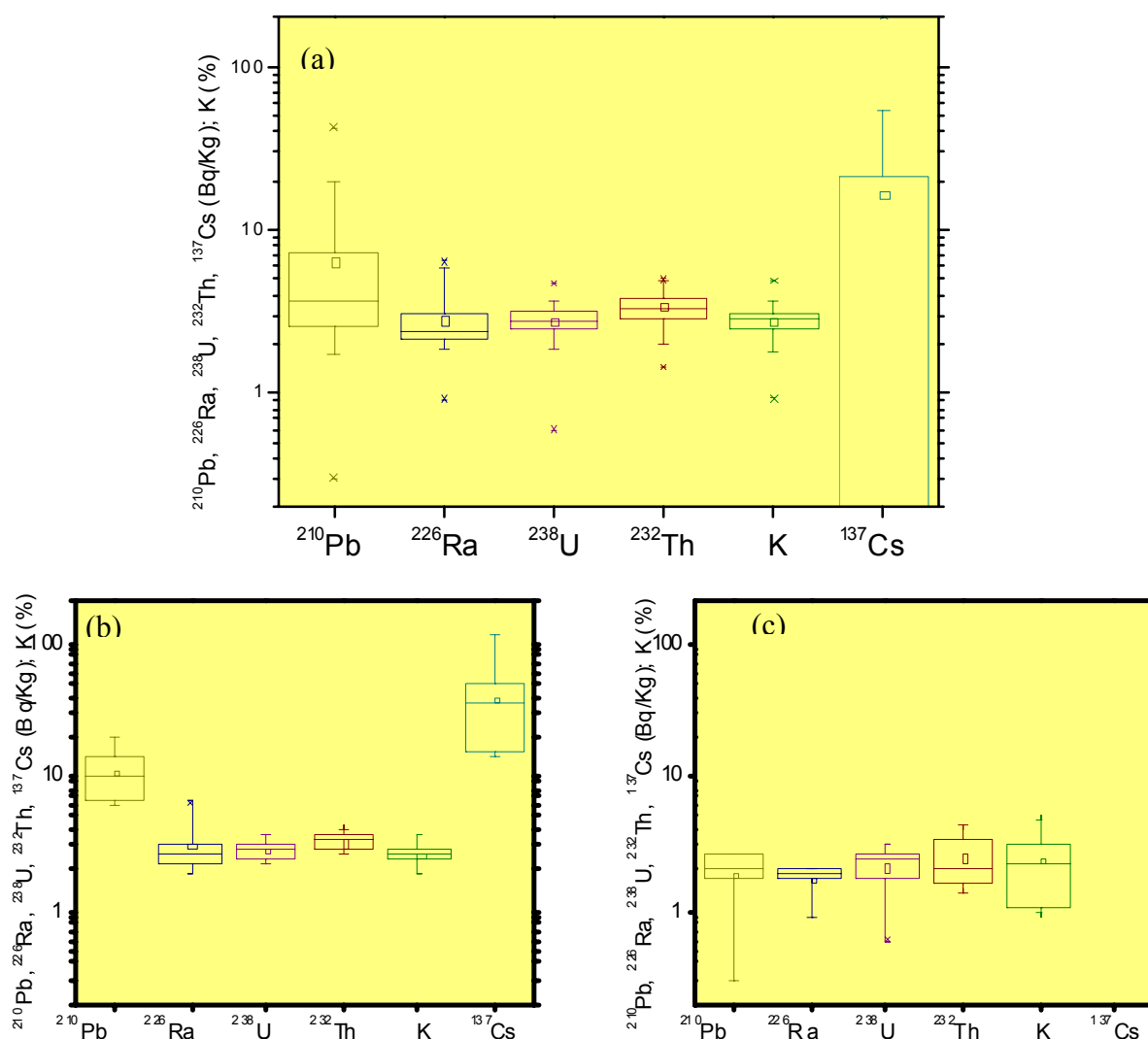


Figura 1 - Diagrammi a scatola delle attività dei nuclidi esaminati. In alto il diagramma d'insieme (a). In basso a sinistra (b) quello relativo agli orizzonti superficiali; in basso a destra (c) quello relativo al materiale parentale.

La Figura 1 sintetizza il complesso dei dati a disposizione ed evidenzia una situazione di netto disequilibrio tra il ^{210}Pb e i nuclidi che lo precedono nella serie di decadimento del ^{238}U . Tale eccesso è limitato agli orizzonti superficiali in accordo con la presenza di radiocesio. Ciò indica un apporto atmosferico da *fallout* per questi due nuclidi, cui fanno seguito processi di infiltrazione e/o percolamento (Tuccimei *et al.*, 2001). La mobilizzazione dagli orizzonti superficiali è stata estremamente ridotta per il ^{137}Cs e scarsa per il ^{210}Pb che, negli orizzonti inferiori e nella roccia parentale, si trova in equilibrio con gli isotopi genitori (he & Walling, 1996). Nel complesso ^{238}U e ^{226}Ra mostrano una situazione di equilibrio relativo che però necessita di ulteriori verifiche, in quanto non sono ancora state effettuate le misure d'attività di due nuclidi intermedi, il ^{230}Th e il ^{234}U .

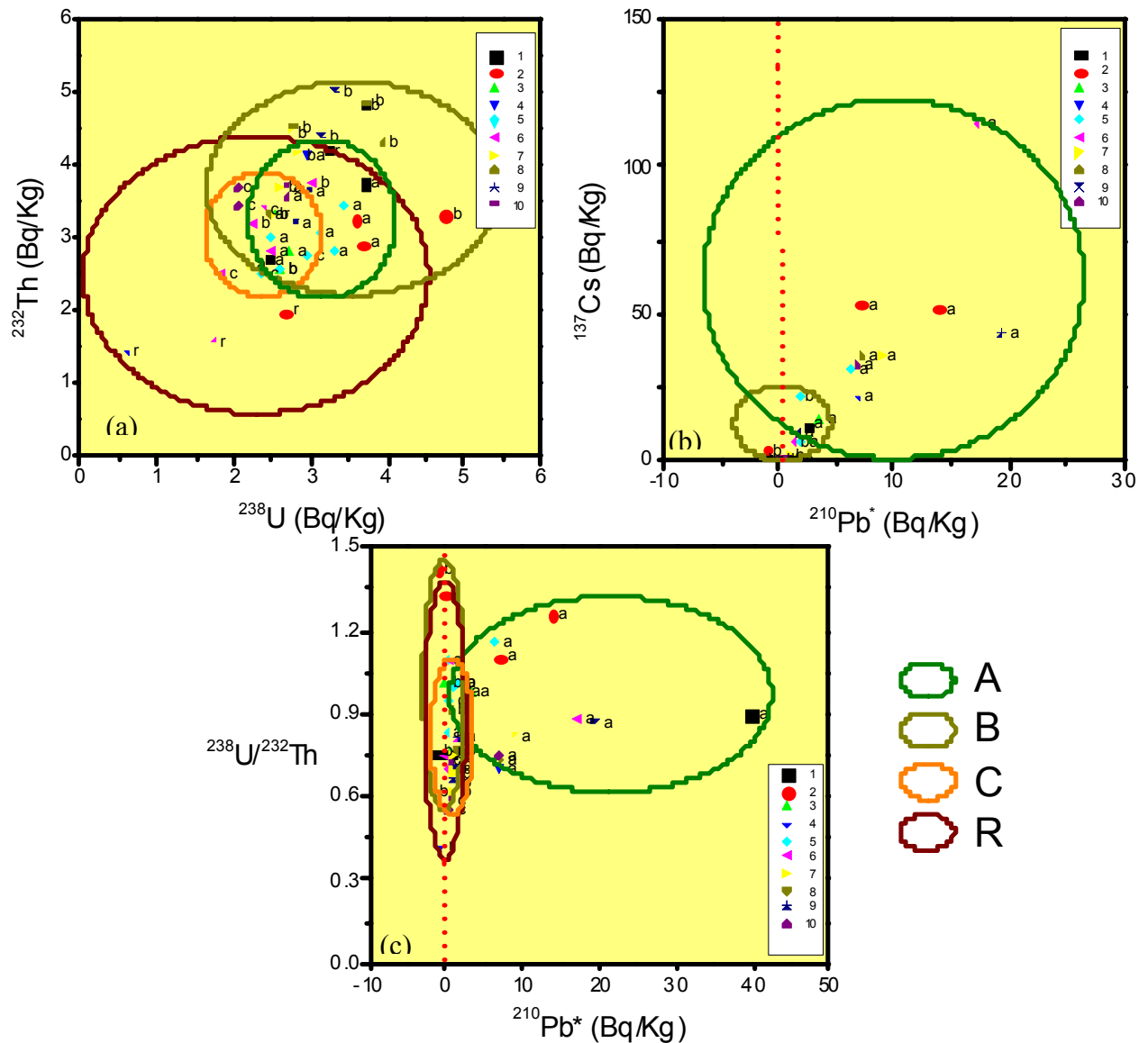


Figura 2 - Diagrammi binari riguardanti l'attività di alcuni nuclidi e la loro presenza nei vari orizzonti pedologici. Nei diagrammi b e c per $^{210}\text{Pb}^*$ si intende l'attività del nuclide in eccesso rispetto al ^{226}Ra .

Gli orizzonti B risultano essere arricchiti in ^{238}U e ^{232}Th (Figura 2a) rispetto a tutti gli altri livelli, compresa la roccia parentale, a seguito di una probabile migrazione dalla superficie di tali isotopi, imputabile all'alta mobilità geochimica dell'uranio e al trasporto illuviale di minerali argillosi contenuti torio. L'arricchimento relativo in uranio e torio degli orizzonti A rispetto alla roccia madre suggerisce la possibilità di un trasporto superficiale di tali elementi associato alle acque di ruscellamento o quantomeno alle dinamiche di versante.

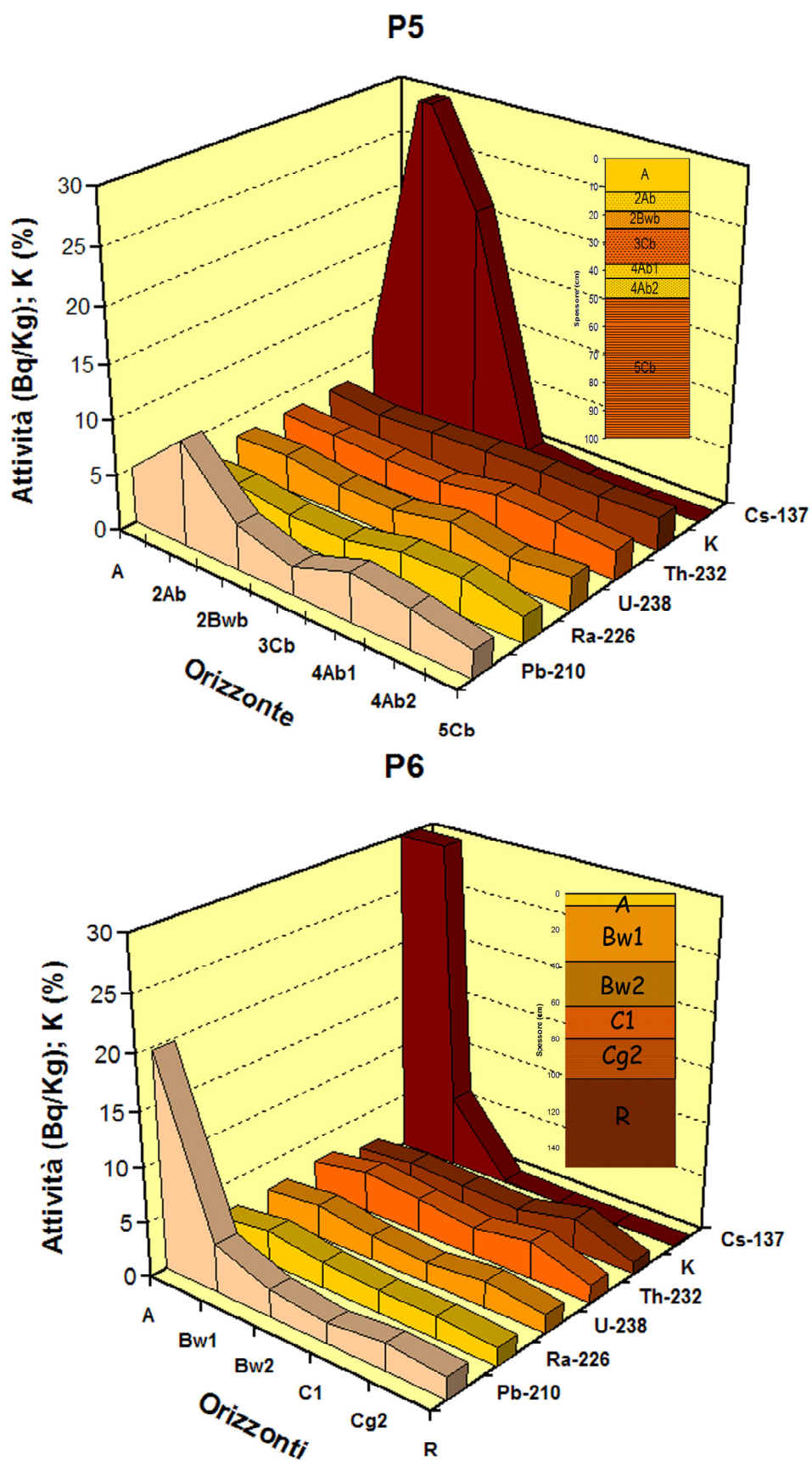


Figura 3 - Attività dei nuclidi in funzione dell'orizzonte pedologico nei profili P5 e P6.

I diagrammi 2b e 2c mostrano che l'eccesso di ^{210}Pb , già evidenziato in Figura 1, è limitato solo agli orizzonti superficiali (A in primo luogo e B in seconda istanza). Tale osservazione è in accordo con la presenza di radiocesio e non dipende dalla composizione del materiale (vedi rapporto $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$). L'ipotesi più plausibile, di cui si è già fatta menzione, è che tale eccesso sia imputabile al rilascio di radon in atmosfera e che esso poi decada producendo un *fallout* di ^{210}Pb (Appleby & Oldfield, 1992). Analoga origine atmosferica è riconosciuta per il radiocesio.

I 10 profili studiati possono essere ricondotti a due tipologie generali (profili P6 e P5), distinte sulla base della natura, dello stato di evoluzione e della messa in posto degli orizzonti. Il profilo P6 (Figura 3), rappresentativo di una tipologia di suolo più evoluto, è stato probabilmente interessato da uno sviluppo pedogenetico graduale e relativamente indisturbato da dinamiche di versante, con accumulo di radiocesio e ^{210}Pb in eccesso, limitato agli orizzonti superficiali. Tale accumulo è maggiore nell'orizzonte A e dimostra che il processo di mobilizzazione verso gli orizzonti inferiori sia avvenuto mediamente negli ultimi 110 anni, tempo necessario ai due nuclidi per decadere e, nel caso del ^{210}Pb , recuperare l'equilibrio con il nuclide precursore ^{226}Ra .

Il profilo P5 (Figura 3), è invece rappresentativo di un suolo interessato da processi di seppellimento, riconducibili ad una dinamica di versante attiva. Si osserva infatti un'evoluzione articolata degli orizzonti e la presenza di un suolo più antico, su cui si è impostato un suolo di neoformazione, come dimostrano le distribuzioni del radiocesio e ^{210}Pb lungo il profilo. Si osservano infatti basse attività dei due nuclidi nell'orizzonte A di neoformazione e un elevato accumulo degli stessi nell'orizzonte 2Ab sepolto. Questa anomalia suggerisce che le dinamiche di versante che hanno interessato il suolo siano avvenute negli ultimi 20 anni, dopo l'esplosione della centrale nucleare di Chernobyl verificatasi nel 1986 (Cagnetti, 2001).

Tutti i dati raccolti hanno permesso di valutare l'entità dei processi di migrazione e mobilizzazione dei nuclidi considerati all'interno dei profili pedologici. È stato possibile investigare i processi di pedogenesi all'interno di intervalli temporali diversi: circa 20 anni in base alla presenza del ^{137}Cs ; 110 anni con il calcolo dell'eccesso di ^{210}Pb ; circa 8000 anni con la stima dell'eccesso di ^{226}Ra . È stata infine avviata la stima del tasso d'erosione ed accumulo dei suoli attraverso il calcolo dell'inventario di radiocesio presente nel sito campionato (Branca & Voltaggio, 1993). La futura integrazione con i dati pedologici, mineralogici e geochimici rappresenterà un proficuo sviluppo di questo lavoro, previo il completamento delle misure dei disequilibri esistenti nella serie di decadimento dell' ^{238}U e cioè la misura dell'attività di ^{230}Th e ^{234}U .

2. BIBLIOGRAFIA

- Appleby P.G. and Oldfield F. (1992). *Application of lead-210 to sedimentation studies*, in Ivanovich, M. (Ed), *Uranium-series disequilibrium*, Clarendon Press, Oxford.
- Branca M. and Voltaggio M. (1993). *Erosion rate in badlands of central Italy: estimation by radiocaesium isotope ratio from Chernobyl nuclear accident*, *Applied Geochemistry*, 8(1), 437-445.
- Cagnetti P. (2001). Diffusione e deposizione degli effluenti radioattivi aeriformi immessi in atmosfera in seguito all'incidente di Chernobyl. *Atti Conferenza Airp sull'incidente di Chernobyl, Roma 23 Giugno 1986*.
- He Q. and Walling D.E. (1996). *Interpreting particle size effects in the adsorption of ^{137}Cs and unsupported ^{210}Pb by mineral soils and sediments*, *Journal of Environmental Radioactivity*, 30(2), 117-137.
- Tuccimei P., Delitala M.C., Taddeucci A., Salzano R. and Soligo M. (2001). *Lead contamination in soils and sediments from Villa Pamphilj (Rome, Italy)*, in *Proceedings of 10th Water-Rock Interaction International Conference*, Villasimius (CA), June 10th–15th, 2001.

Dati preliminari su stabilità e reattività degli isotopomeri dei complessi Fe-acetato

G.A. Ottonello*, M. Vetuschi Zuccolini*

*Università degli Studi di Genova, Dipartimento per lo Studio del Territorio e delle sue Risorse, Corso Europa 26, 16132 Genova
E-mail: giotto@dipteris.unige.it

1. INTRODUZIONE

E' oramai largamente riconosciuto che i processi di chelazione dei metalli di transizione determinano sensibili frazionamenti isotopici tra complessi inorganici in soluzione e complessi metallorganici. Tra i vari metalli di transizione il Ferro ha ricevuto particolare attenzione per la sua distribuzione ubiquitaria in Natura e la sua importanza in Biologia. Beard et al. (1999) segnalano già alcuni anni or sono la potenziale utilizzazione dello shift isotopico del Fe quale marker di processi biogeochimici. Studi successivi (Brantley *et al.*, 2001, 2004) mostrarono che frazionamenti sensibili del Fe operano durante i processi di dissoluzione di minerali inorganici biologicamente mediati da batteri (*Bacillus* sp.; *Streptomyces* sp.). Alla luce di queste evidenze appare potenzialmente utile studiare in dettaglio gli effetti separativi indotti dai gruppi funzionali delle sostanze umiche (HU) e fulviche (FU), combinando poi tali effetti in un modello di complessazione poliprotica che tenga in considerazione anche il ruolo del pH, dello stato redox del sistema, dell'acidità di scambio complessiva della sostanza organica (HU, FU) e della molalità del soluto inorganico, come già da noi proposto a livello elementare (Ottonello & Marini, 2003). Nel modello poliprotico si assume che la complessazione metallorganica sia operata principalmente da 6 funzionali a base ossigeno COOH, OH-fenolico, OH-alcolico, CO-quinone, CO-ketone ed OCH₃. E' necessario pertanto selezionare alcuni leganti organici semplici che siano in grado di definire l'effetto separativo operato da ogni distinto funzionale (cf. Tabella 19 e Figura 17 in Ottonello & Marini, 2003).

Nel modello poliprotico la quantità totale del metallo complessato dai funzionali in base alla prima complessazione (M_{bound}) è accuratamente descritta da una equazione di bilancio di massa di tipo Scatchard (Rodbard, 1973; Hunston, 1975):

$$M_{\text{bound}} = \sum_{i=1}^n \frac{k_i L_i M^{v+}}{1 + k_i M^{v+}} = M_{\text{total}} - M^{v+} \quad (1)$$

dove M_{total} è la quantità di metallo in soluzione, M^{v+} è la quantità di ione libero e k_i è la costante di complessazione (termodinamica) relativa all'*i*-esimo legante L_i . La "funzione di formazione" corrispondente è data da

$$v_M = \sum_{i=1}^n \frac{k_i M^{v+}}{1 + k_i M^{v+}} \bigg/ \sum_{i=1}^n L_i \quad (2)$$

L'acido acetico, che contiene solo il funzionale COOH è particolarmente indicato a definire la proprietà separativa di questo legante. Inoltre, nell'acqua di porosità dei suoli, l'acido acetico è presente in quantità rilevante (circa 170 $\mu\text{M/l}$; cf. Fox, 1990), subordinata solamente a quella dell'acido ossalico (1000 $\mu\text{M/l}$) e del tutto confrontabile con quella dei principali siderofori (240 μM ; cf. Hersman *et al.*, 1995). Infine, l'utilizzo del solvente CH₃COOH quale primo passo nella procedura di estrazione sequenziale BCR, determina indubbiamente modifiche di composizione isotopica del residuo, che devono essere attentamente valutate prima di addentrarsi in qualsivoglia congettura sul significato dell'imprinting isotopico osservato.

1.1. Procedure di calcolo

Le geometrie, energie e frequenze vibrazionali armoniche dei complessi gassosi (molecola isolata) (CH₃COO)Fe⁺, (CH₃COO)₂Fe⁰, (CH₃COO)Fe²⁺, (CH₃COO)₂Fe⁺, (CH₃COO)₃Fe⁰ sono state calcolate mediante procedure quanto-meccaniche *all-electron* non relativistiche DFT con un funzionale ibrido modificato

parametrizzato B3LYP (Stephens *et al.*, 1994), che implica una seconda approssimazione di gradiente generalizzata (GGA), con funzionale di scambio a 3 parametri (Becke, 1988) ed il funzionale LYP (Lee *et al.*, 1988) per gli effetti di correlazione. Gli orbitali atomici degli elementi nelle varie molecole (C, O, H, Fe) sono stati descritti mediante set di basi polarizzate 6-31G(d,p). Tutti i calcoli sono stati condotti sulla base di un grid ultrafine utilizzando l'algoritmo Mura-Knowles per la quadratura radiale e lo schema di Lebedev per la quadratura angolare. I criteri di convergenza adottati per energia, densità e gradiente sono stati rispettivamente di 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} .

Gli effetti separativi sono stati calcolati sulla base dei modi vibrazionali normali delle molecole ottenuti con procedure *ab-initio* applicando la formula usuale basata sul rapporto delle funzioni di partizioni vibrazionali degli isotopomeri pesanti e leggeri (Q^*, Q° ; cf. Urey, 1947; Bigeleisen and Mayer, 1947).

$$\left(\frac{s^*}{s^\circ}\right) f = \left(\frac{s^*}{s^\circ}\right) \left(\frac{Q^*}{Q^\circ}\right) \left(\frac{m^\circ}{m^*}\right)^{3/2} = \prod_i \frac{X_i^* \exp(-X_i^*/2) / [1 - \exp(-X_i^*)]}{X_i^\circ \exp(-X_i^\circ/2) / [1 - \exp(-X_i^\circ)]} \quad (1)$$

con $X_i^* = \frac{h\nu_i^*}{kT}$; $X_i^\circ = \frac{h\nu_i^\circ}{kT}$ frequenze non-dimensionalizzate, h = costante di Planck, k = costante di Boltzmann's constant), s^*/s° = rapporto dei numeri di simmetria e m^*, m° = masse degli isotopomeri.

Gli effetti separativi computati alle varie T per le sei coppie isotopiche generabili con ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe e ^{58}Fe sono stati poi interpolati nel modo usuale (cf. Ottonello & Vetuschi Zuccolini, 2005a) sulla temperatura reciproca:

$$1000 \ln \left[\left(\frac{s^*}{s^\circ}\right) f \right] = [a + b \times 10^6 / T^2 + c \times 10^{12} / T^4] \quad (2)$$

I risultati del calcolo sono riportati in Tabella 1.

Specie	Coppia	a	$b \times 10^{-6}$	$c \times 10^{-12}$	Specie	Coppia	a	$b \times 10^{-6}$	$c \times 10^{-12}$
(1)	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	0.0020	0.2587	-0.0012	(2)	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	0.0107	0.9369	-0.0067
	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	0.0030	0.3817	-0.0018		$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	0.0157	1.3824	-0.0098
	$^{58}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	0.0040	0.5000	-0.0023		$^{58}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	0.0205	1.8109	-0.0128
	$^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	0.0010	0.1230	-0.0006		$^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	0.0050	0.4455	-0.0031
	$^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	0.0019	0.2413	-0.0011		$^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	0.0097	0.8740	-0.0061
	$^{58}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$	0.0009	0.1183	-0.0005		$^{58}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$	0.0047	0.4285	-0.0030
(3)	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	0.0063	0.4024	-0.0029	(4)	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$			
	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	0.0092	0.5934	-0.0043		$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$			
	$^{58}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	0.0120	0.7775	-0.0056		$^{58}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$			
	$^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	0.0029	0.1910	-0.0014		$^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$			
	$^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	0.0057	0.3751	-0.0027		$^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$			
	$^{58}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$	0.0028	0.1841	-0.0013		$^{58}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$			
(5)	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	0.0133	1.0110	-0.0069					
	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	0.0193	1.4876	-0.0101					
	$^{58}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	0.0251	1.9480	-0.0132					
	$^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	0.0060	0.4766	-0.0032					
	$^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	0.0118	0.9370	-0.0063					
	$^{58}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$	0.0058	0.4604	-0.0031					

(1)=[(CH₃COO)Fe]⁺; (2)=[(CH₃COO)₂Fe]⁰; (3)=[(CH₃COO)Fe]²⁺; (4)=[(CH₃COO)₂Fe]⁺; (5)=[(CH₃COO)₃Fe]⁰

Tabella 1 – Coefficienti dell'equazione che descrive la dipendenza da T dell'effetto separativo per la molecola gassosa designata.

1.2. Risultati preliminari ed implicazioni

Come possiamo vedere nelle Figure 2,3,4 gli effetti separativi calcolati per le varie coppie non sono trascurabili, specialmente a temperatura ambiente, e variano notevolmente con lo stato di complessazione. In Figura 1 vediamo che l'effetto separativo indotto dalla prima complessazione del Fe^{2+} con il legante COO^- sulla la coppia $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ è, a T ambiente, 2.76 per mille, molto inferiore a quello esercitato dalla prima sfera di molecole di solvatazione H_2O sul catione centrale (4.98 per mille; cf. Figura 1). Anche la prima complessazione sul Fe^{3+} (Figura 2) induce effetti separativi molto inferiori a quelli indotti dalle molecole di solvatazione H_2O (4.17 per mille contro 8.20 per mille calcolati per $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$). Vediamo però che la seconda complessazione da parte dell'acido acetico sul Fe^{2+} (Figura 3) induce un effetto separativo quasi quadruplo (i.e. 9.70 per mille) rispetto a quello indotto dalla prima sfera di solvatazione e che la terza complessazione del Fe^{3+} (Figura 4) induce un effetto separativo del 10.51 per mille, più che doppio rispetto alla prima solvatazione. Calcoli preliminari condotti a livello Hartree-Fock sull'effetto del campo di reazione sembrano indicare che quanto anticipato per la fase gas sia estendibile anche alle specie acquose. Alla luce di queste evidenze e di quanto brevemente discusso è del tutto evidente che l'eventuale "alleggerimento" o "appesantimento" indotto dalla complessazione metallorganica su soluti inorganici dipende in prima istanza dal livello di complessazione (e dalla competizione fra cationi).

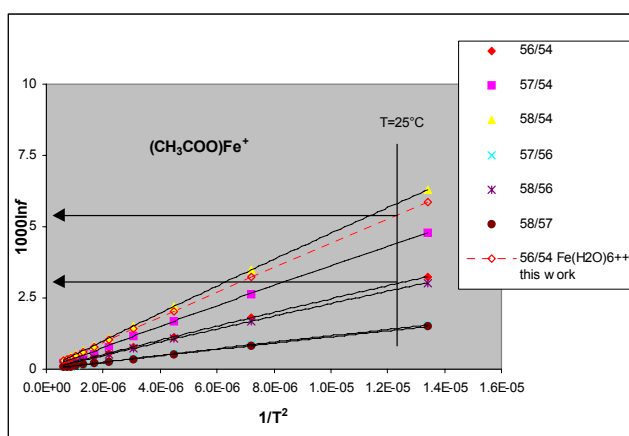


Figura 1 – Effetti separativi (a meno del rapporto dei numeri di simmetria) indotti dalla prima complessazione su Fe^{2+} da parte dell'acido acetico (fase gas). Sono visualizzati per confronto i dati su $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ in fase gas.

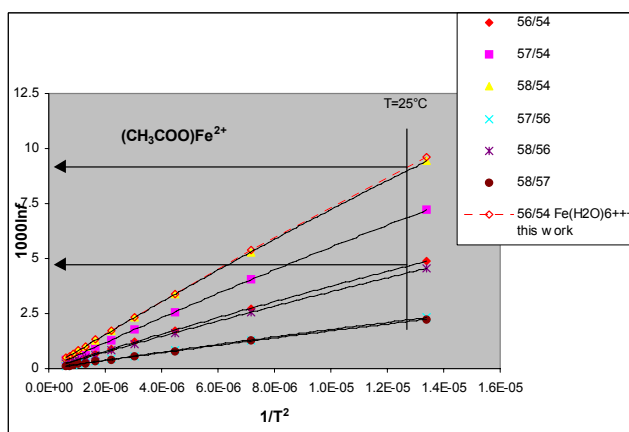


Figura 2 – Effetti separativi (a meno del rapporto dei numeri di simmetria) indotti dalla prima complessazione su Fe^{3+} da parte dell'acido acetico (fase gas). Sono visualizzati per confronto i dati su $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ in fase gas.

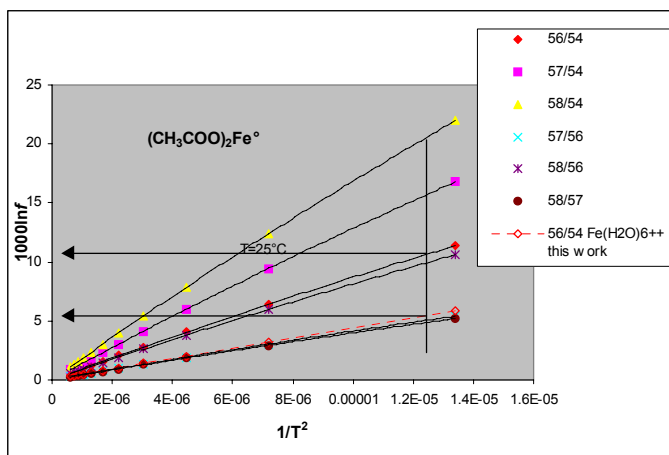


Figura 3 – Effetti separativi (a meno del rapporto dei numeri di simmetria) indotti dalla seconda complessazione su Fe^{2+} da parte dell'acido acetico (fase gas). Sono visualizzati per confronto i dati su $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ in fase gas.

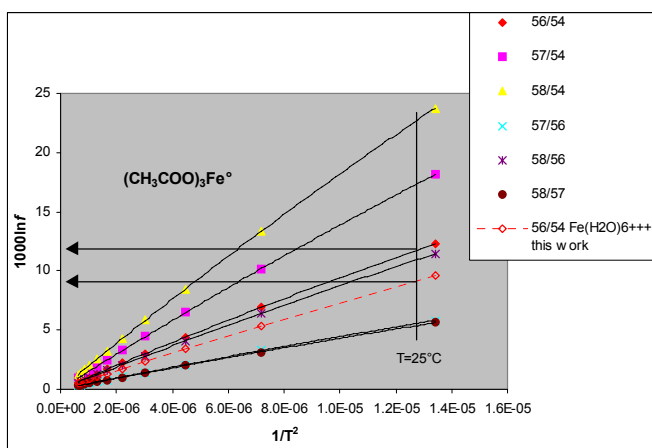


Figura 4 – Effetti separativi (a meno del rapporto dei numeri di simmetria) indotti dalla terza complessazione su Fe^{3+} da parte dell'acido acetico (fase gas). Sono visualizzati per confronto i dati su $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ in fase gas.

1.3. Applicazioni

La complessazione di un metallo polivalente da parte di un complessante organico a più funzionali è un processo abbastanza complesso da descrivere in maniera quantitativa. Inoltre, se al semplice modello elementare aggiungiamo gli effetti separativi che operano a livello isotopico è del tutto evidente che il risultato finale della complessazione non è prevedibile se non alla luce di modelli particolarmente sofisticati. Il modello poliprotico di Ottonello & Marini (2003) a 6 funzionali si riduce al modello di Fish & Morel (1984) nel caso di cationi monovalenti. Tuttavia, quando costanti di 2^a e 3^a complessazione sono operative (come nel caso del Fe) e più di un catione compete in complessazione per ogni singolo legante, il modello diventa sempre più complesso e non può essere ridotto ad una semplice forma funzionale. Inoltre, come già anticipato, la conformazione delle varie curve di titolazione è fortemente condizionata dall'acidità di scambio complessiva della sostanza organica, e dalle proporzioni relative dei vari funzionali. E' pertanto del tutto possibile che sostanze HU ed FU diverse diano luogo ad imprinting isotopici distinti del Fe in funzione della loro capacità di scambio e del chimismo della soluzione di interporo.

Una volta conformate le energie variazionali dei vari isotopomeri dei complessi acetati del Fe in fase gas, verranno adottate le procedure di calcolo da noi già descritte per altri complessi di metalli di transizione (Ottonello & Vetuschi Zuccolini, 2005b) al fine di ottenere dati termodinamici internamente consistenti per i vari isotopomeri di interesse. Verranno quindi calcolate le costanti di prima, seconda (Fe^{2+} , Fe^{3+}) e terza complessazione (Fe^{3+}) e verrà applicato il modello poliprotico alle sostanze HU, FU estratte dai suoli del sito pilota (Angelone *et al.*, 2006). Gli effetti separativi verranno in tal modo ricondotti ad un rapporto di funzioni di

formazione del tipo di equazione (2). I risultati del calcolo verranno confrontati con i dati ottenuti in spettrometria di massa dalla UO di Roma (Castorina *et al.*, 2006) per una prima analisi della consistenza della procedura.

2. BIBLIOGRAFIA

Ambar A.D., Jarzecki A.A. and Spiro T.G. (2005) *Theoretical investigation of iron isotope fractionation between $Fe(H_2O)_6^{3+}$ and $Fe(H_2O)_6^{2+}$: Implications for iron stable isotope geochemistry*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 825-837

Angelone M., Armiento G., Crovato C., D'Annibale L., Caci E., Carucci V. e Cremisini C. *Applicazione di diversi approcci a studi di frazionamento e speciazione di elementi in traccia nei suoli del sito-pilota di Muravera.*, in Progetto GEOBASI: workshop di medio termine, 13-14 dicembre 2005, Roma, Cremisini C. ed Ottonello G. (Eds), 51-55.

Beard B.L., Johnson C.M., Cox L., Sun H., Nelson K. And Aguilar C. (1999). *Iron isotope bioisotopes*. *Science*, 285, 1889-1892.

Becke A.D. (1993) *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652.

Bigeleisen J. and Mayer M.G. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.*, 15, 261-267.

Brantley S.L., Liermann L.J. and Bullen T.D. (2001) *Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids*. *Geology*, 29, 535-538

Brantley S.L., Liermann L.J., Guynn R.L., Anbar A., Icopini G.A. and Barling J. (2004) *Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 3189-3204
7781-532-9. PISA: Pacini Industrie Grafiche (ITALY).

Castorina F., Voltaggio M. e Masi U. (2006) *Fattibilità delle sistematiche isotopiche del Fe e del Cu e preliminari applicazioni allo studio dei suoli*, in Progetto GEOBASI: workshop di medio termine, 13-14 dicembre 2005, Roma, Cremisini C. ed Ottonello G. (Eds), 66-72.

Fox T.R. (1990) *Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils in the southeastern USA*. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 54, 1139-1144

Hersman L., Lloyd T. and Sposito G. (1995) *Siderophore-promoted dissolution of hematite*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 3327-3330

Hunston D.L. (1975) *Two techniques for evaluating small molecule-macromolecule binding in complex systems*. *Anal. Biochem.*, 63, 99-109

Fish W. and Morel F.M.M. (1984) *Modeling the Interactions of Trace Metals and Aquatic Humic Materials*. Project Report 346. International Copper Research Association Inc., New York

Lee C., Yang E. and Parr R.G. (1988) *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density* *Phys. Rev. B*, 37, 785-789.

Ottonello G. and Marini L. (2003) *A thermodynamic approach to bio-availability and transport properties of toxic metals in soils*. In Ottonello, Serva L. (Eds) *Geochemical Baselines of Italy*. (pp. 99-167), Pacini Industrie Grafiche, Pisa

Ottonello G. and Vetuschi Zuccolini M. (2005a). *Ab-initio structure-energy and Cr(III)-Cr(VI) isotopic fractionation of some geochemically relevant gaseous molecules in the Cr-H-O-Cl system*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 851-874

Ottonello G. and Vetuschi Zuccolini M. (2005b). *Ab initio thermochemistry of some geochemically relevant molecules in the system Cr-O-H-Cl*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 3505-3518

Rodbard D. (1973) *Mathematics of hormone-receptor interaction. I. Basic Principles*. *Adv. Exp. Biol.*, 36, 289-326

Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. (1994) *Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields*. *J. Phys. Chem.*, 98(45), 11623-11627.

Urey H.C. (1947) *The thermodynamic properties of isotopic substances* *J. Chem. Soc. (London)*, 1, 562.

Fattibilità delle sistematiche isotopiche del Fe e del Cu e preliminari applicazioni allo studio dei suoli

F. Castorina *[§], M. Voltaggio [§], U. Masi *[§]

* Dip. di Scienze della Terra, Università di Roma “La Sapienza”, P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma
 § IGAG-CNR, Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Sezione di Roma, c/o Università di Roma “La Sapienza”, Piazzale Aldo Moro 5, 00185 Roma
 E-mail : francesca.castorina@uniroma1.it

1. INTRODUZIONE

La determinazione delle variazioni delle abbondanze degli isotopi stabili non tradizionali ha aumentato la conoscenza sui processi di interazione tra sfere geochimiche, in particolare tra geosfera, biosfera e idrosfera. In questo rispetto è d'interesse per il presente studio il Fe, che è un elemento maggiore nella geosfera ove partecipa attivamente a molte reazioni chimiche sia inorganiche che mediate biologicamente. Il Fe si configura quindi come un tracciante geochimico ideale per identificare in particolare i regimi redox attuali e quelli del passato di molti processi geologici. Tuttavia, le piccole differenze di massa tra i vari isotopi del Fe, comprese tra 54 e 58, producono limitati frazionamenti isotopici, tipicamente nell'intervallo di poche decine di unità ϵ ($\epsilon = 1/10$ di unità δ).

La risoluzione di questi piccoli frazionamenti isotopici necessita di tecniche analitiche di elevata precisione. Tra queste le più idonee sono la spettrometria di massa ad alta risoluzione con sorgente al plasma (ICP-MS) e la spettrometria di massa a ionizzazione termica (TIMS). Il limite principale della tecnica analitica ICP-MS risiede nelle numerose interferenze polisobariche che si formano durante la ionizzazione del campione.

Per quanto riguarda i limiti della spettrometria di massa a ionizzazione termica TIMS, il principale risiede nel potenziale elevato frazionamento di massa che si può verificare durante la misurazione. Inoltre, ma questo è un limite comune ad ambedue le tecniche, è possibile che si verifichi un frazionamento isotopico durante la separazione cromatografica dei metalli dalla matrice.

Lo scopo del presente lavoro, che ha operato nell'ambito della spettrometria di massa TIMS, è quello di presentare:

- metodi alternativi a quelli descritti in letteratura per correggere il frazionamento isotopico del Fe. Uno dei metodi proposti può essere applicato anche per misurare gli isotopi del Cu. Fe e Cu presentano molti problemi analitici in comune e trattarli in modo contestuale può contribuire ad aumentare la conoscenza sui processi di frazionamento isotopico dei metalli di transizione nei materiali geologici. I metodi proposti sono di più facile esecuzione, indipendentemente dalle doti di perizia dell'analista, e permettono di ottenere precisioni analitiche del tutto comparabili a quelle riportate in letteratura;
- una procedura analitica di purificazione del Fe e del Cu dalla matrice senza ricorrere alla cromatografia a scambio ionico;
- i risultati preliminari di composizione isotopica del Fe ottenuti su un suolo di Muravera (Sardegna sudorientale) analizzato per dissoluzione mediante estrazione sequenziale.

2. Metodi correttivi del frazionamento isotopico nella determinazione analitica del $\delta^{56}\text{Fe}$ e $\delta^{57}\text{Fe}$ di campioni geologici mediante spettrometria di massa TIMS

La tecnica strumentale della spettrometria di massa basata sulla termoionizzazione di una sorgente solida (TIMS), comporta un frazionamento che, inevitabilmente, si verifica tra isotopi di uno stesso elemento durante l'evaporazione del solido depositato sul filamento. Tale frazionamento dipende da alcuni fattori. Principalmente le specie isotopiche più leggere hanno un tasso di evaporazione più alto rispetto a quelle pesanti. Quindi la frazione di campione ancora non evaporata si impoverisce progressivamente nell'isotopo più leggero, che al contrario, è in ogni momento arricchito nella coesistente fase vapore. Inoltre, il modo di deposizione della soluzione sul filamento dello spettrometro è del tutto casuale, e ciò implica una geometria del deposito variabile e irripetibile. Questa variabilità, introdotta dall'operatore, determina un frazionamento isotopico nel processo di evaporazione. Anche la matrice della soluzione deposta è un'altra variabile che introduce effetti di frazionamento isotopico.

Per correggere questi frazionamenti sono state proposte due procedure: 1) il metodo del “doppio spike”

(Johnson e Beard, 1999) e 2) il metodo della evaporazione totale senza aggiunta di “spike” e utilizzo del doppio rapporto isotopico, limitativamente però a elementi aventi almeno tre isotopi (Cavazzini, 2004).

In questo studio vengono proposti altri metodi per misurare gli isotopi stabili non tradizionali che non richiedono l’aggiunta del “doppio spike”. Essi sono :

- il metodo dell’intersezione grafica;
- il metodo delle frazioni atomiche;
- il metodo delle intensità e dei tempi cumulativi.

I primi due si applicano a elementi con più di due isotopi stabili (es. il Fe), mentre il terzo è applicabile anche a elementi con solo due isotopi stabili (es. il Cu).

2.1. Metodo dell’intersezione grafica

Le curve di frazionamento degli isotopi del Fe possono essere descritte in modo generico dalle seguenti equazioni:

$$[{}^{54}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}]_V = [{}^{54}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}]_M (1 + [\Phi(54,56) + F(\text{composto})] * F) \quad (1)$$

$$[{}^{57}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}]_V = [{}^{57}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}]_M (1 + [\Phi(57,56) + F(\text{composto})] * F) \quad (2)$$

dove $[{}^{54}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}]_V$ è il rapporto isotopico vero, $[{}^{54}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}]_M$ è quello misurato, $\Phi(54,56)$ e $\Phi(57,56)$ sono funzioni (incognite) dipendenti solo dalle masse, delle quali possiamo ignorare la forma matematica ma che si mantengono comunque costanti durante la misura; $F(\text{composto})$ è una funzione (incognita) che dipende dallo stato di aggregazione del composto solido ed è costante durante la misura del singolo filamento, ma può essere simile o differente per diversi filamenti; e infine F è il fattore di frazionamento di massa (incognito) del campione.

Le equazioni (1) e (2) possono essere conglobate dando luogo all’equazione seguente:

$$[{}^{54}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}]_M = [{}^{54}\text{Fe}/{}^{57}\text{Fe}]_M * (\alpha/1-\alpha) * [{}^{57}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}]_V + [{}^{54}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}]_V / (1-\alpha) \quad (3)$$

dove $\alpha = \Phi(54,56) + F(\text{composto}) / \Phi(57,56) + F(\text{composto})$

In questo modo si ottiene una sola equazione a due incognite. Riportando quindi su un grafico ${}^{54}\text{Fe}/{}^{57}\text{Fe}$ verso ${}^{54}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}$ i rapporti isotopici misurati per le varie soluzioni dello stesso campione poste su differenti filamenti, si può osservare che le varie rette condividono un punto (punto di intersezione) che corrisponde ai rapporti isotopici veri che ogni soluzione possiede prima dell’evaporazione (probabilmente anche prima della pre-evaporazione che si ha durante la deposizione della soluzione sul filamento). La Figura 1 mostra un esempio per due diversi campioni analizzati.

Un risultato analogo si può ottenere anche proiettando i rapporti isotopici misurati su un diagramma ${}^{57}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}$ verso ${}^{54}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}$, come mostrato dalla Figura 2.

Detti valori possono anche essere trovati diagrammando le pendenze $(\alpha/1-\alpha) * [{}^{57}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}]_V$ verso le intercette $[{}^{54}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}]_V / (1-\alpha)$ che risultano dalla migliore retta di regressione dei rapporti isotopici misurati per ciascun filamento.

2.2. Metodo delle frazioni atomiche

Una variante del metodo precedente utilizza le frazioni atomiche dei singoli isotopi, calcolabili dai dati analitici e riportate su un diagramma di dispersione. I valori delle frazioni atomiche sono, filamento per filamento, interpolati dalla migliore retta di regressione. Anche in questo caso, il punto di intersezione nel grafico ${}^{56}\text{Fe}$ frazione atomica verso ${}^{54}\text{Fe}$ frazione atomica fornisce le coordinate per calcolare il valore vero (non frazionato) del rapporto isotopico del campione (Figura 3).

Questo metodo non presenta particolari vantaggi rispetto al metodo descritto in precedenza, che è infatti più semplice perché riguarda rapporti isotopici e non frazioni atomiche di isotopi.

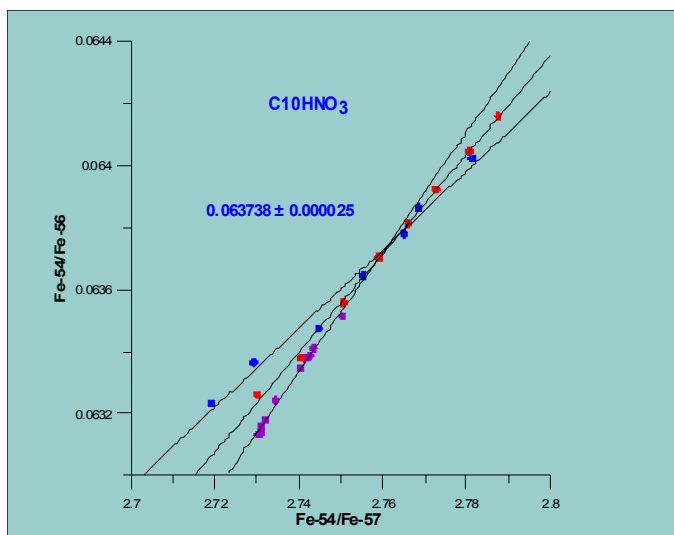


Figura 1

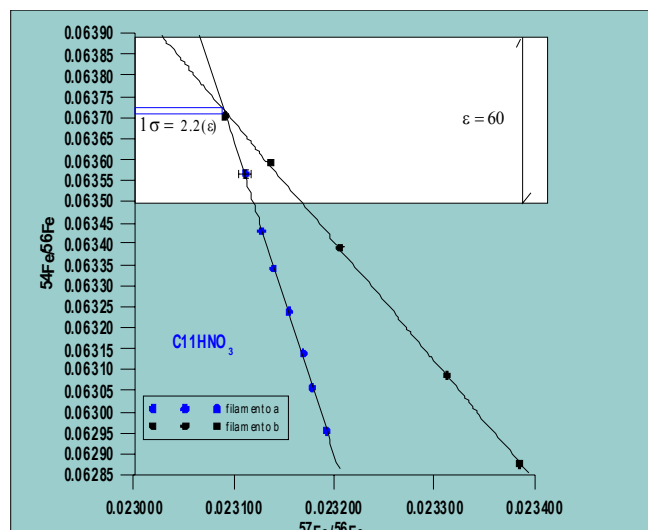


Figura 2

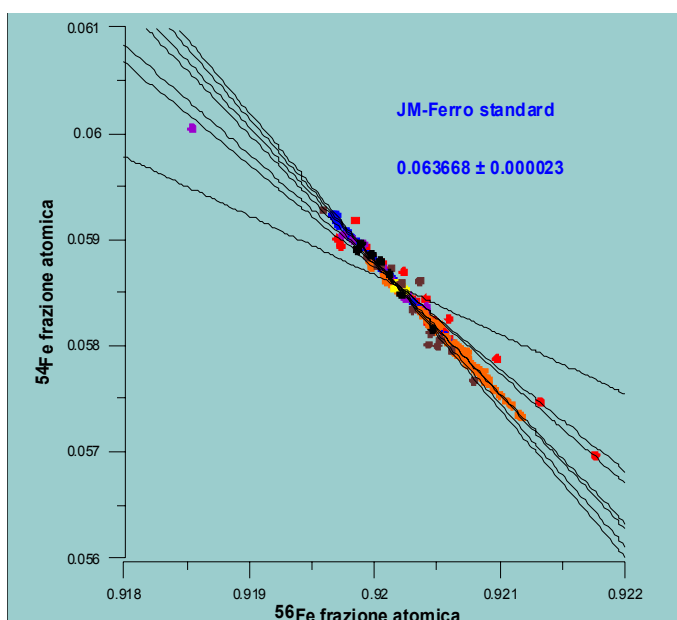


Figura 3

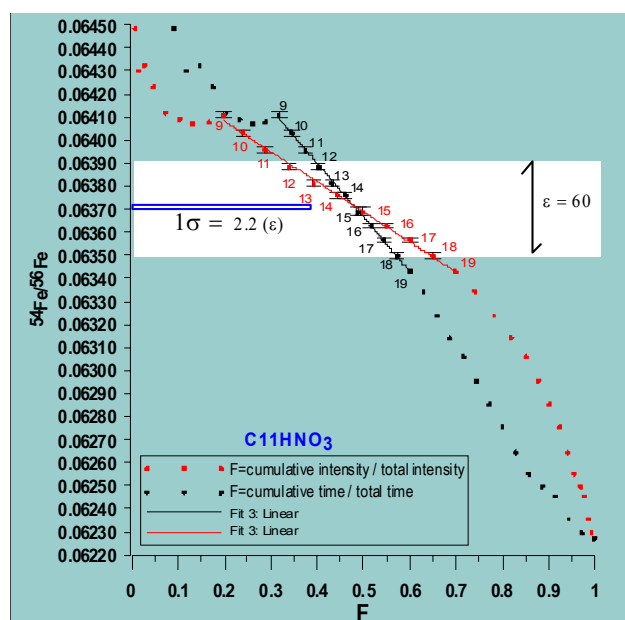


Figura 4

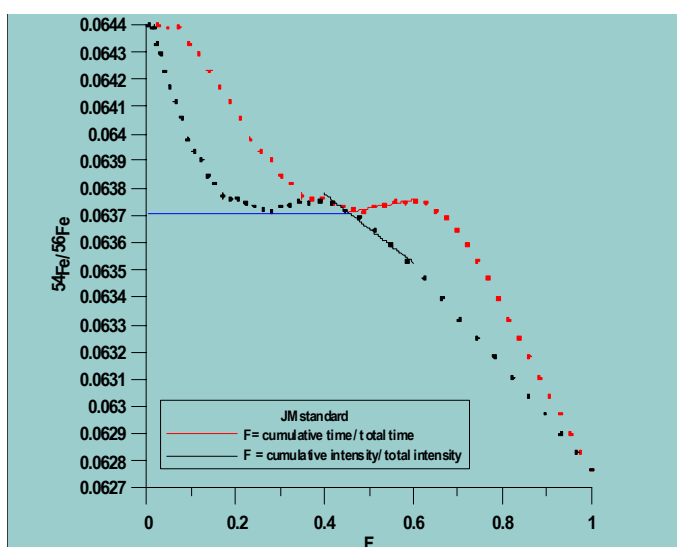


Figura 5

Figura 1 - Metodo dell' intersezione grafica.

Figura 2 - Metodo dell' intersezione grafica.

Sul diagramma sono riportati i rapporti isotopici $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ verso $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$; si noti come l'errore associato al valore trovato corrisponda a circa 2.2 unità . Il campo dei valori naturali si estende per circa 60 unità .

Figura 3 - Metodo delle frazioni atomiche, applicato a 7 diversi filamenti preparati dallo standard Ferro J-M.

Figura 4 - Metodo delle intensità e tempi cumulativi. Si noti come il risultato ottenuto corrisponda a quello di Figura 2.

Figura 5 - Metodo delle intensità e tempi cumulativi per lo standard Ferro J-M.

2.3. Metodo delle intensità e tempi cumulativi

Questo metodo, come già detto, è applicabile anche a elementi con solo due isotopi stabili e pertanto è l'unico praticabile per l'analisi isotopica del Cu. È confrontabile con quelli precedenti e può essere utilizzato su singolo filamento. Si basa sulla descrizione della variazione del rapporto isotopico per mezzo di due diverse funzioni che forniscono la quantità relativa di sostanza evaporata durante la misurazione. In particolare, una funzione esprime il rapporto tra le intensità cumulative e la somma totale delle intensità (corrente ionica), mentre l'altra funzione rapporta il tempo passato al tempo totale. Queste due funzioni, che approssimano rispettivamente per eccesso e per difetto la frazione di solido evaporata, definiscono due curve che nel grafico F verso $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ condividono un punto di intersezione, che può essere facilmente individuato linearizzando le curve nell'intorno dell'intersezione (Figure 4 e 5).

3.0. Procedure per la separazione di Fe e Cu dalla matrice del campione geologico

Per le analisi isotopiche mediante spettrometria di massa per solidi, il Fe e/o il Cu devono essere separati dalla matrice del campione. Questa procedura ha lo scopo di :

- migliorare l'efficienza di ionizzazione durante le misurazioni spettrometriche;
- eliminare eventuali isobari del campione (es. ^{54}Cr su ^{54}Fe , ^{58}Ni su ^{58}Fe).

In generale, la purificazione degli elementi per analisi in spettrometria di massa per solidi si effettua mediante cromatografia a scambio ionico. Il Fe viene separato dalla matrice utilizzando una resina a scambio anionico e HCl come eluente (Strelow, 1980). Tuttavia, Johnson e Beard (1999) evidenziano che test di efficienza sul metodo cromatografico indicano che solo l'80% del Fe viene recuperato, poiché il restante 20% viene disperso nella cosiddetta zona di "coda" dell'eluizione. Pertanto la procedura cromatografica comporta un frazionamento isotopico del Fe che può ritenersi trascurabile.

Di parere opposto sono Schoenberg e von Blanckenburg (2005), i quali invece ritengono che l'incompleto recupero del Fe può comportare un sostanziale frazionamento isotopico. A tal riguardo suggeriscono una procedura cromatografica diversa da quella precedentemente descritta sia nel tipo di resina che di eluenti. Lo schema di eluizione di Schoenberg e von Blanckenburg (2005) può essere efficace anche nella separazione del Cu, tuttavia la separazione dei metalli di transizione può non essere selettiva nei confronti di un certo elemento e/o può non eliminare la sostanza organica eventualmente presente nel campione analizzato. Quindi si deve ricorrere ad una ulteriore purificazione che consiste nel far precipitare il metallo d'interesse con una base idonea ad un pH specifico.

Infine, Fantle e De Paolo (2004) suggeriscono una procedura che si avvale di due passaggi cromatografici. Tuttavia, anche questi autori, osservano che non sempre si recupera il 100% del Fe e il rischio di un frazionamento isotopico è un problema reale. Pertanto essi suggeriscono di aggiungere al campione una quantità di "doppio spike" prima della separazione chimica per correggere il possibile frazionamento isotopico.

Noi proponiamo una procedura di separazione e purificazione dei metalli d'interesse che non utilizza la cromatografia a scambio ionico. I campioni vengono trattati con solventi idonei per un completo attacco chimico, quindi vengono trattati con HNO_3 1,5 N per avere una soluzione a un pH di 2,5-3,0. Nella soluzione ottenuta si fa gorgogliare H_2S che precipita i metalli come solfuri. Il precipitato viene lasciato riposare per circa 60 minuti per favorire la completa reazione e stabilizzazione dei solfuri. In seguito, si procede a filtrazione e lavaggio, quindi i solfuri presenti si portano in soluzione con HCl 6N. A questo punto, i metalli d'interesse vengono separati selettivamente mediante NH_4OH , variando il valore del pH. I diversi precipitati vengono filtrati, lavati e portati nella forma richiesta per l'analisi TIMS. L'intera procedura è stata eseguita sullo standard J-M Ferro e dalla tabella 1 si può osservare che il valore di composizione ottenuto risulta confrontabile con quello di Johnson e Beard (1999).

3.1. Applicazione degli isotopi del Fe allo studio di campioni di suolo

Una preliminare applicazione della metodologia è stata eseguita su un profilo di suolo dell'area di Muravera (Sardegna sudorientale). Il suolo P03 (ubicato in località S'Acqua Callenti nel Comune di Villasalto) è stato attaccato sequenzialmente secondo il protocollo riportato da Steinmann e Stille (1997): il campione è stato trattato in successione con CH_3COOH 1N, HCl 1N e HNO_3 1N.

I valori di composizione isotopica del Fe ottenuti sono riportati in tabella 1.

Il Fe nel profilo di suolo analizzato risulta essere isotopicamente frazionato ($\delta^{56}\text{Fe} = -1,42 \pm 0,41 \text{‰}$) rispetto alla media delle rocce ignee ($\delta^{56}\text{Fe} = 0 \text{‰}$) in accordo con l'ovvia differente genesi dei due tipi di materiali geologici e i dati di letteratura (Fantle e De Paolo, 2004; Emmanuel *et al.*, 2005). In particolare si evidenzia una significativa variabilità nei valori di $\delta^{56}\text{Fe}$ con valori positivi misurati nelle frazioni estratte in CH_3COOH . Questo tipo di attacco rimuove, secondo Steinmann e Stille (1997), il Fe legato ai carbonati e adsorbito nel

particolato atmosferico eventualmente presente nel suolo. Valori di $\delta^{56}\text{Fe}$ più negativi e comparabili si hanno invece, nelle frazioni estratte in HCl e HNO_3 . HCl solubilizza il carbonato residuo e gli ossidi-idrossidi di Fe e Mn; HNO_3 il Fe eventualmente legato alla componente organica e a quella inorganica, non completamente rimosso dal precedente trattamento (idrossidi e componente argillosa). L'insieme dei valori del $\delta^{56}\text{Fe}$ sembra suggerire importanti informazioni sui processi pedogenetici. Infatti, il valore significativamente negativo del $\delta^{56}\text{Fe}$ del campione C11 (orizzonte B_w) può essere indicativo del fatto che gli ossidi presenti non sono ereditati dall'alterazione della roccia madre, che appartiene alla Formazione delle Arenarie di S. Vito, ma precipitano in seguito alla rimozione, riduzione e trasporto del Fe dai minerali della roccia madre. Analogamente il valore positivo del $\delta^{56}\text{Fe}$ del campione C10 (orizzonte A_1), rappresentativo del Fe debolmente legato nel suolo e quindi facilmente scambiabile, esclude che il processo sia dovuto ad attività biologica che tende ad utilizzare Fe isotopicamente più leggero.

Tabella 1. Composizione isotopica del Fe dello standard Ferro J-M e di alcuni campioni di suolo del profilo P03 in località S'Acqua Callenti nel Comune di Villasalto.

campione	n *	metodo applicato	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	errore	$\delta^{56}\text{Fe}$ ‰	errore	$\delta^{57}\text{Fe}$ ‰
J-M ultra pure Fe standard	3	intersezione	15,695	$\pm 0,004$	-0,25	$\pm 0,25$	-0,37
J-M ultra pure Fe standard	6	intensità	15,697	$\pm 0,008$	-0,13	$\pm 0,51$	-0,17
J-M ultra pure Fe standard **	2	intersezione	15,705	$\pm 0,004$	0,38	$\pm 0,25$	0,56
J-M ultra pure Fe standard***			15,699	$\pm 0,005$	0	$\pm 0,32$	0
J-M ultra pure Fe standard****	12	doppio spike	15,704	$\pm 0,005$			
orizzonte A_1							
C10 solubile in CH_3COOH	1	intensità	15,702	$\pm 0,005$	0,19	$\pm 0,32$	0,28
C10 solubile in HNO_3	2	intensità	15,700	$\pm 0,005$	0,06	$\pm 0,32$	0,09
C10 solubile in HNO_3	3	intensità	15,691	$\pm 0,007$	-0,51	$\pm 0,44$	-0,75
C10 solubile in HNO_3		intersezione	15,689	$\pm 0,006$	-0,64	$\pm 0,38$	-0,93
orizzonte B_w							
C11 solubile in HCl	2	intersezione	15,685	$\pm 0,002$	-0,89	$\pm 0,13$	-1,31
C11 solubile in HNO_3	2	intensità	15,693	$\pm 0,001$	-0,38	$\pm 0,06$	-0,56
Roccia madre							
C12 solubile in CH_3COOH	2	intensità	15,702	$\pm 0,004$	0,19	$\pm 0,25$	0,28
C12 solubile in HCl	1	intensità	15,691	$\pm 0,005$	-0,51	$\pm 0,32$	-0,56
C12 solubile in HNO_3	2	intensità	15,693	$\pm 0,001$	-0,38	$\pm 0,06$	-0,56

* numero di campioni analizzati

** standard trattato con la procedura chimica proposta

*** media ponderale

**** Johnson e Beard (1999)

4. CONCLUSIONI

I metodi proposti in questo lavoro permettono di risolvere agevolmente, con buona accuratezza e senza l'utilizzo del "doppio spike", il frazionamento isotopico del Fe e/o del Cu, inerente all'uso della tecnica della spettrometria di massa TIMS.

Inoltre la procedura di separazione del Fe e/o del Cu dalla matrice dei campioni geologici qui sviluppata consente il recupero totale del Fe e del Cu. Quindi, rispetto all'utilizzo della cromatografia a scambio ionico, non si richiede l'impiego di un "doppio spike" per correggere il possibile frazionamento isotopico.

Infine, l'applicazione preliminare degli isotopi del Fe nello studio di campioni da un profilo di suolo ha evidenziato la possibilità di ottenere interessanti informazioni che possono aumentare le conoscenze sul comportamento di questi due elementi nel complesso dei processi pedogenetici, sia di derivazione inorganica che organica.

Nel complesso, si è quindi appurata la piena fattibilità di eseguire analisi isotopiche di Fe e Cu in campioni geologici.

5. BIBLIOGRAFIA

- Cavazzini G. (2004). *A method for determining isotopic composition of elements by thermal ionization source mass spectrometry. Application to strontium*. International Journal of Mass Spectrometry 240 , 17–26.
- Emmanuel S., Erel Y., Matthews A., Teutsch, N. (2005). *A preliminary mixing model for Fe isotopes in soils*. Chemical Geology 222, 1-2, 23-34.
- Fantle M.S., DePaolo D.J. (2004). *Iron isotopic fractionation during continental weathering*. Earth and Planetary Science Letters 228 , 547– 562.
- Johnson C.M., Beard B.L. (1999). *Correction of instrumentally produced mass fractionation during isotopic analysis of Fe by thermal ionization mass spectrometry*. International Journal of Mass Spectrometry 193, 87–99.
- Schoenberg R., von Blanckenburg F. (2005). *An assessment of the accuracy of stable Fe isotope ratio measurements on samples with organic and inorganic matrices by high-resolution multicollector ICP-MS* . International Journal of Mass Spectrometry, 2-3 (242), 257-272.
- Steinmann M., Stille P. (1997). *Rare earth element behaviour and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil*. Applied Geochemistry , 12, 607-623.
- Strelow F. W. E. (1980). *Improved separation of iron from copper and other elements by anion-exchange chromatography on a 4% crosslinkage resin with high concentrations of hydrochloric acid*. Talanta, 27, 727–732.

Dati preliminari sulla distribuzione verticale e comportamento di elementi in traccia nei suoli del Foglio Muravera

L. Borgna*, F. Nannoni*, G. Protano*, S. Rossi*, A. Vacca§

* Università degli Studi di Siena, Dipartimento di Scienze Ambientali "G. Sarfatti"

§ Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Scienze della Terra

E-mail: protano@unisi.it

1. INTRODUZIONE

Il tema di ricerca centrale del Progetto GEOBASI (Geochemical Baseline of Italy), che vede la partecipazione di tutte le Unità Operative con le loro specifiche esperienze e competenze scientifiche, è rappresentato da uno studio multidisciplinare finalizzato alla conoscenza dei lineamenti chimici dell'ambiente di superficie in una porzione del territorio nazionale. Questa conoscenza poggia sulla determinazione dei contenuti e del fondo naturale di elementi chimici (maggiori, minori ed in traccia) in varie matrici ambientali, sulla definizione del loro comportamento e distribuzione nelle sfere geochimiche di superficie (litosfera, pedosfera, idrosfera ed atmosfera), nonché sul trattamento numerico e geostatistico dei dati analitici per la produzione di carte tematiche geochimiche.

La ricerca in oggetto è affrontata in un'area pilota rappresentata dal Foglio CARG (scala 1:50.000) n° 549 Muravera, nella Sardegna sud-orientale, ed è incentrata sulla acquisizione di informazioni geochimiche pregresse, sul campionamento di differenti matrici ambientali (i.e., rocce, suoli, acque di superficie e di falda, sedimenti fluviali, emissioni gassose spontanee) e produzione di nuovi dati analitici, sulla messa a punto di procedure matematico-statistiche per lo studio della dinamicità dei processi naturali e per la restituzione cartografica del dato geochimico.

In tale ottica è stato pianificato uno studio dei suoli in unità di paesaggio che includono i più comuni lineamenti geologici, geomorfologici, vegetazionali e di uso del suolo nel Foglio Muravera. Nella prima fase di questo studio sono stati prelevati 38 campioni di suolo e 5 campioni di roccia provenienti da 10 profili raggruppati nei due piccoli bacini idrografici del Rio Baccu Locci e del Rio s'Acqua Callenti, rappresentativi di ambienti pedologici diffusi su ampie superfici dell'area pilota.

Il bacino idrografico del Rio Baccu Locci si estende per circa 7 km dall'altopiano del M.te Cardiga alla piana alluvionale del T. Quirra, nel settore nord-orientale del Foglio Muravera. Questo bacino comprende anche il sito minerario di Baccu Locci, dove nel passato è stata coltivata una mineralizzazione ad arsenopirite e galena, in ganga prevalentemente quarzosa o carbonatica, con giacitura filoniana o lentiforme (Zucchetti, 1958; Bakos *et al.*, 1990). Numerosi studi (Frau & Ardaù, 2003; Frau & Ardaù, 2004; Riccobono *et al.*, 2004) hanno segnalato e documentato una estesa e talora intensa contaminazione da elementi pesanti, principalmente arsenico e piombo, che interessa l'intero bacino del Rio Baccu Locci e si sviluppa fino alla pianura costiera. Il fenomeno appare legato alla pregressa attività mineraria che ha prodotto nel tempo scarti di lavorazione e fanghi di flottazione che sono stati ridistribuiti nel territorio a valle del sito minerario dalle piene del Rio Baccu Locci. Nel bacino del Rio Baccu Locci sono stati prelevati campioni di suolo e roccia da cinque profili (P1, P2, P5, P6, P7) formati su diversi substrati litologici (Vacca *et al.*, 2006), di cui due (profili P1 e P2) ricadono all'interno dell'omonimo sito minerario. La seconda area in studio ricade nel settore centrale del Foglio Muravera ed abbraccia una porzione di circa 1 km² del bacino del Rio s'Acqua Callenti. La geologia della zona di s'Acqua Callenti è monotona e caratterizzata da un esteso affioramento delle metarenarie di S. Vito con associati detriti di falda e depositi fluviali (Carmignani *et al.*, 2001). Anche nell'area di s'Acqua Callenti i campioni di suolo e roccia (17 in totale) provengono da cinque profili (P3, P4, P8, P9, P10; Vacca *et al.*, 2006).

Sui campioni di suolo e roccia sono stati dosati i contenuti dei seguenti analiti: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃(tot), MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, Zn, Zr. Le determinazioni analitiche sono state eseguite mediante spettrometria di fluorescenza a raggi X (XRF), utilizzando lo spettrometro "MagiX" della Philips.

Di seguito è riportato un commento preliminare dei dati analitici di Pb, Zn, Cu, Co, Ni, Cr, Rb, Ba incentrato essenzialmente sull'illustrazione delle concentrazioni di questi elementi in traccia negli orizzonti pedologici campionati e sulla descrizione della loro distribuzione verticale e comportamento lungo i profili caratterizzanti le aree di Baccu Locci e di s'Acqua Callenti.

2. RISULTATI E DISCUSSIONE

I campioni di suolo prelevati nel bacino idrografico del Rio Baccu Locci mostrano una elevata variabilità delle concentrazioni di piombo, zinco e rame. Nel dettaglio, i contenuti di piombo oscillano tra 11.5 e 2019.5 mg/kg, mentre le abbondanze dello zinco ricadono nell'ampio intervallo di valori compreso tra 29.5 e 1992.5 mg/kg. La presenza di rame varia da 2.0 a 242.9 mg/kg.

Le concentrazioni più elevate di piombo, zinco e rame sono state rilevate nei suoli dei profili P1 e P2 che ricadono all'interno del sito minerario di Baccu Locci, nonché negli orizzonti pedologici del profilo P5 che interessa i sedimenti fluviali depositati dal Rio Baccu Locci a valle dell'omonimo sito minerario. Al contrario, i suoli dei profili P6 e P7, situati al di fuori dell'area mineraria di Baccu Locci e sviluppatasi rispettivamente su litologie sedimentarie carbonatiche (calcareniti della formazione di M.te Cardiga) e su detrito di falda di metamorfiti silicee (metarenarie di S. Vito), hanno fornito contenuti di piombo (11.5-79.3 mg/kg), zinco (29.5-153.8 mg/kg) e rame (2.0-19.0 mg/kg) confrontabili con i valori di baseline di questi elementi nel suolo (Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Reimann & de Caritat, 1998). Analoghi contenuti di piombo e zinco caratterizzano i suoli prelevati nel bacino idrografico del Rio s'Acqua Callenti, mentre il rame è presente in contenuti leggermente più elevati usualmente nell'intervallo 22.1-47.4 mg/kg.

A fronte della variabilità delle concentrazioni di piombo, zinco e rame riscontrata negli orizzonti pedologici in studio, la distribuzione lungo profilo di questi elementi appare piuttosto uniforme in tutto il territorio indagato, contraddistinta da un picco delle concentrazioni nell'orizzonte A e da un progressivo decremento dei tenori con la profondità nella sequenza degli orizzonti A, B e C (Figura 1). Questo pattern di distribuzione è più evidente nei profili che ricadono nell'area di Baccu Locci, e non appare influenzato dalla natura della roccia madre implicata: metarenarie, porfiroidi, e calcareniti.

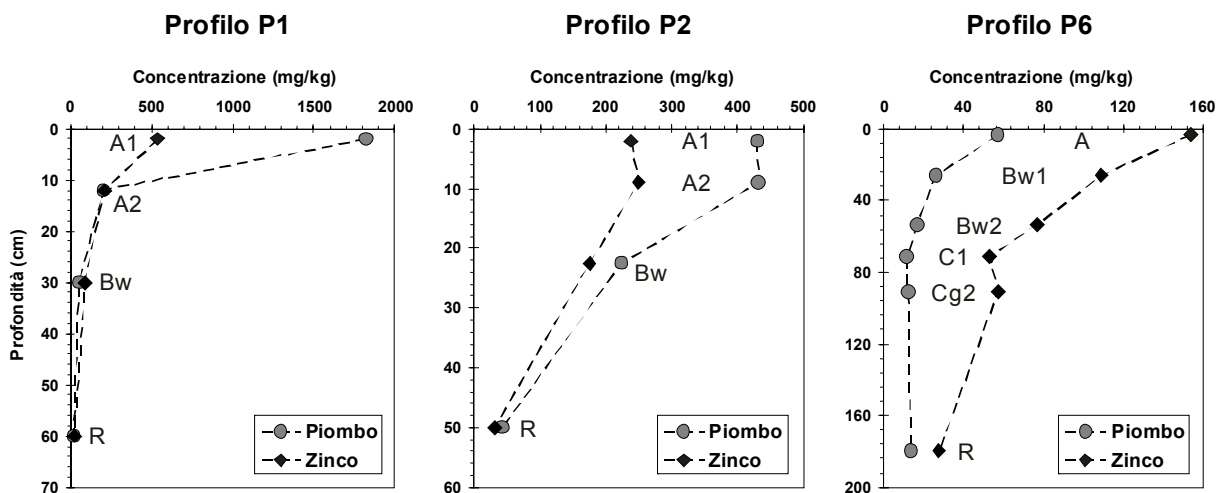


Figura 1 - Variazione delle concentrazioni di piombo e zinco lungo i profili P1, P2, e P6 nell'area di Baccu Locci.

Il regolare trend di diminuzione dei contenuti di piombo, zinco e rame lungo profilo non è stato rilevato in presenza di orizzonti pedologici caratterizzati da un accumulo di argille illuviali. Un esempio a riguardo è fornito dagli orizzonti Bt e Btg dei profili P7 e P9 (Figura 2).

Cromo, cobalto e nichel hanno contenuti abbastanza omogenei ed uniformi nei suoli in studio (Cr = 13.0-106.5 mg/kg; Co = 4.2-25.0 mg/kg; Ni = 8.6-55.10 mg/kg), in linea con i livelli naturali di questi elementi nel sistema suolo (Kabata-Pendias e Pendias, 1992; Reimann e de Caritat, 1998). In aggiunta, non si notano differenze significative tra il contenuto di questi elementi in traccia nei suoli prelevati nell'area di Baccu Locci ed in quella di s'Acqua Callenti.

Il tipo di distribuzione verticale di cobalto e nichel più frequente nei profili considerati nel territorio del Foglio Muravera, è caratterizzato da un preferenziale arricchimento di questi due elementi nell'orizzonte A, mentre i contenuti più bassi sono di pertinenza dell'orizzonte C (Figura 3). Si discostano da questo pattern i profili interessati dall'accumulo di argille illuviali (orizzonti Bt e Btg nei profili P7, P8 e P9), in cui cobalto e nichel di norma mostrano i contenuti più elevati.

Il cromo, invece, presenta generalmente il picco di concentrazione nell'orizzonte B. Questo comportamento è particolarmente evidente nei suoli formati sulle litologie carbonatiche della formazione di M.te Cardiga.

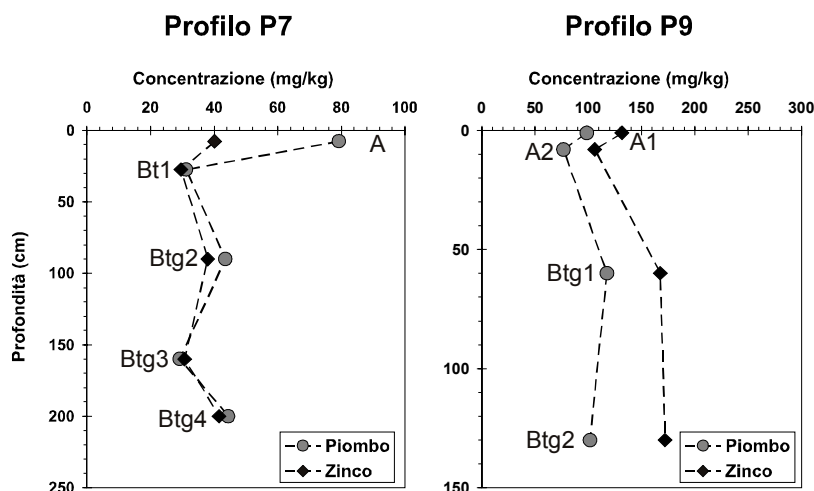


Figura 2 - Variazione delle concentrazioni di piombo e zinco lungo il profilo P7 (area di Baccu Locci) ed il profilo P9 (area di s'Acqua Calienti).

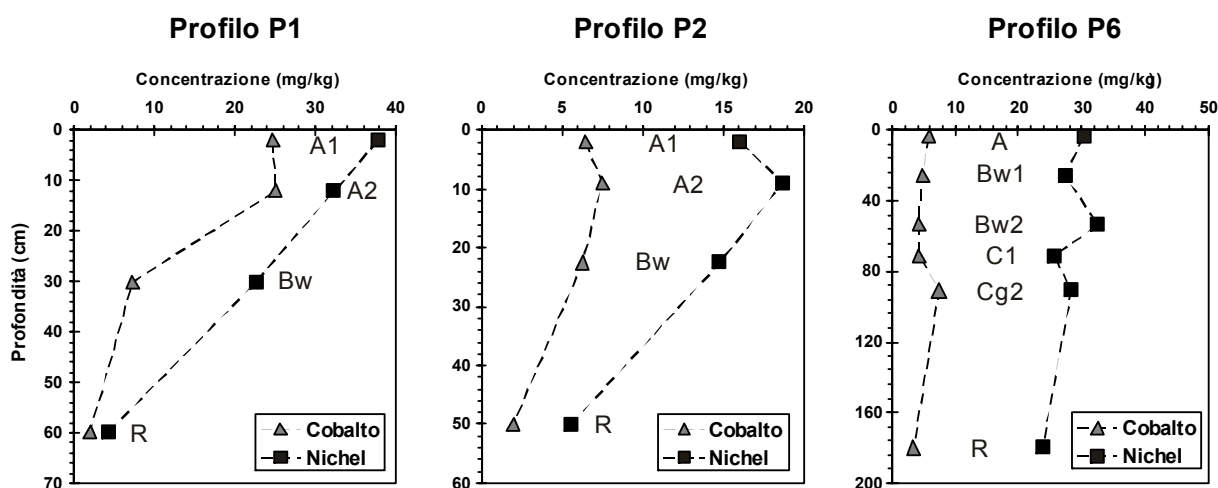


Figura 3 - Variazione delle concentrazioni di cobalto e nichel lungo i profili P1, P2, P6 nell'area di Baccu Locci.

Negli orizzonti dei profili individuati nelle aree di Baccu Locci e di s'Acqua Calienti, il bario ed il rubidio hanno fornito concentrazioni che ricadono nei seguenti intervalli di valori: Ba = 262.5-1578.0 mg/kg e Rb = 69.6-253.3 mg/kg. La distribuzione verticale ed il comportamento di questi due elementi in traccia risentono dell'illuviazione di argille negli orizzonti Bt e Btg, con un significativo incremento del loro contenuto rispetto a quello dell'orizzonte A sovrastante.

3. BIBLIOGRAFIA

- Bakos F., Carcangiu G., Fadda S., Gazzella A., Valera R. (1990). *The gold mineralization of Baccu Locci (Sardinia, Italy): origin, evolution and concentration processes*, Terra Nova, 2, 234-239.
- Carmignani L., Conti P., Pertusati P.C., Barca S., Cerbai N., Eltrudis A., Funedda A., Oggiano G., Patta E.D., Ulzega A., Orrù P. (2001). *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000, "Foglio 549 Muravera"*, Servizio Geologico d'Italia, Roma, 140 pp.
- Frau F., Ardaù C. (2003). *Geochemical controls on arsenic distribution in the Baccu Locci stream catchment (Sardinia, Italy) affected by past mining*, Applied Geochemistry, 18, 1373-1386.
- Frau F., Ardaù C. (2004). *Mineralogical controls on arsenic mobility in the Baccu Locci stream catchment (Sardinia, Italy) affected by past mining*, Mineralogical Magazine, 68, 15-30.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. (1992). *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 365 pp.
- Reimann C, de Caritat P. (1998). *Chemical Elements in the Environment*, Springer-Verlag, Berlin, 397 pp.
- Riccobono F., Baroni F., Bellini M., Borgna L., Brunialti G., Cidu R., Dadea C., Danielli Y.Y., Di Lella L.A., Frati L., Lattanzi P., Loppi S., Lorrain M., Mariottini M., Nannoni F., Paoli L., Perra G., Pisani A., Pizzetti E., Podda F., Protano G., Rossi S., Sabatini G. (2004). *Studio geochimico-ambientale dell'area della Sardegna sud-orientale su cui insistono i Poligoni Militari di Perdasdefogu e Capo San Lorenzo*, Relazione finale di ricerca, 277 pp.
- Vacca A., Marrone V.A., Aru A. (2006). *Indagine pedologica finalizzata alla realizzazione della carta pedogeochimica del Foglio CARG "Muravera 549": metodologie utilizzate e primi risultati*, in Progetto GEOBASI: workshop di medio termine, 13-14 dicembre 2005, Roma, Cremisini C. ed Ottonello G. (Eds), 11-14.
- Zucchetti S. (1958). *The lead-arsenic-sulfide ore deposit of Baccu Locci (Sardinia-Italy)*, Economic Geology, 53, 867-876.

Flussi elementali dagli acquiferi dell'Italia Centrale. Primi risultati delle campagne di indagine in Umbria e Toscana Meridionale

F. Frondini, C. Cardellini

Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Perugia, Piazza dell'Università, I-06100 Perugia.
E-mail: frondini@unipg.it

1. INTRODUZIONE

Nell'ambito del progetto GEOBASI, oltre alle attività previste a comune con le altre unità di ricerca nel Foglio 549 Muravera, l'unità di ricerca dell'Università degli Studi di Perugia si sta occupando dello studio geochimico ed idrogeologico degli acquiferi dell'Umbria e della Toscana meridionale.

Lo scopo principale del lavoro è lo studio dei flussi elementali associati alle acque sotterranee.

I flussi elementali e la comprensione dei processi che li regolano, sono stati oggetto di numerosi studi riguardanti soprattutto i corsi d'acqua superficiali (Gregor et al., 1998; Berner and Berner, 1996). Le acque di scorrimento superficiale rappresentano certamente il principale flusso di materia (disciolta e in sospensione) verso gli oceani (Mackenzie et al., 1998) ma il flusso elementare associato alla circolazione sotterranea non può essere trascurato. A fronte di un carico totale disciolto dai fiumi che raggiunge gli oceani pari a circa 4 miliardi tons/yr, il flusso globale di sostanze trasportate dalle acque sotterranee verso gli oceani è stato stimato in 1.3 miliardi tons/yr (Mackenzie et al., 1998). Queste stime presentano tuttavia molte incertezze legate soprattutto al fatto che una parte dei flussi elementali associati alle acque superficiali derivano indirettamente dalle acque sotterranee, infatti i fiumi sono la destinazione finale delle acque rilasciate da quasi tutte le sorgenti.

1.1. Stato di avanzamento delle indagini

Lo studio condotto dall'unità di ricerca di Perugia, finalizzato alla stima dei flussi elementari dagli acquiferi dell'Italia Centrale, comprende (i) una indagine a scala regionale sulle maggiori sorgenti dell'Umbria e della Toscana meridionale e (ii) lo studio di dettaglio di tre acquiferi "locali".

Le zone individuate per quest'ultimo studio sono:

- l'acquifero carbonatico-evaporitico dei monti di Amelia e Narni;
- l'acquifero alluvionale della piana di Gubbio;
- l'acquifero vulcanico del Monte Amiata.

Allo stato attuale (Dicembre 2005) è stata praticamente terminata la campagna di campionamento a scala regionale e per tutti i campioni prelevati (87) sono state effettuate le analisi chimiche ed isotopiche.

I dati sono stati integrati con alcuni dati idrogeologici storici (Boni et al. 1986), e geochimici derivanti da studi precedenti (Frondini 1995) e sono attualmente in corso di elaborazione.

Per quanto riguarda lo studio di dettaglio dei tre acquiferi "locali", nel primo anno sono stati effettuati il campionamento e le analisi dei campioni prelevati dagli acquiferi dei monti di Amelia e Narni e dalla piana di Gubbio. Nel corso della primavera del 2006 verrà effettuata la campagna di campionamento ed analisi del Monte Amiata.

L'ubicazione delle strutture idrogeologiche studiate è riportata in figura 1.

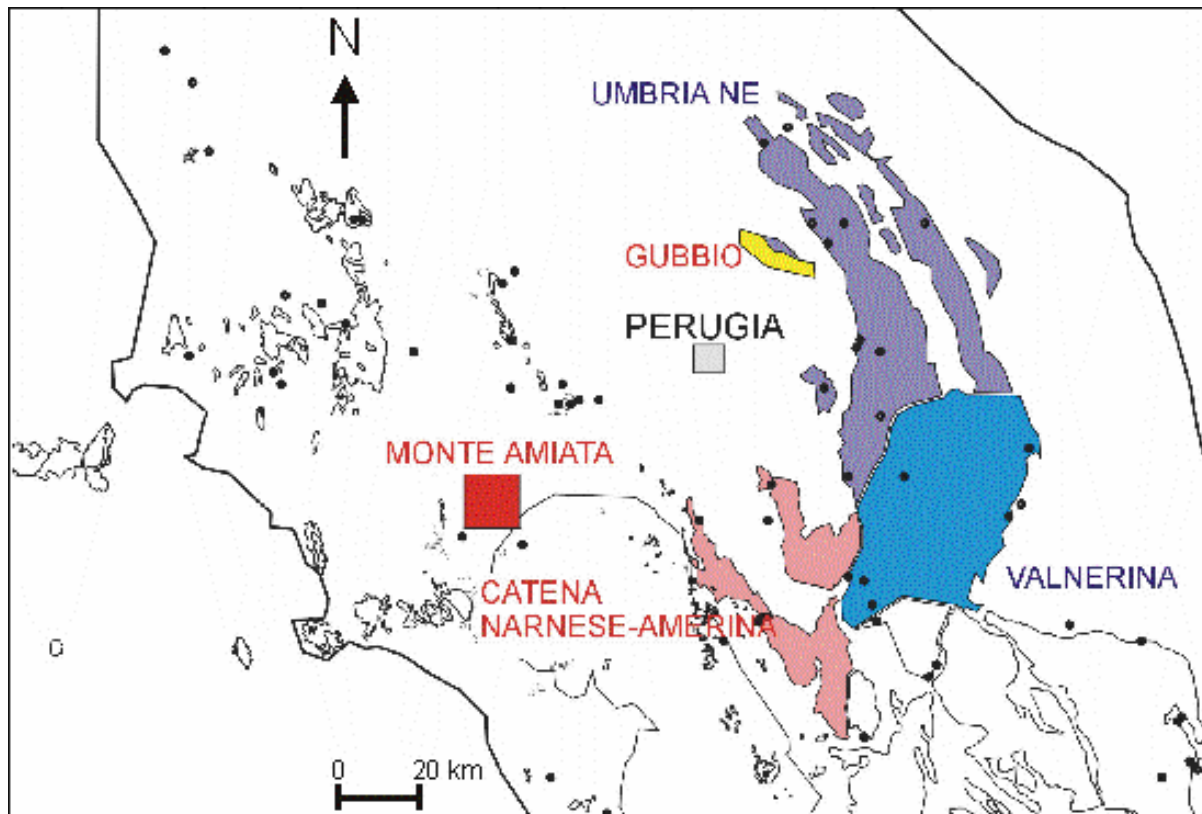


Figura 1 – Area di studio e strutture idrogeologiche campionate.

1.2. Composizione chimica delle acque e primi risultati

La composizione chimica delle acque (Fig.2) negli acquiferi del settore orientale varia da un tipo bicarbonato-calcico a bassa salinità, in cui il principale processo di interazione acqua-roccia è la dissoluzione di calcite, ad un tipo solfato-alcalino terroso con salinità più elevata, legato ai processi di dissoluzione di solfati e dedolomitizzazione che avvengono alla base della sequenza sedimentaria che ospita gli acquiferi studiati. Il tipo solfato-alcalino terroso emerge puro solo nella sorgente di Triponzo in Valnerina, mentre in tutti gli altri casi dà origine a miscele con le acque di tipo bicarbonato-calcico. Nel settore sud-occidentale (struttura dei monti di Amelia e Narni e sorgenti termali di Parrano e Fonti di Tiberio al confine con la Toscana) è presente, oltre ai due tipi chimici già citati, un idrotipo clorurato-alcalino che generalmente emerge diluito da acque più superficiali di tipo bicarbonato calcico. Per quanto riguarda i rapporti negli elementi mobili Cl, Na, Rb, Li l'idrotipo clorurato-alcalino presenta delle fortissime somiglianze con le brines presenti nei campi geotermici ad ovest dell'area di studio (i.e. Torre Alfina). Inoltre queste acque sono sempre caratterizzate da pressioni parziali di CO₂ molto elevate, spesso superiori ad un bar, a conferma del fatto che gli acquiferi del settore sud-occidentale sono soggetti ad un elevato flusso di CO₂ di origine profonda (Chiodini *et al.*, 2000).

Complessivamente sono stati prelevati campioni rappresentativi di una portata di acqua di circa 25 m³/s. Considerando una salinità media pari a circa 700 mg/L, è stata effettuata una stima preliminare del flusso elementale delle acque campionate. Tale stima risulta pari a circa 55,000 tons/yr ed il flusso estrapolato per gli oltre 50 m³/s che si infiltrano nei circa 10,000 km² dell'area di studio risulta superiore alle 110,000 tons/yr. Con il completamento delle campagne di campionamento previsto per il secondo anno di progetto sarà possibile determinare i flussi elementali con una precisione maggiore, focalizzando particolarmente l'attenzione sui flussi di singoli elementi di interesse ambientale e geologico.

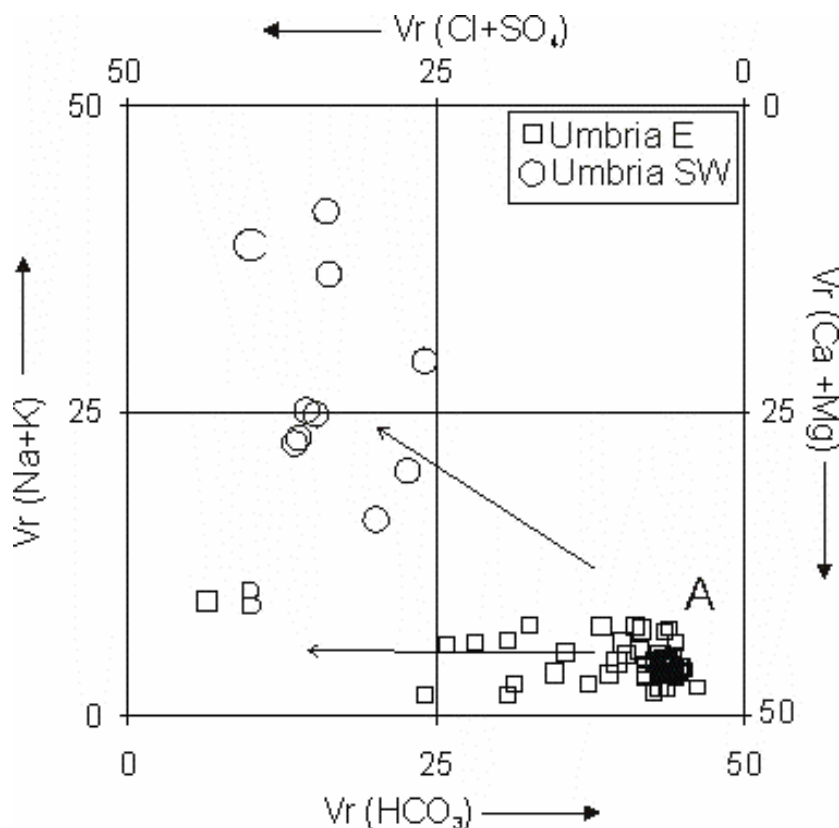


Figura 2 – Diagramma classificativo LL: A) idrotipo bicarbonato-calcico; B) idrotipo solfato-alcalino terroso; C) idrotipo clorurato-alcalino. Le frecce sul diagramma indicano i possibili processi di miscela fra i tre idrotipi principali.

2. BIBLIOGRAFIA

- Berner K. and R.A. Berner (1996). *Global Environment Water, Air and Geochemical Cycles*, Prentice Hall, 376pp.
- Boni, C., Bono, P. and G. Cappelli (1986). *Schema idrogeologico dell'Italia Centrale*, Mem.Soc.Geol.It., 35, 991-1012.
- Chiodini G., Frondini F., Cardellini C., Parello F., and L. Peruzzi (2000). *Rate of diffuse carbon dioxide Earth degassing estimated from carbon balance of regional aquifers: The case of central Apennine, Italy*, J. Geophys. Res., 105 (B4), 8423-8434.
- Frondini F. (1995). *Geochemistry of ground water in South-Central Umbria* (Ph.D. thesis extended abstract), Plinius 13, 79-83.
- Gregor, C.B., R.M. Garrels, F.T. Mackenzie and J.B. Maynard (1988). *Chemical Cycles in the Evolution of the Earth*, J. Wiley 276 pp.
- Mackenzie F., Von Damm K., DeMaster D., Tom Church T. and B. Moore, 1988, *Oceanic Sources and Sinks*, in *FOCUS An NSF-sponsored workshop on the Future of Ocean Chemistry in the U.S.*, 6-9 January 1998.

Qualità dei suoli della Provincia di Pavia in relazione al contenuto in metalli pesanti ed alle pressioni esercitate sui suoli stessi

E. Sacchi*, S. Brenna§, M. Setti*, M. Leoni§, D. Dallera*, F. Garzetti*

*Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pavia

§ Ente Regionale per i Servizi all'Agricoltura e alle Foreste (ERSAF Lombardia).

E-mail: elisa.sacchi@manhattan.unipv.it

1. INTRODUZIONE

Questa indagine, volta alla definizione dei tenori naturali di metalli pesanti nei suoli (Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Mn), all'individuazione di anomalie geochimiche, ed alla valutazione della possibile origine di queste ultime, è condotta dalla sede di Pavia in stretta collaborazione con l'Ente Regionale per i Servizi all'Agricoltura e le Foreste (ERSAF) della Regione Lombardia, nell'ambito di una partnership consolidata in diversi progetti complementari e correlati. A tutt'oggi sono state realizzate le analisi di circa 2000 campioni pedologici distribuiti uniformemente sul territorio della Regione Lombardia, dei quali circa 1500 appartenenti agli orizzonti superficiali e circa 500 a quelli profondi. L'interpretazione dei dati è stata per ora ristretta alla sola provincia di Pavia.

2. MATERIALI E METODI

La zona considerata, la pianura e prima collina della Provincia di Pavia, supporta vaste aree coltivate a monocolture, quali riso, mais, grano e vigneti. Sono stati elaborati dati ottenuti da un totale di 377 punti di campionamento, suoli in parte provenienti dalla pedoteca dell'ERSAF e in parte da campioni di privati; tutti i campioni sono rappresentativi di orizzonti superficiali. I metalli considerati sono: rame, piombo, nickel, zinco e manganese. Le concentrazioni dei metalli in ppm sono state ottenute tramite attacco in acqua regia, e determinazione per via spettrofotometrica in assorbimento atomico. Sono stati inoltre selezionati dieci campioni, di cui nove con alte concentrazioni di nickel, per l'analisi mineralogica mediante diffrattometria a raggi X, al fine di individuare eventuali relazioni esistenti tra la concentrazione del metallo e la composizione mineralogica del suolo.

I dati sono stati elaborati per via statistica, confrontati con i tenori medi delle rocce della zona e della crosta terrestre, e rappresentati attraverso l'utilizzo di istogrammi di frequenza al fine di determinare il tipo di distribuzione e l'eventuale presenza di anomalie (Sinclair, 1986). Il legame tra la concentrazione e la geologia o l'uso del suolo è stato valutato tramite l'elaborazione di carte della distribuzione areale dei metalli, che grazie agli appositi software, possono essere sovrapposte a basi informative territoriali (Facchinelli *et al.*, 2001). In particolare, è stata utilizzata la carta di destinazione d'uso del suolo a scala 1:10.000 (E.R.S.A.F., 2004), parzialmente rielaborata, al fine di evidenziare particolari colture che ricadono come sottoclassi della suddivisione per macrotipologie, ed accoppiare sottoclassi che possono presentare affinità per tecniche colturali ed impiego di prodotti agrochimici. L'intera provincia di Pavia è compresa in cinque fogli della Carta geologica d'Italia in scala 1:100000, e principalmente nei fogli n.58-Mortara, n.59-Pavia, n.71-Voghera (Bellinzona *et al.*, 1971; Boni, 1967; Braga *et al.*, 1969), ma per l'elaborazione grafica si è preferito utilizzare la Carta Geologica della Lombardia a scala 1:250.000 (Montrasio, 1990).

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

I dati sono stati distinti in base all'origine in "profili ERSAF" e "Suoli privati", ed in base alla zona di appartenenza in "Pianura" e "Collina". La statistica descrittiva per l'intero set di dati è riportata in Tab.1. Questi valori sono stati confrontati con quelli pubblicati dall'Arpa Piemonte relativi ai suoli campionati su tutto il territorio piemontese (ARPA, 2004) e con i termini di legge nazionali. Nonostante la buona concordanza delle misure effettuate nelle due aree per buona parte dei parametri statistici osservati, si nota però che i suoli della provincia di Pavia mostrano concentrazioni più elevate sia nei valori massimi e minimi che nelle medie e mediane.

I parametri statistici sono stati calcolati anche per i due set di dati "Pianura" e "Collina". In questo caso si

osserva che esiste una differenza notevole tra il settore collinare e quello di pianura, dove il primo mostra concentrazioni sempre molto più elevate del secondo. La ragione di questa differenza può essere naturale, poiché i suoli collinari, meno potenti ed impostati su di un substrato roccioso, riflettono maggiormente un contenuto litogenico più elevato rispetto ai suoli di pianura, impostati su alluvioni. La differenza osservata nelle concentrazioni medie dei suoli piemontesi potrebbe dunque riflettere un diverso bilanciamento tra suoli di pianura e suoli di collina-montagna della regione Piemonte, rispetto all'area più ristretta considerata nell'ambito della nostra indagine.

	Cu ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm	Mn ppm
Media	39,61	64,62	30,35	73,85	498
Dev std	40,53	48,93	12,18	43,91	294
Mediana	28,60	50,60	31,20	72,00	460
Moda	28,00	31,00	35,00	82,00	346
Minimo	5,00	7,00	5,00	25,00	42
Massimo	434	332	124	703	2124
Curtosi	30,41	2,95	11,40	118,67	2,80
Asimmetria	4,47	1,45	1,75	9,06	1,23

Tabella 1 – Parametri statistici descrittivi per l'insieme dei dati di concentrazioni di metalli pesanti nei suoli della Provincia di Pavia

L'analisi della matrice di correlazione mostra l'esistenza di una correlazione significativa del manganese con tutti gli altri metalli, ed altre correlazioni significative tra Pb-Zn e Pb-Cu. Queste correlazioni suggeriscono l'importanza del fattore litogenico: infatti il manganese è un metallo presente in abbondanza, la cui concentrazione è estremamente differenziata nelle diverse tipologie di rocce. Ne deriva che, se i metalli mostrano in generale una buona correlazione con il manganese, la loro abbondanza può essere legata a quella di questo metallo per fattori naturali.

E' interessante notare come l'analisi delle correlazioni effettuata sui set di dati "Pianura" e "Collina" mostri, per il primo, un miglioramento delle correlazioni, e per il secondo, un peggioramento. Questa differenza di comportamento dei due set di dati si visualizza anche nei grafici che riportano l'andamento delle concentrazioni dei diversi metalli rispetto al Manganese. Il grafico relativo a tutti i dati (Fig. 1) mostra due "tendenze": una prima (F1), che vede l'aumentare del Mn insieme agli altri metalli, l'altra (F2) che vede l'aumentare degli altri metalli ad una concentrazione di Mn inferiore, al disotto dei 700 ppm. Esiste una netta differenza nei grafici dei metalli relativi ai due settori. Quello relativo alla Pianura mostra ben rappresentata la F1, benché non siano presenti tenori in Mn superiori a 1580 ppm, mentre sono rari i punti appartenenti alla tendenza F2. Viceversa, il settore di collina vede ben rappresentate le due tendenze. L'assenza di correlazione tra i metalli di questo settore è dunque dovuta alla presenza di questi due diversi comportamenti dei metalli nei suoli collinari. Sulla base di queste osservazioni, si può ragionevolmente ritenere che la tendenza F1 rappresenti un arricchimento di Manganese ed altri metalli legato ad un fattore litogenico, individuabile nella presenza di minerali provenienti da rocce basiche o ultrabasiche, mentre la tendenza F2 potrebbe registrare almeno in parte un arricchimento di metalli per apporto antropico.

L'interpretazione dei risultati è basata sulle frequenze di distribuzione, le eventuali correlazioni e la distribuzione territoriale.

Tra i metalli indagati quello che desta più preoccupazione è il rame, poiché presenta un numero considerevole di valori anomali e la sua distribuzione risulta essere quella maggiormente influenzata dagli apporti antropici; le concentrazioni maggiori si hanno infatti in presenza o in vicinanza di vigneti e frutteti, e sono imputabili a sostanze utilizzate in agricoltura come anticrittogamici.

Piombo e zinco non presentano elevate anomalie, anche se il piombo mostra generalmente concentrazioni più elevate della media crostale e dei dati pubblicati dall'Arpa Piemonte riguardo la propria regione. Dalla carta di distribuzione del piombo si osservano valori mediamente alti nel settore collinare che potrebbero essere legati a cause naturali o causati dall'utilizzo di particolari sostanze in agricoltura.

Un discorso a parte può essere fatto per il manganese, che presenta un'anomalia "negativa" determinata da valori inferiori alla media naturale. Le concentrazioni minori si osservano in presenza di risaie, coltura che provoca l'instaurarsi di un ambiente riducente, e la conseguente mobilizzazione del metallo dal suolo.

Il nichel presenta numerosi casi di concentrazioni elevate. I valori più alti di nichel sono concentrati in due zone:

nell'Oltrepo, e nei terreni lungo i corsi d'acqua di origine appenninica e lungo il corso del Po. In entrambi i casi, le alte concentrazioni sono determinate dalla litologia; nel primo caso, più evidente, poiché le anomalie coincidono con la presenza delle Arenarie di Ranzano, formazione che ingloba frammenti di rocce basiche e ultrabasiche (Martelli *et al.*, 1998). Per quanto riguarda le alte concentrazioni nei terreni adiacenti al Po, l'analisi mineralogica ha evidenziato la presenza di serpentino, minerale generalmente ricco in nichel; questo minerale è presente nel trasporto solido del Po, in quanto deriva dall'erosione di rocce metamorfiche e ultrabasiche delle Alpi Occidentali, per opera della Dora Baltea, e da erosione di rocce ofiolitiche dell'Appennino Ligure, per opera dei suoi affluenti appenninici (Tomadin & Varani, 1998).

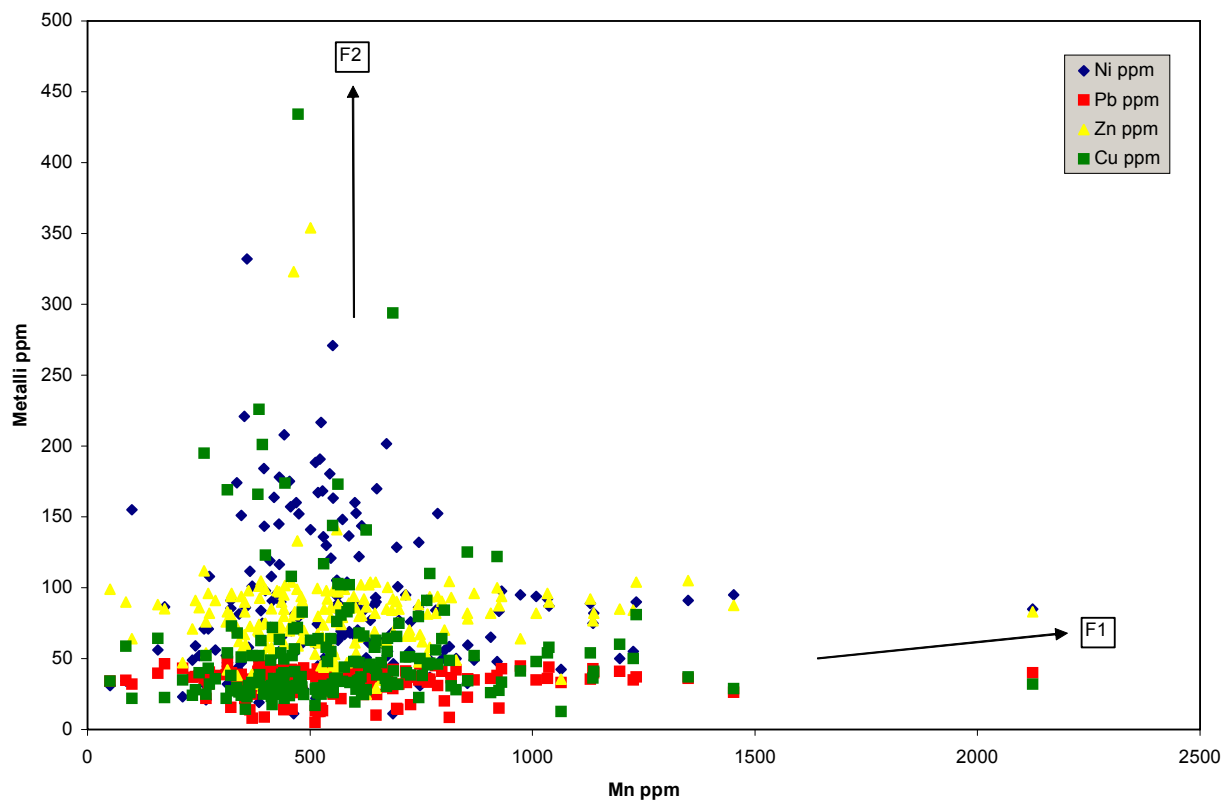


Figura 1 – Correlazioni esistenti tra concentrazione in manganese e negli altri metalli per i suoli della Provincia di Pavia

4. CONCLUSIONE

La distribuzione dei metalli pesanti nei suoli della provincia di Pavia risulta dipendere principalmente da due fattori:

- 1) la concentrazione del substrato litologico, particolarmente evidente nel settore collinare, e
- 2) l'influenza antropica che si manifesta con apporti (in particolare per il rame) ma anche con mobilizzazioni, soprattutto in corrispondenza delle risaie.

5. BIBLIOGRAFIA

- Bellinzona G., Boni A., Braga G., Marchetti G. (1971) : *Note Illustrative della Carta Geologica d'Italia - Foglio 71 Voghera, scala 1:100.000.*
- Boni A. (1967) : *Note Illustrative della Carta Geologica d'Italia - Foglio 59 Pavia, scala 1:100.000.*
- Braga G., Ragni U., Schiavinato G. (1969) : *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia - Fogli 44 e 58 Novara Mortara, scala 1:100.000.*
- E.R.S.A.F. (2004) : *Suoli e paesaggi della provincia di Pavia – Regione Lombardia*
- Facchinelli A., Sacchi E., Mallen L. (2001) : *Multivariate statistical and GIS based approach to identify heavy metal sources in soils – Environmental Pollution 114, 313-324.*
- Martelli L., Cibin U., Di Giulio A., Catanzariti R. (1998) : *Litostratigrafia della formazione di Ranzano*, Boll. Soc. Geol. It., 151-185.
- Montrasio A. (1990) : *Carta Geologica della Lombardia, scala 1:250.000.*
- Sinclair A.J. (1986) : *Statistical interpretation of soil geochemical data.* In: *Exploration geochemistry: design and interpretation of soil survey* (Fletcher W.K. et al. Eds.) –Reviews in Economic Geology 3, 97-115.
- Tomadin L., Varani L. (1998) : *Provenance and downstream mineralogical evolution of the muds transported by the Po River (Northern Italy) – Miner. Petrogr. Acta 41, 205-224.*

Prospezione geochemica sulle risorse idriche sotterranee e superficiali della Provincia di Palermo: costituenti inorganici maggiori, minori ed in traccia.

Risultati preliminari

A. Aiuppa, G. Dongarrà, S. Hauser, E. Manno, F. Parello, M. Valenza*, D. Varrica, M. Vassallo

Dip. Chimica e Fisica della Terra (CFTA), via Archirafi 36, 90123 Palermo

*E-mail: mvale@unipa.it

1. INTRODUZIONE

La composizione chimica delle acque naturali è governata da un insieme di processi geochemici quali, interazione acqua-roccia, mescolamento con altre acque, perdita o acquisizione di gas, pedogenesi, presenza di sostanza organica e conseguente formazione di complessi metallo-organici. Il chimismo delle acque viene, inoltre, fortemente influenzato dalle variazioni di pH e dalle condizioni ossido-riduttive che intervengono durante le varie fasi del ciclo idrologico, così come dalle barriere geochemiche costituite dal raggiungimento delle condizioni di equilibrio con alcune fasi mineralogiche e dai processi di adsorbimento sulle superfici di ossidi e materiali argillosi. L'intensità e la dinamica di tutti questi processi, che agiscono su scale temporali differenti, dipendono dal tempo di residenza dell'acqua nell'acquifero. Un limite alle conoscenze idrogeochemiche in Sicilia risiede nella mancanza di dati chimici, omogenei per modalità di campionamento ed analisi, che consentano una copertura del territorio adeguata per studi scientifici o come ausilio alle politiche di intervento per una corretta gestione delle risorse idriche. Particolarmente lacunose sono le informazioni relative al contenuto di elementi in traccia potenzialmente tossici, sia in termini di concentrazioni nelle acque sia in merito alla definizione dei contributi naturali ed antropici. Vengono qui presentati i risultati preliminari di un'indagine, svolta nell'ambito del progetto GEOBASI, sulle caratteristiche composizionali delle acque di falda della provincia di Palermo.

2. MATERIALI E METODI

La Provincia di Palermo si estende per un'area di 4.992 km² ed è caratterizzata dalla presenza di diverse unità idrogeologiche. Ai fini della presente indagine sono state individuate tre principali idrostrutture: l'acquifero dei monti di Palermo, l'acquifero dei monti di Trabia e Termini Imerese e l'acquifero del massiccio delle Madonie (Figura 1).

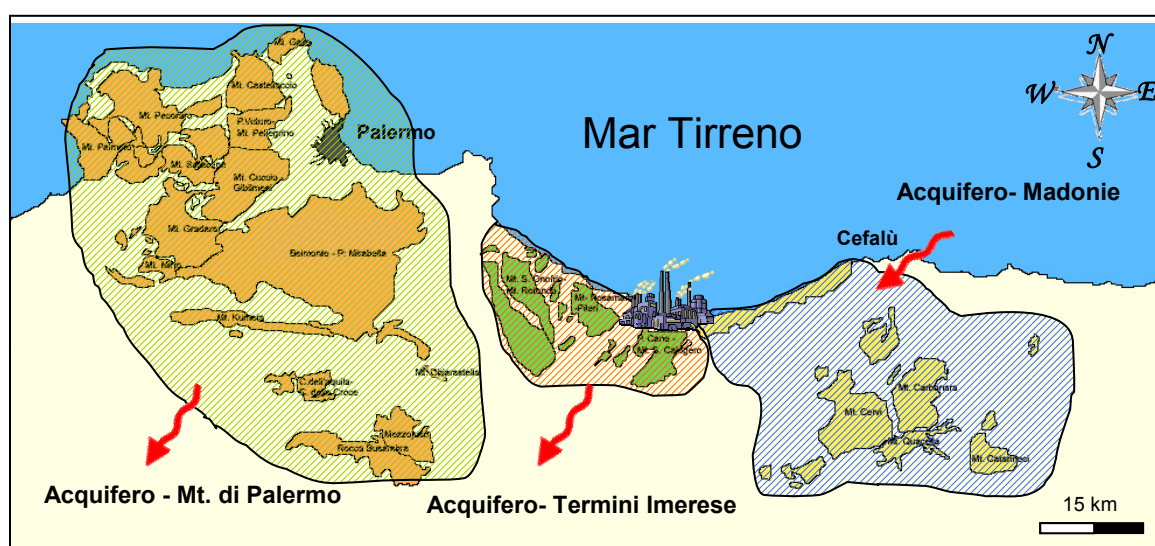


Figura 1 – Principali acquiferi della provincia di Palermo

Le unità idrologiche presenti sono ospitate su terreni di natura prevalentemente carbonatica. Le campagne di campionamento hanno previsto delle misure in situ di parametri chimico-fisici quali: temperatura, pH, conducibilità elettrica (EC), E_H e contenuto di ossigeno disciolto. In laboratorio sono state eseguite le misure di cationi e anioni (Na, K, Mg, Ca, F, Cl, Br, NO_3 e SO_4 in cromatografia ionica, mediante Dionex 300) e le analisi degli elementi in traccia (Al, As, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, U, V e Zn in ICP-MS, Elan 6100 DRC). Sono stati inoltre prelevati 30 campioni di rocce, rappresentativi dei principali litotipi che costituiscono le rocce serbatoio, sui quali sono state eseguite analisi in diffrazione a RX, analisi in fluorescenza a RX per gli elementi maggiori, analisi in ICP-MS e INAA per gli elementi in traccia.

3. PRINCIPALI ACQUIFERI DELLA PROVINCIA DI PALERMO

3.1 Acquifero “Massiccio delle Madonie”

Il massiccio delle Madonie rappresenta un frammento della Catena Appenninico-Maghrebide, ed è costituita da corpi geologici caratterizzati da elementi geometrici estesi, disposti a formare un insieme di unità embricate di rocce carbonatiche e silicee. All'interno del massiccio delle Madonie sono stati prelevati 100 campioni di acque tra pozzi e sorgenti, rappresentativi dei principali corpi idrici. Il chimismo delle acque è, secondo la classificazione di Langelier-Ludwig, tipicamente bicarbonato-alcalino terroso e clorurato-solfato alcalino terroso. Un tale chimismo deriva dalla dissoluzione delle rocce carbonatiche presenti nell'area, dal dilavamento di depositi circoscritti di gesso e, lungo la fascia costiera, da processi di ingressione marina (Figura 2). Per questi ultimi campioni sono state osservate concentrazioni di Na e Cl, che superano abbondantemente il CMA (Concentrazione Massima Ammissibile, D.P.R.236/88) fissato per il sodio a 200 mg/l e per il cloro a 250 mg/l.

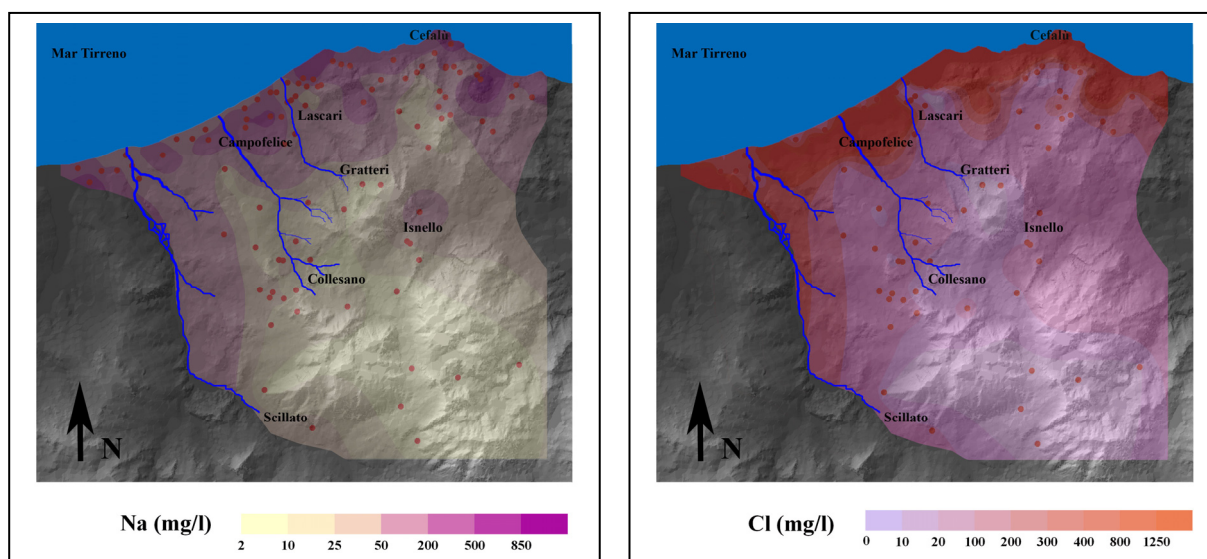


Figura 2 – Mappe di distribuzione del sodio e del cloro nell'acquifero del “Massiccio delle Madonie”

Gli elevati tenori di ioni nitrato di alcuni campioni (Figura 3) sembrano legati all'utilizzo di fertilizzanti, tra cui i più diffusi in zona sono solfati misti di calcio e ammonio.

La distribuzione e le abbondanze dei metalli in traccia confermano quanto osservato nello studio degli elementi maggiori. In particolare, la mappa di distribuzione del Li e la correlazione statisticamente significativa tra Li-Na e B-Na, conferma l'ipotesi di un processo di ingressione marina in atto nella fascia costiera. La mappa di distribuzione dell'As mostra elevate concentrazioni soprattutto lungo la zona litoranea ma anche in quella posta più a monte. L'anomalia sembra confermare l'influenza di pesticidi utilizzati nell'area.

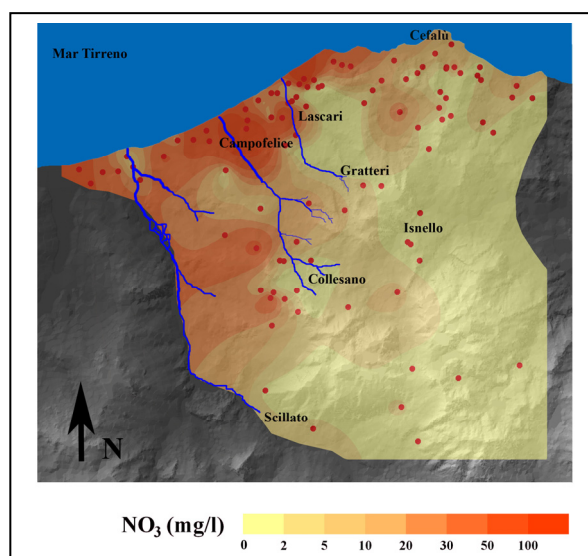


Figura 3 – Mappa di distribuzione dei nitrati nell’acquifero del “Massiccio delle Madonie”

3.2 Acquifero “Monti di Trabia e Termini Imerese”

L’area dei monti di Trabia e Termini Imerese è caratterizzata, a monte, dalla presenza di rilievi prevalentemente calcareo-dolomitici e più a valle da spianate e terrazzi pleistocenici che dal livello del mare si estendono sino alla quota di circa 250 m. Sono stati prelevati, per il momento, 11 campioni rappresentativi dei 4 corpi idrici. Le temperature misurate, tra 19 e 40°C, evidenziano la risalita di fluidi termali, di cui le principali emergenze si trovano nel centro urbano di Termini Imerese e nel territorio di Trabia. Dal diagramma classificativo di Langelier-Ludwig si evince che i campioni ricadono nel campo delle acque bicarbonato alcalino terrose, clorurato solfato alcaline e cloruro-solfato-alcalino terrose. Anche in questo caso si rileva un fenomeno di ingressione marina e, relativamente all’area circostante l’abitato di Trabia, un elevato tenore di nitrati dovuto a intense pratiche agricole.

Lo studio degli elementi in traccia e le mappe di dispersione di Cu, As, Se e Ni hanno fornito indicazioni sulla probabile influenza dell’impianto industriale in prossimità dell’area di Termini Imerese sulla composizione chimica finale delle acque. La dispersione nell’ambiente di questi elementi provenienti dall’attività della vicina centrale termoelettrica era già stata segnalata da Dongarrà *et al.*(1996).

3.3 Acquifero “Monti di Palermo”

Il bacino idrogeologico dei Monti di Palermo comprende un settore della Provincia omonima e gran parte della porzione occidentale ed orientale dell’Area metropolitana Palermitana. La fascia costiera è caratterizzata dalla presenza di spianate terrazzate pleistoceniche, che dal livello del mare si estendono sino alla quota di circa 250 m s.l.m., alcune delle quali ritagliate nei depositi più antichi pleistocenici. L’area più interna è caratterizzata dalla presenza di corpi carbonatici e carbonatico-silicoclastici.

L’area dei Monti di Palermo riveste un certo interesse dal punto di vista idrogeologico in quanto i relativi elevati valori delle precipitazioni annue e le particolari strutture idrogeologiche esistenti rendono quest’area un importante settore della Sicilia centro settentrionale anche in considerazione dell’alto livello di urbanizzazione esistente.

In questo bacino sono stati prelevati un totale di 197 campioni rappresentativi della porzione orientale dei corpi idrici dell’acquifero. La temperatura delle acque campionate varia tra 15 e 25°C, la conducibilità tra 480 e 8500 µS/cm (a 20°C) ed il pH tra 6.5 e 7.7.

L’utilizzo del diagramma di Langelier-Ludwig, ha permesso la classificazione delle acque campionate in acque bicarbonato-alcalino terrose con un trend verso il campo delle acque clorurato-solfato-alcaline.

La presenza di acque bicarbonato-alcalino-terrose è perfettamente compatibile con i processi di interazione acqua-roccia con le rocce carbonatiche presenti nell'area. Le acque clorurato-solfato-alcaline sono il prodotto di probabili fenomeni di ingressione marina, evidenziati dalle mappe di distribuzione del cloro e del sodio. Dall'esame delle carte dei nitrati si evidenziano delle anomalie nelle idrostrutture tra Bagheria -Casteldaccia e nella Piana di Palermo dove quasi tutti i campioni superano abbondantemente i 50 mg/l (Limite massimo ammissibili D.L. 152/99) e raggiungono in alcuni casi i 280 mg/l.

4. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Le analisi chimiche effettuate sui campioni suggeriscono che le caratteristiche delle acque sotterranee sono legate all'azione concomitante di più processi strettamente dipendenti dall'ambiente naturale e dalle perturbazioni indotte dall'uomo sullo stesso.

Le acque di falda riproducono sempre, anche se non fedelmente, la composizione delle rocce con le quali vengono a contatto durante il loro permanere nel sottosuolo. Infatti il contenuto salino delle acque è influenzato oltre che dalla mineralogia delle rocce serbatoio anche dalle condizioni di interazione acqua/roccia e dal variabile tempo di residenza delle acque nell'acquifero.

L'analisi del diagramma di correlazione tra la concentrazione media degli elementi nelle acque e quella nelle rocce affioranti nelle aree di studio consente di affermare che la dissoluzione delle rocce carbonatiche è la principale sorgente di metalli in traccia nelle acque campionate. Durante il weathering, tuttavia, si realizza un frazionamento chimico degli elementi tra la fase acquosa e la fase solida con Fe, Mn, Cr ed Al che risultano impoveriti nelle acque rispetto all'originaria composizione della roccia (Aiuppa et al. 2000-2001). La valutazione dei rapporti acqua/roccia ($R_{w/r}$), relativi ai vari elementi, ha messo in evidenza che $R_{w/r}$ elevati sono tipici dei metalli alcalini e alcalino terrosi e di altri elementi quali Sb, U, Se e B. I primi si trovano in soluzione come ioni liberi, mentre i secondi, avendo una grande tendenza ad idrolizzarsi, danno luogo a gruppi ossianionici solubili come SbO_3^- e BO_3^- . Gli elementi di transizione e l'alluminio mostrano valori di $R_{w/r}$ minori di 1. Essi possono formare ioni bivalenti liberi (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}), complessi metallo-carbonato solubili ($PbHCO_3^+$) ed anche idrossidi insolubili ($Al(OH)_3$). Questi ultimi precipitando imprigionano l'elemento nel solido e ne impoveriscono la soluzione. Per quanto detto, le abbondanze dei metalli in traccia nelle acque studiate sono legate alla tendenza dei minerali primari a dissolversi e di quelli secondari a precipitare.

5. BIBLIOGRAFIA

Dongarrà G., Triscari M., Sabatino G., Ottonello D., Romano S. (1996) - *Dispersione di elementi in traccia in prossimità di centrali termoelettriche*. Acqua-Aria, nov-dic., 873-878.

Aiuppa A., Allard P., D'Alessandro W., Michel A., Parello F., Treuil M., Valenza M. (2000) – *Mobility and fluxes of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily)*. Geochim. Cosmochim. Acta 64/11, 1827-1841.

Aiuppa A., Brusca L., D'Alessandro W., Parello F. (2001) – *A case study of gas-water-rock interaction in a volcanic aquifer: the south-western flank of Mt. Etna (Sicily)*. In Water-rock interaction in hydrogeology, (Stober & Bucher eds.) Kluwert Academic Publishers.

Edito dall'ENEA
Unità Comunicazione
Lungotevere Thaon di Revel, 76 – 00196 Roma
www.enea.it

Stampa: Primaprint
Finito di stampare nel mese di maggio 2006