



PRESIDENZA DEL CONSIGLIO DEI MINISTRI
DIPARTIMENTO PER I SERVIZI TECNICI NAZIONALI
SERVIZIO GEOLOGICO

MEMORIE

DESCRITTIVE DELLA
CARTA GEOLOGICA D'ITALIA

VOLUME LV

CARTOGRAFIA GEOCHIMICA AMBIENTALE

Primi esempi di applicazione:

Calabria, Monti Peloritani, Sardegna e Toscana Meridionale

ENVIRONMENTAL GEOCHEMICAL MAPS

First examples of applications:

Calabria, Monti Peloritani, Sardinia and Southern Tuscany

Coordinamento scientifico

Benedetto DE VIVO - Francesco RICCOBONO - Giuseppe SABATINI

a cura di

BONI M. - COSTABILE S. - DE VIVO B. - DI BONITO M. - LIMA A. - MARCELLO A.
MESSINA A. - PROTANO G. - RICCOBONO F. - RUSSO A. - SABATINI G.
SAVA A. - VILLANI V.

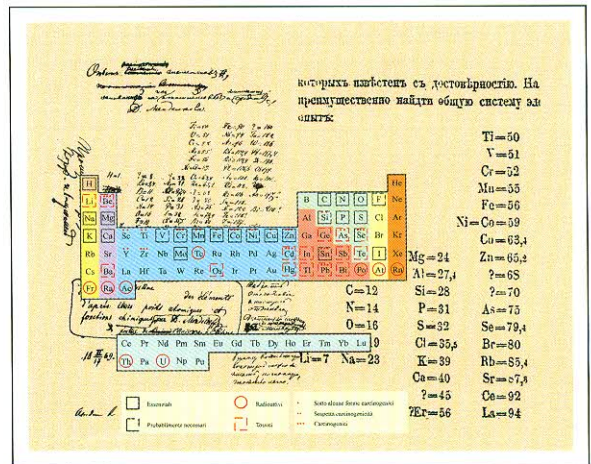
ROMA

ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO

1998

S O M M A R I O

PRESENTAZIONE	Pag. 7
INTRODUZIONE – SULLA ESIGENZA DI UNA CARTOGRAFIA GEOCHIMICA	» 11
CALABRIA – CARTOGRAFIA GEOCHIMICA DELLA CALABRIA (2 figg. - 18 tavv. ft.)	» 17
SICILIA – CARTOGRAFIA GEOCHIMICA DEI MONTI PELORITANI (4 figg. - 43 tavv.)	» 33
SARDEGNA – CARTOGRAFIA GEOCHIMICA DELLA SARDEGNA (2 figg. - 16 tavv. ft.)	» 97
TOSCANA – CARTOGRAFIA GEOCHIMICA DELLA TOSCANA MERIDIONALE (10 figg. - 6 tavv. ft.)	» 109



«Tavola periodica degli elementi con indicazione della valenza ambientale degli stessi. Sullo sfondo appunti autografi di DIMITRIJ IVANOVIC MENDELEEV, relativi alla Legge Periodica degli Elementi, ed una pagina dell'articolo pubblicato».

Immagine del cofanetto

PRESENTAZIONE

La Geochimica Esplorativa («*Exploration Geochemistry*»), nella sua accezione attuale, è nata ad opera di scienziati russi negli anni 30. I primi tentativi di utilizzo di tecniche di geochimica esplorativa da parte del mondo occidentale datano dalla fine degli anni 40 agli inizi degli anni 50 e si basano essenzialmente sui metodi sviluppati dagli scienziati russi (FERSMAN, 1933, 1934; RAZUMOVSKII, 1941; SMIRNOV, 1954; MALYAGA, 1963) con qualche modifica per le diverse condizioni ambientali (i.e. climi tropicali).

Dalla definizione dei fattori interni e dei fattori esterni di migrazione elementare, alla definizione delle procedure di campionamento e dei metodi di matematica statistica relativi ai depositi minerali, che costituivano le tematiche di ricerca principali, tese alla individuazione ed alla quantificazione delle anomalie (vedere ad es. BEUS & GRIGORIAN, 1977) si è progressivamente passati nell'ultima decade ad un utilizzo dei dati di geochimica esplorativa in chiave ambientalistica.

Questa evoluzione della Geochimica Esplorativa si basa essenzialmente su quattro cause principali:

i) la comprensione del fatto che tutti i minerali (includendo quelli potenzialmente utili dal punto di vista economico, ed oggetto in quanto tali di attenti studi geochimici) sono parte attiva nei cicli di trasformazione in cui gli organismi naturali (ed includiamo qui la specie umana) giuocano spesso ruoli fondamentali (vedere ad es. TRUDINGER & SWAINE, 1979; HOCELLA & WHITE, 1990);

ii) i progressi concomitanti nella comprensione delle reattività e delle proprietà di trasporto in fase acquosa dei metalli (RUBIN, 1974), con particolare enfasi per gli elementi potenzialmente nocivi (PHES nella nomenclatura corrente) e gli studi sul ruolo dei colloidi nei sistemi naturali (YARIV & CROSS, 1979);

iii) lo sviluppo di un data base termodinamico veramente comprensivo e dettagliato, grazie principalmente all'imponente lavoro di sistematizzazione ed inquadramento teorico operato dalla scuola di Berkeley (HELGESON & KIRKHAM, 1974; HELGESON *et alii.* 1978; SHOCK & HELGESON, 1988, 1990; SHOCK & KORETSKY, 1995);

iv) i progressi nella comprensione delle proprietà di trasporto nella zona insatura (vedere ad es. YARON *et alii.*, 1984) confluiti poi nella formulazione di modelli di calcolo agli elementi finiti di estrema versatilità e potenzialità applicativa (ci riferiamo qui al popolare schema automatico MODFLOW dell'USGS ed ai suoi vari derivati, MODPATH, MT3D ecc.).

La convergenza della geochimica verso gli studi ambientali non comporta peraltro una identità di vedute con gli *ambientalisti* senso lato.

Se per il biologo l'«*ambiente*» è definito dal complesso dei biota che insistono sul territorio, per il geochimico, che, per definizione, studia la chimica del pianeta Terra («*Ghén*»), «*ambiente*» è un concetto più vasto che abbraccia l'intero epigeo. Inoltre per il geochimico, abituato a trafficare con la scala dei tempi, «*ambiente*» è un concetto dinamico e le modificazioni ambientali sono da lui viste come passi di un processo evolutivo più o meno continuo destinato a durare finché durerà il sistema solare.

Riteniamo che questa differenza epistemologica sia alla base del primato degli studi geochimici in un campo di indagine spesso improntato alla mera osservazione naturalistica dei fenomeni su scala temporale ristretta e condizionato a volte da spinte allarmistiche immotivate.

Traducendo in termini quantitativi quanto precedentemente espresso, per il geochimico lo stato dei sistemi eterogenei naturali (i.e. «*ambiente*», in senso lato) è esprimibile come un insieme di proprietà estensive (massa, momento, energia) le cui variazioni (spaziali e temporali) possono essere modellizzate quantitativamente da equazioni differenziali parziali vincolate da condizioni al limite, che definiscono i fenomeni di trasporto. Le formulazioni sono basate sul concetto generale che le proprietà estensive sono conservate rispetto ad un volume rappresentativo del sistema (REV; cf. FITTS, 1962).

$$\frac{\delta(\phi_i \rho_i \lambda_i)}{\delta t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_{\lambda_i} + \Phi_{\lambda_i} = 0$$

(dove λ è la quantità specifica di una proprietà estensiva generica ∇ definita per unità di massa, ϕ , ρ e λ rappresentano rispettivamente la frazione di volume, la densità e la concentrazione della proprietà estensiva ∇ per grammo della i -esima fase nel REV, \mathbf{j}_{λ_i} è il flusso di ∇ attraverso il REV per diffusione, convezione o advezione ed Φ_{λ_i} è la generazione di ∇ nel REV).

Se ci si pone ora il problema dell'«*inquinamento*», inteso come perturbazione antropica dei tenori elementali normali, vedremo che esso in chiave geochimica acquisisce il significato di una «*perturbazione dello stato stazionario*» inteso come bilancio tra flussi di entrata e flussi di uscita e, tradotto in termini prettamente geochimici dal concetto di «*tempo medio di residenza τ* » (OTTONELLO, 1991):

$$\tau = \frac{\text{massa nel sistema}}{\text{input per unità tempo}} = \frac{\text{massa nel sistema}}{\text{output per unità tempo}}$$

Se la nascita della cartografia geochimica coincide con i primi sviluppi applicativi della Geochimica Esplorativa (FERSMAN, 1933, 1934) il suo sviluppo nella sua accezione ambientalistica attuale va inteso, in base a quanto espresso sopra, come una presa di coscienza del fatto che per definire l'esistenza o meno di inquinamento ambientale è necessario definire prima il REV ed i tenori elementali normali all'interno di esso. In termini più espliciti «*solo a seguito di un preciso studio geochimico sul significato dei tenori elementali normali è lecito parlare di inquinamento*».

L'importanza del monitoraggio del degrado ambientale determinato dall'inquinamento del terreno, dell'aria e delle acque per attività industriali, minerarie ed agricole è oramai riconosciuta da tutti gli organismi preposti al controllo dello sviluppo. La valutazione dello stato di degrado richiede peraltro come abbiamo visto la determinazione dei tenori elementali normali per un dato territorio, che variano in maniera consistente con la natura del substrato e con la situazione climatica. In assenza di tale stato conoscitivo la mera applicazione di limiti di tolleranza internazionalmente determinati potrebbe essere fallace e lesiva per le potenzialità produttive del territorio. Cionondimeno, nella maggior parte delle nazioni in via di sviluppo, (e, purtroppo, anche nel nostro Paese) non vi è una conoscenza dettagliata dei tenori *background* degli elementi potenzialmente nocivi sul territorio. In assenza di tali dati i pianificatori territoriali e le agenzie governative non possono monitorare gli eventuali cambiamenti indotti dalle attività umane e che possono avere implicazioni sanitarie sull'uomo e sugli animali.

Sono queste le linee di ragionamento che hanno portato la ricerca geochimica internazionale alla formulazione dei progetti IGCP259 ed IGCP360 tesi alla definizione dei tenori elementali normali («*Geochemical Baselines*») a scala planetaria. Il nostro Paese ha aderito a questi progetti soltanto in data recente. Il primo passo formale è stato la costituzione da parte del Consiglio Nazionale delle Ricerche di una Commissione di Studio per la Cartografia Geochimica e l'approvazione del Progetto Strategico «*Carta Geochimica d'Italia*» i cui scopi principali sono la partecipazione italiana al Geochemical Reference Network (GRN) ed il trattamento dei dati pregressi.

È sulla base di queste premesse che vanno considerati i contributi presentati in questo volume, elaborati indipendentemente da due gruppi di ricerca, dell'Università di Napoli «Federico II» e dell'Università di Siena. Entrambi utilizzano dati in gran parte provenienti da campagne di prospezione geochimica rivolte alla ricerca di risorse minerarie. Per l'Italia, le aree in questione riguardano vaste (e comunque significative) porzioni della Toscana, della Calabria, della Sardegna, della Sicilia e dell'arco alpino, le aree cioè di ben nota vocazione mineraria. Si tratta per lo più di dati su stream-sediments e dunque particolarmente adatti ai fini suddetti. Le carte geochimiche sono corredate da istogrammi e cumulative di frequenza, con l'indicazione dei parametri statistici della distribuzione dei dati geochimici. Gli addetti ai lavori riconosceranno immediatamente la rilevanza dei dati di distribuzione PHES presentati ai fini della legislazione vigente. Ci auguriamo che tale rilevanza sia recepita anche dai non-addetti ai lavori e che, allo sforzo di ricerca supportato dal Consiglio Nazionale delle Ricerche concorrano in un prossimo futuro i vari organismi ministeriali preposti al controllo ambientale per consentire l'estensione di questa opera fondamentale di monitoraggio a tutto il territorio nazionale ed a tutti i tematismi potenzialmente utili.

Presidente Comitato 05
Consiglio Nazionale delle Ricerche

PIERO MANETTI

Cattedra di Geochimica
Università di Genova

GIULIO OTTONELLO

PRESENTATION

“Exploration Geochemistry” developed initially through the effort of Russian scientists in the thirties. First attempts to adopt exploration geochemistry techniques by western countries are also based on the pioneering studies of FERSMAN (1933, 1934), RAZUMOVSKII (1941) SMIRNOV (1954) and MALYAGA (1963), with some modifications to account for different climate. From the initial definition of internal and external factors of elemental migration, to the definition of sampling procedures and of the statistical approaches devoted to reconnaissance of hidden ore bodies through the definition of geochemical anomalies (BEUS and GRIGORIAN, 1977), exploration geochemistry progressively switched into a powerful tool for environmental monitoring.

This recent evolution of Exploration Geochemistry is essentially based on four causes:

i) recognition that all minerals (included those potentially useful from an economic point of view) are active phases in transformation cycles governed by organic species (included human beings; see to this purpose TRUDINGER and SWAINE, 1979; HOCELLA and WHITE, 1990);

ii) the improvements achieved in depicting reactive and transport properties of aqueous metals (RUBIN, 1974; with special emphasis on potentially harmful elements and species-PHES) and understanding the role of colloids in natural systems (YARIV and CROSS, 1979);

iii) the development of an impressive thermodynamic data base, due mainly to the effort of the the Berkeley school (HELGESON and KIRKHAM, 1974; HELGESON et alii., 1978; SHOCK and HELGESON, 1988, 1990; SHOCK and KORETSKY, 1995);

iv) the advancement in the comprehension of transport phenomena in the unsaturated zone (see i.e. YARON et alii., 1984), that led to the formulation of finite elements calculation models extremely powerful and versatile (MODFLOW from USGS, MODPATH, MT3D, etc.).

Convergence of Exploration Geochemistry toward environmental applications does not imply the adoption of descriptive-classificative approaches typical of most part of natural sciences. For geochemists “environment” is the state of an heterogeneous natural system, expressed by a set of extensive properties (mass, momentum, energy) whose space and time evolution may be quantitatively modelled by partial differential equations defining transport phenomena.

This sort of formulations is based on the fact that extensive properties are conservative with respect to a representative volume of the system (REV; cf. FITTS, 1962), i.e.:

$$\frac{\delta(\phi_i \rho_i \lambda_i)}{\delta t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_{\lambda_i} + \Phi_{\lambda_i} = 0$$

with ϕ_i , ρ_i , and λ_i denoting respectively volume fraction, density and concentration of the generic extensive property ∇ per gram of the i -th phase in the REV; \mathbf{j}_{λ_i} the flow of ∇ through the REV by diffusion, convection or advection and Φ_{λ_i} the production of ∇ in REV.

Concerning the “pollution” problem, defined as an alteration of normal concentration values of the elements caused by man, we see that, from a geochemical point of view, it acquires the meaning of “perturbation of the steady state” intended as the balance between input and output flows. Moreover the steady state is in geochemistry conveniently represented by the “mean time of residence tau” (OTTONELLO, 1991):

$$\tau = \frac{\text{mass in the system}}{\text{input per time unit}} = \frac{\text{mass in the system}}{\text{output per time unit}}$$

If the birth of geochemical mapping coincides with the early stages of Exploration Geochemistry (FERSMAN, 1933, 1934), it can be stated that its environmental developments came from the consciousness that, to state the existence of environmental pollution, it is necessary first to define the REV and the normal concentration values of the elements within it.

More explicitly “only after a careful geochemical study on the meaning of the normal concentration values of the elements we can speak of pollution”.

The importance of monitoring the environmental degradation caused by the pollution of soil, water and air by industrial, mining and agricultural activities, is well known to all the organizations devoted to control the economic development. To evaluate environmental degradation, as stated, we first must determine the background concentration values of the chemical elements for

a specific territory, that change with climate and geology. In the absence of this kind of information, the simple application of internationally established tolerance limits for the different elements could be misleading and could reduce damage the development rate of a territory, with no environmental benefit.

At present, in many underdeveloped countries (and, unlikely, also in our country), there is no knowledge of the background values of PHES on the territory. Without this data, land planners and governmental agencies cannot monitor eventual changes determined by human activities and, basically, the effective risk for human and animal health.

The above considerations led the international geochemical research community to the formulation of the IGCP259 and IGCP360 projects, with the aim to define on a planetary scale the "Geochemical Baselines". Our country only recently has become part of the projects. The first step was taken by CNR (National Research Council) that established a Commissione di Studio per la Cartografia Geochimica Ambientale (Commission for Geochemical Mapping) and approved a project named Progetto Strategico "Carta Geochimica d'Italia" (Strategic Project "Geochemical Map of Italy") that has, among its main objectives, the Italian participation to the Geochemical Reference Network (GRN) and the elaboration of all the previously existing data on the Italian territory.

The contributions presented here were independently processed by two different research groups from Università di Napoli "Federico II" and Università di Siena. Both have mainly used data collected in the past, in the framework of geochemical prospecting projects aimed at mineral resources investigation. In Italy, the studied areas cover large parts of Tuscany, Calabria, Sardinia, Sicily and the Alps. The investigated matter is mainly constituted by stream sediments, particularly suitable for the above mentioned purposes.

The presented geochemical maps are accompanied by histograms, cumulative frequency curves and tables reporting the statistical parameters of the geochemical data distribution. The relevance of the PHES data distribution showed on the compiled maps is quite evident. We hope that the effort accomplished by the CNR will be supported in the future by other government agencies devoted to environmental control, with the aim extend this monitoring study to the whole national territory and collect all potentially useful data.

Presidente Comitato 05
Consiglio Nazionale delle Ricerche

Cattedra di Geochimica
Università di Genova

PIERO MANETTI

GIULIO OTTONELLO

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- BEUS A. A. & GRIGORIAN S.V. (1977) *Geochemical Exploration Methods for Mineral deposits*, Applied Publishing Ltd, Wilmette, Illinois, USA.
- FERSMAN A. E. (1933) *Geochemistry*, **1**, ONTI Moscow.
- FERSMAN A. E. (1934) *Geochemistry*, **2**, ONTI Moscow.
- FITTS, 1962, "Nonequilibrium Thermodynamics", Mc Graw-Hill, New York.
- HELGESON H. C. & KIRKHAM D. H. (1974) *Amer. Jour. Sci.*, **274**, 1089-1198.
- HELGESON H. C., DELANY J. & BIRD D. K. (1978) *Amer. Jour. Sci.*, **278A**, 1-229.
- HOCELLA M. F. & WHITE A. F. (1990) *Reviews in Mineralogy*, **23**.
- MALYAGA D. P. (1963) *Biogeochemical Methods of Prospecting*, Publishing House of AN SSSR, Moscow.
- OTTONELLO G. (1991) *Principi di Geochimica*, Zanichelli, Bologna.
- RAZUMOVSKII N. K. (1941) *On the Significance of the Lognormal Law of Frequency Distribution in Petrology and Geochemistry*, Doklady Akad. Nauka.
- RUBIN A. J. (1974) *Aqueous-environmental Chemistry of Metals*, Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, Michigan.
- SHOCK E. L. & HELGESON H. C. (1988) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2009-2036.
- SHOCK E. L. & HELGESON H. C. (1990) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 915-946.
- SHOCK E. L. & KORETSKY C. M. (1995) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1497-1532.
- SMIRNOV V. I. (1954) *Geological Basis for Exploration and Prospecting for Ore Deposits*, 2nd Edition, MGU, Moscow.
- TRUDINGER P. A. & SWAINE D. J. (1979) *Biogeochemical cycling of mineral forming elements*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York.
- YARIV S. & CROSS H. (1979) *Geochemistry of Colloid Systems*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- YARON B., DAGON G. & GOLDSHMID J. (1984) *Pollutants in Porous Media*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.