

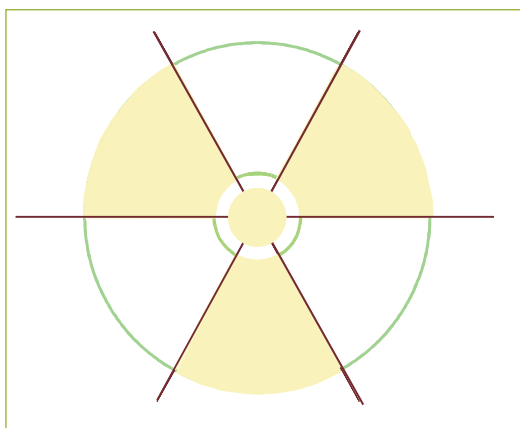


UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA "LA SAPIENZA"
DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA

Dottorato di Ricerca - XII ciclo -

Nunzia Voltattorni

Studio di formazioni argillose quali barriere geologiche per la migrazione di radionuclidi nell'ambito della radioprotezione.



Docenti Guida: Prof. S. Lombardi

Dott. L. Serva

GENNAIO 2000

RINGRAZIAMENTI

La realizzazione di questa ricerca ha visto co-protagonisti diverse persone a me care che desidero ringraziare vivamente per l'aiuto incondizionato che mi ha spesso sostenuto. Primo fra tutti il Prof. Salvatore Lombardi (Dipartimento Scienze della Terra - Università di Roma "La Sapienza") la cui saggezza mi ha spesso guidato nei meandri di una ricerca piuttosto articolata e che mi ha dato l'opportunità di usufruire della Sua infinita pazienza senza mai venire meno alla Sua posizione di Docente Guida.

La piena fiducia del Dott. Serva nei miei confronti mi ha lasciato ampio spazio nella realizzazione del lavoro, senza mai interferire nelle scelte che ho ritenuto più opportune e per questo gli sono particolarmente riconoscente.

Si ringraziano vivamente i proff. Giuseppe Sabatini (Istituto di Geochimica Ambientale - Università di Siena) e Beniamino Toro (Dip. Scienze della Terra - Università "La Sapienza" di Roma) per l'opera di attenta revisione del testo finale e per i preziosi suggerimenti forniti.

La mia stima nei confronti della Sig.ra Anna Baccani non ha limiti sia per l'assistenza tecnica durante le varie fasi del lavoro, sia per la sua amicizia e sostegno che mi ha sempre garantito con grande pazienza.

Desidero ringraziare, inoltre, la Dott.ssa Belli e il Sig. Andrea Marchetti che mi hanno dato l'opportunità di usufruire dei laboratori dell'ANPA (Agenzia Nazionale Protezione Ambiente) e che con grande disponibilità mi hanno dato l'occasione di ampliare le mie conoscenze nel campo della radioattività naturale.

Durante i tre anni in cui ho frequentato il laboratorio di Geochimica dei Fluidi, ho avuto l'opportunità di conoscere dei grandi amici che hanno condiviso le mie tante campagne: un grazie particolare va ai Dott. Alessandra Sciarra e Adriano Mattei per la loro grande disponibilità, al quasi dottore Massimo Panicali per l'aiuto "marchigiano", al Dott. Stefano Rizzo che ha messo a mia disposizione la sua grande esperienza nel campo della geoelettrica e al Dott. Flavio Cecchini che mi ha aiutato nella realizzazione delle indagini magnetometriche (e al Prof. Toro che ha messo a mia disposizione la strumentazione necessaria).

Un ringraziamento particolare va all'amico e consigliere Dott. Giancarlo Ciotoli la cui esperienza e il cui costante buon umore (che fa di lui una persona speciale) mi sono particolarmente care.

Non posso dimenticare il Dott. Stan Beaubien il cui metodo strettamente "canadese" ha permesso spesso di riordinare le idee e di organizzarle nel modo migliore.

Un grazie infinito è per Gianni che ha sopportato, condiviso e costantemente incoraggiato il proseguire del mio lavoro.

INDICE

EXTENDED ABSTRACT: A study of argillaceous formations as geological barriers: an assessment of radionuclide migration relative to nuclear repository safety

pag. VII

INTRODUZIONE

1. Premessa generale	XII
2. Obiettivi della ricerca	XII
3. Organizzazione della ricerca	XIII

SVILUPPO TEORICO

CAPITOLO 1

Lo studio dei gas endogeni nella geologia esplorativa e meccanismi di migrazione	1
--	---

Premessa

1.1 Le applicazioni della prospezione dei gas del suolo	1
1.2 Cenni sui principali meccanismi di migrazione dei gas	3
1.2.1 La diffusione	4
1.2.2 L'avvezione	6
1.2.3 Il geogas	8
1.2.4 L'esalazione	9
1.3 I gas endogeni	10
1.3.1 Gas primari	10
1.3.2 Gas secondari	11
1.3.3 Gas prodotti dal decadimento radioattivo della crosta	11
1.4 I gas del suolo	12
1.4.1 Principi generali	12
1.5 Descrizione delle principali caratteristiche delle specie gassose analizzate	13
1.5.1 L'elio	13
1.5.2 Il radon	14
1.5.3 L'anidride carbonica	15
1.5.4 Gli idrocarburi leggeri	16
1.5.5 I composti dello zolfo	16
Bibliografia	18

CAPITOLO 2

I gas del suolo nell'ambito delle indagini strutturali	23
--	----

Premessa

2.1 L'emissione dei gas in corrispondenza delle discontinuità tettoniche	23
2.2 Composizione ed emanazione dei gas endogeni in corrispondenza delle faglie attive	25
2.3 Prospezioni dei gas del suolo ed indagini strutturali	27

Bibliografia	28
---------------------	-----------

CAPITOLO 3

Le anomalie dei gas del suolo	30
--------------------------------------	-----------

Premessa

3.1 Criteri per la definizione delle anomalie dei gas del suolo	30
--	-----------

3.2 Genesi e distribuzione, in ambienti geologici, delle anomalie delle specie gassose analizzate	32
--	-----------

3.2.1 <i>Le anomalie di radon</i>	32
-----------------------------------	----

3.2.2 <i>Le anomalie di elio</i>	34
----------------------------------	----

3.2.3.1 <i>Le anomalie negative di elio</i>	36
---	----

3.2.3 <i>Le anomalie di anidride carbonica</i>	36
--	----

3.2.4 <i>Le anomalie di metano e degli altri idrocarburi gassosi</i>	39
--	----

3.2.5 <i>Le anomalie dei composti dello zolfo</i>	41
---	----

3.3 Implicazioni geologiche del rilascio dei gas endogeni in aree sismicamente attive	43
--	-----------

Bibliografia	44
---------------------	-----------

CAPITOLO 4

Le argille quali potenziali “barriere geologiche” alla migrazione dei radionuclidi	47
---	-----------

Premessa

4.1 Le argille	47
-----------------------	-----------

4.1.1 <i>Cenni sulla formazione delle argille</i>	47
---	----

4.1.2 <i>Principali proprietà dei minerali argillosi</i>	48
--	----

4.1.3 <i>La capacità di isolamento delle argille</i>	49
--	----

4.1.4 <i>Le formazioni argillose quali depositi per lo smaltimento dei rifiuti radioattivi</i>	49
--	----

4.2 Effetti della temperatura sulle argille	51
--	-----------

4.2.1 <i>Variazioni mineralogiche</i>	51
---------------------------------------	----

4.2.2 <i>Variazioni chimiche</i>	53
----------------------------------	----

4.2.3 <i>Variazioni termo-idro-meccaniche</i>	53
---	----

Bibliografia	54
---------------------	-----------

SVILUPPO SPERIMENTALE

CAPITOLO 5

Metodologie di indagine utilizzate nella ricerca	56
---	-----------

Premessa

5.1 Prospezione dei gas del suolo	56
--	-----------

5.1.1 <i>Il campionamento</i>	56
-------------------------------	----

5.1.2 <i>Gli errori di misura e le limitazioni durante la fase di campionamento</i>	57
---	----

5.1.3 <i>Strategia di campionamento</i>	58
5.2 Analisi dei campioni	58
5.3 Statistica descrittiva e rappresentazione grafica dei risultati	59
5.4 Misura del flusso di esalazione	59
5.5 Rilevamento magnetometrico	60
5.6 Analisi di spettrometria gamma su campioni di terreno	61
5.7 La tomografia elettrica dipolare	63
Bibliografia	65
<u>CAPITOLO 6</u>	
Inquadramento geologico strutturale della Val d'Era	67
Premessa	
6.1 L'Appennino settentrionale	67
<i>6.1.1 Il complesso Esterno</i>	67
<i>6.1.2 Il complesso Interno</i>	68
<i>6.1.3 La tettonica</i>	68
6.2 La Val d'Era	69
6.3 Geologia della Val d'Era	69
<i>6.3.1 Formazioni di tipo toscano</i>	70
<i>6.3.2 Il complesso Alloctono</i>	71
<i>6.3.3 Il complesso Neoautoctono</i>	71
6.4 Assetto strutturale della Val d'Era	73
<i>6.4.1 Dominio toscano</i>	73
<i>6.4.2 Complesso Alloctono</i>	73
<i>6.4.3 Complesso Neoautoctono</i>	74
6.5 La serie di Orciatice	74
<i>6.5.1 Sedimenti marini-lagunari del Miocene superiore</i>	75
<i>6.5.2 I sedimenti marini del Pliocene</i>	75
<i>6.5.3 La Selagite</i>	76
<i>6.5.4 La Termantite</i>	76
Bibliografia	77
<u>CAPITOLO 7</u>	
Geomorfologia e neotettonica della Piana di Colfiorito (Umbria)	78
Premessa	
7.1 Evoluzione tettonico-sedimentaria dell'area umbro-marchigiana	78
7.2 Lineamenti geologici	80
7.3 Depressioni tettonico-carsiche	82

7.4 Lineamenti geomorfologici	83
7.4.1 <i>Superfici di spianamento</i>	83
7.4.2 <i>Superfici di Colma</i>	84
7.4.3 <i>Morfologia fluviale</i>	84
Bibliografia	86
<u>CAPITOLO 8</u>	
Inquadramento geologico e strutturale del Graben del Campidano	87
Premessa	
8.1 Modelli geodinamici e strutturali	87
8.2 Rilevamenti gravimetrici e magnetometrici del graben campidanese	88
8.3 Stratigrafia del graben del Campidano	90
8.4 Idrogeologia del graben del Campidano	93
Bibliografia	95
<u>CAPITOLO 9</u>	
Discussione dei risultati	96
Premessa	
9. 1 Orciatico (Toscana): quale analogo naturale per lo studio della migrazione dei gas del suolo in argille caratterizzate da diversi gradi di alterazione termale	96
9.1.1. <i>Campionamento areale</i>	96
9.1.2. <i>Campionamento temporale</i>	100
9.1.3. <i>Indagini geoelettriche</i>	100
9.1.4. <i>Indagini magnetometriche</i>	101
9.1.5. <i>Analisi spettrometrica di campioni di terreno</i>	101
9. 2 Colpasquale (Marche): quale analogo naturale per lo studio della migrazione dei gas del suolo lungo sistemi di faglie attive	105
9. 3 Guasila-Suelli (Sardegna): quale analogo naturale per lo studio della migrazione dei gas del suolo in aree cratoniche stabili	108
Conclusioni	109

EXTENDED ABSTRACT

A STUDY OF ARGILLACEOUS FORMATIONS AS GEOLOGICAL BARRIERS: AN ASSESSMENT OF RADIONUCLIDE MIGRATION RELATIVE TO NUCLEAR REPOSITORY ASSESSMENT

Summary

The physical properties of clay offer the possibility to consider argillaceous formations as geological barriers to radionuclide migration in high-level radioactive-waste isolation systems. As laboratory simulations are short term and numerical models always involve assumptions and simplifications, natural analogues are extremely attractive surrogates for the study of long-term isolation. In the Orciatice area (Tuscany, central Italy) a small, outcropping subvolcanic intrusion has induced metamorphic effects in the host Pliocene clay. These conditions represent a natural model of a heat source which acted on argillaceous materials for times similar to those expected for a nuclear-waste repository. The study of this natural analogue has been performed through detailed electrical, gravity and soil-gas surveys in order to define both the geometry of the Selagite intrusion and the gas permeability of a clay unit characterised by different degrees of thermal alteration.

During the present research the central Italian region of Umbria Marche was devastated by a sequence of shallow earthquakes over a three-month-long period (Sept–Dec, 1997). Of the more than 1000 events which were instrumentally measured, three main shocks (Ms 5.5 to 5.9) caused extensive damage to homes, historical buildings and works of art. Fortunately few casualties were reported, however loss of life could have been much more severe had the earthquakes occurred during the night.

The occurrence of this catastrophic event in a region which is relatively close to Rome, as well as the long duration of the “seismic sequence”, presented a unique opportunity to apply geochemical approach studied in this study to a zone undergoing active displacement.

The site on the Island of Sardinia was chosen due to the completely different geological and tectonic regime present compared to those of the other Italian sites. An area of low seismicity in which are present numerous presumed inactive faults, this area was studied in order to obtain “background” samples which could be used as datum in the comparison of the other sites. The Campidano Graben was selected for its well described geology, minimal historical seismicity and ease of access relative to the rest of the island.

Introduction

Earth degassing is the process whereby deep-origin gases migrate (via advection and diffusion) to the soil surface through the mantle and crust. Once the gases have reached the soil horizon they can accumulate or pass to the atmosphere via “exhalation”. Measuring the concentration and exhalation of some of these naturally occurring gases (tracers) in the soil has been shown to be a useful method for the detection of fault and fracture systems [Gregory & Durrance, 1985], as these structural discontinuities can act as preferential pathways for the upward migration of deep-seated gases. This flux from depth into the near-surface environment changes the soil-gases concentrations in the zones overlying the structures. These zones define discontinuous, linear anomalies when compared with the “background” soil-gas concentrations in the surrounding areas, which are more similar to atmospheric values. This is the fundamental idea [Klusman, 1993] for soil-gas studies in tectonic prospecting. The present study is one of the first to use this approach to examine secondary gas permeability in clayey sediments caused by the intrusion of an igneous body.

The main goal of this work, which formed part of the project “Natural Analogue of the Thermo-hydro-chemical and Thermo-hydro-mechanical Response of Clay Barriers” (FI4W/CT95/0014) conducted between 06/95 and 07/98, is to understand if the thermal-mechanical stresses of emplacement of the Selagite intrusion (central Italy) induced the formation of fractures in the host

clays, and whether these effects can be considered as an analogue of the thermal alteration affecting clay back-fill/host-rock material in a nuclear waste repository due to radioactive decay.

Methodology

Soil-gas samples were collected along regular grids with a sampling density of about 500 samples per square kilometre. The studied gases included major (N_2 , O_2 , CO_2) and trace (4He , ^{222}Rn) gases, sulphur compounds like carbonyl-sulphide (COS), carbon disulphide (CS_2), and sulphur dioxide (SO_2), as well as light hydrocarbons (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , C_3H_8). Shallow soil-gas samples were obtained by pounding a stainless steel rod to a depth of 50cm, collecting gas with a syringe from a brass valve at the top and injecting this sample either into a portable Rn detector or into a pre-evacuated stainless steel cylinder for subsequent gas analysis in the laboratory.

The determination of helium was performed with a Varian Inst. Mass 4 spectrometer. Results are given as the concentration difference (DHe) between soil air helium and atmospheric helium [Holland & Emerson, 1990]. Radon determination was accomplished in the field with an EDA Inst. RDA-200 Radon Detector, whereas N_2 , O_2 , CO_2 , sulphur compounds and light hydrocarbons were analysed in the laboratory using a Fisons GC-8000 gas-chromatograph. Detectors used included a Thermal Conductivity Detector (TCD) for N_2 , O_2 and CO_2 , Flame Photometric Detector (FPD) for sulphur compounds and Flame Ionisation Detector (FID) for light hydrocarbons. Sensitivity for the first is in the low percentage range, while the latter two are about 100 ppb.

All experimental data have been processed as contour and anomaly alignment maps using the kriging method. In addition to the soil-gas surveys, gravity and geoelectrical surveys were performed to compare the aerial distribution of gas migration with the subsurface occurrence of tectonic and lithological discontinuities.

Geological settings

Orciatice area (Tuscany)

The Orciatice area, a few km NW of the town of Volterra, is located on the western edge of the Val d'Era graben.

The emplacement of the Selagite intrusive body was probably controlled by the NNW-SSE trending faults related to the post-tectonic extensional regime. Dating of this unit yields an emplacement age of 4.1 Ma [Borsi *et alii*, 1967], an age which partly overlaps with Tuscan anatectic magmatism but which precedes the Roman magmatism by 3 Ma.

According to Stefanini [1934], the Orciatice magma was intruded into shallow Pliocene sediments in the form of a sill-laccolith body fed by a narrow NW-SE trending dike. The intrusion has a chilled margin, varying from glassy to slightly porphyritic, and a massive holocrystalline core. Oxides and K-feldspars are the most abundant phases in the groundmass [Conticelli *et alii*, 1992].

The country rocks underwent thermal metamorphism, attaining pyroxene-hornfels facies in the resultant aureole [Leoni *et alii*, 1984]. Late-stage hydrothermal metamorphism has also been recognised which modified the Sr-isotopic ratios of the country rocks, but which did not affect the magmatic body [Ferrara *et alii*, 1988].

The Orciatice structure is characterised by:

- *Selagite* [Washington, 1900]: this small, shallow alkali-trachyte intrusion was emplaced in Pliocene clays. It has been described by many authors, including Rodolico [1934] and Stefanini [1934]. More recently Barberi and Innocenti [1967] performed a detailed petrographical and petrological study of the Orciatice laccolith and the closely related Montecatini subvolcanic intrusion;
- *Metamorphosed clays (Termantiti)*: the rocks of the metamorphic aureole can be subdivided into three main groups:
 - a) hornfels facies: extremely compact, hard, dark, aphanitic rocks,

- b) spherulitic rocks: differ from the hornfels facies due to a distinctly lower hardness and the presence of numerous dark spherulites embedded in a yellowish matrix
- c) “pseudo-galestrine” rocks : yellow-grey, underrated fissile shale.
- *Un-metamorphosed clays*: the Pliocene sedimentary formation in which the Orciatico laccolith was emplaced is a thick, prevalently marine, clastic sequence. Locally these sediments are represented by plastic, grey-blue, marly-silty clays.

Colpasquale area (Marche)

The earthquake-affected area is located within the central Apennines where formations belonging to the Umbro-Marchigian pelagic domain outcrop [Calamita & Deiana, 1987]. In general the geology of the area has evolved from Mesozoic/Cenozoic carbonate formations, to Upper Cretaceous/Oligocene marly limestones, marls and marly clays, and finally culminating in a foredeep turbidite sequence deposited from the Miocene onwards. Local structures in this area are often compressional, such as NE verging folds and NW-SE and N-S trending thrusts. Several high-angle extensional faults are superposed on these compressive features, generally bordering Plio-Pleistocene and Holocene basins which are filled by continental deposits. Some of these tectonic elements are considered to be active faults [Cello *et al.*, 1997]. The Colfiorito and Cesi faults are the two main structures crossing the epicentral area: they border the eastern side of the Colfiorito basin, trend NNW and are 7.5 and 6.0 km long, respectively [Bozzano *et al.*, 1998].

Guasila-Suelli area (Sardinia)

The geology of the Campidano Graben has been revised many times by various authors [Pecorini *et al.*, 1988; Cerchi, 1982; Pala *et al.*, 1982a, 1982b; Egger *et al.*, 1988]. According to the more recent publications, most of the island basement consists of granitic-metamorphic rocks of Paleozoic age. The western area is traversed by a Tertiary rift structure which approximately follows a S-N trend from the Gulf of Cagliari to the Gulf of Asinara. The Campidano Graben, superimposed on the southwestern portion of this structure [Caboi *et al.*, 1983; 1986; Fanfani *et al.*, 1986], is narrow, deep (3,000-5000 m in the central portion) and trends essentially NW-SE. It is limited by two Paleozoic granitic-metamorphic horsts and bounded by regional faults. Generally the Campidano Graben is differentiated into two sectors: i) the northern, NS-trending Campidano Graben of Oristano and ii) the southern, NW-SE trending Campidano Graben of Cagliari.

Historical information regarding Sardinian seismicity outlines a low seismicity zone in the southern part of the Campidano region (including events in 1615, 1771, 1835 and 1855) while in the northern sector only one earthquake recorded on June 1870, with a Mercalli Intensity of V degree. In regards to significant instrument-recorded earthquakes, only one event has been studied in detail [Peronaci, 1953]: that being the November 13th 1948 earthquake (M=5.0) that occurred in the Tempio Pausania area (epicenter: lat. 40.1 N and long. 80.9 E).

Synthesis of the obtained results and concluding remarks

Orciatico area (Tuscany)

The results of this study provided specific information about the soil-gas permeability of the Orciatico clay units which are characterised by different degrees of thermal alteration.

Radon and carbon dioxide soil-gas anomalies are concentrated in the areas of the Selagite intrusion and the fractured and thermally-altered clays (Termantite), while further from these fractured zones no appreciable soil gas anomalies occur due to the sealing of these intact clays. This distribution is likely due to intense fracturing of clays along the laccolith boundary, as it is reasonable to suppose that the intrusion of the Orciatico laccolith caused mechanical stress and

contact metamorphism in the clay. This observation indicates that the clay sequence, in spite of its thickness and plasticity, is far more permeable to naturally migrating gas if it is fractured and metamorphosed. In addition, the association of a trace gas (radon) with CO₂ suggests that the latter acts as a carrier gas of the former; if the pressure of carbon dioxide is sufficient, it can form a free gas phase (i.e. bubbles) and advect rapidly within the rock, scavenging Rn as it rises through the groundwater and up into the unsaturated zone.

In terms of other gases, helium concentrations locally reach values which are significantly above the atmospheric content, suggesting a deep origin. Positive He anomalies in apparently-intact clays infer the presence of buried deep structures linked to regional faulting that favoured gas migration towards the surface. Finally, although without isotopic analyses it is not possible to define the origin of the other analysed soil-gas species (e.g. CH₄, COS, C₃H₈), it is likely that their distribution was also influenced by the contact metamorphism because the highest values are present over the metamorphosed clays.

Vertical electrical soundings and dipole electrical tomography profiles outlined a laccolith that is strongly altered, especially in the northern sector, and the possible presence of terminating dikes in the north-central part. The main resistive lineaments, which represent highly permeable zones within the clays, correspond to where the highest Rn, CO₂, CH₄ and COS soil-gases anomalies occurred. The presence of very low resistivities (<5 ohm*m) in the north-eastern sector of the area may be attributed to secondary hydrothermal mineralisation (during intrusion of the Orciatice body) that may have caused the anomalous Rn, C₃H₈, CH₄ and COS values found in the same sector. The gravity survey confirmed the presence of a body (i.e. the Selagite intrusion) with a density higher than the un-metamorphosed clays; in general the gravity model qualitatively agrees with the interpreted geoelectrical section.

Colpasquale area (Marche)

Soil gas data collected over a one year period in an area affected by recent seismic activity shows interesting trends which coincide with known or inferred structural discontinuities. In particular four sampling campaigns near the area of Colpasquale, conducted a day, a week, a year and two years after a Ms 5.6 earthquake, show reproducible Rn trends which coincide well with a probable fracture-zone (S.Martino-Costa fault). The lack of a corresponding trend in the other soil gases measured implies a shallow structure. In contrast a more regional survey conducted near Fontanelle a year after the seismic event show a clear NS trend for Rn, CO₂, He and CH₄; the first two gases correspond extremely well with a known structure. The congruence of many gases, including He, may indicate that transport occurred along the fault due to the changing stress regime.

Guasila-Suelli area (Sardinia)

The soil gases survey performed in Sardinia, involved 168 samples collected along an area between Guasila and Sisini villages (1sample/250 m). These site was chosen to intersect a fault segment that has been shown to be inactive for the last 1Ma through paleomagnetic studies (per.comm. C.Faccenna). In this way soil gas samples above a seismically inactive (and presumably “geochemically inactive”) fault could be studied as a “benchmark” for comparison with results collected over “active” faults. Data statistics indicate that gas concentrations range between average gas concentrations observed in Italian soils (S. Lombardi unpublished data) and atmospheric values. In particular, no helium trends were detected.

Radon shows some peaks, the highest of which is >90 Bq/L. It should be noted, however, that anomalous values were found in proximity of granite outcrop, which is known to encourage radon production. In any case the vast majority of radon values are less than the anomaly threshold defined for Italian soils (25 Bq/L) based on thousands of soil gas samples collected during the last 20 years (S. Lombardi unpublished data). Similarly, both CO₂ and He values lie below the anomaly

thresholds calculated for Italy, which are 1.5% (v/v) and 150 ppb, respectively. The other analyzed gases, including sulfur compounds and light hydrocarbon give the same results.

This data appear to support the hypothesis that this fault segment is inactive, both seismically and geochemically, and it does not provide an active conduit for upward migration from deep sources.

Introduzione

1. PREMESSA GENERALE

L'obiettivo principale di questa ricerca è stato di migliorare le conoscenze di base su quelli che sono i meccanismi di migrazione dei fluidi nel sottosuolo e valutare le condizioni geologiche di

impermeabilità e di idoneità delle formazioni argillose a costituire barriere per la fuga dei gas, prerogativa indispensabile per i siti di confinamento di materiale radioattivo.

Negli ultimi decenni si è sviluppata la necessità di costruire depositi per lo smaltimento di scorie radioattive a lunga vita. Benché le cinque centrali nucleari costruite in Italia siano da tempo in disuso, il problema dello smaltimento di materiale radioattivo persiste: infatti, poiché non esistono normative idonee allo smaltimento delle scorie radioattive, si riesce, solo in parte, allo stoccaggio di rifiuti ospedalieri ed industriali.

Lo smaltimento di scorie radiattive è stato effettivamente affrontato solo da alcuni Paesi dove è fortemente sviluppato l'uso di centrali nucleari (ad esempio, in Canada e Germania da tempo sono stati costruiti dei depositi sotterranei di scorie radiattive). In altri (Spagna, Belgio, ecc.) si è in fase avanzata di studio della capacità di barriera di litotipi considerati idonei (graniti, domi salini e formazioni argillose). Data la complessità del problema, l'Italia è in notevole ritardo in questo tipo di studi soprattutto a causa delle situazioni economica e politica vigenti che limitano le ricerche inerenti la costruzione di tali opere e la scelta del sito.

Le caratteristiche geologiche dell'Italia sono abbastanza complesse, non è facile individuare una o più zone che non siano interessate da faglie, fratture, fenomeni vulcanici, sismici o quant'altro sia tipico di un'area giovane, e quindi molto attiva, dal punto di vista geologico.

E' bene ricordare che la realizzazione di un deposito per lo stoccaggio di scorie radioattive a lunga vita prevede due fasi fondamentali: la fase ingegneristica (progettazione dell'opera) e la fase della messa in posto dell'opera (scelta del sito). Relativamente alla prima fase, numerosi organismi, tra cui, in Italia, ANPA ed ENEA, stanno studiando da molti anni le problematiche inerenti la realizzazione di tali depositi, ponendo particolare attenzione alla salvaguardia della salute dell'ambiente e dell'uomo. Uno dei fattori che è stato preso in considerazione con particolare cura è la deperibilità di tali opere; quest'ultime per quanto possano essere progettate e costruite con scrupolosità, tuttavia non potranno avere durata a "scala geologica". E' di particolare importanza, quindi, individuare formazioni geologiche che possano "contenere" i prodotti naturali della fissione (radionuclidi) che si formano all'interno di depositi di scorie radioattive, garantendone il completo isolamento per tempi geologici, oltre, cioè, i 100.000 anni.

Uno dei fenomeni tipici che si verifica all'interno di tali depositi è la genesi di gas (idrogeno, metano, elio, radon ed anidride carbonica) per molteplici cause: corrosione anaerobica dei metalli, degradazione microbiologica, chimica e termale del deposito, radiolisi dell'acqua, decadimento alfa degli attinidi. L'aumento della pressione del gas generato può portare alla genesi di fratture e microfratture con conseguente migrazione del gas che si è formato. Il pericolo più grande a cui si va incontro durante la migrazione del gas generato è la contaminazione dell'idrosfera a causa degli elementi fortemente inquinanti di cui è ricco.

E' quindi di vitale importanza disporre del maggior numero di informazioni possibili sia sulle modalità di migrazione dei gas sia sull'area di ubicazione del deposito (sito) nonché sulle zone adiacenti al fine di prevenire qualsiasi fenomeno che possa in qualche modo creare una instabilità nel delicato equilibrio dell'ambiente in cui viviamo.

Da studi effettuati su analoghi naturali, quali il reattore naturale di Oklo (Gabon), si evince che uno dei litotipi che maggiormente presenta caratteristiche idonee per tale smaltimento sono le formazioni argillose purché abbiano uno spessore elevato, siano impermeabili ai fluidi, siano in aree non sismicamente attive.

Date le caratteristiche fisico-chimiche dei minerali argillosi e delle argille stesse, le formazioni argillose possono essere considerate potenziali barriere geologiche alla migrazione di radionuclidi da sistemi di confinamento di scorie radioattive a lunga vita.

Data la complessità dei fenomeni che avvengono all'interno di un deposito e la scala dei tempi molto lunga durante la quale si manifestano tali fenomeni, le simulazioni non possono né riprodurre né verificare con fedeltà l'insieme degli eventi caratteristici di un deposito. Allo stesso tempo i modelli numerici, che sono spesso utilizzati in questo tipo di studi, comportano delle

semplificazioni dei sistemi naturali che li rendono inaccettabili. Pertanto, gli analoghi naturali possono essere proficuamente utilizzati per lo studio dell'isolamento di materiale nocivo a lungo termine.

Nell'area di Orciatice (Toscana), un'intrusione subvulcanica affiorante ha indotto effetti metamorfici nell'argilla pliocenica circostante. Queste condizioni possono rappresentare un interessante modello naturale per lo studio delle modifiche termo-meccaniche, termo-idrauliche, chimico-fisiche e mineralogiche dei minerali argillosi a causa di una sorgente di calore.

Nell'ambito della presente tesi, lo studio di questo analogo naturale è stato attuato mediante l'esecuzione di campagne di gas del suolo, di profili di magnetometria e di tomografia elettrica dipolare, di analisi di campioni di suolo per la determinazione di elementi radiogenici. Lo scopo di tali indagini è stato di dare un contributo sia per la definizione della geometria del corpo intrusivo e delle argille metamorfosate e sia per lo studio della permeabilità delle argille caratterizzate da diversi gradi di alterazione termica.

La ricerca, inoltre, si avvale anche di numerosi dati sulle caratteristiche mineralogiche, idro-meccaniche e idro-chimiche delle argille plioceniche di Orciatice dato che tale area è stata oggetto di studio nell'ambito di un progetto di ricerca CEE (*"Natural analogues of the thermo-hydro-chemical and thermo-hydro-mechanical response of clay barriers"*, Contract n° FI-4W/CT95/0014) relativo allo studio di analoghi naturali.

Parallelamente allo studio del suddetto analogo naturale, si è ritenuto di particolare interesse scientifico lo studio delle aree che sono state interessate dal sisma del 26 settembre 1997: il controllo della variabilità o meno delle concentrazioni dei gas del suolo durante e dopo il fenomeno sismico può essere, infatti, di notevole aiuto nella comprensione dei meccanismi di migrazione dei gas lungo sistemi di faglie attive. Anche in questo caso, le simulazioni effettuate in laboratorio non permettono di acquisire informazioni sufficienti per la creazione di modelli fisici, rendendo così necessario lo studio *in situ* attraverso un monitoraggio che permetta il controllo di eventuali variazioni di concentrazione dei gas del suolo nel tempo.

Al fine di valutare correttamente i valori di concentrazione di gas del suolo nelle aree suddette, è stata condotta un'ulteriore campagna di prospezione in Sardegna in un'area all'interno del Graben del Campidano. La Sardegna è una regione di estremo interesse in quanto costituisce una zona cratonica stabile, la cui "calma" geologica è testimoniata dalla quasi totale mancanza di attività sismica. I risultati ottenuti da questa campagna di prospezione sono stati utilizzati come dati di riferimento mettendo a confronto le concentrazioni dei gas del suolo di aree stabili e aree sismicamente attive, finalizzando lo studio all'individuazione di modelli geochimici di migrazione dei gas del suolo.

2. OBIETTIVI DELLA RICERCA

Nell'ambito di un'ampia ricerca europea volta allo studio delle varie caratteristiche geologiche delle argille in condizioni naturali e non, è stato intento di tale ricerca offrire un contributo, mediante un approccio multidisciplinare, allo studio della permeabilità delle formazioni argillose e dei fenomeni di migrazione dei gas all'interno delle stesse sia dal punto di vista del "performance assessment" (valutazione del rischio di migrazione di radionuclidi) sia per la caratterizzazione di siti per impianti di smaltimento geologico di scorie radioattive. Fra le numerose indagini volte a definire il comportamento geotecnico, termomeccanico, idrogeologico, mineralogico, ecc., delle argille, è stato fatto particolare riferimento alla geochemica dei fluidi in fase gassosa. L'applicazione di tale metodo ha dato negli ultimi anni, ottimi risultati nei campi della ricerca geotermica, petrolifera e mineraria, in idrogeologia e, infine, nelle ricerche ambientali (rischio sismico, radioattività ambientale, ecc.). Lo studio delle concentrazioni dei gas del suolo e della loro migrazione ha assunto un ruolo importante anche nelle indagini strutturali dato che tali fenomeni sono controllati dall'esistenza di importanti e profonde discontinuità tettoniche che danno origine a zone di elevata permeabilità e costituiscono vie preferenziali di risalita dei fluidi.

Pertanto si è cercato, innanzitutto, di migliorare le conoscenze di base su quelli che sono i meccanismi di migrazione dei fluidi e valutare le condizioni geologiche di impermeabilità e di idoneità di formazioni argillose a costituire barriere per la fuga dei gas, prerogativa indispensabile per i siti di confinamento di materiale radioattivo.

Si è cercato quindi di studiare la fuga dei fluidi in funzione dell'assetto geologico del sottosuolo tenendo conto dello spessore della copertura argillosa e del substrato, dei lineamenti tettonici sepolti e attivi, delle caratteristiche idrogeologiche, delle condizioni di stress (termici, meccanici, ecc.) a cui sono state sottoposte le formazioni argillose. Lo scopo di tale studio è stato quello di valutare l'effettiva impermeabilità delle argille (e, quindi, la loro idoneità a costituire barriere geologiche) ai gas, in sistemi definiti "analoghi naturali".

3. ORGANIZZAZIONE DELLA RICERCA

Al fine di perseguire gli obiettivi preposti, la ricerca è stata articolata in due fasi: un iniziale sviluppo teorico a cui è seguita la fase sperimentale.

Inizialmente, attraverso una attenta ed accurata ricerca bibliografica, si è ritenuta necessaria una introduzione sui principi teorici della migrazione dei gas esaminando i vari processi di migrazione, l'origine e le caratteristiche delle specie gassose (Cap. 1)

Le possibili applicazioni della prospezione dei gas del suolo nelle indagini strutturali è stato l'oggetto del secondo capitolo: le informazioni che i gas endogeni possono dare per l'ubicazione della fratture stesse, la determinazione delle loro caratteristiche geometriche, e della loro attività anche ai fini di una eventuale valutazione del rischio sismico sono argomenti di particolare interesse nel campo della geologia esplorativa soprattutto quando il metodo adottato è molto semplice, poco dispendioso e riesce spesso laddove i metodi tradizionali sono carenti di informazioni.

Dato che tutta la ricerca verte sulle prospezioni dei gas del suolo in diverse località italiane caratterizzate dalla presenza di formazioni argillose, sono stati presentati quelli che sono le caratteristiche principali delle argille in generale ma alla luce del loro eventuale utilizzo nell'ambito dei depositi di smaltimento di scorie radioattive a lunga vita (Cap.4).

Lo sviluppo teorico del presente lavoro si conclude con l'acquisizione e descrizione delle caratteristiche geologiche delle aree oggetto di studio.

Lo sviluppo pratico è stato condotto attraverso l'acquisizione e l'elaborazione dei dati geochimici mediante la prospezione dei gas del suolo a differente scala in tre località italiane caratterizzate da differenti situazioni geologiche:

- ⇒ **Orciatico (Toscana)**: quale analogo naturale per lo studio della migrazione dei gas in argille caratterizzate da diversi gradi di alterazione termale
- ⇒ **Colpasquale (Marche)**: quale analogo naturale per lo studio della migrazione dei gas lungo sistemi di faglie attive;
- ⇒ **Guasila-Suelli (Sardegna)**: quale analogo naturale per lo studio della migrazione dei gas in aree cratoniche stabili.

Nell'area di Orciatico, oltre alle prospezioni di gas del suolo sono state condotte indagini geoelettriche e magnetometriche e sono state analizzate sei carote di terreno attraverso analisi di spettrometria gamma.

CAPITOLO 1

LO STUDIO DEI GAS ENDOGENI NELLA GEOLOGIA ESPLORATIVA ED I MECCANISMI DI MIGRAZIONE

PREMESSA

Il principale obiettivo di questo capitolo è quello di dare una visione per quanto possibile globale sulla prospezione dei gas del suolo e sui suoi diversi campi di applicazione, attraverso dei riferimenti da lavori particolarmente significativi della letteratura internazionale e nazionale. In secondo luogo verranno descritti sommariamente, per una migliore comprensione dei risultati, i principali meccanismi di migrazione dei gas con cenni alla teoria del *geogas*. Nella parte finale del capitolo, infine, sono riportate alcune informazioni sull'origine e sulle caratteristiche chimico-fisiche delle specie gassose studiate.

1.1 Le applicazioni dello studio dei gas del suolo

Lo studio dei gas del suolo rientra nel vasto gruppo dei metodi geochimici di prospezione superficiale. Tale metodo consente di ottenere informazioni utili alla comprensione di quei processi geologici che, nel sottosuolo, danno luogo alla produzione e migrazione di gas. Esso viene utilizzato (spesso con successo) nelle ricerche di giacimenti di idrocarburi, di serbatoi geotermici, di corpi mineralizzati e, negli ultimi anni, anche in ricerche ambientali quali: lo studio degli aloni di dispersione di inquinanti nei suoli; *land-use* (ricerca di discariche per RSU abbandonate); *radioactive waste* (stoccaggio di scorie radioattive ad alta attività). In quest'ultimo campo esso si presta bene sia per lo studio delle barriere di permeabilità (*host rocks*) sia per lo studio dei processi di migrazione dei radionuclidi nel *far-field* (nelle formazioni geologiche a contatto con le barriere artificiali).

La peculiarità di questo metodo rispetto ad altri metodi geochimici tradizionalmente accettati (studio del chimismo di acque sorgive e di pozzi; di fumarole; *gas vents*; etc. - prospezioni basate sull'esistenza di manifestazioni puntuali) consiste nel fatto che, data l'estrema mobilità del gas e la sua capacità di migrare anche attraverso spesse coltri di sedimenti poco permeabili (formazioni argillose, *flysch*, etc.), specie gassose di origine profonda possono pervadere i pori del suolo dando origine in superficie ad aloni di dispersione ben definibili arealmente (prospezione di tipo areale). Ciò significa che la prospezione dei gas del suolo può essere utilizzata in genere in ogni possibile scenario geologico prescindendo dalla esistenza di manifestazioni puntuali e talvolta sporadiche come pozzi e/o sorgenti. In particolare, tale metodologia si presta in modo ottimale per lo studio di bacini argillosi dove altri metodi possono risultare scarsamente idonei; essa può essere condotta sia mediante l'esecuzione di indagini regionali (1-2 campioni per chilometro quadrato), sia di estremo dettaglio (100 ed oltre campioni per chilometro quadrato).

Lo studio delle concentrazioni e delle associazioni tra i vari gas di origine profonda e/o mista e, ovviamente, della loro distribuzione areale permette di valutare i processi geologici che avvengono nel sottosuolo.

I primi lavori sull'applicazione del metodo di studio dei gas nel suolo, noto nella letteratura internazionale come *surface soil-gas prospecting*, sono stati effettuati in Germania e nell'ex Unione Sovietica ed hanno riguardato la ricerca petrolifera in un momento in cui la conoscenza del movimento degli idrocarburi gassosi attraverso le rocce sedimentarie assunse una notevole importanza commerciale per la ricerca degli idrocarburi stessi [Laubmeyer, 1933; Sokolov, 1932; Illing, 1933; Muskat, 1946]. La base teorica su cui si era sviluppato il metodo dipendeva dall'esistenza di un fenomeno conosciuto come *microseepage* ("microfiltrazione") o migrazione

verticale. Nelle aree in cui erano presenti giacimenti di idrocarburi nel sottosuolo la presenza nei pori del suolo di elevate concentrazioni di metano, ha contribuito a sviluppare tale metodologia che in seguito è stata migliorata con la misura di idrocarburi gassosi più pesanti come l'etano, ad esempio, di inequivocabile origine non biogena [Sokolov, 1932]. Negli anni '40 Rosaire fu il primo a cercare di integrare i dati geofisici con quelli geochimici nella risoluzione di problemi legati all'esplorazione petrolifera. Egli ha suggerito che gli alti strutturali evidenziati nelle prospezioni sismiche costituivano le strutture più favorevoli alla presenza di serbatoi petroliferi, dando in questa maniera indicazioni sulla profondità di tali strutture. Al contrario la presenza in superficie di concentrazioni anomale di idrocarburi gassosi nell'area circostante l'alto strutturale, pur non consentendo di dare informazioni sulla profondità, poteva essere indicativa di una struttura produttiva. Negli ultimi venti anni la letteratura internazionale ha prodotto una grande quantità di lavori sulla prospezione superficiale dei gas del suolo, basta citare i libri di Siegel [1974] e Levinson [1974] e le revisioni critiche di Philp & Crisp [1982] e Price [1986]. Jones & Drozd [1983] suggeriscono che il fenomeno della migrazione di idrocarburi leggeri dai giacimenti verso la superficie (*near-surface microseeps*) rappresenta un meccanismo importante nella "vita" dei giacimenti e che, di conseguenza, l'esplorazione geochimica di superficie può costituire un valido strumento nella valutazione della presenza di potenziali serbatoi petroliferi. Inoltre gli autori propongono un metodo empirico, basato sulla misura delle concentrazioni e sui rapporti quantitativi tra idrocarburi gassosi (metano, etano, propano e butano), per prevedere la produttività ad olio o a gas di un giacimento.

Lo sviluppo dell'esplorazione mineraria, in particolare quella dell'uranio degli anni '60, diede un impulso decisivo allo studio delle specie gassose di origine endogena, ed in primo luogo il radon in quanto direttamente associato alle mineralizzazioni uranifere. Tuttavia l'applicazione dello studio dei gas nel suolo alla ricerca mineraria, ed in seguito anche a quella geotermica, mostra delle limiti nei confronti delle applicazioni all'esplorazione petrolifera. Uno dei problemi più critici è dovuto proprio alla natura della ricerca esplorativa nell'industria mineraria, dove spesso il campionamento dei gas risulta difficoltoso in quanto viene effettuato in aree in cui affiorano rocce competenti. Inoltre, le mineralizzazioni si presentano generalmente in estensioni a piccola scala e con caratteristiche più complesse di molti giacimenti di idrocarburi. Da questo risulta la necessità di un campionamento di dettaglio e pertanto più lungo e dispendioso.

La ricerca dell'uranio negli anni '50 e nei primi anni '60 fu fondata esclusivamente sull'individuazione sistematica di radiazioni alfa provenienti dal decadimento del radon lungo affioramenti di formazioni favorevoli alla presenza di tale minerale [Tanner, 1959; Adams & Lowder, 1964]. Studiando tale fenomeno Tanner [1964; 1978] rielaborò gli studi precedenti sui processi di migrazione del radon nel sottosuolo cercando di verificare l'esistenza dei meccanismi di migrazione (diffusione o trasporto di massa) del radon noti in letteratura una volta che gli atomi di uranio vengono adsorbiti sulla superficie dei granuli di roccia o racchiusi nei pori del suolo. Il primo grande progetto di ricerca sullo studio del comportamento e della migrazione dei gas, che ha contribuito anche all'esplorazione di giacimenti uraniferi, fu il NURE (National Uranium Resource Evaluation) proposto negli Stati Uniti a cavallo degli anni '80. In seguito Rose *et alii* [1979] pubblicarono un libro sui metodi geochimici nell'esplorazione mineraria, in esso un intero capitolo era dedicato allo studio del comportamento e alle modalità di movimento di gas come anidride carbonica, elio, radon, metano e solfuri nel sottosuolo, e sulle eventuali relazioni con le variabili meteorologiche. Infine McCarthy & Reimer [1986] e Klusman, [1993] propongono nei loro lavori un riassunto delle possibili applicazioni della prospezione dei gas del suolo nel campo dell'esplorazione mineraria, petrolifera, geotermica, e nella previsione del rischio sismico e vulcanico.

Dagli anni '70 fino ad oggi lo sviluppo dell'esplorazione geochimica, accompagnato dal miglioramento tecnologico in fase di campionamento ed analisi, ha permesso l'acquisizione di numerosi dati sui processi di degassamento della Terra [Golubev *et alii*, 1974; Gold & Soter,

1985; Durrance & Gregory, 1990; Torgersen, 1990]. I primi modelli fisici di migrazione sono stati elaborati soprattutto negli studi di protezione ambientale, in particolare sulla radioattività indotta dal radon [Fleischer & Mogro-Campero, 1978; 1979a; 1979b; Mogro-Campero & Fleischer, 1979; Fleischer *et alii*, 1980; Soonawala & Telford, 1980; Wilkening, 1980; Kristiansson & Malmqvist, 1982; 1984; 1987; Malmqvist & Kristiansson, 1984; 1985; Varhegy *et alii*, 1986; 1988; 1992; Nazaroff, 1992], sul problema dello smaltimento geologico di rifiuti tossici o radioattivi [Rasmuson, 1984; Hermansson, 1991a,b; Rodwell & Nash, 1991] e sulla contaminazione di suoli e falde acquifere [Barber *et alii*, 1990; McWorther, 1990].

Tuttavia la maggior parte di questi modelli possiede un carattere fisico-matematico che spesso oltrepassa la preparazione di base che costituisce il bagaglio culturale di un geologo, ed inoltre pochi degli autori tengono sufficientemente conto dei fattori geologici alla scala naturale. Ne consegue che le conoscenze sui fenomeni di migrazione, in relazione alle situazioni geologiche reali, sono ancora insufficienti per poter dare una “classificazione” dei meccanismi di migrazione esistenti in relazione alla natura litologica delle rocce, alle condizioni di pressione e temperatura, alla circolazione delle acque sotterranee, all’esistenza di stress tettonici e vie preferenziali di migrazione [Etiope, 1995].

1.2 Cenni sui principali meccanismi di migrazione dei gas

I principi geologici che sono alla base dei meccanismi di migrazione dei gas riguardano le relazioni tra i fenomeni di degassamento della Terra e la geodinamica.

La migrazione dei gas è strettamente legata alla presenza di una sorgente di gas (serbatoi di fluidi, idrocarburi in bacini sedimentari, presenza di fluidi geotermici in aree vulcaniche o in zone legate a fenomeni magmatici o metamorfici) ed all’esistenza di canali preferenziali di movimento che permettono al gas di migrare sia verticalmente che orizzontalmente. I percorsi preferenziali di movimento sono costituiti da zone che, naturalmente, offrono minor resistenza al moto: le zone di maggior permeabilità in una sequenza litologica entro le quali il gas può migrare orizzontalmente (p.e. livelli sabbiosi all’interno di una sequenza argillosa), e le discontinuità tettoniche dove il gas tende a migrare verticalmente (p.e. faglie e fratture).

La natura della forza motrice della migrazione può cambiare più volte durante la risalita dei gas a causa delle situazioni geologiche e delle condizioni fisico-chimiche che si incontrano man mano (variazioni di temperatura, pressione, reazioni e precipitazioni chimiche che possono far variare la permeabilità delle formazioni attraversate). Inoltre le rocce, ed i fluidi in esse contenuti, possono essere sottoposte ad enormi carichi, fenomeni di compattamento (subsidenza), e stress tettonici che possono modificare le modalità di migrazione in maniera imprevedibile. L’interazione di tutti questi fattori può dar luogo a processi di migrazione variabili nel tempo in maniera tale che la fuga dei gas verso la superficie terrestre debba venire considerata, almeno alla scala dei tempi geologici, un fenomeno intermittente [Gold & Soter, 1985; Torgersen & O’Donnel, 1991].

Il movimento dei gas nel sottosuolo può essere indotto da due tipi di forze:

- ⇒ gradienti di pressione
- ⇒ gradienti di concentrazione.

Nel primo caso si tratta di un processo macroscopico in cui la massa gassosa si muove attraverso le fratture del sottosuolo da zone di alta pressione verso zone di bassa pressione; tale trasporto di massa viene detto in letteratura *avvezione*. Nella letteratura internazionale vengono usati come sinonimi di avvezione termini come *trasporto di massa*, *fluid flow*, *air flow*, *non-diffusive transport*. Alcuni autori, tuttavia, hanno utilizzato il termine di *convection* [Guerrieri & Valenza, 1988] il cui significato dovrebbe essere quello di un movimento avveztivo indotto da gradienti di temperatura: un gas più caldo che risale per galleggiamento diminuendo la sua densità all’aumentare della temperatura. Comunque

è improprio definire convettivo qualcosa che è indipendente da effetti termici.

Nel secondo caso si tratta di un processo microscopico (molecolare) in cui le particelle di gas muovendosi in maniera disordinata tendono ad uniformare la loro concentrazione nello spazio a disposizione; in questo caso si parla di *diffusione* del gas. Da questo si presume come per l'avvezione giochi un ruolo molto importante la presenza di vie preferenziali (faglie e fratture), che garantiscono anche velocità e distanze più elevate, mentre nel caso della diffusione è importante la natura dei granuli e degli spazi intergranulari. Nel sottosuolo raramente i due processi agiscono indipendentemente, per cui il movimento di un gas è quasi sempre dovuto ad una loro combinazione.

1.2.1 La diffusione. Il termine diffusione si riferisce ad un processo molecolare che provoca uno spostamento di materia la cui forza motrice è dovuta alla presenza di gradienti di concentrazione che spingono le molecole di gas ad uniformare la loro concentrazione nello spazio. Il fenomeno della diffusione è regolato dalla Legge di Fick secondo la quale un costituente di una massa gassosa fluisce nella direzione opposta a quella in cui aumenta il gradiente di concentrazione. Ponendo il caso di un flusso diffusivo di gas unidimensionale da zone ad alta concentrazione verso zone a bassa concentrazione, i valori più elevati di flusso si troveranno lungo la direzione del flusso stesso. In tale maniera la Legge di Fick regola il flusso diffusivo relazionandolo direttamente al gradiente di concentrazione ed a una costante:

$$f = -D \frac{dC}{dz} \quad 1.1$$

dove:

- f = l'intensità del flusso diffusivo ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$);
- D = il coefficiente di diffusione molecolare (cm^2/s), esso è una costante propria del gas e varia con la temperatura, la pressione e la natura del mezzo attraversato. Poiché nei pori delle rocce tale mezzo è generalmente l'aria o l'acqua, vanno pertanto distinti i due coefficienti, D_a o semplicemente D_m e D_w , per ogni specie gassosa. In questa equazione D ha un valore medio per la roccia attraverso cui il gas diffonde ed è assunto uniforme per tutto il tratto z ;
- dC = la variazione della concentrazione del gas nel mezzo attraversato (m^3/m^3) lungo in tratto dz (m).

Considerando che nella diffusione di un gas il coefficiente di diffusione (D) è influenzato anche dalla porosità del mezzo, dalla tortuosità del percorso e dalle reazioni chimiche che possono avvenire sulla superficie dei granuli, l'intensità del flusso diffusivo nelle formazioni geologiche non può essere determinata con esattezza, pertanto si può considerare ragionevole l'approssimazione fornita dall'equazione 1.1. Nella tabella 1.1 sono riportati i valori di D_e e D per alcune specie gassose.

Il termine C rappresenta la solubilità del gas in acqua: in effetti il termine C/h corrisponde dimensionalmente ad un coefficiente di solubilità. Per una colonna di acqua dolce il suo tipico valore è $0.003 (\text{m}^3/\text{m}^3)/\text{m}$. Assumendo un coefficiente di diffusione $D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, il calcolo di I per un flusso diffusivo attraverso una sezione di 1 cm^2 produce un valore approssimativo di $3 * 10^{-11} \text{ cm/s}$. Questo valore è sicuramente più elevato di tutti i valori di intensità di flusso diffusivo misurati in situ. Comunemente nel suo movimento di diffusione il gas incontra sicuramente degli acquiferi e se l'acqua non è completamente satura di gas questo può essere trasportato in soluzione e poi rilasciato in altre zone.

La quantità di gas che viene disciolto in una colonna unitaria di acqua può essere espressa come :

$$Q = It = I \frac{L}{v} \quad 1.2$$

dove

- Q = quantità di gas disciolto (cm^3)
- I = intensità del flusso diffusivo (cm/s)
- t = il tempo impiegato dalla corrente d'acqua per attraversare la sorgente di gas (s)
- L = la lunghezza del tragitto attraverso la sorgente di gas (cm)
- v = velocità dell'acqua (cm/s).

Tab. 1.1 Coefficienti di diffusione efficace (D_e) e globale (D) nel suolo calcolati per alcune specie gassose.

	$D_e (\text{cm}^2/\text{s})$	$D (\text{cm}^2/\text{s})$
$^{222}\text{Rn} \dagger$	$3\text{--}5 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$
$^4\text{He} \ddagger$	$4 \cdot 10^{-8}$	
CO_2°	$2\text{--}3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$
$\text{CH}_4 \boxtimes$		$2,12 \cdot 10^{-6}$
$\text{C}_2\text{H}_6 \boxtimes$		$1,11 \cdot 10^{-7}$
$\text{C}_3\text{H}_8 \boxtimes$		$5,77 \cdot 10^{-6}$
$\text{C}_4\text{H}_{10} \boxtimes$		$3 \cdot 10^{-7}$

\dagger ^{222}Rn : Nazaroff, 1992, \ddagger ^4He : Lerman, 1979, $^\circ$ CO_2 : Lerman, 1979, \boxtimes CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} : Leythaeuser *et alii*, 1980 ; 1982.

Assumendo $L = 10 \text{ km}$ e $v = 1 \text{ m/g}$ dalla (1.2) si ottiene un valore

$$Q = (3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{s}) \frac{10000 \text{ m}}{1 \text{ m} / 86400 \text{ s}} (0.2) \approx 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3.$$

Per quanto concerne il rapporto spazio-tempo un gas che si muove per diffusione coprirà nel tempo t una distanza diffusiva:

$$Zd = (Dt)^{1/2} \quad 1.3$$

Pertanto considerando la diffusione di elio nell'acqua ($D_w = 2.12 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) il gas percorrerà 1 cm in 1 giorno, ma poiché la dipendenza non è lineare esso impiegherà 1 anno per percorrere 20 cm e 1000 anni per 6 m. Simili considerazioni hanno suggerito quali possano essere le massime distanze percorribili per diffusione dal radon, il cui periodo di decadimento è di 3.8 giorni. Soonawala & Telford [1980] considerando un coefficiente di diffusione nei calcari pari a $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ [Mogro-Campero & Fleischer, 1979] hanno stimato che a 15 metri circa dalla sorgente non è più possibile distinguere il radon della sorgente da quello di *background* presente nelle rocce. Evidentemente concentrazioni elevate di radon lontano dalla sorgente devono essere imputate ad un altro meccanismo di migrazione. Pertanto, sebbene molti autori hanno accreditato i processi di migrazione dei gas verso la superficie al fenomeno della diffusione, in realtà questa non consente la migrazione di grandi quantità di gas come dimostrato dall'esempio precedente.

Smith *et alii* [1971] hanno stimato che la quantità di idrocarburi rilasciati per diffusione da un accumulo di gas naturale ad una profondità di 1740 m, una temperatura di 70°C e una pressione di 172 atm, sia di $2.8 \cdot 10^8 \text{ m}^3$ (Tab. 1.II). Questi valori sono tipici per i serbatoi a gas ed olio degli Stati Uniti e chiaramente, visto l'esempio precedente e date le quantità in gioco, non è possibile per un meccanismo come la diffusione che funziona a livello molecolare muovere quantità di gas così elevate verso la superficie, neanche nelle condizioni più favorevoli.

Tabella 1.II *Quantità di idrocarburi rilasciata per diffusione da un serbatoio situato ad una profondità di 1740 m (modificata da Smith et alii, 1971).*

	Tempo per raggiungere la superficie (10^3 anni)	Velocità di diffusione ($\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{anno}$)
Metano	140	2
Etano	170	0,16
Propano	230	0,06
Butano	270	0,02

1.2.2 *L'avvezione*. Il termine avvezione è riferibile ad uno spostamento di materia sotto l'effetto di un gradiente di pressione. In senso generale è possibile considerare avvettivi tutti quei moti indotti da forze globali : le precipitazioni atmosferiche, la sedimentazione, il movimento delle acque sotterranee [Lerman, 1979]. Il gas da una zona di accumulo, posta a non grandi profondità, può migrare verso la superficie attraverso zone verticali o subverticali di rocce porose e/o microfratturate e/o attraverso ampie fratture dando origine gradualmente ad un flusso lungo una colonna continua. Tuttavia non è pensabile applicare il termine avvezione ai gas che nel sottosuolo sono presenti in tracce (p.e. He, Rn, H_2), poiché i gradienti di pressione agiscono solo su quei gas che si presentano in concentrazioni sufficientemente elevate da formare un dominio gassoso o *gas domain*, come suggerito da Gold & Soter, [1980]. Per formare un flusso lungo una colonna continua i gas devono avere a disposizione in un certo volume ed in un certo istante un numero notevole di atomi troppo elevato per dare all'elio ed al radon, che di solito sono presenti rispettivamente nell'ordine dei ppm e di 10^{-10} ppm, la possibilità di reagire da soli ad un gradiente di pressione. Per questi gas il movimento avvettivo deve essere riferito ad un *carrier gas* (p.e. CO_2 , N_2 , O_2) presente in maggiori quantità e capace di trasportare gli elementi in traccia. Da quanto detto l'avvezione potrebbe essere riferita al *geogas*, una miscela gassosa di varia natura formata da componenti primari (*carrier gas*) e da componenti secondari (gas in traccia).

Un gas con concentrazione C (kg/m^3) e velocità v (m/s) possiede un flusso f ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$):

$$f = Cv \quad 1.4$$

In un tale flusso non è necessario superare le forze capillari e spostare l'acqua, infatti grazie alla più bassa densità del gas, la pressione al top della colonna di gas sarà sempre più elevata di quella al top della colonna d'acqua entro cui il gas si muove. La velocità del flusso dipende dal gradiente di pressione, da un coefficiente di mobilità dipendente dalla geometria del mezzo attraversato e dalla viscosità del gas stesso.

Nel caso di avvezione lungo una colonna di gas subverticale che satura rocce permeabili è possibile ottenere una stima della velocità del flusso applicando la Legge di Darcy:

$$v = \frac{k}{\mu} \left(-\nabla p + \gamma_g \right) \quad 1.5$$

dove:

v = velocità del gas (m/s)

k = permeabilità del mezzo (m^2)

μ = viscosità dinamica del gas (kg/ms)

∇ = variazione di pressione lungo la verticale z (m)

$\gamma_g = rg$ con r = densità del gas (kg/m^3) e g = accelerazione di gravità ($9.81 \text{ m}/\text{s}^2$).

Considerando la pressione alla base ed al *top* della colonna di gas uguale alla pressione dell'acqua, il valore di ∇p corrisponde al peso specifico dell'acqua (1 g/cm^3), cioè $10^{-3} \text{ kg/cm}^2/\text{cm}$. Assumendo che la densità del gas sia di 0.015 g/cm^3 (ad una pressione di 20 kg/cm^2), la permeabilità sia di 10^{-2} m^2 , e la viscosità del gas sia pari a $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ g/cms}$, la velocità del flusso sarà di $7 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ oppure circa 60 cm al giorno.

Nel caso invece di un flusso di gas attraverso un mezzo fratturato, questo può essere immaginato come il flusso all'interno di una "tubatura". Nel sottosuolo le faglie e le grandi fratture costituiscono i canali di migrazione del gas, e la forza trainante è rappresentata dalla caduta di potenziale tra il punto di origine e quello di arrivo del gas. I volumi di in gioco di gas libero di migrare dipendono dalla larghezza delle fratture, e comunque sono molto più elevati di quelli trattati nell'esempio precedente. Le caratteristiche fisiche del passaggio attraverso cui il gas si muove come la larghezza delle fratture, la saturazione in acqua, la tortuosità e la scabrosità delle pareti della frattura possono avere grandi effetti sulle quantità di gas in movimento.

Anche in questo caso è possibile stimare la velocità del flusso applicando la formula di Boussinesque:

$$v = \frac{w^2}{12\mu} (-\nabla p + \gamma_g) \quad 1.6$$

dove w è la larghezza della frattura.

Utilizzando gli stessi valori dell'esempio precedente e $w = 1 \text{ cm}$, si ottiene una velocità $v = 5 \text{ m/g}$.

Su tali basi è opinione comune considerare le faglie e le fratture come le vie migliori per la migrazione dei gas in forma avvertiva. Queste rotture nelle rocce si possono formare sia per processi di naturale litificazione che per l'attività tettonica; anche la subsidenza in aree petrolifere può generare fratture o essere causa di migrazione di gas lungo faglie preesistenti. In effetti è più corretto affermare che le faglie costituiscono i più importanti canali di migrazione dei gas nel sottosuolo, in quanto esse tendono ad avere aperture più ampie e percorsi più lunghi rispetto alle fratture attraverso gli strati di roccia. Molte faglie sono, tuttavia, spesso accompagnate dalla presenza di materiale fratturato (quindi più permeabile) e da un'ampia zona di frattura piuttosto che da una semplice rottura della struttura geologica interessata; inoltre le discontinuità tettoniche sono spesso associate ad aree caratterizzate da un'intensa attività tettonica, ed è proprio in queste aree che è possibile osservare l'esistenza dei fenomeni di migrazione di gas.

Da quanto esposto nei paragrafi 1.2.1 e 1.2.2 è possibile affermare che il flusso totale (F) di un gas è dato dalla somma di una componente diffusiva (f_d) e di una componente avvertiva (f_a):

$$F = f_d + f_a \quad 1.7$$

Sostituendo nella (7) la (1) e la (4) si ottiene:

$$F = -D \frac{dC}{dz} + vC \quad 1.8$$

dove :

F = flusso totale del gas

$-D \frac{dC}{dz}$ = termine diffusivo

vC = termine avvertivo.

1.2.3 *Il geogas*. Da quanto detto finora si è visto come i meccanismi di migrazione dei gas nel sottosuolo possono essere ricondotti a processi diffusivi e processi avvevativi. Anche se da sempre la maggior parte degli autori ha considerato la diffusione come il principale meccanismo di fuga del gas dal sottosuolo, negli anni '70 alcuni autori presentavano alla letteratura internazionale nuovi dati che ridimensionavano il fenomeno diffusivo. Anche nella letteratura più recente molti sono gli indizi di processi di trasporto difficilmente spiegabili con un modello diffusivo: Mogro-Campero & Fleischer [1977] per primi riscontrarono che il radon poteva migrare per lunghe distanze (cfr. par. 1.2.1) mostrando concentrazioni anomale anche lontano dalla sorgente; inoltre è nota anche la presenza nei suoli di radon ed altri gas in corrispondenza di discontinuità tettoniche in connessione con il verificarsi di eventi sismici [King, 1978; 1986; Irwin & Barnes, 1980; Sugisaki *et alii*, 1983; Kouznetsov *et alii*, 1994; Chengmin & Xuanhu, 1994; Katz *et alii*, 1994], o in aree caratterizzate dalla presenza di serbatoi geotermici [Cox, 1980; Bertrami *et alii*, 1990] e petroliferi [Jones & Drozd, 1983; Leythaeuser *et alii*, 1982].

Agli inizi degli anni '80 Kristiansson & Malmqvist [1982] proposero una nuova ipotesi che potesse spiegare la presenza di anomalie di radon non dimostrabili tramite il fenomeno della diffusione. Affinché il radon possa raggiungere la superficie terrestre prima di decadere, il suo movimento deve essere legato all'esistenza di un meccanismo di trasporto naturale, sotto forma di un microflusso di gas (*geogas*), che avviene principalmente in corrispondenza delle discontinuità tettoniche presenti nella crosta terrestre. Un tale flusso di *geogas* è di tipo avvevativo e si realizzerebbe sotto forma di microbolle quando il gas attraversa dei corpi idrici sotterranei. Un tale modello è in congruenza con le osservazioni sperimentali e di laboratorio che emergono dalla letteratura, pertanto è possibile raggruppare le diverse ipotesi sulla migrazione dei gas in un singolo termine la "teoria del *geogas*". Questa teoria è basata su diverse evidenze [Etiope & Lombardi, 1995]:

1. l'esistenza di significativi processi di degassamento della Terra compiuti dall'ascesa di un microflusso di gas endogeni attraverso le faglie e le fratture della crosta [Gold & Soter, 1980; 1985; Torgersen & O'Donnel, 1991] non solo in aree attive, ma anche nei bacini sedimentari ed in zone cratoniche e di avampaese [Malmqvist & Kristiansson, 1984; Hermansson *et alii*, 1991a, b);

2. tale microflusso di gas consiste in un movimento avvevativo di una miscela di specie gassose naturali (*geogas*), formata da un *carrier gas* (p.es. CO₂, N₂) che trasporta gas rari (p.es. Rn, He) [Malmqvist & Kristiansson, 1984; Durrance & Gregory, 1990; Etiope & Lombardi, 1995];

3. quando il *geogas*, durante la sua ascesa verso la superficie, attraversa degli acquiferi o quando le acque stesse divengono sature di gas, è possibile la formazione di una corrente di microbolle. E' stato sperimentalmente dimostrato che il moto delle bolle può costituire un meccanismo di migrazione molto veloce [Varhegyi *et alii*, 1986; 1992], inoltre le microbolle sono considerate da Price [1986] e da Klusman [1993] come il principale meccanismo di migrazione degli idrocarburi gassosi, spiegando con questo anche l'effetto "cromatografico" per cui all'aumentare della distanza dal serbatoio si ha il rilascio di idrocarburi sempre più leggeri;

4. il trasporto, da parte delle microbolle di elementi in traccia presenti nelle rocce (atomi di gas e particelle solide) anche per grandi distanze attraverso meccanismi fisici come la flottazione o il legame all'interfaccia gas-acqua [Pattenden *et alii*, 1987; Kristiansson & Malmqvist, 1987; Hermansson *et al*, 1991a,b; Walker *et alii*, 1986; Varhegyi *et alii*, 1992; Etiope & Lombardi, 1995].

1.2.4 *L'esalazione*. Anche nel suolo il movimento dei gas può essere ricondotto a processi di diffusione ed avvezione, in entrambi i casi il processo di migrazione dal suolo verso l'atmosfera viene detto *esalazione*. Anche nel caso dell'esalazione il movimento di un gas è diffusivo se esiste una differenza di concentrazione tra il suolo e l'atmosfera, mentre è avvevativo qualora il

gas possieda nel suolo una pressione superiore a quella atmosferica. In quest'ultimo caso i motivi possono essere per cause esogene, ovvero ad effetti di pompaggio dovuto a variazioni della pressione atmosferica, o endogeni, dovuti ad una risalita di gas dal sottosuolo con conseguente accumulo nei pori del suolo. Anche la differenza di temperatura tra suolo ed atmosfera può dar luogo a movimenti convettivi traducibili in termini di avvezione come è il caso del vapore esalato dal suolo.

L'esalazione può a sua volta essere misurata in termini di flusso, cioè come quantità che migra nell'unità di tempo per unità di superficie (flusso di massa = m^3/m^2s). In letteratura si conoscono misure di flusso soprattutto per il Rn e la CO₂ in diversi campi di ricerca come monitoraggio di aree vulcaniche [Guerrieri & Valenza, 1988], ricerche minerarie, ricerche sull'influenza dei parametri meteorologici sul flusso di gas dal suolo [Schery *et alii*, 1989; Amundson & Davidson, 1990].

Un discorso a parte va fatto per quanto concerne il movimento del radon nel suolo. Prima che un atomo di radon possa migrare, questo deve uscire dal sito dove si trova l'atomo di radio (l'elemento da cui il radon decade), in tale maniera l'atomo di radon ha la possibilità di lasciare le particelle solide ed entrare nell'aria dei pori del suolo. Tale fenomeno è detto *potere emanante* che ha due componenti: il rimbalzo e la diffusione.

All'interno dei granuli di minerali di densità comune la distanza di rimbalzo degli atomi di radon varia tra i 20 ed i 70 nm, troppo piccola per permettere all'atomo di radon di lasciare la particella solida (il cui diametro minimo è di un ordine di grandezza superiore); pertanto solo quegli atomi che si trovano in prossimità della superficie della particella minerale possono terminare il loro rimbalzo nei pori ed andare a far parte della "frazione del rimbalzo diretto" (*direct-recoil fraction*). Se il poro è riempito di aria la distanza di rimbalzo raggiunge circa 60 mm; nel caso di materiali naturalmente compattati le dimensioni dei granuli sono troppo più grandi della distanza di rimbalzo, cosicchè pochi atomi possono sfuggire dai granuli, oppure il diametro dei pori è molto più piccolo della distanza di rimbalzo nell'aria, in tal caso la distanza di rimbalzo non termina nei pori. Nel caso in cui i pori sono occupati dall'acqua o da un altro liquido, la distanza di rimbalzo è solo di 0.1 mm, pertanto la probabilità che l'atomo di radon si fermi nel poro è maggiore. E' possibile comunque che gli atomi penetrati in altre particelle ritornino nello spazio intergranulare per diffusione andando a costituire la "frazione del rimbalzo indiretto". Quindi il potere di emanazione è dato teoricamente dalla somma della frazione diretta ed indiretta del rimbalzo più la componente diffusiva attraverso i minerali.

Il coefficiente di emanazione varia enormemente tra i vari tipi di roccia e suoli, e varia anche per una stessa specie minerale in quanto dipende dal grado di continuità della struttura cristallina. Il coefficiente di emanazione aumenta al diminuire della granulometria, in genere per la maggior parte dei suoli è di circa il 25% e può scendere fino al 10% nel caso di suoli sabbiosi [Tanner, 1980]. Infine essi possono variare nel tempo a causa dei parametri climatici (pressione atmosferica, temperatura, umidità) che possono modificare la struttura e le dimensioni dei granuli.

1.3 I gas endogeni

L'evidenza superficiale di fenomeni di risalita di gas dal sottosuolo ha costituito fin dagli inizi del secolo uno dei motivi fondamentali sul quale vennero improntate le prime ricerche sulle risorse naturali, in particolare gli idrocarburi, l'uranio e l'energia geotermica. Solo recentemente si è cominciato a comprendere l'importanza che la prospezione dei gas può avere nell'ambito delle ricerche in tutti gli ambienti geologici. I gas endogeni, grazie alla loro estrema mobilità, costituiscono un mezzo di informazioni unico che abbraccia gran parte dei fenomeni geologici che avvengono nel nostro pianeta, informazioni difficilmente ottenibili con altre tecniche.

Innanzitutto è opportuno specificare che il termine *endogeno* spesso non si riferisce all'origine, ma alla provenienza del gas dal sottosuolo. In base a tale premessa è possibile includere tra i gas endogeni anche alcune specie gassose che hanno un'origine più o meno spiccatamente atmosferica (CO₂, O₂, Ne, N₂, ecc.) quando queste si rinvenivano nel suolo miscelate con i gas di origine più profonda.

Per i gas che effettivamente si generano nel sottosuolo è possibile distinguere due tipi di processi genetici: processi primari (o ipogenici) e processi secondari (o supergenici). Tra i primi rientrano i processi di degassamento dal mantello e dalla crosta profonda, i processi di differenziazione magmatica che sono a capo della fuoriuscita delle attive manifestazioni gassose attraverso gli apparati vulcanici o attraverso i centri di espansione oceanica, processi di deposizione minerale o idrotermale. I processi secondari generano anomalie in superficie grazie all'interazione dell'idrosfera, della biosfera e dell'atmosfera con le rocce cristalline. Alcuni esempi sono dati dalla presenza nel suolo di composti gassosi dello zolfo e dell'anidride carbonica originati dall'ossidazione dei solfuri metallici e degli idrocarburi gassosi. Una situazione particolare è quella dell'elio e del radon entrambi generati da processi di decadimento radioattivo e trasportati ed accumulati sia a causa di processi ipogenici che supergenici.

1.3.1 *Gas primari*. Il termine “gas primari” sta ad indicare la presenza in superficie di specie gassose che hanno avuto origine da processi ipogenici. In uno dei primi studi sulle emanazioni vulcaniche condotto da Zeis [1938] nella Valley of Ten Thousand Smokes (Alaska), fu messo in evidenza come nella composizione delle fumarole oltre al 99.5% di acqua, furono identificati altri componenti: CO₂, CO, CH₄, H₂S, H₂, N₂, Ar, HCl ed HF. Molti di questi gas vennero trovati anche nelle emissioni vulcaniche del Kilauea (Hawaii) [Sheperd, 1938; Greenland *et alii*, 1985]. Prove di fenomeni di degassamento profondi furono messe in evidenza dalla composizione isotopica dei gas. Dyamond & Hogan [1973] misurarono l'abbondanza isotopica dei gas nobili presenti nei basalti medio-oceanici e trovarono una somiglianza con le abbondanze del sole piuttosto che con quelle dell'atmosfera terrestre, concludendo che i basalti contenevano gas nobili primordiali. In maniera simile, l'³He si arricchisce in aree il cui assetto tettonico è caratterizzato dalla presenza di materiale *mantellico* iniettato nella crosta. In base a quanto detto si ritiene che la presenza di gas primari in superficie possa essere solo indice di fenomeni di degassamento del mantello, comunemente lungo profonde discontinuità tettoniche.

1.3.2 *Gas secondari*. I gas “secondari” sono quelli generati dall'interazione tra le rocce ed i minerali con l'idrosfera, la biosfera e l'atmosfera. Le maggiori produzioni di gas secondari sono state rinvenute in tutte le più grandi aree petrolifere, dove CO₂, N₂ e idrocarburi gassosi costituiscono il prodotto della maturazione termica di materia organica complessa [Waples, 1981]. I gas secondari sono prodotti anche da reazioni inorganiche, per esempio la CO₂ è spesso il risultato di una decarbonatizzazione a varie profondità, della reazione tra acque sotterranee acide e le rocce calcaree; l'acidità delle acque sotterranee contribuisce anche all'ossidazione dei solfuri metallici, in questo caso oltre alla produzione di CO₂ con consumo di O₂, si assiste alla genesi di composti gassosi dello zolfo come COS, CS₂, ma anche H₂S ed SO₂. Gli studi di campagna hanno anche permesso la rilevazione di anomalie di H₂ dovute all'esistenza di un potenziale elettrochimico in aree in cui esistono solfuri metallici in stato di ossidazione [Bolviken & Logan, 1975; Govett, 1976], oppure dovute alla reazione di atomi di ferro allo stato ridotto con l'acqua [McGee *et alii*, 1984; Sato *et alii*, 1984] in zone caratterizzate da attività sismica e geotermica.

Gas secondari possono essere considerati tutti quelli prodotti dall'attività biologica nei livelli più superficiali dove spesso l'attività batterica è responsabile della produzione di CO₂, H₂S, CH₄ e N₂.

1.3.3 *Gas prodotti dal decadimento radioattivo nella crosta.* Il decadimento radioattivo degli isotopi ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K produce grandi quantità di ^4He , ^{219}Rn , ^{220}Rn , ^{222}Rn e ^{40}Ar in aree caratterizzate dalla presenza di giacimenti di idrocarburi, depositi di uranio e serbatoi geotermici.

Da quanto esposto tutto lo spettro delle specie gassose presenti in natura (CO_2 , CO , O_2 , H_2S , CH_4 , C_2H_6 , N_2 , H_2 , He , Ne , Ar , Rn , Kr , Xe , HCl , Hf , SO_2 , SO_3 , COS , CS_2) viene utilizzato nelle ricerche geologiche applicative;

- nelle ricerche geotermiche e minerarie (idrocarburi, uranio e solfuri metallici);
- negli studi idrogeologici (processi di mixing tra acque appartenenti a circuiti differenti);
- nella ricerche relative al rischio sismico e vulcanico (previsione e zonazione sismica);
- nelle indagini strutturali (localizzazione di faglie sepolte e strutture sismogenetiche, che costituisce l'obiettivo della presente tesi).

I gas endogeni hanno fornito indicazioni anche nell'ambito degli studi ambientali :

- individuazione di aree a rischio per indoor radon;
- individuazione di aree a rischio per emissioni gassose nocive;
- individuazione di aree a rischi di inquinamento per la migrazione di gas da discariche RSU, da industrie e serbatoi interrati di carburante;
- individuazione di siti idonei allo smaltimento di rifiuti altamente tossici.

Tutte queste applicazioni sono basate sul principio che i gas endogeni possono migrare verso la superficie attraverso zone di frattura, dando luogo a concentrazioni anomale (lett. *anomalie di fuga*) sia nei suoli [Gregory & Durrance, 1985; Gregory, 1987; King *et alii*, 1993; Ciotoli *et alii*, 1993; 1994], che nelle acque del sottosuolo [Banwell & Parizek, 1988; Gascoyne & Wuschke, 1990].

1.4 I gas del suolo

1.4.1 *Principi generali.* L'aria contenuta nei pori del suolo nei pressi della superficie terrestre contiene una certa quantità di gas la cui composizione è molto simile a quella atmosferica. Le differenze riguardano principalmente l'azoto, l'anidride carbonica e l'ossigeno, che notoriamente partecipano attivamente anche ai processi biologici di superficie, e il radon, che viene prodotto in quantità variabili dal decadimento del radio presente nei minerali che costituiscono il suolo. In tabella 1.III sono riportati i valori medi dei principali gas per l'atmosfera, all'interfaccia atmosfera suolo e nel suolo. Questi valori sono soggetti a variazioni con il clima, il tipo di suolo e l'attività biologica.

E' noto tuttavia che le composizioni riportate nella tabella 1.III possono cambiare quando vengono coinvolte piccole quantità di gas che si originano a grandi profondità nella Terra. Attraverso lo studio di queste specie gassose è possibile ottenere informazioni sui processi che intervengono in profondità e sulle strutture tettoniche dell'area in esame responsabili della loro migrazione verso la superficie.

Tabella 1.III Composizione media dell'aria atmosferica e del suolo.

	Aria atmosferica		Interfaccia atm.-suolo	Gas del suolo
	Rankama & Sahama, 1950	Rose <i>et alii</i> , 1979	Hermansson <i>et alii</i> , 1990	Baver, 1956
Azoto	78.09 %	78.088 %	78.084 %	79.2 %
Ossigeno	20.95 %	20.949 %	20.9476 %	20.6 %
Vapore acqueo	variabile	0.1 - 4 %		
Argon	0.93 %	0.93 %	0.934 %	
An.	0.03 %	0.035 %	0.0314 %	0.25 %

Carbonica				
Neon	18.18 ppm	18 ppm		
Elio	5.24 ppm	5.24 ppm	5.22 ppm [†]	
Metano		1.4 ppm	1.4 ppm	
Krypton	1 ppm	1.14 ppm		
Idrogeno	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	
Xenon	0.08 ppm	0.09 ppm		
Radon	6*10-18 %	0.01-0.45 pCi/l	1*10-17 %	
Mon. Carbonio		0.08-0.5 ppm		200-300 pCi/l [†]

[†] Gingrich, 1984

[‡] Holland & Emerson, 1990

E' noto, infatti, che i processi di degassamento da livelli profondi nella crosta sono più pronunciati in corrispondenza di zone in cui esistono faglie attive; in queste zone l'aria contenuta negli interstizi dei suoli può avere una composizione eccezionalmente differente da quella atmosferica soprattutto per quanto riguarda le specie gassose che possono avere una provenienza endogena come l'elio, il radon, l'anidride carbonica, l'idrogeno e il metano.

In questi casi le fratture (intendendo in senso lato la tettonica fragile) possono agire da collettori e da condotti preferenziali per i processi di degassamento. Il risultato in superficie è la presenza di concentrazioni anomale di gas (o aloni di dispersione) la cui distribuzione superficiale riflette in genere la geometria, o l'andamento sul territorio, della principale via di migrazione percorsa. Tale principio costituisce il presupposto che è alla base degli studi sui gas del suolo volti all'individuazione delle discontinuità tettoniche.

Ovviamente al principio dei gas del suolo si sovrappongono complessi fattori geologici, geochimici e soprattutto climatici a causa dei quali l'interpretazione delle anomalie di concentrazione in superficie richiede sempre una attenta valutazione delle condizioni al contorno. Molti ricercatori hanno del resto avanzato non pochi dubbi sull'attendibilità di questa tecnica. Certamente in molti casi i risultati che si ottengono sono variabili nel tempo poiché la composizione dell'aria presente nei pori del suolo può essere fortemente influenzata dalle variazioni dei parametri climatici (cfr. par. 1.5). E' così possibile che per cause meteorologiche e biologiche le anomalie vengano mascherate o che si producano falsi segnali. Tuttavia le varie specie gassose reagiscono diversamente a questo tipo di "modulazione" e questo favorisce la possibilità di stabilire dei criteri per il riconoscimento delle vere anomalie di fuga; anche per questo motivo negli ultimi anni si fa sempre più forte la tendenza a studiare contemporaneamente il comportamento di più specie gassose. Da questo deriva la necessità di introdurre nelle metodologie di interpretazione un'appropriata analisi statistica che possa tenere conto di certo numero di variabili (cfr. par. 2.1).

1.5 Descrizione delle principali caratteristiche delle specie gassose analizzate

Le specie gassose prese in considerazione ai fini del presente lavoro sono state: radon, elio, anidride carbonica, idrocarburi leggeri (metano, CH₄, etano, C₂H₆, propano, C₃H₈, e butano, C₄H₁₀) e i composti dello zolfo (solfuro di carbonile, COS, solfuro di carbonio, CS₂, diossido di zolfo, SO₂, e solfuro di idrogeno, H₂S). Tali gas sono i traccianti maggiormente studiati nelle applicazioni dello studio dei gas alle indagini strutturali. Di seguito sono riportate sinteticamente alcune delle loro principali caratteristiche soprattutto per quello che riguarda gli aspetti che interessano gli studi effettuati in questo lavoro.

1.5.1 L'elio. L'elio è un gas leggero, chimicamente inerte e fisicamente stabile. Inoltre la sua bassa densità, le sue ridotte dimensioni atomiche e la sua bassa solubilità in acqua, lo rendono estremamente mobile nonostante sia uno dei gas più viscosi. Tutte queste caratteristiche hanno contribuito all'utilizzo dell'elio a livello industriale (industria siderurgica, ed altri processi

industriali), nella gascromatografia, nel trasferimento di calore nei reattori nucleari, nell'utilizzo dei superconduttori e non ultimo nelle miscele di gas per la respirazione artificiale. La conseguenza di tutte queste attività consiste nello sviluppo della ricerca per il suo reperimento.

In natura esistono due isotopi dell'elio: ^3He e ^4He . L' ^3He è essenzialmente primordiale e costituisce un indicatore di flusso dal mantello terrestre. La sua presenza è documentata sia nella crosta continentale (in aree tettonicamente attive), ma soprattutto nei centri di espansione oceanica. [O'Nions & Oxburgh, 1988; Torgersen, 1990]. Una piccola parte di ^3He può originarsi anche nella crosta continentale per processi di nucleosintesi in minerali contenenti ^6Li , tuttavia l'elio prodotto nella crosta ha un rapporto $^3\text{He}/^4\text{He} \approx 10^{-8}$, quattro ordini di grandezza più basso del rapporto di $\approx 10^{-4}$ che caratterizza l'elio incorporato nella Terra sin dalla sua formazione. L'elio che attualmente raggiunge la superficie in corrispondenza delle dorsali oceaniche ha un rapporto $^3\text{He}/^4\text{He} \approx 10^5$, soltanto il 10% in questo caso è costituito da elio primordiale. Il resto dell'elio presente in natura è di origine radiogenica e costituisce il prodotto di decadimento (decadimento "alfa") crostale di radionuclidi come U e Th e che l'elio derivato dal mantello è una componente relativamente minore.

Comunque, la sensibilità del rapporto $^3\text{He}/^4\text{He}$ alla presenza di 1%, o anche meno, di elio proveniente dal mantello ha condotto alla chiara identificazione delle regioni dove i prodotti volatili del mantello degassano attraverso i continenti. Le informazioni ora disponibili sulla distribuzione di ^3He rivelano che la perdita di elio dal mantello è strettamente associata all'attività tettonica, particolarmente nelle regioni in fase distensiva, oppure caratterizza le zone all'interno della crosta dove esistono fenomeni di fusione incipiente e formazione di nuova crosta oceanica.

Sebbene in ordine di abbondanza l'elio sia il secondo elemento nell'universo (25% in peso), esso sulla Terra si ritrova solo in tracce. La concentrazione di elio nell'atmosfera è stata determinata accuratamente prima da Gluekauf [1946] in 4239 ± 4 ppb e più recentemente da Holland & Emerson [1990] in 5220 ± 4 ppb. Tale concentrazione è il risultato di un equilibrio dinamico tra il degassamento dell'elio dalla Terra e la perdita di elio dall'atmosfera verso lo spazio che avviene ad altitudini superiori a 500 km. Il flusso di ^4He è dovuto sostanzialmente al degassamento di elio radiogenico, mentre il flusso di ^3He rappresenta, come già detto, il degassamento dell'elio primordiale (dal mantello).

L'elio è il gas meno solubile in assoluto ($9.8 \text{ cm}^3/\text{l STP}$, L'Air Liquide, 1988], il suo contenuto in acqua pura all'equilibrio con la concentrazione atmosferica a STP (0°C e 1 atm) è di 51 ppb ($5.12 \cdot 10^{-5} \text{ cc/l}$), e la sua solubilità, al contrario degli altri gas, aumenta all'aumentare della temperatura a partire da circa 30°C . Questa caratteristica conferisce all'elio la possibilità di migrare facilmente, in forma di microbolle, anche attraverso orizzonti acquiferi.

La concentrazione di elio nelle rocce della crosta dipende :

- dal contenuto in U e Th delle rocce stesse
- dalla porosità
- dall'età della roccia.

Il contenuto medio crostale di uranio pari a 4 ppm e di Th pari a 12 ppm suggerisce che il decadimento nella serie del torio è la principale fonte di elio radiogenico nella Terra. Tuttavia il contenuto di elio nelle rocce ignee dipende anche dalle caratteristiche strutturali dei minerali e dalla loro stabilità chimico-fisica. La presenza di alterazioni strutturali dovute alle radiazioni facilitano la fuga di elio. Poiché i minerali contenenti U sono particolarmente suscettibili ad alterazioni di questo tipo e considerando che sia ^{238}U che ^{235}U hanno una emivita più breve di quella del ^{232}Th , è probabile che l'U piuttosto che il Th sia la principale fonte di ^4He . Un grammo di materiale crostale a STP in teoria produrrà $1,15 \cdot 10^{-13} \text{ ml}$ di He per ogni ppm di ^{238}U presente.

Elevate concentrazioni di elio nelle rocce sedimentarie sono in genere associate a serbatoi di idrocarburi (fino a 16%, come misurato in giacimenti di gas naturale nelle Montagne Rocciose, Stati Uniti).

1.5.2 *Il radon*. Le serie di decadimento dei tre radionuclidi primordiali ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th mostrano un'importante caratteristica: ognuna contiene un isotopo del radon, il più pesante dei gas nobili. Il radon è un elemento chimicamente inerte, ed i suoi atomi generati nei materiali della crosta possono entrare nei fluidi presenti nei pori delle rocce e migrare per distanze significative dal luogo d'origine, nonostante il loro breve periodo di emivita. I tre isotopi del radon sono : ^{222}Rn (radon) con un periodo di emivita di 3.8 giorni, ^{220}Rn (thoron) con 56 secondi e ^{219}Rn (actinon) con 4 secondi di emivita.

Il ^{222}Rn (cui si farà sempre riferimento in seguito col termine “radon”) è l'isotopo più importante in quanto il suo periodo di emivita è il più lungo fra i tre, esso deriva da ^{238}U che costituisce il 99,28 di tutto l'uranio presente nella crosta, pertanto la presenza di radon va relazionata quasi esclusivamente al contenuto in U delle rocce. La maggior parte del radon rimane intrappolato nelle stesse rocce in cui viene generato; una parte, comunque, emana all'esterno entrando nell'aria o nell'acqua che occupa i pori interstiziali delle rocce e dei suoli e da qui può diffondere o essere trasportato da altri fluidi per distanze più o meno lunghe. Il fatto che il radon possa migrare senza reagire con nessuna sostanza naturale e la possibilità di misurarne concentrazioni bassissime nei vari sistemi naturali, rende il ^{222}Rn un ottimo tracciante di discontinuità tettoniche e strutture geologiche anche sepolte [Ambronn, 1921 Israel & Bjornsson, 1967 King *et alii*, 1993, Ciotoli *et alii*, 1993; 1994].

Gli altri isotopi, data la loro brevissima emivita, non hanno particolari applicazioni nell'esplorazione geologica fatta eccezione per alcuni tentativi d'interpretazione delle anomalie superficiali di ^{220}Rn [Israel & Bjornsson, 1967 Gregory, 1987].

Infine il fatto che il ^{222}Rn possa originarsi anche in superficie, migrare negli edifici e concentrarsi negli ambienti domestici (radon *indoor*), ha dato luogo già da diversi anni ad intensi studi e monitoraggi per la radioprotezione ambientale [Nazaroff, 1992; Schumann *et alii*, s.a.; Schumann, 1993].

1.5.3 *L'anidride carbonica*. L'anidride carbonica è contenuta nell'aria atmosferica nella misura dello 0.035%, ma risulta essere più abbondante nei suoli, nelle acque sotterranee e nei fluidi di origine profonda. I limiti aria/acqua ed acqua/fondi oceanici sono molto importanti nella geochemica dell'anidride carbonica (o meglio del carbonio in essa contenuto), poiché è attraverso queste superfici di separazione che avviene lo scambio di CO_2 tra idrosfera ed atmosfera o litosfera.

Data la facilità di combinazione chimica tra carbonio ed ossigeno e data la loro abbondanza nella crosta terrestre, l'anidride carbonica presente negli ambienti superficiali (suoli, acque di falda) può avere molteplici origini :

⇒ *Origine organica*

1. Attività batterica (decomposizione della sostanza organica)
2. Respirazione delle piante

⇒ *Origine inorganica*

1. Dissoluzione dei carbonati da parte dell'acqua piovana
2. Dissoluzione dei carbonati da parte di acidi prodotti dall'ossidazione di solfuri
3. Ossidazione di CH_4 e CO di origine endogena
4. Metamorfismo dei carbonati
5. Degassamento del mantello

Le stime sulla relativa importanza della decomposizione organica e della respirazione delle piante nella produzione di CO_2 variano enormemente [la respirazione delle piante produce circa

40 mg/cm² di CO₂, Rankama & Sahama, 1950; oppure dallo 0 al 50% della CO₂ totale del suolo, Amundson & Davidson, 1990] in funzione del tipo di vegetazione, di terreno e del clima.

Tutti i processi di decarbonatizzazione o di ossidazione del carbonio danno luogo direttamente od indirettamente a CO₂. Pertanto processi magmatici, metamorfici ed interazioni gas-acqua-roccia, anche a debole profondità, sono responsabili in misura diversa della presenza di anidride carbonica nel sottosuolo. In genere lo studio della CO₂ non può prescindere da quello dell'ossigeno in quanto agente reattivo primario della maggior parte delle reazioni geochimiche che avvengono in prossimità della superficie terrestre. Le acque meteoriche trasportano O₂ dall'atmosfera al sottosuolo dove si verifica un'attiva ossidazione di prodotti endogeni (gas, minerali). Circolando nel sottosuolo l'acqua viene così continuamente depauperata in O₂ e nel contempo si arricchisce di gas non atmosferici [Dyck, 1974]. Per tale motivo è molto comune trovare relazioni antitetiche tra O₂, da una parte e CO₂, He, CH₄, CO, H₂S dall'altra [Rose *et alii*, 1979].

1.5.4 Gli idrocarburi leggeri. Gli idrocarburi sono composti chimici costituiti esclusivamente da atomi di carbonio e di idrogeno. Nell'uso corrente il termine "idrocarburi" è spesso impiegato come sinonimo di petrolio, ma si tratta di un uso improprio, in quanto nel petrolio sono di norma presenti, in varie proporzioni, anche composti che contengono atomi di altri elementi e che quindi non sono idrocarburi.

In base alla proporzione tra atomi di carbonio e atomi di idrogeno ed alla loro struttura molecolare, gli idrocarburi sono classificati in diverse serie. Nella serie delle *paraffine* o *alcani* (la serie presa in esame per tale ricerca), gli atomi di carbonio sono uniti tra loro da legami semplici; possono così formare delle catene lineari (*normalparaffine* o *normalalcani*) o ramificate (*isoparaffine* o *isoalcani*) o degli anelli (*cicloparaffine* o *cicloalcani* o *nafteni*). Le paraffine sono anche dette idrocarburi saturi, perché le loro molecole sono incapaci di incorporare altri atomi di idrogeno [Pieri, 1988].

La più semplice e più leggera delle paraffine è il metano (CH₄) di norma il costituente principale del gas naturale; anche l'etano (C₂H₆), il propano (C₃H₈) ed il butano (C₄H₁₀) sono gassosi a temperatura e pressione normali (in Italia, 15°C e 0,1013 MPa = 1 atmosfera). Propano e butano possono essere liquefatti a bassa pressione e vanno a costituire quello che commercialmente viene chiamato GPL (Gas di Petrolio Liquefatto) o LPG (Low Pressure Gas). Anche il metano può essere liquefatto, ma solamente a temperature inferiori ai -168°C (GNL, Gas Naturale Liquefatto o LNG, Liquid Natural Gas).

Dal numero degli atomi di carbonio presenti nella loro molecola, le paraffine gassose vengono indicate, nel loro insieme, come C1-C4.

Primo termine della serie delle paraffine, il metano è l'idrocarburo gassoso più abbondante nell'atmosfera terrestre con un contenuto variabile: in genere aria pulita presenta concentrazioni dell'ordine di 1,3-1,6 ppm. Studi recenti hanno rivelato che la concentrazione di metano nell'atmosfera aumenta con una velocità media di circa 1% all'anno.

Il metano può essere prodotto o durante la diagenesi, per alterazione microbiologica di materia organica presente nei sedimenti, oppure per decomposizione termica (cracking termogenico) di idrocarburi o asfalti.

In genere, il metano è il composto prevalente dei campi a gas, tuttavia non è un indicatore attendibile poiché può verificarsi un miscelamento del gas termogenico con quello biogenico: si rende necessario, quindi, l'analisi del rapporto isotopico d¹³C. Infatti i batteri metanogenici formano metano per riduzione di CO₂ consumando principalmente l'isotopo ¹²C più leggero da cui risulta il d¹³C inferiore a -60‰, mentre il metano formatosi per "cracking termale" ha un valore del d¹³C compreso fra -5‰ e -30‰. Per un ulteriore controllo sull'origine di tali gas, si può ricorrere anche all'analisi degli omologhi superiori del metano.

Dyck e Dunn [1986] hanno effettuato uno studio nella regione di Cypress Hills (Canada) durante il quale sono stati analizzati campioni di gas disciolti nelle acque di sorgente e di pozzi: è stata individuata una coincidenza fra il giacimento presente nel sottosuolo e le anomalie di CH₄ ed He nonché una buona correlazione fra questi due gas. Poiché la principale sorgente di elio è dalle rocce del basamento, il metano associato all'elio è sicuramente termogenico. Questo fenomeno potrebbe essere considerato come ulteriore aiuto nella distinzione dell'origine del metano.

1.5.5 I composti dello zolfo. Lo zolfo costituisce circa lo 0.05% della litosfera, si trova sotto forma di composti nei numerosissimi solfuri e solfati naturali, nei carboni fossili (+/-1%), ed è presente negli organismi viventi (ad esempio, cheratine ed albumine). Il ciclo biogeochimico dello zolfo è piuttosto complesso, i composti dello zolfo, sia in fase gassosa che sottoforma di aerosol, si trovano praticamente ovunque, nell'atmosfera e nella superficie terrestre in genere a seguito di processi naturali marini, vulcanici e della biosfera. La biosfera sembra essere la sorgente primaria dei composti dello zolfo nella troposfera (escludendo, chiaramente fonti antropogeniche) attraverso una combinazione di attività biologica nei suoli e nelle acque, di presenza di vegetazione e di sorgenti oceaniche.

Le trasformazioni biologiche dei composti dello zolfo, ad esempio, sono strettamente collegate alla formazione della biomassa vivente e alla conseguente decomposizione e remineralizzazione della stessa biomassa: i composti dello zolfo possono, pertanto essere rilasciati sia direttamente dalla vegetazione (si stima che le piante abbiano un contenuto medio di zolfo pari allo 0.25%) o durante i processi di decomposizione della materia organica [Aneja, 1990]. Rennenberg [1989] ha osservato le emissioni di H₂S da piante superiori sia in laboratorio che in ambiente naturale. Andreae [1985] afferma che le piante possono essere una potenziale sorgente della COS globale che viene generata attraverso reazioni fotochimiche da composti organici dello zolfo presenti nel tessuto vegetale. Alcune piante (quali querce, pini) ed alcuni cereali (mais e soia, ad esempio) emettono naturalmente COS e CS₂.

L'abbondanza di fitoplacton negli strati più superficiali degli oceani e degli ambienti marini in generale, e la grande estensione di queste acque sono un'enorme fonte di solfuri biogenici [Cooper *et alii*, 1989; Turner *et alii*, 1989; Berresheim *et alii*, 1989; Bates *et alii*, 1987; Andreae, 1986]. Il solfuro dimetile è il principale composto presente nei mari aperti [Barnard *et alii*, 1982; Andreae & Raemdonk 1983; Nguyen *et alii*, 1978], e contribuisce con circa il 90% al flusso biogenico dello zolfo dall'oceano all'atmosfera. Altri composti (quali COS e CS₂) contribuiscono per il restante 10 % [Rasmussen *et alii*, 1982; Khalil & Rasmussen, 1984; Lovelock, 1974].

Le emissioni di zolfo da vulcani e fumarole non sono molto abbondanti in natura: i composti che vengono emessi sono principalmente SO₂, H₂S, e in piccole quantità

Tabella 1.IV Stime dei valori del flusso dello zolfo da emissioni vulcaniche e da fumarole, secondo diversi autori

Emissione vulcanica TgS/yr	Emissione da fumarole TgS/yr	Autori
0.75		Kellog <i>et alii</i> , 1972
2.0		Friend, 1973
34.0		Barteles, 1972
3		Granat, 1976
	3.5	Stoiber & Jepsen, 1973
	15.0	Okita & Shimozuru, 1975
	13.5	Naughton <i>et alii</i> , 1975/76
1.45	26.6	Migdisov <i>et alii</i> , 1983
0.50		Berresheim & Jaeschke, 1983

CS₂, COS ed altri solfati oltre allo zolfo allo stato puro. Sulla base dell'equilibrio termodinamico, è stato calcolato che in condizioni anossiche ad alte temperature, la SO₂ è il composto prevalente mentre, in uno stesso sistema ma con temperature più basse, si forma maggiormente H₂S. Barresheim e Jaeschke [1983], in uno studio sulle emissioni vulcaniche che hanno condotto dal 1961 al 1979, hanno identificato cinque categorie di attività vulcanica nonché ulteriori suddivisioni in base alla diversa intensità di emissione. La conclusione a cui sono giunti è che le emissioni di SO₂ sono di 8TgS/yr e 1 TgS/yr rispettivamente durante la fase non eruttiva ed eruttiva. Durante il periodo di monitoraggio, considerando tutte le categorie da loro individuate, hanno trovato un'emissione media di 0.5 TgS/yr. Nella tabella 1.IV sono sintetizzate le stime del flusso dello zolfo dovuto all'attività di vulcani e fumarole, secondo diversi autori.

Bibliografia

- ADAMS J.A.S., LOWDER W.M. (1964) - The Natural Radiation Environment. University of Chicago Press, Chicago, IL, 1069 pp.
- AMBRONN R. (1921) - Jahrbuch des halleischen verbandes für die erforschung der mitteldeutschen. Bodensc. 3.
- AMUNDSON R.G., DAVIDSON E.A. (1990) - Carbon dioxide and nitrogenous gases in the soil atmosphere. *Jour. Geochem. Explor.*, **38**, 13-41.
- ANDREAE M.O. (1985) - THE EMISSIONS OF SULFUR TO THE REMOTE ATMOSPHERE: BACKGROUND PAPER. In " *The Biogeochemical Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere*", Galloway, CXharleson, Andreae and Rodhe Eds., D. Reidel Publishing Company, Boston, 5-25.
- ANDREAE M.O., (1986) - ROLE OF AIR-SEA EXCHANGE IN GEOCHEMICAL CYCLING. BAUT-MENARD P., LISS P.S., MERLIVAT L. Eds., REIDEL: DORDRECHT, 331-362.
- ANEJA V.P. - Natural sulfur emissions into the atmosphere. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **40**, n° 4, 469-476.
- BANWELL G.M., PARIZEK R.R. (1988) - Helium-4 and radon-222 concentrations in groundwater and soil gas as indicators of zones of fracture concentration in unexposed rock. *J. Geophys. Res.*, **93/B1**, 355-366.
- BARBER C., DAVIS G.B., BRIEGEL D., WARD J.K. (1990) - Factor controlling the concentration of methane and other volatiles in groundwater and soil gas around a waste site. *J. of Contam. Hydrol.*, **5**, 155-169.
- BARTELES O.G. (1972) - An estimate of volcanic contributions to the atmosphere and volcanic gases and sublimates as the source of the radioisotopes ¹⁰Be, ³⁵S, ³²P, and ²²Na. *Heath Phys.*, **22**, 387.
- BATES T.S., CLINE J.D., GAMMON R.H., KELLY-HANSEN S.R. (1987) - Variations in flux of Oceanic Dimethyl Sulfide. *J. Geophys. Res.*, **92**, 29-30.
- BERTRAMI R., BUONASORTE G., CECCARELLI A., LOMBARDI S., PIERI S., SCANDIFFIO G. (1990) - Soil gases in geothermal prospecting: two case histories (Sabatini volcanoes and Albani Hills, Latium, Central Italy). *J. Geophys. Res.* **95/B13**, 21475-21481.
- BERRESHEIM H., JAECHKE W. (1983) - The contribution of volcanoes to the global atmospheric sulfur budget. *J. Geophys. Res.*, **88**, 3732.
- BERRESHEIM H., ANDREAE M.O., AYERS G.P., GILLET R.W. (1989) - Distribution of biogenic sulfur compounds in the remote Southern Hemisphere. In " *Biogenic Sulfur in the Environment*", COOPER & SALTZMAN Eds., ACS SYMPOSIUM SERIES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, D.C., 352-366.
- BOLVIKEN B., LOGN O. (1975) - An elettrochemical model for element distribution around sulphide bodies. In : *Geochemical Exploration*, edited by I.L. Elliott and W.K. Fletcher, pp 631-648, Elsevier, New York.
- CHENGMIN W., XUANHU L. (1994) - Application of fracture gas measurement to the earthquake studies in China. *Earthquake Res. in China*, **8/2**, 167-180.
- CIOTOLI G., ETIOPE G., LOMBARDI S., NASO G., TALLINI M. (1993) - Geological and soil-gas investigations for tectonic prospecting: preliminary results over the Val Roveto Fault (Central Italy). *Geologica Romana*, **29**, 483-493.
- CIOTOLI G., ETIOPE G., GAMBINO P., LOMBARDI S. (1994) - Elio e radon nei gas del suolo quali traccianti di discontinuità tettoniche: confronto con l'analisi del campo di fratturazione nella valle dell'Ofanto (Appennino meridionale). *Geologica Romana*, **30**, 761-768.
- COX M.E. (1980) - Ground radon survey of a geothermal area in Hawaii. *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 283-286.
- CIOTOLI G. (1997). - Introduzione di metodi geostatistici nella interpretazione della distribuzione dei gas endogeni nei suoli quale contributo alle indagini strutturali: la Piana del Fucino. Tesi di dottorato

COOPER D.J. & SALTZMAN E.S. (1989) - Dimethyl sulfide and hydrogen sulfide in marine air. In “*Biogenic Sulfur in the Environment*”, COOPER & SALTZMAN EDS., ACS SYMPOSIUM SERIES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, D.C., 330-351.

DURRANCE E.M., GREGORY R.G. (1990) - Helium and radon transport mechanisms in hydrothermal circulation systems of southwest England. In : *Geochemistry of gaseous elements and compounds*. Theophrastus Pub. S.A., Athens.

DYAMOND J., HOGAN L. (1973) - Noble gas abundance patterns in deep-sea basalts - Primordial gases from the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **20**, 131-139.

DYCK W. (1974) - Gases and their relevance to mineral exploration. *Geol. Survey Can.*, Paper 74-1A, 61 ; Paper 74-1B, 57-59.

DYCK W., DUNN C.E. (1986) - Helium and methane anomalies in domestic well waters in southwestern Saskatchewan, Canada, and their relationship to other dissolved constituents, oil and gas fields, and tectonic patterns. *J. Geophys. Research*, **91**, B12, 343-353.

ETIOPE G. (1995) - Migrazione e comportamento del “geogas” in bacini argillosi. Tesi di dottorato.

FLEISCHER R.L., MOGRO-CAMPERO A. (1978) - Mapping of integrated radon emanation for detecting of long-distance migration of gases within the earth : techniques and principles. *J. Geophys. Res.*, **83/B7**, 3539-3549.

FLEISCHER R.L., MOGRO-CAMPERO A. (1979) - Techniques and principles for mapping of integrated radon emanation within the earth. In : *The Natural Radiation Environment, III*, Gesell, Louder, McLaughlin eds., DOE Conf. 780422, Washington.

FLEISCHER R.L., MOGRO-CAMPERO A. (1979) - Radon enhancement in the earth : evidence for intermittent upflows ? *Geophys. Res. Lett.*, **6/5**, 361-364.

FLEISCHER R.L., HART H.R., MOGRO-CAMPERO A. (1980) - Radon emanation over an ore body : search for long distance transport of radon. *Nucl. Instr. Meth.*, **173**, 169-181.

GASCOYNE M., WUSCHKE D.M. (1990) - Fracture detection and groundwater flow characterization in poorly exposed ground using helium and radon in soil gases. Final Report for the Joint UKDOE/AECL/USDOE Project. Commissioned research on radioactive waste management 1990/91.

GOLD T., SOTER S. (1980) - The deep earth-gas hypothesis. *Scient. Am.*, **242**, 130-138.

GOLD T., SOTER S. (1985) - Fluid ascent through the solid lithosphere and its relation to earthquakes. *Pageoph.*, **122**, 492-530.

GOLUBEV V.S., YEREMEYEV A.N., YANITSKIY I.N. (1974) - Analysis of some models of helium migration in the lithosphere. Trans. From *Geokhimiya*, **7**, 1067-1076.

GOVETT G.J.S. (1976) - Detection of deeply buried and blind sulphide deposits by measurement of H⁺ and conductivity of closely spaced surface soil samples. *J. Geochem. Explor.*, **6/3**, 359-382.

GREENLAND L.P., ROSE W.I., STOKES J.B. (1985) - An estimates of gas emissions and magmatic gas content from Kilauea volcano. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 125-129.

GREGORY R.G. (1987) - Soil gas emanometry and hydrothermal mineralization in South West England. Unpublished Ph.D. Thesis, University of Exeter, U.K.

GREGORY R.G., DURRANCE E.M. (1985a) - Helium, carbon dioxide, and oxygen soil gases: small-scale variations over fractured ground. *J. Geochem. Expl.*, **24/1**, 29-49.

GUERRIERI S., VALENZA M. (1988) - Gas transport in natural porous mediums : a method for measuring CO₂ flows from the ground in volcanic and geothermal areas. *Rend. Soc. It. Min. e Petr.*, **43**, 1151-1158.

GUREVICH A.E., ENDRES B.L., ROBERTSON J.O., CHILINGARIAN G.V. (1993) - Gas migration from oil and gas fields and associated hazards. *J. Petrol. Sci. and Enineering*, **9**, 223-238.

HERMANSSON H.P., AKERBLOM G., CHYSSLER J., LINDEN A. (1991a) - Geogas, a carrier or a tracer ? SKN Report 51.

HERMANSSON H.P., SJOBLUM R., AKERBLOM G. (1991b) - Geogas in cristalline bedrock. SKN Report 52.

HINKLE M.E., RYDER J.L. (1988) - Effects of meteorological changes on concentrations of helium, carbon dioxide and oxigen in soil gas. Soc. of Mining Engineers. Prepront n° 88-90.

HOLLAND P.W., EMERSON D.E. (1990) - The global helium-4 content of near-surface atmospheric air. In: *Geochemistry of gaseous elements and compounds*, Theophr.Pub.S.A., Athens.

ILLING V.C. (1933) - Migration of oil and natural gas. *Inst. Petroleum Technology Jour.*, **19**, 229-274.

IRWIN W.P., BARNES I. (1980) - Tectonic relation of carbon dioxide discharges and earthquakes. *Jour. Geophys. Res.*, **85**, 3113-3121.

- ISRAEL H., BJORNSSON S. (1967) - Radon and thoron in soil air over faults. *Zeitschrift für Geophysics*, **33**, 48-64.
- JONES V.T., DROZD R.J. (1983) - Prediction of oil or gas potential by near-surface geochemistry. *AAPG Bull.*, **67**, 932-952.
- KHALIL M.A.K., RASMUSSEN R.A. (1984) - Global sources, lifetimes and mass balance of carbonyl sulfide (OCS) and carbon disulfide (CS₂) in the earth's atmosphere. *Atmos. Environ.*, **18**, 1805.
- KATZ S., KHILYUK L., CHILINGARIAN G.V. (1994) - Interrelationships among subsidence owing to fluid withdrawal, gas migration to the surface and seismic activity. Environmental aspects of oil production in seismically active areas. *J. Petrol. Sci. and Engineering*, **11**, 103-112.
- KING C.Y. (1978) - Radon emanation on San Andreas fault. *Nature*, **271**, 516-519.
- KING C.Y., ZHANG W., KING B.S. (1993) - Radon anomalies on three kinds of faults in California. Submitted to *PAGEOH*.
- KLUSMAN R.W. (1993) - Soil gas and relate methods for natural resource exploration. *John Wiley & Sons Ltd.*, Chichester, England, 483 pp.
- KOUZNETSOV O., SIDOROV V., KATZ S., CHILINGARIAN G. (1994) - Interrelationships among seismic and short-term tectonic activity, oil and gas production, and gas migration to the surface. *Journal Petrol. Sci and Engineering*, **13**, 57-63.
- KRISTIANSSON K., MALMQVIST L. (1982) - Evidence for non-diffusive transport of ²²²Rn in the ground and a new physical model for the transport. *Geophysics*, **47**, 1444-1452.
- KRISTIANSSON K., MALMQVIST L. (1984) - The depth dependence of the concentration of ²²²Rn in soil-gas near surface and its implication for exploration. *Geoexpl.*, **22**, 17-41.
- KRISTIANSSON K., MALMQVIST L. (1987) - Trace elements in geogas and their relation to bedrock composition. *Geoexpl.*, **24**, 517-534.
- LAUBMEYER G. (1933) - A new geophysical prospecting method, especially for deposits of hydrocarbons. *Petroleum*, **29**, 1-4.
- LERMAN A. (1979) Geochemical processes, water and sediments environments. *Wiley Interscience Pub.*, John Wiley & Sons, New York.
- LEVINSON A.A. (1974) - Introduction to exploration geochemistry. Applied Publishing Ltd, Calgary, Alberta, 612 pp.
- LEYTHAEUSER D., SCHAEFER R.G., POOCH H. (1980) - Diffusion of light Hydrocarbons in subsurface sedimentary rocks. *AAPG Bull.*, **67/6**, 889-895.
- LEYTHAEUSER D., SCHAEFER R.G., YÜKLER A. (1980) - Diffusion of light hydrocarbon through near-surface rocks. *Nature*, **284**, 522-525.
- LEYTHAEUSER D., SCHAEFER R.G., YÜKLER A. (1982) - Role of diffusion in primary migration of hydrocarbon. *AAPG Bull.*, **66/4**, 408-429.
- LOVELOCK J.E. (1974) - CS₂ and natural sulfur cycle. *Nature*, **248**, 625.
- MALMQVIST L., KRISTIANSSON K. (1984) - Experimental evidence for an ascending microflow of geogas in the ground. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **70**, 407-416.
- MALMQVIST L., KRISTIANSSON K. (1985) - A physical mechanism for the release of free gases in the lithosphere. *Geoexpl.*, **23**, 447-453.
- MCCARTHY J.H.JR., REIMER G.M. (1986) - Advances in soil gas geochemical exploration for natural resources : some current examples and practices. *J. Geophys. Res.*, **91/B12**, 12327-12338.
- MCGEE K.A., SUTTON A.J., SATO M. (1984) - Observations of hydrogen gas events prior to volcanic seismicity. Presented at the 1984 *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Honolulu, Hawaii, Dec. 16-21.
- MCWORTHER D. (1990) - Unsteady radial flow of gas in the vadose zone. *J. of Contam. Hydrol.*, **5**, 297-314.
- MIGDISOV A.A., RONOV A.B., GRINENKO V.A. (1983) - The sulphur cycle in the lithosphere. In "The global Biogeochemical Sulphur Cycle." *Ivanov & Frenly Eds.*, John Wiley and Sons, New York, 25-127.
- MOGRO-CAMPERO A., FLEISCHER R.L. (1977) - Subterrestrial fluid convection : a hypothesis for long-distance migration of radon within the earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **34**, 321-325.
- MOGRO-CAMPERO A., FLEISCHER R.L. (1979) - Search for long-distance migration of subsurface radon. *The Natural Radiation Environment, III*, Gesell, Louder, McLaughlin eds., DOE Conf. 780422, Washington.
- MUSKAT M. (1946) - The flow of homogeneous fluids through porous media. *J.W. Edwards Inc.* - Ann Arbor, Michigan.

- NAUGHTON J.J., FINALYSON J.B., LEWIS V.A. (1975/76) - Some results from recent chemical studies at Kilauea Volcano, Hawaii., *Bull. Volcanol.*, **39**, 64.
- NAZAROFF W.W. (1992) - Radon transport from soil to air. *Rev. of Geophysics*, **30/2**, 137-160.
- NGUYEN B.C., GAUDY A., BONSAING B., LAMBERT G. (1978) - Reevaluation of the role of dimethyl sulfide in the sulphur budget. *Nature*, **275**, 637.
- OKITA T. & SHIMOZURU D. (1975) - Remote sensing measurements of mass flow of sulfur dioxide gas from volcanoes. *Bull. Volcanol. Soc. Jpn.*, **19**, 151.
- O'NIONS R.K., OXBURGH E.R. (1988) - Helium, volatile fluxes and the development of continental crust. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **90**, 331-347.
- PATTENDEN N.J., CAMBRAY R.S., PLAYFORD K. (1981) - Trace elements in the sea-surface microlayer. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **45**, 93-100.
- PHILP R.P., CRISP P.T. (1982) - Surface geochemical methods used for oil and gas prospecting - A review. *J. Geochem. Explor.*, **17**, 1-34.
- PIERI M. (1988) - Petrolio - Origine, Ricerca, Produzione, Dati statistici, Aspetti Economici. *Nicola Zanichelli Editore S.p.A., Bologna*.
- PRICE L.C. (1986) - A critical overview and proposed working model of surface geochemical exploration. In : *Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas - IV*. M.J. Davidson, ed., Southern Methodist University Press, Dallas, TX, 245-309.
- RANKAMA K., SAHAMA T.G., (1950) - Geochemistry. University of Chicago Press.
- RASMUSON A. (1984) - Migration of radionuclides in fissured rock : analytical solution for the case of constant source strenght. *Water Resources Res.*, **20/10**, 1435-1442.
- RASMUSSEN R.A., KHALIL M.A.K., HOYT S.D. (1982) - The oceanic source of carbonyl sulfide. *Atmos. Environ.*, **18**, 1805.
- REIMER G.M. (1980) - Use of soil gas helium concentrations for earthquake prediction: limitations imposed by diurnal variation. *J. Geophys.. Research.*, **85**, B6,3107-3114.
- REIMER G.M., Roberts A.A.,(1985) - Correcting soil gas helium concentrations for diurnal variations. *Association of Petroleum Geochemical Explorationists*, **1**, n°1.
- RENNENBERG H. (1989) - Synthesis and emission of hydrogen sulfide by higher plants. In "Biogenic Sulfur in the Environment". Saltzman E.S. & Cooper W.J. Eds., ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, D.C., 44-57.
- RODWELL W.R., NASH P.J. (1991) Modelling of far-field gas migration from a deep radioactive waste repository. AEA APS 0123, UK Nirex Ltd.
- ROSAIRE E.E. (1940) - Geochemical prospecting for petroleum. *AAPG Bull.*, **24**, 1400-1433.
- ROSE A.W., HAWKES H.W., WEBB J.S. (1979) - Geochemistry in mineral exploration. 2nd edn., *Academic Press*, London, 657 pp.
- SATO M., MCGEE K.A., SUTTON A.J. (1984) - Anomalous hydrogen emissions along seismogenic faults in California. Presented at the 1984 *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Honolulu, Hawaii, Dec. 16-21.
- SCHUMANN R.R., GUNDERSEN L.C.S., TANNER A.B. (s.a.) - Geology and occurrence of radon. *Open-File Report* U.S. Geological Survey, Denver.
- SCHUMANN R.R. (1993) - The radon emanation coefficient : an important tool for geologic radon potential estimations. In : *The 1993 International Radon Conference*, september 20-22, 1993, Denver, Colorado, pp. IV/40-IV/47.
- SHEPHERD E.S. (1938) - The gases in rocks and some related problems. *Am. J. Sci.*, **35A**, 311-351.
- SIEGEL F.R. (1974) - Applied geochemistry. *Wiley-Interscience*, New York, 353 pp.
- SOKOLOV V.A. (1932) - New prospecting method for petroleum and gas. - *Technika Febr. Bull.*, NGRI N°1.
- SOONAWALA N.M., TELFORD W.M. (1980) - Movement of radon in overburden. *Geophysics*, **45/8**, 1297-1315.
- STOIBER R.E., JEPSEN A. (1973) - Sulfur dioxide contribution to the atmosphere by volcanoes. *Science*, **182**, 577.
- SUGISAKI R., MASAHILO I., HIROSHI T., YUMIKO I., YOSHIMITSU H., NORIAKI N., YOSHIHIKO M. (1983) - Origin of hydrogen and carbon dioxide in fault gases and its relation to fault activity. *Journal of Geology*, **91/3**, 239-258.
- TANNER A.B. (1959) - Meteorological influence of radon in drill holes. *Mining Engineering*, **11**, 706-708.
- TANNER A.B. (1964) - Radon migration in the ground : A review. In : *The Natural Radiation Environment*. J.A.S. Adams and W.M. Lowder, eds., University of Texas Austin, TX, **1**, 5-56.

TANNER A.B. (1978) - Radon migration in the ground : A supplementary review. U.S. Geological Survey, Open-file Report, 78-1050, US Govt Printing Office, Washington, DC, 62 pp.

TANNER A.B. (1980) - Radon migration in the ground: a supplementary review. US Geolog. Survey, Reston, Virginia.

TORGENSEN T. (1990) - Crustal-scale fluid transport : magnitude and mechanisms. *EOS*, **71/1**, 1-4-13.

TORGENSEN T., O'DONNELL J. (1991) - The degassing flux from the solid earth: release by fracturing. *Geophys. Res. Lett.*, **18/5**, 951-954.

TURNER S.M., MALIN G., LISS P.S., (1989) - Dimethyl sulfide and (dimethylsulfonio)propionate in European Coastal and Shelf waters. In "*Biogenic Sulfur in the Environment*", COOPER & SALTZMAN EDS., ACS SYMPOSIUM SERIES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, D.C., 183-200.

VARHEGYI A., BARANYI I., GERZSON I., SOMOGYI G., HAKL J., HUNYADI I. (1988) - Application of underwater radon measurements in geology. *Nucl. Tracks Rad. Meas.*, **15/1-4**, 609-612.

VARHEGYI A., BARANYI I., SOMOGYI G., (1986) - A model for the vertical subsurface radon transport in "geogas" microbubbles. *Geoph. Trans.*, **32/3**, 235-253.

VARHEGYI A., HAKL J., MONNIN M., MORIN J.P., SEIDEL J.L. (1992) - Experimental study of radon transport in water as a test for a transportation microbubble model. *J. Applied Geoph.*, **29**, 37-46.

WALKER M.I., MCKAY W.A., PATTENDEN N.J., LISS P.S. (1986) - Actinide enrichment in marine aerosols. *Nature*, **323**, 141-143.

WAPLES D. (1981) - Organic geochemistry for exploration geologists. *Burgess Publishers*, Minneapolis, Minn.

WILKENING M.H. (1980) - Radon transport mechanism below the earth's surface. In : *The Natural Radiation Environment*, Techn. Inf. Center, U.S. Dept. Of En. Springfield, 90-104.

ZIES E.G. (1938) - The concentration of the less familiar elements through igneous and related activity. *Am. J. Sci.*, **35A**, 385-404.

I GAS DEL SUOLO NELL'AMBITO DELLE INDAGINI STRUTTURALI**PREMESSA**

La Terra è un enorme sistema aperto ed i processi di degassamento della crosta costituiscono il maggiore mezzo di scambio di materia ed energia tra la litosfera e l'atmosfera. Tali fenomeni naturali sono sempre esistiti in ogni luogo, tuttavia il loro verificarsi non è mai stato uniforme sia nello spazio che nel tempo, mostrando forti caratteristiche di disomogeneità dovute al controllo esercitato in gran parte dalla distribuzione e dalle condizioni di stress delle numerose fratture presenti nella crosta. I luoghi in cui il rilascio di gas è più concentrato sono le dorsali oceaniche, gli apparati vulcanici, le faglie attive, i punti di emergenza di sorgenti calde e le regioni epicentrali dei grandi terremoti; tale fenomeno, comunque, diminuisce in maniera considerevole nelle regioni più stabili della superficie terrestre. Gli intervalli di tempo in cui tali emissioni sono più frequenti corrispondono ai periodi di attività vulcanica, di attività tettonica e di forte attività sismica; per questo motivo le discontinuità tettoniche, i grandi canali di migrazione utilizzati dai gas endogeni per raggiungere la superficie terrestre, costituiscono attualmente una “finestra” utile all'osservazione ed alla comprensione dei processi chimico-fisici che avvengono all'interno del nostro pianeta.

Inoltre le osservazioni e gli studi sistematici effettuati sui luoghi, le quantità, i costituenti e le modalità in cui si manifestano le emissioni gassose possono rivelare le variazioni di pressione e lo stato di fratturazione dei canali di migrazione nella crosta, fornendo, inoltre, informazioni sull'attività delle strutture tettoniche, importanti ai fini di una zonazione sismica.

Lo studio dei gas del suolo è stato, ed è tuttora, applicato ampiamente nelle indagini strutturali con l'obiettivo di identificare le strutture responsabili della risalita delle emissioni gassose e di definirne l'attività e possibilmente la geometria, o l'area di influenza sul territorio, soprattutto nei casi in cui tali strutture non sono visibili in superficie.

Anche se in questo campo tale tecnica è solo allo stadio iniziale, molti studiosi hanno già introdotto in maniera sistematica l'applicazione di questa metodologia nello studio dei terremoti, e, inoltre le sue capacità di facile applicazione, di velocità operativa e, quindi, di basso costo, promettono un futuro di grandi possibilità di sviluppo.

2.1 L'emissione di gas in corrispondenza delle discontinuità tettoniche

Le discontinuità tettoniche, ed in particolare le faglie attive, hanno occupato l'attenzione dei ricercatori sia nelle scienze della terra, che nelle scienze sociali, perché sono spesso associate ai terremoti. Per esempio quando un impianto industriale viene costruito in un'area instabile, è necessario identificare e valutare l'attività delle strutture tettoniche che caratterizzano l'area in maniera da tenerne conto in fase di progettazione. Le faglie attive hanno spesso costituito l'oggetto di studi geologici e geofisici, ma soltanto da circa una trentina di anni nella letteratura internazionale l'argomento viene affrontato anche dal punto di vista geochimico.

Le faglie e le fratture costituiscono delle zone permeabili capaci di trasmettere verso la superficie terrestre una grande varietà di fluidi, inclusi i gas, e tutti i tipi di faglie devono considerarsi zone in cui tali gas tendono a concentrarsi in quantità anomale. Verso la fine degli anni '50 Hubbert & Rubey [1959] hanno praticamente iniziato ad affrontare questo problema sostenendo che i fluidi, se sottoposti ad elevate pressioni, possono attivare alcune faglie, in particolare quelle che raggiungono grandi profondità, che altrimenti rimarrebbero bloccate. Tuttavia il meccanismo della fratturazione è un soggetto molto complesso, e anche

se si avessero le conoscenze necessarie per specificare la composizione chimica e lo stato fisico dei fluidi e delle rocce confinanti ad elevate pressioni, la grandezza e l'orientazione del campo di stress che agisce sulle rocce stesse, non si potrebbe descrivere con dettaglio matematico il comportamento di un sistema dinamico così complesso. Per tali motivi le relazioni tra il movimento dei fluidi a scala geologica e i terremoti rimangono ancora poco conosciuti. Tuttavia è possibile capire quelle che sono le caratteristiche essenziali del processo meccanico in termini fisici giungendo alla conclusione che il processo che conduce i fluidi dall'interno della terra nelle rocce della crosta costituisce il primo impulso per far scattare un'intensa fratturazione persino quando la pressione e la temperatura impongono un regime di duttilità.

Partendo da questi presupposti Gold & Soter [1985] hanno formulato il concetto di "dominio fluido" che essi definiscono come un sistema fluido che occupa nella roccia una rete di condotti chiusa, ma internamente connessa, che perciò tende ad equiripartire il gradiente di pressione idrostatico dato dalla densità del fluido. Il fluido viene guidato verso l'alto dalla forza di galleggiamento e questo accade quando il dominio (verticalmente), raggiunge delle cospicue dimensioni. A questo punto si crea un eccesso di pressione nel fluido che tende ad aprire delle fratture nella parte superiore del dominio con un conseguente collasso delle fratture già esistenti nella parte inferiore, consentendo in questa maniera l'ascesa del fluido. Il movimento del fluido è, così, spesso episodico e la rottura può avvenire improvvisamente quando la tensione critica viene superata.

In ogni dominio la dimensione verticale è limitata dalla pressione differenziale che la roccia può sopportare, in questo modo esiste la possibilità che i gradienti di pressione si spostino nel fluido tra un livello e l'altro del dominio. Le elevate pressioni dei fluidi che si generano all'interno di questi domini costituiscono la sorgente principale di emanazione dall'interno della Terra, e, sebbene molte discussioni sui fenomeni di degassamento abbiano trattato il trasporto di volatili in aree caratterizzate da attività vulcanica e idrotermale, in regioni non vulcaniche si è visto, al contrario, come le faglie profonde costituiscano i "freddi" canali di migrazione sotto forma di infiltrazioni graduali (*seepage*), o di emissioni violente durante i terremoti.

I componenti volatili che occupano i pori delle rocce e le fratture rimangono immobili finché si presentano in maniera dispersa, in questo stato l'unica possibilità di movimento è data dalla diffusione molecolare che tuttavia consente degli spostamenti di poche decine di metri. L'unica modalità di trasporto in questi casi coinvolge movimenti di massa che possono originarsi solo laddove i composti volatili si presentano in concentrazioni tali da poterli creare, ed aprirsi in tal modo una "strada" per la migrazione verso la superficie.

Nelle regioni non vulcaniche, come i bacini subsidenti, la formazione di composti volatili, per esempio, a causa di fenomeni di metamorfismo, può essere abbastanza rapida e copiosa da disperdere i gas all'interno delle fratture esistenti nel dominio, e da favorire la formazione di nuove fratture abbastanza estese verticalmente da consentire un trasporto per movimento di massa. Nella crosta inferiore e nel mantello superiore qualsiasi specie gassosa che ha la possibilità di costituire un dominio di sufficiente estensione verticale verrà sollecitata a muoversi verso l'alto dalla forza di galleggiamento. Il fluido, essendo meno denso della roccia, sopporta dei gradienti di pressione minori con la conseguenza di esercitare una pressione maggiore sulla roccia nella parte alta del dominio, mentre deve sopportare una compressione dalla roccia nella parte bassa del dominio. Se il fluido è abbastanza esteso questi sforzi possono superare la resistenza della roccia stessa e permettere al dominio di migrare verso la superficie.

La migrazione dei "domini fluidi" che occupano l'interno delle fratture può aiutare a spiegare molti dei meccanismi intricati sui terremoti. Studiando i terremoti superficiali è stato spesso notato che la formazione di deformazioni di taglio fragili richiede la presenza di una

fase fluida che permetta l'apertura delle fratture riducendo l'attrito lungo il piano di scivolamento. In tale maniera le infiltrazioni di fluidi all'interno delle fratture può produrre un rapido indebolimento della roccia che altrimenti si comporterebbe in maniera duttile. Questo indebolimento può far scattare la frattura, innescando un sisma e rilasciando l'energia accumulata durante lo sforzo di taglio, e provocare l'iniezione rapida di fluidi ad alta pressione anche da un dominio all'altro. Se la faglia raggiunge la superficie il terremoto può essere accompagnato da emissione di gas; in tal modo possono spiegarsi i molti fenomeni cosismici come le improvvise fiammate, le esplosioni, le emissioni sulfuree, e i gorgoglii nelle acque dei pozzi, dei laghi, ecc. La fuga di questa massa gassosa verso la superficie può costituire anche un *carrier* per specie gassose in tracce come il radon e l'elio. Gold & Soter [1980] suggeriscono che i fenomeni superficiali descritti sono tutti delle manifestazioni di migrazione di volatili ad alta pressione che, aprendo fratture, riducono l'attrito interno indebolendo la roccia e causando il rapido rimbalzo elastico durante i terremoti.

2.2 Composizione ed emanazione dei gas endogeni in corrispondenza delle faglie attive

Il suolo nei pressi della superficie terrestre contiene una fase gassosa la cui composizione è molto vicina a quella atmosferica; tuttavia questa composizione può variare quando vengono coinvolte piccole quantità di specie gassose che si originano a grandi profondità nella terra. La presenza di vuoti e di fessure è molto sviluppata nelle zone di faglia dove le rocce si presentano fratturate, pertanto in queste zone più permeabili è facile trovare elevate concentrazioni di gas. In particolare l'attività di una faglia può consentire una certa mobilità ai gas stessi, tanto che in corrispondenza di faglie attive la composizione dell'aria atmosferica nei suoli può presentarsi arricchita sensibilmente in alcune specie gassose (quali il radon, l'anidride carbonica, il metano, l'elio, l'idrogeno ed anche l'azoto) di origine più profonda (crostale o mantellica).

I dati della letteratura internazionale e gli studi effettuati presso il Dipartimento di Scienze della Terra su circa 20000 campioni di gas del suolo, confermano quanto finora affermato, cioè che la migrazione in superficie dei gas endogeni avviene in zone ad elevata permeabilità secondaria in corrispondenza delle discontinuità tettoniche che costituiscono i principali canali di avvezione per i fluidi profondi [Wakita *et al.*, 1978; Irwin & Barnes, 1980; Ware *et al.*, 1985; King, 1986; 1990; Sugisaki *et al.*, 1982, 1983, 1987; Vakin & Lyalin, 1990]. Dagli anni '70 questo tipo di indagine viene utilizzata per identificare e cartografare faglie e/o fratture in base a due fattori: 1) l'entità dell'anomalia di concentrazione dei gas nel suolo; 2) la distribuzione spaziale di tali anomalie [Fridman, 1990].

Solo recentemente si è prospettata la possibilità di considerare le anomalie nella composizione dei gas nel suolo come segnali precursori di attività sismica, e moltissimi sono gli esempi nella letteratura internazionale. Nel 1967 Israel e Bjornsson prelevarono campioni di gas nel suolo, a circa un metro di profondità, lungo profili disposti perpendicolarmente a sistemi di faglie nei pressi di Aachen (Germania) ed attribuirono gli elevati valori di radon riscontrati in parte all'arricchimento lungo la zona di faglia dei radionuclidi (^{226}Ra), ed in parte alla migrazione del gas verso la superficie [Tanner, 1980 e bibliografia inclusa]. In Unione Sovietica Yanitskiy *et al.* [1975] misurarono, lungo sistemi di faglie attive, soprattutto in corrispondenza delle zone di intersezione tra le strutture, elevate concentrazioni di He nelle acque del sottosuolo prelevate a 30-40m di profondità.

Negli anni ottanta le ricerche svolte in Giappone ed in Cina propongono lo studio delle anomalie di idrogeno nei gas del suolo e delle acque in quanto esse ben si accordavano con la traccia superficiale di alcune importanti discontinuità tettoniche riconosciute come sismicamente attive. In tali paesi furono riscontrate elevate concentrazioni di H_2 nei gas del suolo che ben si accordavano con la traccia superficiale di alcune faglie. Wakita *et al.* [1980]

trovarono valori anomali di H_2 (superiori a 3% in volume) in campioni di gas prelevati a circa 1m di profondità lungo la "Yamasaki Fault". Tali valori eccedevano di 5 ordini di grandezza quelli misurati ai lati della faglia (0.5ppm, valore atmosferico). Sugisaki *et al.* [1982] misurarono livelli elevati di idrogeno in corrispondenza di strutture tettoniche attive negli ultimi 1500 anni. Negli Stati Uniti, questo gas è stato oggetto di un continuo monitoraggio in corrispondenza di faglie attive (*San Andreas fault* e *Calaveras fault*), i risultati ottenuti hanno suggerito che in alcuni casi il rilascio di questa specie gassosa può venire utilizzato come precursore sismico [Sato *et al.*, 1983; McGee *et al.*, 1983]. Wang *et al.* [1991] misurarono concentrazioni anomale di gas non solo lungo i maggiori sistemi di frattura visibili in superficie, ma anche in corrispondenza di faglie sepolte. Essi rilevarono che l'ampiezza e la geometria delle anomalie dipendeva: dall'estensione della zona fratturata, dall'angolo di immersione, dal tipo di roccia interessata, dalla permeabilità dei materiali lungo la zona di faglia, dallo spessore e dalla composizione del suolo di copertura, dalle caratteristiche geomorfologiche dell'area in esame e dalla vegetazione presente. Questo è stato uno dei rarissimi lavori in cui si è cercato di trovare una relazione tra la forma (lunghezza ed ampiezza) delle anomalie in superficie e la geometria della struttura responsabile delle emissioni gassose.

Sugisaki *et alii* [1983] classificarono i gas emessi lungo le principali strutture tettoniche del Giappone in due tipi: (tipo I) gas che saturano principalmente la breccia di faglia (gas del suolo), caratterizzati da elevate concentrazioni di H_2 e CO_2 , ed assenza di CH_4 ; (tipo II) gas emanati da sorgenti minerali, spesso presenti lungo le faglie, caratterizzati da elevate concentrazioni di H_2 ed He e basse concentrazioni di CO_2 . Il monitoraggio in campagna dei gas di tipo I, essendo svincolato dalla presenza di punti d'acqua, è molto più semplice rispetto ai gas di tipo II e permette il campionamento di un'area più ampia. Secondo gli studiosi giapponesi le relazioni genetiche tra CO_2 ed H_2 lungo le zone di faglia non sono molto chiare, anche se attribuiscono le differenze di comportamento e di quantità delle due specie chimiche vengono attribuite alla geologia delle formazioni interessate dalle faglie. L'analisi di campioni prelevati lungo transeiti perpendicolari alle discontinuità tettoniche studiate ha rilevato concentrazioni di CO_2 fino al 12% in volume al centro delle zone fratturate ed assenza di H_2 . Inoltre il tipo di specie gassosa emesso dipende dalla litologia interessata dalle faglie: zone di frattura in rocce sedimentarie sono comunemente associate ad elevate concentrazioni di anidride carbonica, mentre l'idrogeno caratterizza di solito le fratture in rocce ignee. Le brecce di faglia sono prevalentemente composte da frammenti dovuti allo sbriciolamento delle rocce durante le fasi di movimento della struttura. I materiali come le argille si formano sia dalla distruzione delle rocce man mano che procede lo sviluppo della faglia, sia ad opera delle acque circolanti nel sottosuolo che aumentano il loro stato di alterazione. In assenza di acque di circolazione le rocce lungo la zona di frattura subiscono un altro tipo di alterazione molto differente da quella che possono subire in superficie.

In questa maniera è possibile che le brecce di faglia conservino alcune caratteristiche chimiche che le rende differenti dalle rocce sedimentarie originate da processi di erosione superficiali, e che si riflettono sulla composizione chimica dei gas emessi, da cui le differenze tra gas di tipo I e gas di tipo II

I risultati ottenuti da Sugisaki *et alii* suggeriscono, inoltre, che la possibilità per i gas di tipo I di costituire dei possibili precursori di attività sismica può essere fortemente modificata dalle fluttuazioni nella concentrazione controllate dalla circolazione dell'acqua all'interno dei sistemi di faglia stessi. Pertanto, tra questo tipo di specie gassose l'efficacia dell'elio come indicatore di processi tettonici rimane ambigua, in quanto esso è molto influenzato dalla circolazione delle acque sotterranee. Mentre è possibile rilevare la presenza di elevate concentrazioni di H_2 che potrebbe essere correlata all'attività sismica lungo le faglie e che non mostra nessun legame apparente con l'elio. Al contrario i gas di tipo II mostrano variazioni

sincrone di He e H₂, questo suggerisce che il sistema di faglia è abbastanza profondo e che i gas che risalgono attraverso di esso sono poco contaminati dall'aria atmosferica e quindi caratterizzati da elevate concentrazioni di He.

Sugisaki *et alii* posero la loro attenzione anche sulle possibili relazioni tra i due tipi di gas e l'età dell'attività delle faglie. Secondo le loro indicazioni una faglia deve considerarsi attiva se i segni della sua attività risalgono almeno al Quaternario. In questo modo distinsero geochimicamente le faglie attive in due categorie: con riferimento ai gas di tipo I le faglie attive storicamente mostrano elevate concentrazioni di H₂, mentre quelle attive in tempi preistorici non hanno significative concentrazioni di idrogeno. Le sorgenti minerali con elevate concentrazioni di He (gas di tipo II) sono, invece, situate lungo le faglie attive in tempi preistorici. La presenza caratteristica di questi due gas può riflettere il grado di maturità del sistema di faglia, laddove esso è ancora attivo i fluidi possono migrare in fase gassosa attraverso tutte le parti della zona di faglia, ma le emissioni sono spesso mascherate dai fenomeni di diluizione nella parte superficiale dovuti alla circolazione di aria atmosferica. Al contrario quando l'attività della faglia cessa la ricostituzione chimica e meccanica della breccia di faglia può occludere la maggior parte delle vie di uscita impedendo la circolazione dei gas. Come risultato la circolazione dei fluidi profondi viene incanalata in stretti condotti e si manifesta in superficie con sorgenti minerali che emettono fluidi con meno contaminazione superficiale, cioè con più elio di origine radiogenica e meno idrogeno dovuto al declino dell'attività tettonica.

2.3 Prospezione dei gas del suolo ed indagini strutturali

La tecnica dei gas del suolo ha dimostrato, negli ultimi decenni, di essere un valido mezzo esplorativo per gli studi di neotettonica nell'individuazione di faglie e/o fratture soprattutto nei bacini argillosi dove la presenza di elementi di tettonica fragile può essere mascherata dalle caratteristiche tecniche (plasticità) e dallo spessore elevato dei sedimenti.

L'utilizzo della tecnica di prospezione dei gas del suolo per l'individuazione di faglie e fratture viene proposto sin dal 1930 [Illing, 1933; Muskat, 1946]. Molti autori [Duddridge *et alii*, 1991; Lombardi & Reimer, 1990; Reimer, 1990] hanno dimostrato che la presenza di gas endogeni nel suolo deve essere relazionata alla loro migrazione lungo sistemi di faglie e fratture che agiscono come vie preferenziali di fuga.

Nel bacino argilloso neogenico della Val d'Era, è stata condotta una campagna di prospezione dei gas suolo [Ciotoli *et alii*, 1997] in cui la distribuzione delle concentrazioni dei gas è stata confrontata con l'ubicazione e l'orientazione della tettonica fragile (faglie e fratture) tratta dalla letteratura e da indagini di campagna (analisi mesostrutturale) e con le caratteristiche morfotettoniche ottenute tramite fotointerpretazione. L'associazione della distribuzione spaziale delle anomalie geochimiche con gli elementi morfologici e strutturali, mostrano che le direzioni più rappresentative sono NO-SE e SO-NE, in accordo con i ben noti *trends* strutturali appenninici ed anti-appenninici del settore di catena. Le anomalie di elio nei gas del suolo che mostrano un trend N-S e E-O sono, secondo gli autori, probabilmente da attribuire ad una fase deformativa più recente che agisce tuttora in queste direzioni.

La piana del Fucino è stata oggetto di una prospezione dei gas del suolo condotta allo scopo di studiare la sensibilità del metodo nella locazione di sistemi di faglia e/o fratture laddove la presenza di sedimenti incoerenti impedisce l'applicazione dei metodi di investigazione della geologia classica [Ciotoli *et alii*, 1998]. La Piana del Fucino è stata selezionata dagli autori in quanto caratterizzata dalla presenza di una rete di fratture superficiali e sepolte, attive o riattivate durante il terremoto di Avezzano del 1915 (Ms 7.0). Il campionamento effettuato a scala regionale e di dettaglio ha messo in evidenza il differente comportamento geochimico dei gas (in particolare il radon) che riflette le differenti proprietà *gas-bearing* delle faglie sismogenetiche attive o riattivate dall'evento sismico di cui sopra, e

delle faglie sepolte situate al centro della piana. In particolare tale studio ha permesso di dimostrare come le concentrazioni elevate di radon delineano in maniera molto accurata le strutture più attive che caratterizzano il settore orientale del Fucino (faglia di San Benedetto-Gioia dei Marsi, faglia di Ortucchio e fratture cosismiche). Al contrario, nel settore occidentale, la presenza di una diffusa rete di fratture, probabilmente legate ad una geometria più complessa delle strutture (faglia di Trasacco), e di sedimenti più grossolani, producono delle anomalie superficiali, pur sempre allineate lungo gli elementi tettonici.

Nella Piana di Foggia nei pressi dell'abitato di Lucera, a seguito di una prospezione gravimetrica (Lombardi *et alii*, 1999) è stata ipotizzata la presenza di un sistema di faglie NO-SE che hanno ribassato verso SO il basamento carbonatico. Su questa piana (colmata da una spessa coltre, circa 3000 metri, di sedimenti sabbioso-argillosi del plio-pleistocene) è stata condotta una campagna di prospezione geochimica dei gas del suolo in un'area perpendicolare alle due discontinuità riconosciute dalla geofisica [Etiope & Lombardi, 1995; Lombardi *et alii*, 1996; Ciotoli *et alii*, 1998]. Le concentrazioni di elio sono estremamente elevate nei primi 5 km del transetto e quelle più elevate del radon mostrano una struttura caratteristica "a doppio picco" [King *et alii*, 1996] ai lati della struttura principale. I picchi anomali minori suggeriscono la presenza di un'ampia zona fratturata associata alla struttura principale. Acocella *et alii*, [1997] individuano una netta corrispondenza tra l'orientazione delle anomalie di elio e radon e orientazione delle faglie e lineamenti vulcanici nell'isola di Ischia (Italia meridionale). I principali sistemi di frattura dell'isola vengono ben messi in evidenza dalla

Nella Valle dell'Ofanto, le principali anomalie di gas del suolo (elio, radon ed anidride carbonica) sono distribuite linearmente secondo direzioni appenniniche, antiappenniniche e N-S [Ciotoli *et alii*, 1999]. Tali direzioni sono in accordo con quelle ottenute sia da fotointerpretazione che dalle analisi del campo di fratturazione eseguite in campagna. La corrispondenza tra anomalie di gas del suolo e fratture geomorfologiche/mesostrutturali suggeriscono che la fuga dei gas verso la superficie ed i lineamenti morfologici sono controllati da uno stesso fattore geologico.

In questo paragrafo sono stati citati solo alcuni dei più recenti studi di prospezione di gas del suolo associata ad indagini strutturali. Per una trattazione più esaurienti si rimanda a Beltrami *et alii* [1984], Duddridge [1989], Gregory & Durrance [1985], Hooker *et alii* [1983], Roberts & Roen [1985].

BIBLIOGRAFIA

CIOTOLI G., LOMBARDI S., SERAFINI S., ZARLENGA F. (1997) - The refinement of geomorphological and geochemical statistical techniques in the study of clay-basin tectonics: the Era Basin (Central Italy). *Il Quaternario, Italian Journal of Quaternary Sciences*, **10**(2), 231-246.

DUDDRIDGE G.A., GRAIGER P., GRINDROD P., LOMBARDI S., IMPEY M.D. (1991) - The refinement of soil gas analysis as a geological investigative technique. *Annual progress report. CEC Programme on Radioactive waste Management. Disposal of radioactive waste: research to back-up the development of underground repositories (Part A, Task 4)*.

FRIDMAN A.I. (1990) - Application of naturally occurring gases as geochemical pathfinders in prospecting for endogenetic deposits. *J. Geochem. Explor.*, **38**, 1-11.

ILLING V.C. (1993) - Migration of oil and natural gas. *Inst. Petroleum Technology J.*, **19**, 229-274.

IRWIN W.P., BARNES I. (1980) - Tectonic relation of carbon dioxide discharges and earthquakes. *Jour. Geophys. Res.*, **85**, 3113-3121.

ISRAEL H., BJORNSSON S. (1967) - Radon and thoron in soil air over faults. *Zeitschrift für Geophysics*, **33**, 48-64.

KING C.Y. (1986) - Gas geochemistry applied to earthquake prediction: an overview. *J. Geophys. Res.*, **91**, 12269-12281.

KING C.Y. (1990) - Gas-geochemical approaches to earthquake prediction. Proc. International Workshop on Radon Monitoring in Radioprotection, Environmental Radioactivity and Earth Sciences ITCP, Triest, Italy, April 13-14, 1989, eds., L. Tommasino, G. Furlan, H.A. Khan, and M. Monin, 244-274, World Press, Singapore.

LOMBARDI S. & REIMER G.M. (1990) - Radon and helium in soil gases in the Phlegrean Fields, *Central Italy. Geophys. Res. Lett.*, **17**, 849-852.

MUSKAT (1946) - The flow of homogeneous fluids through porous media. *J. W. Edwards Inc., Ann Arbor, Michingan.*

REIMER G.M. (1990) - Reconnaissance techniques for determining soil-gas radon concentrations: an example from Prince George County, Maryland. *Geophys. Res. Lett.*, **17**(6), 809-812.

SATO M., SUTTON A.J., MCGEE K.A., RUSSELL-ROBINSON S. (1986) - Monitoring of hydrogen along the San Andreas and Calaveras faults in Central California in 1980-1984. *Jour. Geophys. Res.*, **91/B12**, 12315-12326.

SUGISAKI R., ANNO H., ADACHI M., UI T. (1980) - Geochemical features of gases and rocks along active faults. *Geochem. Journ.*, **14**, 101-112.

SUGISAKI R., MASAHILO I., HIROSHI T., YUMIKO I., YOSHIMITSU H., NORIAKI N., YOSHIHIKO M. (1983) - Origin of hydrogen and carbon dioxide in fault gases and its relation to fault activity. *Journal of Geology*, **91/3**, 239-258.

SUGISAKI R. (1987) - Behavior and origin of helium, neon, argon and nitrogen from active fault. *J. Geophys. Res.*, **92/B12**, 12523-12530.

VAKIN E.K., LYALIN G.N. (1990) - Soil gas anomalies and the detection of water-conducting zones within geothermal systems. In: Geochemistry of gaseous elements and compounds, *Thoeprastus Pub. S.A., Athens.*

YANITSKIY I.N., BOROBENNIK V.M., SOZINOVA T.V. (1975) - Expression of crustal faults in helium field. *Geotectonics*, **9**, 378-384.

WARE R.H., ROECKEN C., WYSS M. (1985) - The detection and interpretation of hydrogen in fault gases. *Pure Applied Geophys.*, **122**, 392-402.

WAKITA H., NAKAMURA Y., KITA I., FUJII N., NOTSU K. (1980) - Hydrogen release: new indicator of fault activity. *Science*, **210**, 188-190.

CAPITOLO 3

LE ANOMALIE DEI GAS DEL SUOLO

PREMESSA

Il riconoscimento del vero significato di un'anomalia assume un'importanza prioritaria nella prospezione geochimica. La corretta interpretazione dei dati geochimici richiede la comprensione di alcuni principi fondamentali quali: la geologia, la mobilità degli elementi e le caratteristiche del mezzo campionato (suoli, sedimenti alluvionali, rocce, ecc.) i metodi analitici, il tipo di alterazione, l'abbondanza degli elementi in traccia nei diversi tipi di roccia.

I concetti fondamentali su cui si basa l'interpretazione dei dati geochimici sono: la rappresentazione cartografica, il tenore di fondo (background), la soglia di anomalia e l'anomalia.

3.1 Criteri per la definizione delle anomalie dei gas nel suolo

Prima di riportare alcune notizie fondamentali tratte dai dati della letteratura sull'applicazione delle diverse specie gassose quali possibili traccianti di fratture, si ritiene opportuno fare un cenno sui criteri esistenti utilizzati per l'individuazione dei valori anomali.

Generalmente il concetto di anomalia di concentrazione di un gas nel suolo esprime un valore di concentrazione differente da quello presente normalmente nell'aria atmosferica che permea il suolo stesso. Così per le diverse specie gassose si intendono come anomalie quelle concentrazioni diverse dai valori atmosferici riportati nella tabella 1.III. In questo senso si è fornito una prima definizione di anomalia che si può considerare qualitativa.

Tuttavia, affinché si possa attribuire all'anomalia di concentrazione un significato "tettonico" ossia il risultato di un apporto endogeno, legato ai fenomeni di migrazione di gas dal sottosuolo lungo le discontinuità tettoniche, si devono considerare alcuni aspetti fondamentali la cui corretta valutazione può aiutarci a dare una definizione quantitativa di anomalia.

Questi aspetti sono sostanzialmente tre:

- la sensibilità e/o l'errore strumentale;
- la possibilità che il gas possa originarsi nel suolo stesso (per cause biologiche o per fenomeni di ossidoriduzione);
- la geometria della distribuzione spaziale delle anomalie (anisotropie e dominio di correlazione spaziale).

Il primo aspetto riguarda la metodologia di campionamento ed analisi dei gas per la quale si rimanda ai paragrafi 5.1 e 5.2.

Il secondo aspetto coinvolge essenzialmente CO₂, O₂, N₂, CH₄ ed in parte anche il Rn, mentre è assolutamente trascurabile la possibilità di formazione nel suolo di He.

I risultati che si ottengono analizzando questi primi due punti già forniscono una definizione quantitativa di anomalia. Essi possono essere presi in considerazione operando sui dati mediante alcune tecniche statistiche. Klusman [1993] riassume una serie di metodi per la definizione statistica di anomalia.

Tutti i dati geochimici sono caratterizzati da una certa variabilità, pertanto è necessario stabilire se la concentrazione misurata deve essere considerata un'anomalia naturale, o addirittura un *outliers*, oppure se essa costituisce soltanto un errore derivato dalle tecniche di campionamento, di analisi o dalle condizioni di campagna. Pertanto l'identificazione delle anomalie diventa un momento critico in molte delle situazioni esplorative.

Nella pratica comune non esiste una procedura *standard* per definire un valore di "soglia" oltre il quale si può parlare di anomalia. La tecnica che considera come anomali i valori superiori alla media più una o due volte la deviazione *standard*, sebbene sia la più conveniente e la più usata, non

si può ritenere corretta soprattutto nel caso in cui le osservazioni appartengano ad una distribuzione di tipo “non gaussiano”.

Prima di fissare il valore di anomalia, è necessario stabilire quello del tenore di fondo (*background*). Esso è definito come l'intervallo (*range*) normale di concentrazione di un elemento in un'area. Il tenore di fondo per ogni elemento varia significativamente per ogni tipo di roccia ma anche, in presenza della stessa litologia, può variare da zona a zona in funzione di fenomeni geologici naturali (aree vulcaniche, geotermiche, sismicamente attive, ecc.).

La soglia di anomalia è definita come il limite superiore del tenore di fondo ed anch'essa varia da roccia a roccia e da zona a zona per cui è necessario determinarla sperimentalmente ogni volta che si procede ad una prospezione geochemica. Nelle aree mineralizzate si riscontrano due tenori di fondo e quindi due soglie di anomalie:

la soglia di anomalia regionale, che è riferita al tenore di fondo dell'area di indagine;

la soglia di anomalia locale, riferita al tenore di fondo locale. Il valore di background locale dà valori più alti e generalmente è ubicato in prossimità di un'aureola di dispersione primaria di un giacimento.

Una pratica comune, per la determinazione della soglia di anomalia, è lo studio dell'istogramma di frequenza dove è possibile osservare il numero di campioni che ricade in ognuna delle classi di valori in cui è stato suddiviso il set di dati a disposizione. Tuttavia, nel caso di specie chimiche presenti in traccia (He, Rn), la distribuzione delle concentrazioni è spesso spostata verso i valori

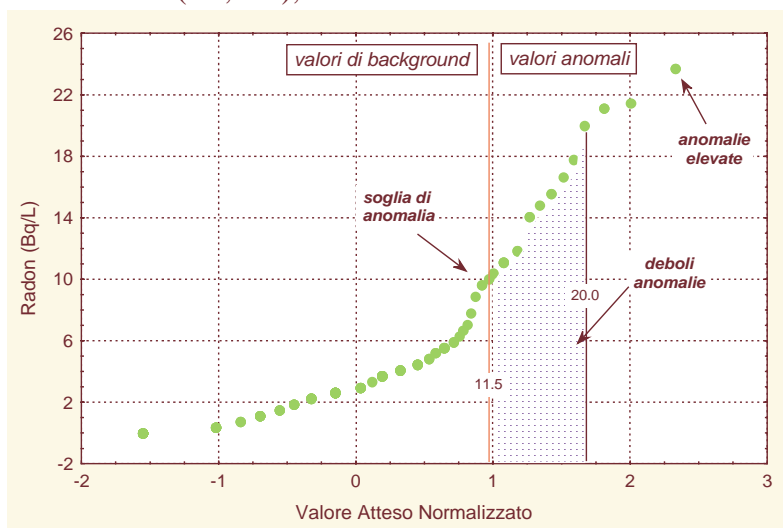


Figura 3.1 Distribuzione di frequenza cumulata (logaritmica) per le concentrazioni di radon nei gas del suolo nell'area di Orciatice (Toscana).

molto elevati; in questi casi il riconoscimento di campioni anomali dall'analisi dell'istogramma è difficile, soprattutto se il loro numero è talmente basso da causare un effetto bimodale.

Uno dei metodi più efficaci per la determinazione dei valori di *background*, della presenza di più popolazioni, e per l'identificazione dei valori anomali consiste nello studio del diagramma di frequenza cumulata [Lepeltier, 1969]. In particolare, per i dati che

mostrano una distribuzione asimmetrica, spesso viene utilizzata la curva di frequenza cumulata logaritmica. Nel metodo di Lepeltier il riconoscimento dei valori di *background* e di quelli anomali è basato sull'osservazione dei cambiamenti di pendenza nella distribuzione dei punti sul grafico. Su un diagramma di frequenza cumulata logaritmico [Smith, 1987] i dati sono in genere rappresentati a partire dal valore più basso verso quello più elevato mostrando, spesso, una variazione di pendenza verso l'alto (Fig. 3.1)

La porzione più bassa del grafico rappresenta i valori di *background* dell'area esaminata, mentre i valori al di sopra della rottura di pendenza rappresentano i valori anomali. Inoltre l'esempio proposto è abbastanza interessante perché mostra il cambiamento di pendenza nella direzione sbagliata. Di solito quando in un grafico, come in questo caso, i valori delle concentrazioni sono rappresentati a partire da quello più basso, la pendenza della popolazione dei valori anomali deve essere minore di quella dei valori di *background*. Questo suggerisce la possibilità di una fuga del campione dal contenitore in cui viene conservato, oppure la presenza di problemi nella sensibilità dello strumento di analisi (GC). La variazione di pendenza verso l'alto al di sopra di 10 Bq/l riflette

una fuga proporzionale alle quantità di radon effettivamente presenti. Un'altra possibilità, sebbene meno comune, è che la popolazione dei campioni anomali abbia un *range* più ristretto.

Il terzo aspetto suggerisce invece una definizione geometrica (spaziale) di anomalia. Accade spesso, infatti, che nelle mappe di distribuzione delle concentrazioni dei gas nel suolo vengano messi in luce dei trend preferenziali di anomalia dovuti, ad una serie di punti anomali che si allineano secondo direzioni ben definite. Questo carattere “lineare” delle anomalie costituisce un esempio di anomalia geometrica [Fridman, 1990] in quanto esso può rappresentare un forte indizio di una risalita di gas da una discontinuità tettonica. Si suppone così che il carattere di lineamento delle anomalie non può essere che dovuto ad un controllo strutturale, ovvero alla presenza di sistemi di faglie e fratture permeabili ai gas. Infatti, è poco ragionevole pensare che gli errori sistematici dovuti a fenomeni superficiali (biologici, climatici), errori di campionamento (strumentali, analitici, umani), o anche a fattori casuali possano dare luogo a configurazioni rettilinee di diversi chilometri di lunghezza. Una maniera, del tutto innovativa in questo campo, per la ricerca e l'individuazione delle anomalie geometriche (lineari e non) è basata sullo studio delle anisotropie nella distribuzione spaziale delle concentrazioni dei gas nel suolo tramite la costruzione delle mappe di isovariabilità (superficie del variogramma).

3.2 Genesi e distribuzione, in ambienti geologici, delle anomalie delle specie gassose analizzate

3.2.1 Le anomalie di radon

Le possibilità di accertare che un'anomalia di radon costituisca il segnale di una risalita di gas dal sottosuolo dipende dall'interpretazione dei valori di attività misurati nei gas del suolo e da un'attenta valutazione delle condizioni al contorno. Devono essere considerate, infatti, due tipi di cause: extracrostali e crostali.

I processi extracrostali che possono influenzare le misure di radon sono essenzialmente costituiti dai fattori meteorologici come umidità e pressione atmosferica (cfr. par. 1.6).

Tra i processi crostali è, invece, opportuno distinguere alcuni aspetti fondamentali:

- il ^{222}Rn può essere prodotto nel suolo o nelle rocce immediatamente sottostanti dal decadimento del radio ivi presente [Ball *et al.*, 1991];
- il decadimento alfa può limitare in maniera significativa la possibilità di migrazione del ^{222}Rn per lunghe distanze;
- il disturbo meccanico locale, come le scosse sismiche o il movimento lungo il piano di faglia, può far accrescere il coefficiente di emanazione del radon dalle rocce;
- l'aumento della pressione di poro nelle zone di frattura forza i fluidi a muoversi verso la superficie verso zone in cui la pressione è minore, trascinando gas di origine più profonda che contengono maggiori quantità di radon.

Il primo aspetto implica la necessità di una stima del contenuto in ^{226}Ra presente nel suolo o nelle rocce superficiali, in maniera da discriminare la componente superficiale da una eventuale componente profonda e legata alla risalita di gas.

Per un mezzo (suolo o roccia) omogeneo, con un contenuto uniforme di radio pari a C_{Ra} (Bq/kg), la massima concentrazione di radon C_{Rn} (Bq/m³) è data da [Akerblom, 1993]:

$$C_{\text{Rn}} = C_{\text{Ra}} \varepsilon \rho n^{-1} \quad 1.2$$

dove ρ è la densità del suolo (kg/m³), ε il coefficiente di emanazione (%), n la porosità (%). Normalmente una concentrazione di 12,3 Bq/kg di ^{226}Ra (equivalente ad 1ppm di U in equilibrio) dà luogo ad una concentrazione massima di ^{222}Rn di circa 20.000 Bq/m³ (circa 540 pCi/l) nei pori

del suolo [Akerblom, 1993]. Gingrich [1984] riporta, invece, che i valori medi di Rn nei gas del suolo sono di circa 200-300 pCi/l.

Il secondo aspetto riguarda il fatto che durante la migrazione il radon decade e pertanto la sua concentrazione diminuisce progressivamente nel tempo. Per esempio, se la migrazione avviene per semplice diffusione (cfr. par. 1.2.1) dopo un percorso di soli 15 metri dalla sorgente, la concentrazione del radon diviene estremamente bassa perfino se la sorgente di radon è forte [Soonawala & Telford, 1981]. Questo significa che esso può percorrere distanze relativamente lunghe e produrre anomalie lontano dalla sua sorgente solo se la sua velocità di migrazione è elevata (cfr. par. 1.2.2, 1.2.3), cioè nel caso in cui il radon venga trasportato da un *carrier gas*. In definitiva una concentrazione elevata di radon nei gas del suolo può essere interpretata come un segnale di risalita di gas solo se la concentrazione di ^{226}Ra nelle rocce superficiali è sufficientemente bassa da non giustificare i valori massimi di radon misurati. Inoltre, date le elevate velocità di migrazione necessarie, alle anomalie di Rn devono essere associate anche anomalie di altri gas che possono fungere da *carrier*.

Il terzo ed il quarto aspetto sono direttamente legati alla presenza di anomalie di radon attribuite alla migrazione di gas lungo le faglie. Numerosi sono i casi di studio riportati in letteratura e tra questi verranno riportati solo alcuni degli esempi più significativi.

Ambronn [1928] fu uno dei primi ricercatori ad osservare un marcato aumento di ^{222}Rn nei gas del suolo in corrispondenza di zone di faglia. Israel e Bjornsson [1966] osservarono distinte anomalie di ^{222}Rn , accompagnate da deboli anomalie di ^{220}Rn , sopra delle faglie ben individuate coperte da pochi metri di suolo. Essi attribuirono queste anomalie alla migrazione del radon dalla zona fratturata attraverso la copertura, e conclusero che le anomalie di ^{220}Rn vengono raramente misurate a causa del suo periodo di emivita (solo 54,5 sec). Miller e Ostle [1973] misurarono valori anomali di ^{222}Rn per circa 300m lungo una faglia coperta da depositi alluvionali glaciali di circa 2m di spessore. Successive perforazioni dimostrarono che queste anomalie erano associate alla presenza di mineralizzazioni di uranio lungo la discontinuità tettonica.

Kristiansson e Malmqvist [1982] osservarono anomalie di ^{222}Rn in corrispondenza di faglie sepolte a profondità maggiori di 100m. Essi conclusero che tali anomalie potevano insorgere se il radon viene trasportato dalla zona di taglio e attraverso la copertura da processi sia diffusivi che avvevativi. Qualsiasi variazione di permeabilità nel sottosuolo può modificare la migrazione verticale dei gas radioattivi e perciò alterare le modalità di emissione di questi gas.

Diverse sono le ipotesi avanzate sulle origini delle anomalie di ^{222}Rn in corrispondenza dei sistemi di faglia. Le acque del sottosuolo durante la loro circolazione possono depositare minerali contenenti ^{226}Ra nei pori e nelle fratture e alterare chimicamente le rocce nelle zone di faglia favorendo l'uscita degli atomi di ^{222}Rn dai minerali verso i vuoti circostanti. L'effetto che ne risulta è un aumento preferenziale del contenuto in radon lungo le faglie in confronto alle zone circostanti [Gingrich, 1984; Varley & Flowers, 1993].

In California, dove il grande sistema di fratture della faglia di San Andreas separa la placca pacifica da quella nord americana, sono numerosi gli studi effettuati sui gas del suolo in corrispondenza di segmenti attivi di questa struttura. Il tema generale di queste ricerche ha riguardato spesso la possibilità di utilizzare alcuni gas come precursori geochimici dei terremoti, pertanto l'obiettivo principale era lo studio delle variazioni temporali della concentrazione dei gas [King, 1986; 1990], mentre non esistevano studi condotti in maniera sistematica alla ricerca delle anomalie spaziali. King *et alii* [1993] per dimostrare la presenza di anomalie spaziali di radon nei gas del suolo effettuarono dei campionamenti lungo transetti orientati trasversalmente a tre segmenti della faglia di San Andreas caratterizzati da diversa attività tettonica: un segmento di rottura recente (terremoto di Landers 28/06/1992, Staff, 1992), un segmento sigillato la cui rottura risaliva al famoso terremoto di San Francisco del 1906, un segmento (*creeping segment*) ancora in movimento (circa 8mm/anno).

I risultati confermarono l'associazione tra faglie attive e concentrazioni anomale di radon, i cui valori si mostravano nei *ranges* osservati in altre parti della terra, tuttavia ogni segmento rivelò delle caratteristiche peculiari che riflettevano le diversità esistenti tra i differenti tipi di strutture.

Le anomalie misurate in corrispondenza del segmento ancora in movimento mostravano un doppio picco di anomalia invece dell'unico picco normalmente registrato altrove.

I valori di radon all'interno della zona in movimento erano bassi, probabilmente a causa della minore permeabilità delle brecce di faglia rispetto alle zone adiacenti, dove le concentrazioni di radon si presentavano elevate per l'esistenza di una fascia di fratturazione che consentiva la facile migrazione del gas verso la superficie.

I valori di radon misurati sul segmento sigillato da circa 86 anni erano paragonabili a quelli riportati nella letteratura internazionale (circa 3-6 volte il valore di *background*), tuttavia i valori più elevati non furono registrati in corrispondenza della traccia superficiale della struttura, ma ai lati della stessa. Anche in questo caso questa caratteristica suggerisce l'esistenza di una zona centrale in cui la breccia di faglia, compressa tra le due superfici di taglio, mostra una bassa permeabilità. Inoltre la ragione per la quale i valori di radon sono maggiori sul lato occidentale della struttura è dovuta alla presenza in quest'area di rocce granitiche ad elevato contenuto di uranio. Infine per il segmento che si è aperto recentemente i valori di *background* sono molto bassi; probabilmente le elevate permeabilità del suolo sabbioso in quest'area ha consentito una facile diluizione da parte dell'aria atmosferica.

Altri studi recenti sullo stesso argomento sono riportati in Gregory & Durrance [1987, Abdoh & Pilkington [1989] Lombardi & Reimer [1990], Varley & Flowers [1993], Ciotoli *et alii* [1993].

Una considerazione finale riguarda il fatto che in gran parte di questi lavori non viene sufficientemente spiegato il meccanismo di migrazione del radon alla base delle anomalie osservate.

3.2.2 Le anomalie di elio

Come sottolineato da Pogorsky & Quirt [1981] il 97% dell'elio presente sulla Terra si origina al di sotto della copertura sedimentaria. Il 34% di elio si produce nelle rocce cristalline della crosta, il 42% nel mantello ed il 20% nel nucleo. L'elio prodotto in prossimità della superficie dal decadimento dell'uranio, anche in presenza di notevoli mineralizzazioni uranifere, è estremamente scarso. Le prospezioni di elio per l'individuazione di giacimenti di uranio non hanno sempre fornito risultati soddisfacenti proprio perché alla debole componente di elio prodotta nel giacimento stesso si sovrappone quella più abbondante di origine profonda [Gregory, 1987]. Pertanto la presenza di elio in superficie è sostanzialmente sempre attribuibile a processi di risalita da grandi profondità, processi controllati dalla tettonica. La presenza di un'anomalia di fuga di elio nei gas del suolo viene valutata verificando il disequilibrio con la concentrazione atmosferica, ritenuta costante e pari a 5220ppb [Holland & Emerson, 1990], le anomalie vengono così espresse in termini di una differenza tra il contenuto in elio del campione e quello dell'aria. Anomalie dell'ordine di centinaia di ppb vengono comunemente misurate in corrispondenza di faglie in ogni tipo di ambiente geologico. Laddove nel sottosuolo sono presenti serbatoi di fluidi, come nelle aree geotermiche, vulcaniche e petrolifere le anomalie possono raggiungere migliaia di ppb.

L'elio è un elemento estremamente mobile e leggero, grazie alle ridottissime dimensioni del suo atomo, e per questo mostra una grande tendenza a sfuggire dai punti di origine e raggiungere la superficie terrestre attraverso i pori, le fratture e le acque di circolazione sotterranea. Inoltre data la sua inerzia chimica e la scarsa solubilità in acqua, la misura delle sue concentrazioni (totali ed isotopiche) è importante nello studio della distribuzione e dell'attività delle faglie.

Il rapporto isotopico $^3\text{He}/^4\text{He}$, differente per l'atmosfera, la crosta ed il mantello (cfr. par. 1.4.1), costituisce un ottimo parametro indicatore dell'origine dell'elio nei fluidi terrestri.

Secondo Gregory & Durrance [1985] il maggior controllo sui valori di superficie viene esercitato dal flusso, la cui entità dipende dalla "qualità" delle fratture nella loro funzione di vie di risalita. Questo significa, per esempio, che una "piccola" sorgente di elio attorno alla quale esiste una

diffusa rete di fratture attive, può dare luogo in superficie ad anomalie maggiori di quanto possa fare una “grande” sorgente caratterizzata, però, da una serie di fratture sigillate e poco interconnesse. In questo caso le anomalie positive di elio costituiscono un segnale sicuro dei processi di degassamento della Terra.

Torgersen & O'Donnell [1990] proposero un modello semplificato di come la fratturazione indotta dagli stress tettonici nella crosta potesse alterare il flusso di elio dalla fase fluida incrementando le quantità disponibili nei processi di degassamento.

Quando gli sforzi applicati su una roccia si avvicinano ai valori delle tensioni massime sopportabili dalla roccia stessa, quasi tutto l'elio (come Ar e Rn) presente nelle rocce viene rilasciato [Sammis *et al.*, 1981; Holub & Brady, 1981; Honda *et al.*, 1982]. L'emissione dei gas è in relazione all'estensione delle microfratture ed al relativo aumento di volume della roccia (dilatanza). Comunque. Per le rocce caratterizzate da elevata permeabilità l'emanazione di gas è minore, e questo può dipendere da due motivi: le microfratture generate non sono abbastanza interconnesse, il flusso è troppo rapido perché le fratture sono molto più ampie.

Secondo Nur & Walder [1988] quando si è in presenza di litotipi a bassa permeabilità, sia i fenomeni di sollevamento che di subsidenza producono nelle rocce dei gradienti di pressione dei fluidi. A causa della bassa permeabilità la pressione di poro aumenta fino a raggiungere i valori massimi sopportabili dalle rocce che iniziano a fratturarsi rilasciando i gas dalla fase solida a quella fluida. A questo punto la pressione dei fluidi comincia ad aumentare allargando le microfratture create in precedenza e consentendo ai gradienti di pressione di agire sui fluidi permettendo la loro rapida migrazione.

Secondo Sugisaki [1987] quando il movimento lungo una faglia cessa, intervengono reazioni chimiche e meccaniche che tendono a cementare le brecce di faglia occludendo i pori e le microfratture disponibili per la migrazione dei fluidi. In questo caso i fluidi profondi, spesso arricchiti in He, vengono incanalati in stretti condotti che trovano la loro espressione superficiale nelle sorgenti minerali, non consentendo, così, i fenomeni di diluizione con fluidi più superficiali. L'autore ritiene che questi fluidi contengano grandi quantità di elio radiogenico, e che queste modifiche delle condizioni idrologiche trasformino tali punti di emissione in potenziali stazioni di misura per la previsione geochimica dei terremoti.

Altri esempi di anomalie di elio relazionate a faglie sono riportati in Roberts [1981], Jones & Drozd [1983], Gregory [1988], Klusman [1993].

3.2.3.1 Le anomalie negative di elio.

Numerosi casi di studio hanno mostrato come i valori di DHe possano risultare anche negativi, ovvero il contenuto di elio nell'aria interstiziale del suolo è minore di 5220ppb. L'esperienza mostra come questo sia un'eventualità abbastanza frequente, e che talvolta si verifica anche in corrispondenza di faglie. Uno dei primi esempi che documenta la presenza di un'anomalia negativa di elio su una faglia è riportato da Reimer *et alii* [1979].

Fino ad oggi le spiegazioni di questo fenomeno sono state incomplete o comunque non generalizzabili. Reimer [1980] e Klusman [1993] riportano che concentrazioni di elio al di sotto del contenuto atmosferico possono essere causate da fenomeni di diluizione da parte di altri gas. E' opportuno comunque sottolineare che i fenomeni di diluizione possono spiegare solamente lievi diminuzioni di concentrazione, mentre difficilmente sembrano responsabili di anomalie negative inferiori a -300ppb.

Gregory & Durrance [1985] suggeriscono in termini generici che le anomalie negative sono un effetto delle condizioni di aerazione ed umidità del suolo; in corrispondenza di una faglia esse si originerebbero quando questa è satura d'acqua ed il suolo sovrastante, pertanto, particolarmente umido. L'elio, essendo scarsamente solubile in acqua, risalirebbe difficilmente attraverso una faglia satura o comunque rimarrebbe intrappolato al di sotto dello strato umido del terreno.

Bertrami *et alii* [1984] associano alle anomalie negative la presenza di terreni prevalentemente argillosi poco permeabili, la presenza di bassi strutturali (*graben*) e l'emissione locale di gas poveri di elio.

Tali spiegazioni appaiono comunque incomplete in quanto la mancanza di un flusso di elio verso il suolo non necessariamente deve indurre un'anomalia negativa, infatti anche considerando la possibilità di permeazione nel suolo da parte dell'elio atmosferico, questa potrebbe dar luogo soltanto a valori di DHe prossimi allo zero. Va precisato, inoltre, che le anomalie negative sembrano costituire una caratteristica peculiare di quelle prospezioni di gas del suolo che utilizzano sonde per campionamenti superficiali (0.5-0.7m), in questa maniera è possibile che a quelle profondità il contenuto di elio sia estremamente variabile e fortemente condizionato dai fenomeni atmosferici [Jones & Drozd, 1983] (cfr. par. 1.6).

In base a tali considerazioni le anomalie negative di elio potrebbero essere considerate semplicemente come il risultato di un disequilibrio locale nello scambio gassoso tra suolo ed atmosfera. Tale disequilibrio potrebbe essere indotto dai movimenti irregolari dell'aria all'interfaccia suolo-atmosfera combinati ad un effetto cromatografico nei confronti delle varie specie gassose. Il disequilibrio sarebbe, inoltre, condizionato quindi dalla velocità e direzione del vento, dalle variazioni della pressione atmosferica, dall'umidità del suolo, dal gradiente termico tra suolo ed aria e dalla vegetazione. In quest'ottica le anomalie negative non hanno alcun legame diretto con eventuali processi di risalita di gas dal sottosuolo e, pertanto, non hanno alcun significato ai fini dell'esplorazione tettonica.

3.2.3 Le anomalie di anidride carbonica.

Tra i fluidi che si producono in profondità all'interno della crosta e del mantello terrestri la CO₂ è uno dei maggiori costituenti gassosi.

La distinzione nei gas del suolo della CO₂ di origine endogena (inorganica) da quella prodotta nel suolo può avvenire solo attraverso opportune analisi isotopiche. Tuttavia alcune considerazioni permettono di riconoscere in particolari situazioni quelle concentrazioni anomale di CO₂ indubbiamente legate a processi di risalita di gas:

- in clima temperato le concentrazioni di CO₂ di origine biologica sono dell'ordine dello 0,2-4% (v/v) [Brady, 1974] anche se eccezionalmente possono arrivare al 6% [Lovell *et alii*, 1983]; in rarissimi casi ed in climi caldi raggiungono il 13% [Amundson & Davidson, 1990], pertanto valori superiori a tali limiti possono essere sicuramente imputabili ad un apporto endogeno;
- anomalie di concentrazione, anche se deboli, distribuite linearmente su un'area più o meno vasta e soprattutto se accompagnate da anomalie di altri gas (elio, radon, idrogeno), non possono che indicare cause strutturali e quindi un'origine endogena;
- l'aumento del valore CO₂+O₂ è un forte indizio di un apporto endogeno.

Il verificarsi di ciascuna di queste condizioni consente di interpretare in maniera plausibile i risultati in termini di "anomalie di fuga".

L'importanza tettonica della CO₂ è attribuita alla sua abilità di sviluppare, anche a grandi profondità, pressioni di poro elevate che in alcuni casi possono essere superiori alla pressione totale ed originare così una fase propria capace di migrare verso la superficie. In effetti non si conoscono altre specie gassose provenienti dal mantello terrestre, oltre la CO₂, che possono raggiungere la superficie e non avere nessuna dipendenza dalle rocce superficiali; l'unico limite per la pressione di anidride carbonica all'interno della terra è dato dalla grandezza degli sforzi principali compressivi delle rocce. E' stato già messo in evidenza come le elevate pressioni di poro siano tettonicamente importanti poiché riducono gli attriti all'interno delle rocce. Irwin & Barnes [1980] riconoscono un'importante relazione tra le emissioni di CO₂ e le zone caratterizzate da elevata sismicità, come messo in evidenza dalla presenza di fluidi ricchi in anidride carbonica in corrispondenza della faglia di San Andreas; inoltre, essi considerano la formazione di elevate pressioni interstiziali come il

risultato della produzione di CO₂ per metamorfismo e della migrazione verso la superficie di CO₂ mantellica.

Le emissioni gassose ricche in CO₂ si rinvencono prevalentemente lungo le giovani cinture orogeniche (Alpina e circumpacifica) dove la presenza di rocce calco-silatiche in stato di metamorfismo più o meno avanzato testimonia la presenza di fluidi ricchi in CO₂ a spese dei carbonati. Anche nelle regioni cratoniche ed in quelle pianeggianti all'interno dei continenti, caratterizzate da tettonica distensiva, possono esistere emissioni di CO₂.

Le osservazioni di campagna mostrano che la presenza di CO₂ nei gas del suolo è maggiore nei sedimenti che caratterizzano le litologie superficiali. Secondo Sugisaki *et alii* [1983] concentrazioni di CO₂ > 1% sono caratteristiche delle zone fratturate che interessano i depositi terrazzati ed alluvionali o di alcune rocce metamorfiche con piccole percentuali marnose. La CO₂ dei depositi terrazzati di origine alluvionale è probabilmente prodotta da processi biologici, e la sua concentrazione varia con la temperatura. Il motivo di questa affermazione si deve ricercare nel fatto che l'attività biologica tende a concentrarsi lungo le fratture, almeno nella loro porzione più superficiale, poiché queste costituiscono zone ad umidità e temperatura più elevate. Da questo può derivare il fatto che l'apporto endogeno o la produzione di CO₂ nei suoli possano essere seguiti da un consumo di ossigeno anche lungo le zone di frattura.

Il rapporto isotopico del carbonio costituisce un'evidenza convincente a suffragio della possibile origine endogena della CO₂ lungo le faglie. Il contenuto in ¹³C, relativo alla belemnite standard di *Peede*, della CO₂ derivata dai carbonati di origine marina è circa lo 0‰ [Craig, 1957]; la CO₂ mantellica, al contrario, è leggermente impoverita in ¹³C (da -4,7 a -8,0‰), mentre ci si aspetta valori inferiori a -12,0‰ per la CO₂ di origine organica. A tale proposito è interessante citare i risultati di Zhiguan *et alii* [1995] ottenuti dalla misura della CO₂ emessa da sorgenti termominerali situate lungo faglie attive e in un'area caratterizzata da una forte attività sismica. Gli autori riconoscono tre tipi di emissioni di CO₂ caratterizzata da valori differenti del $\delta^{13}\text{C}$:

1. $\delta^{13}\text{C}$ che varia da -1 a -3,9‰ caratteristico della CO₂ derivata dal metamorfismo dei carbonati marini [Craig, 1957], metamorfismo di tipo termodinamico tipico di zone di faglia profonde;

2. $\delta^{13}\text{C}$ che varia da -4,0 a -8,9‰ caratteristico della CO₂ di origine mantellica [Moore *et al.*, 1977; Pineau *et al.*, 1976]; l'emissione del gas in questo caso è riferibile alle sorgenti situate lungo le faglie attive più profonde e distribuite non solo in corrispondenza di litologie di tipo sedimentario, ma anche in rocce metamorfiche ed ignee. Gli autori suggeriscono che quando si è di fronte ad un forte flusso molto concentrato di CO₂ endogena, le faglie attive tendono ad aprirsi per favorirne il passaggio relegando in secondo piano la produzione di CO₂ per termometamorfismo. Inoltre in questi casi nelle regioni in cui convergono più strutture i valori del $\delta^{13}\text{C}$ della CO₂ sono più bassi che nel caso di emissione da una singola faglia suggerendo che la convergenza di più faglie è una situazione favorevole per la risalita di CO₂ profonda;

3. $\delta^{13}\text{C}$ che varia da -9,2 a -16,2‰ caratteristico di emissioni di anidride carbonica da sorgenti a bassa termalità e a rilascio intermittente. Le emissioni di CO₂ in questo caso sono relegate a strutture secondarie a debole attività. I valori più negativi del $\delta^{13}\text{C}$ possono essere dovuti alla presenza di CO₂ di origine organica che in corrispondenza di strutture tettoniche più superficiali è molto frequente, in quanto le condizioni ambientali favoriscono la dissoluzione di CO₂ che proviene dal ciclo della biosfera.

Come si può dedurre da questo esempio la misura del $\delta^{13}\text{C}$ può mettere in evidenza diversi tipi di CO₂ in corrispondenza di faglie recenti ed attive e come, talvolta, le modalità di movimento delle stesse possono influire sul rilascio del gas (Tab. 3.I).

La presenza nel suolo di CO₂ di origine endogena in quantità significative può dare luogo a fenomeni di diluizioni degli altri gas presenti nei pori. Duddridge *et alii* [1991] hanno verificato più volte una correlazione inversa tra CO₂ ed O₂ in corrispondenza di faglie interpretandola come

l'effetto della diluizione dell'ossigeno. Lovell & Hale [1983] affermano che l'ossidazione di mineralizzazioni

Tabella 3.1 Composizione isotopica del carbonio della CO₂ disciolta ed emessa dalle sorgenti distribuite lungo le faglie del territorio di Yunnan-Sichuan, Cina.

Faglia	D ¹³ C CO ₂ Disciolta	D ¹³ C CO Emessa
Ganzi-Yushu	-2.8	-4
Xianshuihe	-2.78	-3.99
Xiaojiang	-5.03	-7
Red River	-3.71	-5.48

di solfuri, anche se a profondità elevate, oltre a produrre la CO₂, possono modificare il gradiente di concentrazione dell'O₂ nelle rocce circostanti e quindi il contenuto di ossigeno nei pori del suolo. Pertanto le correlazioni inverse tra CO₂ ed O₂ possono anche indicare fratture riempite da mineralizzazioni a solfuri [Lovell *et al.*, 1980; Ball *et al.*, 1985; Gregory & Durrance, 1985]. I processi di ossidazione di mineralizzazioni a pirite o a galena comportano infatti una produzione di CO₂ ed un consumo di O₂ secondo le equazioni [Gregory & Durrance, 1985]:



Poiché da tali reazioni si evince che viene consumato più O₂ di quanta CO₂ sia prodotta, si ritiene che decrementi del valore di CO₂ + O₂ costituiscono un ulteriore indizio della presenza nel sottosuolo di fratture mineralizzate [Gregory & Durrance, 1985].

Queste spiegazioni appaiono, tuttavia, incomplete perché: innanzitutto si deve considerare che anche l'attività organica da luogo a produzione di CO₂ e consumo di O₂, pertanto indici di correlazioni inversi tra CO₂ ed O₂ possono potenzialmente essere dovuti anche ai processi biologici; inoltre, Lovell & Hale [1983] non danno una spiegazione del motivo per cui il consumo di O₂ per ossidazione di depositi di solfuri localizzati ad una certa profondità debba risentirsi in superficie, nel suolo, in effetti sarebbe più opportuno pensare ad un effetto di diluizione per migrazione diretta di CO₂. Al contrario è più plausibile pensare che la correlazione inversa tra CO₂ ed O₂ sia dovuta a processi ossidoriduttivi su specie chimiche (H₂S, COS e SO₂) che hanno già raggiunto la superficie.

In tale maniera è possibile ritenere che le relazioni antitetiche tra ossigeno ed anidride carbonica non costituiscono un sicuro indizio di processi di risalita di gas, anche perché i processi ossidoriduttivi nel suolo possono riguardare anche altre specie gassose come CO e CH₄ non prodotte dalle reazioni precedentemente descritte.

Inoltre per spiegare il decremento di O₂ per diluizione si deve precisare che alla quantità di CO₂ proveniente dal sottosuolo, che si aggiunge ai gas del suolo, non corrisponde uno stesso valore di decremento di O₂, in quanto l'effetto di diluizione si ripartisce proporzionalmente su tutti i gas presenti nel suolo. Per esempio, considerando le seguenti percentuali iniziali: N₂=78,07%, O₂=20%, CO₂=1%, Ar=0,93%, se per effetto di un apporto endogeno la CO₂ aumenta fino al 10%, gli altri gas verranno diluiti proporzionalmente alla loro concentrazione ed avranno, quindi, delle percentuali finali di: N₂=71,62%, O₂=18,35%, Ar=0,85%. Se la CO₂ raddoppia la sua concentrazione, ovvero sale al 2%, gli altri gas cambieranno in: N₂=77,30%, O₂=19,80%, Ar=0,92%. In entrambi i casi il decremento di O₂ per diluizione è sempre decisamente minore dell'aumento di CO₂, al contrario di quanto avviene per i processi di ossidazione. Pertanto in caso di semplice diluizione il valore di CO₂ + O₂ non può diminuire, come suggerito da Duddridge *et alii* [1991], ma deve necessariamente aumentare [Etiope, 1995].

In conclusione si ritiene che una diminuzione del parametro $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ indichi l'esistenza di processi ossidoriduttivi nel suolo (attività biologica o ossidazione di CO , CH_4 , H_2S , COS , SO_2) e quindi indirettamente (non certamente), la risalita di gas (CO , CH_4 , H_2S , COS , SO_2). Un aumento del parametro $\text{CO}_2 + \text{O}_2$, invece, indicherebbe sempre un sicuro diretto apporto endogeno di CO_2 .

3.2.4 Le anomalie di metano e degli altri idrocarburi gassosi

Anche il metano costituisce uno dei *fault gases* più diffusi e studiati. Kawabe *et alii* [1984; 1985] e Sugisaki *et alii* [1980] suggeriscono che le emissioni di questo gas dalle sorgenti termali, spesso associate a forti concentrazioni di elio, sono dei buoni indizi precursori dei terremoti.

Secondo Gold & Soter sono molte le prove della fuoriuscita di metano dall'interno della Terra. Il punto fondamentale, ed ormai riconosciuto, è costituito dalle faglie e dalle fratture crostali dei margini delle zolle tettoniche, che dovrebbero offrire il migliore accesso alle profondità dell'interno terrestre, in effetti gli idrocarburi sembrano chiaramente associati a tali luoghi. Grandi concentrazioni di metano in soluzione sono state rilevate in acque sovrastanti le zone di faglia: le acque profonde del Mar Rosso, per esempio, contengono concentrazioni di metano 1000 volte superiori a quelle dell'acqua marina; il lago Kiwu, lungo la Rift Valley, contiene circa 50 milioni di tonnellate di CH_4 in soluzione per le quali non può esistere nessuna sorgente biologica adeguata.

Un'altra categoria di prove che collegano gli idrocarburi di origine non biologica alle caratteristiche descritte è la forte correlazione che esiste tra le più importanti regioni petrolifere e gassifere e le principali zone di attività sismica passata e presente, basta pensare a quelle sorgenti spettacolari di emissioni gassose come i vulcani di fango, che spesso si trovano nei pressi delle più importanti linee di faglia attive, ed alle violente eruzioni di gas, le fiammate, i bagliori, l'intenso ribollire degli specchi d'acqua ed i forti rumori esplosivi che scaturiscono dal suolo e che testimoniano la presenza di gas infiammabili (CH_4 e H_2) spesso associati a terremoti violenti (Avezzano, 1915).

Molti sono gli esempi in letteratura dove è stata riconosciuta la presenza di elevate quantità di idrocarburi in corrispondenza di discontinuità tettoniche. Jones & Drozd [1983] hanno effettuato un campionamento di gas del suolo attraverso la faglia di San Andreas in California, i risultati hanno messo in evidenza un picco di concentrazione molto pronunciato in corrispondenza della zona centrale della faglia accompagnato da due picchi minori, ma pur sempre anomali di idrogeno e metano.

Anche le strutture a basso angolo ed i sovrascorrimenti possono costituire zone di migrazione per i gas profondi: concentrazioni molto elevate di metano nei gas del suolo sono state misurate nei campi petroliferi di Pineview Ryckman Creek negli USA in corrispondenza dell'intersezione di più faglie. Tuttavia questa non costituisce una regola, poiché il metano associato ai gas naturali ed ai serbatoi petroliferi è comunemente di origine biologica, bisogna essere molto cauti nell'attribuire un'origine profonda a questo gas quando viene rilevato in grandi quantità lungo le faglie. Un migliore indicatore di idrocarburi profondi è dato dalla somma butano + propano, idrocarburi gassosi di sicura origine inorganica.

Secondo la teoria del *geogas* (cfr. par. 1.2.3) la presenza nel sottosuolo (anche a grandi profondità) di una fase gassosa libera viene determinata dai fattori cinetici e termodinamici del sistema. Il primo fattore è costituito dalla quantità di gas disponibile, accompagnata dalla solubilità del gas alle diverse pressioni e temperature. Da quanto detto ne deriva che i motivi principali per la formazione di una fase gassosa nel sottosuolo sono: la depressurizzazione, le variazioni di temperatura, il pH e la possibile presenza di siti idonei alla nucleazione delle bolle di gas.

Questi siti sono spesso presenti sia sotto forma di superfici attive chimicamente, o di piccole particelle solide nell'acqua, oppure sotto forma di energia di deposizione legata al decadimento radioattivo di tipo alfa. Una stima della profondità dove è possibile la formazione delle bolle può essere ottenuta dalla curva gas-liquido e dal punto critico dei diversi componenti gassosi che costituiscono il *geogas* (Tab. 3.II).

Specie gassose come metano, ossigeno, azoto, argon ed idrogeno non corrono il rischio di condensare, nella loro forma pura, in nessun luogo all'interno della terra poiché la temperatura sarà sempre al di sopra della loro temperatura critica. Tra i gas, invece, che possono condensare, l'anidride carbonica è l'unico che probabilmente costituisce il *carrier* per il *geogas*, anche se in alcuni casi è possibile che altri gas, come il metano, possano candidarsi a tale ruolo qualora si accumulino in quantità elevate. L'analisi isotopica del metano è un modo per determinarne la sua origine.

A tale proposito Zhiguan [1991] ha misurato concentrazioni di metano nei *fault gases* fino al 3% nella porzione occidentale dello Yunnan, Cina, ed ha proposto per questo gas tre sorgenti:

1. reazioni organiche (biologiche) nella parte più superficiale della crosta terrestre, come nel caso dei gas di palude;
2. gas naturali e serbatoi di idrocarburi;
3. reazioni metamorfiche nella crosta profonda.

Anche in questo caso, come per la CO₂, la composizione isotopica del carbonio e dell'idrogeno nel metano costituiscono un valido aiuto per determinare la sua origine. Per il metano di origine biologica il valore del d¹³C è generalmente minore di -55‰, e il dD varia tra -180 e -280‰; per il metano derivato dai gas naturali il d¹³C varia tra -30 e -50‰, mentre il dD aumenta al diminuire dell'umidità del gas naturale in un range di -150 e -280‰. I gas asciutti non associati ai serbatoi petroliferi sono spesso arricchiti in deuterio ed hanno un dD tra -130 e -180‰ [Schoell, 1980]. Il metano che risale dalla crosta profonda è di origine inorganica, anche se gli studi sulla sua composizione isotopica sono ancora insufficienti.

Tuttavia i ricercatori dell'Istituto di Geologia del Dipartimento Sismologico di Stato del Beijing in Cina hanno misurato valori di d¹³C del metano variabili tra -3,2 e -3,9‰ in alcune sorgenti termali, tali valori sono tipici di un metano di origine inorganica la cui genesi è da attribuire ad una rilevante attività tettonica. Gli autori suggeriscono la presenza di una zona profonda sottoposta a metamorfismo termodinamico in cui le elevate pressioni e temperature favoriscono reazioni del tipo CO₂ + 4H₂ = CH₄ + 2H₂O. Una tale conclusione può risultare importante nella ricerca di gas naturale di origine inorganica perché se la produzione di metano è dovuta a fenomeni termometamorfici, dunque la storia tettonica della regione deve aver prodotto grandi quantità di questo gas.

Tabella 3.II Punti critici per alcuni componenti del geogas.

GAS	PRESSIONE CRITICA (BAR)	TEMPERATURA CRITICA (°C)
Azoto	33,5	-147
Ossigeno	50,1	-118
Elio-4	2,26	-268
Elio-3	1,16	-270
Neon	26,9	-228
Radon	62	104
Metano	45,8	-82
Anidride Carbonica	72,9	31
Idrogeno	12,8	-240
Argon	48,7	-122
Anidride Solforosa	78,8	158
Idrogeno Solforato	90,1	100
Aria	36,6	-142

3.2.5 Le anomalie dei composti dello zolfo

Nei suoli così come nelle acque l'equilibrio fra i composti dello zolfo e le specie gassose e ioniche è estremamente complesso ed è funzione di numerosi parametri. In ambiente riducente, i solfati possono essere ridotti a H₂S ad opera di batteri anaerobi: il solfuro di idrogeno così prodotto

è caratterizzato da un rapporto $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ maggiore (fino al 25‰) rispetto al solfato originario. Situazioni particolarmente favorevoli alla produzione di H_2S sono costituite dai depositi nei quali lo zolfo esistente in diverse forme (solfuro di ferro, solfati di gesso, barite, zolfo elementare, zolfo presente in sostanze organiche più complesse) può essere facilmente ridotto a H_2S . Alcune reazioni oltre a sviluppare H_2S , possono produrre COS secondo la seguente reazione [Hinkle et alii, 1990]:



dove l'acido solforico può attaccare la pirite secondo la reazione:



Lo zolfo elementare così prodotto può partecipare a numerose reazioni di ossidazione fra le quali:



In ambienti geotermali COS è il prodotto di due reazioni i cui reagenti sono relativamente comuni:



In ambiente ossidante la permanenza di H_2S è limitata a pochi giorni [Graedel, 1977] al contrario la COS prodotta può persistere per circa due anni. Le informazioni relative alle concentrazioni di COS nelle acque sotterranee sono piuttosto scarse. In una campagna condotta nel campo di Larderello, Chiodini *et alii* [1991] segnalano un contenuto di COS nei fluidi geotermici compreso fra 0.005 e 0.1 mmol/mol. In aree vulcaniche, Belviso *et alii* [1986] mettono in luce la relazione positiva fra il tenore di COS e la temperatura della manifestazione estremamente variabile; valori molto elevati, pari a circa 400mg/L, sono stati trovati nella sorgente Aqua de Ney, California [Feth *et alii*, 1961].

Negli ultimi decenni, la determinazione di concentrazioni anomale di composti volatili dello zolfo nei gas del suolo si è rivelata una tecnica molto valida nell'ambito dell'esplorazione mineraria per la localizzazione di aree mineralizzate sepolte. Lovell *et alii*, [1980] hanno trovato anomalie positive di CO_2 e di composti dello zolfo e negative di O_2 in diverse aree caratterizzate dalla presenza di depositi di solfuri nel sottosuolo; Hinkle & Dilbert [1984] hanno trovato concentrazioni anomale di gas del suolo a Tucson, Arizona, in prossimità di un deposito di rame: sopra al deposito, sono stati rinvenute concentrazioni molto elevate di CS_2 e SO_2 , ma nelle zone circostanti il corpo mineralizzato i valori diminuivano rapidamente fino a trovare concentrazioni al di sotto della media. Oakes & Hale nel 1987 hanno tentato di vedere se esisteva una qualche relazione fra le concentrazioni anomale dei composti dello zolfo e la tipologia climatica dell'ambiente: scoprono una dispersione superficiale di COS in prossimità di diversi depositi di solfuri sia in aree a clima temperato che arido.

Diversi esperimenti di laboratorio sono stati condotti per capire la meccanica del rilascio dei solfuri da aree mineralizzate. Taylor *et alii* [1982] hanno dimostrato con i loro esperimenti di laboratorio che la decomposizione dei minerali dello zolfo sviluppa solamente CS_2 e COS ed è funzione della concentrazione di pirite da cui tali specie gassose si originano più che da galena, calcopirite o sfalerite. Depositi artificiali di solfuri sono stati preparati in laboratorio da Kesler & Gardner [1986] coprendo della pirite con sabbia all'interno di tubi di vetro. La maggior parte di CS_2 trovata durante questi esperimenti si trovava nello spazio aereo al di sopra delle sabbie suggerendo che tale specie gassosa può essere facilmente trovata nei campioni di gas del interstiziali. Al contrario, la COS fu trovata adsorbita dalle particelle di sabbia sopra la pirite: ciò confortava l'ipotesi che, in ambiente naturale, poteva essere trovata nei campioni di gas solo in seguito ad un

rilascio dal suolo stesso. Secondo Stedman *et alii* [1984] le reazioni di decomposizione della pirite che producono la formazione dei solfuri è essenzialmente una reazione di ossidazione che non può avvenire in assenza di aria: gli studi effettuati hanno dimostrato che le acque del sottosuolo ossigenate e contenenti materia organica disciolta sono fondamentali nel processo di produzione di CS₂ e COS dalla pirite.

3.3 Implicazioni geologiche del rilascio dei gas endogeni in aree sismicamente attive

Si è visto come la mobilità ed i fenomeni di migrazione dei gas verso la superficie terrestre dipendano dalla distribuzione, geometria e permeabilità delle faglie e delle fratture. A loro volta tutti questi fattori dipendono dalle pressioni che subiscono le rocce e soprattutto dalla storia dei processi sismotettonici nelle aree di studio. Nelle aree sismicamente attive si possono distinguere due gruppi di fattori responsabili dell'aumento nella velocità di migrazione dei gas:

1. i terremoti possono produrre variazioni delle condizioni lungo la superficie delle fratture e delle faglie e portare alla formazione di nuove fratture verticali o sub-verticali in corrispondenza della sorgente di gas favorendone la mobilità;
2. l'interazione tra i fenomeni geochimici e l'energia sismica di vibrazione ad alta frequenza che può produrre variazioni nella forma delle bolle di gas, dei pori e delle fratture.

Kouznetsov *et alii* [1994] hanno verificato le ipotesi precedenti effettuando dei campionamenti di gas nel suolo in corrispondenza di giacimenti di idrocarburi. I risultati hanno mostrato un rilevante aumento della concentrazione di idrocarburi dopo il rilascio di energia sismica. I terremoti sono indotti dall'aumento graduale del campo di geostress regionale. In questa fase i gas si diffondono dalle zone di alta pressione verso le zone di bassa pressione e, le faglie e le fratture costituendo zone di bassa pressione, raccolgono i gas spinti dalle pressioni in gioco dando origine alle anomalie di concentrazione. Alcuni autori sostengono che le variazioni nel contenuto in gas nei suoli in corrispondenza delle fratture non siano da attribuire al rilascio da parte delle rocce sottoposte a sforzi di taglio, ma sono il risultato di una rimobilizzazione e ridistribuzione dei gas esistenti nella crosta superiore quando questi sono sottoposti ad una compressione. In questo caso anche i fenomeni di subsidenza, causati dall'attività sismica, possono portare alla formazione di fratture sub-verticali con conseguente mobilizzazione dei gas presenti nel sottosuolo [Gurevich & Chilingarian, 1993].

Le maggiori conseguenze dei fenomeni relativi all'aumento della migrazione dei gas verso la superficie anche in aree a bassa sismicità (soprattutto nel caso degli idrocarburi) sono rappresentate dall'incremento del rischio ambientale soprattutto nelle zone urbane.

Negli ultimi anni la ricerca tende ad analizzare le relazioni esistenti tra i tre fenomeni descritti che mostrano legami molto stretti:

- la fuga verso la superficie dei gas endogeni e le loro variazioni di concentrazione nei suoli;
- i fenomeni di subsidenza;
- l'attività sismica.

I concetti moderni sulla migrazione dei gas verso la superficie [Gurevich & Chilingarian, 1993; Chilingarian *et al.*, 1993] sono in accordo sul fatto che la migrazione dei gas dal sottosuolo avviene lungo le faglie e le fratture; inoltre, la geometria e l'ampiezza delle fratture dipendono dalle proprietà reologiche e dalle pressioni subite dalle rocce che a loro volta esercitano un'influenza notevole sulla migrazione dei gas. Le pressioni che si instaurano nel sottosuolo dipendono dall'attività tettonica che si manifesta nelle variazioni nel tempo dell'intensità dell'attività sismica.

In questo contesto le variazioni dell'intensità sismica e delle pressioni subite dalle rocce influenzano la fratturazione (e quindi la permeabilità) delle rocce aumentando la mobilità dei gas endogeni e favorendo la loro migrazione verso la superficie. Pertanto il monitoraggio della fuga e delle concentrazioni dei gas nei suoli può fornire informazioni sulle pressioni subite dalle rocce nel sottosuolo che potrebbero potenzialmente innescare i terremoti.

BIBLIOGRAFIA

- ABDOH A., PILKINGTON M. (1989) - Radon emanation studies of the Ile Bizard Fault, Montral. *Geoexploration*, **25**, 341-354.
- AKERBLOM G. (1993) - Ground radon monitoring procedures in Sweden. Lecture at the "JAG" Disc. Meeting on "Radon workshop, Geol., Env., Techn.", Royal Astr. Soc., London, 12 Feb. 1993.
- AMBRONN R. (1928) Elements of geophysics as applied to exploration for mineral, oil and gas. McGraw-Hill, New York, 372 pp.
- AMUNDSON R.G., DAVIDSON E.A. (1990) - Carbon dioxide and nitrogenous gases in the soil atmosphere. *Jour. Geochem. Explor.*, **38**, 13-41.
- BALL T.K., NICHOLSON R.A., PEACHEY D. (1985) - Gas geochemistry as an aid to detection of buried mineral deposits. *Trans. Inst. Metall. Sec. B*, **94**, 181-188.
- BELVISO S., NGUYEN B.C., ALARD P. (1986) - Estimate of carbonyl sulphide (OCS) volcanic source strength deduced from OCS/CO₂ ratios in volcanic gases. *Geophysical Res. Lett.*, **13**, 133-136.
- CHIODINI G., CIONI R., RACO B., SCANDIFFIO G. (1991) - Carbonyl sulphide (COS) in geothermal fluids: an example from the Larderello field (Italy). *Geothermics*, **20**, n°5/6, 319-327.
- CIOTOLI G., ETIOPE G., LOMBARDI S., NASO G., TALLINI M. (1993) - Geological and soil-gas investigations for tectonic prospecting: preliminary results over the Val Roveto Fault (Central Italy). *Geologica Romana*, **29**, 483-493.
- CRAIG H. (1957) - Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 133-149.
- DUDDRIDGE G.A., GRAINGER P., DURRANCE E.M. (1991) - Fault detection using soil gas geochemistry. *Quatern. Journal Engin. Geol.*, **24**, 427-435.
- ETIOPE G. (1995) - Migrazione e comportamento del "geogas" in bacini argillosi. Tesi di dottorato.
- FETH J.H., ROGERS S.M., ROBERSON C.E. (1961) - Aqua de Ney, California, a spring of unique chemical character. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **22**, 75-86
- FRIDMAN A.I. (1990) - Application of naturally occurring gases as geochemical pathfinders in prospecting for endogenous deposits. *J. Geochem. Explor.*, **38**, 1-11.
- GRAEDEL T.E. (1977) - The homogeneous chemistry of atmospheric sulphur. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **15**, 421-428.
- GREGORY R.G. (1987) - Soil gas emanometry and hydrothermal mineralization in South West England. Unpublished Ph.D. Thesis, University of Exeter, U.K.
- GREGORY R.G. (1988) - Fracture mapping in clays: soil gas survey at Down Ampney, Gloucestershire. DOE Report N° DOE/RW/88.081.
- GREGORY R.G., DURRANCE E.M. (1985a) - Helium, carbon dioxide, and oxygen soil gases: small-scale variations over fractured ground. *J. Geochem. Expl.*, **24/1**, 29-49.
- HINKLE M.E., DILBERT C.A. (1984) - Gases and trace elements in soils at the North Silver Bell deposit, Pima County, Arizona. *J. Of Geochem. Expl.*, **20**, 323-336
- HOLLAND P.W., EMERSON D.E. (1990) - The global helium-4 content of near-surface atmospheric air. In: *Geochemistry of gaseous elements and compounds*, Teophr.Pub.S.A., Athens.
- HOLUB R.F., BRADY B.T. (1981) - The effect of stress on radon emanation from rock. *Jour. Geophys. Res.*, **86**, 1776-1784.
- HONDA M., KURITA K., HAMANO Y., OZIMA M. (1982) - Experimental studies of H₂ and Ar degassing during rock fracturing. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **59**, 429-436.
- IRWIN W.P., BARNES I. (1980) - Tectonic relation of carbon dioxide discharges and earthquakes. *Jour. Geophys. Res.*, **85**, 3113-3121.
- ISRAEL H., BJORNSSON S. (1967) - Radon and thoron in soil air over faults. *Zeitschrift für Geophysics*, **33**, 48-64.
- KESLER S.E. & GARDNER M. (1986) - Factors affecting sulfur gas anomalies in overburden. *J. of Geophys. Res.*, **91**, (B12) 339-342.
- JONES V.T., DROZD R.J. (1983) - Prediction of oil or gas potential by near-surface geochemistry. *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.*, **67/6**, 932-952.

KING C.Y. (1986) - Gas geochemistry applied to earthquake prediction: an overview. *J. Geophys. Res.*, **91**, 12269-12281.

KING C.Y. (1990) - Gas-geochemical approaches to earthquake prediction. Proc. International Workshop on Radon Monitoring in Radioprotection, Environmental Radioactivity and Earth Sciences ITCP, Trieste, Italy, April 13-14, 1989, eds., L. Tommasino, G. Furlan, H.A. Khan, and M. Monin, 244-274, World Press, Singapore.

KING C.Y., ZHANG W., KING B.S. (1993) - Radon anomalies on three kinds of faults in California. Submitted to *PAGEOCH*.

KLUSMAN R.W. (1993) - Soil gas and related methods for natural resource exploration. J. Wiley & Sons.

KOUZNETSOV O., SIDOROV V., KATZ S., CHILINGARIAN G. (1994) - Interrelationships among seismic and short-term tectonic activity, oil and gas production, and gas migration to the surface. *Journal Petrol. Sci and Engineering*, **13**, 57-63.

KRISTIANSSON K., MALMQVIST L. (1982) - Evidence for non-diffusive transport of ^{222}Rn in the ground and a new physical model for the transport. *Geophysics*, **47**, 1444-1452.

LOMBARDI S., REIMER G.M. (1990) - Radon and helium in soil gases in the Phlegraean Fields, Central Italy. *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 849-852.

LEPELTIER C. (1969) - A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. *Economic Geology*, **64**, 538-550.

LOVELL J.S., HALE M., WEBB J.S. (1980) - Vapour geochemistry in mineral exploration. *Mineral. Mag.*, **143/3**, 229-239.

LOVELL J.S., HALE M., WEBB J.S. (1983) - Soil air carbon dioxide and oxygen measurements as a guide to concealed mineralization in semi-arid and arid regions. *J. Geochem. Explor.*, **19/1-3**, 305-317.

MILLER J.M., OSTLE D. (1973) - Radon measurements in uranium prospecting. In: Mautner-Markhof (Editor), *Uranium Exploration methods*, Panel Proc. Series. International Atomic Energy Agency, Vienna.

MOORE J.G., BACHELDER J.N., CUNNINGHAM C.G. (1977) - CO_2 -filled vesicles in mid-ocean basalt. *J. Volcanol. Geothermal Res.*, **2**, 309-327.

NUR A., WALDER J. (1990) - Time- dependent hydraulics of the earth's crust. In : *The role of fluids in crustal processes*, National Acad. Sci., Washington, D.C., 113-127.

OAKES B.W. & HALE M. (1987) - Dispersion patterns of carbonyl sulfide above mineral deposits. *J. Of Geochem. Expl.*, **28**, 235-249.

PINEAU P., JAVOY M., BOTTINGA Y. (1976) - $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of rocks and inclusions in popping rocks of the Mid-Atlantic ridge and their bearing on the problem of isotopic compositions of deep seated carbon. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **29**, 413-421.

POGORSKY L.A., QUIRT G.S. (1981) - Helium emanometry in exploring for hydrocarbons: part II. In: *Unconventional methods in exploration for petroleum and natural gas I*. South. Meth. Univ. Press, 124-135.

QINGWU G. (1994) - Abnormal variation of H_2 , Hg and other fault soil gases before earthquake. *Earthquake Res. in China*, **8/4**, 4591-498.

REIMER G.M. (1980) - Use of soil-gas helium concentrations for earthquake prediction: Limitations imposed by diurnal variation. *J. Geophys. Res.*, **85**, 3107-3114.

REIMER G.M., DENTON E.H., FRIEDMAN I., OTTON J.K. (1979) Recent developments in uranium exploration using the U.S. Geological Survey's mobile helium detector. *Journ. Geochem. Explor.*, **11**, 1-12.

ROBERTS A.A. (1981) - Helium emanometry in exploring for hydrocarbons: part II. In: *Unconventional methods in exploration for petroleum and natural gas II*. South. Meth. Univ. Press, 135-149.

SAMMIS C.G., BANERDT M., HAMMOND D.E. (1982) - Stress induced release of ^{222}Rn and CH_4 to percolating water in granitic rock. In P. Kruger, ed., *Proceedings of Seventh Workshop Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, Ca.

SCHOELL M. (1980) - The hydrogen and carbon isotopic compositions of methane from natural gases of various origin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44/5**, 649-661.

SOONAWALA N.M., TELFORD W.M. (1980) - Movement of radon in overburden. *Geophysics*, **45/8**, 1297-1315.

STAFF (U.S. Geological Survey and California Division of Mines and Geology) (1992) - Pattern of surface ruptures associated with the June 28, 1992 Landers earthquake. *EOS, Trans. AGU*, 1992 Fall Meeting Supplement, 357-358.

STEDMAN D.H., KESLER S.E., CLOKE P.L. (1982) - Formation of CS_2 and COS from decomposition of metal sulfides. *Geophys. Res. Lett.*, **1**, (9), 858-860.

SUGISAKI R., MASAHILO I., HIROSHI T., YUMIKO I., YOSHIMITSU H., NORIAKI N., YOSHIHIKO M. (1983) - Origin of hydrogen and carbon dioxide in fault gases and its relation to fault activity. *Journal of Geology*, **91/3**, 239-258.

SUGISAKI R. (1987) - Behavior and origin of helium, neon, argon and nitrogen from active fault. *J. Geophys. Res.*, **92/B12**, 12523-12530.

TAYLOR C.H., KESLER S.E., CLOKE P.L. (1982) - Sulfur gases produced by the decomposition of sulfide minerals: Application to geochemical exploration. *J. of Geochem. Expl.*, **17** (3), 165-185.

TORGENSEN T., O'DONNELL J. (1991) - The degassing flux from the solid earth: release by fracturing. *Geophys. Res. Lett.*, **18/5**, 951-954.

VARLEY N.R., FLOWERS A.G. (1993) - Radon in soil gas and its relationship with some major fault of SW England. *Environmental Geoch. And Health*, **15**, 2/3, 145-151.

ZHIGUAN S. (1991) - A study on the origin of fault gases in Western Yunnan. *Earthquake Res. in China*, **5/1**, 45-52.

LE ARGILLE QUALI POTENZIALI “BARRIERE GEOLOGICHE” ALLA MIGRAZIONE DEI RADIONUCLIDI

PREMESSA

Lo scopo di questo breve capitolo è quello di dare una visione globale di quelli che sono i meccanismi principali che portano alla formazione delle argille e l'utilizzo delle stesse quali nell'ambito della costruzione di depositi per lo smaltimento dei rifiuti radioattivi a lunga vita. Un'attenzione particolare è stata posta agli effetti della temperatura sulle argille (progetto di ricerca CEE (“*Natural analogues of the thermo-hydro-chemical and thermo-hydro-mechanical response of clay barriers*”, Contract n° FI-4W/CT95/0014) considerando che gli incrementi termici sono una delle fasi più delicate che si verificano all'interno di un deposito a seguito del decadimento radioattivo e che possono portare all'instabilità del sistema stesso.

4.1 Le argille

4.1.1 Cenni sulla formazione delle argille

Tutti i vari tipi di rocce che si trovano sulla superficie terrestre o in prossimità di essa, sono oggetto di frammentazione, degradazione, alterazione e dissoluzione a causa di processi di natura meccanica o chimica. Gli agenti della degradazione esogena delle rocce sono numerosi e della natura più eterogenea: acque dei bacini fluviali, lacustri e marini e delle falde sotterranee, variazioni di temperatura, fattori climatici in genere, ecc..

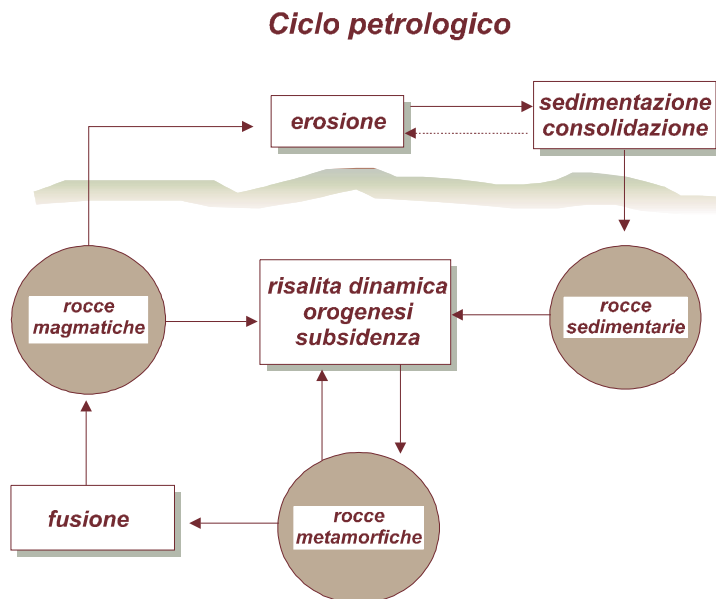


Fig. 4.1 Rappresentazione schematica del ciclo petrologico secondo J. Hutton, uno dei fondatori della moderna geologia. A causa dei movimenti della crosta terrestre, le rocce in profondità possono essere alterate fino al punto di completa fusione. In prossimità della superficie, le rocce sono degradate dagli agenti atmosferici: si formano quindi le rocce sedimentarie a seguito del processo di trasporto e di sedimentazione. (NAGRA Bulletin, 1997, modificato)

realizzate totalmente a seguito dell'intervento di movimenti di origine *geodinamica endogena* (Fig. 4.1).

Le azioni chimiche che alterano le rocce dipendono ovviamente dalla composizione mineralogica della roccia e dai suoi caratteri fisici, come la fessurazione e la porosità, ma in generale si può

La morfologia della superficie esterna della crosta solida terrestre è in netto disequilibrio con i fluidi circostanti che sono in grado di esercitare azioni sulle rocce in affioramento atte sovente ad una loro trasformazione profonda. Altri disequilibri di superficie sono di indole termica e meccanica, legati a disomogeneità dell'atmosfera e dell'idrosfera. Tutte queste condizioni di disequilibrio di superficie sono la causa prima dell'*esodinamica*: l'insieme dei processi fisici e chimici che, attraverso l'erosione e lo smantellamento di rocce esposte (per causa di dinamica interna), tramite il trasporto dei materiali rimossi ed il conseguente accumulo dei sedimenti, tendono ad un livellamento ed a condizioni di equilibrio in superficie che, come dimostra la storia geologica della Terra, non vengono mai

affermare che durante i processi di alterazione soluzioni acquose si formano negli interpori della roccia. Quando si raggiungono limiti specifici di saturazione, si formano dei nuovi composti minerali che costituiscono l'ampio spettro dei minerali argillosi.

<i>Gruppo mineralogico</i>	<i>Minerali di appartenenza</i>	<i>Struttura Fillosilicatica</i>
Caolini	Caolinite	a due strati $\begin{bmatrix} T-O \\ T-O \end{bmatrix}$
	Halloysite	
	Dickite	
Smectiti	Montmorillonite	a tre strati $\begin{bmatrix} T-O-T \\ T-O-T \end{bmatrix}$
	Saponite	
	Beidellite	
	Nontronite	
Illiti	Illite	
Vermiculiti	Vermiculite	
Miche	Muscovite	
Cloriti	Biotite Clorite	a quattro strati $\begin{bmatrix} T-O-T \\ O \\ T-O-T \end{bmatrix}$

Tabella 4.1 Quadro riassuntivo dei principali gruppi mineralogici delle argille e relativi minerali di appartenenza.

La natura dei nuovi minerali argillosi viene fortemente influenzata dalle condizioni climatiche dell'ambiente in cui si trova: ad esempio, la caolinite si forma da rocce silicatiche acide (graniti, gneiss, rioliti, ecc.) principalmente in condizioni tropicali o subtropicali; le smectiti, principali componenti delle bentoniti, vengono prodotte da rocce vulcaniche basiche alterate idrotermalmente (come, ad esempio, i basalti) ma principalmente da ceneri vulcaniche e tufi.

I minerali argillosi sono, pertanto, molto sensibili a tutti gli ambienti con i quali vengono a trovarsi in contatto nel corso della loro formazione. Essi possono inoltre evolvere durante il trasporto mettendosi in equilibrio con il fluido trasportatore e trasformazioni e neoformazioni possono ancora verificarsi nell'ambiente di deposizione e, successivamente, durante la fase di diagenesi.

4.1.2 Principali proprietà dei minerali argillosi

Una delle tipiche definizioni con cui viene definita l'argilla è “qualsiasi roccia sedimentaria incoerente nella quale la grandezza media dei granuli sia inferiore a 4mm” [Gottardi, 1986]. Tra i componenti mineralogici delle argille (Tab. 4.1) non mancano praticamente mai alcuni fillosilicati, detti minerali argillosi. Non sono frequenti le argille costituite esclusivamente da minerali argillosi che si trovano invece quasi sempre associati a microstalli di quarzo, calcite, feldspato, miche e limonite. Si noti che nelle argille tutti questi minerali presentano sempre cristalli dell'ordine del mm. Il basso valore della dimensione media dei granuli implica una caratteristica importante: l'elevata superficie per unità di peso. Il fatto di essere silicati con struttura a strati e di avere una grande superficie conferisce ai minerali argillosi proprietà particolari, anzi uniche. Alcuni di tali proprietà sono le seguenti:

- i cristalli dei minerali argillosi immersi in soluzioni acquose di vari ioni, fissano sulle loro superfici con legami molto deboli molecole di acqua e con legami un po' più forti alcuni degli ioni disciolti nella soluzione (capacità di adsorbimento);
- i minerali argillosi formano facilmente soluzioni colloidali; tali colloidali hanno carica negativa e sono più stabili in soluzione alcalina e in presenza di ioni monovalenti: il pH acido e la presenza di ioni bivalenti (o trivalenti) favorisce l'agglomerazione di particelle e la formazione di un gel;

- c) i minerali argillosi danno facilmente masse plastiche se mescolati con poca acqua; la plasticità è favorita da un pH basso e dalla presenza di ioni bivalenti.

4.1.3 La capacità di isolamento delle argille

La capacità delle formazioni argillose ad immobilizzare l'acqua ed altre sostanze per tempi geologici mette in luce la loro eccellente qualità di isolante. Tale azione viene esplicata anche nei confronti della materia organica: è il caso delle argille di Dunarobba (Valle Tiberina, Umbria) in cui sono stati trovati circa cinquanta tronchi di alberi perfettamente conservati e non fossilizzati. Tali tronchi sono i resti di un tipo di sequoia del tutto sconosciuta in Europa al giorno d'oggi; hanno diametri che superano il metro e mezzo e sono stati sepolti da uno strato di sedimenti argillosi circa due milioni di anni fa. Benché tale strato fosse spesso poche decine di metri, non si sono verificate infiltrazioni di acque superficiali ossidanti, né c'è stata alcuna contaminazione da parte di qualsiasi agente atmosferico. La "foresta" di Dunarobba è una tipica dimostrazione dell'eccellente capacità di isolamento delle argille per tempi geologici.

Un altro esempio dell'eccellente capacità di isolamento delle formazioni argillose è dato dalla costruzione di un laboratorio di ricerca nelle "Boom Clay" (si tratta di una formazione argillosa particolarmente plastica e soffice) in Belgio, ad una profondità di 225 metri.

Di particolare importanza economica a livello mondiale è il ruolo che le argille svolgono nell'ambito della formazione di depositi di idrocarburi commercialmente sfruttabili. Le argille sono ricche di residui organici che possono essere alterati da determinate temperature e pressioni. I minerali argillosi agiscono da catalizzatori accelerando delle reazioni per le quali la sostanza organica si degrada e si altera dando vita agli idrocarburi (secondo il processo noto come *cracking*). I fenomeni che agiscono sull'insieme dei fluidi racchiusi nella roccia provocano degli spostamenti di massa a partire da zone ad alta pressione in direzione delle zone a pressione minore (idrodinamismo). Si tratta fondamentalmente dei fenomeni di costipazione dei sedimenti che agiscono nel corso della subsidenza cacciando i fluidi dai sedimenti fini compressibili verso i sedimenti più grossolani meno compressibili [Praturlon, 1973]. A questo punto i fluidi possono continuare a migrare fintanto che non incontrano una barriera impermeabile che generalmente è costituita da argille in cui gli idrocarburi vengono intrappolati.

Il comportamento delle argille negli ambienti geologici, quali trappole per gli idrocarburi o come sedimenti che preservano la materia organica per milioni di anni, dimostra che sistemi chiusi possono rimanere intatti negli strati argillosi per tempi geologici. Le argille, pertanto, possono essere prese in considerazione quali "contenitori" di rifiuti tossici assicurando l'isolamento degli stessi dalla biosfera [Lambert, 1997].

4.1.4 Le formazioni argillose quali depositi per lo smaltimento di rifiuti radioattivi

Il confinamento di rifiuti radioattivi, ad alta attività e lunga attività, in formazioni geologiche continentali rimane la soluzione più accettata in campo nazionale ed internazionale.

Le formazioni geologiche che attualmente vengono studiate a tale scopo sono: gli ammassi salini, le rocce ignee e quelle argillose. L'Italia ha orientato le indagini sui corpi argillosi del plio-pleistocene tenendo conto dei seguenti criteri [Polizzano, 1985]:

- ampia distribuzione, sul territorio italiano, di corpi argillosi e, quindi, maggiore possibilità di soluzioni ottimali in conformità alle esigenze logistiche;
- alto grado di plasticità che permette di assorbire le sollecitazioni meccaniche e facilita i processi di autosigillazione nel caso di fratturazioni e perforazioni; tale proprietà è particolarmente significativa in un territorio ad elevato rischio sismico con tettonica attiva;
- caratteri composizionali e geochimici che favoriscono una alta capacità di scambio ionico e quindi una elevata possibilità di costituire una barriera alla migrazione dei

radionuclidi, in particolare i transuranici e i prodotti di fissione a lunga vita (costituiti fundamentalmente da attinidi: Pu, Am, Np, ecc.);

- elevato grado di impermeabilità con ridottissima circolazione d'acqua, anche se ne contengono una buona percentuale;
- ampia possibilità d'individuare le condizioni geostutturali e sedimentarie più favorevoli.

Anche se è previsto il concetto di multibarriera, è facilmente intuibile che l'impostazione più corretta e valida rimane quella di affidare alle proprietà intrinseche della formazione geologica il compito di isolare i rifiuti radioattivi dalla biosfera per centinaia di migliaia di anni.



Fig. 4.2: distribuzione dei bacini argillosi plio-pleistocenici attualmente in studio. (da Polizzano, 1985)

I corpi argillosi presi in considerazione in Italia (figura 4.2) si sono depositi all'interno dei numerosi bacini esistenti, durante il Pliocene e parte del Quaternario. La selezione, effettuata sulla base di un "Catalogo delle formazioni idonee per lo smaltimento dei rifiuti radioattivi", redatto dal Servizio Geologico Italiano, sotto l'egida delle Commissioni della Comunità Europea, ha permesso di individuare quattordici bacini la cui tipologia, abbastanza semplice, è rappresentata da due gruppi [Polizzano, 1985]:

- 1) è localizzato in fosse intracontinentali del tipo "graben". Gli spessori della serie sedimentaria possono raggiungere il migliaio di metri ed i corpi argillosi, ubicati principalmente lungo le zone assiali dei bacini, si presentano spesso in alternanza con sabbie

che diventano predominanti nella parte alta della serie e nelle zone marginali;

- 2) comprende tutti i bacini calabresi, siciliani e quelli disposti lungo l'avanfossa adriatica. I bacini sono delimitati ad occidente dalla catena appenninica mentre rimangono aperti verso il mare e ad oriente; si sviluppano per centinaia di chilometri in direzione N-O S-E e sono ampi per parecchie decine di km, in alcune zone plio-pleistocenica presenta spessori notevoli (fino a 6.000 m), a causa della contemporaneità del sollevamento appenninico e la subsidenza dei bacini.

E' indubbio che i caratteri geo-strutturali negativi dei singoli bacini argillosi ed i processi erosivi che su di loro incidono rappresentano elementi che devono essere considerati prioritari nella valutazione dell'idoneità delle masse argillose. Un forte sollevamento orogenico con conseguente accentuazione dell'erosione, l'ingressione di acque ossigenate nel sistema "argille", la formazione di numerose fratture in prossimità dell'impianto sono fenomeni negativi che devono essere controllati e quantizzati.

Le condizioni ottimali sono da ricercarsi in aree stabili e, in ogni caso, occorre sviluppare ed approfondire ricerche relative al grado di erodibilità delle formazioni argillose, al fine di verificare se gli spessori attualmente accettati (200-300 metri) siano sufficienti a mantenere l'integrità del corpo argilloso.

Il pensiero che i disturbi tettonici possano conferire alle argille una permeabilità secondaria, potenziale fattore destabilizzante dell'isolamento, rappresenta un fattore di incertezza per la stabilità dei futuri depositi di rifiuti. Alcune ricerche [Ciotoli *et al.*, 1992; Duddridge *et al.*, 1991] hanno dimostrato che le argille sono permeabili all'elio, elemento di origine profonda, il più mobile in assoluto nella geosfera, ma limitatamente a zone di tettonica attiva o recentissima. All'interno di queste zone disturbate esistono comunque vastissime estensioni di territorio immuni dal transito persino di questo elemento e quindi totalmente impermeabili.

La permeabilità secondaria, quindi, interessa solo i primi metri di spessore delle argille in superficie. La circolazione delle acque meteoriche è evidenziata dall'ossidazione della roccia al contatto.

Il timore che, comunque, in particolari condizioni di stress possano formarsi delle vie di migrazione dei radionuclidi dal deposito verso la biosfera, ha portato alla creazione di una estesa modellistica, spesso sviluppata in astrazione e contro evidenze reali dell'efficacia delle barriere naturali [Benvegnù, *et al.*, 1993]. Lo studio diretto delle formazioni geologiche, in condizioni controllate, ha prodotto per contro un numero elevatissimo di prove di capacità di isolamento a lungo termine delle formazioni geologiche anche sotto condizioni di stress tettonico. D'altra parte solo lo studio in natura di analoghi naturali fossili dei depositi di rifiuti e dei processi di alterazione che possono destabilizzarsi può permettere osservazioni a scale cronologiche e volumetriche rapportabili a quelle in gioco nel caso dello smaltimento geologico. Nessun dato sperimentale seppur positivo, ma confinato cronologicamente sull'arco delle settimane o anche degli anni, offre livelli sufficienti di sicurezza per le estrapolazioni di durata attesa dell'isolamento di un deposito, di centinaia di migliaia di anni. Pertanto, consapevoli dell'inaffidabilità dei dati sperimentali, numerosi programmi di studio delle evidenze naturali delle capacità di isolamento a lungo termine delle formazioni geologiche sono stati sviluppati in campo internazionale a partire dalla metà degli anni ottanta. Un illustre, ma non il più significativo precedente, è rappresentato dal reattore naturale di Oklo nel Gabon.

Con studi a scala reale è stato dimostrato che le argille rappresentano una barriera efficace contro la penetrazione di acque ossidanti superficiali verso la profondità [Benvegnù, *et al.*, 1993]. Perfino in condizioni tettoniche negative tale penetrazione è limitata a pochi metri a partire dalla superficie. Come nuova acquisizione sulla capacità di barriere dell'argilla, è stato anche verificato che perfino un elemento mobilizzante in condizioni ossidanti come l'uranio, analogo comportamentale dei transuranici, è bloccato nelle argille, o per valori di redox non lontano dallo zero o per capacità di assorbimento e cattura esercitata dalla roccia ospite.

Le proprietà intrinseche delle argille ne fanno un isolante perfetto sia per un uso diretto sia per la protezione di altre formazioni candidate, altrimenti labili come il sale o maggiormente soggette a fratturazione, come i graniti. L'argilla può essere anche vantaggiosamente impiegata come isolante efficace all'interno dei depositi di rifiuti, siano essi ospitati in omologhe formazioni od in altre.

4.2 Effetti della temperatura sulle argille

4.2.1 Variazioni mineralogiche

Le serie di conversione smectite-illite e smectite-clorite sono fra le più frequenti nei minerali argillosi sottoposti ad elevate temperature. La loro distribuzione spaziale in un determinato sistema è controllato dalla cinematica delle reazioni di conversione piuttosto che dall'equilibrio di fasi stabili termodinamicamente. Tuttavia, la distribuzione spaziale di questi minerali argillosi può dare indicazioni sul gradiente termale anche se la temperatura associata ad un dato minerale non è necessariamente valido in sistemi differenti da quello in cui si è formato. Le principali conversioni dei minerali argillosi che si verificano per effetto di un innalzamento della temperatura sono riassunti nel diagramma "temperatura-tempo" in figura 4.3.

Nei sistemi naturali il calore che può dar vita ad alterazioni mineralogiche dei minerali delle argille, può avere origine da tre diverse sorgenti:

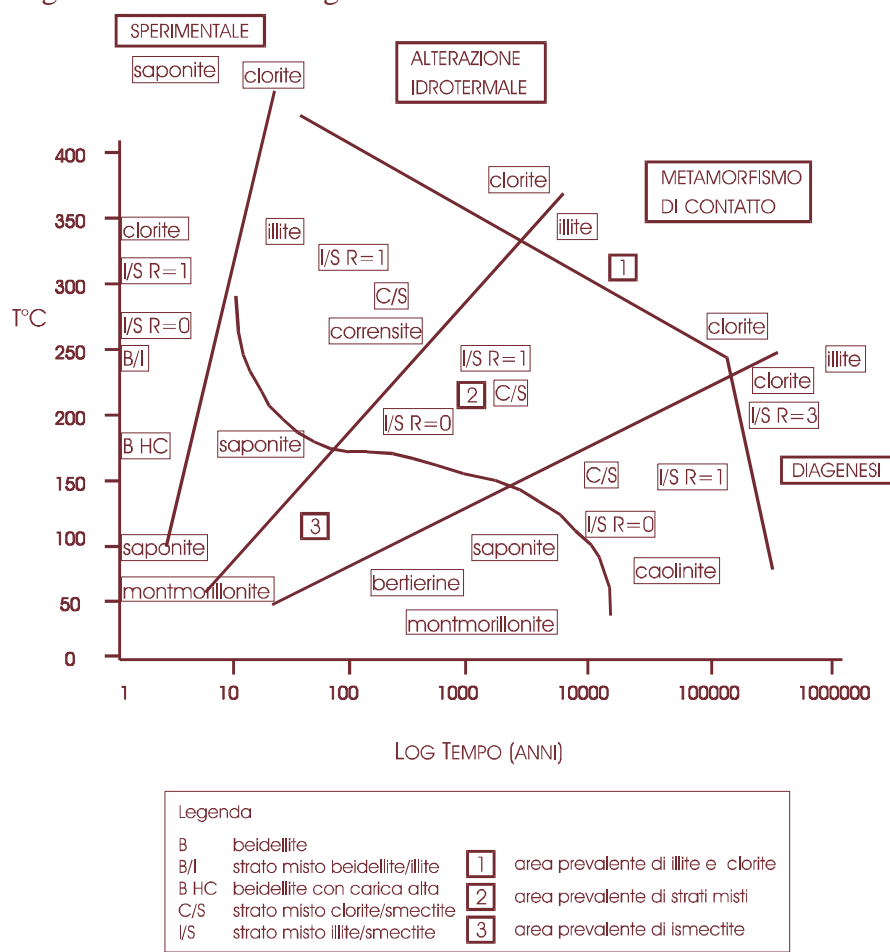


Fig.4.3 Diagramma schematico temperatura-tempo in cui è possibile visualizzare le principali conversioni dei minerali argillosi che si verificano per effetto di un innalzamento della temperatura. Tale diagramma, però, non tiene conto del fatto che alcuni minerali potrebbero apparire, in particolari condizioni, anche in altri campi oltre che in quelli definiti.

possono variare in funzione della natura del sedimento

ma, per convenzione, si definisce che la temperatura massima che si può raggiungere durante i processi diagenetici è di 200 °C. A queste temperature la maggior parte dei minerali argillosi si convertono in mica e clorite, che sono i principali elementi delle facies metamorfiche “scisti verdi” [Eslinger *et al.*, 1988]. La caolinite tende a scomparire intorno ai 100-120 °C e si forma la dickite. Se si è in presenza di una sorgente di potassio e di un alto rapporto K^+/H^+ , si può formare l’illite.

• **Metamorfismo di contatto:** si verifica in quelle rocce che circondano le intrusioni magmatiche, specie quelle di notevoli entità. La causa prima del fenomeno è insita nel calore ceduto dalle masse fuse, ad alta temperatura, alle formazioni incassanti, più fredde. Le modulazioni del gradiente termico, decrescente dalle aree di diretto contatto con il plutone verso i settori esterni, determinano una zonatura ad aureole di rocce metamorfiche diverse come composizione mineralogica e come struttura, fino a pervenire ai litotipi più distanti dalla sorgente di calore e non modificati affatto. Da alcuni studi effettuati in sistemi caratterizzati da diversi tipi di intrusioni magmatiche [Horton, 1985; Pytte, 1982; Pytte *et al.*, 1989] si è visto che la conversione smectite-illite è il meccanismo più frequente tra le reazioni mineralogiche.

• **Diagenesi:** è l’insieme dei fenomeni che portano alla cementazione dei sedimenti, attraverso diverse fasi quali l’espulsione dei fluidi interstiziali, la costipazione e la deposizione del cemento nei vuoti interstiziali. All’aumentare della pressione e della temperatura in funzione della profondità raggiunta si passa gradualmente a fenomeni di metamorfismo. I valori della pressione e della temperatura

- Alterazione idrotermale: Il flusso di un fluido idrotermale in ambienti porosi o fratturati è l'espressione più superficiale di trasferimento termale. Una delle caratteristiche peculiari dei sistemi geotermici attivi è la coesistenza di due o tre specie argillose in un unico sistema chimico, anche se ciò sembra impossibile per le condizioni di equilibrio [Bril *et al.*, 1996]. Ogni sistema geotermico è caratterizzato da determinate temperature, il che significa che stessi tipi di conversioni mineralogiche possono avvenire a diverse temperature [Steiner, 1968; Inoue *et al.*, 1983], rendendo particolarmente difficile un confronto fra i vari sistemi.

4.2.2 Variazioni chimiche

Per una corretta valutazione delle variazioni chimiche termo-dipendenti, è importante considerare se un sistema sia chiuso o aperto: se, ad esempio non c'è circolazione di fluidi tutto il sistema acqua-roccia potrebbe non subire delle modificazioni una volta raggiunto l'equilibrio. Se, invece, d'altro canto, si verifica una migrazione di fluidi, questi ultimi potrebbero sia acquisire che perdere componenti disciolti durante la loro migrazione dando vita ad un ampio spettro di possibili reazioni chimiche in funzione del trasporto di massa. In genere, le reazioni minerale-fluido sono regolamentate da alcuni processi chiave: la varietà delle fasi stabili nei sistemi acqua-roccia è controllata dalla solubilità dei minerali, mentre la velocità con cui si raggiunge una fase stabile dipende dalle reazioni dissoluzione/precipitazione dei minerali.

C'è comunque da tener conto che a diversi gradi di temperatura si verificano determinate reazioni ma ciò viene anche fortemente influenzato dalla presenza di superfici cariche, e quindi di possibili scambi ionici, nonché dalla presenza di soluti che in genere caratterizzano l'ambiente in cui le reazioni di precipitazione, dissoluzione e le trasformazioni mineralogiche possono avvenire.

Le variazioni chimiche sono molto complesse, esse sono funzioni di così tanti fattori che non risulta facile semplificare concettualmente tutti i meccanismi coinvolti.

4.2.3 Variazioni termo-idro-meccaniche

Esistono due meccanismi principali attraverso i quali la temperatura e la pressione dell'acqua interstiziale possono destabilizzare un deposito: *effetti a breve termine*, per cui eventuali variazioni scompaiono nel momento in cui la temperatura torna ai valori "normali" e quindi vengono ripristinate le condizioni di partenza; *effetti a lungo termine* in seguito ai quali le condizioni di equilibrio vengono irrimediabilmente modificate.

Il comportamento termico delle argille è stato oggetto di numerosi studi. Da una parte si è cercato di avere informazioni sul riscaldamento naturale di formazioni argillose sottoposte ad eventi geologici (intrusioni magmatiche in argille e campi geotermici) che nella loro dinamica possono essere facilmente comparabili a quelli che si dovrebbero produrre con l'emissione dei rifiuti radioattivi, dall'altra sono stati eseguiti degli esperimenti *in situ* e in laboratorio aventi come obiettivo la determinazione delle variazioni delle proprietà termiche in funzione dei caratteri mineralogici, granulometrici, tessiturali, fisico-chimici e contenuto d'acqua propri del mezzo argilloso.

Nel primo caso, i risultati delle ricerche hanno dimostrato che gli effetti termici subiti dalle argille, pur se in condizioni estreme, sono ridotti e localizzati soprattutto in prossimità della fonte di calore. In particolare si nota:

- ⇒ le modificazioni fisiche si manifestano con perdita di plasticità e sviluppo di microfratture che sono state attribuite alla pressione dei fluidi magmatici;
- ⇒ le modificazioni chimiche avvengono per migrazione degli elementi più mobili (alcali) presenti nel corpo magmatico e nelle argille; tale migrazione è favorita sia dalle microfratturazione che dalla circolazione dei fluidi;

- ⇒ le trasformazioni mineralogiche si manifestano tramite la destabilizzazione dei minerali argillosi originari e neoformazione di smectite, k-feldspato e pirosseno,
- ⇒ la capacità di scambio ionico delle argille termometamorfosate è decisamente più elevata, probabilmente per l'arricchimento di smectite.

Occorre precisare che nel caso d'immissione dei rifiuti radioattivi l'entità di queste modificazioni sarebbero decisamente ridotte sia per la temperatura più bassa (intorno ai 100 °C) sia per l'assenza di fluidi magmatici, maggiori responsabili di queste variazioni.

Un esperimento di riscaldamento *in situ* è stato condotto in una cava di argilla di Monterotondo (Roma), attraverso un riscaldatore elettrico immerso nell'argilla alla profondità di 6, 4 metri e misurando gli incrementi di temperatura in fori distanti da 50 a 20 cm dalla sorgente termica [Polizzano, 1985]. Da questo esperimento è stato possibile constatare che la variazione di temperatura associata al movimento di acqua interstiziale provocato dal gradiente di temperatura è quasi trascurabile. Le ricerche in laboratorio hanno invece permesso di dedurre che non si riscontrano correlazioni evidenti tra conducibilità termica e composizione mineralogica e granulometrica delle argille; tuttavia la conducibilità tende ad aumentare quando diminuisce la percentuale dei minerali argillosi ed aumenta quella dei carbonati di Ca e Mg. Inoltre la conducibilità termica sembra presentare una graduale diminuzione in funzione dell'aumento del contenuto in acqua; in effetti l'acqua ha una conducibilità inferiore a quella della maggior parte dei minerali argillosi.

BIBLIOGRAFIA

BENVEGNÙ F., BRONDI A., POLIZZANO C., TASSONI E. (1993) - La capacità di barriera idrologica delle argille. *Estratto dal Notiziario dell'ENEA/Energia e Innovazione*, anno 39, 7.

BRIL H., PAPAPANAGIOTOU P., PATRIER P., LENAIN J.F., BEAUFORT D. (1996) - Fluid-rock interaction in the geothermal field of Chipilapa (El Salvador): contribution of fluid-inclusion data. *Eur. J. Mineral.*, **8**, 515-531.

CIOTOLI G., ETIOPE G., GAMBINO P., LOMBARDI S. (1992) - Elio e radon nei gas del suolo quali traccianti di discontinuità tettoniche: confronto con l'analisi del campo di fratturazione nella valle dell'Ofanto (Appennino meridionale). *Geologica Romana*

DUDDRIDGE G., GERA F., GRAINGER P., GRINDROD P., LOMBARDI S. (1991) - Gas migration through argillaceous sediments: soil gas as an investigation tool. NEA Workshop on gas generation in radwaste, Aix en Provence.

ESLINGER E. AND PEVEAR D. (1988) - Shale diagenesis. In *Clay Minerals for petroleum geologists and engineers.*, **22**, 5-1, 5-46. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists*.

GOTTARDI G. (1986): I minerali. *Editore Boringhieri SpA, Torino, Corso Vittorio Emanuele*, 86.

HORTON D.G. (1985) - Mixed-layer illite/smectite as a paleotemperature indicator in the Amethyst vein system, Creede district, Colorado, USA. *Contrib. Mineral. Petrol.* **91**, 171-179.

INOUE A. AND UTADA M (1983) - Further investigations of a conversion series of dioctahedral micas smectites in the Shinzan hydrothermal alteration area, northeast Japan. *Clay and Clays Minerals* **31**, 401-412.

LAMBERT A. (1997) - Clay: small particles with a large impact. *Nagra Bulletin*, **31**, 6-18.

POLIZZANO C. (1985) - Le argille: formazione geologica idonea per lo smaltimento dei rifiuti radioattivi. In *"Ruolo dei minerali argillosi nelle problematiche ambientali"*, *Atti del convegno tenutosi al Centro Ricerche Energia Ambiente di S. Teresa il 22-23 maggio 1985*, 303-323.

PYTTE A.M. (1982) - The kinetics of the smectite to illite reaction in contact metamorphic shales. *M.S. Thesis, Dartmouth College*.

PYTTE A.M. AND REYNOLDS R.C. (1989) - The Thermal Transformation of Smectite to Illite. In *Thermal History of Sedimentary Basins: Methods and Case History.* (ed. N.D. Naesser and T. H. McCulloh) 133-140 *Springer-Verlag*.

PRATURLON A. (1973) - Il petrolio: natura, formazione, migrazione, accumulo.

STEINER A. (1968) - Clay Minerals in hydrothermally altered rocks at Wairakei, New Zealand. *Clay and Clays Minerals* **16**, 193-213.

CAPITOLO 5

METODOLOGIE DI INDAGINE UTILIZZATE NELLA RICERCA

PREMESSA

Nella presente ricerca le indagini effettuate in campagna sono state affrontate utilizzando un *set* di tecniche investigative specifiche volte alla caratterizzazione della permeabilità di alcune formazioni argillose situate in diverse situazioni geologiche e, quindi, le modalità di migrazione dei gas del suolo in tali formazioni

Gli scenari geologici in cui è stata condotta la ricerca sono: l'area di Orciatice (Toscana) in cui le formazioni argillose plioceniche ospitano un'intrusione alcalin-trachitica che ha causato alterazione termale delle formazioni stesse; l'area di Colpasquale (Marche), una delle tante zone colpite dall'evento sismico del 26 settembre 1997 e un'area compresa fra gli abitati di Guasila e Suelli (Sardegna) all'interno del Graben del Campidano.

Le tecniche utilizzate sono state il prelievo e l'analisi dei gas del suolo, le misure di flusso in superficie, la tomografia elettrica dipolare, la magnetometria e le analisi di spettrometria gamma di alcune carote di terreno..

5.1 Prospezione dei gas del suolo

5.1.1 Il campionamento. Il prelievo dei campioni di gas del suolo è stato condotto utilizzando una metodologia proposta negli anni '70 dall'U.S. Geological Survey del Colorado [Roberts *et al.*, 1975; Brady & Rice, 1977] e successivamente utilizzata presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Roma [Lombardi *et al.*, 1984; Ciotoli *et al.*, 1993;1994]. Tecniche simili sono attualmente impiegate nello studio dei processi di inquinamento dei suoli e delle falde acquifere [Kerfoot, 1987; Marrin & Kerfoot, 1988; Hirata & Cleary, 1991].

Il gas presente nei pori interstiziali del suolo viene raccolto per mezzo di una sonda portatile costituita da un sottile tubo di acciaio, lungo circa 150 cm e con diametro interno di 4 mm; l'estremità superiore della sonda è dotata di una valvola a tenuta in ottone con setto in gomma impermeabile al gas; il setto consente di chiudere ermeticamente questa estremità e, contemporaneamente, di aspirare i gas contenuti nella sonda mediante l'uso di una siringa con ago ipodermico.

L'estremità inferiore della sonda è caratterizzata da una serie di piccoli fori che permettono il passaggio del gas dal suolo all'interno della sonda. Attraverso l'azione di un martello coassiale al tubo, la sonda viene infissa nel terreno ad una profondità di circa 60 cm; con una siringa in plastica da 50 cc viene, quindi, aspirata l'aria contenuta nel suolo.

Dopo una preliminare rimozione dell'aria atmosferica contenuta nella sonda stessa, vengono aspirati due campioni da 50 cc di gas: il primo viene iniettato e conservato per le analisi in un apposito campionatore (dove è presente un vuoto di circa 10^{-2} mbar) costituito da un cilindro di acciaio e da una valvola a tenuta di gas (Swagelok®). Il secondo campione viene analizzato immediatamente dopo il prelievo attraverso un contatore a scintillazione per la lettura del radon (cfr. par. contatore a scintillazione).

Questa tecnica di campionamento è estremamente veloce (un'operazione completa prevede una durata di circa 15 minuti) ed abbastanza comoda per quanto riguarda la strumentazione che è tutta portatile e che, quindi, permette l'investigazione di aree più o meno vaste, con la densità di campionamento voluta, in tempi relativamente brevi.

5.1.2 *Gli errori di misura e le limitazioni durante le fasi di campionamento.* In tutti i campi delle scienze ci si trova di fronte a numeri che scaturiscono più o meno direttamente dalle osservazioni sperimentali, le quali, tuttavia, contengono sempre qualche inesattezza che è necessario conoscere. Se si utilizzano diverse osservazioni per ottenere un risultato, bisogna sapere in che maniera gli errori sulle singole osservazioni si ripercuotono sull'errore del risultato finale, e per fare questo è necessaria una certa conoscenza sul comportamento statistico degli errori di misura. Ogni singola misura può non essere rappresentativa del valore reale della concentrazione di un gas nel suolo a causa di errori sistematici (*bias*) o casuali. Precisamente ogni singola misura è affetta da questi due tipi di errori, ed è esprimibile dall'equazione 5.1 [Hutchinson & Livingston, 1993]:

$$C = a + b + g \quad 5.1$$

dove C = concentrazione del gas misurata

a = la concentrazione reale del gas

b = l'errore sistematico

g = l'errore casuale.

Gli errori sistematici dipendono dai particolari strumenti e tecniche di misura usati, essi molto spesso hanno più peso degli errori casuali e sono difficili da trattare; soltanto uno sperimentatore molto esperto è in grado di poter individuare gli errori sistematici e quindi prevenirli o correggerli. Gli errori casuali “g” sono dovuti ad un gran numero di incontrollabili variazioni delle condizioni sperimentali; essi possono scaturire da piccoli errori nella valutazione dello sperimentatore o da imprevedibili fluttuazioni delle condizioni di lavoro. Empiricamente si è rilevato che tali errori sono frequentemente distribuiti secondo una legge semplice, e questo rende possibile l'utilizzo di metodi statistici (studio della varianza e della deviazione quadratica dalla media) nel loro trattamento.

Esiste un terzo tipo di errore che può insorgere quando si trattano *data sets* con molte osservazioni, questi sono gli errori di “accuratezza” ed includono gli sbagli e le sviste che si commettono nel trascrivere i dati o nel leggere gli strumenti di misura.

Nel campionamento dei gas del suolo gli errori sistematici possono venire distinti in:

1. errori associati all'inadeguatezza del principio di campionamento e ad un'errata strategia di campionamento;
2. errori associati ad una non perfetta procedura di campionamento.

Nel primo caso poiché il principio di campionamento dei gas del suolo si basa sull'aspirazione o pompaggio degli stessi, viene creato un flusso avvertivo per cui un certo volume di aria negli spazi interstiziali del suolo è interessato da un movimento relativamente rapido verso l'alto. L'aspirazione di un eccessivo volume di gas in un tempo troppo breve, potrebbe provocare una violenta depressione nel suolo con conseguente richiamo di aria dall'atmosfera verso il suolo stesso. Inoltre, la singola misura, essendo puntuale, può non essere rappresentativa della situazione generale dei gas in un certo sito: per esempio se il prelievo avviene in un punto dove esiste un'attività biologica particolarmente spinta (in prossimità di aree molto vegetate o in campi concimati) è possibile ottenere un dato di CO₂ o di CH₄ straordinario e fuorviante per una corretta interpretazione.

Il secondo punto prevede che la procedura di campionamento, precedentemente descritta, debba richiedere una certa standardizzazione. Innanzitutto è preferibile durante una prospezione mantenere sempre lo stesso operatore che deve, per quanto possibile, rispettare una sequenza prefissata delle varie operazioni di prelievo ed avere una certa sensibilità nell'accorgersi di eventuali errori nei campioni raccolti. Poiché l'efficacia del prelievo dipende dalle condizioni di umidità e permeabilità del terreno, è opportuno condurre la ricerca in periodi dell'anno caratterizzati da condizioni meteorologici stabili e prive di precipitazioni. Difficoltà simili possono incontrarsi in terreni impermeabili (argille e limi) soprattutto dove la frangia capillare delle falde superficiali raggiunge le profondità alle quali viene infissa la sonda di campionamento, ostruendo i fori per il passaggio dei

gas all'interno della sonda. A contrario, se il suolo è particolarmente permeabile (campi arati o presenza di fratturazione superficiale per disseccamento), c'è il rischio che l'areazione eccessiva del suolo provochi una miscelazione dei gas presenti con quelli atmosferici riducendo la componente endogena. In queste condizioni una stima sulla "veridicità" del campione prelevato può essere fatta basandosi sulla lettura del valore del radon data dal contatore a scintillazione. Se lo strumento misura un valore pari a zero non può essere esclusa a priori l'eventualità che il campione prelevato sia stato inquinato da parte dell'aria atmosferica. In questi casi è bene ripetere il prelievo anche a qualche metro di distanza dal primo.

5.1.3 Strategia di campionamento.

In questo lavoro sono state eseguite diversi tipi di prospezioni: una a carattere regionale (Sardegna) con densità di campionamento di 4-5 campioni/km², due campionamenti (Toscana e Marche) più di dettaglio con una densità di 500 campioni/km² e sei campionamenti (Toscana) ad alta risoluzione (1 campione ogni 20 metri) nel tentativo di monitorare la variazione delle concentrazioni delle specie gassose analizzate. Si è preferito distribuire i campioni in maniera uniforme, ma non regolare, onde evitare che la fase di elaborazione grafica dei dati dedicata alla ricerca di allineamenti di valori anomali venga falsata dalla presenza di un reticolo regolare di campioni. Inoltre, il campionamento a maglie regolari avrebbe costituito sicuramente un doppiante della griglia che viene costruita durante la procedura di *kriging* nelle fasi di elaborazione delle mappe ad isolinee per mezzo del programma Surfer®.

5.2 Analisi dei campioni.

Le specie gassose analizzate sono state: ⁴He, ²²²Rn, CO₂, CH₄, N₂, O₂, C₃H₈, C₂H₆, C₄H₁₀, COS, CS₂, SO₂ e H₂S.

L'elio è stato analizzato con uno spettrometro di massa tarato per la sola massa 4 (mod. Varian Helium Leak Detector 938-41). Per i principi ed i dettagli di funzionamento dello spettrometro di massa si rimanda alla bibliografia specifica [Frigerio, 1977; Reimer & Denton, 1978; Reimer *et al.*, 1979; Durrance & Gregory, 1987; Schlosser, 1990; McCarthy & Bigelow, 1990]. L'analisi del campione è stata confrontata con quella ottenuta da un campione di aria atmosferica (la cui concentrazione è ritenuta costante e pari a 5220 ppb, Holland & Emerson, 1990). Il risultato viene, quindi, espresso in termini di DHe, ovvero come differenza tra la concentrazione di elio nel campione e quella nell'atmosfera (cfr. par. 1.5.1). La ripetizione di analisi per l'aria atmosferica ha fornito per lo strumento utilizzato una sensibilità di ± 20 ppb.

Il ²²²Rn è stato analizzato per mezzo di un contatore a scintillazione portatile fornito di cella di Lucas (EDA RD 200). Per i principi di funzionamento di questo strumento si rimanda a Reimer [1977], Durrance [1986], Durrance & Gregory, 1987, Reimer [1990b]. L'analisi del radon è stata effettuata direttamente in situ inserendo nel contatore circa 50 cc di gas e leggendo il valore in cpm (colpi per minuto) dopo un minuto per 5 volte consecutive. Il sistema è calibrato in modo tale che per un campione di 50 cc, avente una concentrazione di radon pari a 50 pCi/l, lo strumento registra 5 cpm [Reimer, 1990]. Essendo 1 pCi/l pari a 0,0037 Bq/l, l'attività del radon in Bq/l viene determinata moltiplicando per la costante 0,37 la lettura corrispondente al quinto minuto.

Le altre specie gassose sono state analizzate con un gascromatografo (Carlo Erba, mod. GC8000), e la misura della loro concentrazione nei campioni è stata gestita da un *software* tramite il confronto con *standards* di riferimento con conseguente costruzione di curve di taratura. In questa tecnica viene analizzato prima il campione a composizione incognita, e per ogni picco riconosciuto durante l'analisi viene calcolata l'area in mV. In seguito viene analizzata, nelle stesse condizioni (volume e temperatura), una miscela *standard* costituita dagli stessi componenti che ci si aspetta dal campione incognito e si determina l'area dei picchi riconosciuti. In questa maniera è possibile calcolare la concentrazione dei componenti del campione incognito applicando una semplice equazione [Ettre, 1973]:

$$C_i = \frac{A_i}{A_s} C_s \quad 5.2$$

dove C_i = concentrazione del componente incognito

C_s = concentrazione dello stesso componente nello *standard*

A_i = area del picco incognito

A_s = area del picco nello *standard*.

5.3 Statistica descrittiva e rappresentazione grafica dei risultati

I risultati delle analisi sono stati trattati statisticamente (statistica descrittiva) e graficamente (grafici di probabilità cumulata) con l'ausilio del programma STATISTICA© della StatSoft, Inc. 1993;

Le rappresentazioni cartografiche (mappe ad isolinee), rappresentanti la distribuzione delle anomalie di concentrazione dei gas del suolo, sono state ottenute per mezzo del programma Surfer©, Surface Mapping System della Golden Software, Inc. 1993-96, nelle mappe, inoltre, le diverse concentrazioni sono evidenziate da differenti colori per una più facile ed immediata visualizzazione della forma delle aree anomale. Attraverso l'utilizzo del programma Grapher, è stata possibile la realizzazione di curve di regressione polinomiale per evidenziare i possibili trends dei valori di concentrazione delle specie gassose analizzate.

5.4 Misura del flusso di esalazione

L'esalazione (cfr. par. 1.3.4) dei gas dal suolo è stata misurata utilizzando la tecnica della "scatola chiusa" (*accumulator method, closed chamber, inverted closed box*). La trattazione dei principi teorici di questa tecnica è riportata in Hutchinson & Livingston [1993] ed alcuni esempi di applicazione per studi ambientali si trovano in Wilkening *et alii* [1972], Schery *et alii* [1989], Papastefanou *et alii* [1993], Zettwoog [1993], Fourcade *et alii* [1993].

Il dispositivo utilizzato è stato progettato e costruito per gli studi effettuati in una precedente tesi di dottorato [Etioppe, 1995]. Esso consiste in una scatola metallica con base quadrata di 60 cm di lato ed un'altezza di 25 cm, avente un volume pari a 90 litri. La scatola viene posizionata direttamente sul terreno avendo cura di sigillare i bordi in maniera tale da limitare le possibili infiltrazioni di aria. La superficie chiusa della scatola è dotata di un setto in gomma e valvola di chiusura per il campionamento dell'aria interna e di un capillare per equilibrare la pressione interna con quella esterna. All'interno della scatola è posta una ventola che ha il compito di miscelare l'aria interna prima di ogni misura.

La misura del flusso di esalazione di un certo gas consiste nel prelevare due campioni di aria dall'interno della scatola in un certo intervallo di tempo Δt : subito dopo il posizionamento della scatola (tempo t_0) quando il campione avrà una concentrazione simile a quella atmosferica (C_0), e al tempo t_1 quando nella scatola il gas avrà raggiunto una concentrazione $C_1 > C_0$.

Il valore del flusso viene determinato attraverso l'equazione di Hutchinson & Livingston (eq. 5.3):

$$f = \frac{(C_1 - C_0)V}{\Delta t A} \quad 5.3$$

dove V = volume della scatola

A = superficie della scatola.

La misura del flusso di esalazione può essere affetta da errori dovuti a due principali tipi di effetti:

- l'effetto della temperatura, che può aumentare all'interno della scatola rispetto a quella esterna perturbando il processo esalativo del gas dal suolo, tale effetto può essere minimizzato o smaltando la scatola di bianco, colore notoriamente riflettente, o avendo cura di posizionarla in luoghi ombreggiati [Hutchinson & Mosier, 1981; Bartlett *et al.*, 1990];

- l'effetto della pressione che può essere generato da due tipi di disturbi: quelli risultanti dagli squilibri di pressione tra l'interno e l'esterno della scatola i cui improvvisi sbalzi non vengono risentiti sulla porzione di suolo coperta dalla scatola, e quelli dovuti alla turbolenza dell'aria in movimento nei pressi del suolo che crea fluttuazioni nella pressione. Pertanto si rende necessario trasmettere le variazioni barometriche anche all'interno della camera utilizzando un capillare che metta in comunicazione l'aria interna con quella esterna. La perdita di gas che ne deriva, se il tempo di campionamento Dt non è eccessivamente lungo, può considerarsi trascurabile ai fini della misura considerando il volume della camera [Hutchinson & Livingston, 1993].

Nella presente tesi sono stati misurati i flussi di esalazione, relativi alle diverse specie gassose citate, nelle tre aree oggetto di indagine. Tale metodo, purtroppo richiede dei tempi molto lunghi per l'acquisizione di dati (prelievo di un campione ogni 2-3 ore). In genere, si utilizzano 3-4 scatole di flusso per km^2 , ottenendo dei dati "a larga maglia". I valori ottenuti dalle misure effettuate durante il presente lavoro, non hanno rivelato flussi significativi, per cui se ne è ovviata la rappresentazione.

5.5 Rilevamento magnetometrico

Il campo magnetico terrestre, dovuto a correnti nel materiale che costituisce la parte esterna del nucleo, è assimilabile agli effetti di un dipolo magnetizzato che si trovasse all'interno del pianeta, allineato su un asse inclinato di $11^\circ 30'$ con l'asse di rotazione.

L'intensità magnetica totale (misurata, in genere, in g) è rappresentabile con un vettore di lunghezza ed inclinazione variabile secondo la latitudine magnetica. Il campo magnetico varia di conseguenza a seconda della latitudine ma anche secondo la longitudine geografica (a causa della non coincidenza dell'asse magnetico con quello di rotazione) e varia, inoltre, nel tempo sia alla scala dei tempi geologici (inversioni di polarità) sia a quella dei tempi storici (variazioni secolari), sia, infine, nel corso degli anni, delle stagioni e della giornata.

Le variazioni del campo, ossia le anomalie magnetiche, che non siano riconducibili ad altre cause naturali o artificiali (quali attività industriali) sono causate da dei contrasti di suscettività magnetiche nelle rocce del sottosuolo. Le rocce che danno luogo a questi contrasti sono quelle magmatiche che costituiscono il basamento magnetico, al di sotto della copertura sedimentaria e i corpi vulcanici intrusivi o effusivi intercalati alla successione sedimentaria; la suscettività magnetica delle rocce sedimentarie, agli effetti di questo tipo di rilevamento, è completamente trascurabile.

La forma delle anomalie dovute a contrasti di suscettività nel basamento è influenzata dalla profondità che può essere stimata approssimativamente.

5.6 Analisi di spettrometria gamma su campioni di terreno

Le principali famiglie radioattive naturali sono:

⇒ ^{238}U vita-media $4.47 \cdot 10^9$ anni;

⇒ ^{235}U vita-media $0.70 \cdot 10^9$ anni;

⇒ ^{232}Th vita-media $14.1 \cdot 10^9$ anni.

L' ^{238}U decade in ^{234}Th con l'emissione di una particella alfa. A sua volta il ^{234}Th decade in una sostanza figlia che decade a sua volta. La catena di decadimenti continua con un totale di 14 decadimenti in serie (8 decadimenti alfa e 6 decadimenti beta accompagnati dall'emissione di radiazione gamma) fino a quando non si forma il ^{206}Pb stabile.

L' ^{235}U decade con 10 decadimenti in serie (7 decadimenti alfa e 3 decadimenti beta accompagnati dall'emissione di radiazioni gamma) fino a quando non si forma l'elemento stabile ^{207}Pb .

Il ^{232}Th decade con 10 decadimenti in serie (6 decadimenti alfa e 4 decadimenti beta accompagnati dall'emissione di radiazione gamma) fino a quando non si forma il ^{208}Pb stabile.

Capostipite	Segmenti in equilibrio	Vita-media
$^{238}\text{U}+$	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1.17 min
	^{234}Pa	6.66 h
^{234}U	^{234}U	$2.48 \cdot 10^5$ y
$^{226}\text{Ra}+$	^{222}Rn	3.8 d
	^{218}Po	3.05 min
	^{214}Pb	26.8 min
	^{214}Bi	19.7 min
	^{214}Po	164 micros
	^{210}Pb	22 y
	^{210}Bi	5.05 d
	^{210}Po	138 d
$^{235}\text{U}+$	^{231}Th	25.5 h
$^{228}\text{Ra}+$	^{228}Ac	6.1 h
$^{228}\text{Th}+$	^{224}Ra	3.6 d
	^{220}Rn	56 s
	^{216}Po	0.15 s
	^{212}Pb	10.6 h
	^{212}Bi	61 m
	^{208}Tl	3.1 min
	^{208}Pb	0.5 micros

Tab. 5.I Tabella schematica dei segmenti individuati in equilibrio dopo circa un anno in cui le matrici sono state lasciate indisturbate (Martin *et al.*, 1997). In grassetto sono stati evidenziati gli elementi determinati per spettrometria gamma nella serie di analisi effettuate per il presente lavoro.

Un altro elemento di origine naturale è il ^{40}K (vita media $1.28 \cdot 10^9$ anni) che decade con un solo decadimento in ^{40}Ca o argon-40 stabili. Il contenuto di ^{40}K nel potassio naturale è 0.012%.

Per quanto riguarda le famiglie radioattive naturali, nel caso in cui la vita media del capostipite è molto maggiore di quella di tutti i discendenti si parla di equilibrio radioattivo secolare. La rottura dell'equilibrio secolare può avvenire naturalmente quando elementi della famiglia, con vite medie abbastanza lunghe, hanno un comportamento chimico differente rispetto al capostipite. Ad esempio per la famiglia dell' ^{238}U , il ^{226}Ra (vita media 1600 anni) può essere facilmente lisciviato in quanto ha una maggiore solubilità in acqua

dell'uranio. Date le caratteristiche chimiche diverse dei componenti delle famiglie radioattive naturali è molto probabile, specialmente a seguito di processi industriali, trovare situazioni in cui l'equilibrio secolare sia rotto. Sulla base di queste considerazioni, per l'analisi dei risultati sono stati individuati i segmenti (Martin *et al.*, 1997) che raggiungono l'equilibrio dopo circa un anno in cui le matrici sono state lasciate indisturbate (Tab. 5.I).

Nell'area di Orciatco (Toscana) sono state prelevate sei carote di terreno (a diverse profondità, cfr. par. 9.1.5) sulle quali sono state effettuate analisi di spettrometria gamma. Ogni singola carota è stata macinata e ridotta in polvere. Al fine di evitare una contaminazione tra le varie carote si è ritenuto necessario utilizzare sei diversi contenitori (uno per ogni carota) in cui eseguire l'operazione della macinazione. I campioni, quindi, sono stati pesati (peso "fresco") e posti in forno ad essiccare ad una temperatura di 60°C per 24 ore. Una volta trascorso il tempo stabilito, sono stati tolti dal forno e lasciati raffreddare per un'ora e mezza; si è proceduto ad una seconda pesata e quindi riposti in forno alle stesse condizioni di partenza. L'operazione è stata ripetuta finché non si è ottenuto un peso costante (peso "secco"), cioè finché non è stata eliminata completamente l'umidità. La doppia pesatura, peso "fresco" e peso "secco", è necessaria al fine di una corretta valutazione delle concentrazioni di radionuclidi nel campione.

Si è utilizzata la geometria *beaker* "Marinelli" (0.45 l) per effettuare le misure di spettrometria gamma. Si sono quindi riempiti i suddetti *beakers* con i campioni trattati come descritto determinando il relativo peso secco netto da analizzare (tabella 5.II).

<i>Campione</i>	<i>Peso Fresco Lordo (g)</i>	<i>Peso Secco Netto Spettrato (g)</i>	<i>Densità Apparente del campione misurato (g/ml)</i>
I1/IS3	1687.8	584.58	1.30
I5/IS6	1223.5	692.31	1.54
I3/IS1	861.5	560.55	1.25
I1/IS2	1568.2	543.85	1.21
I1/IS4	1228.52	566.35	1.26
I4/IS5	1529.68	468.07	1.04

Tabella 5.II Quadro riassuntivo dei pesi determinati dei campioni prima di procedere alle analisi di spettrometria gamma.

Detti contenitori sono stati sigillati con disco di *perspex* (spessore circa 6mm) e collante ipossidico e lasciati a riposo al fine di permettere il raggiungimento dell'equilibrio radioattivo delle catene naturali.

Le misure di spettrometria gamma sono state effettuate utilizzando rivelatori HPGe tipo n (x-y) con efficienza relativa del 30% e risoluzione di 1,9 keV a 1333 keV per il *beaker* di Marinelli da 450 cc (BM2). Considerando che il ^{222}Rn ed il ^{220}Rn sono elementi gassosi, che possono diffondere all'esterno della matrice e quindi compromettere il raggiungimento dell'equilibrio radioattivo dei segmenti $^{226}\text{Ra}+$ e $^{228}\text{Th}+$, i campioni sigillati in data 24/05/1999 sono stati misurati alla fine del mese di ottobre 1999.

Gli elementi determinati per spettrometria gamma, in questa serie di analisi, sono quelli riportati in grassetto nella tabella 5.I. L'analisi degli spettri richiede un attento esame, in quanto alcuni dei radioelementi hanno schemi di decadimento piuttosto complessi e la presenza simultanea dei diversi radioisotopi della serie dei naturali rende impossibile utilizzare i risultati così come ottenuti dalle analisi effettuate con i metodi di routine. Per l'individuazione dei fotopicchi da considerare per l'analisi quantitativa sono state prese in considerazione:

- ✓ le percentuali di emissione del radionuclide alle diverse energie;
- ✓ la presenza di eventuali picchi interferenti;
- ✓ il livello del continuo nei diversi intervalli d'interesse dovuto all'effetto Compton dei picchi ad energie superiori.

In tabella 5.III sono stati riportati i fotopicchi presi a riferimento per la determinazione dei diversi radioelementi:

Nuclide	Energia (keV)
^{40}K	1460.8
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1001.0
^{214}Pb	351.9
^{214}Bi	609.3
^{228}Ac	911.0
	968.9
^{212}Pb	238.6
^{212}Bi	727.2
^{208}Tl	583.1
	860.3

Tabella 5.III Quadro riassuntivo dei fotopicchi presi a riferimento per la determinazione dei diversi radioelementi

Va notato che i risultati delle analisi, specialmente per i radioelementi con emissioni a più bassa energia, possono essere sottostimati in quanto i campioni analizzati mostrano densità apparente che va da 1.04 a 1.5 gr/ml.

5.7 La tomografia elettrica dipolare

I costituenti minerali delle rocce (granuli e matrice) non trasmettono corrente elettrica per cui la conduttività di una roccia dipende quasi completamente dalla natura dei fluidi che ne riempiono la porosità. La misura della resistività (o della conduttività, che è il suo inverso) è ottenuta facendo fluire una corrente nella formazione e registrandone l'intensità.

Considerato un dipolo AB, le variazioni di un campo elettrico possono essere studiate nei pressi del punto A (primo punto di energizzazione) posto B all'infinito (o comunque ad una distanza tale da poter essere considerato all'infinito) si esegue quello che viene definito un sondaggio polo-polo se il potenziale viene misurato in un punto M rispetto ad un punto N posto all'infinito.

Aumentando la distanza tra il polo M rispetto al punto A si andrà a definire la forma del campo elettrico nel suo intorno. In presenza di un terreno uniformemente resistivo ed isotropo di spessore molto grande rispetto alla massima distanza M ed A, il campo elettrico avrà una forma circolare e la resistività sarà data dalla equazione 5.4

$$r = 2\pi r V / I \quad 5.4$$

Anche in questo caso la presenza di uno strato a diversa resistività, posto ad una profondità pari almeno alla massima distanza tra A e M, provocherà un aumento (o una diminuzione) della densità di corrente J e di conseguenza un innalzamento del potenziale, o della differenza di potenziale, in superficie.

Se il numero di misure eseguite intorno al punto A è sufficiente è possibile, così come nei sondaggi elettrici, diagrammare le variazioni di resistività in funzione della distanza tra A ed M. Appare evidente che maggiore è la distanza tra A ed M, maggiore è la porzione di terreno che ha influenzato il valore del potenziale in quel punto e quindi maggiore è la profondità di indagine.

Per comodità di rappresentazione dei risultati la resistività misurata per ogni distanza viene attribuita ad un punto che è posto al centro tra il polo A ed il polo M e ad una profondità pari alla metà della distanza tra A ed M.

Se, come in questo caso, il punto M viene spostato lungo una medesima direzione di una distanza x fissa, si avrà come risultato che i valori di resistività apparente verranno rappresentati lungo una diagonale inclinata di 45° rispetto alla superficie.

Se invece di un solo sondaggio polo-polo vengono effettuati numerosi sondaggi distanti tra loro x metri si otterrà una rappresentazione bidimensionale del sottosuolo a forma di trapezio.

Questo tipo di rappresentazione spesso comporta un errore di posizione delle anomalie sia sull'asse delle y (profondità) che sull'asse delle x. Inoltre eventuali anomalie elettriche verticali, come ad esempio una cavità possono apparire come anomalie oblique.

In figura 5.1 [Rizzo, 1998] viene rappresentato come esempio il profilo 26 eseguito nella Piana di S. Vittorino. Esso è stato ottenuto con l'esecuzione di 18 sondaggi polo-polo e 197 misure di resistività apparente.

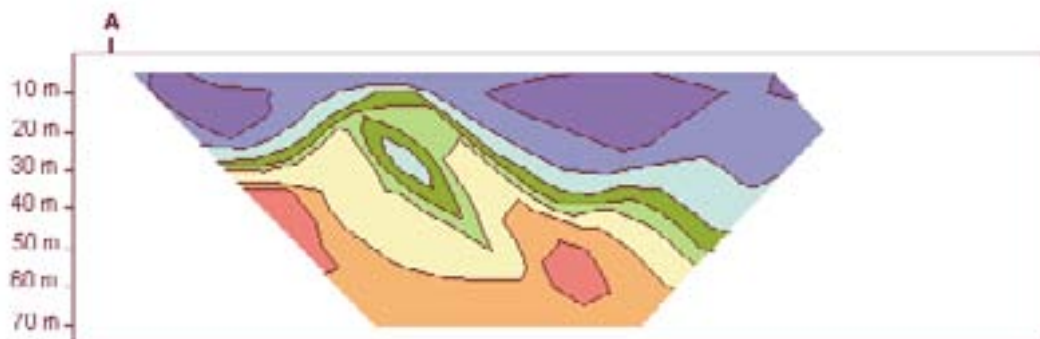
Il punto A rappresenta la posizione del primo punto di energizzazione e quindi l'inizio del profilo sulla carta di posizione contrassegnata dal numero del profilo stesso.

I valori di resistività rappresentati (gli azzurri sono i valori più elevati, i rossi quelli più bassi) sono solo delle resistività apparenti, così come apparente è la profondità indicata.

Come si può notare le anomalie hanno una forma apparentemente obliqua, ma questa forma costituisce una aberrazione propria della rappresentazione dei dati così come è stato spiegato in

precedenza. In realtà le anomalie andrebbero verticalizzate e la loro posizione verrebbe così spostata leggermente nella direzione del profilo.

La ridondanza di dati giustifica il nome di tomografia elettrica dipolare con cui viene chiamato il metodo.



l'esecuzione di 18 sondaggi polo-polo e 197 misure di resistività apparente nella Piana di S. Vittorino. I valori di resistività rappresentati (gli azzurri sono i valori più elevati, i rossi quelli più bassi) sono solo delle resistività apparenti, così come apparente è la profondità indicata.

BIBLIOGRAFIA

BARTLETT D.S., WHITING G.J., HARTMAN J.M. (1990) - Use of vegetation indices to estimate intercepted solar radiation and net carbon dioxide exchange of a grass canopy. *Remote Sens. Environ.*, **30**, 115-128.

BRADY B.T., RICE R.S. (1977) - Helium determinations as an exploration technique at the Ambrosia Lake uranium district, McKinley County, New Mexico. *Open File Report 77-699*, U.S. Geological Survey, Denver, Col.

CIOTOLI G., ETIOPE G., LOMBARDI S., NASO G., TALLINI M. (1993) - Geological and soil-gas investigations for tectonic prospecting: preliminary results over the Val Roveto Fault (Central Italy). *Geologica Romana*, **29**, 483-493.

CIOTOLI G., ETIOPE G., GAMBINO P., LOMBARDI S. (1994) - Elio e radon nei gas del suolo quali traccianti di discontinuità tettoniche: confronto con l'analisi del campo di fratturazione nella valle dell'Ofanto (Appennino meridionale). *Geologica Romana*, **30**, 761-768.

DURRANCE E.M. (1986) *Radioactivity in geology : principles and applications*. E. Horwood Ltd.

DURRANCE E.M., GREGORY R.G. (1987) - Fracture mapping in clays : the design and application of a mobile gas geochemistry laboratory for the analysis of soil gases. *DOE Report n° DOE/RW/8808*.

ETTRE L.S. (1973) - *Practical gas chromatography*. Revised Edition Perkin Elmer.

FOURCADE N., MILLER W., VAUZELLE Y., ZETTWOOG P. (1993) - Impact atmosphérique d'une anomalie d'exhalaison de radon 222 en zone tropicale.

FRIGERIO M. (1977) - *Elementi di spettrometria di massa*. Soc. Editori Farmaceutica.

HIRATA R.C.A., CLEARY R.W. (1991) - The use of soil-gas sampling in the study of groundwater pollution by volatile solvents (VOC) : the example of the Porto Feliz (São Paulo, Brazil) case. *Water Sci. Tech.*, **24**, 127-138.

HOLLAND P.W., EMERSON D.E. (1990) - The global helium-4 content of near-surface atmospheric air. In: *Geochemistry of gaseous elements and compounds*, Teophr.Pub. S.A., Athens.

HUTCHINSON G.L., MOSIER A.R. (1981) - Improved soil cover method for field measurement of nitrous oxide fluxes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 311-316.

HUTCHINSON G.L., LIVINGSTON G.P. (1993) - Use of chamber systems to measure trace gas fluxes. In : *Agricultural ecosystem effects on trace gases and global climate change*, ASA Special Publication n°55.

KERFOOT H.B. (1987) - Soil-gas measurement for detection of groundwater contamination by volatile organic compounds. *Envir. Sci. Technol.*, **21/10**, 1022-1024.

LOMBARDI S., DI FILIPPO M., ZANTEDESCHI L. (1984) - Helium in Phlegraean Fields, Central Italy. *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 849-852.

- MARTIN A., MEAD S., WADE B.O. (1997) - Materials containing natural radionuclides in enhanced concentration. EUR 17625 EN
- MARRIN D.L., KERFOOT H.B. (1988) - Soil-gas surveying techniques. *Envir. Sci. Technol.*, **22/7**, 740-745.
- MCCARTHY J.H., BIGELOW R.C. (1990) Multiple gas analyses using a mobile mass spectrometer. *J. Geochem Expl.*, **38**, 233-245.
- PAPASTEFANOU C., MANOLOPOULOU M., STOULOS S., IOANNIDOU A. (1993) - Measurements of radon exhalation from the ground for earthquake prediction studies.
- REIMER G.M. (1977) - Fixed-volume gas inlet system for an alpha-sensitive cell adapted for radon measurement. *Open File Report 77-409*, U.S. Geological Survey, Denver, Col.
- REIMER G.M., DENTON E.H. (1978) - Improved inlet system for the U.S. Geological Survey helium sniffer. *Open File Report 78-588*, U.S. Geological Survey, Denver, Col.
- REIMER G.M., DENTON E.H., FRIEDMAN I., OTTON J.K. (1979) - Recent developmnets in uranium exploration using the U.S. Geological Survey's mobile helium detector. *Journ. Geochem. Explor.*, **11**, 1-12.
- REIMER G.M. (1990b) - Reconnaissance techniques for determining soil-gas radon concentrations : an example from Prince George County, Maryland. *Geophys. Res. Lett.*, **17/6**, 809-812.
- RIZZO S. (1998) - Rapporto inedito
- ROBERTS A.A., FRIEDMAN I., DONOVAN T.J., DENTON E.H. (1975) - Helium survey, a possible technique for locating geothermal reservoirs. *Geophys. Res. Lett.*, **2/6**, 209-210.
- SCHERY S.D., WHITTLESTONE S., HART K.P., HILL S.E. (1989) - The flux of radon and thoron from Australian soils. *J. Geophys. Res.* **22/7**, 1038-1050.
- SCHLOSSER P. (1990) - Acquisition of a mass spectrometric system for measurement of noble gases. Lamont-Doherty Geological Observatory of Columbia University, Palisades, N.Y., 10964.
- WILKENING M.H., CLEMENTS W.E., STANLEY D. (1972) - Radon-222 flux measurements in widely separated regions. In : Adams, Lowder & Gesell (Editors), *The Natural Radiation Environment II*, USAEC, Springfield, VA, 717-730.
- ZETTWOOG P. (1993) - Sur la mesure des flux d'exhalaisons des gaz du sol d'origine convective.

INQUADRAMENTO GEOLOGICO STRUTTURALE DELLA VAL D'ERA**PREMESSA**

L'area di Orciatico, a pochi chilometri dalla città di Volterra, è situata sul margine occidentale del graben della Val d'Era. In essa affiorano terreni che si possono riferire alla serie toscana, a complessi alloctoni comprendenti facies di flysh ed alla serie neoautoctona. L'area indagata rientra nel F° 112 della Carta d'Italia.

6.1 L'Appennino Settentrionale

L'Appennino Settentrionale, le cui direzioni strutturali prevalenti sono dirette NO-SE nelle porzioni più settentrionali e M-S in quelle meridionali, forma un arco che può essere assunto come una virgazione semplice forzata contro il blocco costituito dalle unità della piattaforma Abruzzese (Elter, 1980).

Il limite meridionale è rappresentato dalla linea Ancona-Anzio, mentre quello settentrionale è rappresentato dalla linea Sestri-Voltaggio.

L'Appennino Settentrionale viene suddiviso in un Complesso Esterno, che comprende due domini: all'esterno il dominio autoctono Umbro e all'interno il dominio Toscano e in un complesso Interno che forma delle coltri accavallate sul bordo del precedente. Questo si suddivide a sua volta rispettivamente il Liguridi s.s. e coltre di Canetolo.

6.1.1 Il Complesso Esterno

Il Dominio umbro: è considerato autoctono e mostra uno stile a pieghe sovente rovesciate e accavallate verso Est, man mano sempre più blande e regolari verso l'Adriatico fino a scomparire sotto i sedimenti del Pilo-Pleistocene post-orogenici. Lo scollamento della copertura è a livello del Trias evaporitico, lo zoccolo è conosciuto solo per mezzo di sondaggi. Sono riconosciute più fasi di piegamento che vanno dal Tortonianiano al Pliocene.

Il Dominio Toscano. Le Toscanidi sono costituite da unità a basso metamorfismo (Unità delle Apuane e Unità di Massa), dalla Falda Toscana sovrascorsa sulla precedente e sull'Unità di Monte Cervarola che a sua volta è accavallata sulla successione Umbro-Marchigiana ed sulla Coltre del Canetolo ("Sicilidi").

L'Unità delle Apuane è costituita da uno zoccolo antico (Siluriano-Permiano) ove sono presenti scisti, calcari, serie vulcano-detritiche basiche e acide e formazioni quarzitiche conglomeratiche (Verrucano).

In discordanza sul Verrucano poggiano: dolomie (Trias superiore), la "Formazione dei Marmi di Carrara" (Hettangiano), calcari silicei (Giurassico), calcareniti a entrochi (Titonico) seguiti senza discordanza apparente dalla "Scaglia", del Cretacico superiore e da torbiditi a Nummuliti.

Il flysch arenaceo-terziario (Macigno), proveniente probabilmente da scollamenti tettonici, è visibile solo localmente. L'unità delle Apuane che è considerata autoctona rappresenta la porzione più bassa del dominio Toscano, affiora solo nella finestra tettonica delle Alpi Apuane. L'analisi strutturale mette in evidenza una tettonica polifasica con pieghe rovesciate.

L'Unità di Massa costituisce una fascia che sovrascorre sopra il bordo interno delle Apuane. Comprende il Paleozoico e il Verrucano, quest'ultimo presenta delle lenti di "Calcicare a Diplopore" del Trias medio. È possibile che l'Unità di Massa rappresenti lo zoccolo della serie Toscana, però il tipo di metamorfismo pone dei problemi (Elter, 1980).

La Falda Toscana si accavalla sulle altre Unità esterne; su di un fronte di una quarantina di chilometri.

Si tratta di una serie scollata a livello del Trias evaporitico che si differenzia dalla Serie delle Apuane per la potenza delle formazioni pelagiche giurassico-necomiane e per la loro grande continuità. Il “Macigno” (Oligo-Miocene inferiore) di spessore maggiore a 1 chilometro è largamente diffuso e presenta una tendenza allo scollamento nella parte più esterna.

Unità del Monte Cervarola.

Comprende una formazione arenacea oligo-miocenica che ha caratteri intermedi fra il “Macigno” toscano e la “Marnoso arenacea” umbra. La sua origine è tuttavia controversa (Elter, 1980).

6.1.2 Il Complesso Interno

La Falda di Canetolo è costituita da una serie interamente terziaria comprendente una formazione basale argillosa di età eocenica, seguita da una serie arenaceo-conglomeratica comprendente delle arenarie vulcaniche andesitiche; la serie è discontinua ma molto potente. La messa in posto della falda è contemporanea alla sedimentazione del Macigno e delle arenarie del Monte Cervarola ed è compresa fra l’Acquitano e il Miocene medio.

Le Unità Liguri s.s.. Provengono da due domini: il dominio del Flysch a Heimintoidi da NE e l’altro, il dominio degli Scisti della Valle Lavagna, da SO. Sono separati fin dal Cretacico da una ruga ofiolitifera (zona del Bracco), successivamente evoluta in falda.

Il dominio del Flysch a Heimintoidi è costituito da elementi scollati a livello di un complesso di base (Cenomaniano-Turoniano), formato soprattutto da “scisti a blocchi”. Verso l’esterno al complesso di base si associano dei conglomerati e delle arenarie di provenienza opposta che denunciano la presenza di una zona di zoccolo emerso con una copertura di tipo austro sudalpino: si tratta della ruga insubrica che separava il dominio ligure da quello toscano.

Sul complesso di base segue il Flysch ad Heimintoidi (Cretacico superiore) col quale terminano le unità più occidentali (Monte Caio). Nelle unità più esterne, al contrario, la sedimentazione prosegue fino a un flysch eocenico (Monte Sporno).

La zona del Bracco presenta una fase ofiolitifera al di sopra della quale si rinvengono una copertura molto spessa, sovente lacunosa che comprende diabasi a pillow e radiolariti (Giurassico superiore), Calcarei a Calpionelle e “Palombini” (Neocomiano-Albiano) ed infine scisti argillosi simili a quelli della Val Lavagna.

Il dominio degli scisti della Val Lavagna rappresenta un solco all’interno della ruga del Bracco; la serie è simile a quella del Bracco infatti si rinvengono scisti a “Palombini” e gli scisti della Val Lavagna sormontati da un flysch arenaceo grossolano (Arenarie di M. Gottero) di età cretacea superiore. Si differenzia perché presenta uno spessore maggiore e per la presenza di un leggero metamorfismo.

6.1.3 La Tettonica

Nel Genovesato l’evoluzione tettonica dell’estremità NO dell’Appennino Settentrionale è caratterizzata dall’accavallamento della falda del flysch a Heimintoidi del Monte Antola sul dominio del Monte Gottero-Val Lavagna. Questo sovrascorrimento è unito alle Unità Penniniche delle Alpi della serie trasgressiva del Bacino Terziario Piemontese a partire dall’Eocene superiore-Oligocene.

Questa fase tettonica realizzatasi fra Paleocene ed Eocene superiore ha avuto una vergenza alpina.

Verso Nord la falda del M. Antola, che è coperta dalla serie terziaria del bacino piemontese, ricopre tettonicamente la serie del Miocene medio del Monte Cervarola, che appare nelle finestre tettoniche della Val Trebbia.

La fase Alpina Eocenica (Fase Ligure) è seguita nel Miocene da un movimento inverso durante il quale la falda del Monte Antola, restando solidale con le Alpi, ha subito un retroscorrimento sull'Appennino (Fase Toscana), interessando le parti non ancora tettonizzate del Dominio Ligure.

Più a sud (trasversale Sestri Levante-Val di Taro) nel corso della fase Ligure, il flysch a Helminroidi (Unità di Monte Caio) si è accavallato verso SO sull'unità del Bracco; anche questa fase che mostra vergenza alpina è accompagnata dalla formazione di depressioni nella parte Nord-orientale del dominio del Flysch a Helminroidi e seguita da fenomeni gravitativi.

La fase Toscana comporta l'elisione e il retroscorrimento del dominio di Val Lavagna (Falda di Monte Gottero) e che provoca il trascinamento in blocco della falda del Bracco e del margine interno delle unità di Monte Caio e di tutto l'insieme ligure sull'Appennino esterno.

A queste fasi seguiranno le fasi distensive e compressive della recente evoluzione tettonica dell'Appennino Settentrionale.

Considerando lo stile dei movimenti recenti si possono evidenziare due fasce: una interna (tirrenica) a carattere distensivo e una fascia esterna (padano Adriatica) a carattere compressivo.

I movimenti distensivi della fascia Tirrenica, iniziati nel tardo Miocene, sono testimoniati dalla presenza di uno stile ad alti e bassi strutturali impostatisi sulle strutture precedenti (Elter *et alii*, 1985). Questo stile tettonico si manifesta con due fenomeni concomitanti; frammentazione della crosta in blocchi rigidi, soggetti a dislocazioni differenziali lungo faglie dirette e movimenti alterni di sprofondamento e di sollevamento di ampiezza regionale (Ambrosetti *et alii*, 1978).

La fascia esterna, durante il Miocene, aveva carattere di avanfossa con rapida sedimentazione, e da allora ad oggi, risulta in regime compressivo. È probabile che questi movimenti mantengano in disquilibrio isostatico che si manifesta con la nota fascia di anomalie gravitative (Elter *et alii*, 1975).

Quindi a un raccorciamento delle strutture padane con pieghe attive, si accompagna nella fascia tirrenica l'apertura di bacini più ampi e numerosi a Se (Bartolini *et alii*, 1982). Questi sono caratterizzati da dislocazioni trasversali che tagliano le dislocazioni a caratteristica direzione appenninica determinando un assetto tettonico a mosaico con blocchi differentemente dislocati ed inclinati (Ambrosetti *et alii*, 1978).

La rotazione antioraria dell'Appennino settentrionale mette in evidenza il ruolo svolto dalle cosiddette linee trasversali caratterizzate sia da movimenti verticali che orizzontali.

Sulla fascia esterna le linee trasversali hanno condizionato la traslazione delle coltri alloctone, sul versante toscano invece, hanno interrotto e frazionato i bacini intermontani (Bartolini *et alii*, 1983).

6.2 La Val d'Era

Il bacino della Val d'Era è delimitato a nord dal Monte Pisano, a est dalla parte settentrionale della dorsale toscana, ad ovest dai Monti di Castellina Marittima ed a sud dai rilievi di Radicondoli.

L'assetto generale dell'area è quello di un'ampia depressione allungata in direzione appenninica con asse coincidente con il corso attuale del Fiume Era.

Il bacino ha subito in epoca neotettonica l'evoluzione geodinamica tipica della Toscana meridionale essendo caratterizzato da dislocazioni rigide in regime distensivo, con formazioni di alti e bassi strutturali in direzione appenninica (Mazzanti, 1961).

Il raccordo tra i rilievi e il fondovalle avviene per mezzo di rotture di pendio poco accentuate, a volte interrotte da valli secondarie trasversali.

6.3 Geologia della Val d'Era

Nel bacino in esame affiorano sedimenti appartenenti ai tre complessi principali presenti in Toscana:

- Formazioni di tipo Toscano che comprendono i terreni più antichi;
- Complesso Alloctono, nel quale ritroviamo soprattutto terreni tipici della falda Toscana;
- Complesso Neoauctono, comprensivo della gran parte dei terreni affioranti.

6.3.1 Formazioni di tipo Toscano

I terreni della serie toscana affiorano sia al di sotto delle formazioni Neoauctone sia al di sotto delle formazioni del complesso alloctono in una serie di finestre tettoniche. Nella zona di Iano la serie si presenta ridotta e i terreni costituiscono una monoclinale immergente a N-NE. Dal basso verso l'alto sono stati riconosciuti (Mazzanti, 1961):

- Scisti e Filliti (Carbonifero superiore): costituiscono una formazione formata in prevalenza da argilloscisti neri il cui spessore affiorante è circa 40 m.
- Verrucano (Carnico): è rappresentato da una successione di conglomerati, arenarie e argilloscisti filladici molto fratturati, affioranti per circa 200 m.
- Formazione Evaporitica (Norico-Retico): è rappresentata da tre tipi litologici diversi:
 - a) “Formazione di Tocchi”
 - b) “Anidridi con alternanze di dolomia”
 - c) “Calcere Cavernoso”

a) “La Formazione di Tocchi” è una breccia calcarea di colore giallo scuro, mal stratificata. Fra gli elementi che la costituiscono sono presenti numerose quarziti, del tutto simili a quelle del Verrucano ed inoltre Scisti Cloritici. Rappresenta il livello più basso del complesso dolomitico ed anidridico del Norico-Retico deposto direttamente sopra i micascisti filladici violetti, che rappresentano gli strati più alti del Verrucano.

b) “Anidridi con alternanze di dolomie”: si presentano entro la formazione del Cavernoso in masse costituite da numerosissime alternanze di straterelli di anidride (bianca) e di dolomia (grigia). In queste masse sono a loro volta inclusi dei frammenti di Cavernoso.

c) Il Calcere Cavernoso non è stratificato, ha colore grigio scuro, i suoi elementi sono cristallini, fetidi alla percussione ed intensamente brecciati.

Lo spessore della serie evaporitica è molto vario e in molti casi raggiunge i 300 m.

A questa successione di depositi si sovrappone direttamente, nella zona di Iano, il complesso alloctono.

Nell'alto strutturale di Casciana Terme-Chianni, sono invece presenti quasi tutti i termini della serie Toscana a partire dal Lias inferiore e tali formazioni, che si presentano in quattro blocchi ribassati da NNO a SE da tre faglie sono:

– Calcere Massiccio (Hettangiano): è un calcere compatto grigio nero a volte brecciato, con spessore di almeno 200 m.

– Calcari rossi con ammoniti (Sinemuriano): sono calcari stratificati con strati variabili da 5 a 20 cm, che presentano impronte di ammoniti di solito in cattivo stato. Lo spessore massimo è circa 30 m.

– Calcari compatti seciferi (Lias medio-Dogger): si tratta di calcari stratificati in strati di circa 10 cm con liste di selce ed intercalazioni di sottili strati di marne. Lo spessore è di circa 300 m.

– Radiolariti (Malm): presentano un caratteristico tipo di stratificazione con spessori di pochi cm, i livelli sono ben distinti e mostrano intercalazioni millimetriche di argilla. Lo spessore è di circa 100 m.

– Scaglia (Cretacico ed Eocene): si tratta prevalentemente di marne con frattura scagliosa che presentano, nella parte alta della formazione microbrecce calcaree in banchi di 1-2 m di origine probabilmente torbiditica. Lo spessore è di difficile stima a causa della intensa fratturazione.

– Macigno (Oligocene): presenta alla base dei banchi arenacei e al tetto livelli marnoso-argillosi notevolmente gradati, caratteristici di una torbidite- lo spessore valutabile è di circa 200.

6.3.2 Il Complesso Alloctono

Il Complesso Alloctono comprende terreni riferibili al gruppo delle Argille Scagliose Ofiolitifere che sovrastano con contatti di natura tettonica (Mazzanti, 1961), le formazioni di tipo toscano.

Il complesso si presenta come una grande placca con deboli curvature, con superfici di scivolamento e conseguenti accavallamenti in scaglie; la successione stratigrafica è rappresentata da:

– Argille varicolori, calcari marnosi e arenarie (Cretacico superiore, Paleocene, Eocene): le associazioni litologiche prevalenti sono rappresentate da una serie essenzialmente argillosa, comprendente alternanze di argille, arenarie e calcari e da una serie essenzialmente calcareo marnosa. i notevoli accidenti tettonici presenti fanno sì che non sia osservabile una successione stratigrafica completa di tutti i suoi termini; ciò implica che non se ne conoscono gli spessori relativi.

– Flysch arenaceo-calcareo-marnoso (Cretacico superiore); è costituito da tre tipi litologici fondamentali: calcareo-marnosi, marnosi, arenacei. Anche in questo caso non è possibile avere valori attendibili degli spessori, che comunque sembrerebbero aggirarsi attorno a valori di un centinaio di metri.

– Ofioliti (Giurassico superiore): sono rocce che attestano la risalita di materiale subcrostale da fondali oceanici con la classica successione della “suite ofiolitifera”: serpentini, gabbri e diabase, pillow-lavas. L’ordine di questa successione non è rispettato quasi mai, infatti sono frequenti i contatti fra serpentini e diabase dovuti a movimenti tettonici. Si presentano notevolmente fratturati e alterati.

– Radiolariti (Malm): è una formazione silicea a contenuto argilloso e marnoso; la stratificazione è evidente per la presenza di strati che hanno spessori di pochi cm. Il loro spessore è di circa 50 m. ed affiorano in lembi di ridotte dimensioni.

– Calcarì a Calpionelle (Cretacico superiore): mostrano alla base banchi di calcari micritici organogeni con strati di piccolo spessore, mentre verso l’alto si osservano intercalazioni argillose. Lo spessore totale è di difficile stima per le notevoli complicazioni tettoniche, che comunque non dovrebbe superare i 200 m.

– Argilliti e Calcarì Palombini (Cretacico inferiore): sono costituiti in prevalenza da argille e marne, a cui si intercalano banchi calcarei e arenacei. Le argille e le marne sono sovente sfaldate in lamine e i calcari, a grana fine, sono ricchi in silice. Lo spessore, di difficile stima, dovrebbe aggirarsi intorno a qualche centinaio di metri.

– Flysch di Montaione (Cretacico superiore): presenta alla sua base conglomerati e brecce in strati di 1-2 m. per passare superiormente a una successione di banchi torbiditici con prevalenza di calcarenite, calcare marnoso e argillite. Lo spessore, difficile da valutare, è di qualche centinaio di metri.

6.3.3 Il Complesso Neoautoctono

Mentre nel Miocene inferiore-medio il Mar Mediterraneo si presenta ancora come un mare aperto, e l’orogenesi alpina è in piena attività nel Miocene superiore una nuova fase tettonica

determina delle difficoltà di scambio con gli oceani. Tali fenomeni produrranno la crisi salina del Messiniano, alla quale sono legati depositi evaporitici, salmastri e lacustri.

Questi terreni trasgressivi sulle formazioni precedenti, possono essere distinti in tre gruppi:

- depositi lacustri;
- sedimenti marino-lagunari;
- depositi marini.
- Depositi Lacustri: tali depositi sono rappresentati da conglomerati (Messiniano) che si rinvencono in potenti banchi; a questi si intercalano frequenti intercalazioni arenacee con livelletti lignitiferi. L'origine dei materiali deriva dalla disaggregazione di masse ofiolitiformi.

Si rinvencono argille e marne (Messiniano), costituite da argille con intercalazioni di straterelli di calcare marnoso; alla base è presente un banco di lignite. Lo spessore totale di questi depositi è incerto, ma sembrerebbe aggirarsi intorno ai 300 m.

Si tratta essenzialmente di evaporiti anche se nella successione è possibile rinvenire sabbie e conglomerati (Messiniano) costituiti da alternanze di sabbie, argille e conglomerati poco cementati. La successione è rappresentata da argille con gesso, salgemma e sabbie (Messiniano) che mostrano notevoli variazioni sia verticali che orizzontali, tali da rendere difficile la ricostruzione stratigrafica.

- Depositi marini: sono rappresentati da:
 - Formazione marnoso-argillosa (Pliocene inferiore), è presente solo in poche zone al di sopra del Miocene superiore; è costituita prevalentemente da argille con marne intercalate. Lo spessore complessivo è di circa 100m.
 - Conglomerati e sabbie (Pliocene inferiore), sono trasgressive e discordanti, indicano l'inizio del ciclo marino pliocenico e sono costituite da elementi elastici provenienti dal substrato. Presentano alla base un livello ciottoloso che passa gradualmente verso l'alto a sabbie e argille. Lo spessore totale è di circa 50 m.
 - Argille azzurre (Facies piacentiana), sono argille molto plastiche e rappresentano facies di mare aperto. Pozzi perforati nella zona, hanno messo in evidenza una certa continuità, interrotta localmente da lenti sabbiose, sede di acquiferi. È la formazione più potente del bacino, nella parte centrale infatti raggiunge i 1000 m. di spessore; tali valori diminuiscono in prossimità dei due alti strutturali.
 - Calcarei detritico-organogeni (Facies astiana), sono presenti dove il ciclo marino pliocenico ha avuto sviluppo modesto (Trevisan, 1949). Si presenta molto poroso, con una stratificazione incrociata bene evidente. Lo spessore massimo raggiunto è di 60-70 metri.
 - Sabbie e arenarie (Facies astiana), questa formazione presenta alternanze di sabbie fini stratificate, in banchi di qualche metro di spessore e di arenarie ben cementate e granulometria maggiore. Lo spessore valutabile è maggiore di 100 m.
 - Sabbie e argille sabbiose (Calabriano), rappresentano la formazione di base del Pleistocene inferiore e poggiano in discordanza sui sedimenti pliocenici. Lo spessore è di circa 200 m.
 - Sabbie e conglomerati (Siciliano), si tratta di depositi sabbiosi a granulometria variabile con strati difficilmente visibili. L'erosione della parte sommitale non rende molto agevole la valutazione dello spessore che comunque dovrebbe essere circa 100 m.

Nella Val d'Era affiorano anche altre formazioni non appartenenti ai tre complessi ora descritti:

- Trachiti (Pliocene), sono rocce di aspetto massiccio e di colore scuro, a Montecatini Val di Cecina la giacitura è tipica di un corpo irregolare subvulcanico, e ad Orciatino, ha giacitura tipicamente laccolitica. Rappresentano un differenziato tipo pneumatolitico derivante dai comuni magmi acidi che formano le cupole intrusive affioranti nell'arcipelago toscano. L'età è di 4,1 milioni di anni (Borzi *et alii*, 1967).

– Travertini: si trovano nei pressi di Iano e Cacia Terme. La loro origine è collegabile alle sorgenti termominerali presenti nella zona. Le fratture presenti sono tutte riempite di alabastrite. Nei pressi della zona La California si può osservare l'attuale deposizione del travertino.

– Depositi alluvionali: sono disposti lungo tutto il corso delle valli, anche nelle parti più a monte di queste. La composizione litologica dei materiali alluvionali (limo, sabbie e ghiaie) è simile alle rocce affioranti nel bacino.

– Copertura con spessori variabili. Interessano soprattutto le argilliti con calcari palombini che, essendo tettonizzati, vengono facilmente attraversati dall'acqua meteorica. Il rammollimento dell'argilla provoca estesi scivolamenti (Dallan *et alii*, 1962-65).

6.4 Assetto Strutturale della Val d'Era

6.4.1 Dominio Toscano

A causa dei differenti stili deformativi dei vari complessi, la tettonica è trattata dagli autori (Dallan *et alii*, 1969) con riferimento specifico ai diversi complessi. L'insieme di questi terreni emerge, come finestra tettonica, dai complessi alloctoni che li circondano (Dallan *et alii*, 1969). I sedimenti che costituiscono la serie Toscana, in alcune zone, hanno andamento grosso modo monoclinale con prevalente direzione N-NE e immersione verso Est. In altre località è stato riscontrato che affiorano come anticlinali fortemente asimmetriche, con assi in direzione SO-NE e con ribaltamento verso SE. Queste strutture sono interessate da numerosissime faglie dirette con direzione appenninica (NO-SE), alcune delle quali sono di età sicuramente Pliocenica o post-pliocenica in quanto interessano sedimenti del Pliocene basale (Mazzanti, 1961). Nella zona in esame tuttavia non si hanno sufficienti elementi per una valutazione globale della evoluzione tettonica (Dallan *et alii*, 1969).

6.4.2 Complesso Alloctono

Le rocce di questo complesso testimoniano la presenza di una fase compressiva che determina la formazione di pieghe rovesciate e accavallamenti (Mazzanti, 1961) di due fasi diverse del diastrofismo appenninico, la prima fase, compressione, con stile tettonico a pieghe corrispondente alla messa in posto della falda Toscana (Oligocene-Miocene) ha provocato notevoli modificazioni nelle rocce con formazione di molte faglie inverse e pieghe, spesso rovesciate, la seconda fase è di tipo distensivo rigido con formazione di strutture strettamente collegate alle faglie dirette (Dallan *et alii*, 1969).

Nell'Oligo-Miocene, si producono deformazioni compressive, con conseguente raccorciamento del basamento ed ispessimento della copertura con la formazione di pieghe ed accavallamento delle falde. Sono visibili due grandi pieghe, rovesciate verso NE, con assi in direzione appenninica (NO-SE), di cui la più evidente è quella di Castellina Marittima (Monte Vitalba), l'altra, a questa successiva (Monte Vasino e M. Vaso), complicata da una gran quantità di minori dislocazioni. Quindi il complesso Alloctono è scivolata sul Dominio Toscano con ampi scollamenti, in corrispondenza del livello plastico delle anidriti triassiche, e, conseguentemente, sovrascorrimenti di copertura appartenenti alla falda Toscana che determinano la presenza alle spalle di aree con una successione Toscana ridotta (Mazzanti, 1961).

Durante la parte iniziale del Miocene superiore, mentre la parte più orientale dell'Appennino è interessata da movimenti di traslazione e di compressione, nella parte più occidentale si attivano nuove deformazioni di tipo distensivo. L'area subisce principalmente movimenti verticali e di assottigliamento crostale, con faglie formanti

blocchi in sollevamento e blocchi in sprofondamento in cui avviene la deposizione delle formazioni del Complesso Neoautoctono (Elter *et alii*, 1975).

6.4.3 Complesso Neoautoctono

La sedimentazione del complesso Neoautoctono è legata a movimenti di generale subsidenza della Val d'Era, dovuti a una fase tettonica distensiva (Mazzanti, 1961) legati all'apertura del margine tirrenico (Elter *et alii*, 1975).

La fase iniziale è caratterizzata da una tettonica distensiva (Tortoniano superiore) conseguente alla messa in posto di falde, i corrugamenti pretortoniani. La presenza di piccole pieghe nelle formazioni neogeniche della Toscana è imputabile a movimenti molto limitati di trascinamento o gravitativi che hanno coinvolto, però, solo pacchi di strati limitati (Elter *et alii*, 1975). Questi in Val d'Era hanno raggio di curvatura molto ampio e spessore elevato rappresentando il risultato dell'adattamento plastico su fosse e pilastri del substrato preneogenico (Mazzanti, 1983). Una serie di faglie dirette immergenti verso l'asse centrale del bacino ha determinato la formazione di una prima depressione con cinque gradini ribassati in cui si formò un bacino lacustre ove ebbero origine i depositi lacustri Messiniani. L'ingressione marina conseguente a questo abbassamento ha sovrapposto ai sedimenti iniziali, di origine lagunare, le evaporiti. Nel Pliocene inferiore e medio un'ingressione molto più ampia ha prodotto un notevole accumulo di sedimenti nelle zone a forte subsidenza (bassi strutturali), mentre le zone più stabili (alti) sono rimaste emerse o appena sommerse (Dalla *et alii*, 1969).

Nel Pliocene superiore la tendenza al sollevamento predomina e provoca un'emersione e quindi l'incisione di quei sedimenti.

Questo sollevamento generale è accompagnato da un basculamento con conseguente immersione verso N e NO dei terreni prima depositi; probabilmente ciò è dovuto alle faglie dirette presenti ai piedi del Monte Pisano ed attualmente nascoste dalle alluvioni dell'Arno (Mazzanti, 1983).

All'inizio del Pleistocene inferiore si ha una nuova fase di collassamento, cui segue l'ultima fase di movimento delle faglie neogeniche, che portano il mare a invadere per la prima volta la parte più meridionale del basso strutturale mai sommersa durante le precedenti trasgressioni.

Alla fine del Sanerniano (?) si ha un nuovo sollevamento, quindi l'area rimane stabile durante tutto l'Emiliano ma, all'inizio del Siciliano, probabilmente a causa della grande faglia diretta obliquamente che tronca il basso strutturale, si ha sollevamento limitato praticamente al settore SO della zona che corrisponde alla zona ribassata dalla suddetta faglia (Mazzanti *et alii*, 1963).

Il sollevamento definitivo e la totale regressione marina che segna il definitivo ritiro del mare dal territorio della Val d'Era si ha alla fine del Siciliano (Mazzanti, 1961).

La tettonica distensiva ha prodotto dei principali sistemi di faglie fra i quali i più significativi sono (Mazzanti, 1961) sul lato destro della Val d'Era:

- linea di frattura Iano-Villa Cozzano;
- linea di fratture Legoli-Villamagna;

mentre sul lato sinistro:

- gradinate di faglia e linee di frattura che hanno prodotto anche la risalita delle “selagite” di Orciatico e di Montecatini Val di Cecina;
- linee di frattura a (direzione appenninica) Laiatico-Villa Pieve.

6.5 La serie di Orciatico

Questa serie è costituita da conglomerati della base del ciclo marino e facies del “calcare di Rosignano”, gessi ed argille con livelli ciottolosi e sabbiosi.

Questi tipi litologici si alternano in vari modi. L'ordine più frequente, come si può ricostruire nella zona compresa fra Montecatini ed Orciatice, è il seguente, secondo la sovrapposizione dal basso all'alto:

- 1) conglomerati
- 2) facies del “calcare di Rosignano”
- 3) gessi
- 4) conglomerati
- 5) gessi.

A nord del paese di Orciatice i livelli 4) e 5) sono sostituiti dalle “argille con livelli ciottolosi e sabbiosi”.

6.5.1 Sedimenti marini-lagunari del Miocene superiore

• *Conglomerati della base del ciclo marino e facies del “calcare di Rosignano”*

Ad Orciatice e a S-E di questa località, la formazione è costituita da conglomerati a cemento arenaceo, con ciottoli di notevoli dimensioni provenienti dai materiali della serie ofiolitifera, in prevalenza calcari; da livelli di calcare organogeno (tipo “calcare di Rosignano”) con *Lithotamnium* e da arenarie grossolane, ben cementate, sottilmente stratificate (quando la stratificazione è ben evidente si osserva che lo spessore dei singoli strati non supera i 10-20 cm) di colore grigio-verdastro. Anche gli elementi detritici che costituiscono le arenarie provengono dalla serie ofiolitifera.

• *Gessi*

Non costituiscono un livello continuo, si tratta in genere di lenti di spessore variabile formate sia da una associazione di cristalli di gesso di dimensioni fino ad oltre un decimetro che da gesso microcristallino della varietà “alabastro”.

6.5.2 I sedimenti marini del Pliocene

• *Formazione argillosa-marnosa a navicularis* (Tabianiano)

Sopra i livelli conglomeratici del Miocene superiore, affiora una formazione caratterizzata dalla presenza della *Pycnodonta navicularis* (Brocchi) alla quale spesso si trovano associati *Amussium cristatum* (Bronn.), *Brissopsis pliocenica* Botto Micca [Stefanini, 1934]. Questa formazione corrisponde alle “argille biancastre a pteropodi” descritte per la prima volta da Stefanini [1934] nella zona di Orciatice e da questo autore attribuite al Piacenziano inferiore. Poiché la facies è distinguibile da quella delle argille grigio azzurre che caratterizzano la facies piacentina, si può attribuire la formazione al Tabianiano che corrisponde al Pliocene più basso [Squarci & Taffi, 1963]. Nella zona di Orciatice tale formazione giace con leggera discordanza angolare sopra i sedimenti marini del Miocene superiore ed è costituita da argille con rare intercalazioni sabbiose e ciottolose. Litologicamente la distinzione dalle soprastanti argille di facies piacentina non è sempre netta.

• *Argille di facies piacentina*

Sono le tipiche argille di color grigio cenere o azzurrognolo, talvolta assai sabbiose che rappresentano un sedimento di mare aperto. Hanno una ricca microfauna e sono frequenti i macrofossili denotanti un ambiente a salinità normale.

Questa formazione si sovrappone alle argille marnose del Tabianiano nell'area di Orciatice e sviluppano una potenza variabile in funzione della loro posizione nel bacino di sedimentazione. Alcuni sondaggi hanno rivelato quantità inaspettate: 650 metri nel sondaggio L1 e 950 metri nel sondaggio S3 [Mazzanti *et alii*, 1970].

6.5.3 La Selagite

La presenza di questo ammasso intrusivo di selagite è nota in letteratura sin dal 1880 nei lavori di Rosembush e di altri suoi colleghi che hanno fatto uno studio dettagliato di questo magma oltre che di quello affiorante nella zona di Montecatini.

Rodolico [1934] distingue nella vulcanite di Orciatico la “selagite” e le modificazioni porfiriche di essa. La prima macroscopicamente si presenta compatta, di colore grigio-verdognolo, con numerosissime laminette di mica nera, che si intersecano in tutte le direzioni dando alla roccia riflessi lucenti. Costituenti essenziali sono sanidino, biotite, augite ed olivina. Le altre si presentano con struttura porfirica, di colore verdastro, giallastro e nero. La struttura talvolta è completamente cristallina, talvolta afanitica (con rari cristalli porfirici), caratterizzata anche da cavità rotondeggianti dovute, sempre secondo Rodolico, “*a sviluppo di gas durante la consolidazione*”. I costituenti di questo tipo di roccia sono gli stessi della selagite vera e propria, l’olivina però ne diventa il componente essenziale. Secondo Marinelli [1961] la giacitura della “selagite” di Orciatico può definirsi come laccolitica superficiale anche se altri autori [Stefanini, 1934; Squarci & Taffi, 1963] la considerano giacente in parte come filone-strato.

Per quanto riguarda la composizione delle selagite di Orciatico, diversi autori [Marinelli, 1961; Rodolico, 1934] concordano sugli elementi e sulla genesi di queste rocce. Vengono riportate di seguito le teorie comuni agli autori:

- ⇒ la presenza quale costituente principale del sanidino (feldspato potassico in fase instabile), la struttura e la presenza di vetro escludono che tali rocce siano di consolidamento profondo;
- ⇒ gli equilibri del sistema feldspatoidi-feldspati-silice escludono che le selagite, data la loro composizione mineralogica, possano derivare dal consolidamento di un fuso che abbia dato luogo ad una effusione ad alta temperatura. In questo caso infatti si sarebbe dovuta formare leucite, che è assente nella roccia in esame. La mancanza di tale minerale anche nei lembi periferici del laccolite, “*ove la bassa pressione dovuta alla scarsa copertura argillosa ed il rapido raffreddamento hanno portato ad una roccia bollosa e notevolmente vetrosa*” (modificazioni porfiriche della selagite secondo Rodolico) “*è una prova che, al momento della messa in posto di queste rocce, la temperatura era assai bassa*” [Marinelli, 1961].
- ⇒ Il notevole contenuto in Ti, P, Fe, Mg e K, tutti elementi ad affinità con la fase gassosa, fa ritenere molto probabile una origine per differenziazione pneumatolitica da normali magmi anatettici di varia natura.
- ⇒ La selagite, sia perché costituisce un differenziato pneumatolitico, sia perché in altre località si trova come incluso in successive effusioni, rappresenta uno stadio precedente ai fenomeni effusivi della regione (M. Amiata, S. Vincenzo, ecc.).

Per quanto riguarda il momento in cui queste rocce si sono formate, possiamo affermare che nella zona di Orciatico tale momento è certamente posteriore al Pliocene inferiore, in quanto la selagite ha metamorfosato per contatto le argille a *Pycnodonta navicularis* di questo piano. La loro messa in posto è inoltre da ricollegarsi al sistema di faglie dirette passanti per l’allineamento Montecatini-Orciatico-Chianni sul margine occidentale del Graben dell’Era, cioè ad un momento della fase tettonica distensiva che caratterizza, a più riprese, tutto il Neogene.

6.5.4 La Termantite

Con questo termine vengono indicate le rocce metamorfosate termicamente per contatto con la selagite. Macroscopicamente si possono distinguere tre tipi di termantite:

- ✓ tipo corneo: si trova di regola a contatto con la selagite. È una roccia durissima e compatta, di colore variabile dal grigio azzurroastro al nero; in superficie si altera con colore bianco giallino. Secondo Rodolico [1934] al microscopio appare “*formata da una massa criptocristallina non risolvibile, con scarsi microliti non decifrabili*”
- ✓ tipo sferolitico: è caratterizzato da macchie circolari chiare di varia grandezza, che corrispondono in genere a sferette più dure della massa circostante
- ✓ tipo pseudogalestrino,: il nome deriva dalla somiglianza con i cosiddetti “galestri” della formazione delle argille scagliose ofiolitifere. È molto diffuso e si trova nelle zone in cui l’aureola del metamorfismo si è fatta sentire meno: si tratta di argilla “cotta” più o meno micacea, indurita e fragile, di colore simile a quello delle argille plioceniche da cui deriva.

I tipi di termantite descritti derivano tutti da un sedimento argilloso in cui il metamorfismo termico ha agito più o meno profondamente. La termantite differisce da una comune argilla, oltre che per la durezza e per la fragilità, per la perdita di anidride carbonica, per la impregnazione di ossidi di ferro e manganese e di solfuri (pirite). Nelle masse maggiormente metamorfosate si riscontra un arricchimento in alcali. La fauna ritrovata da Stefanini [1934], specialmente nel tipo pseudogalestrino, dimostra che l’argilla metamorfosata è da riferirsi al livello delle argille a *Pycnodonta navicularis* del Pliocene inferiore (Tabianiano).

Bibliografia

AMBROSETTI P., CARBONI M.G., CONTI M.A., COSTANTINI A., ESU D., GADIN A., GIROTTI D., LAZZAROTTO A., MAZZANTI R., NICOSIA U., PARISI G., SANDRELLI F. (1978) - Evoluzione paleogeografica e tettonica nei bacini Tosco-Umbro-Laziali nel Pliocene e nel Pleistocene inferiore. *Mem. Soc. Geol. It.*, **19**, 573-580.

BARTOLINI C., BERNINI M., CARIONI G.C., COSTANTINI A., FEDERICI P.R., GASPERI G., LAZZAROTTO A., MARCHETTI M., MAZZANTI R., PAPANI G., PRANZINI G., RAU A., SANDRELLI F., VERCESI P.C., CASTALDINI D., FRANCAVILLA F. (1983) - Carta neotettonica dell’Appennino Settentrionale. Note illustrative. *Boll. Soc. Geol. It.*, **101**, 523-529.

BORSI S., FERRARA C., TONGIORGI M. (1967) - Determinazione con il metodo K/Ar delle età delle rocce magmatiche della Toscana. *Boll. Soc. Geol. It.*, **86**, 403-410.

DALLAN L., RAGGI G., SQUARCI P., TAFFI L., TREVISAN L. (1969) - Note illustrative della Carta Geologica d’Italia alla scala 1:100.000 F.112, Volterra, Serv. Geol. D’It.

ELTER P., GIGLIA G., TONGIORGI M., TREVISAN L. (1975) - Tensional and compressional areas in recent (Tortonian to present) evolution of the Northern Apennines. *Boll. Di Geofisica*, **17**, 1-18.

ELTER P. (1980) - L’Appennin Septentrional. Introduction a la geologie general d’Italie. XXVI Congresso Geologico Internazionale, Parigi, 27-31.

MARINELLI G. (1961) - Genesi e classificazione delle vulcaniti recenti toscane. Atti Soc. tosc. Sc. Nat., serie A, vol. LXVIII, Pisa.

MAZZANTI R. (1961) - Geologia della zona di Montaione tra le valli dell’Era e dell’Elsa (Toscana). *Boll. Soc. Geol. It.*, **80**, 37-126.

MAZZANTI R., SQUARCI P., TAFFI L. (1963) - Geologia della zona di Montecatini Val di Cecina in provincia di Pisa. *Boll. Soc. geol. It.*, **82**.

RODOLICO F. (1934) - Ricerche sulle rocce effusive recenti della Toscana. II. Le rocce di Orciatice e di Montecatini di Val di Cecina. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Memorie descrittive, vol. XLIV.

ROSEMBUSH H. (1880) - Glimmertrachyt von M. catini in Toskana. N. jahrb. F. Min. Geol. Pal. II, pag 208 traduzione in *Boll. R. Comit. Geol. It. XI*, Roma.

SQUARCI P. & TAFFI L. (1963) - Geologia della zona di Chianni-Laiatico-Orciatice (Provincia di Pisa). *Boll. Soc. Geol. It.*, **82**.

STEFANINI G. (1935) - Il complesso eruttivo di Orciatice e Montecatini in provincia di Pisa. Atti Soc. tosc. Sc. Nat., Memorie descrittive, vol. XLIV.

TREVISAN L. (1949) - Studio tettonico della regione di Bagni di Cascina (Pisa). *Boll. Soc. Geol. It.*, **63**.

GEOMORFOLOGIA E NEOTETTONICA DELLA PIANA DI COLFIORITO (UMBRIA)**PREMESSA**

L'area di Colpasquale (San Martino, Marche) in cui sono state eseguite diverse campagne di prospezione del gas del suolo ai fini del presente lavoro, si trova a pochi chilometri dalla Piana di Colfiorito caratterizzata dalla presenza di faglie quaternarie che si sviluppano in direzione NNO-SSE con distribuzione *en èchelon* per una distanza di 25-30 km. Una delle faglie più evidenti nell'area di Colfiorito è quella di San Martino-Costa che interseca, appunto, l'area campionata.

7.1 Evoluzione tettonico-sedimentaria dell'area umbro-marchigiana

La successione umbro-marchigiana si è depositata su una parte del margine continentale africano e ne riflette l'evoluzione nel tempo.

Nel Trias medio-superiore il dominio umbro-marchigiano rappresenta il margine interno di una estesa piattaforma carbonatica, articolato in bacini costieri, lagune ristrette e *sabkhas*, dove si depositavano le *Anidridi di Burano*.

Successivamente su tutta l'area si instaura un ambiente marino di acque basse, in cui si depone, dal Trias superiore al Lias inferiore, il *Calcare Massiccio s.l.* Nelle Marche la sedimentazione carbonatica è caratteristica di un *tidal flat* molto articolato che si sviluppava al riparo di una serie di isolotti e di barre oolitiche, separate tra loro da canali, con lagune interne poco estese.

All'inizio del Lias medio una intensa fase tettonica distensiva, connessa con i momenti iniziali dell'apertura dell'oceano ligure, provoca l'annegamento della precedente piattaforma carbonatica. Si crea così il *bacino umbro-marchigiano* caratterizzato dalla presenza di *seamounts*, sui quali la sedimentazione giurassica è condensata o lacunosa. Variazioni del livello marino possono essere tra le principali responsabili degli *hiatus* sedimentari presenti in queste successioni.

Durante il Cretaceo si verificano eventi su vasta scala, quali i fenomeni di stagnazione e la trasgressione tardocretacea. In relazione a tali eventi, nelle aree a dominio pelagico dei margini continentali la sedimentazione carbonatica è sostituita da una prevalentemente argillosa, che nel *bacino umbro-marchigiano* è rappresentata dalle *Marne a Fucoidi*.

Contemporaneamente si sviluppano, nel dominio interno della Tetide, le prime fasi compressive con l'inizio della chiusura del dominio ligure. La formazione di dorsali e di depressioni, allungate longitudinalmente, nel bacino della Scaglia, può essere considerata un risentimento periferico di dette compressioni.

Nell'Oligocene (dopo la completa chiusura del *bacino ligure-piemontese* con conseguente costruzione della catena alpina) inizia, a spese del margine africano, la formazione della catena appenninica. Ciò si realizza mediante la migrazione verso est di un complesso sistema catena-avanfossa, in questo momento ubicato nelle zone più interne, mentre l'area umbro-marchigiana costituisce l'avampaese a sedimentazione emipelagica controllata da un accentuarsi delle dorsali e delle depressioni precedenti.

Nel Miocene la migrazione del sistema catena-avanfossa raggiunge il dominio umbro-marchigiano che perde la sua precedente, relativa uniformità. Nel Miocene inferiore-medio prende forma, infatti, il *bacino umbro* che costituisce la più antica avanfossa, a sedimentazione torbidity, del dominio umbro-marchigiano stesso, mentre più ad oriente, nell'ambito dell'avampaese, alcune dorsali evolvono in veri e propri altifondi a sedimentazione neritica.

Anche l'avanfossa ha una morfologia articolata in depressioni e dorsali (spesso a sedimentazione emipelagica o terrigena fine) bordate da faglie sinsedimentarie.

Nel Burdigaliano superiore il depocentro della sedimentazione clastica è situato nella parte più interna del bacino, in cui si depositano le prime torbiditi di apporto alpino insieme a detriti carbonatici organogeno-silico-clastici, provenienti da sorgenti minori occidentali.

Nel Serravalliano l'asse del bacino è ubicato in un'area ancora più esterna; alle torbiditi del tipo alpino, si intercalano altre torbiditi, principalmente carbonatiche o ibride, tra cui lo *strato Contessa*, i cui materiali, provenienti da sorgenti minori, venivano immessi nel bacino attraverso canali strutturali trasversali.

L'avanzamento della catena facilita la messa in posto per gravità sia di masse scompaginate di *Liguridi*, sia di placche di *Marnoso-arenacea* in facies marginale.

Nel Tortoniano inizia il corrugamento del bacino umbro e la sedimentazione continua solo con emipelagiti di scarpata (*Marne di Verghereto*) o con torbiditi di apporto occidentale in bacini di tipo *piggy-back* (*bacino di M. Vicino*).

Più ad oriente il *bacino marchigiano interno* assume i caratteri di un'avanfossa assai particolare, articolata in una serie di "bacini minori", isolati tra loro da selle trasversali, stretti ed allungati longitudinalmente. L'area ancora più orientale conserva i caratteri di avampaese, anche cominciano ad individuarsi i bacini più esterni, come quello della Laga, in una parte del quale si instaura un ambiente a circolazione ristretta.

Le torbiditi che colmano i "bacini minori" sono principalmente di provenienza occidentale, ad eccezione di quelle delle aree più settentrionali, ancora di provenienza alpina. I flussi gravitativi vengono convogliati nei bacini attraverso canali strutturali trasversali.

Nel Messiniano inferiore l'avanfossa si sposta più ad est: nel *bacino della Laga*, articolato in una serie di depressioni e dorsali allungate in senso longitudinale, la sedimentazione torbiditica inizia nelle aree meridionale più depresse e continua poi, con marcati fenomeni di *onlapping*, verso nord e verso i bordi delle dorsali fino a colmare le depressioni.

Nel Messiniano medio, in relazione alla *crisi di salinità* del Mediterraneo concomitante ad un abbassamento del livello marino, si instaura un pressoché genarile ambiente evaporitico, con la deposizione della *Formazione gessoso-solfifera* o di analoghe litofacies. Solo nella parte meridionale del *bacino della Laga* continua, in un ambiente euxinico, la sedimentazione torbiditica silicoclastica accompagnata da torbiditi gessose.

Una fase tettonica intramessiniana è evidenziata dalle discordanze angolari presenti tra i depositi evaporitici e quelli post-evaporitici.

Nel Messiniano superiore in gran parte dei *bacini minori* (da considerarsi ormai dei bacini di *piggy-back* in relazione ad un ulteriore avanzamento del fronte della catena) si instaura un ambiente di lago-mare, con facies salmastre o alluvionali. Nel *bacino della Laga* permane un ambiente marino ristretto con sedimentazione torbiditica.

Nel Pliocene inferiore nel bacino periadriatico inizia un nuovo ciclo sedimentario, in cui argille di ambiente batiale si sovrappongono, con discordanza paraconcordante, sulle *Argille a Colombacci* messiniane.

Nell'avanfossa torbiditica, migrata ancora più ad oriente, in continuità sulla *Formazione della Laga* messiniana si depositano le torbiditi della *Formazione Cellino* ad apporto occidentale.

Nella parte alta del Pliocene inferiore la tetto-genesi appenninica raggiunge il suo acme e la catena si estende ormai a tutta l'area. Nell'estremità più settentrionale, si incanala, in una depressione trasversale, la *colata gravitativa della Val Marecchia*. Subito dopo inizia la deposizione di successioni sedimentarie marine con caratteri differenti da zona a zona. Si riconoscono infatti tre aree caratterizzate da diverse sequenze: una settentrionale, a nord dell'Esino; una centrale tra l'Esino e il Musone, ed una meridionale, a sud del Musone.

Nell'area settentrionale e in quella meridionale i materiali torbiditici, convogliati attraverso canali trasversali (impostati su vecchie linee tettoniche riattivate), vengono smistati in depressioni longitudinali, con fenomeni di *onlapping*, mentre l'area centrale rimane più rialzata, anche se l'ambiente deposizionale è ancora profondo.

La morfologia dei bacini è controllata da una ripresa delle spinte compressive del Pliocene medio-superiore, riattivanti *thrusts* infrapliocenici. Successivamente, nel Pliocene superiore, in relazione al perdurare delle suddette compressioni, le aree settentrionale e centrale si sollevano ed emergono, mentre nell'area meridionale la sedimentazione è continua.

Nel Pleistocene inferiore, cessa l'attività compressiva e la depressione meridionale è ormai colmata. I depositi torbiditici rappresentano solo il riempimento di canali strutturali trasversali. Depositati torbiditici analoghi si rinvencono anche nell'area settentrionale, dove però la sedimentazione si chiude nel Sanerniano, mentre nell'area centrale più sollevata si hanno depositi di acque meno profonde.

I movimenti verticali differenziati tra le tre aree continuano poi anche nel "Pleistocene glaciale": questo è del tutto assente nell'area settentrionale, poco rappresentato nell'area centrale, ben sviluppato nell'area meridionale dove indicatori di "bassa energia" evidenziano innalzamenti del livello di base, concomitanti con periodi a clima più caldo.

I movimenti verticali si sviluppano ulteriormente nel Pleistocene medio-superiore. Si evidenzia un motivo a gradinata ribassante verso sud; anche all'interno di ogni singola area le faglie trasversali creano una suddivisione in blocchi a direzione antiappenninica.

La sedimentazione è strettamente controllata dalla tettonica, che condiziona, tra l'altro, l'impostazione dell'attuale reticolo idrografico. [Calamita *et alii*, 1986].

7.2 Lineamenti geologici

I litotipi affioranti nell'area sono rappresentati, per lo più, dalle formazioni calcaree della serie umbro-marchigiana, ampiamente descritte in letteratura [Accordi & Moretti, 1967; Perno, 1969], impegnate in strutture (orientate circa in senso meridiano) sotto forma di pieghe asimmetriche parzialmente rovesciate verso Est e accompagnate da fenomeni di distensione e di collasso sui versanti occidentali. Nell'area dei "Piani di Colfiorito", tuttavia, lo stile a pieghe è mascherato da strutture riconducibili, sia pure in scala ridotta, ad Horst e Graben.

Sul fondo delle conche tettonico-carsiche si trovano sedimenti fluvio-lacustri che, anche sulla base di resti di *Hippopotamus* sp. ed *Equus* sp. in esse rinvenuti, sono stati riferiti al Pleistocene medio [Accordi & Moretti, 1967; Perno, 1969]. Tali depositi sono costituiti da materiali detritici di riempimento e, solamente a Popola e nella conca di San Martino, è possibile ricostruire la successione completa, stimata pari a 120 m di potenza [Centamore *et alii* 1978a; Dramis & Bisci, 1986]. Tale sequenza è rappresentata da un conglomerato basale seguito da alternanze di materiale detritico e livelli limo-sabbiosi e da un conglomerato di chiusura. Nella conca di San Martino, al bivio per Col Pasquale, questi materiali detritici affiorano alternati a livelli argillosi talora arrossati con inclusi noduli e concrezioni ferrose (di probabile origine pedogenetica). L'esame sedimentologico di tali depositi, disposti in direzione N 20° e debolmente inclinati verso NO (circa 10°), indicherebbe un regime di corrente trattiva o blando dilavamento. Gli stessi depositi si rinvencono a Voltellina e a Colle Curti dove, però, si presentano con diverse orientazioni e inclinazioni. È interessante rilevare che, mentre i depositi lacustri del piano di Ricciano, Arvello, Annifo, Popola, Palude di Colfiorito e Piano di Colfiorito sono distribuiti attorno alla quota 800, quelli di San Martino e di Borgo sono invece posti circa 100 m più in alto.

I sedimenti più recenti, quelli fluvio-lacustri costituenti "*il terrazzo circostante i terreni di origine lacustre di Colfiorito*" e i *sedimenti argillo sabbiosi con tracce torbose di Colfiorito* sono riferiti da Perno [1969] al Pleistocene superiore-Olocene.

Sulla base di quanto illustrato da Accordi & Moretti [1967] e Perno [1969], procedendo da Ovest verso Est è possibile individuare:

- l'anticlinale di Sasso di Pale-Piani del Morro;
- l'anticlinale di M. Faeto-M. Burano-Tesina che arriva a comprendere, a Sud del F. Menotre, l'anticlinale di Leggiana-M. ti Campello;

– l’anticlinale M. Maggio-M. ti di Annifo i cui rapporti con l’anticlinale Monti di Chieve-M. Vergozze sono mascherati dalla coltre detritica del piano di Ricciano;

– l’anticlinale risulta interposta tra il piano di Colfiorito ed i piani di Annifo e sembra sia la prosecuzione verso S della struttura M. Pennino-M. Acuto. Così pure nei rilievi attorno a Forcatura si potrebbe riconoscere lo stesso motivo anticlinalico dei M. di Annifo. Più a Sud e sullo stesso allineamento si trova l’anticlinale M. San Salvatore-Pupaggi-M. Maggiore;

– infine, all’estremo orientale dell’area, si riconosce parte dell’anticlinale M. Cortole-M. Prefoglio e, più a SE, il blocco monoclinale di M. Tolagna e l’anticlinale di M. Pizzuto.

È interessante notare come, procedendo da Ovest verso Est, le strutture sembrano perdere la loro continuità e subire una interruzione o una deviazione in corrispondenza dell’area compresa fra i Piani di Colfiorito e la valle del Percanestro. Come già accennato, Centamore *et alii*, [1980a] individuano un diverso comportamento tettonico tra queste aree. Calamita & Deiana [1986a,b], inoltre, nell’analisi dell’Appennino umbro-marchigiano riscontrano un motivo strutturale costituito da linee trasversali di direzione N 50-70, rappresentate anche da faglie trascorrenti e nella carta strutturale segnano la linea del Chienti come andamento di faglia mesostrutturale trascorrente. L’area è interessata sia da dislocazioni estese per decine di chilometri, sia da numerose fratture di modesta rilevanza (con andamento appenninico ed antiappenninico) le quali però hanno svolto un ruolo fondamentale nell’evoluzione più recente del paesaggio. Alle dislocazioni più importanti, a carattere regionale, possono essere riferite tre ampie fasce di disturbo tettonico che vengono di seguito definite come: Faglia del Chienti, Faglia del Percanestro e Faglia del Carpineto. Tali fasce non corrispondono ad un’unica faglia, ma ad una serie di dislocazioni più o meno evidenti e ravvicinate.

1. La prima, orientata in direzione SO-NE, segue il bordo meridionale del piano di Ricciano e della palude di Colfiorito, poi prosegue attraverso il piano di Colfiorito fino alla valle del F. Chienti [Centamore *et alii*, 1978a, b; 1980a,b]. Va ricordato che in corrispondenza di questa linea di frattura (ben visibile in campagna solo a tratti e praticamente impossibile da seguire soprattutto nel piano di Colfiorito) le strutture anticlinaliche che attraversano il territorio da Nord verso Sud perdono la loro continuità e vengono mascherate dai depositi fluvio-lacustri dei piani. Le strutture situate a Nord della linea del Chienti risultano leggermente deviate verso Est rispetto a quelle individuate a Sud e pertanto è possibile attribuire a questa dislocazione una moderata trascorrenza destra.

2. Una seconda fascia di disturbo tettonico è quella che all’incirca da Rasiglia-M. Mareggiana attraversa l’area in senso O-E- interessando l’alto corso del Percanestro fino alla struttura di M. Tolagna. Dall’andamento delle strutture è possibile rilevare un divario altimetrico, lungo i rilievi tagliati da questa dislocazione, che sembra avere un movimento a forbice un rigetto più vistoso ad Est (i rilievi di M. Tolagna sono più alti di M. Pizzuto di circa 100 m), mentre si smorza verso Ovest (M. le Macchie è ribassato rispetto ai rilievi a Sud della faglia). Queste linee di faglia disarticolano profondamente il rilievo con brusche variazioni altimetriche, pilotando decisamente l’idrografia dell’area e, in particolar modo, della testata del bacino del torrente Percanestro.

3. Una terza area orientata O-E, fortemente tettonizzata, viene infine riconosciuta all’estremità meridionale della zona e viene indicata come Faglia del Carpineto.

Le faglie minori sono soprattutto coincidenti con i bordi delle depressioni dell’altipiano di Colfiorito. Queste hanno infatti un contorno quadrangolare, più o meno allungato, imposto dal sistema coniugato di faglie (sia parallele che perpendicolari alle strutture). Le conche di Popola e di San Martino, anche se limitate da faglie, presentano tuttavia una geometria più irregolare.

Un’altra dislocazione è evidente lungo il versante occidentale dei rilievi di M. il Castello, M. Tolagna e M. Pizzuto fino a Forcella. Tale frattura, orientata in senso meridiano, assume le caratteristiche di una faglia diretta responsabile del ribassamento di tutta l’area situata ad Ovest di essa. Anche Accordi & Moretti [1967] osservano che M. Pizzuto e la monoclinale di M. Tolagna sono limitati ad O da un’evidente superficie di faglia con direzione N-S- oppure NNO-SSE; lungo questa superficie sarebbe avvenuto lo sprofondamento della conca di S. Martino. Infatti il M. Birbo

a Nord ed il Col Beccariccio a Sud risultano ribassati rispetto alla struttura del M. Tolagna. Questa stessa faglia segna anche il limite orientale della conca di San Martino mentre il suo limite meridionale è definito da una faglia orientata SO-NE (che ribassa l'area compresa fra Forcella e Cast. D'Elce) e che taglia anche i depositi fluvio-lacustri più recenti. La faglia di M. Tolagna, inoltre, a Nord di M. Birbo e lungo il F.so Lavaroni, interseca altre fratture orientate SO-NE.

Nella zona occidentale dell'area studiata, da Volperino fino a Forfi, è interessante la presenza di una brusca variazione della pendenza lungo il versante occidentale dei rilievi di M. Cupigliolo, M. Maregggia, M. Iugo. Questa rottura di pendio coincide con una frattura che interessa anche il versante orientale della conca di Verchiano e che ha ribassato questa zona rispetto ai rilievi indicati.

Nel suo insieme, la situazione tettonica della zona in esame presenta delle strutture a direzione appenninica che sono tagliate quasi perpendicolarmente dalla Faglia del Chienti a Nord e da quella del Percanestro a Sud. Tali linee di discontinuità, insieme con altre di minore entità sempre normali alle strutture, possono essere identificate come *joints* e di fratture parallele e normali agli stessi ha permesso la mobilitazione di blocchi i cui movimenti relativi hanno determinato la formazione delle depressioni; tutte le conche della zona, infatti, sono limitate da faglie anche se queste talora non sono chiaramente identificate in campagna perché mascherate da depositi pedemontani s.l..

7.3 Depressioni tettonico-carsiche

Nella zona di Colfiorito si concentrano molte ampie depressioni tettonico-carsiche. La morfologia dei piani di Colfiorito è stata sempre considerata legata al carsismo, poiché il substrato dell'area è costituito essenzialmente da calcari. Tuttavia se è vero che il carsismo ha avuto un ruolo importante nella conservazione e nella evoluzione delle depressioni è indubbio che la genesi e la geometria delle conche sono vistosamente controllate dalla tettonica. Il modellato strutturale, infatti, è appena addolcito dell'abbondante presenza di depositi eluviali (terra rossa) misti a depositi alluvionali o più francamente palustri e dal modellamento dei versanti cui potrebbero aver contribuito anche processi morfogenetici di tipo crio-nivale (variazioni climatiche del Quaternario) [Damiani & Moretti, 1969].

Procedendo da Nord verso Sud, è possibile distinguere e descrivere sommariamente le seguenti depressioni dell'altopiano:

1. Il piano di Cole Croce (esteso per circa 1 km² pressappoco tra le quote 790 e 800) è impostato su una precedente struttura sinclinalica [Centamore *et alii*, 1978b] ed ha una forma allungata in direzione appenninica. Due fratture interessano il suo limite occidentale mentre numerosi conoidi detritici mascherano la faglia del bordo orientale; una conoide di considerevoli dimensioni inoltre divide il piano di Colle Croce da quello di Annifo ed ha deviato il corso d'acqua che raccoglie il drenaggio dei due bacini.

2. Tra le quote 779 e 800, con una superficie di circa 1,5 km², si estende il piano di Arvello anch'esso limitato da faglie ed inclinato verso il piano di Annifo.

3. Il piano di Annifo che si estende per 1 km² circa attorno alla quota 800 ed è caratterizzato dalla presenza di un vistoso inghiottitoio (a quota 777) in corrispondenza di una frattura che lo taglia da NE verso SO; questo piano, attraverso la valle della Vaccagna, comunica con il piano di Colfiorito.

4. Il piano di Ricciano (circa 1,3 km² di superficie) è limitato da fratture orientate NO-SE, lungo la più occidentale delle quali, a quota 788, si trova il suo inghiottitoio. Il bacino, i cui sedimenti lacustri si spingono attorno a quota 800, si presenta inclinato uniformemente verso SE.

5. La depressione della palude di Colfiorito è estesa per 2,5 km² fra le quote 752 e 770. È interessante notare come il suo inghiottitoio si trovi a quota 758 (perciò rilevato rispetto al punto più depresso del bacino). La palude di Colfiorito si addossa alla faglia del Chienti ed è in comunicazione, attraverso una soglia a quota 760, con il piano di Colfiorito. Inoltre il sistema di

faglie che limita ad Est il piano di Arvello sembra interessare anche il bordo occidentale della palude.

6. Il piano di Colfiorito è quello più ampio (circa 6 km² attorno alla quota 760) ed è attraversato dalla Faglia del Chienti mentre, come già messo in evidenza da Centamore *et alii* [1978 b], è limitato da faglie ad andamento NNO-SSE. Le acque di questo piano si scaricano nel F. Chienti attraverso un condotto sotterraneo artificiale (galleria La Botte).

7. L'ampia depressione di Popola si estende per circa 2 km² tra M. Trella e M. della Civitella, dalla quota 750 alla 820; ha un perimetro irregolare ed è adiacente alla conca di San Martino. A NE dell'abitato di Popola si trova il punto più depressso della conca, testimoniato dalla concentrazione del deflusso idrico tra le quote 787 e 790.

8. La conca di Borgo, ad E di Dignano, è poco estesa (0,5 km² attorno alla quota 830) ed i depositi in essa compresi sono incisi dal fosso Baronciano che, impostato lungo una frattura orientata NO-SE, è probabilmente responsabile dello svuotamento del bacino e dell'accumulo dell'ampia conoide che si protende nel piano di Colfiorito fino alla Tenuta Sordini [Centamore *et alii*, 1978 a].

9. La depressione più meridionale è quella di Verchiano che si estende per circa 1 km² tra le quote 725 e 775. Ha una forma stretta ed allungata in senso meridiano ed una sezione asimmetrica; il suo versante orientale, infatti, è più ampio ed è segnato da una rottura di pendio (della quale si è già detto), parzialmente mascherata dall'ingente accumulo di depositi clastici. Il F.so La Carbonaia, che percorre la depressione da N a S, risulta spostato verso O dalla conoide del F.so di Cifo.

10. Tra la quota 850 e la quota 900, è ubicata la conca di San Martino (circa 1,5 km² di superficie). In tale depressione si rinvencono gli affioramenti più significativi dei depositi lacustri villafranchiani [Accordi & Moretti, 1967]; la sequenza dei sedimenti fluvio-lacustri è ben visibile presso l'abitato. La faglia di M. Tolagna costituisce il limite orientale di questa conca e con i detritici coalescenti raccordano la superficie del bacino con il rilievo di M. Tolagna. I depositi fluvio-lacustri si addossano alla faglia ed il loro spessore va riducendosi verso SE (Cast. D'Elce).

11. Nei pressi di Curasci, infine, si individua una modesta depressione colmata da depositi fluvio-lacustri.

7.4 Lineamenti geomorfologici

7.4.1 Superfici di Spianamento. Uno dei morfotipi più interessanti e ricorrenti dell'area è rappresentato da superfici di spianamento che, indipendentemente dai litotipi affioranti e dal loro assetto, livellano i rilievi attorno a quote oscillanti fra gli 850 ed i 1050 m (M. Acuto, M. d'Annifo, il Castellaro, la spianata a NO di M. Orve, le Camere, M. Catino, M. Puro, M. della Civitella, Bianchelle). Il divario altimetrico tra queste superfici spesso è brusco (discontinuità planoaltimetriche) e imputabile alla tettonica (es.: rilievi di M. Acuto, M. Puro e M. Catino) se, come probabile, la superficie originaria è stata pressoché continua. Normalmente tali superfici sono incise da corsi d'acqua che danno luogo a vistose scarpate come quelle individuate lungo i versanti settentrionali di M. Macchie, M. Cupigliolo e M. Castello. Una di queste, alta circa 75 m, si segue con continuità in sinistra al Rio, da M. Cupigliolo fino a il Monte ed ancora lungo i rilievi di M. Orve. Nesci *et alii* [1982] fanno risalire la formazione della “*paleosuperfici sommitali montane*” rilevate nelle Marche settentrionali a variazioni climatiche del Quaternario riferite al Pleistocene inferiore-medio. Tuttavia sul significato paleogeografico delle superfici rilevate nell'area in esame andranno condotti studi specifici più approfonditi poiché queste sono forse riconducibili ad un'unica superficie d'erosione [Bartolini, 1980; Panizza & Delvecchio, 1982].

7.4.2 Superfici di Colma. Diverse da quelle descritte sono le superfici pianeggianti costituite dai depositi di colma delle conche (particolarmente evidenti quelle di Popola e di San Martino).

I depositi fluvio-lacustri accumulati in queste depressioni hanno raggiunto un livello massimo (colma) e, successivamente, sono stati incisi durante il vuotamento. Si recita, al riguardo, il bacino del Rio che, nell'area fra Popola, La Pintura, Colfiorito e fino a Nord di M. Trella, mostra, in fregio agli alvei, una scarpata abbastanza continua di altezza non superiore ai 5 m.

anche le aree spianate della conca di San Martino sono riconducibili alla colma del bacino e quindi ad un'unica superficie che, presso la quota 791 (in corrispondenza della Faglia del Percanestro), viene solcata dall'alto corso di questo torrente con scarpate molto evidenti e fresche. Lo stesso corso d'acqua, verso SE, incide la modesta copertura fluvio-lacustre ed il sottostante basamento calcareo (scaglia s.l.) con scarpate molto ripide alte circa 150 m. La formazione di questa profonda valle è legata al regime ed all'evoluzione del corso del F. Vigi in cui si getta il Percanestro.

7.4.3 Morfologia Fluviale. Per quanto riguarda la morfologia fluviale si rileva che molti corsi d'acqua nell'area di testata sono in forte erosione (anche in presenza di un deflusso temporaneo e/o molto modesto) mentre nella porzione medio-terminale presentano sezioni a fondo piatto o a conca. Ciò è imputabile forse a variazioni paleoclimatiche (cicli morfogenetici fluviali e periglaciali) e quindi tali valli potrebbero essere interpretate come “*Delle*” [Bini *et alii*, 1986]. È molto probabile che il tratto medio-terminale dei fossi si trovi in aree soggette a forte accumulo di depositi (es.: valli degli affluenti del F. Menotre e dei corsi d'acqua che scendono dai monti di Annifo verso il F. Topino).

Infine si segnalano numerose selle (in parte utilizzate per ricostruire il tracciato dei paleocorsi) e numerosi cocuzzoli interpretati come relitti di erosione e/o di spartiacque (es.: tra M. Iugo e M. Nagni).

L'area in esame è caratterizzata da due linee di deflusso preferenziale: una diretta da SO verso NE è seguita dal Rio che costituisce l'alto corso del F. Chienti; l'altra è in corrispondenza della Faglia del Percanestro. Lungo tale dislocazione si raccoglie e si orienta tutto il deflusso verso il Percanestro ed il F. Vigi.

Esaminando più in dettaglio l'idrografia della zona da Nord verso Sud si osserva che: la densità di drenaggio dei piani di Colfiorito è molto bassa; in accordo con i fenomeni di carsismo, ben visibili, l'idrografia superficiale è rappresentata per lo più da fossi anche molto incisi che scendono verso le conche vallive e si perdono attraverso i depositi pedemontani. I sedimenti fluvio-lacustri deposti entro le conche sono meno permeabili e sono attraversati da modesti corsi d'acqua che organizzano appena un reticolo idrografico; in genere, tuttavia, dopo breve tragitto (spesso controllato dalla tettonica) si gettano entro inghiottitoi talora spettacolari (quelli di Annifo e della Palude di Colfiorito). Entro queste aree di conca si realizza pertanto un deflusso che vede la raccolta delle acque e, talora, il loro ristagno permanente che si verifica in virtù della parziale impermeabilizzazione del basamento da parte di sedimenti a dominante componente argillosa.

Come già accennato, il tracciato dei corsi d'acqua subisce un forte controllo tettonico con brusche deviazioni e/o con tratti lineari in corrispondenza delle faglie (es.: il fosso Lavaroni, quello di Macchie Dignano ed il Baronciano). Particolarmente interessante al riguardo è anche il tracciato del fosso che scende verso Sud dal M. Trella e che, aggirato il rilievo stesso, torna verso Nord e va a confluire nel Rio. A NE di Popola si individua una zona ribassata che funge da richiamo idrico e in corrispondenza della quale (presso le quote 787-790) si realizza il drenaggio centripeto di vari corsi d'acqua che confluiscono nel Rio con bruschi gomiti controcorrente; questa situazione è legata alla presenza di fratture che tagliano l'area in direzione SO-NE.

Più a Sud il collettore principale è rappresentato dal Percanestro che scorre da NO verso SE ed è interessato, nella zona di testa, dalla Faglia del Percanestro. Lungo questa fascia di disturbo si allineano il fosso che scende da F.te Carritello verso Rasiglia, due tratti opposti del Percanestro ed il F.so della Fonte che scende dai rilievi di M. Tolagna. L'intera zona dell'alto Percanestro è quindi costituita da modesti corsi d'acqua che scendono da M. le Macchie e M. della Civitella e dopo un

breve percorso praticamente rettilineo confluiscono, con evidenti gomiti, proprio lungo la faglia. Le acque quindi, scendendo da opposti versanti, si raccolgono nei due tratti principali del Percanestro e, dopo un percorso E-O, si riuniscono nei pressi di Torre Percanestro, ma più ad Ovest, nei pressi di Rasiglia, si localizza un'altra zona ribassata verso cui dirigono il F.so dei Santi, il F.so di Malbarraia, il F.so Terminara ed il F. Menotre stesso. Probabilmente alla stessa situazione è imputabile l'antico senso di scorrimento del F.so Cupo e del F.so Catacombe che attualmente risultano catturati e deviati verso Sud.

Nell'insieme la rete idrografica regionale si sviluppa attraverso un altopiano calcareo inciso da corsi d'acqua a prevalente deflusso centrifugo diretti nel sistema idrografico tirrenico (Menotre-Topino, Vigi-Nera) e nel sistema adriatico (Chienti). Gli spartiacque del piano di Arvello e quello di Colle Croce sono erosi da due affluenti del F. Topino da nord, mentre il piano di Ricciano è prossimo al taglio, verso Ovest e Sud, ad opera degli affluenti del F. Menotre. Pertanto a causa dell'intensa tettonizzazione del basamento calcareo e dell'alterna presenza di aree rilevate e zone depresse, di valli aperte e di conche chiuse e soprattutto a causa del carsismo, l'ampia area appenninica del Colfiorito-Percanestro rappresenta tuttora una zona dall'incerto spartiacque tra drenaggio tirrenico ed adriatico.

Altri elementi per comprendere l'evoluzione della zona in esame sono forniti dalle catture presenti lungo il tracciato di numerosi corsi d'acqua. Nell'area di Curasci si può notare come i fossi che scendevano da M. Castiglione verso NO (la Loggia) siano stati dirottati verso NE del Percanestro; l'azione si è esplicata attraverso l'attività di una faglia, orientata NE-SO, che ha rialzato i rilievi a Nord del paese di Curasci creando così uno sbarramento al deflusso verso NO; sono ben visibili i due paleocorsi relitti ed i relativi gomiti di cattura. Tale evento, probabilmente, ha determinato anche lo svuotamento del modesto bacino formatosi in quest'area.

Interessante è la presenza di tre catture rilevate nella zona a Sud di M. di Chieve: il F.so Cupo da un originario percorso verso il F.so Terminara, testimoniato da un evidente paleocorso diretto verso NO, è stato dirottato nel F. Menotre mentre un suo affluente, o il tratto iniziale dello stesso F.so Cupo, ha invertito il senso di scorrimento confluendo, con un brusco gomito, nel F.so Catacombe. Questo fosso confluisce nel Menotre con un gomito controcorrente mentre un tempo si dirigeva, verso lo stesso fiume, attraverso la zona di Pratali; anche in questa zona, infatti, è evidente il paleocorso inciso nel basamento litoide sulla prosecuzione topografica del F.so Catacombe. Queste catture testimoniano un antico drenaggio localmente orientato verso Nord e recentemente invertito fino a confluire nel Menotre.

Un'altra cattura è visibile a Nord di Rasiglia dove un corso d'acqua, una volta affluente del F.so dei Santi, si getta nel F. Menotre. Tuttavia l'esempio di cattura più spettacolare della zona è rappresentato dal F.so Carbonaia che attualmente percorre la superficie del piano di Verchiano da Nord verso Sud mentre il paleocorso proseguiva forse nel F.so le Terme. Il taglio della struttura di M. Puro-M. Molino ha permesso il passaggio delle acque dalla conca di Verchiano al F. Menotre attraverso un vistoso gomito di cattura ed una scarpata d'erosione molto evidente lungo il versante settentrionale di M. Molino.

Bibliografia

ACCORDI B., MORETTI A. (1967) - Note illustrative del F. 131 "Foligno". *Serv. Geol. It., Min. Ind. Comm. Artigianato. Dir. Gen. Min.*, 57 pp.

BINI A., MENEGHEL M., SAURO U. (1986) - Proposta di legenda per una cartografia geomorfologica delle aree carsiche. *Atti Mem. Commiss. Grotte "E. Boegan"*, **25**, 21-29.

CALAMITA F. & DEIANA G. (1986A) - Evoluzione strutturale neogenico-quadernaria dell'Appennino Umbro-Marchigiano. *St. Geol. Camerti, Volume speciale "La Geologia delle Marche"*, 91-98.

CALAMITA F. & DEIANA G. (1986B) - Geodinamica dell'Appennino umbro-marchigiano. *Mem. Soc. Geol. It.*, **35**, 311-316.

CALAMITA F., CENTAMORE E., DEIANA G., MICARELLI A. (1986) - Evoluzione tettonico-sedimentaria dell'area umbro-marchigiana dal Trias al Pleistocene. *Studi Geologici Camerti, volume speciale "La Geologia delle Marche"*, 89-90.

CENTAMORE E., DEIANA G., DRAMIS F., PIERUCCINI U. (1978A) - Guida alle escursioni nelle aree di Costacciaro-Gualdo Tadino e di Colfiorito (Appennino umbro-marchigiano) - 5/6 Luglio 1978. *Prog. Fin. Geodinamica C.N.R.*, Pubbl. n° 181, 15pp.

CENTAMORE E., DEIANA G., DRAMIS F., MICARELLI A. (1978B) - Dati preliminari sulla neotettonica dei Fogli 116 (Gubbio), 123 (Assisi), 117 (Jesi), 109 (Pesaro). *Prog. Fin. Geodinamica C.N.R.*, Pubbl. n° 155, 113-148.

CENTAMORE E., DEIANA G., DRAMIS F., PIERUCCINI U. (1980A) - La tettonica recente nell'arco appennino umbro-marchigiano. *Prog. Fin. Geodinamica C.N.R.*, Pubbl. n° 356, 273-281.

CENTAMORE E., DEIANA G., DRAMIS F., PIERUCCINI U. (1980B) - Morphotettonic characteristics of the Umbria-Marche Apennine. *St. Geol. Camerti*, **6**, 31-35.

DAMIANI A.V. & MORETTI A. (1969) - Segnalazione di un episodio wurmiano nell'alta valle del Chienti (Marche). *Boll. Soc. Geol. It.*, **87**, 171-181.

DRAMIS F. & BISI C. (1986) - Aspetti geomorfologici del territorio marchigiano. *St. Geol. Camerti, Volume speciale "La Geologia delle Marche"*, 99-103.

GREGORI L. (1990) - Geomorfologia e neotettonica dell'area di Colfiorito (Umbria). *Geogr. Fis. Dinam. Quater.*, **13**, 43-52.

PERNO U. (1969) - Note illustrative del F. 123 "Assisi". *Serv. Geol. It. Min. Ind. Comm. Artigianato-Dir. Gen. Miniere*, 76 pp.

INQUADRAMENTO GEOLOGICO E STRUTTURALE DEL GRABEN DEL CAMPIDANO**PREMESSA**

Il Graben del Campidano, in Sardegna, che si estende fra le città di Cagliari e di Oristano, per una lunghezza di circa 100 Km ed una larghezza sui 30, è sempre stato di importanza rilevante nell'assetto socio-economico dell'isola, densamente popolato e di largo interesse ambientale ed ecologico per le zone lagunari che lo concludono. Inoltre ha sempre rappresentato, come rappresenta, un soggetto di particolare interesse per i ricercatori del campo delle scienze della terra, sia per la discriminazione delle strutture sepolte che per le possibilità potenziali come serbatoio di minerali fluidi (acque e idrocarburi) e sede di forze endogene per le sorgenti idrotermali che si localizzano sulle sue sponde. Numerosi sono i lavori pubblicati in tempi più o meno recenti nelle diverse discipline della scienza della terra che hanno permesso di delineare delle linee conduttrici che andranno in futuro sviluppate nei dettagli. Nel 1969 fu presentato il lavoro di Pecorini e Pomesano Cerchi riguardanti ricerche geologiche e biostratigrafiche sul Campidano meridionale che riassume e ampliò notevolmente le conoscenze fino allora acquisite dai diversi autori negli anni precedenti.

Nell'estate del 1979 fu eseguito un complesso esperimento di sismica a rifrazione dal gruppo *Grandi Profili Sismici* costituitosi all'interno del Progetto Finalizzato Geodinamica del CNR per lo studio della struttura crostale della Sardegna. Studi geofisici dettagliati per investigare le potenzialità geotermiche del graben furono promossi fin dai primi anni ottanta dall'ECE e dall'italiano CNR, ma degli studi più completi circa informazioni gravimetriche furono quelle di Balia *et alii*, 1991, susseguente lo studio generale di Balia *et alii* del 1983. Obiettivo di questi lavori fu di raggiungere una definizione dettagliata dei lineamenti profondi del graben, con particolare riferimento alle strutture relative alle più importanti sorgenti termiche.

8.1 Modelli geodinamici e strutturali.

Il Graben del Campidano è sovrainposto nella porzione sud-occidentale del rift terziario che si sviluppa da nord a sud dell'isola [Caboi *et alii* 1985, Fanfani *et alii* 1986], dal punto di vista strutturale il Graben del Campidano è un graben stretto e profondo (sulla base dei dati geologici la depressione centrale è stimata essere profonda tra i 3000 e i 5000 metri) che si estende approssimativamente lungo la direzione NO-SE, ed è limitato da due horst granitici metamorfici del paleozoico. Il limite orientale della pianura campidanese è rappresentato dall'allineamento di colline, in gran parte vulcaniche, che da Monastir arriva a Serrenti, prosegue poi lungo il corso della strada statale Carlo Felice per Sardara fino alla base del Monte Arci arrivando alla valle del Tirso a N-E- di Oristano.

Mentre l'horst orientale è almeno apparentemente omogeneo, compatto e continuo, quello occidentale è smembrato in un allineamento meridiano di blocchi maggiori e minori. L'arburese-Iglesiente ed il Sulcis rappresentano due blocchi piuttosto omogenei dell'horst occidentale separati fra loro dalla fossa del Cixerri con asse W-E, che forma la "Soglia di Siliquia" che caratterizza il brusco passaggio tra i rilievi paleozoici e la piana che ha subito un abbassamento di un migliaio di metri [Pala *et alii*, 1976]. Un terzo blocco occidentale è costituito dal piccolo massiccio di Flumentorigu che è nettamente staccato dall'Arburese-Iglesiente della fossa terziaria di Funtanazza con direzione anch'essa O-E. Il limite occidentale del graben campidanese può essere quindi individuato dall'allineamento fra Capoterra, Uta, Villacidro e Guspini.

Dal punto di vista tettonico i due bordi del Graben del Campidano sono delimitati da un allineamento di faglie a carattere regionale in corrispondenza delle quali si trovano

localizzate, sia sul bordo occidentale che su quello orientale, delle sorgenti a carattere termale e non. Lungo il margine occidentale del graben campidanese si trovano, e durante la prima campagna sono state campionate, le sorgenti termali *S'Acquacotta* (SAR 33) con temperature di 46,1°C, il pozzo *Sa Guardia* (SAR 11) con temperatura di 31,2°C. Il bordo orientale del graben, a differenza di quello occidentale è omogeneo, anche esso è caratterizzato da faglie a carattere regionale, con direzione NW-SE. Nelle vicinanze dell'abitato di Sardara in località S.M. in Acqua si è campionata la sorgente *bagno antico di Sardara* (SAR 18) con temperatura di 57°C, il pozzo *terme di Sardara* (SAR 19) con temperatura di 53,1°C.

Secondo Caboi [1985] e Fanfani [1986] il Graben del Campidano è differenziato in due settori: 1) il graben campidanese di Oristano, nel nord, i cui assi sono disposti paralleli al rift sardo (N-S), 2) il graben campidanese di Cagliari nel sud, con gli assi in una direzione obliqua NO-SE. La sua larghezza è di circa 15-20 Km mentre la sua lunghezza di circa 100 Km, nessuno dei pozzi di esplorazione per la ricerca di idrocarburi che si trovano nel centro del graben ha raggiunto il basamento paleozoico.

Nell'oligocene ha inizio il movimento di distacco e deriva del massiccio sardo corso nel mediterraneo occidentale. Durante la deriva verso sud-est e nella sua rotazione antioraria di circa 30°, la Sardegna si smembra nei suoi horst principali fra i quali si crea la vasta depressione mediana allungata da nord a sud, la Fossa Sarda [Verdabasso, 1963], esteso dal Golfo dell'Asinara al Golfo di Cagliari. Entro il graben si origina un intenso vulcanismo andesitico e riodacitico, con ignimbriti e tufi, a carattere alcalicalcico prevalente che perdura dall'oligocene superiore al miocene inferiore-medio.

Anche il mare oligo-miocenico contribuisce a colmare la fossa deponendo i suoi sedimenti, spesso in alternanza con le vulcaniti [Cerchi & Montader, 1982]. Alla fine del movimento del blocco dalla fine del miocene sup. la sedimentazione diventa prevalentemente fluvio-lacustre, una successiva invasione marina nel pliocene inferiore avvenuta principalmente nel settore più meridionale del rift Sardo (a sud del Golfo di Oristano), ha depositato sabbie, marne, conglomerati e argille [Pomesano Cerchi, 1969].

Nel pliocene medio, all'estremità meridionale della fossa sarda ha inizio un nuovo ciclo subsidente che influenza tutti i sedimenti fin qui depositi: si forma il Graben del Campidano fra il Golfo di Oristano e quello di Cagliari, mentre gli horst preesistenti subiscono un ringiovanimento pressoché improvviso e piuttosto accentuato. Mentre nella nuova fossa si depositano sabbie, limi, ciottolami ed argille, di ambiente fluvio-lacustre (formazione di Samassi), per uno spessore di 500 metri, ai suoi bordi più settentrionali inizia un vulcanismo dapprima acido (rioliti ed ossidiane del monte Arci) poi basico (basalti) che si protrae fin nel quaternario [Pomesano Cerchi, 1979].

8.2 Rilevamenti gravimetrici e magnetici del graben campidanese

Uno degli studi più completi circa le informazioni gravimetriche è quello di Balia *et alii* del 1991, susseguente lo studio generale di Balia *et alii* del 1983. Osservando la carta di Bouguer estratta da tali studi si osserva che essa è dominata da un basso gravimetrico allungato approssimativamente in direzione NW-SE da Oristano a Decimomannu lungo l'asse del graben, all'interno di tale basso gravimetrico sono presenti tre più o meno pronunciati minimi di gravità (Arborea, San Gavino e Decimomannu). A causa della sua struttura globale, questa anomalia negativa, correlata con dati magnetici (vedi più avanti), può essere messa in relazione al riempimento terziario del graben da parte di sedimenti miocenici-pliocenici, e alle variazioni di profondità del basamento paleozoico.

Le isoanomale lungo il bordo occidentale del graben sono parallele all'asse del graben inoltre presentano forti gradienti orizzontali che possono essere correlati con le faglie di bordo e con la morfologia del graben. Una tendenza simile può essere anche osservata sul bordo orientale del graben, almeno tra Sanluri e Monastir. Dalla stessa carta è osservabile anche un

esteso basso gravimetrico che marca il bacino sedimentario miocenico della Marmilla (Lunamatrona), mentre gli alti gravimetrici corrispondono principalmente all'autocropping del basamento paleozoico e alle andesiti del terziario specialmente a N-W- di Guspini.

Nella carta delle anomalie gravimetriche regionali si osserva che sul bordo occidentale del graben c'è una tendenza regolare di isoanomale, che sono allungate nella direzione parallela all'asse del graben formando un andamento gravimetrico positivo dal centro del graben verso S-W. Presumibilmente questo trend è dovuto al progressivo rialzamento della Moho [Guerra, 1981; Egger *et alii*, 1988]. Nella parte centrale della carta, con centro tra Sardara, S. Gavino e Sanluri, domina un esteso basso gravimetrico.

La carta delle anomalie gravimetriche residue, mostra dei bassi gravimetrici dentro il graben campidanese da Oristano a Decimomannu; queste anomalie negative sono contornate su entrambi i lati da alti gravimetrici connessi con rocce andesitiche e del basamento scistoso autocropping vicino Sardara. L'alto gravimetrico a nord di Guspini, ben definito, è collegato alle formazioni andesitiche oligo-mioceniche autocropping a sud di Terralba. Inoltre è osservabile come i gradienti orizzontali mostrino chiaramente i sistemi di faglia su entrambi i lati del graben lungo tutta la loro lunghezza.

Due sondaggi elettrici [Balìa *et alii*, 1991], effettuati nella depressione di San Gavino tra i due bordi del graben, uno lungo la direzione Guspini-San Gavino-Sardara-Lunamatrona e l'altro lungo la direzione Vallermosa-Senorbi, uniti con dati geologici e gravimetrici hanno portato all'elaborazione dei due profili. In tali profili c'è un buon accordo tra dati gravimetrici e strutture geoelettriche, in particolare lungo la direttrice Guspini-Sardara-Lunamatrona l'interpretazione indica la presenza di dislocazioni tettoniche significative che hanno smembrato il basamento paleozoico ercinico del graben campidanese centrale, situate fino a 3 Km in profondità. Dove il basamento paleozoico ha subito un notevole collasso (maggiore di 3.5 Km) la sua cima non è stata riconosciuta, probabilmente perché giace oltre la massima profondità sondabile. Partendo dalla base, le sequenze di riempimento del graben include rocce più dense di quelle del basamento paleozoico corrispondenti ad addensamenti piuttosto massicci, seguiti da strati molto spessi di sedimenti del miocene-pliocene-quadernario. Sul bordo orientale ci sono strati di scisti moderatamente spessi, più probabilmente ricoprenti i graniti. Le sezioni gravimetriche e geoelettriche indicano il collasso del basamento paleozoico sotto il Graben del Campidano meridionale, e in particolare il fatto che il graben è più superficiale e più largo nella sezione S'Acquacotta-Senorbi. Nella sezione di S. Gavino il graben è simile ma contiene quantità considerevolmente maggiori di materiale più denso del basamento, corrispondenti a lava andesitica terziaria. Una corrispondenza rimarchevole tra alti gradienti e sorgenti termali è stata rilevata in uno studio gravimetrico del graben campidanese meridionale [Balìa, 1983]. In esso è mostrata una orientazione prevalente delle isoanomale lungo la direzione NNO-SSE così come un gradiente orizzontale molto alto in corrispondenza delle sorgenti termali del Campidano, e una chiara asimmetria del bacino campidanese in particolare in corrispondenza dei siti di Sa Guardia e Suconcali dove è stata rivelata una faglia. Sul bordo occidentale del graben il sistema di faglie è stato messo in evidenza anche nel paese di Capoterra (faglia di Capoterra), dove in questa area corrisponde un massimo del flusso termico [Loddo *et alii*, 1982].

Gli studi magnetometrici [Balìa, 1984; Ciminale *et alii*, 1985] sono stati effettuati soprattutto nella zona centrale e meridionale del graben campidanese, dove ci sono le più importanti manifestazioni idrotermali. Tali studi sono stati effettuati per definire una possibile struttura geologica profonda del graben e per delineare l'andamento del basamento in profondità.

L'intera area investigata (circa 1800 Km²) è limitata da latitudine 39°5 e 39°45 e copre la porzione centrale e meridionale del graben, la densità delle stazioni di misura del campo magnetico totale fu di una ogni 2.5 Km².

Il campo magnetico terrestre enfatizza alcune caratteristiche della struttura del graben campidanese; le più importanti sono rappresentate dal blocco più debolmente magnetizzato della parte meridionale del graben che raggiunge la sua maggiore profondità vicino Sanluri e S. Gavino, e dal blocco più compatto e altamente più magnetizzato tra la struttura vulcanica del Monte Arci (Uras) e del Monte Arcuentu (Terralba). L'anomalia di Terralba è tipica di un blocco rettangolare spesso (struttura laccolitica) magnetizzato secondo la direzione attuale, N-S- del campo magnetico terrestre [Ciminale *et alii*, 1985]. Questo volume di roccia magnetizzata è localizzata nell'area dove il graben tende a ruotare leggermente in senso orario e la sua posizione può essere messa in relazione con l'intensa attività vulcanica, di cui questa area è caratterizzata, che si sviluppò durante i primi periodi dell'evoluzione del rift fino al quaternario: così l'anomalia di Terralba potrebbe rappresentare la risposta di queste rocce magnetiche intrappolate. La struttura vulcanica del Monte Arcuentu potrebbe aver giocato una funzione molto importante nell'evoluzione del rift sardo e di conseguenza anche del graben campidanese, contribuendo, eventualmente, alla deviazione dei lineamenti principali da N-S alle direzioni NO-SE. La sua struttura profonda costituirebbe l'elemento attuale di separazione tra il graben di Oristano nel nord e il Graben di Cagliari nel sud. La forte anomalia magnetica intorno a Terralba è localizzata alla stessa latitudine del massimo termico, come si può osservare dalla carta del flusso termico dell'area [Loddo, 1982], secondo Panichi *et alii* [1982] le temperature in queste zone a 2000 metri di profondità sono di oltre 150°C.

La debole anomalia che si estende da Sa Acquacotta a Villacidro (anomalia di Villacidro) è probabilmente connessa con un corpo intrusivo situato a profondità maggiore, dove le faglie principali occidentali potrebbero aver subito una dislocazione.

8.3 Stratigrafia del Graben del Campidano

Le conoscenze stratigrafiche sul Graben del Campidano, acquisite grazie ad alcuni sondaggi profondi eseguiti nei primi anni sessanta per ricerche di idrocarburi, hanno evidenziato un'infrastruttura ercinica ricoperta da depositi continentali e neritici dell'eocene sui quali seguono vulcaniti oligo-mioceniche, depositi marnoso-arenacei del miocene e pliocene inf. Quindi sedimenti continentali marnoso-conglomeratici del pliocene med-sup. e del quaternario, il tutto per uno spessore presumibile di 2000-3000 metri.

Paleozoico:

I terreni paleozoici dell'Iglesiente-Sulcis, dell'Arburese e del Serrabus-Gerrei, affioranti sulle sponde della depressione campidanese, costituiscono i margini del graben. Essi sono costituiti essenzialmente da scisti ordoviciani, siluriani iniettati da porfidi e da graniti ercinici, nonché da formazioni vulcaniche e sedimentarie paleozoiche post-cambriane [Pala *et alii*, 1982]. L'importanza degli affioramenti ora accennati, per quanto riguarda la stratigrafia del campidano è d'ordine strutturale, in quanto essi mostrano che effettivamente sotto il terziario si trova a profondità più o meno elevata il basamento ercinico. Per esempio, sotto il terziario del Trexenta si trova il basamento paleozoico a scarsa profondità, come è testimoniato da Pecorini & Pomesano [1969], che riscontrano presso Villagreca e Nuraminis, sul bordo orientale del graben, una serie di scisti sericitici e arenarie quarzo-paleozoiche, in alternanza, che viene a contatto con andesiti, arenarie e argille oligoceniche a loro volta ricoperte da calcari coralligeri del miocene inferiore.

Oligocene:

Formazione del Cixerri - (oligocene) Si tratta di una formazione sedimentaria, in facies continentale, riferibile all'oligocene in quanto si sovrappone al cosiddetto lignitifero del

Sulcis la cui età è sicuramente eocenica secondo la maggior parte degli autori. Molto spesso si trova discordante direttamente sul paleozoico e mesozoico del Sulcis. La *Formazione del Cixerri* è di estremo interesse dal punto di vista geodinamico, infatti essa rappresenta l'ultimo deposito continentale prima dell'apertura del Mediterraneo Occidentale [Cherchi e Montader 1982] quando il blocco sardo-corso era ancora unito al continente europeo. La composizione della microfauna e la direzione della corrente misurata sui sedimenti che costituiscono questa formazione dimostrano la provenienza dal settore nord-orientale iberico del materiale che costituisce la *Formazione del Cixerri*. Questa osservazione e l'assenza di ciottoli di origine locale, suggeriscono che i clasti si sono depositati dopo la fase pireneica e prima dell'inizio del sistema di rifting del Mediterraneo Occidentale.

I sedimenti sono costituiti da arenarie quarzose, grigio-violacee e bianco-verdastre oppure rossastre, spesso conglomeratiche con ciottoli di rocce paleozoiche o mesozoiche. Queste arenarie si trovano in alternanza con marne ed argille siltose violacee o giallo-rossastre contenenti noduli concrezionati giallastri e ferruginosi. Le uniche tracce fossili, di cui si trova notizia nella letteratura, sono state trovate presso Villamassargia da Maxia (1958) e consistono in esemplari di una limnea vicina alla limnea orelongo dell'oligocene francese. L'ambiente di sedimentazione è rappresentato da facies fluvio-lacustre e subordinatamente anche lagunari ed eoliche.

Mentre nella Valle del Cixerri non sono visibili i rapporti di giacitura delle arenarie rispetto alle formazioni mioceniche, sul bordo orientale del Campidano (Monastir e Nuraminis) è ben visibile la posizione stratigrafica rispetto al vulcanismo andesitico e alla trasgressione miocenica.

Ad est dell'allineamento eruttivo di Monastir la *Formazione del Cixerri* affiora con potenza di circa 100 metri (Monte Agutzu) sotto ad andesiti e relativi tufi, sui quali si trovano in successione conglomerati ed argille continentali (*Formazione di Ussana*) e quindi sedimenti marini miocenici arenaceo-marnosi.

Formazione Vulcanica: I terreni paleozoici e la *Formazione del Cixerri* sono attraversati o ricoperti da lave andesitiche, trachandesitiche, anfibolitiche e pirosseniche, con relativi tufi e brecce con giaciture a dicchi, cupole di ristagno e colate. Spesso a tetto di queste vulcaniti si trovano i sedimenti della *Formazione di Ussana* sempre oligocenica a testimonianza che il vulcanismo era un fatto già compiuto prima della trasgressione miocenica.

Il pozzo "Campidano 1", presso Villasor, ha incontrato la *Formazione Vulcanica* alla base della serie miocenica, confermando così le osservazioni geologiche di superficie. La sovrapposizione tra la *Formazione Vulcanica* e le *arenarie del Cixerri* sono ben visibili in molte zone del Campidano oltre al già citato Monte Agutzu per esempio si può vedere a sud di Ussana e presso Nuraminis. In queste località che rappresentano zone vicino al bordo orientale del graben campidanese gli spessori di tali formazioni si aggirano da qualche metro a 10 metri, ma procedendo verso ovest, all'interno della fossa, la *Formazione Vulcanica* raggiunge potenze considerevoli, tanto che il pozzo "Campidani 1" (Villasor) ha attraversato 400 metri di lave e brecce. Ciò lascerebbe supporre che le vulcaniti abbiano colmato una depressione al centro dell'attuale Campidano, per cui il loro spessore si assottiglierebbe verso i bordi rispettivamente ad est e ad ovest.

Oligocene-aquitaniense inf.

Formazione di Ussana: Ad est delle colline di Monastir e della strada "Carlo Felice" presso Nuraminis e nei dintorni dell'abitato di Ussana si trovano sedimenti conglomeratici, arenacei e argillosi, policromi in facies lagunare e/o fluvio-lacustre che costituiscono la *Formazione di Ussana* [Pecorini & Pomesano Cherchi 1969]. Tra Monastir e Nuraminis questa formazione raggiunge i 100 metri di spessore e contiene resti di piante, ostree e piccoli cerizi, essa si trova sovrapposta tanto alla *Formazione del Cixerri* quanto alle rocce effusive della Formazione vulcanica ed a sua volta ricoperta da sedimenti marini di età aquitaniana.

Proprio per la sua posizione rispetto alle vulcaniti, essa non può essere stratificamente confusa con la *Formazione del Cixerri*. I primi sedimenti marini del miocene, che si sovrappongono alla *Formazione di Ussana* contengono una microfauna planctonica d'età aquitaniana pertanto, l'età del nostro complesso, può probabilmente essere limitata ancora all'oligocene o alla parte più bassa dell'aquitaniiano. La *Formazione di Ussana* testimonia secondo Cherchi e Montader 1982, un cambiamento strutturale fondamentale corrispondente alla formazione del Rift Sardo nell'Oligocene medio in accordo con la formazione dei graben nel Languedoc (Francia meridionale) della stessa età.

Miocene

Dopo la parentesi di continentalità rappresentata dalle unità litostratigrafiche di età eo-oligocenica il mare torna ad invadere, con l'inizio del miocene, la parte sud orientale dell'isola. La sedimentazione marina miocenica ha un carattere chiaramente trasgressivo, ancora oggi infatti si riconosce lungo il bordo orientale del Campidano la linea di costa di questo mare che veniva a contatto, tramite le sue facies litorali, con i terreni paleozoici, mesozoici e paleogenici che, di norma, costituivano il bordo delle terre emerse. L'inizio di tale sedimentazione è riferito all'aquitaniiano, per la presenza della zona a globigerina dissimilis riconosciuta nelle microfaune planctoniche in marne talvolta eteropiche a branchi di calcari bioermali [Cocozza *et alii* 1974].

Nel bordo occidentale del graben i terreni miocenici scompaiono verso ovest sotto la coltre prevalentemente alluvionale della pianura. La grande abbondanza di microfaune planctoniche soprattutto nei sedimenti marnosi di ambiente neritico, ha consentito a vari autori di dividere così il miocene:

Aquitaniiano - *Calcari di Villagreca*: Sul bordo orientale nel tratto fra Nuraminis e Serrenti la pianura del Campidano è limitata da una dorsale calcarea costituita da calcari miocenici in facies di scogliera che segue l'allineamento trachandesitico del settore. Il basamento della scogliera è costantemente rappresentato dalle vulcaniti andesitiche. Anche in sondaggi eseguiti attorno ad Oristano e nella fossa di Funtanazza si riconoscono i sedimenti del miocene inferiore riferiti all'aquitaniiano. In queste località tali depositi marini risultano trasgressivi del ciclo vulcanico antico.

Aquitaniiano - Langhiano - *Complesso Marnoso-Arenaceo*: è costituito da una potente serie prevalentemente marnosa, monotona, ben stratificata, talora in straterelli di pochi centimetri di spessore, che si sviluppa soprattutto al tetto dei *Calcari di Villagreca*.

Elveziano (serravaliano)- *Arenarie di Pirri*: nel settore compreso fra Sestu e Cagliari e nell'entroterra del Golfo di Quartu, affiora per vasti tratti, una potente serie arenaceo-sabbiosa localmente conglomeratica. Si tratta di arenarie grigio-giallastre di ambiente litorale. Il contatto con le marne langhiane è netto, come è netto il cambiamento di facies da pelagica a litorale.

Nel sottosuolo della città di Cagliari queste arenarie raggiungono potenze rilevanti, da 150 a 200 metri circa. All'interno della fossa campidanese, però, i sedimenti di questa età (elveziano) sono rappresentati da marne siltose con microfauna planctonica assai ricca. Queste marne affiorano tra Sestu e Monastir con spessore di 150 metri circa. Le microfaune permettono una buona correlazione con la coeva serie miocenica perforata nel "pozzo Campidano 1".

- *Complesso Marnoso-Calcareo* (settore di Cagliari): solo nelle colline di Cagliari, sovrastante le *Arenarie di Pirri* affiora un complesso prevalentemente carbonatico, costituito alla base da calcari marnoso-arenacei, teneri ("pietra cantone") potenti 40 metri, sormontati da calcari organogeni ("pietra forte") potenti fino ad un massimo di 60 metri. La "pietra forte" localmente presenta varie facies eteropiche da bioclastiche ("tramezzario") a bioermali.

La serie miocenica si chiude nel Golfo di Cagliari appunto con la "pietra forte".

Pliocene

Formazione di Samassi: la colmata terziari del Campidano si chiude con un complesso marnoso-arenaceo-conglomeratico, assai potente, che poggia discordante su vari terreni della serie miocenica, dal tortoniano al langhiano. Per questo complesso riconosciuto anche in tutto il sottosuolo della fossa del campidanese attraverso sondaggi, è stato dato il nome di “Formazione di Samassi” [Pecorini & Pomesano Cherchi, 1969].

Si tratta di un’unità litostratigrafica con facies continentale di prevalente facies fluvio-deltizia, spessore fino a 600 metri, è costituita da elementi provenienti dal rimaneggiamento del più antico pliocene marino e dei depositi miocenici. Alla base della formazione è presente un conglomerato, potente fino a 20 - 30 metri, quasi esclusivamente a ciottoli di marne, arenarie e calcari del miocene, legati da un cemento per lo più argilloso-marnoso biancastro. Verso l’alto invece, predominano i clasti di scisti silicizzati o metamorfici, quarzo, granito, porfidi e altri sedimenti del paleozoico. Questa parte sommitale passa con ogni probabilità al quaternario antico (pleistocene), che nel Campidano è rappresentato da alluvioni ciottolose “alluvioni antiche terrazzate”. La Formazione di Samassi rappresenta una tappa fondamentale della tettonica della fossa, è infatti il risultato di un improvviso incremento dell’energia del rilievo del settore con conseguente instaurarsi di un’intensa erosione nella parte orientale della grande fossa sarda e di rapido accumulo di sedimenti nella parte centrale del Campidano.

Quaternario

Per quanto riguarda una datazione attendibile dei vari depositi quaternari, essa può essere indicata, nella maggior parte dei casi, soltanto dove è possibile definire i rapporti con il Tirreniano, che è l’unico deposito quaternario della Sardegna datato in base ai reperti paleontologici. Il tirreniano è caratterizzato ovunque da una fauna marina di tipo caldo (*Strombus Bubonis Conus Testudinarius* ecc.) ed è localizzato a quote in genere non superiori ai 12 metri s.l.m.. Questo tirreniano affiora seppur in modo discontinuo, lungo tutte le coste dell’isola, quindi è stato riconosciuto nei dintorni di Cagliari in diverse località con potenza variabile dai 2 ai 4 metri, per mezzo di sondaggi si è ritrovato nell’entroterra di Oristano ad un massimo di 7 Km dalla costa (Maxia & Pecorini). Oltre ai depositi del Tirreniano sono ascrivibili al quaternario le alluvioni terrazzate, le alluvioni più recenti, i depositi di stagno ed i detriti di falda.

Le alluvioni terrazzate si estendono intorno ai rilievi paleozoici e nella pianura, dove sono ricoperte dalle alluvioni più recenti. Sono composte da ciottoli arrotondati eterometrici di scisto, granito andesite con matrice sabbioso-argillosa; solitamente ben constipate, di colore rossastro hanno una potenza compresa fra 1 e 15 metri.

Le alluvioni più recenti sono litologicamente simili alle precedenti non presentano però arrossamento ed il grado di costipamento è notevolmente inferiore. La loro potenza non è determinabile con certezza, ma nella pianura vicino a Capoterra e Uta supera sicuramente i 100 metri.

Ai bordi e sul fondo della laguna sono presenti dei depositi limoso-sabbiosi con elementi torbosi di colore grigio scuro, molto recenti. Ci sono infine da menzionare i detriti di falda ai piedi dei rilievi più elevati, costituiti da frammenti a spigoli vivi e di pezzatura variabile. Non sono stati pervenuti in letteratura lavori che menzionano deformazioni fragili o duttili recenti, ascrivibili a depositi sismotettonici, nei sedimenti quaternari summenzionati.

8.4 Idrogeologia del Graben del Campidano

Il Graben del Campidano, lungo 100 Km e largo una decina, che si estende da Cagliari a Oristano risulta costituito, come testimoniato da sondaggi eseguiti intorno agli anni 1960 e dalle osservazioni di superficie, da una infrastruttura ercinica ricoperta da depositi continentali e neritici dell’eocene, sui quali seguono vulcaniti oligo-mioceniche (soprattutto andesiti), depositi marnoso-arenacei marini del miocene e del pliocene inferiore, quindi sedimenti continentali marnoso-conglomeratici del pliocene medio-superiore e del quaternario, per uno

spessore complessivo di 2000-3000 metri. Non è da escludere che fra l'infrastruttura e i sedimenti eocenici siano presenti saltuari lembi di calcari dolomitici triassico-giurassici di limitato spessore (da 10 a 200 metri) come citato da Bertorino *et alii* [1979]. Le faglie che delimitano il graben ad est e ad ovest hanno direzione grosso modo NO-SE, almeno in parte ereditata da lineamenti più antichi sia tardo-ercinici che oligocenici. In corrispondenza di esse sono localizzate le manifestazioni termali di Sardara, S'Acquacotta e Uta-Siliqua dove le acque scaturiscono dal contatto fra infrastruttura ercinica e formazione vulcanico-sedimentaria paleogenica.

Dal punto di vista climatologico l'area del graben è piuttosto composita, i dati qui riportati si riferiscono soprattutto alla parte centrale e meridionale del graben, infatti si passa da un clima sub-umido nelle parti altimetricamente più elevate ad un clima sub-arido nelle zone di pianura [Bertorino *et alii* 1981].

Per il settore centrale del graben i dati termometrici e pluviometrici si riferiscono al periodo che va dal 1951 al 1975 registrati dalle stazioni di Sanluri, Villacidro, Sardara, Mogoro, San Gavino e Pabillonis. La temperatura media annua ottenuta tramite una media aritmetica delle varie temperature registrate dalle diverse stazioni è di 16.3°C, con valore medio mensile più basso di 5.5°C e valore medio mensile più alto di 28.9°C [Balìa *et alii* 1985], mentre il valore delle precipitazioni medie annue è di 630 mm.

Per la parte più meridionale del graben i valori della temperatura variano: le massime tra i 15 e i 25°C, mentre le minime tra i 6° e i 14°C [Bertorino *et alii* 1981], con precipitazioni medie annue che variano tra un minimo di 500 mm nella zona costiera intorno a Cagliari e un massimo di 1000 mm annui nelle zone montuose circostanti più elevate.

Per quanto concerne la permeabilità, l'intero territorio del graben campidanese può essere suddiviso schematicamente in un complesso a bassa permeabilità e uno a permeabilità medio-alta [Cidu *et alii* 1987].

Al complesso a bassa permeabilità sono ascrivibili i rilievi scistoso-metamorfici e granitici e quelli delle formazioni terziarie, in cui la scarsa presenza di acqua è comprovata dalle esigue portate delle sorgenti, per lo più temporanee, e di alcuni pozzi trivellati. In particolare nell'area occupata dai graniti la scarsità d'acqua che sembra contrastare l'intensa fatturazione della roccia, viene attribuita alla formazione di prodotti argillosi che avrebbero impermeabilizzato tali fratture [Barroccu 1971].

Il complesso a permeabilità medio-alta è costituito dai sedimenti alluvionali quaternari e tale permeabilità è maggiore nelle alluvioni più recenti in relazione ad un minore addensamento.

Queste condizioni di zone a bassa permeabilità affiancate a zone con permeabilità più elevata si rispecchia sia nella idrologia superficiale che in quella sotterranea. Infatti, appunto per l'impermeabilità dei rilievi, lo smaltimento delle acque superficiali piovane avviene con piene a rapido decorso. Queste acque arrivate nella pianura vengono in notevole quantità assorbite dai materiali alluvionali, dove passano ad alimentare la falda freatica ed eventuali falde profonde. L'assorbimento si effettua soprattutto laddove le alluvioni formano dei veri e propri coni di deiezione attorno ai rilievi, con potenza notevole e granulometria grossolana.

Nel complesso alluvionale quaternario, che occupa la pianura, la permeabilità può considerarsi medio-alta ed è maggiore nelle alluvioni più recenti in relazione ad un minore addensamento. Pala [1983] individuò due acquiferi, uno più superficiale con potenza di circa 30 metri, ed uno più profondo che supera i 150 metri che presenta localmente caratteri di salienza.

Per quanto riguarda le manifestazioni idro-termali, esse si ritrovano costantemente ai bordi del Graben del Campidano, si tratta per lo più di acque che, dopo una circolazione più o meno lenta e profonda entro i terreni del basamento granitico-metamorfico, risalgono lungo le linee

di frattura che contornano i bordi sia occidentali (SAR 11, *Sa Guardia* 31.2°C; SAR 33, *Acquacotta* 46.1°C) che orientali (SAR 18 *bagno antico di Sardara* 57°C).

I vari autori che si sono dedicati allo studio idrogeochimico di questa area [Bertorino *et alii* 1979, Bertorino *et alii* 1982, Caboi *et alii* 1985, Balia *et alii* 1985, Cidu *et alii* 1987] sono concordi nel ritenere come ipotesi più attendibile riguardo ad uno schema di circolazione che tutte le acque termali del Campidano avrebbero un'area di ricarica unica o equivalente e le differenze osservate nei parametri considerati sarebbero da imputare ad una diversa evoluzione delle acque di circolazione profonda. Le acque emergenti sul fianco occidentale del graben e quelle localizzate al centro sarebbero soggette a fenomeni di mescolamento in diverse proporzioni tra acque di precipitazione ed acque che hanno acquistato un certo grado di termalità a partire da acque meteoriche di infiltrazione assorbite nelle zone adiacenti al graben con altitudine compresa fra i 300 e 500 metri. Alle stesse acque termali profonde sarebbero da ricondurre anche i campioni ad oriente del graben per cui l'interazione acqua roccia a livello chimico si è fatta sentire maggiormente.

Bibliografia

BALIA R., CARROZZO M.T., CHIRENTI A., LODDO M., LUZIO D., MARGIOTTA C. (1983) - Carta gravimetrica della Sardegna. *Atti II GNGTS*, 461-470.

BALIA R., CIDU R., PALA A., RANIERI G., SERRA S. (1985) - Studio idrogeologico e geochimico per un razionale utilizzo delle sorgenti termali di S. Maria is Acquas presso Saradara (Sardegna). *V Congresso Internazionale sulle acque sotterranee, Taormina, 17-21 Nov. 1985*.

BALIA R., CIMINALE M., LODDO M., PATELLA D., PECORINI G. (1991) - A new geophysical contribution to the study of the Campidano geothermal area. *Geothermics*, **20**, (3), 147-163.

BERTORINO G., CABOI R., CAREDDA A.M., CIDU R., FANFANI L., PALA A., PECORINI G. (1979) - Caratteri geochimici delle acque termali della Sardegna meridionale quale primo contributo alla prospezione geotermica della regione. *Atti del I seminario informativo delle unità di ricerca di geotermia del CNR*.

BERTORINO G., CABOI R., CAREDDA A.M. (1981) - Caratteri idrogeochimici delle acque naturali della Sardegna meridionale. *Rendiconti Soc. It. Di Mineralogia e Petrologia*, **37**, 929-949.

BERTORINO G., CABOI R., CAREDDA A.M., CIDU R., FANFANI L. (1982) - Idrogeochimica del Graben del Campidano. *Estratto da "Ricerche geotermiche in Sardegna con particolare riferimento al Graben del Campidano". CNR-PFE-SPEG-RF-10_Pisa 1982*.

BERTORINO G., CABOI R., CAREDDA A.M., CIDU R., FANFANI L. (1982) - Alcune considerazioni sulla geochimica delle acque termali del Graben del Campidano. *Estratto da "Ricerche geotermiche in Sardegna con particolare riferimento al Graben del Campidano". CNR-PFE-SPEG-RF-10_Pisa 1982*.

CABOI R., CIDU R., FANFANI L., SITZIA R., ZUDDAS P. (1985) - Considerazioni su alcuni elementi minori disciolti nelle acque termali della Sardegna. *Atti del I seminario informativo delle unità di ricerca di geotermia del CNR*.

CHERCHI A., MONTADERT L. (1982) - Il sistema di rifting Oligo-miocenico del Mediterraneo Occidentale e sue conseguenze paleogeografiche sul Terziario sardo. *Mem. Soc. Geol. It.*, **24**, 387-400.

CIDU R. & PALA A. (1987) - Acquisizione di nuovi dati idrogeochimici nel Campidano meridionale. *XX Congresso Idrogeologia per lo sviluppo. CNR*.

CIMINALE M., GALDEANO A., GIBERT D., LODDO M., PECORINI G., ZITO G. (1985) - Magnetic survey in the Campidano Graben: description and interpretation. *Boll. Geof. Teor. Ed Appl.*, Vol XXVII, 107.

COCOZZA T., JACOBACCI A., SALVADORI L. (1974) - Schema stratigrafico-strutturale del massiccio sardo-corso. *Mem. Soc. Geol. It.*, **20**, 163-187.

GUERRA I. (1981) - Struttura crostale della Sardegna sulla base di dati sismici e gravimetrici. *Gruppo Italiano dei Grandi Profili Sismici. Atti I Convegno del Gruppo Nazionale di Geofisica della Terra Solida, CNR*.

LODDO M., MONGELLI F., PECORINI G. (1982) - Studi geologici, idrogeologici e geofisici finalizzati alla ricerca di fluidi caldi nel sottosuolo. In *"Ricerche geotermiche in Sardegna"*, CNR-PFE-RF-10, Pisa.

PALA A., PECORINI G., PORCU A., SERRA S. (1982) - Schema geologico strutturale della Sardegna. *Estratto da "Ricerche geotermiche in Sardegna con particolare riferimento al Graben del Campidano". CNR-PFE-SPEG-RF-10_Pisa 1982.*

Pecorini G. & Pomesano Cherchi A. (1969) - Ricerche geologiche e biostratigrafiche sul Campidano meridionale. *Mem. Soc. Geol. It.*, **8**, 421-451.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI**PREMESSA**

L'obiettivo principale di tale ricerca è stato quello di studiare, mediante un approccio multidisciplinare, la permeabilità delle formazioni argillose quali barriere geologiche per la migrazione dei radionuclidi nell'ambito di potenziali siti per impianti di smaltimento geologico dei rifiuti radioattivi a lunga vita. Per la realizzazione di tale studio, è stata necessaria, innanzi tutto, l'acquisizione di elementi di base per la comprensione dei processi di migrazione dei gas nei bacini argillosi, nonché delle relazioni tra fuga dei fluidi ed assetto geologico.

A tale scopo sono state oggetto di studio tre aree italiane:

- ⇒ **Orciatico (Toscana)**: quale analogo naturale per lo studio della migrazione dei gas in argille caratterizzate da diversi gradi di alterazione termale
- ⇒ **Colpasquale (Marche)**: quale analogo naturale per lo studio della migrazione dei gas lungo sistemi di faglie attive;
- ⇒ **Guasila-Suelli(Sardegna)**: quale analogo naturale per lo studio della migrazione dei gas in aree cratoniche stabili.

9.1 Orciatico (Toscana):quale analogo naturale per lo studio della migrazione dei gas in argille caratterizzate da diversi gradi di alterazione termale.

L'area di Orciatico (Toscana) è caratterizzata dalla presenza di un'intrusione alcalin-trachitica (Selagite, § 6.3) la cui messa in posto nelle argille plioceniche ha causato una alterazione termale delle formazioni argillose "ospitanti" che varia in funzione della distanza dall'intrusione stessa: il grado di metamorfismo è chiaramente alto nelle argille circostanti l'intrusione e decresce man mano che ci si allontana dal corpo intrusivo, fino ad essere completamente inalterate a circa 400 metri dalla Selagite.

Il campionamento dei gas del suolo è stato svolto in due fasi: una prima, in cui un campionamento areale ha interessato l'area per un raggio di circa un chilometro in modo tale da valutare gli effetti dell'intrusione sulla permeabilità delle formazioni argillose interessate da diversi gradi di alterazione termale, ed una seconda fase con un campionamento di dettaglio temporale effettuato in una piccola zona all'interno dell'area indagata per tentare di capire l'origine dei valori anomali di alcune specie gassose le cui concentrazioni sono notoriamente funzione di fattori climatici, biologici e di azioni antropiche (quali, ad esempio, l'utilizzo di concimi e fertilizzanti).

9.1.1 Campionamento areale. In una piccola area situata in prossimità dell'abitato di Orciatico, a pochi chilometri da Volterra (PI), sono stati raccolti 486 campioni di gas del suolo, con una densità di campionamento di circa 500 campioni/km². Il campionamento è stato effettuato durante il periodo estivo (da giugno a settembre 1997) per evitare che agenti atmosferici potessero alterare i valori di concentrazione dei gas del suolo (cfr. § 1.5). Nella tabella 9.I sono riportati alcuni parametri statistici descrittivi delle concentrazioni dei gas analizzati. Dai dati, si può osservare che l'area è caratterizzata da anomalie geochemiche elevate rispetto alla media dei valori nazionali sulle argille: in quest'area si evidenziano, infatti, delle "province anomale" per quanto riguarda sia la produzione che la migrazione dei gas endogeni. Attraverso l'elaborazione di mappe di distribuzione (kriging) si è potuto focalizzare meglio la localizzazione di tali valori elevati mettendo in luce la presenza di zone "anomale" con particolare significato.

Tabella 9.I: Principali parametri statistici descrittivi delle concentrazioni dei gas analizzati

Specie gassosa	Numero campioni	Valore Min.	Valore Max	Media	Deviazione Standard	Media*	Deviazione Standard *	Soglia di anomalia*	Soglia di anomalia **
Rn (Bq/L)	480	0	109.6	7.9	12.7	7.12	10.0	14.25	11.5
He (ppb)	486	-908	767	-75.09	178.8	-70.8	148.8	14.31	60
CO ₂ (% v/v)	466	0	7.63	0.66	0.90	0.61	0.73	1.11	1.2
CH ₄ (ppm)	466	0	35.7	2.24	1.79	2.15	0.78	3.13	2.4
C ₂ H ₄ (ppm)	466	0	2.32	0.17	0.31	0.15	0.27	0.32	0.05
C ₃ H ₈ (ppm)	466	0	6.84	0.29	0.60	0.24	0.38	0.59	0.9
COS (ppm)	466	0	11.5	1.55	2.18	1.46	1.95	2.64	2.5
SO ₂ (ppm)	466	0	1.35	0.08	0.18	0.07	0.14	0.17	0.35
CS ₂ (ppm)	466	0	0.76	0.08	0.16	0.08	0.15	0.16	0.1

* soglia di anomalia calcolata secondo la formula: media * + ½ deviazione standard*

** soglia di anomalia calcolata secondo Sinclair (1974)

La figura 9.1a-b mostra le mappe di isoconcentrazione rispettivamente per il radon e per l'anidride carbonica. Dall'esame delle mappe è possibile vedere come le concentrazioni più elevate dei due gas sono localizzati in corrispondenza del limite Selagite-argilla e del limite del complesso resistivo supposto da indagini geoelettriche effettuate in precedenza. In particolare, le concentrazioni più elevate di radon (>25 Bq/L) si individuano, oltre lungo i limiti suddetti, in prossimità dell'affioramento selagitico e lungo una stretta fascia, con direzione NO-SE, dove, sulla base di indagini geoelettriche effettuate in precedenza, si supponeva il limite delle argille metamorfosate (Termantite).

Nel settore orientale dell'area indagata, dove sono presenti le argille non metamorfosate, i valori di concentrazione delle due specie gassose sono molto bassi, in accordo con i valori noti sulla base di migliaia di campioni prelevati su suoli italiani (10-15 Bq/L per il radon e 1.6% per l'anidride carbonica) per le argille inalterate. La coincidenza dei valori anomali delle due specie gassose suggerisce la possibilità che l'anidride carbonica funga da gas "trasportatore" (*carrier gas*): se, infatti, la pressione della CO₂ è sufficiente, si può creare un flusso di gas (microbolle, filetti fluidi) capaci di captare e trasportare i gas in traccia (quali il radon, appunto) in modo da consentire a quest'ultimi un trasporto relativamente rapido per lunghe distanze. L'elaborazione delle mappe a rilievo ombreggiato ha permesso di mettere in evidenza i possibili andamenti delle concentrazioni anomale delle specie gassose analizzate: il colore grigio chiaro-bianco rappresenta le aree illuminate mentre con il grigio scuro-nero, le aree in ombra. Il limite tra queste aree indica l'orientamento della cresta anomala che può cambiare o essere confermata in funzione della posizione della luce. Ogni cresta individuata è stata evidenziata con un segmento; si è quindi fissata una unità di misura (in funzione della scala della mappa) di 1 cm, pari a 10 metri; la lunghezza di ogni segmento individuato è stata calcolata valutando il numero di unità presenti in esso. Il numero dei segmenti e le relative orientazioni sono state riportate su un diagramma a rosa: in questo modo è stato possibile avere delle indicazioni sulle principali direzioni di probabili elementi tettonici attivi. La figura 9.2a-b mostra le mappe a rilievo ombreggiato del Rn e della CO₂ e relativo diagramma a rosa in cui è possibile vedere che gli andamenti anomali per il radon hanno direzioni preferenziali NE-SO, ENE-OSO e NO-SE e, in maniera minore, N-S e E-O. Per quanto riguarda l'anidride carbonica, il diagramma a rosa evidenzia direzioni preferenziali NO-SE e minormente E-O e NE-SO. La distribuzione del metano caratterizza il settore settentrionale dell'area e la stretta area in cui sono presenti le argille fortemente metamorfosate (i valori anomali superano i 2.4 ppm). I valori di concentrazione di propano >1.5 ppm hanno una distribuzione molto simile a quella delle anomalie di metano. Anche la distribuzione dei valori anomali dei composti dello zolfo (in particolare COS e CS₂) sono stati individuati principalmente nel settore settentrionale dell'area, sia su argille metamorfosate che inalterate. In genere le concentrazioni

di queste specie gassose sono molto simili a quelli riportati in letteratura (nei suoli italiani, fatta eccezione per le aree geotermiche) e sono del tutto trascurabili, ma, in questo caso, i valori anomali sono piuttosto elevati ($\text{COS} > 10 \text{ ppm}$). È noto che sia i composti dello zolfo che gli idrocarburi leggeri possono avere origine biogenica e/o termogenica: per poter distinguere quale delle due origini prevalga in questo caso, sarebbero necessarie analisi isotopiche. Nonostante ciò, è possibile supporre che il corpo intrusivo di Orciatico abbia influenzato notevolmente la distribuzione e produzione dei gas del suolo dato che i valori di concentrazione più elevati sono maggiormente presenti sulle argille metamorfosate.

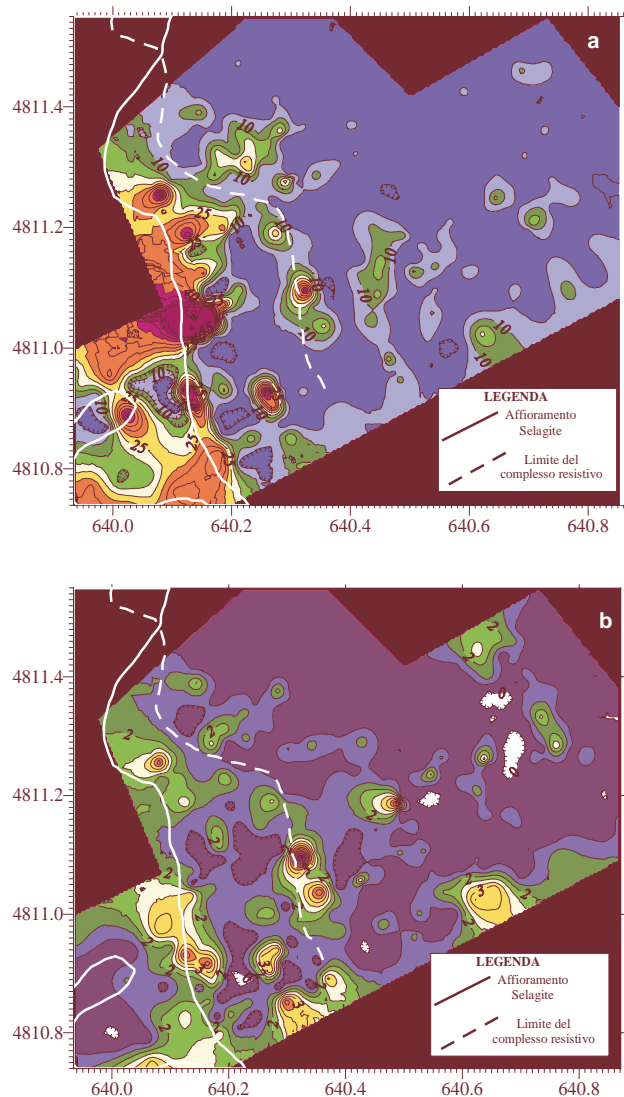


Fig. 9.1 Mappe di distribuzione delle concentrazioni di radon (a) e di anidride carbonica (b). Le concentrazioni più elevate per entrambe le specie gassose, sono localizzate lungo il limite Selagite-argilla e lungo il limite del complesso resistivo supposto da indagini geoelettriche. Valori elevati di radon vengono individuati, inoltre, in corrispondenza dell'affioramento selagitico e della Termantite (argille metamorfosate).

L'elaborazione statistica degli andamenti anomali di queste quattro specie gassose mettono tutte in evidenza una prevalente direzione NO-SE e, minormente, NE-SO e N-S.

La distribuzione dell'elio è abbastanza differente da quella degli altri gas: i valori più alti ($> 100 \text{ ppb}$) sono presenti nel settore nord-orientale dell'area caratterizzato dalle argille plioceniche, mentre anomalie negative sono individuabili in tutta l'area campionata. Una possibile ipotesi è che le anomalie negative di He sono prodotte da condizioni superficiali (quali ad esempio umidità del suolo e condizioni atmosferiche) che generano un disequilibrio locale di flusso tra questo gas e l'atmosfera. In questo caso anomalie negative si formano in genere quando la presenza di fratture favorisce la circolazione di acqua, tale che si verifica una carenza di He a causa della sua bassa solubilità nell'acqua. I valori positivi ($> 700 \text{ ppb}$) nelle argille inalterate permettono di supporre che le concentrazioni dell'elio siano dovute alla presenza di faglie e/o fratture che hanno favorito la migrazione del gas di origine

profonda verso la superficie. L'elaborazione statistica degli andamenti anomali dell'elio mostrano una prevalente direzione NE-SO e una minore NO-SE in accordo con dati regionali ottenuti durante una campagna precedente effettuata nel bacino della Val d'Era. Tale studio

regionale ha permesso di individuare zone caratterizzate da anomalie elevate principalmente allungate in direzione N-S e NO-SE e subordinatamente NE-SO e E-O (soprattutto nel settore nord-orientale del bacino e nell'area tra Laiatico e Montecatini in Val di Cecina) dove è stato

individuato un elevato flusso di He che suggerisce la presenza di sistemi di faglie e fratture che potrebbero agire come vie preferenziali di migrazione per i gas endogenici.

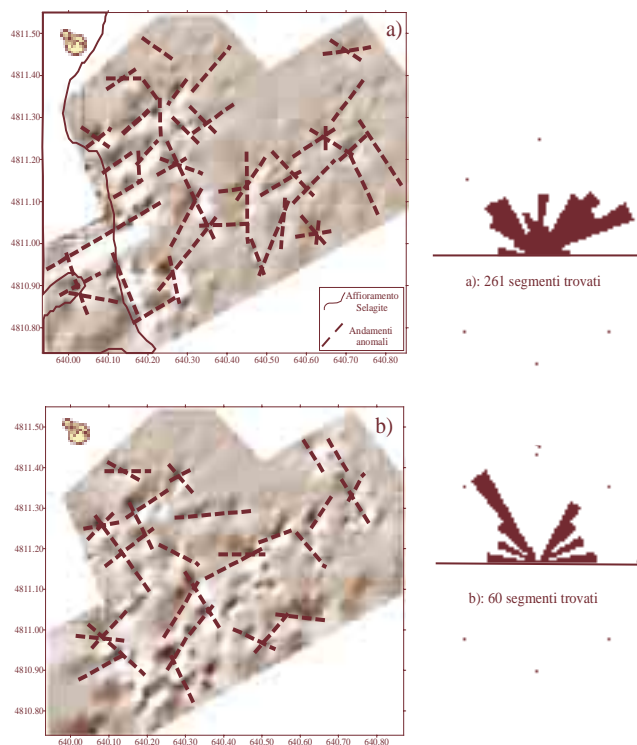


Fig. 9.2 Mappe a rilievo ombreggiato per il radon (a) e per l'anidride carbonica (b) con relativo diagramma a rosa delle anomalie geochimiche lineari osservate: le direzioni preferenziali degli allineamenti anomali del Rn sono NE-SO, ENE-OSO e NO-SE mentre per la CO₂, NO-SE e, in maniera minore E-O e NE-SO.

fratturazione superficiale ha favorito una circolazione dell'acqua piovana e, poiché la solubilità dell'He nell'acqua è molto bassa, un decremento della concentrazione dello stesso. Al contrario le argille intatte, dove è possibile notare un incremento dei valori regionali, hanno favorito l'accumulo dell'He.

Dalla mappa di distribuzione regionale del Rn e della CO₂ è stato possibile individuare un decremento del valore regionale a partire dalla Selagite, verso le argille metamorfosate fino alle argille intatte. Questo trend è ancor più evidente nella curva di regressione polinomiale ottenuta attraverso la proiezione di un set di dati lungo un asse mediano. Come si può facilmente constatare, si individua un graduale decremento dei valori a partire dal corpo intrusivo verso le argille non metamorfosate dove i valori tendono nuovamente a risalire proprio in corrispondenza dei valori più elevati dell'elio seguendo quello che è il trend regionale. Stesso

Dalla mappa di distribuzione regionale del Rn e della CO₂ è possibile individuare un decremento del valore regionale a partire dalla Selagite, verso le argille metamorfosate fino alle argille intatte. I comportamenti dei valori regionali di COS, CH₄ e C₃H₈ sono molto diversi l'uno dall'altro e rispetto ai gas precedenti: nonostante ciò, i valori più alti di questi tre gas si individuano nel settore nord-occidentale e sembrano decrescere in direzione SE. È molto difficile distinguere gli effetti del metamorfismo di contatto nella distribuzione regionale di COS, CH₄, C₃H₈ anche se è possibile notare che le argille non metamorfosate sono caratterizzate

da valori regionali molto bassi.

I valori regionali dell'He sono molto bassi in corrispondenza delle argille metamorfosate: ciò suggerisce, come detto in precedenza, che l'intensa

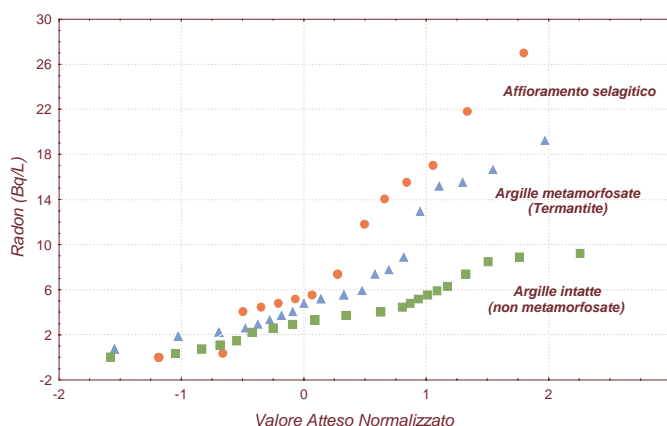


Fig.9.3 Curve di probabilità cumulata per il radon. I dati raccolti sono stati considerati in funzione della litologia del terreno (affioramento della Selagite, argille metamorfosate ed argille intatte). I grafici confermano il trend decrescente delle concentrazioni delle due specie gassose dalla Selagite alle argille intatte.

identico comportamento è stato registrato per la curva di regressione polinomiale dell'anidride carbonica.

La figura 9.3 mostra il grafico di curve di probabilità cumulata relative alla specie gassosa radon. Per la costruzione di tali curve, i dati raccolti sono stati suddivisi in funzione della loro locazione sull'affioramento selagitico, sulle argille metamorfosate e sulle argille intatte. Attraverso tale elaborazione il trend decrescente delle concentrazioni del radon dalla Selagite alle argille intatte è facilmente rilevabile: i diversi gradi di alterazione termale a cui sono state sottoposte le argille plioceniche hanno causato diversi gradi di permeabilità che il radon mette particolarmente in evidenza con le variazioni di concentrazioni.

9.1.2 Campionamento temporale. Nel settore settentrionale della zona indagata, in una piccola area compresa fra Fonte Carta e Casa Petroia, sono state condotte sei prospezioni dei gas del suolo nel periodo aprile-settembre 1999 nel tentativo di un monitoraggio dei valori di concentrazione di alcune specie gassose (COS , CS_2 , CH_4 e C_3H_8) i cui valori di concentrazione, dalla campagna regionale, erano risultati particolarmente elevati. Da questo tipo di prospezione si è voluto vedere se le variazioni climatiche e le variazioni delle condizioni del terreno (presenza di vegetazione, periodo di aratura, ecc.) potessero influenzare particolarmente le concentrazioni dei gas del suolo. Alla scadenza di un periodo di trenta giorni, sono stati raccolti 50 campioni di gas del suolo (densità: 1 campione/20 metri) nell'area suddetta ed altri 50 in un'area considerata di *background*, dove cioè anche dalle campagne precedenti i valori erano stati molto bassi, in accordo con la letteratura.

Il confronto dei risultati delle sei campagne di "monitoraggio" con quella a carattere regionale, non ha evidenziato notevoli variazioni di concentrazione delle diverse specie gassose analizzate. Ciò ha confortato l'ipotesi che anche le anomalie di concentrazione di queste specie gassose la cui origine (organica o inorganica, non può essere definita se non con l'analisi degli isotopi) in questo caso viene fortemente influenzata dalla presenza del corpo intrusivo.

9.1.3 Indagini geoelettriche. Nella zona compresa fra Fonte Carta e Casa Petroia, laddove è stata riscontrata una coincidenza di valori anomali di alcune (CO_2 , CH_4 , C_3H_8 , COS e CS_2) specie gassose, sono stati eseguiti sei profili di tomografia elettrica dipolare che hanno permesso di mettere in evidenza la presenza di lineamenti conduttivi che possono rappresentare zone altamente permeabili all'interno delle argille. In particolare sono stati definiti:

- ⇒ due lineamenti elettrici con andamento N-S (paralleli all'andamento tettonico regionale dominante) ad ovest di Fonte Carta e ad est di Casa Petroia. Questi lineamenti sono stati individuati dalla superficie fino ad una profondità di 70 metri;
- ⇒ due lineamenti elettrici con andamento E-O a sud (dalla superficie fino alla massima profondità) e ad est (da 50 m sotto la superficie fino alla massima profondità) di Fonte Carta.

I risultati dei profili hanno, inoltre, messo in evidenza che i valori di resistività decrescono a partire dalla Selagite sia verso le argille intatte sia verticalmente.

Tale indagine ha permesso di definire lo spessore del complesso resistivo (resistività $> 20\text{ohm}\cdot\text{m}$) che è inferiore ai 60-70 metri, inoltre, al di sotto del complesso resistivo vi sono dei terreni conduttori che sono da attribuire molto probabilmente alle argille. Dalla elaborazione di mappe di resistività si è potuto rappresentare la distribuzione areale di resistività a diverse profondità. Da tali mappe è stato possibile definire:

- * la presenza di resistività molto basse ($< 5\text{ ohm}\cdot\text{m}$) che sono da attribuire, molto probabilmente ad aree mineralizzate;
- * valori di resistività bassi sull'affioramento selagitico;

* lineamenti relativamente conduttori con direzione prevalente N-S e, minore, E-O.

9.1.4 Indagini magnetometriche. Sempre nella stessa piccola area sono stati realizzati 5 profili magnetometrici al fine di una migliore interpretazione dei dati ottenuti con la prospezione dei gas del suolo. La mappa delle anomalie magnetiche ha messo in evidenza un certo numero di dipoli che, confrontati con la mappa delle anomalie di concentrazione dei gas del suolo, sembrano coincidenti con i valori più elevati delle varie specie gassose. E' da tener presente, comunque, che la distanza tra le misure effettuate è stata di 20 metri, troppo elevata per un'area così piccola e forse interessata da corpi mineralizzati nel sottosuolo (come suggerito dai dati geoelettrici). Una campagna di prospezione magnetometrica più dettagliata potrebbe definire meglio la presenza di dipoli e l'effettiva relazione con le anomalie di concentrazione dei gas del suolo.

8.1.5 Analisi spettrometrica di campioni di terreno. Nell'area di Orciatice, sulla base del programma di ricerca volto all'individuazione e alla caratterizzazione del corpo intrusivo nelle argille plioceniche (progetto di ricerca CEE "Natural analogues of the thermo-hydro-chemical and thermo-hydro-mechanical response of clay barriers", Contract n° FI-4W/CT95/0014) l'ISMES ha condotto alcuni sondaggi in seguito ai quali sono state prelevate delle carote nel terreno per uno studio sulle specifiche delle argille (caratteristiche

Sondaggio	Denominazione de campione	Profondità di prelievo (m)
I1	IS2	2.40-2.55
I1	IS3	16.10-16.25
I1	IS4	30.20-30.30
I4	IS5	2.60-2.75
I5	IS6	2.90-3.00
I3	IS1	6.80-6.90 (vulcanico)

Tabella 9.II Denominazione e profondità di prelievo delle carote

nella tabella 9.II. L'ubicazione dei sondaggi da cui sono state prelevate le carote è rappresentata dalla figura 9.4: come si può vedere il campione I3 è stato prelevato sull'intrusione vulcanica ("Selagite") mentre gli altri sulle argille plioceniche caratterizzate però da differenti gradi di alterazione termale in seguito all'intrusione stessa. Le caratteristiche mineralogiche delle carote sono riassunte in tabella 9.III. I minerali identificati nelle carote, ad eccezione del campione I3/IS1, sono quarzo, calcite e feldspati (plagioclasti) che sono stati individuati attraverso diffrazione a raggi x. In quasi tutti i campioni la mineralogia originaria è stata alterata dall'intrusione del laccolite: la caolinite, ad esempio, decresce man mano che si analizzano campioni prossimi all'intrusione, in I4 la clorite è stata sostituita da strati misti clorite/smectite ed è stato registrato un incremento di potassio nei campioni prelevati a pochi metri dalla Selagite dato che tale elemento è molto più abbondante nelle rocce vulcaniche che nelle formazioni plioceniche.

mineralogiche, geotecniche, chimico-fisiche, ecc.) sottoposte a diversi gradi di alterazione termale. Sei di tali carote sono state utilizzate per analisi isotopiche ai fini della presente ricerca. Le analisi sono state condotte nei laboratori dell'ANPA grazie alla collaborazione della Dottoressa Belli e del Sig. Marchetti. Le caratteristiche principali delle sei carote sono brevemente descritte

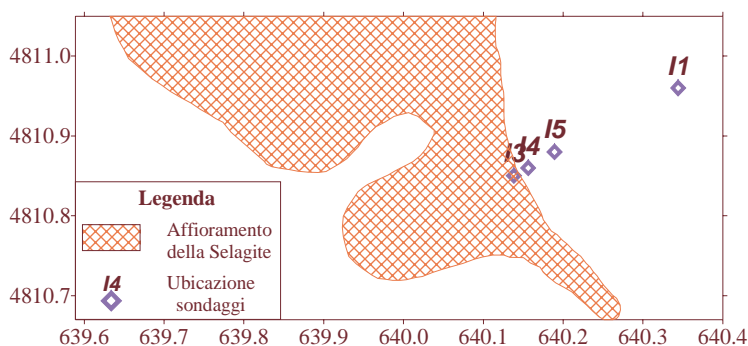


Fig. 9.4 Ubicazione dei sondaggi da cui sono state prelevate le carote analizzate.

I radionuclidi di interesse sono stati il radon, della famiglia radioattiva il cui capostipite è il ^{238}U , e il toron, che fa parte della famiglia il cui capostipite è il ^{232}Th . In ogni catena radioattiva si possono distinguere dei segmenti in cui i nuclidi sono in equilibrio secolare tra loro, ovvero hanno tutti la stessa concentrazione di attività. All'interno di questi segmenti è possibile determinare la concentrazione di attività di nuclidi a lunga vita media misurando quella di nuclidi figli a breve vita media, per i quali è facile raggiungere in laboratorio la condizione di equilibrio secolare con i precursori. Nella catena dell' ^{238}U è possibile misurare la concentrazione di attività dell' ^{238}U stesso

Tab. 9.III Quadro riassuntivo delle principali caratteristiche mineralogiche delle carote prese in esame.

Campione	Minerali individuati	
I1	clorite illite illite/smectite	calcite quarzo plagioclasio
I3	biotite k-feldspati (neoformazione)	
I4	clorite illite clorite/smectite	calcite quarzo plagioclasio
I5	clorite illite illite/smectite	caolinite calcite quarzo plagioclasio

dal $^{234\text{m}}\text{Pa}$. Il segmento della catena che contiene il radon ha come capostipite il ^{226}Ra , la cui concentrazione di attività si può ricavare dal ^{214}Pb e dal ^{214}Bi .

Nella catena del ^{232}Th , il primo figlio, il ^{228}Ra ha vita media troppo lunga per andare in equilibrio secolare col diretto progenitore, che perciò si considera da solo. E' tuttavia possibile misurare la concentrazione di attività del ^{228}Ra , capostipite del segmento successivo, da una misura del ^{228}Ac , e considerare questa misura come concentrazione di attività limite della catena.

Riassumendo, i radionuclidi scelti per la misura sono il ^{238}U , il ^{226}Ra , il ^{228}Ra ed il ^{228}Th le cui concentrazioni di attività vengono determinate come segue:

- ⇒ per il ^{238}U dalla riga a 1001 keV del nuclide figlio $^{234\text{m}}\text{Pa}$;
- ⇒ per il ^{226}Ra dalla medie delle righe principali dei nuclidi ^{214}Pb e ^{214}Bi ;
- ⇒ per il ^{228}Ra dalla medie delle righe principali del nuclide ^{228}Ac ;
- ⇒ per il ^{228}Th dalla medie delle righe principali dei nuclidi ^{212}Pb , ^{212}Bi e ^{208}Tl .

In tabella 9.IV sono stati riportati i radionuclidi scelti per la determinazione delle concentrazioni di attività dei capostipiti ^{40}K , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th .

Le concentrazioni di attività dei radionuclidi capostipiti presenti nei campioni analizzati sono riportati in tabella 9.V.

Tab.9.IV Quadro riassuntivo dei radionuclidi scelti per la determinazione delle concentrazioni di attività di ^{40}K , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th .

Capostipite	^{40}K	^{238}U	^{226}Ra	^{228}Ra	^{228}Th
Nuclidi figli		$^{234\text{m}}\text{Pa}$	^{214}Pb e ^{214}Bi	^{228}Ac	^{212}Pb , ^{212}Bi e ^{208}Tl

I risultati ottenuti sono stati rappresentati attraverso istogrammi in cui è stata presa in considerazione la media pesata dell'attività (Bq/g) di ogni nuclide individuato, mettendo in relazione i sei campioni analizzati (Figg. 9.5 e 9.6). Si è ritenuto necessario elaborare un istogramma a parte per il nuclide ^{40}K dato che la scala di valori era troppo elevata rispetto agli altri nuclidi, impedendo così di visualizzare correttamente tutti i dati. Per i campioni I1/IS2, I1/IS3 e I1/IS4 è stato elaborato un ulteriore istogramma dato che tali campioni appartengono allo stesso carotaggio ma sono stati prelevati a profondità diverse (Fig. 9.7). Appare evidente dalla figura 9.5 come i valori di concentrazione di attività del campione I3/IS1 siano particolarmente elevate rispetto agli altri campioni: si tratta dell'unico campione prelevato sulla Selagite e che, quindi, è ricco di elementi radiogenici che caratterizzano il corpo intrusivo stesso. Il confronto degli altri campioni non sembra particolarmente significativo, le piccole differenze percepite, ad esempio, tra i tre campioni appartenenti allo stesso carotaggio (I1/IS2, I1/IS3 e I1/IS4) sono trascurabili.

Tab 9.V Concentrazioni di attività dei radionuclidi dapostipiti. Le concentrazioni di attività hanno livello di confidenza del 68%. *Valore di MDA (Minima Attività Rilevabile, livello di confidenza del 95%)

Radionuclide Capostipite	Attività (Bq/g) I1/IS4	Incertezza Attività	Attività (Bq/g) I1/IS3	Incertezza Attività	Attività (Bq/g) I1/IS2	Incertezza Attività
⁴⁰ K	7.71E-01	1.63 E-02	8.43 E-01	1.77 E-02	8.18 E-01	1.72 E-02
²³⁸ U	5.86 E-02*		4.23 E-02	7.85 E-03	3.29 E-02	7.54 E-03
²²⁶ Ra	3.56 E-02	2.66 E-03	3.41 E-02	2.63 E-03	3.20 E-02	2.47 E-03
²²⁸ Th	4.43 E-02	4.73 E-03	5.10 E-02	2.50 E-03	5.11 E-02	2.54 E-03
²²⁸ Ra	4.49 E-02	4.79 E-03	4.38 E-02	4.90 E-03	4.54 E-02	4.75 E-03

Radionuclide Capostipite	Attività (Bq/g) I4/IS5	Incertezza Attività	Attività (Bq/g) I3/IS1	Incertezza Attività	Attività (Bq/g) I5/IS6	Incertezza Attività
⁴⁰ K	9.02E-01	1.01E-02	2.02E+00	4.18E-02	8.17E-01	1.72E-02
²³⁸ U	2.95E-02	8.39E-03	2.45E-01	1.29E-02	6.11E-02*	
²²⁶ Ra	3.26E-02	2.49E-03	1.71E-01	9.08E-03	3.52E-02	2.65E-03
²²⁸ Th	4.92E-02	2.35E-03	4.83E-01	1.89E-02	5.49E-02	2.67E-03
²²⁸ Ra	4.73E-02	4.85E-03	4.30E-01	4.51E-02	4.78E-02	5.00E-03

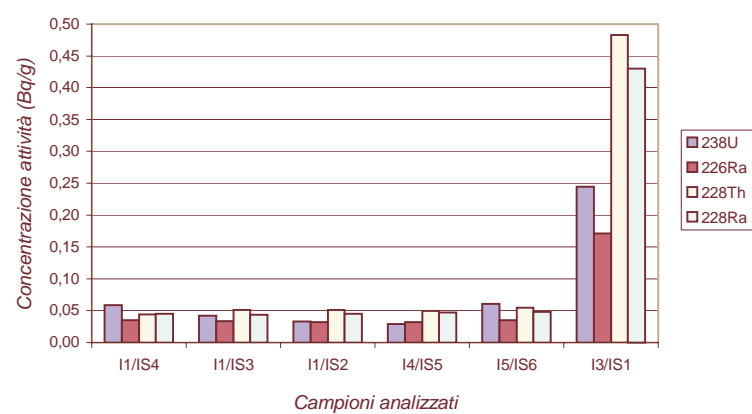


Fig. 9.5 Confronto delle concentrazioni di attività dei radionuclidi capostipiti tra i sei campioni analizzati. L'unico campione che ha concentrazioni di attività spiccate è quello prelevato sulla Selagite.

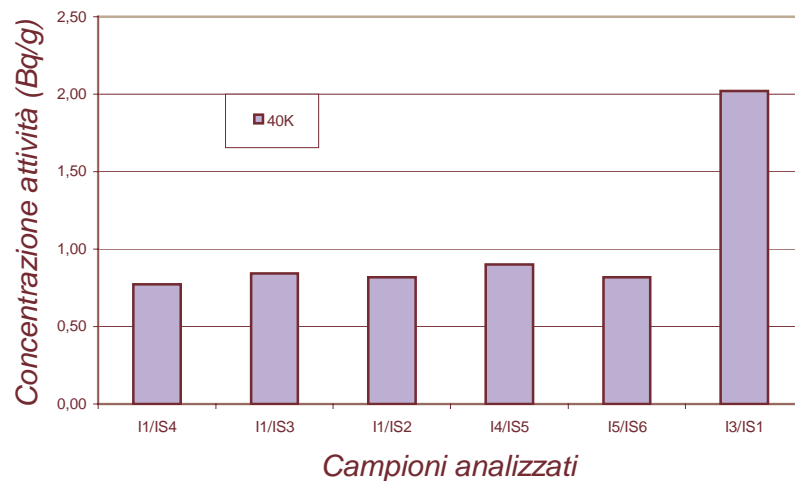


Fig. 9.6 Confronto dei valori di concentrazione di attività del ^{40}K tra i diversi campioni analizzati. Anche in questo caso, solo il campione I3/IS1, prelevato sulla Selagite, mostra un valore che spicca rispetto agli altri.

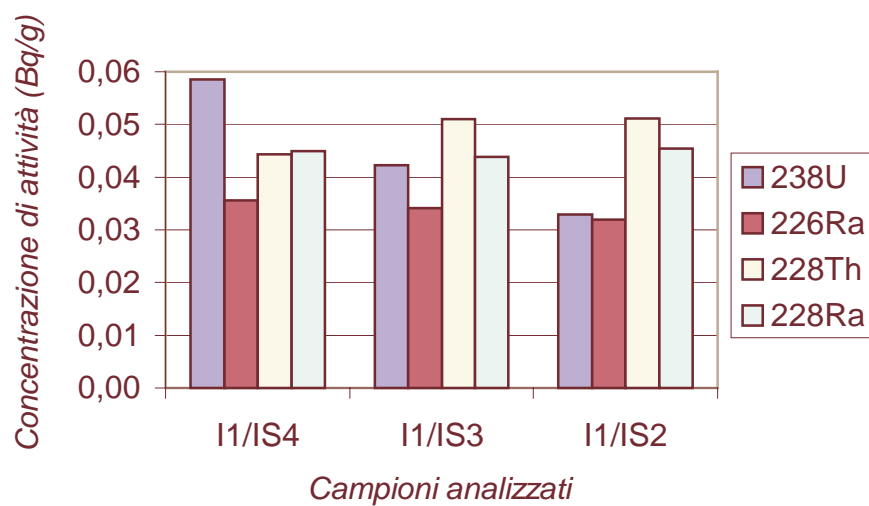


Fig. 9.7 Istogramma dei valori di concentrazione di attività dei radionuclidi capostipiti individuati per i campioni I1/IS2, I1/IS3 e I1/IS4 appartenenti allo stesso carotaggio ma prelevati a profondità diverse.

9.2 Colpasquale (Marche): quale analogo naturale per lo studio della migrazione dei gas del suolo lungo sistemi di faglie attive

Nel periodo settembre-ottobre 1997, in occasione del terremoto che ha colpito l'Umbria e le Marche, sono stati raccolti, a seguito di due campagne distinte, un totale di 409 campioni di gas del suolo. Il campionamento è stato di estremo dettaglio: le misure di radon sono state effettuate ogni 30-40 metri mentre ogni 10-15 metri è stato raccolto un campione di gas da analizzare, in seguito, in laboratorio. Il campionamento è stato effettuato in tre diverse località e nello specifico:

- Colpasquale (San Martino): n°94 misure dell'attività del radon e n°222 campioni di gas del suolo;
- Piano di Annifo: n°23 misure del Rn e 68 campioni di gas del suolo;
- Cesi: 44 misure del Rn e 119 campioni di gas del suolo

In tutte e tre le località, è stato, inoltre, prelevato un totale di n°36 campioni di gas del suolo da scatole di flusso.

Ad un anno di distanza dal primo evento sismico si è ritenuto opportuno ripetere il campionamento dei gas del suolo solo nelle stesse aree per la comprensione delle modalità di migrazione dei gas in condizioni post stress sismico. Non è stato possibile ripetere le campagne di prospezione a Cesi e nel Piano di Annifo a causa dell'insediamento di campi sia militari che appartenenti alla Protezione Civile sopraggiunti nel frattempo per soccorrere gli abitanti del posto. Nell'area di Colpasquale, invece, è stato possibile raccogliere altri 300 campioni di gas del suolo con una densità di un campione/10-15 metri e 300 misure di radon al fine di ottenere informazioni di estremo dettaglio in una zona che ha subito particolarmente gli effetti del sisma del 1997. Inoltre il campionamento è stato esteso ad est di quest'area (località Fontanelle) in cui sono stati raccolti 94 campioni di gas del suolo ad una distanza di circa 50m l'uno dall'altro (campionamento areale) ed effettuate altrettante misure di radon *in situ*. Lo scopo di quest'ultima raccolta di dati è stata necessaria per avere un confronto dei trends di anomalia ottenuti precedentemente con quelli di un'area a qualche chilometro di distanza e relativamente più grande. Il campionamento nell'area di Colpasquale è stato nuovamente ripetuto alla fine del mese di settembre 1999 con la raccolta di 133 campioni di gas del suolo (densità: 1 campione ogni 30 metri). Nella tabella 9.VI sono stati riassunti tutti i principali parametri statistici relative alle campagne effettuate nei tre anni di campionamento.

L'elaborazione dei dati (Fig.9.8) ha permesso di evidenziare una certa variabilità dei valori di concentrazione dei gas del suolo, nella zona di Colpasquale, nel corso dei tre anni di campionamento. I risultati delle prime due campagne (condotte a circa tre settimane di differenza l'una dall'altra) mostravano dei valori di radon piuttosto alti (>100 Bq/L) ed estesi in quasi tutta l'area campionata. Ad un anno di distanza il radon presenta dei valori ancora piuttosto elevati ma sembrano delimitati ad una zona ben precisa. L'ultima campagna ha permesso di definire meglio tale zona in cui le anomalie di concentrazione sembrano avere una direzione preferenziale, conforme alla

tettonica regionale. Ciò può essere particolarmente significativo della presenza di strutture sepolte (faglie e/o fratture) riconducibili all'evento sismico del 1997.

Tab. 9.VI Principali parametri statistici dei campioni di gas del suolo prelevati a Colpasquale, Cesi e Piano di Annifo (Marche e Umbria, 1997).

<i>Specie Gassosa</i>	Numer o campio ni	<i>Valore Minimo</i>	<i>Valore Max</i>	<i>Media</i>	<i>Deviazione Standard</i>	<i>Soglia di anomalia *</i>	<i>Soglia di anomalia **</i>
Colpasquale - 1° campagna							
Rn(Bq/L)	56	1.85	115	30	22	41	39
He (ppb)	108	-700	85	-30	114	27	---
CO ₂ (%)	93	0.03	1.55	0.43	0.28	0.57	0.37
CH ₄ (ppm)	93	0.98	10.4	2.34	1.03	2.85	1.72
Colpasquale - 2° campagna							
Rn(Bq/L)	42	16	210	61	44	83	51
He (ppb)	113	-258	141	-29	69	5.5	---
CO ₂ (%)	110	0	1.71	0.43	0.27	0.56	0.42
CH ₄ (ppm)	110	0.56	3.8	1.72	0.47	1.95	1.30
Cesi - 1° campagna							
Rn(Bq/L)	31	2.96	44	14.4	11.5	20.15	18
He (ppb)	66	-138	125	-7.7	47.4	16	---
CO ₂ (%)	66	0	0.96	0.39	0.22	0.5	---
CH ₄ (ppm)	66	0.34	5.07	2.2	0.69	2.54	1.7
Cesi - 2° campagna							
Rn(Bq/L)	18	7	38	20.7	9.95	25.7	21
He (ppb)	53	-114	106	-16	44.7	6.35	---
CO ₂ (%)	53	0.06	0.62	0.22	0.07	0.25	---
CH ₄ (ppm)	53	0.97	2.87	1.81	0.34	1.98	1.95
Piano di Annifo - 1° campagna							
Rn(Bq/L)	12	4.07	19.2	12.3	5.7	15.5	---
He (ppb)	34	-180	721	17.5	142	88.5	---
CO ₂ (%)	34	0.08	1.1	0.44	0.25	0.56	---
CH ₄ (ppm)	34	1.5	3.9	2.35	0.55	2.62	2.3
Piano di Annifo - 2° campagna							
Rn(Bq/L)	11	6.3	26	18.5	5.28	21.14	---
He (ppb)	34	-161	35	-39	47.6	----	---
CO ₂ (%)	34	0	1.4	0.5	0.32	0.66	---
CH ₄ (ppm)	34	1.12	4.3	2.3	0.87	2.73	1.8

Principali parametri statistici dei campioni di gas del suolo prelevati a Colpasquale, e in località Fontanelle (Marche, 1998).

<i>Specie Gassosa</i>	Numer o campio ni	<i>Valore Minimo</i>	<i>Valore Max</i>	<i>Media</i>	<i>Deviazione Standard</i>	<i>Soglia di anomalia *</i>	<i>Soglia di anomalia **</i>
Colpasquale							
Rn (Bq/L)	300	5.2	173	20.85	17.02	29.36	31

He (ppb)	300	-1931	4649	-327	692	19	370
CO ₂ (%)	298	0	4.81	0.52	0.46	0.75	1.3
CH ₄ (ppm)	300	0	89.98	2.73	5.11	5.3	3
Fontanelle							
Rn (Bq/L)	94	2.6	122.5	22	20.5	32.2	36
He (ppb)	94	-1044	167741	2465	18670	11800	250
CO ₂ (%)	93	0.05	3.91	0.91	0.78	1.3	1.4
CH ₄ (ppm)	93	0.3	15.5	2.4	1.94	3.37	2.6

Principali parametri statistici dei campioni di gas del suolo prelevati a

Colpasquale (Marche, 1999)

<i>Specie Gassosa</i>	Numer o campio ni	<i>Valore Minimo</i>	<i>Valore Max</i>	<i>Media</i>	<i>Deviazione Standard</i>	<i>Soglia di anomalia *</i>	<i>Soglia di anomalia **</i>
Colpasquale							
Rn (Bq/L)	133	0	314	52.91	56.65	81.235	14.85
He (ppb)	132	-1722.59	22654.80	201.48	2117.95	1260.455	208.32

* Soglia di anomalia calcolata secondo la formula : media +1/2 deviazione standard

** Soglia di anomalia calcolata secondo Sinclair (1974)

9.3 Guasila-Suelli (Sardegna): quale analogo naturale per lo studio della migrazione dei gas del suolo in aree cratoniche stabili.

In un'area compresa fra gli abitati di Suelli e Guasila a circa 40 km da Cagliari è stata condotta una prospezione dei gas del suolo a carattere regionale (4 campioni per kmq). Sono stati raccolti 168 campioni di gas del suolo ed effettuate altrettante misure di radon *in situ* in un'area di 42 kmq. (Fig 9.9).

Lo scopo di tale prospezione è stato quello di avere dei valori standard, di riferimento, dato che la Sardegna è un'area cratonica stabile in cui non sono stati rilevati fenomeni tettonici recenti, che permettessero di valutare correttamente i dati acquisiti dalle campagne precedenti. In effetti i risultati ottenuti hanno dato la possibilità di confermare alcune delle ipotesi sui principali meccanismi di migrazione dei gas del suolo.

Più del 90% dei valori di concentrazione del radon è inferiore a 20 Bq/L, il resto ha valori piuttosto elevati (fino a 98.79 Bq/L) localizzati però o in prossimità di affioramenti granitici o trachitici, o lungo contatti litologici di formazioni a diversa permeabilità (alluvioni-argille). La distribuzione dell'elio è molto simile a quella del radon e, anche in questo caso, una percentuale molto alta (> 80%) dei valori di concentrazione è inferiore alla soglia di anomalia (< 200 ppb, secondo la stima nazionale).

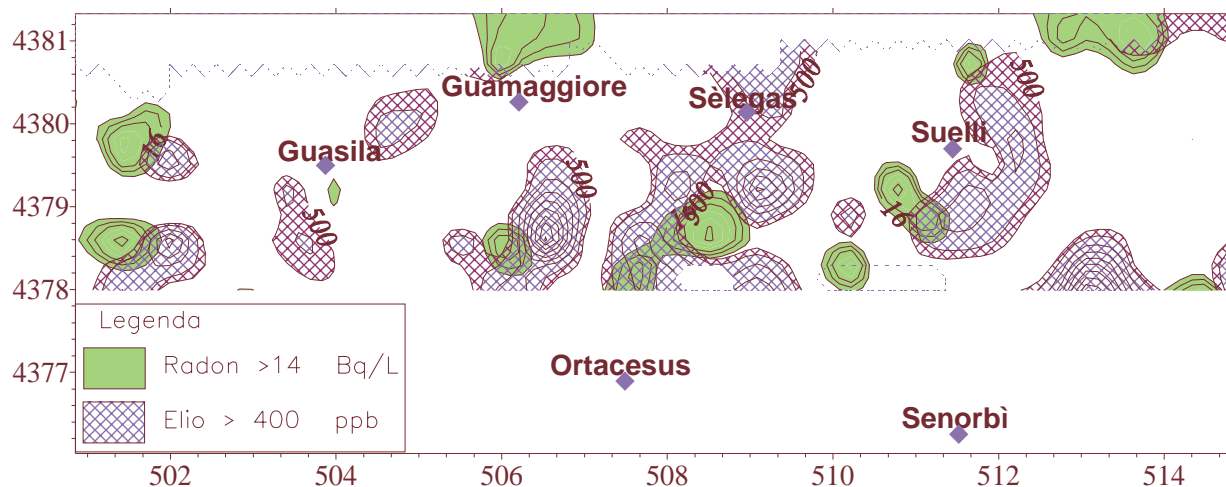


Fig. 9.9 Mappa di distribuzione delle concentrazioni di elio e di radon: le anomalie di concentrazione dei due gas spesso si sovrappongono e si trovano in prossimità di affioramenti granitici o trachitici, o lungo contatti litologici (alluvioni-argille).

Specie Gassosa	Media	Deviazione Standard	Valore Min.	Valore Max
Radon (Bq/L)	9.27	11.52	0	98.79
Elio (ppb)	116.36	1954.42	-4019.4	10440

Tab.9.VII Principali parametri statistici dei campioni di gas del suolo: è da sottolineare che il 93% dei valori di radon ha concentrazioni <20 Bq/L, mentre l'80% dei valori di elio ha concentrazioni <200 ppb.

Conclusioni

I risultati ottenuti da questa ricerca hanno permesso di ampliare le conoscenze sulla permeabilità delle formazioni argillose sia interessate da diversi gradi di alterazione termale, sia presenti in aree tettonicamente attive o geologicamente stabili. L'aver messo a confronto tre aree con caratteristiche geologico-strutturali molto diverse fra loro ha dato l'opportunità di acquisire il maggior numero di informazioni possibili sul comportamento delle argille quali potenziali barriere geologiche alla migrazione di radionuclidi da sistemi di confinamento di scorie radioattive a lunga vita. Le tre aree scelte, hanno avuto la funzione di "analoghi naturali", cioè aree che, per le loro particolari caratteristiche, potevano dare informazioni sui processi di migrazione dei gas del suolo non facilmente raggiungibili da esperimenti di laboratorio a causa della complessità dei fenomeni coinvolti in ogni singola situazione geologica considerata.

La presente ricerca ha mostrato come, attraverso l'impiego di alcune metodologie di campagna, pur nella limitatezza e nella relativa imprecisione dei risultati ottenibili, sia possibile acquisire dati sul comportamento e sulla migrazione dei gas a scala geologica.

Lo studio degli analoghi naturali è senza dubbio il modo migliore per affrontare le molteplici problematiche inerenti la realizzazione di un deposito per lo smaltimento di scorie radioattive a lunga vita, soprattutto quando si è in presenza di situazioni geologiche piuttosto complesse, come accade in Italia, e le simulazioni in laboratorio non sono di facile attuazione o non permettono di avere dati in tempi relativamente brevi.

I risultati ottenuti hanno permesso di trarre le seguenti conclusioni finali:

Orciatico (Toscana)

1. La permeabilità delle argille è particolarmente sensibile alle variazioni di temperatura: lo studio dei gas del suolo ha identificato la presenza di anomalie di concentrazione delle specie gassose endogene laddove si supponeva che il basso grado di metamorfismo (intorno ai 100°C) non avesse avuto effetti permanenti sulla plasticità tipica delle formazioni argillose. Solo quando il grado di metamorfismo è nullo, le argille confermano l'abituale tendenza ad essere di ostacolo alla migrazione dei fluidi.

2. Le argille, al di là dello spessore e della naturale plasticità, se metamorfosate e fratturate divengono molto permeabili facilitando la migrazione dei gas del suolo e, quindi, di radionuclidi se si fosse in presenza di un deposito di scorie radioattive.

3. Il decremento di valori di concentrazione delle specie gassose analizzate in funzione della lontananza con il corpo intrusivo, ha messo in evidenza la stretta relazione fra grado di alterazione termale (e, quindi, grado di permeabilità) delle argille e migrazione dei gas del suolo.

4. La validità del metodo di prospezione dei gas del suolo per la valutazione della permeabilità delle argille, è stata confermata dalle indagini geoelettriche che hanno messo in evidenza il decremento dei valori di resistività a partire dalla Selagite verso le argille intatte.

5. La presenza di associazioni gassose caratteristiche (ad esempio, Rn e CO₂) ha contribuito a valutare l'effettiva provenienza endogena di alcune specie gassose. La coincidenza dei valori anomali del radon (gas in traccia) con quelli dell'anidride carbonica suggerisce la possibilità che quest'ultimo funga da gas "trasportatore" (*carrier gas*): se, infatti, la pressione della CO₂ è sufficiente, si può creare un flusso di microbolle capaci di captare e trasportare i gas in traccia in modo da consentire a quest'ultimi un trasporto relativamente rapido per lunghe distanze.

6. Le alte concentrazioni di alcuni gas quali COS, CH₄ e C₃H₈, fanno ipotizzare la presenza di mineralizzazioni sotto la superficie, ipotesi avvalorata anche dai risultati delle prospezioni geoelettriche e, per quanto limitate, dalle indagini magnetometriche

Colpasquale (Marche)

1.L'analisi della variazione delle concentrazioni di alcune specie gassose, quali il radon, l'elio e l'anidride carbonica, hanno dimostrato che la permeabilità delle argille è chiaramente funzione delle variazioni del campo di stress: al di là del degassamento iniziale per la presenza di numerosi fratture beanti, man mano che si ripristinano le condizioni di equilibrio per l'accumulo delle specie gassose di origine endogena, i valori di concentrazione dei gas aumentano, mettendo in evidenza la via di migrazione più facile (faglia) per arrivare in superficie.

2.Le anomalie di concentrazione sembrano avere una direzione preferenziale, in accordo con le principali direttrici tettoniche dell'area (in particolare con la faglia S. Martino-Costa con direzione NNO-SSE, che passa attraverso l'area campionata e che è stata una delle strutture attive riconducibili all'evento sismico del 1997). Ciò è particolarmente significativo in quanto conferma la teoria della migrazione di gas endogeni lungo vie preferenziali di fuga (faglie e/o fratture) permettendo la loro probabile localizzazione quando sono sepolte da coltri sedimentarie.

Guasila-Suelli (Sardegna)

Le prospezioni dei gas del suolo effettuate in Sardegna hanno contribuito notevolmente a valutare l'effettiva capacità di isolamento delle argille: in un'area cratonica stabile, quale quella del Graben del Campidano in cui non sono stati rilevati fenomeni tettonici recenti, la valutazione delle concentrazioni dei gas del suolo è servita come standard di riferimento per i dati acquisiti dalle campagne precedenti.

In effetti, i risultati ottenuti sono stati particolarmente incoraggianti: più del 90% dei valori di concentrazione del radon è inferiore a 20 Bq/L (soglia di anomalia nazionale valutata sulla base di quasi 10.000 campioni di gas del suolo analizzati). I pochissimi valori di concentrazione elevata (fino a 98.79 Bq/L) che sono stati trovati, sono localizzati in prossimità di affioramenti granitici o trachitici (come è noto, i livelli di radiazioni in corrispondenza di questo tipo di rocce risultano aumentate di un fattore 10 rispetto ai valori medi) o lungo contatti litologici (alluvioni-argille) di formazioni a diversa permeabilità.

La distribuzione dell'elio è molto simile a quella del radon e, anche in questo caso, una percentuale molto alta (> 80%) dei valori di concentrazione è inferiore alla soglia di anomalia (< 200 ppb, secondo la stima nazionale).

I risultati ottenuti, pur essendo molto interessanti, costituiscono il primo tentativo di studio, nella letteratura internazionale, nel riconoscimento del comportamento delle argille in funzione della migrazione dei gas endogeni. Poiché, quindi, non esistono termini di confronto a livello bibliografico, non possono essere considerati conclusivi, soprattutto per quanto riguarda l'area di Orciatino. Ulteriori indagini geoelettriche e magnetometriche potrebbero verificare l'effettiva presenza di aree mineralizzate supposte nel sottosuolo che giustificerebbero le anomalie di concentrazione di alcune specie gassose (composti dello zolfo ed idrocarburi leggeri). Le analisi isotopiche di campioni di terreno effettuate non hanno dato risultati particolarmente significativi anche perché di numero molto limitato: ulteriori campioni sia superficiali che profondi e in numero tale da avere una valutazione globale

dell'area campionata, darebbero un quadro più completo nella valutazione della provenienza dei gas e di eventuali processi di frazionamento. Un ulteriore contributo potrebbe essere dato dall'analisi dei gas disciolti nelle acque sia di sorgente che da falde acquifere superficiali e profonde , finalizzato allo studio dei processi di genesi, migrazione ed accumulo dei fluidi nel sottosuolo.

Al di là di indagini integrative, tuttavia, si auspica che quanto presentato in questo lavoro possa essere un valido contributo allo sviluppo dei concetti teorici che sono alla base dell'utilizzo dei gas del suolo nella valutazione del rischio ambientale associato alla migrazione di radionuclidi da depositi di scorie radioattive e nella caratterizzazione di siti.