

**TOSCANA**  
A. De Greyss - Pianta della Provincia inferiore di Siena, anno 1773.  
Archivio di Stato di Siena.  
Su concessione del Ministero per i Beni Culturali ed Ambientali  
(Autorizzazione n. 307 del 11. 08. 97).

# La cartografia geochemica della Toscana meridionale

## Criteri di realizzazione e rilevanza ambientale attraverso gli esempi di Hg, As, Sb, Pb e Cd

### *Geochemical maps of Southern Tuscany*

### *Construction criteria and environmental relevance through the Hg, As, Sb, Pb, Cd examples*

---

PROTANO G. (\*), RICCOBONO F. (\*), SABATINI G. (\*)

**RIASSUNTO** – Tra le numerose e varie applicazioni della cartografia geochemica emerge per importanza quella relativa ai molteplici aspetti della salvaguardia ambientale ed, in particolar modo, ai problemi connessi con l'inquinamento dei sistemi naturali da parte di elementi tossicologicamente pericolosi.

Carte e mappe geochemiche possono rappresentare per geologi, geochemici, agronomi, chimici, epidemiologi, biologi e quant'altri si occupano di tematiche legate all'ambiente, strumenti di riferimento fondamentali attraverso i quali ricostruire ed individuare, nel territorio di competenza, la distribuzione geochemica in superficie degli elementi indagati, conoscere i valori del fondo naturale regionale degli stessi e localizzare aree di attenzione e livelli delle anomalie. Solo un tale strumento può consentire infatti un corretto inquadramento delle principali problematiche ambientali ed una adeguata valutazione delle possibili ipotesi di intervento correttivo.

In questo quadro, il presente contributo è stato orientato verso la realizzazione di carte geochemiche regionali, alla scala 1:250.000, estese al territorio della Toscana meridionale e relative a 5 elementi pesanti (As, Cd, Hg, Pb e Sb) scelti tra i più significativi dal punto di vista tossicologico. Per far ciò sono stati utilizzati dati provenienti da una pregressa campagna di prospezione geochemica a carattere strategico-regionale su sedimenti fluviali, nell'ambito della quale sono stati prelevati 20.191 campioni (per un totale di oltre 500.000 analisi) distribuiti su di una superficie complessiva di circa 5.000 Km<sup>2</sup>, secondo una densità media di 4 campioni/Km<sup>2</sup>. A questi si aggiungono oltre un migliaio di campioni raccolti dagli autori per un controllo delle anomalie più significative.

Sui dati geochemici è stato effettuato un preliminare trattamento statistico che ha consentito, per ciascun elemento indagato, di ricostruire la distribuzione di frequenza dei valori analitici nonché di individuare le classi geochemiche più opportune per la rappresentazione cartografica degli stessi. La successiva analisi geostatistica ha permesso di individuare le più idonee procedure e metodiche di applicazione delle tecniche di interpolazione finalizzate alla realizzazione degli elaborati cartografici.

È stato quindi affrontato uno studio di dettaglio inteso a definire l'incidenza della densità dei campioni sperimentali sull'articolazione delle anomalie risultanti dalla elaborazione geostatistica. Per un'area limitata ma geochemicamente rappresentativa della Toscana meridionale, quella delle Colline Metallifere, sono state costruite carte della distribuzione geochemica di As, Cd, Hg, Pb e Sb ricavate da set di dati sperimentali con densità di campionamento variabili da 4 a 0,1 campioni per Km<sup>2</sup>. Dall'insieme delle indicazioni derivanti da questa indagine si ricava che una diminuzione della densità dei campioni comporta, per progressiva perdita di informazioni, una rappresentazione cartografica sempre meno indicativa. Si può comunque ritenere che una densità di campionamento attorno ad 1 campione per Km<sup>2</sup> rappresenti certamente un buon compromesso tra i costi di campionamento ed analitici e la qualità dei risultati dell'elaborazione cartografica.

Il commento degli elaborati cartografici fornisce un esempio del tipo di indicazioni ed informazioni che possono essere dedotte da una carta geochemica. Nella discussione ci si è avvalsi dei risultati analitici ottenuti su diverse matrici ambientali (acque, aria, organismi vegetali

---

(\*) I.G.C. - Istituto di Geochemica Ambientale e Conservazione del Patrimonio Culturale Lapideo - Università di Siena, Via P.A. Mattioli, 4 - Siena

ed animali), per una migliore caratterizzazione di situazioni locali di particolare significato.

**PAROLE CHIAVE:** cartografia geochemica, sedimenti fluviali, classi geochemiche, analisi geostatistica, inquinamento, antimonio, arsenico, cadmio, mercurio, piombo.

**ABSTRACT** - Among the many and varied applications of geochemical mapping, that related to the multiple aspects of environmental protection and, in particular, to the problems of pollution of natural systems by toxicologically dangerous elements is of notable importance.

Geochemical maps can represent fundamental reference tools for geologists, geochemists, agronomists, chemists, epidemiologists, biologists and whomever deals with topics related to the environment. They can be used to reconstruct and identify the geochemical surface distribution of the elements under study in the relevant territory, to know the values of their natural regional background, and to locate areas of attention and levels of anomalies. In fact, only this kind of tool can provide a correct picture of the principal environmental problems and an adequate assessment of possible corrective measures.

In this context, the present contribution is oriented toward the realization of regional geochemical maps (at the scale of 1:250,000) of the territory of southern Tuscany, with respect to five of the most toxicologically important heavy elements (As, Cd, Hg, Pb and Sb). For this purpose, we have used data from a previous strategic-regional geochemical survey of stream sediments, during which 20,191 samples were taken (for a total of more than 500,000 analyses) distributed over a total surface area of about 5,000 Km<sup>2</sup> (for a mean density of 4 samples/Km<sup>2</sup>). To these were added more than one thousand samples collected by the authors for an assessment of the most important anomalies.

Preliminary statistical analysis of the geochemical data permitted us to reconstruct the frequency distribution of the analytical values for each element, as well as to identify the geochemical classes most appropriate for their cartographic representation. The subsequent geostatistical analysis allowed us to identify the most suitable procedures and methods of interpolation to employ in the realization of the maps.

We then conducted a detailed study aimed at defining the effect of the density of the experimental samples on the pattern of anomalies resulting from the geostatistical elaboration. For a limited but geochemically representative area of southern Tuscany (the Colline Metallifere), we constructed maps of the geochemical distributions of As, Cd, Hg, Pb and Sb calculated from sets of experimental data with variable sampling densities ranging from 4 to 0.1 samples per Km<sup>2</sup>. The results of this study indicate that a decrease of the sampling density leads to an ever less meaningful cartographic representation, on account of a progressive loss of information. Therefore, we believe that a density of about 1 sample per Km<sup>2</sup> would represent a good compromise between the costs of sampling

and analysis and the quality of the results of the cartographic procedure.

The results of our cartographic research provide an example of the type of information that can be deduced from a geochemical map. In the discussion, we use the analytical data from various environmental matrices (water, air, plant and animal organisms) for a better characterization of particularly important local situations.

**KEY WORDS:** geochemical mapping, stream sediments, geochemical classes, geostatistical analysis, pollution, antimony, arsenic, cadmium, mercury, lead.

## 1. - INTRODUZIONE

Come accennato nella premessa generale di questo volume, numerose e varie possono essere le finalità di una cartografia geochemica e conseguentemente diverse possono essere la scala e la metodologia di rappresentazione.

Nell'apprestarci quindi ad affrontare il compito di costruire una carta geochemica regionale, che potesse anche rappresentare un primo esempio sul quale discutere circa come debba impostarsi una simile cartografia, possibilmente estesa a tutto il territorio nazionale, diviene necessario chiedersi quali debbano essere gli scopi precipi di un tale elaborato.

Una serie di considerazioni, sulle quali ci sembra superfluo insistere, tutte indicano chiaramente che la finalità da privilegiare allo scopo di una più ampia ed adeguata utilizzazione delle carte geochemiche, è quella che riguarda i molteplici aspetti della salvaguardia ambientale e, tra questi, più specificatamente i problemi connessi con l'inquinamento dei sistemi naturali da parte di elementi tossicologicamente pericolosi.

Inutile sottolineare come geologi, geochemici, agronomi, chimici, epidemiologi, biologi e quant'altri si occupino di tematiche legate all'ecologia, necessitano di uno strumento di riferimento attraverso il quale ricostruire ed individuare, nel territorio di competenza, la distribuzione geochemica in superficie di questi elementi, conoscere i valori del fondo naturale regionale e localizzare le aree, a vario titolo, anomale ed i rispettivi livelli. Solo con la disponibilità di uno strumento di questo tipo, infatti, si possono inquadrare correttamente i suddetti problemi e valutare le possibili ipotesi per eventuali interventi correttivi.

È per questo che abbiamo orientato il nostro contributo concentrando l'impegno su una serie di elementi pesanti che sono ai primi posti nella negativa classifica del rischio per la salute umana quali il

mercurio, l'arsenico, l'antimonio, il piombo ed il cadmio, ed abbiamo di conseguenza scelto la scala e la metodologia più opportuna di rappresentazione cartografica.

Ciò è stato possibile anche per il fatto che per la Toscana meridionale erano disponibili, da pregresse campagne di prospezione geochimica, una notevole quantità di dati e soprattutto una densità di campionamento molto elevata che ha consentito di lavorare ad una scala (1:250.000) che consideriamo, per molti versi, l'ideale compromesso tra necessità di un sufficiente dettaglio e di una visione regionale dei problemi quale richiedono le tematiche ambientali.

Nella trattazione che segue, verrà dato, in una prima parte, ampio spazio agli aspetti metodologici: tipologia e trattamento dei dati, scelta delle classi geochimiche, analisi geostatistica, e verrà altresì valutata l'incidenza sul risultato cartografico di una variabile quale la densità di campionamento. In una seconda parte, seguirà il commento degli elaborati cartografici come esempio del tipo di informazioni che possono essere dedotte dagli stessi. Questa seconda parte si avvarrà anche dei risultati di numerose analisi da noi condotte su diversi comparti ambientali (acque e sedimenti fluviali, aria, specie vegetali ed animali), sia per controllo che, a vario titolo, su situazioni locali di particolare significato.

## 2. - LE INDAGINI GEOCHIMICHE PREGRESSE NELL'AREA

La Toscana meridionale è stata oggetto, principalmente nel decennio compreso tra il 1980 ed il 1990, di numerosi ed importanti programmi di ricerca mineraria di base effettuati dalla Società Rimin (Gruppo ENI) nell'ambito delle convenzioni stipulate con il M.I.C.A. (Ministero dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato) nel quadro delle leggi 7/3/1973 n. 69 e 6/10/1982 n. 752. Questi interventi, finalizzati all'individuazione ed al reperimento di nuove risorse minerarie, hanno permesso altresì, attraverso indagini mineralogico-petrografiche, geotutturali, geofisiche e geochimiche, l'acquisizione, nel tempo, di conoscenze sempre più complete ed organiche riguardo alla giacimentologia di questa area geografica.

Tra gli interventi di prospezione mineraria più significativi vanno segnalati i programmi di ricerca denominati: Toscana 1 (RIMIN S.P.A. - ENI, 1980), Toscana 2-2bis (RIMIN S.P.A. - ENI, 1985) e Toscana meridionale 3 (RIMIN S.P.A. - ENI, 1990), che costituiscono

una sequenza di indagini concatenate tra di loro, che affrontano, con approcci ed intenti differenti, le complesse problematiche connesse con la caratterizzazione giacimentologica a scala regionale del sud della Toscana.

Per i nostri scopi, riveste un particolare interesse e significato il progetto di ricerca «Toscana 2-2bis» dal momento che esso è imperniato su una campagna di prospezione geochimica a carattere strategico-regionale su sedimenti fluviali («stream sediments»). Le finalità di questo programma di ricerca erano, nel particolare, quelle di individuare, dalla dispersione geochimica nell'ambiente detritico superficiale di alcuni elementi chimici, nuove aree mineralizzate affioranti e di fornire indicazioni più dettagliate sulla estensione areale di quelle già conosciute nella Toscana meridionale.

Nell'ambito del programma di ricerca «Toscana 2-2bis» sono stati raccolti 20.191 campioni di sedimenti fluviali distribuiti su una superficie complessiva di circa 5.000 Km<sup>2</sup> che copre gran parte del territorio della Toscana meridionale (fig. 1) fatta eccezione per le isole dell'arcipelago toscano, il promontorio dell'Argentario ed i maggiori bacini alluvionali, costieri ed interni, dei fiumi Ombrone, Albegna, Cornia, Pecora e Bruna. La densità media di campionamento è di circa 4 campioni per Km<sup>2</sup>, con distribuzione di questi ultimi, in realtà, irregolare e disomogenea, in quanto guidata dai lineamenti idrografici e geomorfologici dei bacini fluviali indagati ed influenzata dal maggior interesse rivestito da zone geografiche a nota vocazione mineraria, quali, ad esempio, le Colline Metallifere e l'area amiatina.

I campioni di sedimenti fluviali, costituiti da circa 1 kg di materiale, sono stati trattati ed analizzati dalla Solmine S.p.A. di Scarlino (Grosseto), relativamente alla frazione granulometrica inferiore agli 80 mesh. In particolare sono stati dosati 9 elementi maggiori (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Mn, P, K) espressi in ossidi e 20 elementi in tracce (Ag, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Hg, Li, Nb, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, V, W, Zn, Zr). Per tutti gli elementi chimici è stata utilizzata, come metodologia analitica, la spettroscopia di emissione atomica con sorgente al plasma induttivo (ICP-AES), fatta eccezione per il mercurio che è stato determinato attraverso spettrometria di assorbimento atomico (AAS) con sviluppo di idruri.

## 3. - IL DATABASE GEOCHIMICO

I dati provenienti dalla campagna di prospezione geochimica «Toscana 2-2bis» relativi ad As, Cd,



sono sensibilmente più elevati rispetto al clarke degli elementi in oggetto, come riportato in tab. 1 (WEDEPOHL, 1970, 1972).

TAB. 1 – Limiti di detezione per Sb, As, Cd, Hg e Pb nell'ambito del progetto «Toscana 2-2bis» e loro valori di Clarke.

– Detection limits for Sb, As, Cd, Hg and Pb in the “Toscana 2-2bis” survey and their Clarke values.

Elemento	Limite di detezione (ppm)	Clarke (ppm)
Antimonio	8	0,2
Arsenico	43	1,8
Cadmio	1,4	0,2
Mercurio	0,5	0,08
Piombo	10	12,5

In particolare, questi elevati limiti di detezione sono conseguenza delle caratteristiche tecniche della strumentazione analitica adottata, l'ICP-AES, sia, soprattutto, degli interessi e scopi di tale campagna di indagine, incentrati sulla individuazione di mineralizzazioni metallifere sulla base di sensibili arricchimenti nelle concentrazioni degli elementi chimici indagati.

Dobbiamo quindi cercare di ottenere in altro modo queste informazioni relative al background regionale di As, Cd, Hg, Pb e Sb.

Uno studio di BARONI *et alii* (1995), riguardante la distribuzione geochimica del mercurio nelle rocce della Toscana meridionale, individua nel valore di 0,21 ppm, che scaturisce da una media «ponderata» del tenore di mercurio nelle principali formazioni affioranti nel sud della Toscana, il valore del fondo regionale naturale di questo elemento. Tale valore è del resto in accordo con i risultati di DALL'AGLIO *et alii* (1966), che, sulla base di una prospezione geochimica su sedimenti fluviali della Toscana, indicano un contenuto di 0,2-0,3 ppm come probabile fondo regionale per Hg.

Non essendo disponibili in letteratura per As, Cd, Pb e Sb indagini geochimiche dello stesso tipo, si è ritenuto ragionevole utilizzare il contenuto medio di questi elementi nei sedimenti argillosi presenti nei bacini neogenici della Toscana meridionale quale parametro di riferimento per la determinazione del loro background naturale. Questa scelta è motivata dal fatto che i sedimenti argillosi marini del Pliocene della Toscana rappresentano, per la loro natura essenzialmente detritica, una sorta di «media geochimica» delle

rocce affioranti nell'area durante la fase di sedimentazione.

A conferma della validità di questa scelta, il lavoro di BARONI *et alii* (1995) individua in 0,15 ppm il tenore medio di Hg nei sedimenti argillosi del bacino di Siena, valore che risulta essere in buon accordo con la concentrazione media dello stesso elemento (0,21 ppm) calcolata per le rocce affioranti della Toscana meridionale. In particolare il fondo regionale in Hg di 0,21 ppm risulta essere poco più del doppio del contenuto medio dello stesso elemento nella crosta continentale (0,08 ppm) nonché inferiore rispetto al tenore medio di questo elemento (0,40 ppm) nei sedimenti argillosi fornito dai dati di letteratura (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961; TUREKIAN, 1972).

Per As, Cd, Pb e Sb si è fatto quindi riferimento ai dati geochimici di sedimenti argillosi affioranti nel bacino neogenico di Siena, ricavati sia da uno studio dettagliato condotto da BENVENÙ *et alii* (1993), sia dai risultati di indagini di controllo effettuate presso i nostri laboratori.

I dati di BENVENÙ *et alii* (1993) evidenziano come nei sedimenti argillosi presenti nel bacino neogenico di Siena gli elementi As e Sb hanno costantemente tenori inferiori ai rispettivi limiti di detezione di 20 e 10 ppm. I risultati analitici ottenuti nel nostro laboratorio, utilizzando il metodo dell'AAS con sviluppo di idruri, indicano per l'arsenico un range di tenori compreso tra 4,6 e 10,6, con media intorno a 7,0 ppm, e per l'antimonio un range compreso tra 0,27 e 0,55, con media pari a 0,4 ppm. I tenori di 7,0 e 0,4 ppm sono stati considerati, pertanto, come valori rappresentativi del background naturale nella Toscana meridionale per questi elementi. Tali contenuti appaiono leggermente inferiori a quelli riportati comunemente in letteratura per i sedimenti argillosi che corrispondono a 13 ppm per As (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961; WEDEPOHL, 1970; TUREKIAN, 1972) ed a 1,5 ppm per Sb (WEDEPOHL, 1970) anche se superiori rispetto al loro clarke.

Il cadmio, sulla scorta dei valori analitici ricavati da BENVENÙ *et alii* (1993), mostra tenori sistematicamente inferiori ad 1 ppm. I dati di letteratura (TUREKIAN, 1972) indicano una concentrazione media di Cd nei sedimenti argillosi intorno a 0,3 ppm, concentrazione che risulta di poco superiore al clarke dell'elemento (0,2 ppm). In carenza di altre indicazioni abbiamo ritenuto di applicare il tenore di 0,3 ppm ai dati della Toscana meridionale, quale indice del fondo naturale del cadmio.

Un caso leggermente diverso si presenta per il piombo, il cui limite di detezione (10 ppm) nel programma di ricerca «Toscana 2-2bis», è inferiore sia

rispetto al clarke (12,5 ppm) che al suo contenuto medio di 22 ppm nei sedimenti argillosi (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961; WEDEPOHL, 1972). Che il valore del fondo regionale di questo elemento sia superiore al limite di deteazione è del resto indicato dal fatto che solo il 17,4% dei dati si collocano al di sotto di questa soglia analitica. In effetti il lavoro di BENVENÙ *et alii* (1993) riporta per il piombo nelle argille del bacino di Siena una serie di valori che si concentrano attorno ai 15 ppm, valore che può quindi essere preso come una buona valutazione del fondo regionale di questo elemento.

Per concludere, riguardo al trattamento dei dati in funzione della elaborazione cartografica, occorre rilevare che, sempre a causa degli elevati valori dei limiti di deteazione, numerosi sono i campioni i cui tenori si collocano al di sotto di tali limiti (tab. 2), fatta eccezione per il piombo per i motivi sopra accennati.

Dal momento che la suddetta elaborazione richiede necessariamente un valore numerico per ogni campione, abbiamo ritenuto, quale migliore compromesso, di assegnare ai campioni «incogniti» il valore del fondo regionale in precedenza stimato. Solo per il Pb abbiamo utilizzato un valore pari al limite di deteazione.

TAB. 2 - Numero di campioni di sedimenti fluviali con tenori in Sb, As, Cd, Hg e Pb inferiori rispetto al relativo limite di deteazione.

- Number of stream sediment samples with levels of Sb, As, Cd, Hg and Pb below the relative detection limit.

Elemento	Limite di deteazione (ppm)	N° dati < limite deteazione	%
Antimonio	8	16501	81,7
Arsenico	43	17915	88,7
Cadmio	1,4	19906	98,6
Mercurio	0,5	15829	78,4
Piombo	10	3517	17,4

## 5. - LE CLASSI GEOCHIMICHE

Un discorso piuttosto articolato deve essere necessariamente sviluppato riguardo alla selezione delle classi o intervalli geochimici in cui suddividere i dati sperimentali per la loro successiva rappresentazione cartografica.

Per la scelta degli intervalli geochimici è possibile far uso di differenti tecniche la cui applicazione dipende dal tipo e qualità di dati a disposizione nonché dalle finalità che ci si prefigge.

Le principali tecniche in uso comportano l'individuazione dei seguenti tipi di classi (HOWARTH, 1983):

- classi arbitrarie, fissate secondo criteri soggettivi;
- classi fissate da criteri esterni all'area presa in considerazione («externally controlled classes»), come, ad esempio, intervalli già stabiliti in aree geografiche molto prossime e/o con similarità geologiche;
- classi definite da alcuni parametri statistici («data-specific classes») ricavabili dalla distribuzione di frequenza e dalla curva cumulativa di frequenza dei dati in esame. All'interno di questo tipo di classi vanno ricordate nel dettaglio:

a) classi definite da «natural breaks» presenti nella distribuzione di frequenza dei dati, individuabili se, in presenza di una distribuzione multimodale dei dati, è possibile riconoscere più popolazioni. In tal senso va ricordato che nei sistemi naturali di solito si ha una sovrapposizione di famiglie di dati, con una distribuzione di tipo unimodale;

b) classi ricavabili dalla distribuzione cumulativa di frequenza dei dati sulla base di particolari percentuali cumulative (percentili).

- classi fissate da espressioni e relazioni matematiche («serial classes») che coinvolgono parametri statistici quali: media, mediana, deviazione standard e range, e che pertanto sono rappresentative nel caso di una distribuzione normale dei dati sperimentali.

- classi definite da una progressione geometrica («geometric classes») secondo l'espressione:  $w$ ,  $bw$ ,  $b^2w$ ,  $b^3w$ , etc. dove  $w$  e  $b$  sono parametri arbitrari che rappresentano rispettivamente l'ampiezza della classe iniziale e la base.

Il trattamento statistico dei dati geochimici per As, Cd, Hg, Pb, Sb, evidenzia per ciascuno di questi elementi una distribuzione di frequenza dei valori analitici di tipo log-normale (AHRENS, 1954; VISTELIUS, 1960), con asimmetria positiva e picco di frequenza individuato in genere dal range di valori inferiori al limite di deteazione (figg. 2a, b, c, d, e). In particolare le distribuzioni di frequenza ricostruite mostrano un andamento pressoché unimodale in assenza di significativi «natural breaks».

Queste caratteristiche della distribuzione di frequenza per As, Cd, Hg, Pb e Sb, che peraltro sono tipiche di gran parte degli elementi in traccia, permettono, per quanto detto in precedenza, la sola applicazione della tecnica dei percentili e di quella della progressione geometrica per la selezione delle classi geochimiche.

Di seguito riportiamo, nelle sintesi delle tabelle 3 e 4, i risultati del trattamento dei dati secondo

frequenza

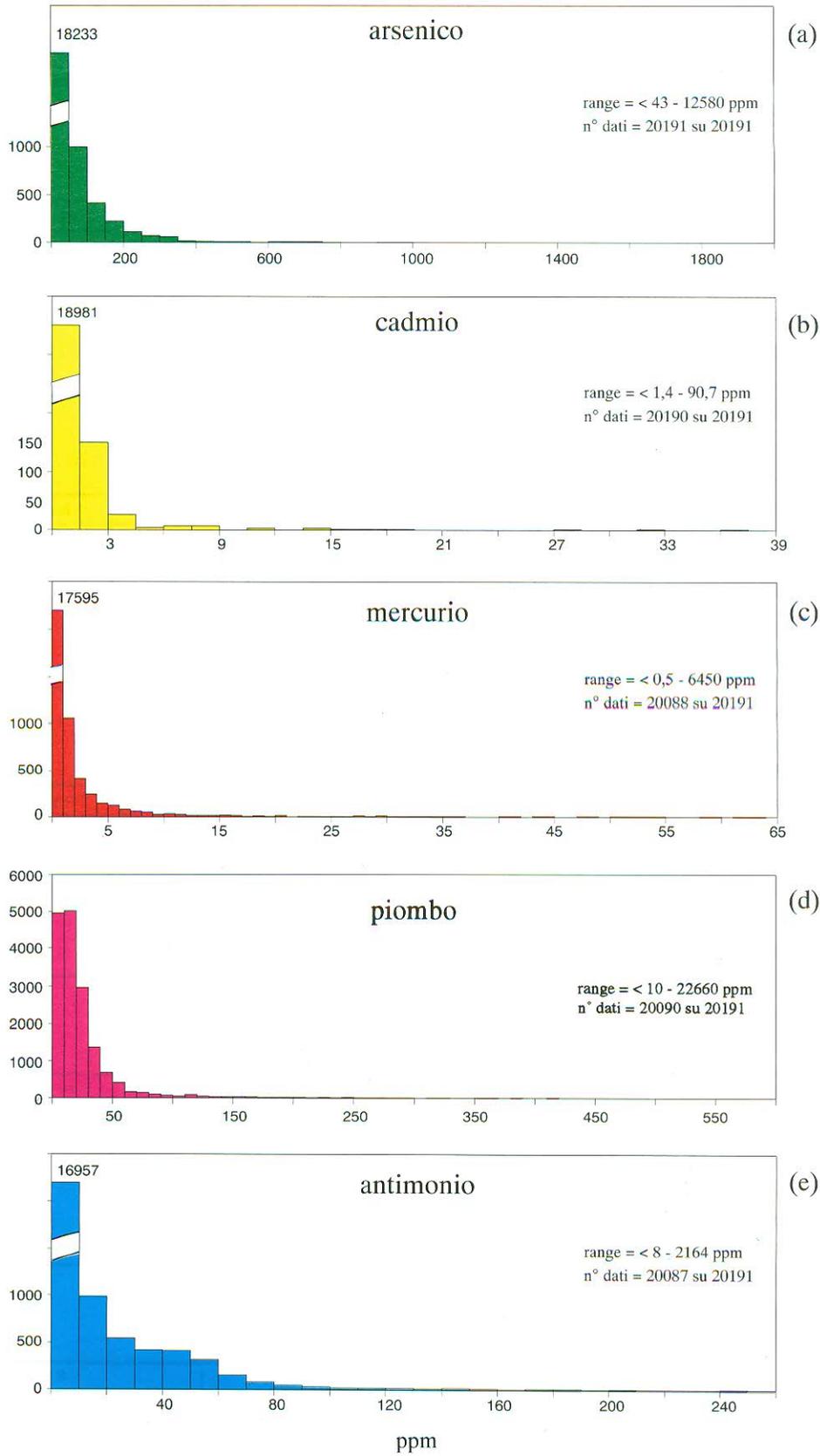


Fig. 2 – Distribuzione di frequenza dei valori analitici per As, Cd, Hg, Pb e Sb.

– Frequency distribution of the analytical values for As, Cd, Hg, Pb and Sb.

queste due diverse metodiche. In particolare per la tecnica dei percentili abbiamo utilizzato le successioni (5-10-25-50-75-90-95-98-99) e (10-20-40-60-80-90-95-99-99,9) relativamente agli ultimi 4 percentili, ovvero quelli che individuano, fatta eccezione per il cadmio, tenori superiori al limite di detezione. Per la tecnica della progressione geometrica abbiamo definito ampiezze della classe iniziale (w) uguali o prossime, per arrotondamento superiore, al limite di detezione dell'elemento in questione ed applicato basi da 2 a 5.

Gli intervalli geochimici ottenuti dall'applicazione di queste due tecniche (tabelle 3 e 4) appaiono di frequente poco significativi e talora del tutto inapplicabili. Ad esempio la tecnica dei percentili fissa un primo limite geochimicamente troppo elevato per Hg e Sb e addirittura inferiore al limite di detezione per il Cd, così come individua, quale soglia geochimica più alta, un valore solitamente poco rappresentativo per As, Hg, Pb, Sb. Esiti disomogenei ed in genere geochimicamente poco o per nulla indicativi scaturiscono anche dall'applicazione della tecnica della progressione geometrica.

Sulla scorta di queste indicazioni, abbiamo ritenuto pertanto opportuno suddividere i dati sperimentali in nostro possesso in intervalli geochimici arbitrari definiti comunque da alcuni oggettivi criteri geochimici e/o supportati dall'andamento della distribuzione di frequenza dei valori analitici. Il loro numero è stato limitato a 5 essenzialmente per ragioni grafiche nella rappresentazione cartografica (un numero superiore comportava infatti problemi progressivamente meno supportabili nella «lettura» dell'elaborato). I criteri di riferimento per la determinazione dei 5 intervalli geochimici utilizzati sono stati i seguenti:

- limite della classe iniziale (in ogni caso superiore al tenore del background dell'elemento) che corrisponde o è molto prossimo, per arrotondamento superiore, al limite di detezione dell'elemento considerato. Per il piombo il primo intervallo geochimico è stato innalzato a 50 ppm (5 volte il limite di rilevanza) per uniformità con quanto avviene per gli altri elementi chimici, per i quali la soglia iniziale, per come individuata, risulta essere da 5 a 25 volte superiore rispetto al background;

- limite a 100 ppm, corrispondente al tenore totale in elementi pesanti, tra cui quelli considerati, oltre il quale, per effetto delle vigenti leggi, un rifiuto industriale deve essere considerato come tossico-nocivo;

- limite a 500 ppm oltre il quale si collocano le più intense anomalie certamente legate ad abbondante presenza anche di fasi mineralogiche proprie (cinabro, stibina, galena, arsenopirite, etc.) dell'elemento chimico indagato.

TAB. 3 – *Classi geochimiche (in ppm) definite sulla base di alcuni percentili della distribuzione cumulativa di frequenza.*

– Geochemical classes (in ppm) defined on the basis of some percentiles of the cumulative frequency distribution.

#### As

range		< 43 - 12580 ppm	
%	ppm	%	ppm
90	48,4	90	48,4
95	95,3	95	95,3
99	254,3	98	175,8
99,9	684,9	99	254,3

#### Cd

range		< 1,4 - 90,7 ppm	
%	ppm	%	ppm
90	<l.d.	90	<l.d.
95	<l.d.	95	<l.d.
99	1,6	98	<l.d.
99,9	7,3	99	1,6

#### Hg

range		< 0,5 - 6450 ppm	
%	ppm	%	ppm
90	1,5	90	1,5
95	3,4	95	3,4
99	27,2	98	10,5
99,9	502	99	27,2

#### Pb

range		< 10 - 22660 ppm	
%	ppm	%	ppm
90	54,3	90	54,3
95	79,5	95	79,5
99	317,6	98	176,5
99,9	2.804	99	317,6

#### Sb

range		< 8 - 2164 ppm	
%	ppm	%	ppm
90	24	90	24
95	46,7	95	46,7
99	132,2	98	70,6
99,9	888,9	99	132,2

TAB. 4 – *Classi geochimiche (in ppm) definite sulla base di progressioni geometriche.*

– Geochemical classes (in ppm) defined on the basis of geometric progressions.

Elemento	w	b*w	b <sup>2</sup> *w	b <sup>3</sup> *w
<b>per b = 2</b>				
As	50	100	200	400
Cd	1,5	3,0	6,0	12
Hg	1,0	2,0	4,0	8,0
Pb	10	20	40	80
Sb	10	20	40	80
<b>per b = 3</b>				
As	50	150	450	1350
Cd	1,5	4,5	13,5	40,5
Hg	1,0	3,0	9,0	27,0
Pb	10	30	90	270
Sb	10	30	90	270
<b>per b = 4</b>				
As	50	200	800	3200
Cd	1,5	6,0	24	96
Hg	1,0	4,0	16,0	64,0
Pb	10	40	160	640
Sb	10	40	160	640
<b>per b = 5</b>				
As	50	250	1250	6250
Cd	1,5	7,5	37,5	187,5
Hg	1,0	5,0	25,0	125,0
Pb	10	50	250	1250
Sb	10	50	250	1250

Gli altri due limiti sono stati inseriti, sulla base delle indicazioni fornite dall'andamento della distribuzione di frequenza (figg. 2a, c, d, e), tra l'intervallo iniziale e il limite 100 per mercurio ed antimonio, ed all'interno dell'intervallo 100-500 per arsenico e piombo.

TAB. 5 – *Classi geochimiche adottate per As, Cd, Hg, Pb e Sb nella cartografia geochimica della Toscana meridionale.*

– Geochemical classes adopted for As, Cd, Hg, Pb and Sb in the geochemical mapping of southern Tuscany.

Elemento	Classi geochimiche (ppm)				
As	0-50	50-100	100-200	200-500	> 500
Cd	0-1,5	1,5-2,5	2,5-5	5-10	> 10
Hg	0-1	1-10	10-100	100-500	> 500
Pb	0-50	50-100	100-250	250-500	> 500
Sb	0-10	10-50	50-100	100-500	> 500

Questi criteri non sono applicabili per il cadmio, essenzialmente per il suo ben più ristretto range di tenori (0-90 ppm). Per questo elemento, da una soglia iniziale pressoché pari al limite di rilevabilità dello stesso, le altre classi geochimiche sono state determinate semplicemente per raddoppi successivi, con riferimento sempre alla distribuzione di frequenza dell'elemento (fig. 2b).

Riassumendo, le classi geochimiche adottate per la rappresentazione dei dati nella cartografia geochimica della Toscana meridionale, sono quelle elencate in tab. 5.

## 6. – ANALISI GEOSTATISTICA

I fenomeni naturali, quali quelli connessi ad esempio con l'idrologia, la geologia, la meteorologia e la geochimica, sono in genere rappresentati da un set di dati sperimentali di riferimento puntiformi od al massimo rappresentativi di piccoli areali, distribuiti irregolarmente sia nello spazio che nel tempo. Per una migliore ricostruzione di un sistema naturale, risulta pertanto fondamentale effettuare, attraverso interpolazioni ed estrapolazioni dai valori sperimentali in possesso, stime geostatistiche quanto più accurate e precise della variabile di interesse in siti in cui non sono state effettuate misure. Queste stime, naturalmente, sono vincolate ad una conoscenza preliminare del fenomeno da studiare, che deve avere necessariamente una sua continuità spaziale e temporale, ed altresì fortemente influenzate dalla disponibilità dei dati e dalla loro accuratezza e qualità.

Nel campo delle scienze naturali, la tecnica di stima per interpolazione più conosciuta e di più ampia e diffusa applicazione è quella del gridding.

### 6.1. – IL GRIDDING

Il metodo del gridding consiste nella interpolazione, all'interno di una griglia regolare di nodi predefinita, di dati sperimentali del tipo  $x_{ij}$ , irregolar-

mente distribuiti nell'area di interesse. Il gridding è governato da diversi parametri che definiscono le modalità in base alle quali i dati di controllo devono essere interpolati per la definizione del valore della variabile ad ogni nodo della griglia.

Di seguito, riportiamo una breve descrizione dei principali parametri che caratterizzano ed influenzano il gridding nonché le scelte che noi abbiamo operato nella realizzazione della cartografia geochemica della Toscana meridionale.

#### 6.1.1. – *La griglia di interpolazione*

Il primo elemento da definire nella costruzione di una griglia di interpolazione è l'intervallo spaziale (grid spacing) che separa tra loro due nodi prossimi nelle direzioni  $x$  e  $y$ , nonché la sua omogeneità lungo le medesime. Il grid spacing, parametro che in pratica definisce la densità dei nodi di una griglia, influenza la qualità dell'interpolazione, dal momento che un incremento del numero di nodi fa aumentare le possibilità che ogni singolo punto di campionamento coincida, o sia molto prossimo, ad un nodo della griglia, nonché il dettaglio delle isolinee tracciate nella fase del contouring. Il grid spacing dipende dalla densità dei punti sperimentali e dal loro modello di campionamento (cluster, random, disperso) ed in genere, viene determinato in modo che la densità dei nodi di una griglia sia da 4 a 10 volte superiore alla densità di campionamento (HOWARTH, 1983).

Per i 20.191 campioni raccolti nella Toscana meridionale, la cui densità nominale è di circa 4 campioni per  $\text{Km}^2$ , è stata costruita una griglia a maglia quadrata con un grid spacing di 150 metri che comporta una densità di 36 nodi per  $\text{Km}^2$  circa 10 volte superiore alla densità di campionamento.

#### 6.1.2. – *Tecniche di interpolazione: il kriging*

Tra le numerose tecniche di gridding che interpolano all'interno di una griglia dati irregolarmente spaziali, il metodo della media mobile ponderata è uno dei più indicati ed utilizzati in numerose discipline delle scienze naturali. Si tratta nel dettaglio di una tecnica di interpolazione in cui il valore della variabile assegnato ad un nodo della griglia viene determinato dalla media pesata dei valori circostanti al nodo in questione, secondo la formula generale:

$$G_j = \sum_{i=1}^n W_{ij} Z_i$$

dove

$G_j$  = valore interpolato al nodo  $j$  della griglia;  
 $n$  = numero di dati usati nell'interpolazione;

$Z_i$  = valore della variabile  $Z$  nel punto sperimentale  $i$ .

$W_{ij}$  = «peso» assegnato alla variabile  $Z$  nel punto sperimentale  $i$ .

Il fattore  $W_{ij}$  può variare da 0,0 a 1,0 per ciascun dato di controllo implicato nell'interpolazione, ma la somma di tutti i pesi usati per stimare il valore della variabile  $Z$  in un nodo della griglia, deve essere uguale a 1,0. In generale, nella combinazione ed applicazione dei pesi per l'interpolazione, più un dato sperimentale è vicino ad un nodo della griglia più esso ha influenza ( $W_{ij}$  prossimo ad 1,0) nella stima della variabile in questione.

Nell'applicazione del metodo della media mobile ponderata sono utilizzabili differenti algoritmi, i quali si differenziano fundamentalmente per la diversa combinazione di pesi data ai punti di controllo durante l'interpolazione ai nodi della griglia. Tra di essi i principali fanno riferimento alla tecnica della distanza inversa, del kriging, della curvatura minima, della regressione polinomiale e della triangolazione con interpolazione lineare.

Nel presente lavoro abbiamo utilizzato il kriging, il quale rappresenta uno dei metodi di gridding geostatistico più accurati e flessibili, adattabile ad una ampia gamma di set di dati fornendo le migliori interpretazioni nel campo delle prospezioni geochemiche e minerarie.

Nel kriging (MATHERON, 1963; JOURNEL & HUIJBREGTS, 1978; CRESSIE, 1990; CRESSIE, 1991) la combinazione ottimale dei pesi da applicare nella stima del valore della variabile ad ogni nodo della griglia, è espressione del modello di dipendenza e relazione spaziale dei dati sperimentali. Il kriging, infatti, si basa sull'assunzione che la variabile da interpolare possa essere trattata come una variabile regionalizzata, nel senso che, in riferimento ad essa, punti vicinali avranno un certo grado di correlazione mentre punti ampiamente distanti saranno statisticamente indipendenti.

Il variogramma rappresenta lo strumento base per determinare il modello di dipendenza spaziale di un set di dati di controllo, definibile sia per una data direzione (variogramma direzionale) che, mediamente, per tutte (variogramma omnidirezionale). L'analisi spaziale dei dati attraverso un variogramma avviene in due fasi principali che portano alla costruzione di un variogramma sperimentale ed alla individuazione di un variogramma modello.

Un variogramma sperimentale, o semivariogramma, (fig. 3) descrive graficamente la variazione della semivarianza  $\gamma(h)$  in funzione della distanza  $h$  che separa coppie di dati sperimentali, con  $\gamma(h)$  che è data dall'espressione:

$$\gamma(h) = \sum_{i=1}^n [Z(x_i) - Z(x_i+h)]^2 / 2n$$

dove

$Z(x_i)$  = valore della variabile  $Z$  nel punto  $x_i$ ;

$Z(x_i+h)$  = valore della variabile  $Z$  in un punto distante  $h$  rispetto a  $x_i$ ;

$n$  = numero di coppie di punti sperimentali separati da una distanza inferiore o uguale ad  $h$ .

Il variogramma modello rappresenta invece la funzione matematica (esponenziale, gaussiana, lineare, quadratica, etc.) che meglio descrive il trend della variazione della semivarianza  $\gamma(h)$  sulla base della distribuzione dei punti nel variogramma sperimentale (fig. 3).

Dal variogramma modello è possibile, inoltre, ricavare alcuni importanti parametri geostatistici, quali il sill, il range ed il nugget effect (fig. 3), utilizzabili nell'analisi tramite kriging. Nello specifico, il sill individua il valore di  $\gamma(h)$  in corrispondenza del quale la semivarianza non mostra più apprezzabili variazioni, mentre viene definita range la distanza  $h$  al di sopra della quale il valore di  $\gamma(h)$  risulta pressoché stabile. Il range fornisce pertanto una precisa indicazione

riguardo alla distanza massima di correlazione dei dati sperimentali oltre la quale essi possono considerarsi statisticamente indipendenti. Il nugget effect è una componente strutturale a piccola scala del variogramma legata a potenziali errori nel campionamento e nella determinazione dei valori della variabile.

Per definire il grado di dipendenza e continuità spaziale dei valori analitici relativi ad As, Cd, Hg, Pb e Sb, abbiamo fatto uso di un software specifico per l'analisi spaziale dei dati, il Variowin 2.2 per Windows (PENNANTIER, 1996). Le indicazioni ricavate, relative al tipo di modello, all'entità del sill e del range ed alla eventuale presenza di un nugget effect, sono state utilizzate quali parametri del kriging, la cui elaborazione geostatistica è stata effettuata mediante il programma Surfer per Windows.

In conclusione va ricordato che il kriging possiede alcune proprietà peculiari che rendono ottimale l'analisi geostatistica dei dati attraverso questo metodo. Il kriging, infatti, è un interpolatore esatto (kriging puntuale) in quanto onora esattamente i dati sperimentali quando questi coincidono con i nodi della griglia ( $W_{ij}=1$ ), ed inoltre è in grado di fornire una attendibile misura dell'errore di stima nell'interpolazione.

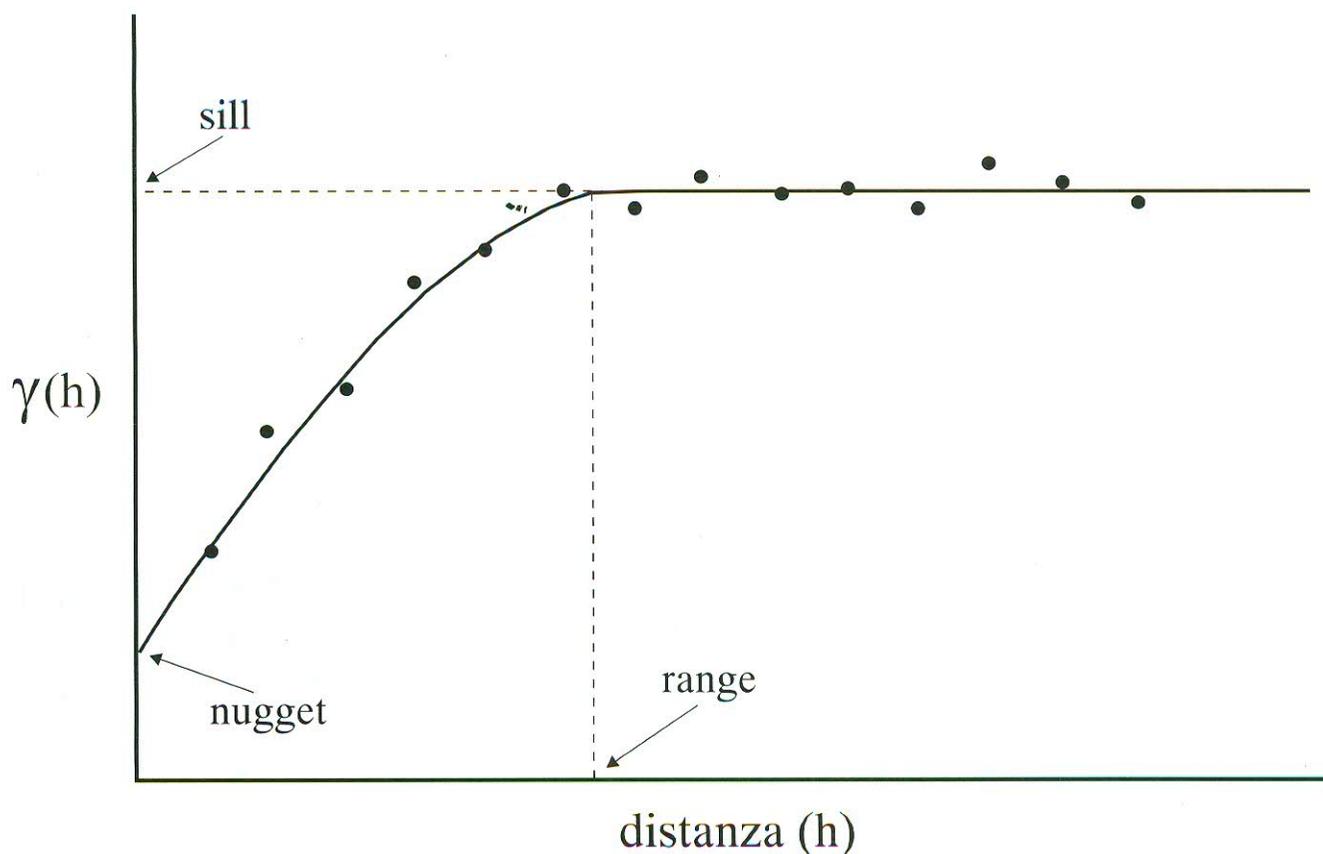


Fig. 3 - Esempio di variogramma con evidenziazione delle sue principali componenti.

- Example of a variogram with its main components.

zione attraverso il calcolo dei residui, dove per residuo si intende la differenza che esiste, in un determinato punto sperimentale, tra il valore misurato e quello stimato.

### 6.1.3. – *Modelli di ricerca*

Il modello di ricerca individua i criteri per la scelta dei punti sperimentali da coinvolgere nel calcolo della variabile per ogni nodo della griglia. Nel kriging è possibile definire il tipo e l'ampiezza della ricerca dei punti di controllo all'intorno di un nodo della griglia e conseguentemente il numero di dati da utilizzare per l'interpolazione.

Tra i vari tipi di ricerca possibili: normale, per quadranti e per ottanti (fig. 4), abbiamo applicato nel presente lavoro la ricerca per quadranti allo scopo di aumentare l'accuratezza dell'interpolazione in presenza di una distribuzione non omogenea dei nostri dati sperimentali. Quale ampiezza di ricerca è stato definito un raggio di 2.000 metri conforme alle indicazioni fornite dall'analisi spaziale dei dati mediante variogramma. Pertanto, in base alla densità media di campionamento ed all'entità del raggio di ricerca, un numero massimo di 8 punti di controllo è stato utilizzato nelle operazioni di interpolazione.

## 6.2. – LE CARTE AD ISOANOMALE

Una carta geochimica è una rappresentazione bidimensionale, in un piano definito da coordinate geografiche, della distribuzione dei tenori di un elemento chimico attraverso linee di isoconcentrazione, definite anche isoanomale, che sono espressione di funzioni e modelli matematici continui di cui conosciamo solo alcuni punti.

Lo stadio finale nella preparazione di un elaborato cartografico con queste caratteristiche è rappresentato dal tracciamento di linee di isoconcentrazione tra i valori interpolati ai nodi della griglia. In questa fase di contouring vengono quindi utilizzate tutte le informazioni derivanti dall'operazione di gridding, contenute generalmente in grid files, relative alla localizzazione di ogni singolo nodo della griglia ed alla definizione del contenuto geochimico stimato in corrispondenza dello stesso.

Dai grid files creati per As, Cd, Hg, Pb e Sb, mediante Surfer per Windows abbiamo costruito delle carte geochimiche alla scala 1:250.000, con linee di isoconcentrazione definite dai limiti delle classi geochimiche di cui si è discusso nel paragrafo 5. In particolare ad ogni intervallo geochimico è stato assegnato un differente colore come esemplificato nella specifica legenda di ciascun elaborato cartografico.

Alle carte ad isoanomale è stata, infine, sovrapposta una base «geografica» con l'idrografia ed alcune indicazioni di tipo orografico e toponomastico della Toscana meridionale. Tutte queste informazioni di carattere geografico sono state ottenute mediante digitalizzazione con il software Autocad 12.0.

## 7. – INFLUENZA DELLA DENSITÀ DI CAMPIONAMENTO SUI RISULTATI DELLA CARTOGRAFIA GEOCHIMICA

Allo scopo di fornire materiale per una discussione critica riguardo alle scelte più opportune da operare nella elaborazione e rappresentazione cartografica di dati geochimici a scala da locale a nazionale, su una serie di set di dati sperimentali, caratterizzati da

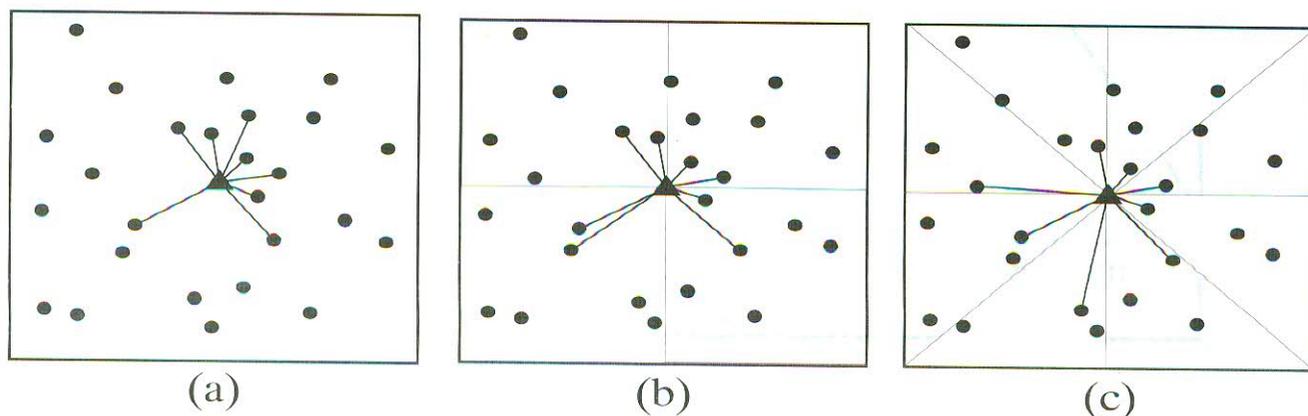


Fig. 4 – Schematizzazione di alcuni modelli di ricerca: (a) normale; (b) per quadranti; (c) per ottanti.

– Outline of some search models: (a) normal; (b) by quadrants; (c) by octants.

densità di campionamento differenti, sono state effettuate analisi geostatistiche, i cui esiti cartografici sono stati confrontati e commentati.

Per la realizzazione di questa indagine, relativa ad una vasta e geochimicamente rappresentativa area geografica del sud della Toscana, quale quella delle Colline Metallifere, abbiamo definito 4 set di dati sperimentali caratterizzati da densità di campionamento rispettivamente di 4-1-0,25-0,10 campioni per km<sup>2</sup>. Utilizzando come set di dati di riferimento quello a densità più elevata (4 campioni per km<sup>2</sup>), abbiamo effettuato una operazione di «setaccio» dei punti di controllo scegliendo, all'interno di maglie quadrate rispettivamente di 1, 2 e 3,3 km di lato, il campione più centrale nella cella precostruita.

Seguendo il procedimento descritto nel paragrafo 6, sono state condotte su questi set di dati sperimentali analisi spaziali con il software Variowin 2.2, le cui indicazioni sono state applicate per l'interpolazione mediante kriging con il programma Surfer per Windows. Le carte ad isoanomale tracciate sono raggruppate per elemento nelle figure 5a, b, c, d, e.

Dal confronto dei risultati cartografici ottenuti per la zona delle Colline Metallifere, risulta evidente che una densità di campionamento abbastanza elevata (da 4 a 1 campione per km<sup>2</sup>) permette per elementi, quali As, Pb e Sb, di definire con significativo dettaglio le anomalie presenti localizzando anche quelle di più modesta estensione areale connesse ad incrementi puntiformi nel tenore dell'elemento (figg. 5a, d, e). Una diminuzione della densità di campionamento comporta invece, per una progressiva perdita di informazioni, una rappresentazione cartografica meno particolareggiata con anomalie più regolari ed uniformi poco più che indicative del trend regionale della distribuzione geochimica di superficie dell'elemento.

Nell'area delle Colline Metallifere, per densità di campionamento relativamente alte, Cd e Hg danno vita ad anomalie geochimiche generalmente circoscritte, che per il cadmio sono in genere incentrate su livelli di concentrazione puntiformi ed elevati dell'elemento (figg. 5b, c). La diminuzione della densità di campionamento determina per questi due elementi chimici una perdita più o meno drastica di zone anomale, le quali singolarmente possono però aumentare di dimensioni a causa dell'incremento della distanza media che separa i punti di controllo.

In conclusione, dall'insieme delle indicazioni fornite da questa indagine circa l'influenza della densità di campionamento sulle caratteristiche degli elaborati cartografici e quindi sul significato da dare agli stessi, si può ritenere che una densità di campionamento di circa 1 campione per km<sup>2</sup> rappresenti un buon com-

promesso che tiene conto, in una giusta proporzione, sia dei costi di campionamento ed analitici sia della qualità dei risultati e delle indicazioni fornite dall'elaborazione cartografica dei dati sperimentali.

## 8. - COMMENTO ALLE CARTE GEOCHIMICHE

In questa sezione verranno brevemente esaminati i lineamenti di rilievo, relativi alla distribuzione di Hg, As, Sb, Cd e Pb nei sedimenti fluviali della Toscana meridionale, così come deducibili dalla cartografia geochimica della regione realizzata alla scala 1:250.000.

Complessivamente l'area indagata si aggira, come detto, attorno ai 5.000 km<sup>2</sup> per una densità di campionamento, oggettivamente elevata, di circa 4 campioni per km<sup>2</sup>.

Prima di passare all'illustrazione degli elaborati cartografici è opportuno, anche per comodità di discussione, suddividere l'area studiata in porzioni territoriali aventi al loro interno un carattere di relativa omogeneità sul piano geologico e fisiografico.

Rinviano ai lavori di GIANNINI *et alii* (1971) e di DECANDIA *et alii* (1981) per una compiuta informazione sulla geologia regionale, possiamo individuare nell'area d'indagine le seguenti zone (fig. 6):

- zona nord-occidentale; essa è centrata sugli antichi poli minerari di Massa Marittima e Campiglia e si identifica per la gran parte con l'areale delle Colline Metallifere. Dal punto di vista geologico quest'area, prettamente collinare, si caratterizza per gli ampi affioramenti di flysch alloctoni e, in subordine, di sedimenti neoautoctoni da cui emergono qua e là nuclei di terreni della Serie Toscana e piccoli affioramenti di rocce magmatiche;

- zona centrale; essa viene in linea di massima a coincidere con la dorsale Monticiano-Roccastrada. Si tratta di una fascia a decorrenza approssimativamente N-S che, partendo dalla Montagnola Senese, si prolunga poi nei Monti Leoni, subito a nord di Grosseto. La gran parte di questi terreni appartiene al basamento toscano e vi sono compresi vari nuclei paleozoici alcuni dei quali sono paleontologicamente datati al Permo-Carbonifero;

- zona meridionale; essa comprende l'area amiatina ed il suo prolungamento verso sud fino ai Monti Romani. I terreni affioranti sono in buona parte rappresentati da flysch alloctoni e sedimenti neoautoctoni mio-pliocenici da cui emergono le vulcaniti dell'Amiata e vari nuclei di Serie Toscana;

## Arsenico

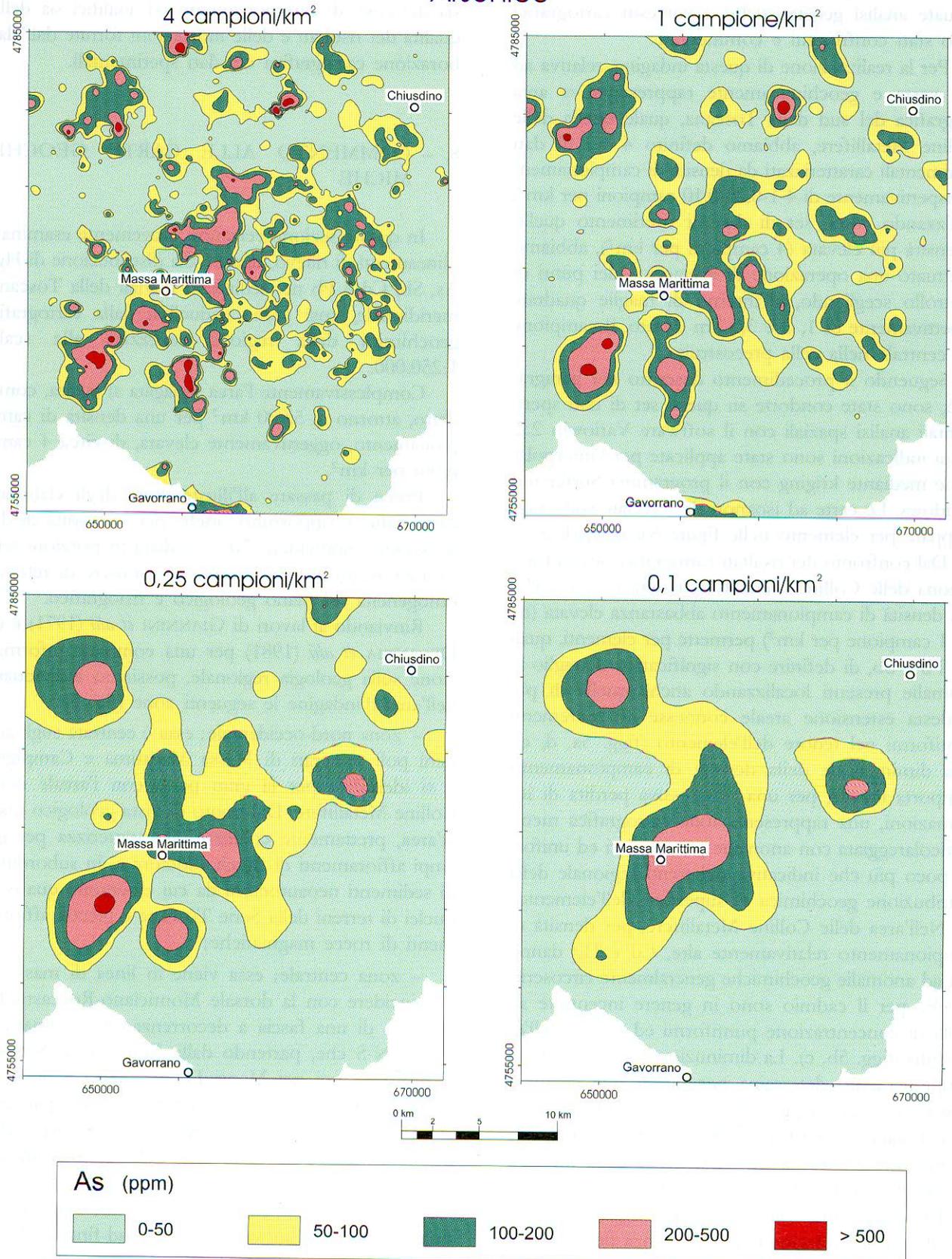


Fig. 5a - Andamento delle isoanomalie per As nell'area delle Colline Metallifere sulla base di differenti densità di campionamento. Notare come al di sotto della densità di campionamento di 1/Km<sup>2</sup> (vedi anche figg. 5b, c, d, e) si perdano sensibilmente le informazioni circa l'articolazione delle anomalie.

- Trend of the isoanomalies for As in the Colline Metallifere area on the basis of different sampling densities. Note that below a sampling density of 1/Km<sup>2</sup> (see also figs. 5b, c, d, e), there is an appreciable loss of information about the pattern of the anomalies.

# Cadmio

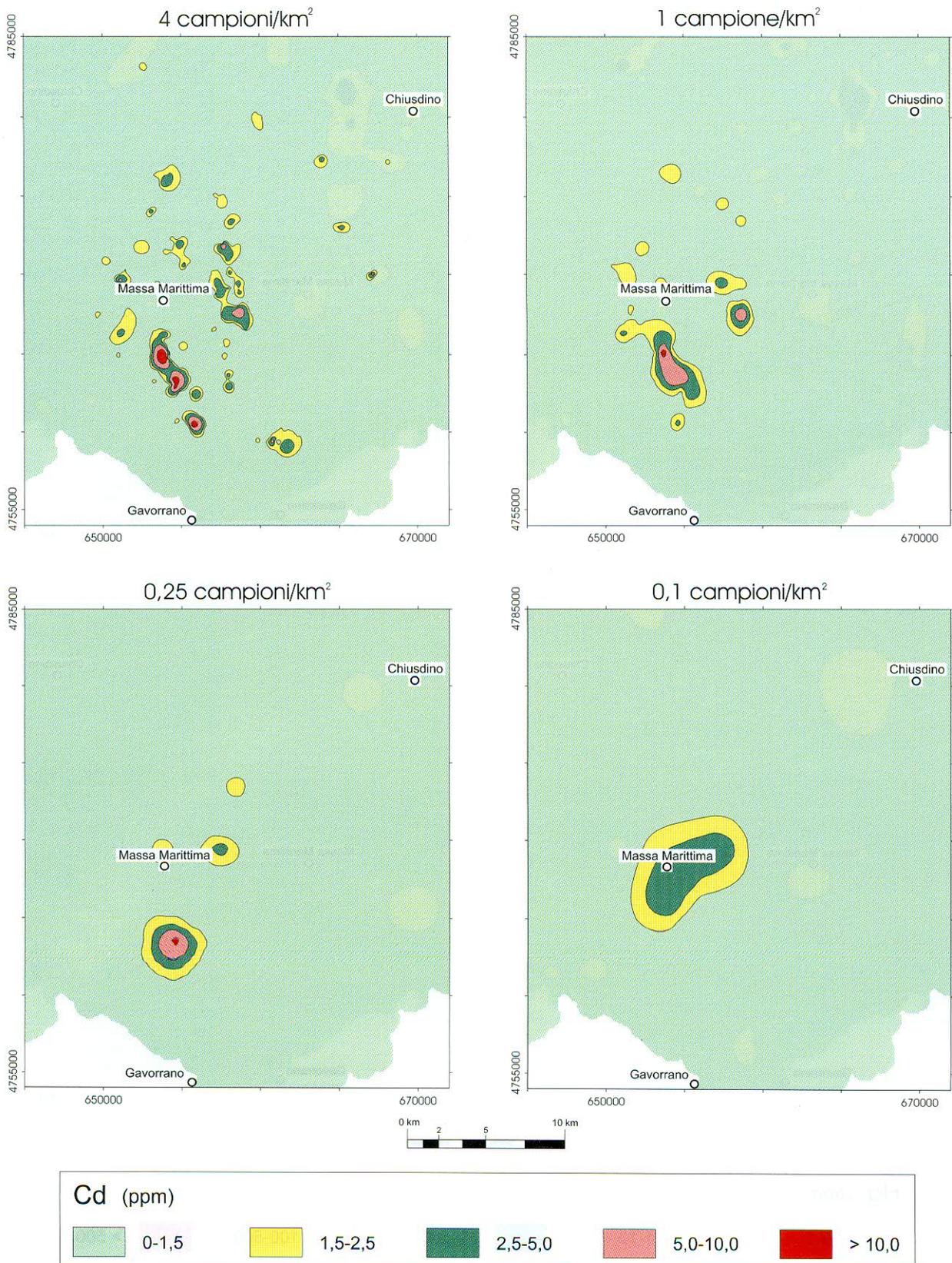


Fig. 5b – Andamento delle isoanormali per Cd nell'area delle Colline Metallifere sulla base di differenti densità di campionamento.  
 – Trend of the isonormals for Cd in the Colline Metallifere area on the basis of different sampling densities.

## Mercurio

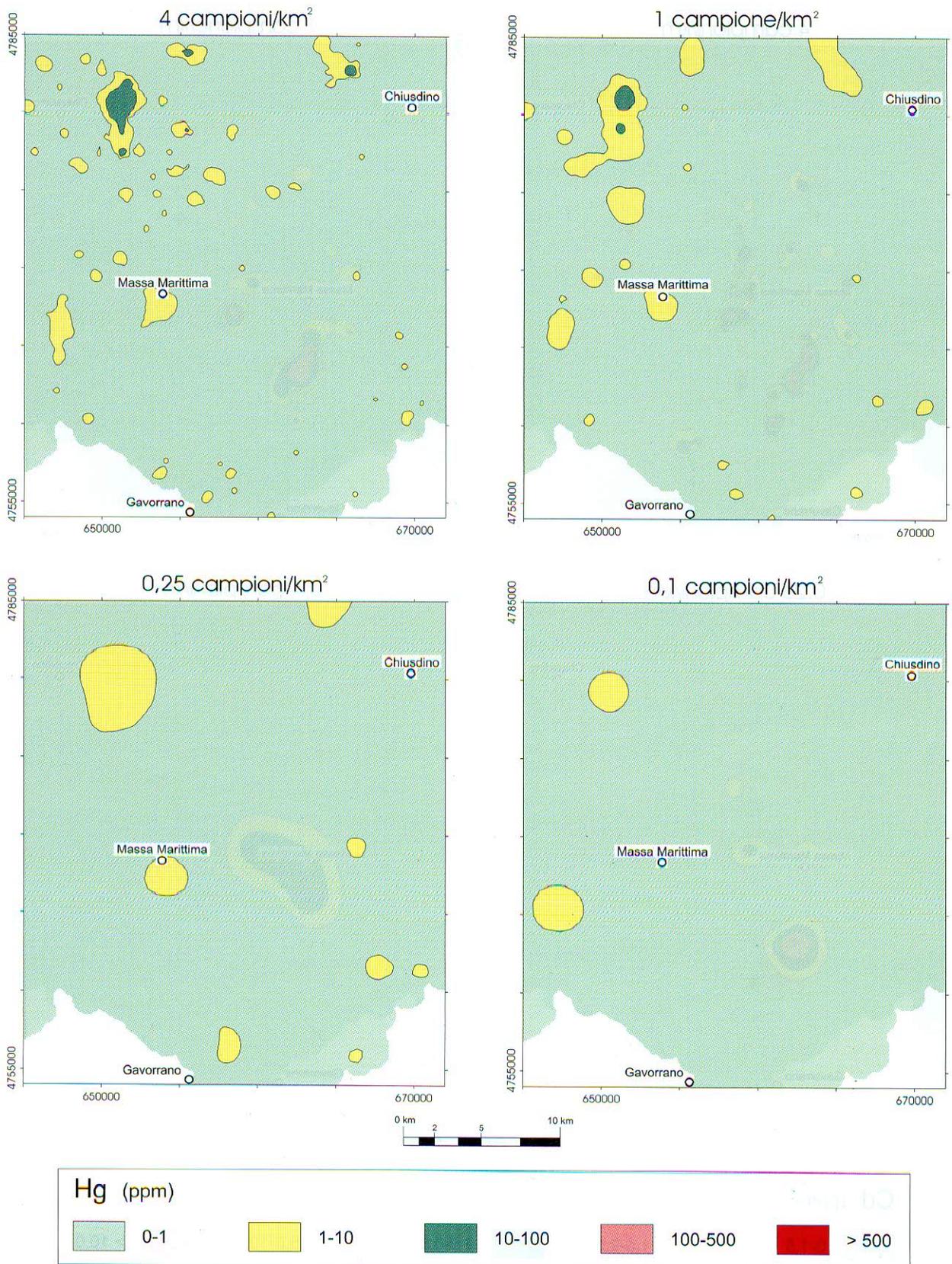


Fig. 5c – Andamento delle isoanomalie per Hg nell'area delle Colline Metallifere sulla base di differenti densità di campionamento.  
 – Trend of the isoanomalies for Hg in the Colline Metallifere area on the basis of different sampling densities.

Piombo

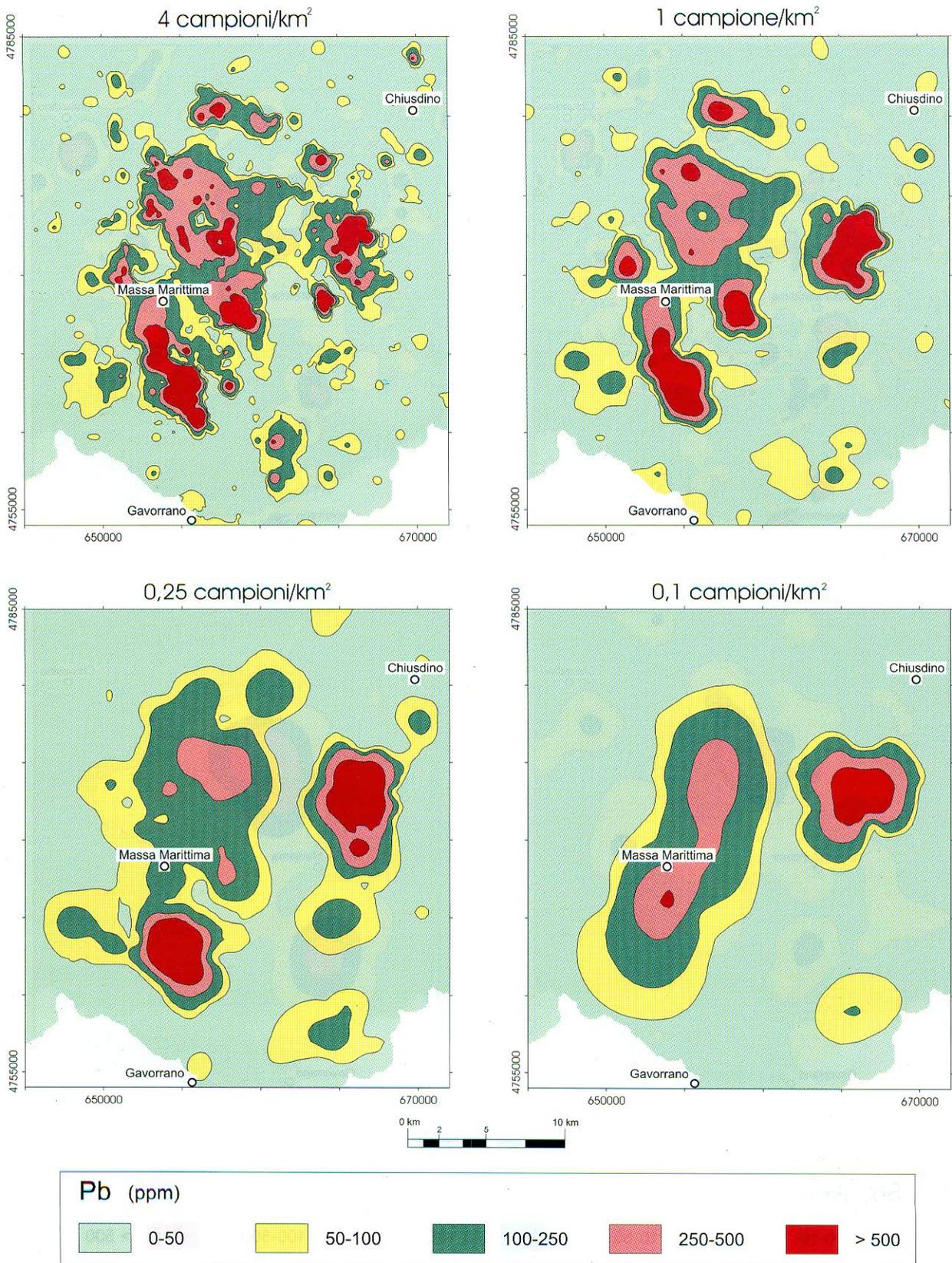


Fig. 5d – Andamento delle isoanomiali per Pb nell'area delle Colline Metallifere sulla base di differenti densità di campionamento.  
 - Trend of the isoanomiali for Pb in the Colline Metallifere area on the basis of different sampling densities.

## Antimonio

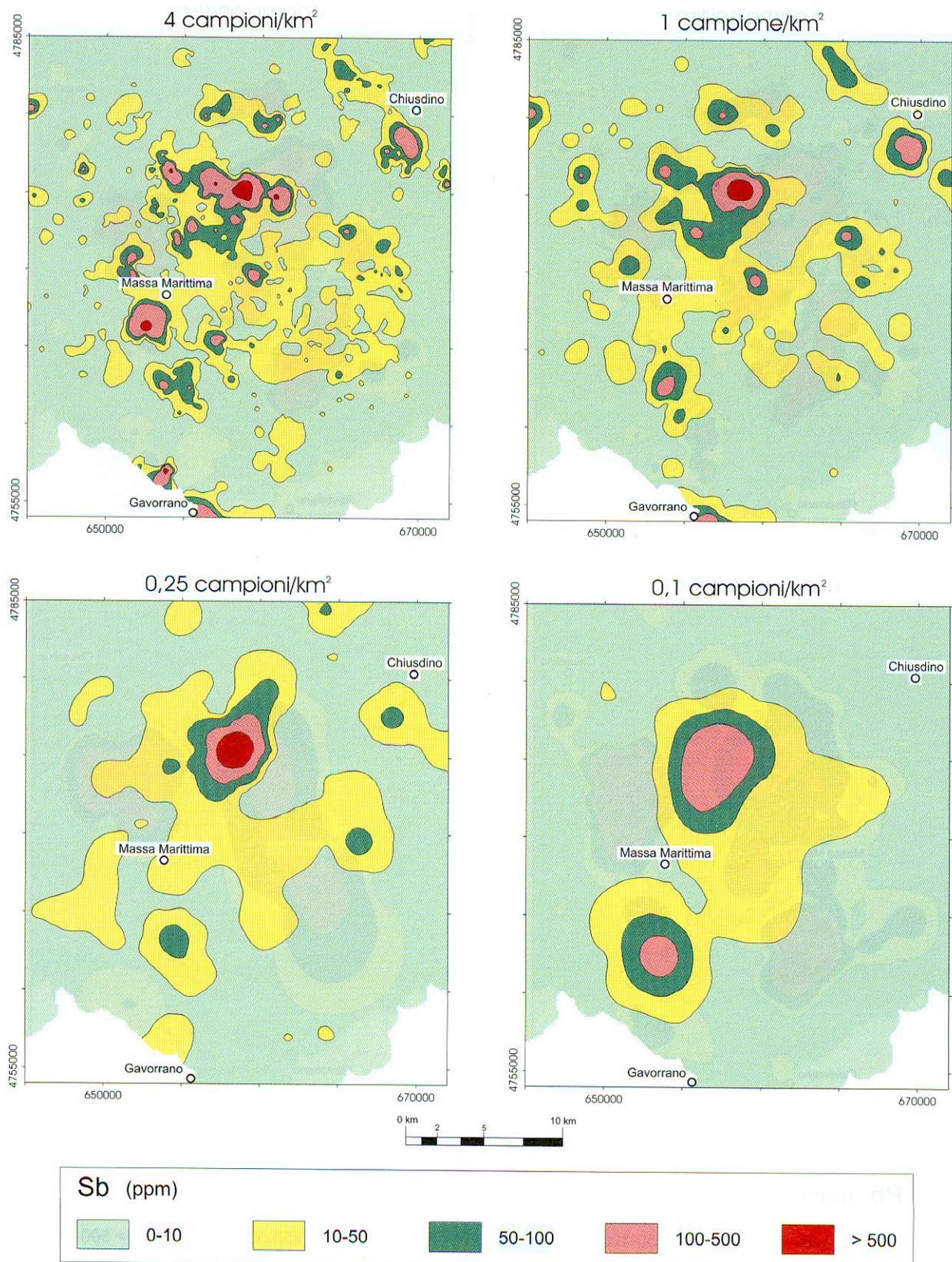


Fig. 5c – Andamento delle isoanome per Sb nell'area delle Colline Metallifere sulla base di differenti densità di campionamento.  
 – Trend of the isoanomes for Sb in the Colline Metallifere area on the basis of different sampling densities.

– zona delle pianure costiere; essa consta della fascia costiera che va dal promontorio di Piombino al promontorio dell'Argentario. Larga parte di questa zona è costituita dalle pianure alluvionali dei fiumi Cornia, Bruna, Ombrone e Albegna da cui si staccano isole di terreni terziari o mesozoici. Questa zona è rimasta per lo più esclusa dai lavori di prospezione geochimica.

La parte restante del territorio viene principalmente ad identificarsi con gli affioramenti di terreni alloctoni e neoautoctoni che costituiscono i rilievi com-

presi tra la dorsale Monticiano-Roccastrada ad occidente ed il graben di Siena più ad est.

Come accennato in precedenza, daremo qui di seguito un commento alle carte geochimiche relative ai 5 elementi indagati. È da sottolineare, a questo proposito, come un commento esauriente che si proponesse di giustificare ogni singola anomalia sarebbe evidentemente impossibile dato che, tra l'altro, non sempre esistono conoscenze locali adeguatamente dettagliate. Ci limiteremo quindi, per lo più, a considerazioni di carattere generale entrando nello specifico

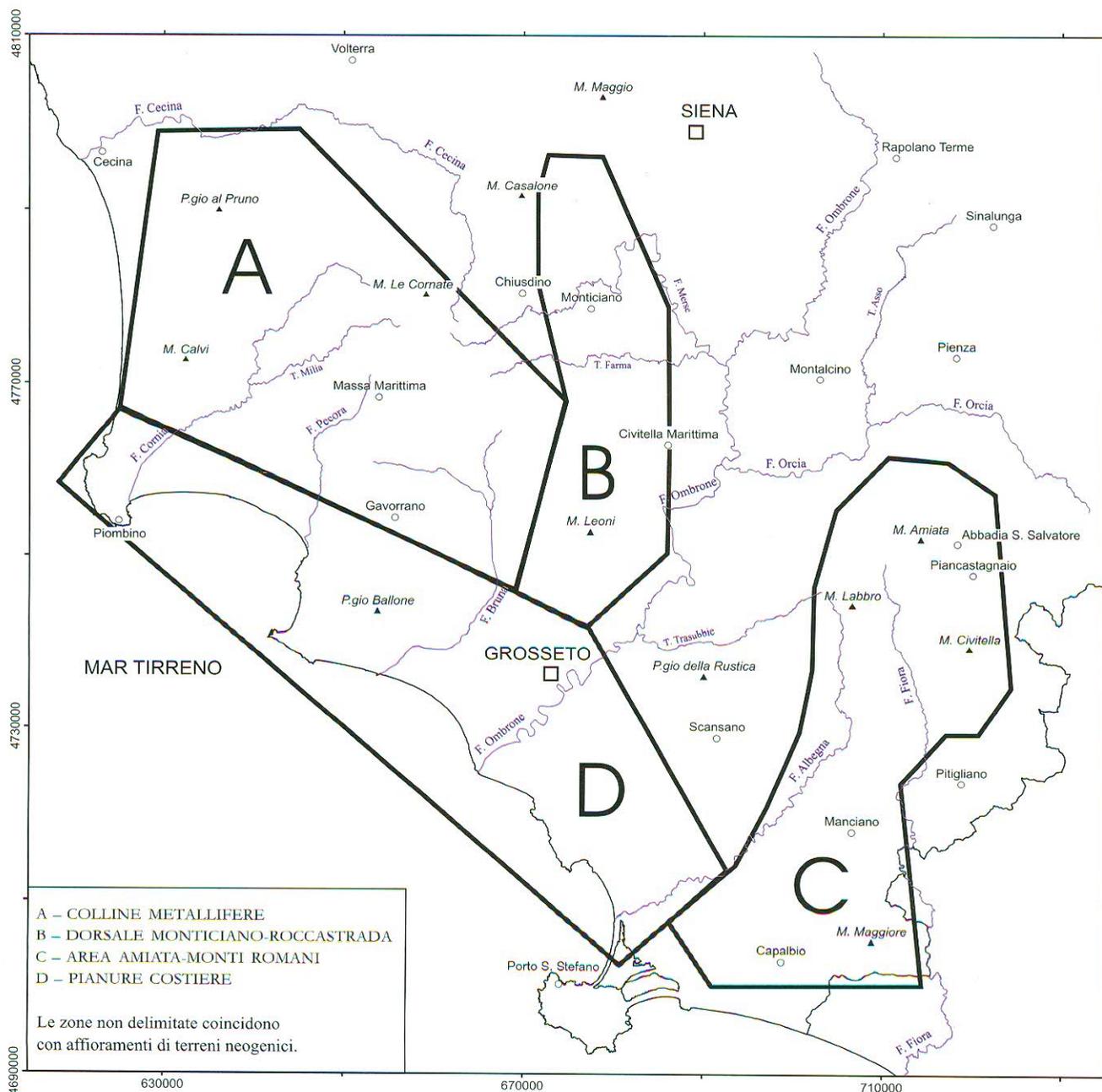


Fig. 6 – Suddivisione del territorio in settori omogenei dal punto di vista geologico e fisiografico.

– Subdivision of the territory into homogeneous sectors from the geological and physiographic points of view.

solo in alcuni casi, o di particolare interesse esemplificativo o perché noti con sufficiente dettaglio per studi che parallelamente stiamo svolgendo.

### 8.1. - MERCURIO

Come è osservabile nella legenda della tavola 1 f.t. in tasca di copertina, le isoanomale rappresentate in carta suddividono il territorio in 5 distinte classi di valori, ciascuna con una propria cromia, che a loro volta individuano degli intervalli di tenori fissati secondo i criteri che sono stati illustrati e discussi nel paragrafo 5.

All'interno della prima classe di valori con limite superiore posto ad 1 ppm, ricade, com'era lecito attendersi, la gran parte del territorio preso in esame. Varie anomalie, anche di forte intensità, sono tuttavia molto evidenti e si osservano in raggruppamenti più o meno fitti.

Il corso del fiume Ombrone divide il territorio rappresentato in carta in due settori che presentano sostanziali diversità riguardo alla distribuzione del mercurio negli stream sediments analizzati.

Il settore in destra orografica comprende due grossi «clusters» di anomalie non molto spinte. Uno di essi coincide con l'areale delle Colline Metallifere mentre l'altro appare disposto secondo una fascia allungata, ad andamento meridiano, che più o meno ripercorre quello della dorsale Monticiano-Roccastrada.

Le anomalie della zona delle Colline Metallifere hanno forma di isole a contorni più o meno regolari e sono più frequenti nel tratto compreso tra l'alta valle del F. Cecina e quella del F. Cornia. Tali anomalie appaiono di norma centrate su vecchie coltivazioni minerarie e ciò è in accordo con la nota presenza di piccole quantità di mercurio qua e là associate alle varie paragenesi a solfuri sia in forma di elemento vicariante che come fase mineralogica propria (HgS).

Diverso è il commento da fare per le anomalie presenti nella zona centrale. Queste ultime sono molto spesso raccordate a formare vaste plaghe a contorno irregolare che nel loro assieme danno luogo ad una fascia stretta ed allungata con decorrenza N-S.

L'impressione d'insieme, che se ne trae, è fortemente suggestiva di un legame diretto di queste anomalie con l'affioramento di terreni del basamento toscano che viene a realizzarsi lungo la struttura della dorsale Monticiano-Roccastrada e che prosegue verso sud nei Monti Leoni ed in parte nei rilievi costieri dei Monti dell'Uccellina.

Del resto BARONI *et alii* (1995) nel citato studio avente per oggetto la distribuzione del mercurio nelle

varie formazioni geologiche affioranti in Toscana meridionale, segnalano come i valori più elevati di tale metallo siano presenti proprio nelle formazioni più profonde della serie (Verrucano s.l.) e come alcuni affioramenti paleozoici della dorsale facciano registrare valori talora superiori alla parte per milione.

A ciò deve aggiungersi che nei terreni della dorsale Monticiano-Roccastrada sono note varie manifestazioni idrotermali, come quelle lungo il fiume Farma (S. Martino, Greppoli, Trincerone), con cinabro espresso nella paragenesi metallifera.

La presenza di elevati tenori geochimici di fondo e di manifestazioni idrotermali più o meno diffuse nei terreni della dorsale Monticiano-Roccastrada appare quindi in buon accordo con la «visibilità» geochimica, relativamente all'elemento mercurio, cui questa struttura geologica dà luogo.

A sud del corso dell'Ombrone si palesa invece una vasta area anomala, pressoché continua, che, bordata ad occidente dal corso del fiume Albegna, si estende, da nord a sud, dal versante settentrionale del massiccio dell'Amiata fin quasi alla costa nei pressi di Capalbio.

In questa area si registrano i massimi contenuti di Hg trovati nei sedimenti fluviali dell'intera regione con punte di picco che superano lo 0,6%.

Essendo stata la regione amiatina notoriamente sede di importanti coltivazioni di minerali mercuriferi, la presenza di anomalie di Hg, anche di grossa rilevanza, era in qualche modo nelle cose. Ciò che tuttavia era forse meno scontato risiede nella impressionante estensione areale di anomalie oggettivamente molto sostenute.

I dati geochimici prodotti nell'ambito di varie campagne geochimiche (tab. 6) sviluppatasi nell'arco di un ventennio, mostrano, come sottolineato da RICCOBONO (1994), che un deciso aumento dei contenuti

TAB. 6 - *Distribuzione del mercurio, nel tempo, nei sedimenti fluviali dell'area amiatina.*

- Distribution of mercury, in time, in the stream sediments of the Amiata area.

Bacino idrografico	Range della concentrazione totale di Hg (in ppm)		
	1966	1973	1986
F. Albegna	< 0,5 - 5	< 0,1 - 4	< 0,5 - 500
F. Fiora	< 0,5 - 50	< 0,1 - 70	< 0,5 - 6500
F. Paglia	< 0,5 - 50	< 0,1 - 225	< 0,5 - 3800

di mercurio nei sedimenti fluviali dei bacini del F. Albegna, del F. Fiora e del F. Paglia si è verificato in un'epoca che è successiva alla cessazione dell'attività mineraria in Amiata. Lo stesso Autore attribuisce questa amplificazione delle anomalie per mercurio da un lato all'abbandono dei siti minerari in assenza di adeguate opere di bonifica e di difesa delle discariche mercurifere, dall'altro, e soprattutto, ad una impropria movimentazione ed impiego dei materiali di risulta dei forni di arrostitimento.

In realtà, l'assenza di una adeguata bonifica degli impianti per la distillazione del mercurio e dei luoghi su cui questi ultimi tuttora insistono, costituisce sicuramente una seria fonte di preoccupazione per gli effetti negativi rilevati sulla qualità dell'aria nelle zone circostanti.

Nella tabella 7 sono riportate, accanto ad alcuni valori di riferimento, i dati relativi alle concentrazioni di Hg in aria misurate, nell'arco temporale di vari mesi, in prossimità di alcuni siti minerari dismessi del Monte Amiata. Le misure sono state effettuate, in varie condizioni climatiche, raccogliendo in amalgama su oro il mercurio gassoso ( $Hg^0$ ) contenuto in volumi noti di aria aspirata, con flusso costante e controllato (circa 120 cc/min), ad una altezza da terra di 160 cm.

I dati ottenuti appaiono di per se stessi eloquenti e suggeriscono l'urgenza di un intervento di bonifica, soprattutto per quanto riguarda l'area di Abbadia S. Salvatore dal momento che gli impianti dismessi sono entrati a fare parte in pratica dell'abitato.

Tornando alla distribuzione del mercurio nei sedimenti fluviali è, infine, interessante notare come comparando per l'area di Abbadia S. Salvatore le isoanomalie ricavabili dai dati prodotti nella metà degli anni '80 con quelle costruite sulla base di dati prodotti nel 1995 (il numero di campioni è naturalmente lo stesso), non si notino differenze sostanziali (fig. 7). Ciò significa che le anomalie rilevate possono contare su di una alimentazione più o meno costante nel tempo (individuabile nelle situazioni di cui si è detto) che le rende persistenti e possono pertanto definirsi anomalie di tipo «cronico».

A sud dell'area amiatina propriamente detta e di quella a cui sono legate le ugualmente «croniche» anomalie del Siele e del Morone, si riscontrano ancora valori anomali ma di più moderata intensità. Queste anomalie più blande sono chiaramente associate alle manifestazioni idrotermali dell'area mineraria antimoniofero. Unica eccezione sono gli elevati valori di picco, presenti subito a sud di Scansano, riconducibili all'area cinabrifera di Cerreto Piano.

## 8.2. — ARSENICO

Le più ampie e pronunciate anomalie per arsenico sono raggruppate, come traspare già ad un primo sguardo alla carta geochimica della tavola 2 f.t. in tasca di copertina, nel settore nord-occidentale ove insistono i noti campi minerari del massetano e del campigliese. Nel massetano le anomalie appaiono essenzialmente concentrate attorno alle mineralizzazioni piombo-zincifere distribuite in una fascia che va da Monte Le Cornate a Gavorrano e, per quanto riguarda il campigliese, nell'area attorno a Monte Calvi cui appartengono, in assoluto, le anomalie più pronunciate. Quanto ora detto apparirà chiaro sulla base dell'osservazione della tavola 6 f.t. in tasca di copertina dove sono riportate su di una base geografica, alla stessa scala della carta geochimica, le ubicazioni delle principali mineralizzazioni note in Toscana meridionale, differenziate sulla base della paragenesi metallifera fondamentalmente espressa.

Come è facile osservare la distribuzione areale dei punti colorati (blu nel caso delle mineralizzazioni a piombo-zinco-rame) riprende pressoché fedelmente, nelle aree prima citate, l'andamento complessivo delle isoanomalie per As.

Al trend ora illustrato, che trova la sua giustificazione nella nota presenza di fasi mineralogiche che legano arsenico nelle ricche paragenesi delle manifestazioni polimetalliche, esistono delle eccezioni talora notevoli.

La più eclatante di queste eccezioni, cui riteniamo di interesse fare riferimento, riguarda la notevole anomalia rappresentata in carta, lungo il corso del fiume Ombrone, tra Grosseto ed i Monti Leoni. In effetti, questa anomalia non poteva essere messa in relazione né con motivi naturali, legati ad esempio alle litologie presenti, né con manifestazioni e coltivazioni minerarie note.

Dati di controllo da noi recentemente effettuati nei medesimi siti di campionamento della campagna geochimica «Toscana 2-2bis», hanno fornito valori di arsenico che rientrano perfettamente nel range di quelli del fondo naturale. Nella figura 8 sono rappresentate le due diverse situazioni, ora illustrate, rilevate ad un decennio di distanza l'una dall'altra. Nel quadro di sinistra sono riportati l'andamento delle isoanomalie per As e l'ubicazione dei siti di campionamento con l'indicazione di alcuni valori analitici dell'elemento. Nel quadro di destra della stessa figura sono, invece, riportati in tratteggio i contorni delle isoanomalie, così come rappresentate nel quadro precedente, e gli identici siti di campionamento con a fianco i valori recentemente dosati.

TAB. 7 - Concentrazioni di Hg<sup>0</sup> (ng/m<sup>3</sup>) in aria nelle adiacenze delle aree minerarie dismesse del Monte Amiata (\*).  
- Concentrations of Hg<sup>0</sup> (ng/m<sup>3</sup>) in the air in the vicinity of the former mining areas of Monte Amiata (\*).

Stazione	Data	T (°C)	Vento	Flusso	ng/m <sup>3</sup>
Abbadia S. Salvatore - zona PUD 3 / S1	15/03/1994	9,5	debole da sud	120	17815
Abbadia S. Salvatore - zona PUD 3 / S1	01/04/1994	10,0	debole da sud	120	17600
Abbadia S. Salvatore - zona PUD 3 / S1	15/04/1994	13,8	debole da SSE	150	10700
Abbadia S. Salvatore - zona PUD 3 / S2	15/04/1994	13,8	debole da SSE	150	8700
Abbadia S. Salvatore - zona PUD 3 / S3	15/04/1994	13,7	debole da SSE	150	5300
Abbadia S. Salvatore - zona PUD 3 / S1	29/04/1994	17,5	moderato da ESE	150	7000
Abbadia S. Salvatore - zona PUD 3 / S1	10/05/1994	18,0	moderato da SE	120	3970
Abbadia S. Salvatore - zona PUD 3 / S1	17/05/1994	20,5	debole da NE	150	16660
Abbadia S. Salvatore - zona PUD 3 / S1	17/06/1994	21,0	debole variabile	120	11000
Abbadia S. Salvatore - zona PUD 3 / S2	17/06/1994	19,0	debole variabile	120	2670
Morone - S1	15/03/1994	13,0	moderato da est	120	2330
Morone - S2	15/03/1994	13,0	moderato da est	120	3300
Bagnore - S1	15/04/1994	12,8	teso da SE	150	5200
Bagnore - S2	29/04/1994	17,5	moderato da ENE	150	2000
Bagnore - S3	29/04/1994	15,5	moderato da ENE	150	10700
Saragiolo - Strada Abetina	29/04/1994	17,0	moderato da ENE	150	3500
Bagnore - S1	17/05/1994	18,0	moderato da ENE	150	6500
Bagnore - S1	17/06/1994	22,0	debole da SSE	120	20000
Siele	17/06/1994	22,0	debole variabile	120	1667
Morone - S1	17/06/1994	24,0	debole variabile	120	6830
Abetina	17/06/1994	25,0	moderato SSW	120	2330
Abbadia S. Salvatore - zona PUD 3 / S1	17/06/1994	21,0	debole variabile	120	11000
Abbadia S. Salvatore - zona PUD 3 / S2	17/06/1994	19,0	debole variabile	120	2677
Bagnore - S1	07/07/1994	27,0	moderato NNW	125	6660
Bagnore - S2	07/07/1994	26,0	moderato NNW	125	1667
Bagnore - esterno area mineraria	07/07/1994	27,0	moderato NNW	125	2330
Bagnore - abitato	07/07/1994	25,0	debole variabile	500	330
Morone - S1	07/07/1994	31,0	calma	120	7667
Morone - S2	07/07/1994	31,0	molto debole variabile	120	15000
Morone - discariche	07/07/1994	30,0	debole variabile	120	2300

#### dati di riferimento

Siena - Orto Botanico	15/05/1994	20,5	debole da sud	120	67
Siena - Orto Botanico	24/05/1994	20,0	debole da sud	500	75
Montagnola Senese - area rurale	25/06/1994	22,0	debole da sud	120	37

#### dati di letteratura (\*\*)

Area di riferimento	concentrazione di Hg <sup>0</sup> in aria (ng/m <sup>3</sup> )
Zone remote (aree polari, oceani, etc...)	0,015 - 1,0
Norvegia (valore di fondo)	15-21
Belgio (zone rurali)	0,07 - 4,1
Nuova Zelanda (valore di fondo)	1,15
Grandi aree metropolitane	5 - 50
Toronto (area urbana)	16
Long Island (USA)	2,9
Giacimenti di cinabro	30-1600
Centrale a carbone (aureola di emissione)	200-1700
Aree industriali	10-50
Discariche di impianti cloro-soda	60-1000

(\*) Parte delle analisi sono state prodotte nell'ambito di una indagine promossa dalla Procura Circondariale presso la Pretura di Grosseto.

(\*\*) Dati da: Priest *et alii* (1981), Nriagu & Davidson (1986), Lindberg (1987) e Fergusson (1990).

## Mercurio

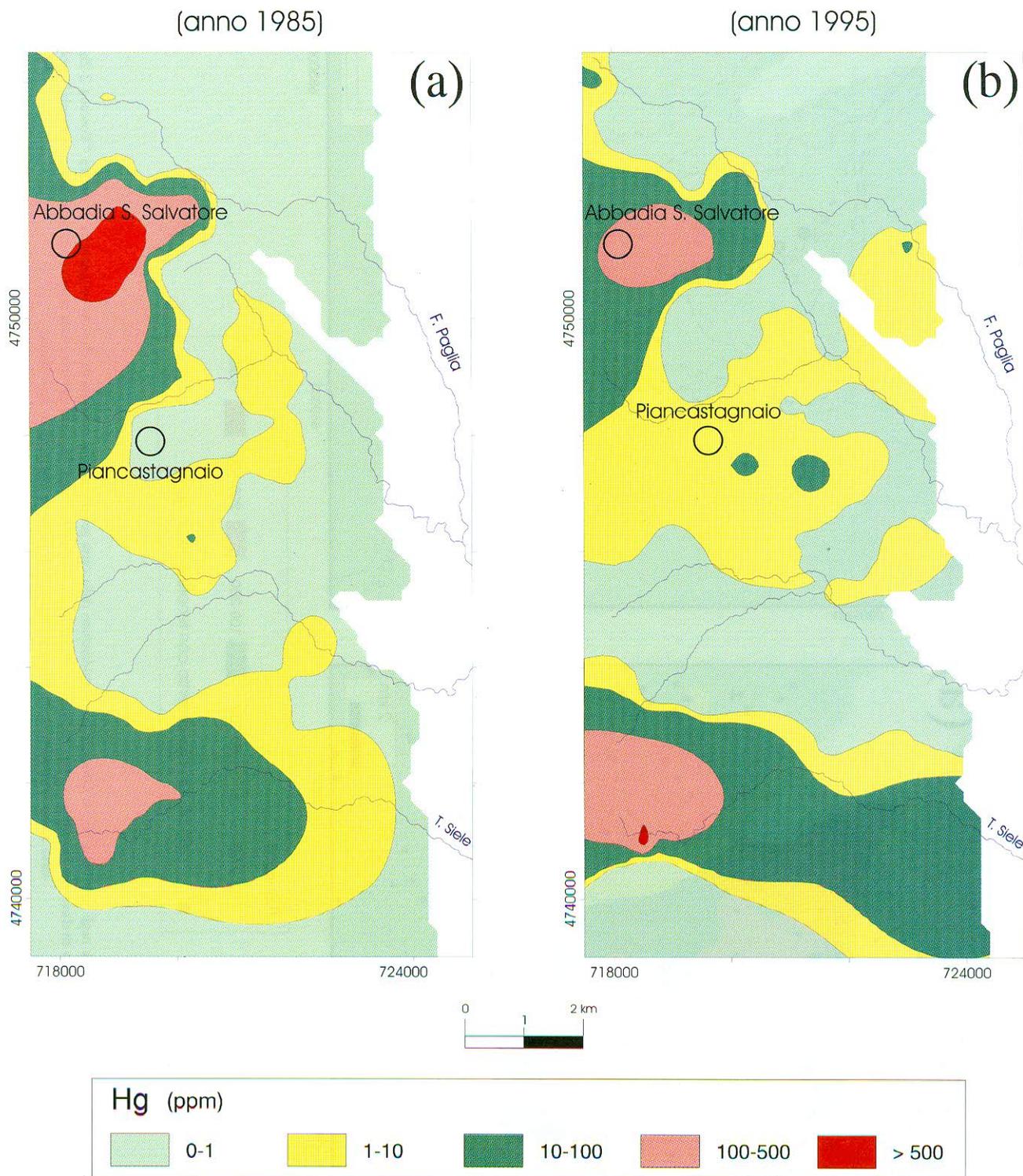


Fig. 7 - Carte geochemiche relative alla distribuzione del mercurio in un settore dell'area amiatina. Gli elaborati sono stati ottenuti sulla base di dati geochemici ricavati (a) dal programma di ricerca "Toscana 2-2bis" (1985) e (b) da un campionamento di controllo effettuato dagli autori nel 1995.

- Geochemical maps of the mercury distribution in a sector of the Amiata area. The maps were obtained on the basis of geochemical data from (a) "Toscana 2-2bis" survey (1985) and (b) a control sampling performed by the authors in 1995.

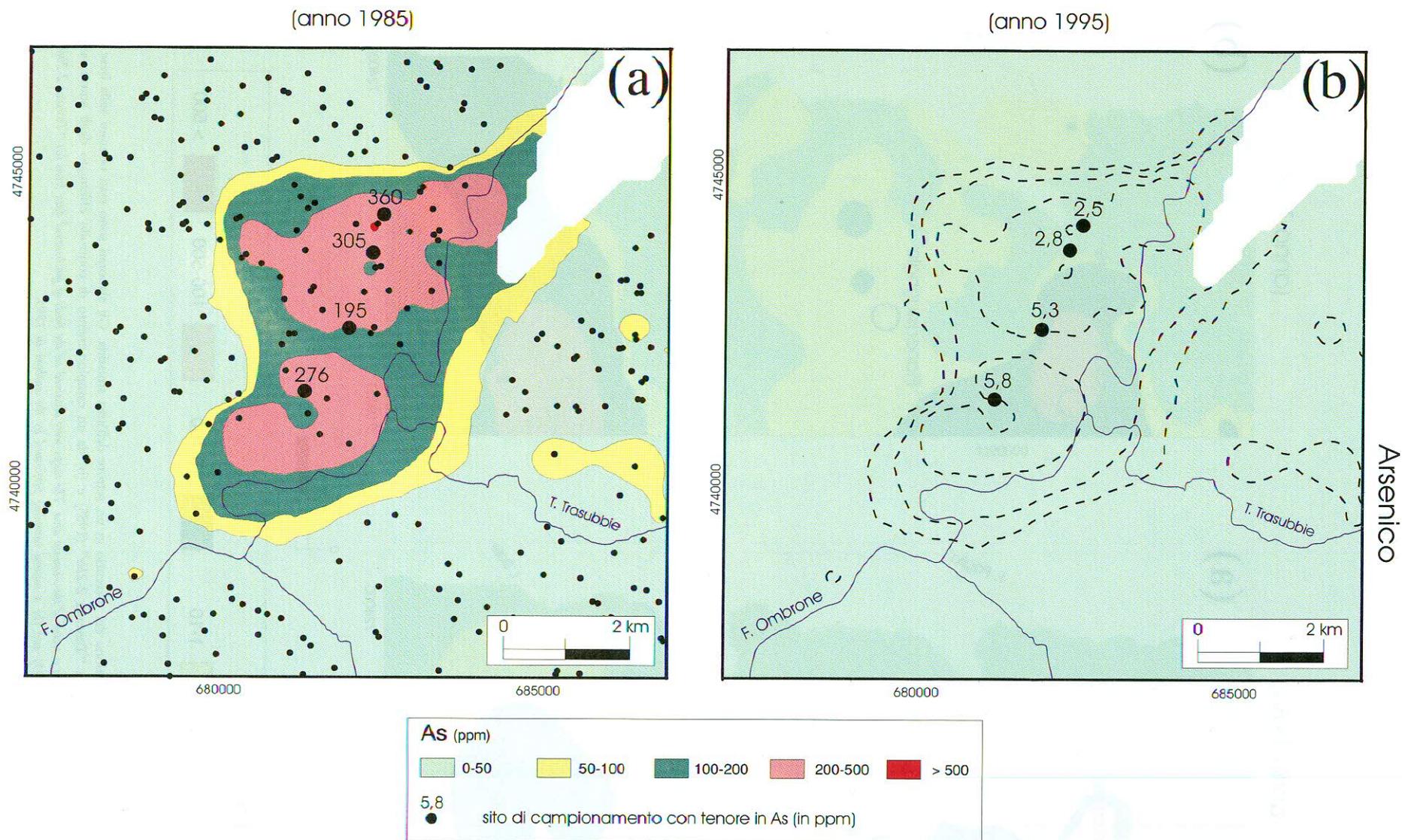


Fig. 8 – La figura illustra una anomalia per As presente negli anni '80 a NE di Grosseto come evidenziata dalla carta geochimica (a) ottenuta da dati del programma di ricerca “Toscana 2-2bis” del 1985. I successivi dati ricavati nel 1995 sugli stessi siti di campionamento rivelano che l’anomalia è stata riassorbita nel fondo geochimico dell’area (b) e che pertanto essa rappresenta una “ghost anomaly” probabilmente dovuta ad un fatto acuto di inquinamento legato all’impiego di prodotti arsenicali in agricoltura.

– The figure displays an anomaly for As present in the 1980's NE of Grosseto, as shown by the geochemical map (a) obtained from the data of “Toscana 2-2bis” survey (1985). The subsequent data from the same sampling sites in 1995 reveal that the anomaly was reabsorbed into the geochemical background of the area (b). It thus represents a “ghost anomaly”, probably due to an acute event of pollution related to the use of arsenic products in agriculture.

Ad oggi, l'anomalia per arsenico segnalata in quest'area non è più rilevabile e si potrebbe quindi definirne una «ghost anomaly» ormai riassorbita nel fondo naturale.

La probabile origine di questa anomalia, che, nel caso specifico si potrebbe definire di tipo «acuto», risiede molto probabilmente nel temporaneo impiego di prodotti a base di arsenico in agricoltura. Tali prodotti potrebbero con probabilità essere stati dei disinfestanti arsenicali ma anche dei particolari fertilizzanti vista la relativa facilità di diadochia tra arsenico e fosforo.

Anomalie arealmente più contenute per arsenico sono pure presenti nella parte più meridionale dell'area studiata, lungo una fascia compresa tra il massiccio dell'Amiata ed i Monti Romani. Quasi tutte queste anomalie appaiono più o meno relate (vedi tav. 6 f.t. in tasca di copertina) alle numerose e note manifestazioni mercurifere dell'area Mt. Amiata-Mt. Civitella a nord, o alle mineralizzazioni antimonifere del manciatese, più a sud.

Anche in questa zona, tuttavia, alcune anomalie, come quelle presenti nelle immediate adiacenze di Poggio della Rustica ma ancor più quelle visibili a sud-est di questa località, non presentano una chiara affiliazione verso situazioni di una qualche rilevanza dal punto di vista geominerario né appaiono legate alla presenza di particolari litologie. Torneremo su questo stesso argomento ed in questo particolare settore, più avanti, all'interno del commento che faremo sulla distribuzione dell'antimonio in quest'area, distribuzione che ci fornirà lo spunto per formulare qualche ipotesi al riguardo.

Riassumendo, anche le anomalie per As appaiono in genere strettamente controllate dalla dislocazione sul territorio dei siti minerari dismessi.

Contrariamente a quanto accade per il mercurio, le caratteristiche di solubilità dell'arsenico in acqua possono in certe condizioni dar luogo a concentrazioni anche rilevanti sia nelle acque superficiali che in quelle di falda. Il fenomeno dell'«acid run-off», innescato dai processi di ossidazione dei solfuri contenuti nelle discariche a cielo aperto, può veicolare, infatti, importanti quantità di elementi pesanti, potenzialmente pericolosi sul piano tossicologico, tra i quali l'arsenico, sia verso le acque di scorrimento superficiale che verso gli acquiferi profondi. Ciò deve far riflettere soprattutto nel momento in cui i Paesi più avanzati appaiono orientati ad una drastica riduzione del tenore massimo di arsenico tollerato nelle acque potabili che, dagli attuali 50 µg/l, sembra destinato a passare, come in alcune nazioni è già avvenuto (Canada), a valori decisamente infe-

riori, che si attesteranno molto probabilmente attorno a 10 µg/l.

### 8.3. – ANTIMONIO

La carta geochimica relativa alla distribuzione dell'antimonio (tav. 3 f.t. in tasca di copertina) mette in risalto l'esistenza, in Toscana meridionale, di numerose anomalie che per estensione ed intensità appaiono particolarmente pronunciate.

Il settore nord-occidentale, Colline Metallifere, è interessato da una vasta anomalia, pressoché continua, che da Gavorrano si estende verso nord fino all'altezza circa di Monte Le Cornate. In questa fascia ricadono molte tra le più note manifestazioni a pirite e solfuri misti del massetano, quali Niccioleta, Boccheggiano, Fenice Capanne, etc. D'altra parte la presenza di fasi mineralogiche portatrici di antimonio, come stibina e tetraedrite, è pressoché ubiquitaria, ancorché accessoria, nelle paragenesi metallifere dell'area, giustificando così la gran parte delle anomalie osservate.

Più ad est in direzione della dorsale Monticiano-Roccastrada, subito a sud di Chiusdino, si ha una anomalia che verosimilmente coincide con le varie piccole manifestazioni antimonifere presenti nell'area di Ciciano.

All'estremo nord della dorsale, sul bordo della Montagnola Senese è presente una intensa anomalia centrata sulla vecchia miniera di antimonio delle Cetine di Cotorniano che ebbe una produzione aggirantesi attorno alle 200 t/anno di metallo.

Altre anomalie di rilievo nell'area della dorsale Monticiano-Roccastrada si hanno lungo il torrente Farma in corrispondenza degli impianti e delle discariche della miniera di Greppoli, nei pressi di Casal di Pari, e sul versante sud-orientale dei Monti Leoni in coincidenza della mineralizzazione antimonifera di Poggio Pietratonda.

Ancora più a sud, circa al parallelo di Grosseto, sono presenti due vaste anomalie per Sb la cui morfologia possiede una peculiare forma rettangolare avente allungamento in direzione E-W.

Queste anomalie non sono per la massima parte attribuibili all'influenza di manifestazioni antimonifere note (le isoanomalie più pronunciate appartengono invece alle mineralizzazioni di S. Martino sul Fiora a sud e Selvena a nord) né sono raccordabili a fattori litologici in quanto attraversano in modo netto le zone di contatto tra molteplici formazioni geologiche.

Altri possibili fattori che in qualche modo potrebbero, sia pure ipoteticamente, influire sulla forma assunta da queste anomalie sono stati altresì presi in

considerazione (particolare distribuzione dei punti di campionamento, peculiarità del reticolo idrografico). Nessuno di questi sembra tuttavia costituire una valida spiegazione del dato di osservazione.

In figura 9 sono riportate, oltre alle due anomalie in questione, anche le ubicazioni dei punti di prelievo dei campioni analizzati le cui diverse simbologie indicano i differenti livelli di tenore in antimonio trovati.

Emerge in modo del tutto chiaro e convincente, sia per la densità che per la distribuzione dei valori, che la morfologia di queste anomalie rispecchia un dato reale e deve quindi avere una sua giustificazione sul piano fenomenologico (anche all'estremo nord-occidentale della carta è presente, subito sopra Poggio al Pruno, una anomalia per antimonio con caratteristiche molto simili).

A nostro avviso l'ipotesi più verosimile è che il modellamento delle anomalie sia essenzialmente legato alla tettonica. E ciò nonostante le difficoltà oggettive di spiegare l'orientamento delle direzioni prevalenti, ed in particolare di quella E-W, che non sembrerebbero marcare, almeno sulla base dei dati geologici di superficie esistenti, un trend regionalmente diffuso.

In effetti, mentre lineamenti tettonici N-S non sono poi così infrequenti in Toscana meridionale (vedasi ad esempio l'andamento della stessa dorsale Monticiano-Roccastrada nel suo tratto meridionale e dei relativi sistemi di faglia) non altrettanto può dirsi per la direzione E-W. Tuttavia, se è vero che i dati di neotettonica accreditano una componente tutto sommato importante ad orientazioni N-S, è altrettanto vero, ad esempio, che alcune delle principali faglie che interessano il complesso vulcanico amiatino, e quindi molto recenti, hanno un orientamento E-W. Inoltre, GELMINI (1974) segnala, sulla base di uno studio fotogeologico del bacino neogenico di Siena, l'esistenza di un grande allineamento di fratture con direzione E-W «...non interpretabile in base ai dati geologici di superficie...» e suggerisce che possa essere in qualche modo legato all'andamento delle isoanomalie di Bouguer che, nella fascia compresa tra il golfo di Follonica ed il lago Trasimeno, vira bruscamente di direzione passando da quella appenninica a quelle E-W. Infine, anche BENVENIGNÙ *et alii* (1993), in uno studio condotto sui campi di fratture che attraversano le argille del bacino pliocenico di Siena, individuano tra le direzioni dominanti, una avente appunto orientazione E-W.

Semberebbero esistere quindi elementi sufficienti quanto meno per formulare l'ipotesi che la peculiare morfologia delineata dalle isoanomalie per Sb sia legata ad un teletermalismo diffuso guidato da una tettonica disgiuntiva recente il cui campo tensionale risentiva fortemente di una componente a direzione E-W.

Se questo è il caso, anche l'anomalia per arsenico che insiste nella stessa zona e che mostra una consistente somiglianza morfologica con quelle ora discusse, potrebbe avere la stessa origine.

Le anomalie più rilevanti, anche dal punto di vista dell'intensità dei valori di picco, sono, tuttavia, presenti nella zona a sud di Manciano. Anche qui, come era del resto prevedibile, le anomalie appaiono pilotate da alcune coltivazioni minerarie che, nel caso specifico, coincidono con alcune delle più importanti mineralizzazioni ad antimonio non solo della Toscana ma dell'intero Paese. Ci si riferisce, in particolare, ai giacimenti del Tafone, Macchia Casella, Capita e Montauto.

In quest'area, ma non è la sola in Toscana meridionale, una serie di controlli effettuati su alcune matrici ambientali significative quali acque superficiali, suoli, piante ed altri organismi, permettono in molti casi di rilevare livelli nei contenuti di elementi pesanti (in questo caso segnatamente di antimonio) decisamente superiori a quelli normali (BARONI *et alii*, 1996).

Le tabelle 8, 9 e 10 e la figura 10 forniscono un compendio di alcune situazioni ambientali riscontrabili nell'area interessata dalle anomalie ad antimonio del mancianese.

Come si può facilmente vedere, soprattutto con riferimento ai valori di letteratura riportati per un utile confronto, i dati relativi alle acque superficiali, delineano un panorama dominato da contenuti di antimonio generalmente elevati e talora assai elevati.

Molte di queste situazioni sono in gran parte legate allo stato di abbandono dei siti minerari la cui dismissione non è stata, infatti, seguita da misure adeguate devolute al contenimento di un impatto sull'ambiente, del tutto prevedibile.

Alcuni fenomeni di inquinamento, tuttavia, come ad esempio quello relativo alle acque delle sorgenti del Chiarone, potrebbero in vero non essere riconducibili ad interferenze di natura antropica ma essere legate a dinamiche naturali. In quest'ultimo caso è molto probabile (BARONI *et alii*, 1996) che il forte contenuto di antimonio sia in relazione ad una lisciviazione del metallo da parte delle acque di infiltrazione che percolano i calcari silicizzati e mineralizzati a monte della scaturigine.

#### 8.4. – PIOMBO

La distribuzione delle anomalie di piombo in Toscana meridionale (tav. 4 f.t. in tasca di copertina) vede come principale protagonista il settore occidentale della regione. Qui, centrate sui principali siti estrattivi (vedi anche tav. 6 f.t. in tasca di copertina)

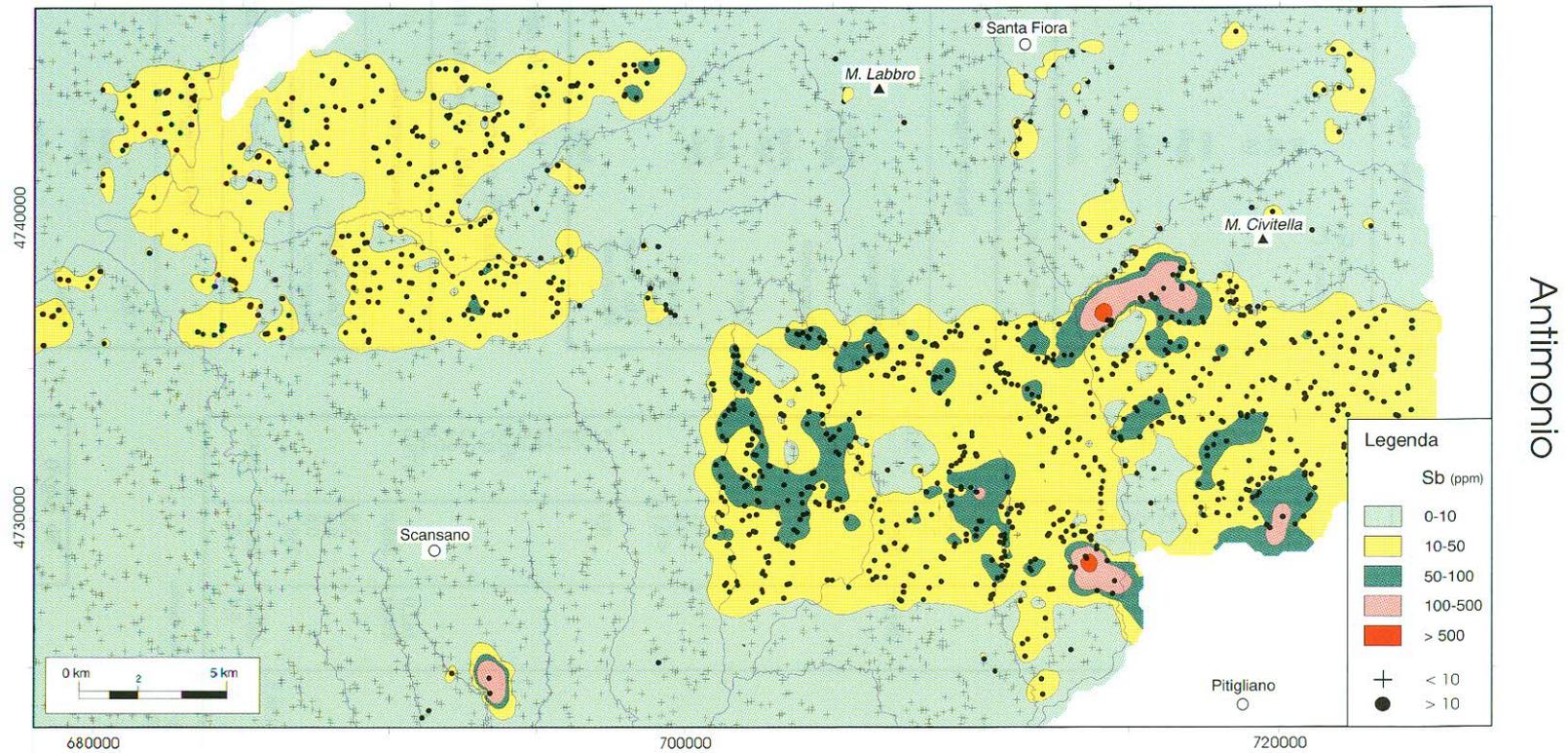


Fig. 9 – Anomalie per Sb, ad est di Grosseto, dalla curiosa morfologia quadrangolare. I valori e la distribuzione dei punti di campionamento portano ad escludere che la peculiare forma delle anomalie sia conseguentemente a fattori accidentali o litologici e lasciano intravedere l'influenza di elementi tettonici non deducibili dalla geologia di superficie.

– Anomaly for Sb, east of Grosseto, of curious quadrangular morphology. The values and the distribution of the sampling points lead us to exclude that the peculiar form of the anomaly is a consequence of accidental or lithological factors. Instead, we hypothesize the influence of tectonic elements not deducible from the surface geology.

TAB. 8 - Concentrazioni di antimonio (in  $\mu\text{g/l}$ ) nelle acque superficiali dell'area mineraria di Manciano (dati da BARONI et alii, 1996).

- Concentrations of antimony (in  $\mu\text{g/l}$ ) in the surface waters of the mining area of Manciano (data from BARONI et alii, 1996).

Campione	primavera		estate		autunno
CH1	58,5				
CH24	70,5				
CH26	67,5	72,5	53,5	60,0	
CH27	72,0		67,5	59,5	
CH28	76,0		69,5		
CH29	1,56		3,0		
CH33	0,5				
CH34	6,4		5,0	5,75	
CH35	39,6		66,25	50,0	46,5
CH48				1,5	
CH49				1,1	0,9
CH50				54,5	
CH51				42,5	
MC15	0,2				
MC17	4,4				
MC18	0,4				
MC19	13,9				
MC20	2,2				
MC21	145,5				
MC39				1,1	
MC40				6,4	
MC43				5,7	
MC44					3,1
MC46			281,0	235,0	
MC7	1175,0				
SCA14	7,0				
SCA22	3,7				
SCA23	4,6				
SCA25	0,4				
SCA3	2,0				
SCA30	2,3				
SCA31	1,8				
SCA32	10,0				
SCA36				<0,1	
SCA37				0,6	
SCA38				<0,1	
SCA4	0,4				
SCA5	3,2				
SCA57				0,9	0,7
SCA58					3,3
SCA59					1,7
SCA60					2,2
SCA61					7,0
SCA62					95,0
SCA63					0,7
SCA64					2,3
SCA65					2,4
SCA66					2,8
TF11	203,0		162,0		179,0
TF12	225,0		258,0	285,0	
TF2	84,5				
TF47				3,8	
TF52				9,3	
TF53				0,8	
TF56				238,7	
TF6	129,0	138,5			
TF8	235,0		269,0	284,0	244,0
TF9	3,7		5,4	2,7	

CH = Torrente Chiarone; MC = corsi d'acqua area Macchia Casella;  
TF = Torrente Tafone; SCA = altri corsi d'acqua.

#### dati di riferimento

	Sb ( $\mu\text{g/l}$ )
Fiume Niger	0,70
Fiume Mississippi	0,15
Fiume Heathcote (*)	48

(\*) immediatamente a valle di una fabbrica di accumulatori in Nuova Zelanda (massimo valore misurato).

TAB. 9 - Concentrazioni di antimonio in vegetali nelle adiacenze di alcune aree minerarie del mancianesi (dati da BARONI et alii, 1996).

- Concentrations of antimony in plants in the vicinity of some mining areas around Manciano (data from BARONI et alii, 1996).

Specie vegetale	mg/kg sul peso secco
Erba medica	0,16
Equiseto (*)	
(a)	7,9
(b)	31,5
(c)	102,8
Girasole	
seme	<0,05
foglia	0,08
Mais	
chicco	<0,05
foglia	0,2
Grano	
chicco	0,03

(\*) In varie fasi di crescita

Specie vegetale	mg/kg sul peso secco
Sedano	1,39
Peperone	
frutto	0,02 - 0,32
foglia	0,35 - 1,81
Pomodoro	
frutto	0,02
foglia	0,71
Zucca	
fiore	1,74
foglia	2,02
Insalata	0,15
Rapa	0,2
Alga verde	0,94 - 2,05
Melanzana	
foglia	0,37

#### Valori di riferimento

dati di controllo ricavati in altre zone della Toscana meridionale

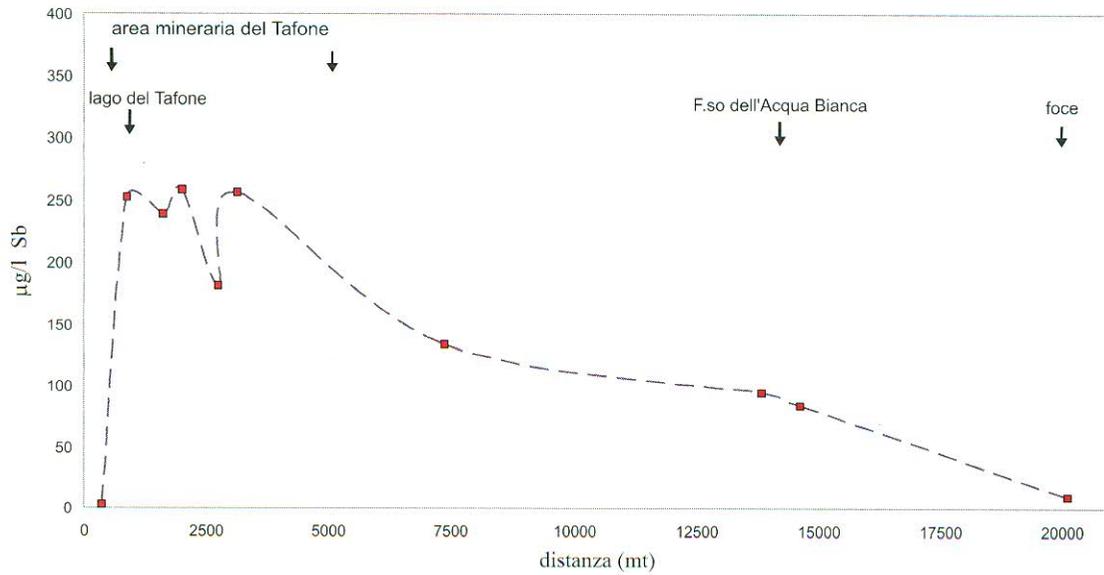
Specie vegetale	mg/kg sul peso secco
Erba medica	<0,01
Equiseto	0,07

#### dati di letteratura (\*)

Specie vegetale	mg/kg sul peso secco
Orzo	
radice	0,122
foglia	0,01
Mais	
chicco	0,002
Riso	0,96
Patata	<0,002
Cavolo	0,069
Vegetali erbosi	0,0001-0,2
Alghe marine verdi	0,64

(\*) Dati da BOWEN (1979) e FERGUSON (1990).

## Torrente Tafone



## Torrente Chiarone

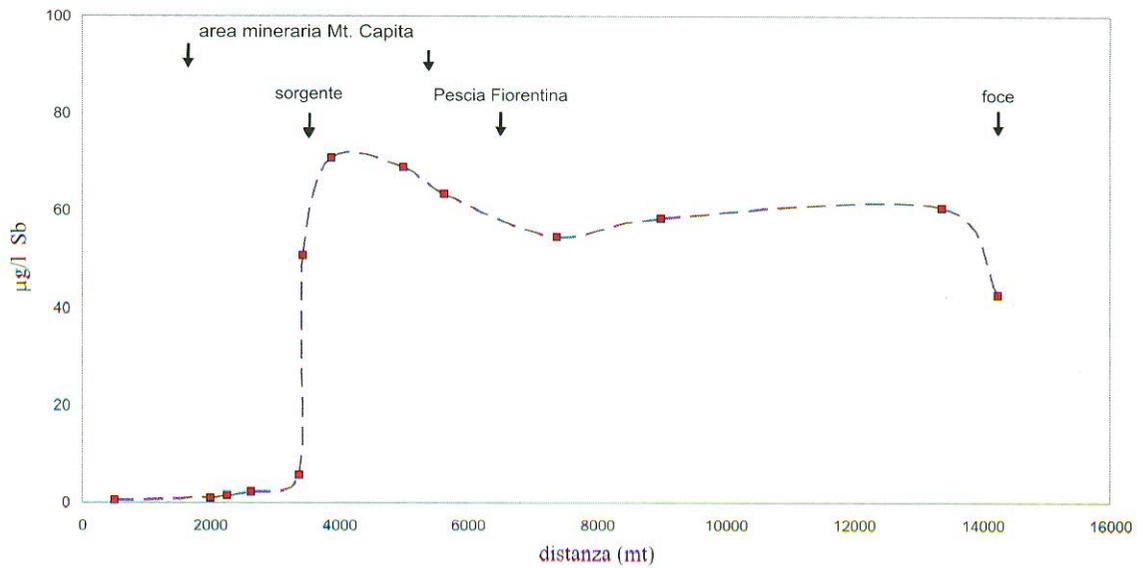


Fig. 10 – Variazione delle concentrazioni di antimONIO nelle acque superficiali lungo il corso dei torrenti Tafone e Chiarone.  
 – Variation of the Sb concentrations in the surface waters along the course of the Tafone and Chiarone rivers.

TAB. 10 - *Concentrazioni di antimonio nel tessuto muscolare di alcuni pesci (\*) presenti nel lago del Tafone (dati da BARONI et alii, 1996).*

- Concentrations of antimony in the muscle tissue of some fishes (\*) present in the Tafone lake (data from BARONI et alii, 1996).

Specie	mg/kg sul peso fresco
Cavedano	0,03
Carasso	0,21
Triotto	0,99
Barbo	0,55

(\*) Il range di concentrazione di antimonio nei pesci marini è di 0,004 - 0,2 mg/kg sul peso secco (BOWEN, 1979).

del massetano e del campigliese, sono presenti vistose anomalie molto vaste arealmente e particolarmente intense nei valori massimi.

Le mineralizzazioni polimetalliche a pirite e solfuri misti ubicate subito a nord di Monte Arseni nonché a sud ed ad ovest di Massa Marittima, giocano un ruolo decisivo sull'andamento delle isoanomalie rappresentate in carta. Meno estesa ma proporzionalmente più intensa appare l'anomalia centrata sul gruppo di mineralizzazioni che ruotano attorno al Monte Calvi.

Nel tratto mediano della regione lungo l'asse che partendo dalla Montagnola Senese passa attraverso la dorsale Monticiano-Roccastrada e si prolunga poi fin quasi a Grosseto attraverso i Monti Leoni, le anomalie per Pb, pur presenti, sono scarsamente diffuse, molto frammentate, generalmente poco estese e non molto marcate.

Quella arealmente più estesa tra queste anomalie si trova all'estremo settentrionale della mappa, immediatamente ad ovest di Siena. Essa viene con buona approssimazione a coincidere con i sedimenti continentali del Miocene superiore, affioranti alle propagini meridionali del massiccio del Monte Maggio e con le assise mesozoiche, prevalentemente carbonatiche, della Montagnola Senese.

All'estremità meridionale di quest'ultima struttura, dove iniziano gli affioramenti triassici della dorsale Monticiano-Roccastrada, si osserva una anomalia arealmente poco estesa ma più marcata della precedente. Questa viene a coincidere con gli antichi lavori minerari di Camporedaldi, nei pressi del Castello di Spannocchia, che sfruttavano una mineralizzazione a pirite e galena in ganga di baritina.

Altre piccole anomalie si sgranano a rosario lungo la dorsale fino ai Monti Leoni dove altre ma più intense sono associate alle mineralizzazioni

a galena di Poggio Cornacchio (tav. 6 f.t. in tasca di copertina).

Più ad est, una contenuta anomalia si trova immediatamente a nord-est di Montalcino al passaggio tra la formazione alloctona flyschoidale di Santa Fiora ed i terreni neoautoctoni del Pliocene. L'origine di questa anomalia non è al momento chiarita.

Ancora più a sud un'ampia ma contenuta anomalia di piombo dà luogo a tratti morfologici che vengono pressoché esattamente a coincidere con i contorni propri dell'apparato vulcanico amiatino. Questa blanda anomalia è certamente da mettere in relazione alla presenza, in questi prodotti lavici, di un elevato tenore dell'elemento (fino ad oggi non noto) verosimilmente contenuto nel reticolo del feldspato quale vicariante del potassio e/o in minerali accessori.

Altre anomalie degne di nota, anche se di entità relativamente modesta, si trovano subito a nord di Manciano. Una prima, in prossimità dell'alveo del F. Albegna, ricade nell'ambito delle attività idrotermali ben note nella zona di Saturnia, mentre l'altra, un po' più a SE è da attribuirsi alle mineralizzazioni presenti nell'area di Stellata.

All'estremo sud della regione studiata una anomalia, relativamente ampia, è centrata a nord di Monte Maggiore, nell'area del castello di Scerpena, ove insiste una mineralizzazione a galena argentifera già nota in epoca medioevale (LISINI, 1935).

Un'anomalia per Pb, piccola ma marcata, è presente a SW di Capalbio ed è verosimilmente in relazione alle manifestazioni idrotermali, prevalentemente antimonifere, di Pozza del Lino.

Le altre piccole anomalie, infine, che si trovano a N ed a SW di Poggio del Leccio e nella zona settentrionale dei Monti dell'Uccellina, a NE di Poggio Lecci, necessitano di ulteriori studi che ne possano chiarire meglio l'origine.

#### 8.5. - CADMIO

Pur non essendovi, sul territorio studiato, anomalie per cadmio particolarmente estese o accentuate nei valori, l'elemento è stato ugualmente inserito nel novero di quelli illustrati in questo lavoro in ragione delle ben note caratteristiche di tossicità che gli sono proprie.

La più rilevante tra le anomalie da segnalare è quella, relativamente ampia, esistente subito a nord di Campiglia Marittima, attorno a Monte Calvi (tav. 5 f.t. in tasca di copertina). I valori anomali di cadmio in questa zona appaiono legati alle numerose mineralizzazioni polimetalliche a solfuri che si trovano ubicate nel tratto tra Monte Calvi e, qualche chilometro

in direzione SW, Monte Spinosa. Lungo questo asse ricadono, infatti, quelli che furono un tempo gli importanti campi minerari di Monte Rombolo-Botro ai Marmi e della Valle del Temperino.

Più ad ovest, nel massetano, si registrano una serie di anomalie per Cd di cui quelle che appaiono come le più significative sono raggruppate a sud ed ad est di Massa Marittima.

I valori più elevati in assoluto di tutta questa zona sembrano ricadere in corrispondenza dell'area mineraria di Serrabottini-Fenice Capanne-Accessa. Le mineralizzazioni di quest'area, dove la blenda formava uno dei costituenti principali della paragenesi a solfuri, forniscono una puntuale riprova della vocazione geochimica del cadmio a seguire il ciclo dello zinco.

Altre anomalie, anche se meno pronunciate di quelle in precedenza illustrate, sono presenti ad est di Massa Marittima, nell'alto bacino del F. Bruna, in corrispondenza delle mineralizzazioni disseminate lungo la faglia Boccheggiano-Ritorto.

Negli altri settori della Toscana meridionale, infine, sono individuabili piccole zone anomale il cui esatto significato non è, tuttavia, al momento precisabile con sufficiente grado di attendibilità. Un esempio per tutti è rappresentato dall'anomalia visibile ad ovest di Seggiano. Quest'ultima è probabilmente legata ad un sistema di fratture, con annessi fenomeni idrotermali, presente nei pressi di Castelnuovo dell'Abate, ma solo studi di dettaglio potranno rivelarne l'origine su basi certe.

## 9. – CONCLUSIONI

Pur con le limitazioni imposte dalle carenze conoscitive cui si è fatto riferimento nel commento delle carte geochimiche, questa prima lettura degli elaborati ha posto in particolare evidenza, come era nelle aspettative, il sostanziale legame tra realtà geologico-giacimentologiche e distribuzione della gran parte delle anomalie per i cinque elementi indagati.

Ciò che tuttavia non era scontato, è la vastità ed il livello di molte anomalie evidentemente indotte dai lavori di sfruttamento minerario, ora terminati, ma per i quali non è stato previsto alcun intervento di ripristino ambientale.

Si delinea, quindi, anche per molte aree della Toscana meridionale, quella che è una situazione denunciata ormai da molti ricercatori per le zone minerarie dismesse in varie parti del mondo, e cioè quella di un considerevole e pericoloso guasto ambientale per la diffusione incontrollata di elementi pesanti che solo adeguati interventi potranno tentare di diminuire o di circoscrivere.

Questo quadro è così preponderante che potrebbe tuttavia mascherare o comunque rendere assai difficile l'individuazione di altre cause o altre realtà di inquinamento. È il caso ad esempio della «ghost anomaly» segnalata per arsenico tra Grosseto e Campagnatico che è stata da noi individuata e compresa proprio per l'assenza in quell'area di manifestazioni minerarie note.

Molti altri casi, simili e non, potrebbero esistere e persistere e solo ricerche specifiche, che prendessero in esame le singole situazioni, potrebbero evidenziarle. Questa del resto è una delle caratteristiche intrinseche di una mappa geochimica regionale, che consiste nel dare un quadro sì completo della reale distribuzione di un certo elemento, ma non necessariamente di offrirne una immediata spiegazione.

La cartografia geochimica rappresenta infatti, per il geochimico, il punto di arrivo di una prima e necessaria fase del lavoro ma al contempo un punto di partenza per una serie di approfondimenti nel corso dei quali potrà divenire indispensabile anche lo studio di altre matrici: acque, suoli, vegetazione, nonché il coinvolgimento di informazioni derivanti da altre competenze. In breve la carta geochimica regionale sta al geochimico come la carta geologica alla scala 1:100.000, sta al geologo e, come quest'ultima la prima può divenire utilissimo strumento anche per altri ricercatori: geologi, agronomi, biologi ed epidemiologi in primo luogo.

Abbiamo visto nel commento della carta dell'antimonio come la «strana» anomalia presente tra Grosseto e Pitigliano ponga verosimilmente in rilievo un dato strutturale, certo molto interessante per la geologia, e non altrimenti individuabile. Nessun dubbio poi sulla basilare importanza, ad esempio, per un epidemiologo, che ricerchi gli effetti della variabile presenza dei diversi elementi pesanti nell'ambiente di vita, di poter disporre di una cartografia sulla quale impostare una corretta scelta delle aree di campionamento.

Certo è, ed in particolare per queste ricerche di maggior dettaglio, che gli utenti dovranno disporre oltre che della carta geochimica anche del database di riferimento, ma questo fortunatamente non costituisce un problema date l'elevata capacità e la grande diffusione dei sistemi informatici.

La disponibilità di database georeferenziati, inoltre, potrà consentire, tramite l'utilizzazione di opportuni softwares, di combinare tra loro parametri diversi quali ad esempio dati DEM, permeabilità dei terreni, piovosità, etc. e rendere possibile la costruzione di carte geochimiche, di aree più ristrette ma di particolare interesse, in grado di essere non solo descrittive e, in qualche modo, previsionali circa la possibile evoluzione di situazioni a rischio per i vari comparti ambientali.

## BIBLIOGRAFIA

- AHRENS L.H. (1954) - *The log-normal distribution of the elements. A fundamental law of geochemistry*. Geochim. et Cosmochim. Acta, **5**: 49-73.
- BARONI F., PROTANO G. & RICCOBONO F. (1994) - *Mercury content of the rocks of Tuscany - A geochemical contribution to geology of Hg-ores*. Atti Accad. Fisiocritici, ser. 15, **13**: 59-67, Siena.
- BARONI F., PROTANO G. & RICCOBONO (1996) - *Livelli ambientali di antimonio nel sud della Toscana (Monti Romani)*. Plinius (Suppl. Italiano all'Eur. J. of Miner.), **16**: 27-28.
- BENVEGNÙ F., BRONDI A., COLICA A., CONTI P., GUASPARRI G., POLIZZANO C., SABATINI G. & TASSONI E. (1993) - *Studies of migration factors in clay in real situations: study of fractures in clays of the neogenic basin of Siena*. Nuclear Sc. and Tech., Commission of European Communities Report: 1-53.
- BOWEN H.J.M. (1979) - *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press: pp. 333, London.
- CRESSIE N.A.C. (1990) - *The origins of kriging*. Mathematical Geology, **22**: 239-252.
- CRESSIE N.A.C. (1991) - *Statistics for spatial data*. John Wiley & Sons: pp. 900, New York.
- DALL'AGLIO M., DA ROIT R., ORLANDI C. & TONANI F. (1966) - *Prospezione geochimica del mercurio. Distribuzione del mercurio nelle alluvioni della Toscana*. L'Industria Mineraria, **17**: 391-398.
- DECANDIA F.A., GIANNINI E. & LAZZAROTTO A. (1981) - *Evoluzione paleogeografica del margine appenninico nella Toscana a Sud dell'Arno*. Mem. Soc. Geol. It., **21** (1980): 375-383.
- FERGUSON J.E. (1990) - *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press: pp. 614, Oxford.
- GELMINI R. (1974) - *Studio fotogeologico del bacino neogenico senese (Toscana Meridionale)*. Boll. Soc. Geol. It., **93**: 837-860.
- GIANNINI E., LAZZAROTTO A. & SIGNORINI R. (1971) - *Lineamenti di stratigrafia e tettonica*. In: La Toscana meridionale, Rend. S.I.M.P., **27** (fasc. spec.): 33-168.
- HOWARTH R.J. (1983) - *Mapping*. In: GOVETT G.J.S (Ed.): "Handbook of Exploration Geochemistry - Statistics and data analysis in geochemical prospecting". Elsevier, vol. **2**: 111-205, Amsterdam.
- JOURNEL A.G. & HUIJBREGTS C. (1978) - *Mining geostatistics*. Academic Press: pp. 600, London.
- LINDBERG S.E. (1987) - *Emission and deposition of atmospheric mercury vapour*. In: HUTCHINSON J.C. & MEEMA K.M. (Eds.): "Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment". John Wiley & Sons: 89-105, Chichester.
- LISINI A. (1935) - *Notizie delle miniere della maremma toscana e leggi per l'estrazione dei metalli nel medioevo*. Bull. Senese Stor. Patr., **42**: 186-256.
- MATHERON G. (1963) - *Principles of geostatistics*. Econ. Geol., **58** (8): 1246-1266.
- NRIAGU J.O. & DAVIDSON C.I. (1986) - *Toxic metals in the atmosphere*. John Wiley & Sons: pp. 635.
- PANNANTIER Y. (1996) - *Variowin: software for spatial data analysis in 2D*. In: "Statistics and computing". Springer: pp. 91, New York.
- PRIEST P., NAVARRE J.L. & RONNEAU C. (1981) - *Elemental background concentration in the atmosphere of an industrialized country*. Atmos. Environ., **15**: 1325-1336.
- RICCOBONO F. (1994) - *La distribuzione del mercurio in Toscana meridionale*. Atti del Convegno nazionale sulla contaminazione da mercurio nei prodotti ittici, Grosseto 1994: 43-46.
- RIMIN S.P.A. - ENI (1980) - *Toscana 1*. Relazione conclusiva sui lavori svolti nell'ambito della convenzione con il Ministero dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato. Direzione Generale Miniere.
- RIMIN S.P.A. - ENI (1985) - *Toscana 2-2bis*. Relazione conclusiva sui lavori svolti nell'ambito della convenzione con il Ministero dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato. Direzione Generale Miniere.
- RIMIN S.P.A. - ENI (1990) - *Toscana meridionale 3*. Relazione conclusiva sui lavori svolti nell'ambito della convenzione con il Ministero dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato. Direzione Generale Miniere.
- TUREKIAN K.K. (1972) - *Chemistry of the earth*. Holt, Rinehart & Winston, Inc.: pp. 131, New York.
- TUREKIAN K.K. & WEDEPOHL K.H. (1961) - *Distribution of the elements in the some major units of the earth's crust*. Bull. Geol. Soc. Am., **72**: 175-191.
- VISTELIUS A.B. (1960) - *The skew frequency distribution and fundamental law of the geochemical processes*. Journal of Geol., **68**: 1-22.
- WEDEPOHL K.H. (1970) - *Handbook of geochemistry*. Springer-Verlag, vol. **II-2**, Berlino.
- WEDEPOHL K.H. (1972) - *Handbook of geochemistry*. Springer-Verlag, vol. **II-4**, Berlino.

Data di presentazione 10 dicembre 1996.

Data di accettazione 10 settembre 1997.