

CLAUDIO CARRARA, ENNIO GHIARA, ROBERTO GRAGNANI (*)

DISTRIBUZIONE DELL'URANIO IN ALCUNI BACINI DELLA SARDEGNA

RIASSUNTO. — Vengono riportati i risultati sulla distribuzione dell'uranio in alcuni bacini sedimentari della Sardegna con particolare riguardo al Campidano.

La ricerca è stata effettuata con lo scopo di acquisire conoscenze sulla distribuzione e circolazione dell'uranio in corrispondenza di alcuni bacini terziari e di valutare contemporaneamente alcuni dei principali fattori capaci di influire e condizionare la formazione di concentrazioni uranifere.

Le acque raccolte (91 campioni) corrispondono ad un'ampia varietà di condizioni idrologiche e geochimiche: da sorgenti termali, ad acque freatiche ad acque superficiali. Nei suddetti campioni sono stati determinati i costituenti maggiori e U, V, Li, Mn, Fe, B. Le acque esaminate presentano un chimismo abbastanza omogeneo e sono caratterizzate da una salinità piuttosto elevata e da alti tenori in NaCl. Si tratta cioè di acque relativamente mature che corrispondono ad una prolungata interazione rocce-acqua.

L'uranio in linea generale cresce con la salinità delle acque. Ciò permette di affermare, anche sulla base di altre correlazioni tra gli elementi analizzati, che il tenore di uranio nelle acque della zona studiata è funzione del grado di maturità delle stesse. La considerazione è valida tanto per le acque di superficie che per quelle del sottosuolo nonché per le sorgenti. Ciò conferma che non si verificano altri processi atti a produrre o un arricchimento o la precipitazione dell'uranio dalle acque. Anche nel sottosuolo, fino alla profondità del centinaio di metri, mancano barriere ossido-riduttive efficaci per la precipitazione dell'uranio.

Anche l'esame delle carote dei sondaggi Campidano 1 e Oristano 1 confermano che sino a diverse centinaia di metri di profondità non si sono verificati processi importanti di precipitazione e di concentrazioni dell'uranio.

(*) CNEN - Laboratorio Geominerario - Casaccia.

Introduzione.

Nel 1972 il Laboratorio Geominerario del CNEN ha condotto due brevi campagne geochimiche e geologiche in alcuni bacini terziari della Sardegna, allo scopo di studiare la circolazione e la distribuzione dell'U negli stessi e quindi di valutare tutti quei fattori che condizionano la precipitazione e la concentrazione dell'U in tali ambienti. Sono stati presi in considerazione alcuni bacini sedimentari e vulcanosedimentari, poichè presentano analogie geostrutturali con i grandi bacini sedimentari uraniferi conosciuti.

In Sardegna la prospezione per U si era precedentemente rivolta al basamento cristallino e a talune mineralizzazioni polimetalliche in esso contenute (Pietracaprina, 1964).

Dal punto di vista uranifero erano stati studiati anche i bacini lignitiferi sardi del Sulcis e di Ulassai (Aramu F., Uras U., 1957; Giannotti ed Altri, 1968; Nascimben P., 1970).

Durante la fase di campagna sono stati raccolti campioni di acque superficiali e dove possibile freatiche (sorgenti, sorgenti calde e pozzi) e campioni delle formazioni litologiche più rappresentative (fig. 1). Nello stesso tempo sono stati definiti i caratteri geologici generali dei bacini in esame con particolare attenzione a quelli sedimentologici.

Nei campioni di acque sono stati determinati le caratteristiche chimico-fisiche (pH, Eh, condutt. elettrica) e i seguenti costituenti: Ca, Mg, Na, K, HCO_3 , SO_4 , Cl, SiO_2 , F, P_2O_5 , Fe, Mn, B, V, U, Li.

I campioni di roccia raccolti sono stati analizzati per l'uranio.

Caratteri geologici generali dei bacini esaminati.

I bacini esaminati sono i seguenti: Perfugas, Chilivani, Osehiri, Ghilarza e con maggior dettaglio il Campidano.

I bacini esaminati possono essere suddivisi in 3 gruppi:

1) Bacini continentali lacustri oligocenici precedenti al vulcanismo trachiandesitico oligomiocenico. Tipico esempio è rappresentato dal bacino di Osehiri-Berchidda in cui il basamento granitico è coperto

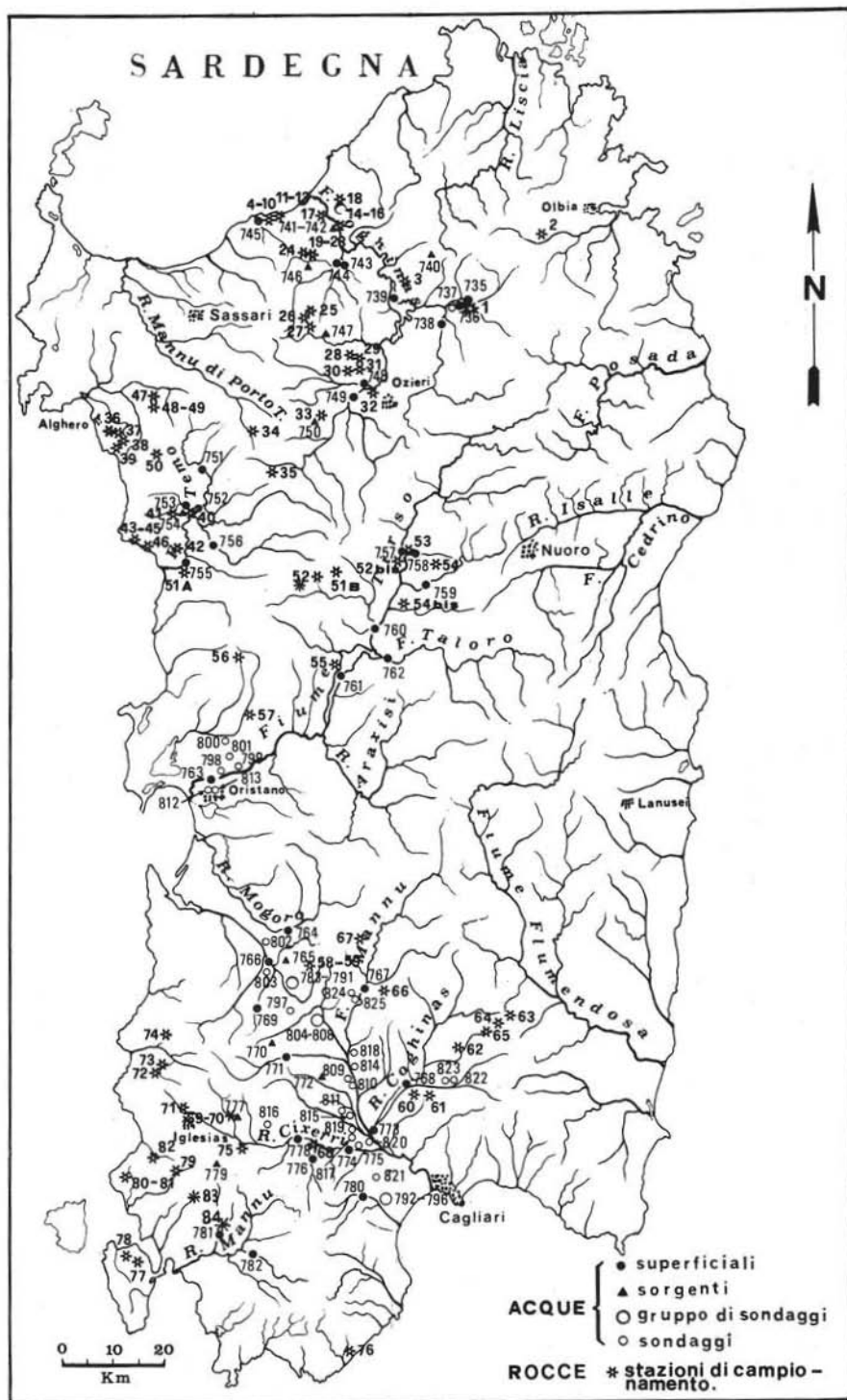


Fig. 1. — Ubicazione dei campioni di acque e di rocce esaminati.

da una serie sabbioso-argillosa e conglomeratico-arenacea che verso l'alto presenta intercalazioni tufacee; la potenza della serie è di 300 m. circa.

2) Bacini vulcano-sedimentari oligomiocenici. E' il caso del piccolo bacino lacustre di Perfugas nel quale la serie sedimentaria, rappresentata da sabbie, sabbie ciottolose, arenarie e facies calcaree e selciose, è compresa entro la potente serie vulcanica trachandesitica.

3) Bacini in facies deltizia o lacustre successivi al vulcanismo oligomiocenico. Ne fanno parte i bacini di Chilivani e di Ghilarza. Il bacino di Chilivani è rappresentato da una serie mista deltizia e lacustre tufaceo-arenacea conglomeratica del Miocene medio poggiante su un basamento vulcanico trachandesitico e coperta da sedimenti quaternari continentali.

Il bacino di Ghilarza presenta la stessa serie arenaceo-conglomeratica del bacino di Chilivani. Essa poggia su un basamento in parte cristallino (bordo nord-orientale), in parte vulcanico trachandesitico. Nella parte occidentale la serie è coperta da basalti quaternari.

Il Campidano esaminato con un certo dettaglio dal Golfo di Oristano fino a quello di Cagliari, rappresenta un bacino impostatosi nel massiccio cristallino sardo in età oligocenica. La fossa di sprofondamento, limitata ai bordi occidentali e orientali da faglie regionali, è stata in parte colmata da una serie vulcanica trachandesitica oligocenica.

Alle vulcaniti è seguita la sedimentazione prevalentemente marina miocenica rappresentata da facies marnoso-arenacee con livelli calcarenitici.

Nel Pliocene medio-inferiore prosegue la sedimentazione marina con una serie prevalentemente marnosa che è stata individuata solo nella parte settentrionale della fossa.

Il Pliocene superiore, rappresentato da un complesso marnoso-arenaceo-conglomeratico discordante sui terreni sottostanti, è di ambiente continentale, fluvio-deltizio.

Il Quaternario è rappresentato da sedimenti argilloso-sabbiosi prevalentemente continentali, con intercalazioni di livelli marini riferibili al tirreniano ed effusioni basaltiche pretirreniane. (Pomesano Cherchi A., 1971; Pecorini G. e Pomesano Cherchi A., 1969).

Chimismo delle acque.

I campioni di acqua esaminati corrispondono a un'ampia varietà di condizioni geochimiche e idrologiche, si tratta cioè di acque super-

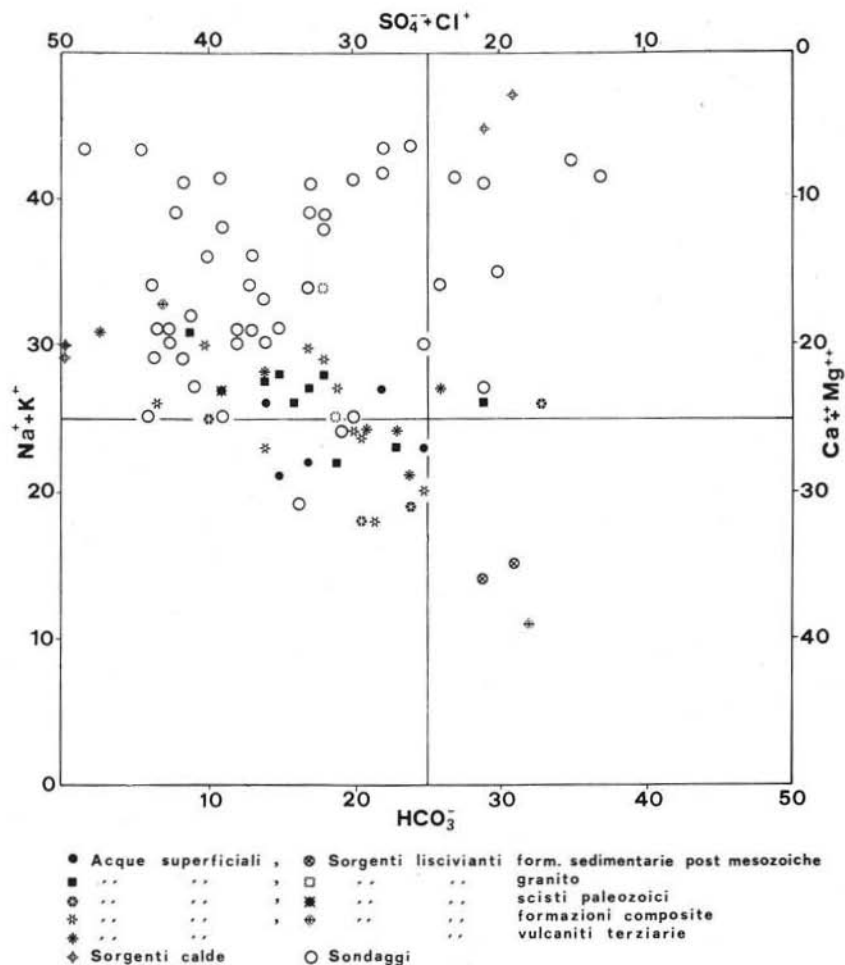


Fig. 2. — Valori di reazione di $\text{SO}_4^{--} + \text{Cl}^-$, HCO_3^- , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{++} , Mg^{++} , nei campioni di acque esaminati.

ficiali, di acque freatiche, sia di sorgente che di sondaggio, sorgenti calde. I risultati delle analisi sono riportati nella Tabella I.

La salinità, abbastanza elevata, è in media di 16,8 meq/l. Si tratta cioè di acque notevolmente mature.

Nella figura 2 sono riportati i valori di reazione di ogni campione secondo la procedura proposta da Chebotarev (1955). Il maggior numero di acque prelevate dai sondaggi cade nel campo delle acque a cloruri alcalini e un numero minore in quello delle acque a bicarbonati alcalini. Quest'ultime però sono ancora spostate verso il campo delle acque a cloruri alcalini.

Le sorgenti fredde si dispongono all'incirca su di una diagonale che va dal campo delle acque a bicarbonati alcalino-terrosi (acque che lisciviano formazioni calcaree organogene del Miocene) a quelle delle acque a cloruri alcalini (acque che lisciviano granito).

Le acque superficiali cadono infine in una porzione centrale del diagramma. Si tratta cioè di acque in cui i parametri $Ca + Mg$, $Na + K$, HCO_3 , $Cl + SO_4$ stanno tra loro in proporzione più o meno equivalente.

Una caratteristica più o meno costante di tutte le acque esaminate è la presenza di notevole quantità di cloruro di sodio. Questo componente cresce molto regolarmente al crescere della salinità.

L'alto contenuto di cloruro di sodio in queste acque è dovuto probabilmente ai seguenti processi: lisciviazione del cloro dalle rocce e trasporto eolico dei costituenti dell'acqua di mare.

Un processo è individuabile nella lisciviazione diretta dei cloruri contenuti nelle formazioni marine da parte delle acque che le attraversano. I campioni di acque provenienti da queste formazioni sono quelle che presentano i più alti tenori in cloruri. La lisciviazione di

TABELLA I.

Nella tabella sono riportati tutti i dati geochimici relativi ai campioni di acqua. Le concentrazioni di tutti gli elementi sono espresse da tre cifre; le prime due indicano il valore e la terza l'esponente negativo in base dieci. La temperatura è espressa in gradi centigradi. I valori dell'Eh sono espressi in millivolt e sono tutti positivi. I valori della conducibilità elettrica sono espressi in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Le concentrazioni di Ca, Mg, Na, HCO_3 , SO_4 , Cl, F, Li, NO_3 , Σ_{cat} e Σ_{an} sono espresse in equivalenti per litro. Le concentrazioni di SiO_2 , P_2O_5 , B, Fe, Mn sono espresse in moli per litro. La concentrazione dell'uranio è espressa in γ per litro di U_3O_8 . Il valore 10-9 significa che la concentrazione dell'elemento è al disotto del limite di sensibilità.

altre rocce non marine comporta sempre una mobilitazione del Cl contenuto in alcuni loro costituenti. In questo caso il contenuto di cloro risulta in genere modesto.

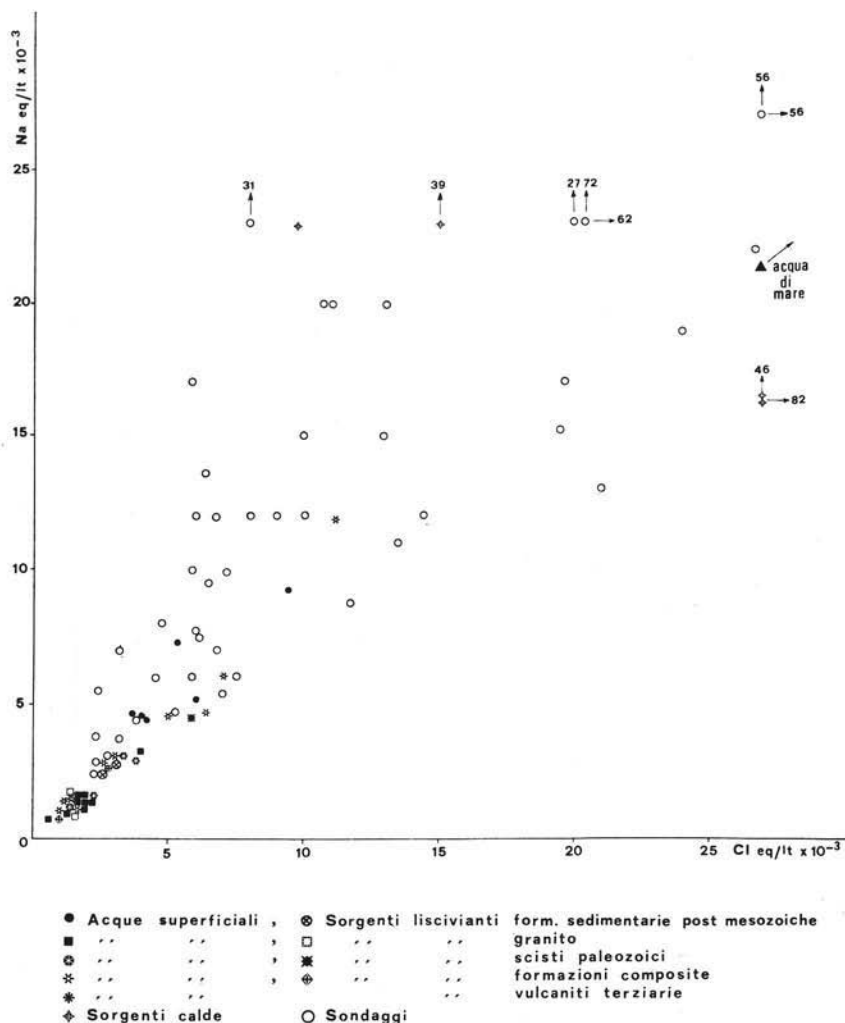


Fig. 3. — Nel diagramma è riportato in ascisse il contenuto in Cl e in ordinate il contenuto in Na dei campioni di acque esaminati. La maggior parte dei campioni presenta un rapporto Na/Cl superiore a quello riscontrato nell'acqua di mare.

L'altro processo è rappresentato dal trasporto eolico dei costituenti dell'acqua di mare sotto forma di cristalli. Questi si formano per evaporazione di minuscole gocce d'acqua marina trasportate verso l'interno dell'isola a causa di mareggiate. Infatti all'inizio del ciclo idrologico le acque percolanti, per esempio, in graniti, presentano già un elevato contenuto in cloruri, contenuto, che è imputabile solo in parte alla lisciviazione del cloro dalle rocce stesse.

Esaminando il rapporto Na/Cl nelle acque analizzate (fig. 3) si osserva che questo è molto più alto di quello che si riscontra nell'acqua di mare, ciò denota che i processi di scambio con i costituenti delle rocce sono stati comunque intensi.

Distribuzione dell'uranio nelle acque.

L'uranio allo stato ossidato presenta una elevata mobilità geo-chimica, allo stato ridotto al contrario risulta poco mobile. L'uranio esavalente può essere precipitato dalle acque allo stato tetravalente quando queste incontrano barriere riducenti oppure può precipitare allo stato esavalente sotto forma di autunite, carnotite etc., in condizioni particolari (Dall'Aglio ed Altri 1974).

Il tenore medio dell'uranio nelle acque esaminate è di 1,53 γ /l con valori massimi di 8,2 γ /l. Il contenuto di uranio risulta nelle linee generali ben correlato con la conduttanza elettrica (fig. 4), cioè al crescere della salinità cresce anche il contenuto dell'uranio. Ciò sta ad indicare che l'uranio in soluzione deriva dai normali processi di lisciviazione delle rocce e che non si verificano attualmente evidenti processi di concentrazione o di precipitazione.

Il carattere non riducente delle acque conferma che non esistono barriere riducenti efficaci per la precipitazione dell'uranio allo stato ridotto.

Queste osservazioni sono valide tanto per le acque di superficie che per quelle del sottosuolo (fino alla profondità di circa 100-150 m, profondità massima del nostro campionamento).

Anche la precipitazione dell'uranio allo stato esavalente non sembra probabile a causa della bassa attività dei precipitanti quali fosfati (il tenore medio di P_2O_5 è di $73 \cdot 10^{-8}$ moli/l) e vanadati (inferiore a 10 γ /l) e dell' UO_2^{2+} in soluzione.

L'attività dell' UO_2 risulta abbassata rispetto all'uranio totale in soluzione principalmente a causa dell'effetto complessante dell' HCO_3 . Nel caso delle acque in esame, i bicarbonati aumentano regolarmente al crescere del contenuto in uranio (fig. 5), e possono garantire un elevato grado di complessazione dell'uranio stesso.

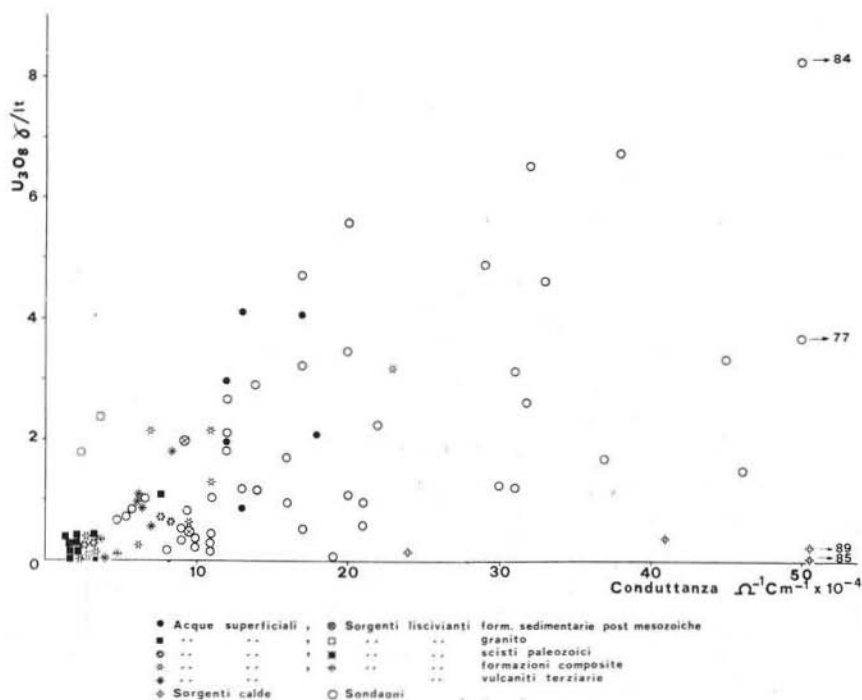


Fig. 4. — Nel diagramma è riportata sulle ascisse la conduttanza elettrica, sulle ordinate il contenuto di uranio delle acque.

In conclusione il tenore in uranio delle acque esaminate è in funzione del grado di maturità delle stesse. Queste acque si arricchiscono in uranio attraverso normali processi di lisciviazione. Non sono state riscontrate condizioni geochimiche capaci di causare la precipitazione dell'uranio.

Anche le osservazioni geologiche dirette delle formazioni sedimentarie dei bacini esaminati non hanno individuato ambienti particolarmente favorevoli alla precipitazione dell'uranio.

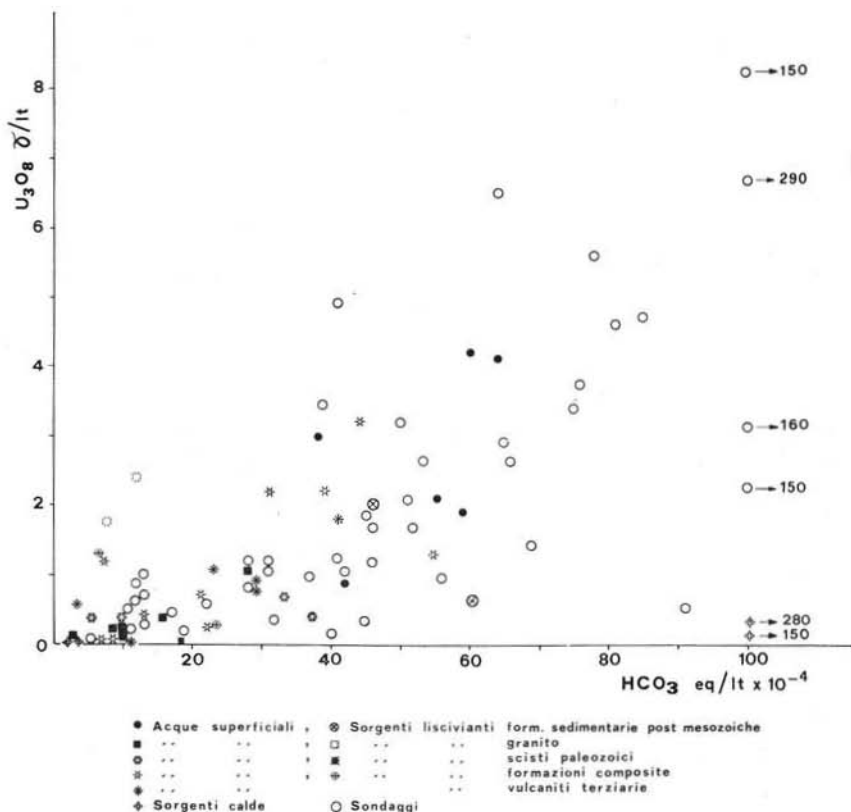


Fig. 5. — Nel diagramma è riportato sulle ascisse il contenuto dell' HCO_3 , sulle ordinate il contenuto di uranio. In linea generale al crescere della concentrazione dei bicarbonati aumenta la concentrazione dell'uranio.

Distribuzione dell'uranio nei campioni di rocce.

I campioni di rocce esaminati sono 88 e sono rappresentativi delle più importanti formazioni geologiche affioranti nei bacini studiati. Le formazioni studiate con più dettaglio sono quelle che possono costituire eventuali « source rocks » o le formazioni più ricettive dal punto di vista sedimentologico.

TABELLA II.

N. camp.	U ₃ O ₈ Lis. ppm	U ₃ O ₈ tot. ppm	Tipo Litologico
2	3,9		Granito
3	4,6	5,7	Granito
14	1,2	2,2	Granofiro
15	2,2		Porfido quarzifero
16	0,41		Granito
17	0,57		Fenoriadacite
18	8,1		Porfido quarzifero
19	2,0	4,6	Tufo rimaneggiato
20	5,9	10,4	Tufo pomiceo rimaneggiato
21	5,3	6,8	Tufo rimaneggiato
22	0,38		Selce
22 bis	1,6		Tufo rimaneggiato con sost. org.
23	0,73		Tufo rimaneggiato
24	1,5		Tufo rimaneggiato
25	0,30		Arenaria poco cementata
26	2,8		Calcare organogeno
27	2,1		Ignimbrite fenotrachiandesitica
28	1,2		Tufo
29	2,9		Tufo fenotrachiandesitico
30	1,4	3,2	Tufo rimaneggiato
31	1,2	2,4	Arenaria tufacea
32	0,97		Tufo fenoriadacitico
33	1,7	4,0	Arenaria tufacea
35 A	0,90		Tufo rimaneggiato
35 B	0,17		Tufo fenotrachiandesitico
35 C	1,2		Fenotrachiandesite
35 D	0,52		Fenotrachiandesite
36 A	0,29		Tufo fenotrachiandesitico
36 B	0,10		Tufo fenotrachiandesitico
37 A	0,85	2,8	Tufo fenotrachiandesitico
37 B	0,29		Tufo pomiceo
38	0,37	3,1	Fenotrachiandesite
39	3,5	6,3	Fenotrachiandesite
40	0,45	2,9	Fenotrachiandesite
41	0,16		Fenoandesite
43 A	0,65		Fenoandesite
43 B	0,43		Fenoandesite
43 C	0,08		Fenoandesite
44	0,25		Fenotrachiandesite
46	1,2		Tufo fenoriadacitico
48	0,26		Tufo fenotrachiandesitico
49 A	0,15	2,5	Tufo fenotrachiandesitico
49 B	0,11	3,2	Fenotrachiandesite
49 C	0,17		Fenotrachiandesite
50	0,41		Fenotrachiandesite

(segue tab. II)

N. camp.	U ₃ O ₈ Lis. ppm	U ₃ O ₈ tot. ppm	Tipo Litologico
51 B	0,16	1,0	Basalto
52	0,70	3,5	Fenotrachandesite
52 bis	0,56		Fenoriocite
53	0,88	2,7	Tufo fenotrachandesitico
54	1,1	2,9	Granito
54 bis	0,15		Tufo pomiceo
55	1,9		Calcarenite
56	0,20	3,7	Trachite
57	1,4		Arenaria
58	0,11		Scisto quarzoso sericitico
59	0,77	2,7	Conglomerato
60	0,42		Andesite
61 A	0,43	3,9	Arenaria fine
61 B	0,52	3,1	Conglomerato
62	2,3	4,2	Granito
63	1,2		Porfido quarzifero
65 A	0,28		Scisto arenaceo
65 B	0,56		Argilloscisto
66 A	0,20		Fenoriocite alterata
66 B	0,08		Fenoriocite caolinizzata
68	2,0		Fenoandesite
69	0,38		Argilloscisto
70	0,49		Calcere
71 A	0,34		Scisto arenaceo
71 B	0,59		Argilloscisto
73	0,58		Argilloscisto
74	0,65		Argilloscisto
75 A	0,05		Andesite
75 B	0,11	1,7	Andesite
76	5,9		Granito
77	1,2		Fenoriocite
78	2,1		Fenoriocite
79 A	2,4		Calcere marnoso
79 B	3,1		Calcere
79 C	0,49		Arenaria limonitica
81	0,95		Tufo
82	0,78		Calcere
83 A	1,1		Calcere
83 B	0,92		Scisto arenaceo
83 C	0,28		Argilloscisto
84 A	0,28		Andesite
84 B	0,56		Andesite
84 C	0,39		Andesite

Nella tabella sono riportati i tenori di uranio lisciviabile e totale, e il tipo litologico dei campioni di roccia esaminati.

Nei campioni è stato determinato l'uranio lisciviabile con attacco acido e quello totale. I risultati delle analisi sono riportati nella Tabella II.

L'uranio totale è stato determinato solo in una parte dei campioni; appare comunque evidente che l'uranio lisciviabile rappresenta una porzione notevole di quello totale, soprattutto nei campioni a tenori più alti.

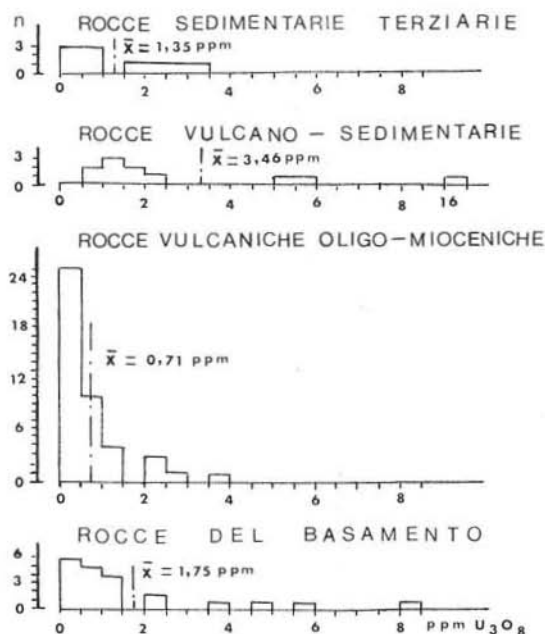


Fig. 6. — Distribuzione di frequenza dell'uranio solubile in alcune rocce rappresentative dei principali complessi litologici.

La distribuzione dell'uranio estraibile (fig. 6) nelle formazioni esaminate mostra come le rocce del basamento cristallino presentino tenori variabili, ma in media significativamente più elevati di quelli delle vulcaniti trachiandesitiche. Il basamento è quindi suscettibile di fornire alle acque, a parità di lisciviazione, una maggiore quantità di U rispetto alle vulcaniti.

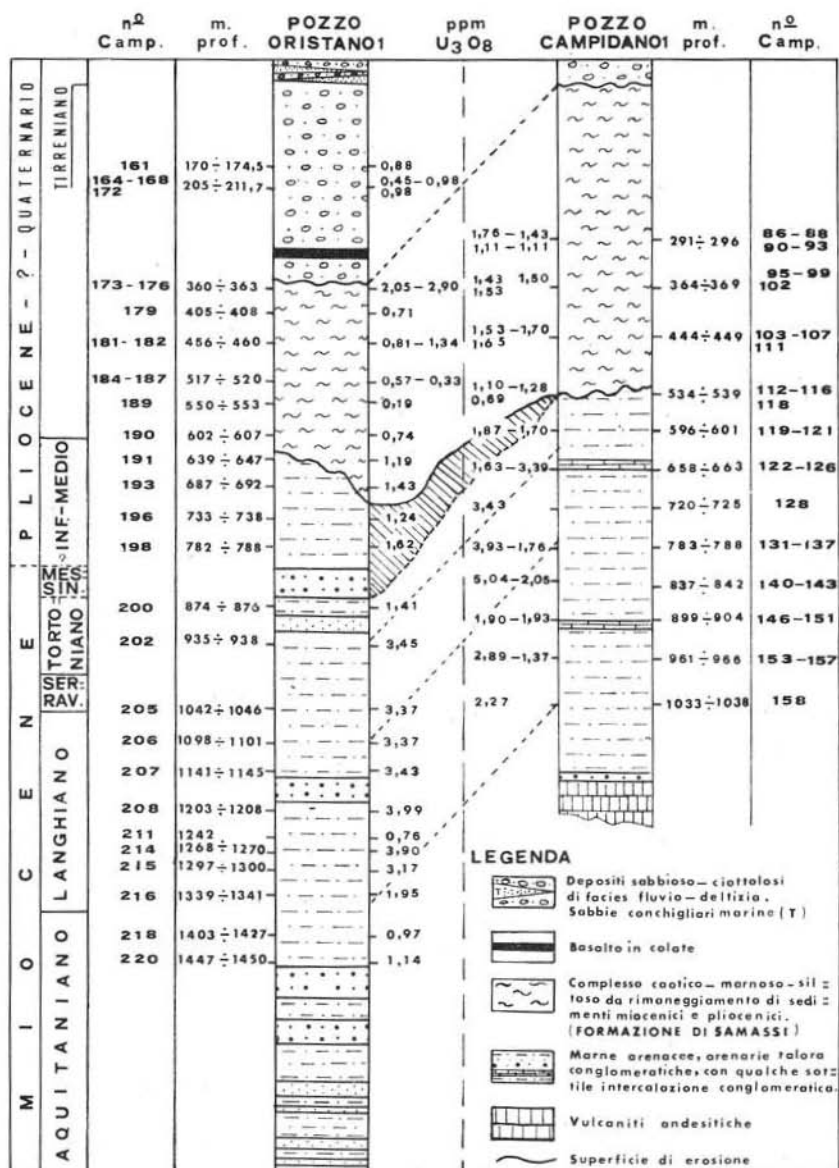


Fig. 7. — Nella figura è riportata la colonna stratigrafica dei pozzi Oristano 1 e Campidano 1 e il contenuto di U₃O₈ nei campioni di carote alle diverse profondità. Lo schema stratigrafico è stato ripreso da Pomesano Cherchi A. (1971).

Nelle formazioni vulcano-sedimentarie gli orizzonti sedimentari di ambiente prevalentemente lacustre presentano contenuti di U più alti, anche se variabili. Ciò potrebbe indicare processi di arricchimento secondario di U, che lisciviato dalle vulcaniti, riprecipita in tali sedimenti di ambiente generalmente riducente.

Le formazioni marine terziarie presentano valori generalmente bassi e variabili.

Sono stati analizzati per uranio lisciviabile anche alcuni campioni provenienti dai sondaggi Oristano 1 e Campidano 1. I campioni dei sondaggi sono stati gentilmente messi a disposizione dell'Istituto di Geologia e Paleontologia dell'Università di Cagliari.

I campioni provenienti dai sondaggi sono compresi tra la profondità di 170-1450 m. I campioni non sono distribuiti regolarmente su tale intervallo ma sono adunati in gruppi distanti tra loro da 20 a 158 m. I tenori di U_3O_8 , solubile in HNO_3 , e le quote dei campioni analizzati, sono riportati nella fig. 7. I tenori di U_3O_8 sono compresi tra 0,19 ppm e 5,04 ppm, risultano perciò molto bassi. Ciò tende a confermare, anche se i campioni a disposizione non coprono con continuità tutto il sondaggio, che non si sono verificati nel sottosuolo importanti precipitazioni e concentrazioni di uranio.

Conclusioni.

I bacini sinvulcanici esaminati presentano dimensioni molto modeste. Il loro sistema idrologico, superficiale e di sottosuolo, non è particolarmente sviluppato, ed è concentrato maggiormente nei livelli di natura sedimentaria. Questi livelli non presentano facies litologiche e caratteri sedimentologici particolarmente favorevoli alla precipitazione dell'U contenuto nelle acque.

I bacini tardo e post-vulcanici presentano, rispetto ai precedenti, dimensioni maggiori, tuttavia le serie sedimentarie affioranti solo parzialmente in essi non mostrano caratteri favorevoli alla precipitazione dell'U (presenza di materia organica, solfuri, ecc.).

Le serie dei bacini pre-vulcanici sono quasi completamente sepolte e i dati a disposizione non sono sufficienti per una loro caratterizzazione « uranifera ».

Per quanto riguarda la fossa del Campidano, essa rappresenta un bacino che per dimensioni e per caratteri geo-strutturali assume indub-

biamente un notevole interesse uranifero. Tuttavia i caratteri sedimentologici delle serie contenute sono generalmente, per quello che è stato possibile osservare, poco favorevoli dal punto di vista uranifero.

I caratteri delle acque del Campidano, sia di superficie che freatiche, e quelli delle facies litologiche studiate in affioramento o in sottosuolo hanno evidenziato che:

- la quantità di uranio che circola nelle acque deriva da normali processi di lisciviazione delle rocce;
- non vi sono barriere ossido-riduttive efficaci per la precipitazione dell'uranio allo stato ridotto;
- la precipitazione dell'uranio allo stato esavalente risulta poco probabile.

I tenori di uranio riscontrati nelle carote dei sondaggi Oristano 1 e Campidano 1 confermano del resto come nel sottosuolo, in corrispondenza di tali aree, non siano presenti alcune concentrazioni di uranio.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ARAMUS F., URAS U. (1957) - *Alcuni risultati sulle analisi di radioattività naturale dei carboni del Sulcis*. Rend. Soc. Min. It., a. XIII, 114-119, Pavia.
- (2) CHEBOTAREV I. (1955) - *Metamorphism of natural waters in the crust of weathering*. Part 1 Geoch. et Cosmoch. Acta 8, 22-48; Part 2 Geoch. et Cosmoch. Acta 8, 137-170; Part 3 Geoch. et Cosmoch. Acta, 198-212.
- (3) DALL'AGLIO M., GRAGNANI R., LOCARDI E. (1974) - *Geochemical Factors Controlling the formation of the secondary minerals of uranium*. Atti del Symposium on the formation of uranium ore deposits, IAEA-SM-183/21 Athens, May 6-10, in press.
- (4) GIANNOTTI G. P., MITTEMPERGER M., NASCIMBEN P. (1968) - *Valutazione delle potenzialità uranifere dei principali depositi italiani di lignite*. Notiziario del C.N.E.N., n° 12, 39-48, Roma.
- (5) NASCIMBEN P. (1970) - *Studio sulla distribuzione dell'uranio nelle ligniti di alcuni giacimenti italiani*. L'Industria mineraria, febbraio anno XXI, 78-91 e marzo anno XXI, 151-164.
- (6) PECORINI G., POMESANO CHERCHI A. (1969) - *Ricerche geologiche e biostratigrafiche sul Campidano meridionale (Sardegna)* - Men. Soc. Geol. It., VIII, 421-451.
- (7) PIETRACAPRINA A. (1963) - *I minerali d'uranio in Sardegna*. Studi Sassaesi, sez. III, Annali della Facoltà di Agraria, C Vol. XI, 587-650, 16 t.
- (8) POMESANO CHERCHI A. (1971) - *Studio stratigrafico e micropaleontologico del pozzo Oristano 1 (Sardegna)*. Men. Soc. Geol. It., X, 1-16.