

MAURO BRONDI\*, MARIO DALL'AGLIO\*, ENZO LOCARDI\*

## STUDIO IDROGEOCHIMICO DI ALCUNI BACINI URANIFERI DEL LAZIO SETTENTRIONALE

RIASSUNTO. — In connessione ed in appoggio alle ricerche minerarie condotte dal CNEN nella provincia uranifera del Viterbese sono state effettuate delle ricerche idrogeochimiche in corrispondenza di alcuni bacini mineralizzati.

Sono stati raccolti ed analizzati circa 200 campioni di acque corrispondenti a diverse situazioni ambientali ed a diverse condizioni minerogenetiche e chimico-fisiche; da acque superficiali ad acque di sorgente, ad acque prelevate nei fori di sondaggio.

Oltre ai costituenti maggiori sono stati analizzati anche l'uranio, il fluoro, il radon, il litio, il ferro ed il manganese.

I risultati conseguiti possono essere così sintetizzati.

1. È stato possibile ricostruire l'idrologia dell'area in oggetto con l'individuazione dei diversi bacini idrologici e delle relazioni esistenti tra di loro.
2. Il particolare ambiente geochimico di transizione giunge spesso, nella zona esaminata, sino alla superficie.

In questo ambiente sono state raccolte informazioni sul comportamento dell'uranio, del ferro e del manganese; informazioni che riguardano tanto la geochimica di base come pure le conoscenze applicate alla minerogenesi di questi elementi.

3. Lo studio della distribuzione del radon ha mostrato come questo elemento non fornisca dati attendibili, nelle condizioni ambientali incontrate, per la ricerca dell'uranio.

ABSTRACT. — *Hydrogeochemistry of some uranium bearing basins in Northern Latium.* The results from the study of hydrogeochemical features in the vicinity of uranium occurrences in some volcano-sedimentary basins are reported and discussed.

Nearly 200 samples of natural waters corresponding to a wide range of geological and minerogenetic situations were collected and analysed.

In particular, spring and stream waters were collected in the area between Lake Bolsena, Celleno, Viterbo and Tuscania. Ground waters, collected in drill-holes made in the mineralized basin of Legarelle, were also examined.

In all the water samples the major constituents, F, U, Li, Fe, Mn and Rn were analysed.

The results obtained can be summarized as follows.

- Hydrogeochemical data make it possible to define and recognize the main aquifers in the area surveyed.
  - The hydrogeochemical transition environment often reaches the surface, mainly due to hydrogen sulphide of relatively deep origin circulating along faults.
- Improved data were collected on the geochemical behaviour of uranium, iron and manganese in this peculiar environment, and information was gathered upon the minerogenetic processes now occurring in the area.

\* Comitato Nazionale per l'Energia Nucleare - Casaccia, S. Maria di Galeria (Roma).

## I. Introduzione

Il Laboratorio Geominerario del C.N.E.N. ha effettuato negli ultimi anni proiezioni e ricerche minerogenetiche per uranio in ampie zone del Lazio settentrionale (LOCARDI, 1973; LOCARDI e MOLIN, 1975).

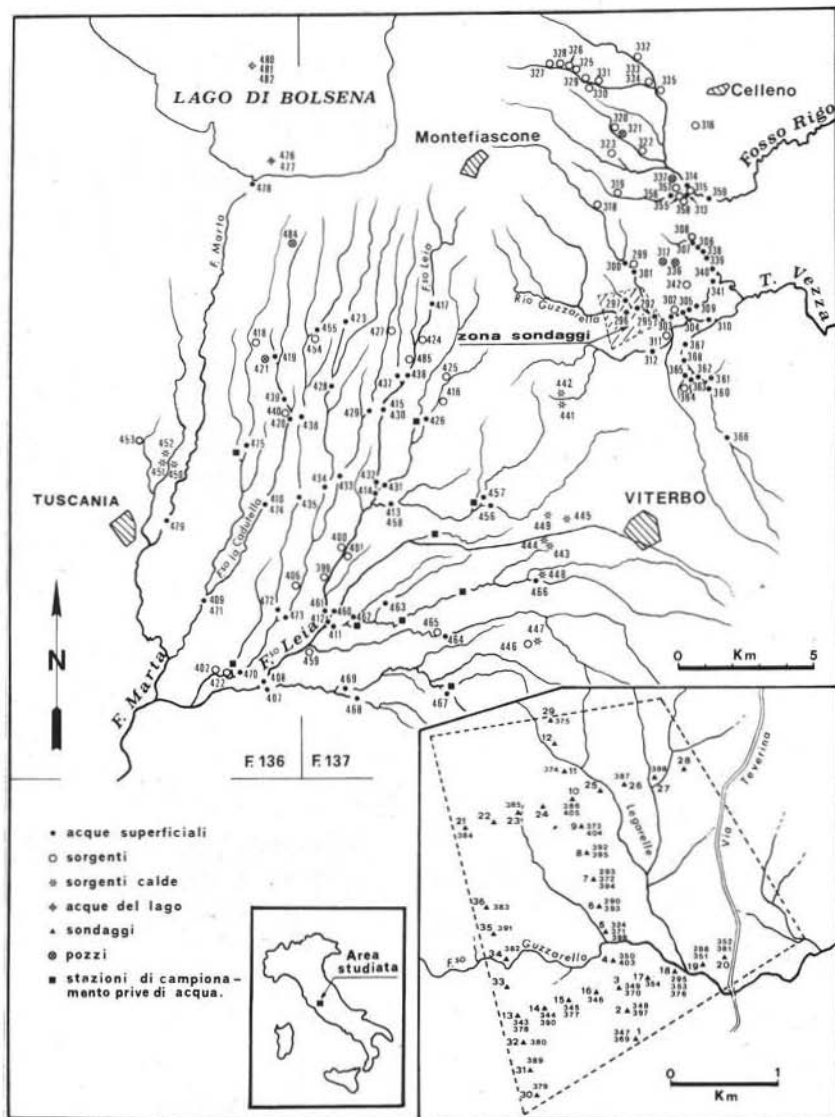


Fig. 1. — Mappa del campionamento effettuato.

In corrispondenza di alcuni bacini mineralizzati sono state effettuate a più riprese ricerche idrogeochimiche che hanno interessato un'ampia area ad Est di

Montefiascone, area che comprende le mineralizzazioni di Macchia Grande e di Legarelle, e la zona ad Est di Toscana. Nella presente memoria si riferirà sui risultati conseguiti in entrambe le aree.

Nell'ambito dello studio idrogeochimico sono stati raccolti ed analizzati campioni di acque naturali corrispondenti a differenti situazioni ambientali ed idrogeologiche; in particolare sono stati effettuati campionamenti delle acque presenti nei fori dei sondaggi effettuati in corrispondenza delle mineralizzazioni di Legarelle; sono stati studiati i campioni prelevati da pozzi per approvvigionamento idrico, campioni di sorgenti e di acque superficiali scorre tanto nella zona di Montefiascone che nel bacino ad Est di Toscana. I dati raccolti corrispondono ad una vasta gamma di situazioni idrogeochimiche e minerogenetiche ed hanno quindi permesso di ottenere valide informazioni sia per quanto attiene la diretta conoscenza dei processi geochimici e minerogenetici che avvengono nelle aree studiate, sia per quanto riguarda le conoscenze di base sul comportamento geochimico di alcuni elementi.

Nella Fig. 1 è riportata la mappa del campionamento effettuato.

## 2. Metodi analitici impiegati

Nel corso del rilievo idrogeochimico sono stati impiegati i laboratori analitici portatili espressamente progettati e costruiti per tali tipi di studi (M. BRONDI ed altri, 1966).

In particolare, sul luogo stesso di campionamento, e subito dopo la raccolta, sono state effettuate le seguenti determinazioni:

— t°, pH, conduttanza elettrica, Eh, Ca, Mg, HCO<sub>3</sub> Radon, nonchè filtrazione con apparecchiatura a pressione Millipore (in genere attraverso filtro da 0,3 o 1,0 µ) e successiva acidificazione con HCl, di una aliquota.

Nel laboratorio presso il C.S.N. Casaccia sono state completate le analisi secondo le metodologie di seguito specificate:

- Na e K : fotometria di fiamma mediante strumentazione bicanale.  
 SO<sub>4</sub> : torbidimetria o titolazione con EDTA dell'eccesso del Ba aggiunto.  
 Cl : titolazione argentometrica secondo Vohlard.  
 SiO<sub>2</sub> : colorimetria con vanado-molibdato e successiva riduzione a bleu di molibdeno.  
 F : elettrodi specifici ORION, oppure colorimetria mediante alizarin-complexone.  
 B : colorimetria con diantrimide in soluzione solforica.  
 NO<sub>3</sub> : colorimetria mediante acido fenol-disolfonico.  
 U : fluorimetria dopo separazione e concentrazione dell'uranio con resine anioniche Bio Rad AG1-X8 (DALL'AGLIO-CASENTINI, 1971).

- Li : scansione dell'emissione di fiamma (DALL'AGLIO-VISIBELLI, 1974).
- Fe : colorimetria mediante  $\alpha\alpha$ -dipiridile con sviluppo del colore sul luogo stesso di campionamento; oppure mediante assorbimento atomico sull'aliquota di campione filtrato ed acidificato.
- Mn : assorbimento atomico (Mod. 303 della P.E.).
- Radon : estrazione del radon disciolto nell'acqua con gorgogliamento di aria attraverso il campione, immissione in cella di misura allo ZnS e conteggio della scintillazione provocata. Tale determinazione è stata effettuata in campagna mediante impiego di apparecchiatura portatile EDA.

### 3. Caratteri geochimici delle acque

Per una discussione approfondita sulla situazione geologica della zona si rimanda a LOCARDI e MOLIN (op. cit.). In sintesi, le zone sottoposte ad indagini idrogeochimiche corrispondono ad aree che hanno dimostrato di essere estremamente interessanti sotto il profilo minerogenetico. Nell'area sono infatti presenti degli ampi bacini vulcano-sedimentari, uno a Nord di Viterbo ed uno ad Est di Tuscania, nei quali sono state rinvenute mineralizzazioni ad uranio. Si veda al proposito lo schema geologico riportato in Fig. 15.

Nel seguito le famiglie di acque raccolte nei due bacini verranno indicate per brevità rispettivamente « Viterbo » e « Tuscania ».

La situazione geologica, e quindi le condizioni geochimiche che ne derivano, sono diverse nei due bacini. Nel bacino di Viterbo sono tuttora attive manifestazioni esalative con idrogeno solforato ed anidride carbonica di origine profonda. Tali argomenti verranno comunque approfonditi nel seguito.

Il diagramma di Fig. 2 riporta, in sintesi, le caratteristiche geochimiche di tutti i campioni di acque esaminati. In tale diagramma la posizione dei punti rappresentativi indica i rapporti tra i diversi raggruppamenti geochimicamente significativi dei cationi e degli anioni.

La salinità dei campioni è indicata in prima approssimazione dalla dimensione del tondo.

Il chimismo delle acque naturali che interagiscono con le vulcaniti alcali potassiche del Lazio risulta essere del tutto particolare, nel senso che tra i cationi predominano spesso gli alcalini (DALL'AGLIO, TONANI, 1962). Il diagramma riportato evidenzia bene questo aspetto; i punti rappresentativi di molti campioni vengono infatti a cadere nel quadrante delle acque a bicarbonati alcalini. Ciò rispecchia la particolare composizione chimica e mineralogica delle vulcaniti, vulcaniti che sono caratterizzate appunto da un elevato tenore in potassio e sodio; questi possono facilmente passare nelle acque perchè presenti in elevati tenori nella pasta vetrosa facilmente solubile. Si notino al proposito i punti rappresentativi delle acque raccolte nei fori dei sondaggi della mineralizzazione di Legarelle.

Nella Fig. 3 sono riportati gli istogrammi dei valori di conduttanza elettrica, delle acque raccolte nei due bacini sopra menzionati e la distribuzione areale dei valori di conduttanza elettrica suddivisi in tre classi. La conduttanza elettrica fornisce una misura della salinità e quindi, in prima approssimazione, una misura della maturità delle acque. Le acque del bacino di Toscana presentano in media salinità leggermente più elevate rispetto alle acque raccolte ad Est di Montefiascone. Ciò vale tanto per le acque scorrevoli superficiali che per le acque di sorgente.

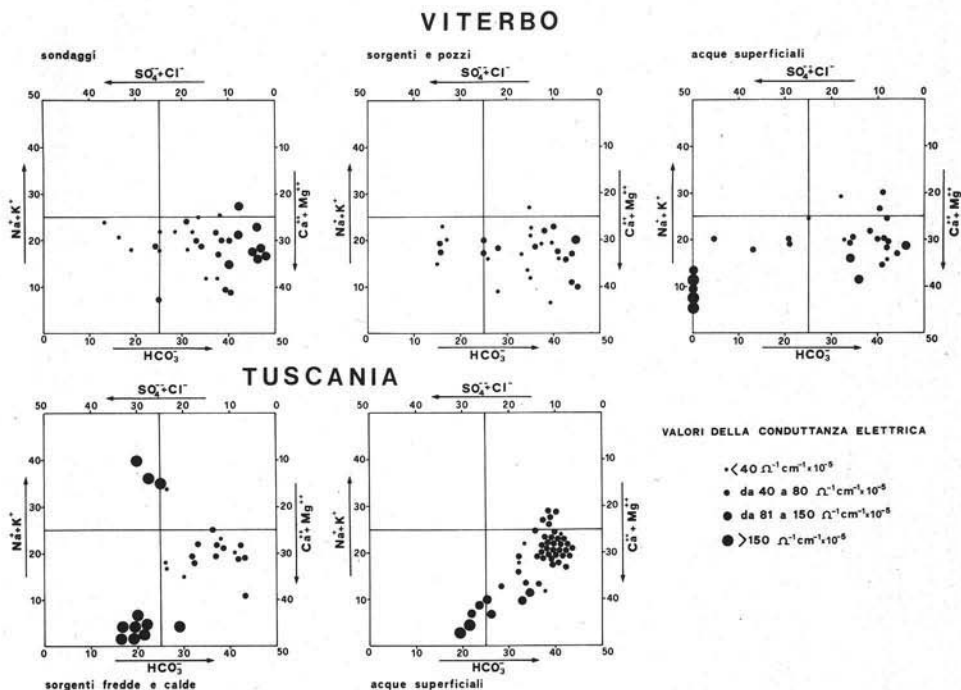


Fig. 2. — Valori di reazione corrispondenti ai diversi gruppi di acque esaminate.

Nell'intervallo che corrisponde al massimo di frequenza per le acque superficiali di Toscana vengono a cadere anche i campioni raccolti nel lago di Bolsena.

Tale distribuzione mostra chiaramente che i campioni raccolti ad Est di Montefiascone risultano in media meno salati dei campioni raccolti nel bacino di Toscana e nel Lago di Bolsena. Nella parte alta del bacino di Toscana (zona immediatamente a sud del lago) compaiono inoltre numerosi campioni di acque scorrevoli e sorgive con valori di conduttanza elettrica significativamente più bassi di quelli del lago, anche ad una altitudine più bassa della superficie del lago. Già questa prima osservazione sottolinea l'indipendenza idrologica tra il lago e l'alta parte del bacino di Toscana, dato che non sono verosimili processi naturali che portino ad una diminuzione di salinità man mano che le acque procedono lungo il ciclo idrologico. Questo aspetto verrà comunque approfondito nel seguito.

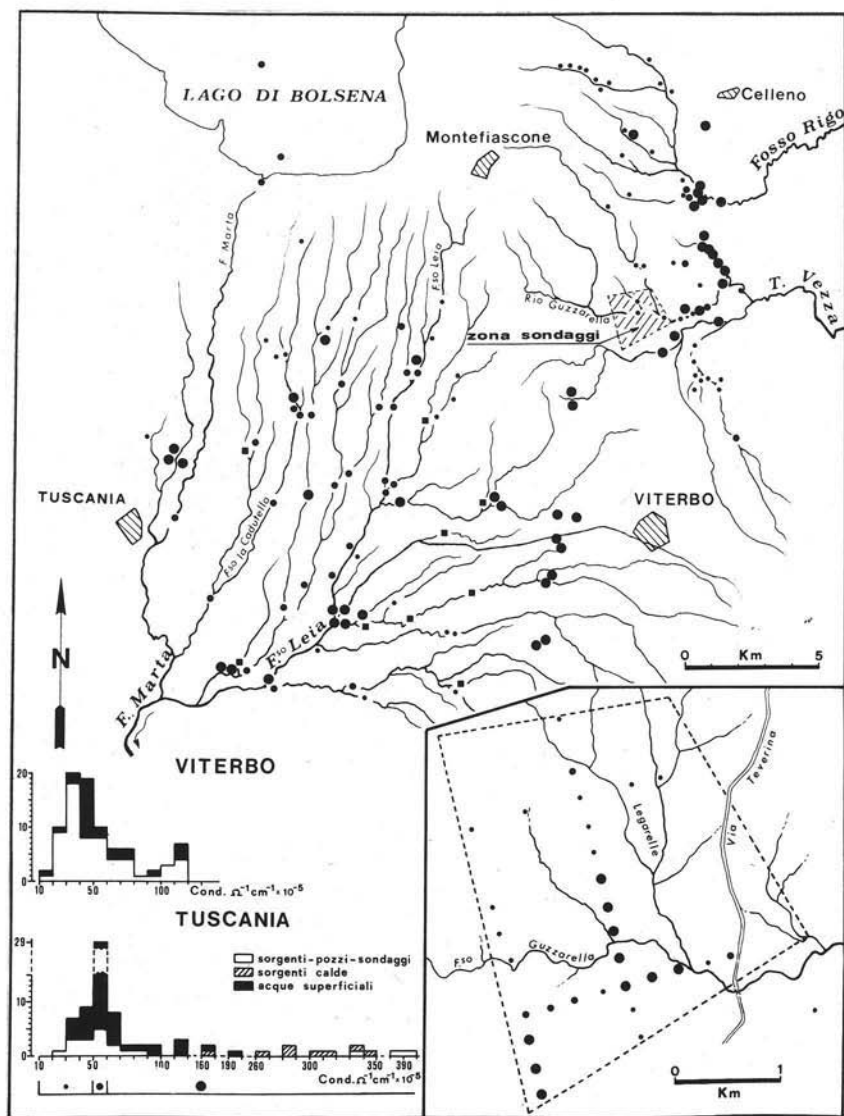
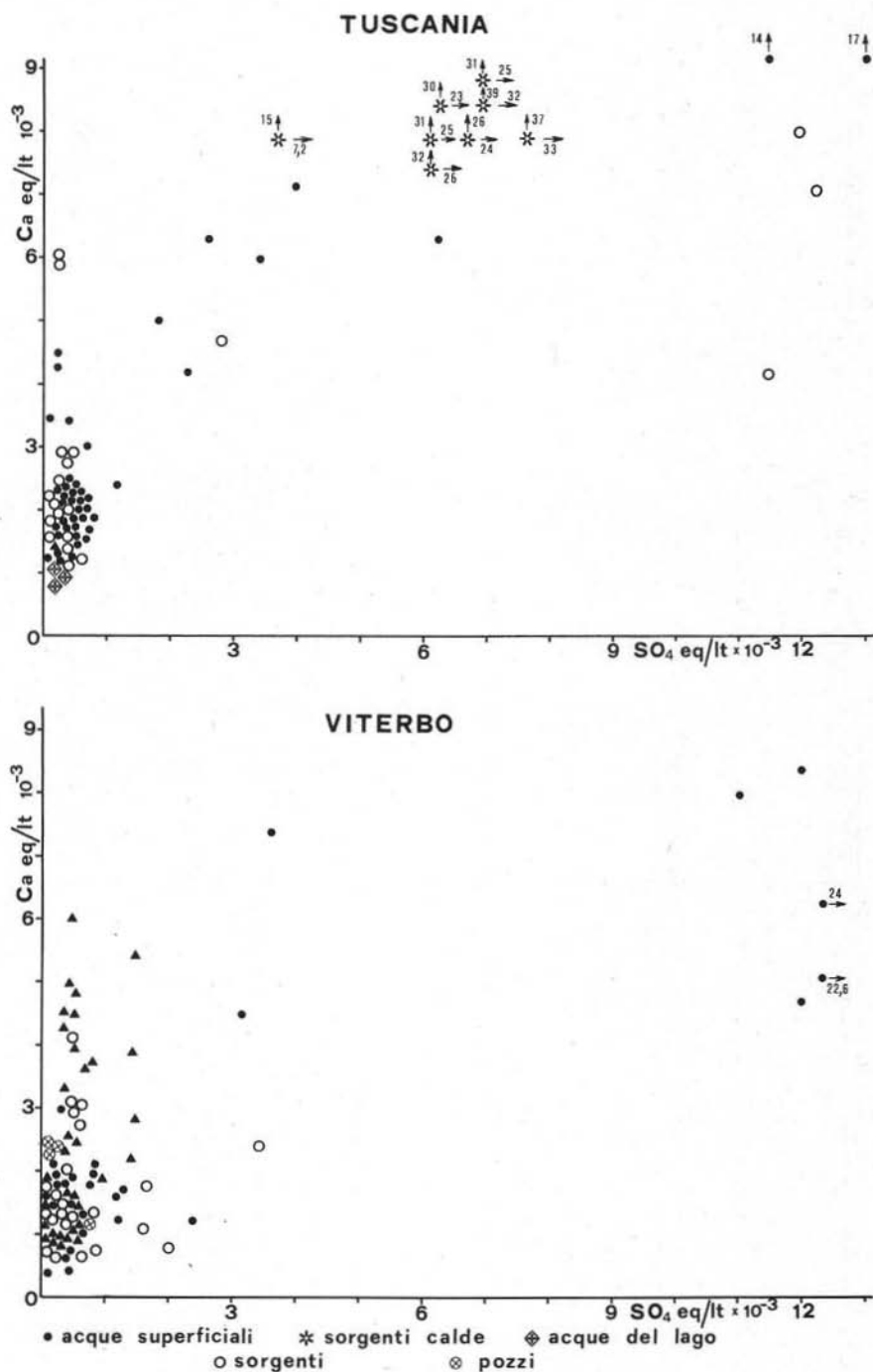


Fig. 3. — Istogramma dei valori di conduttanza e distribuzione areale dei medesimi.

La conoscenza sulla distribuzione dei diversi costituenti maggiori e minori disciolti nelle acque permette di raggiungere una migliore approssimazione nella conoscenza della idrologia della zona.

Le acque raccolte nei sondaggi effettuati nella zona di Legarelle mostrano in media un chimismo fondamentale che consegue da una pressione parziale di  $\text{CO}_2$  molto maggiore rispetto a quella atmosferica. Tale alta pressione di  $\text{CO}_2$  porta alla dissoluzione di tutti i cationi costituenti le rocce, tra i quali in primo luogo gli alcalini e gli alcalino terrosi. Il pH di molti campioni raccolti nei sondaggi si aggira

Fig. 4. — Diagramma di correlazione tra tenori in Ca e  $\text{SO}_4$ .

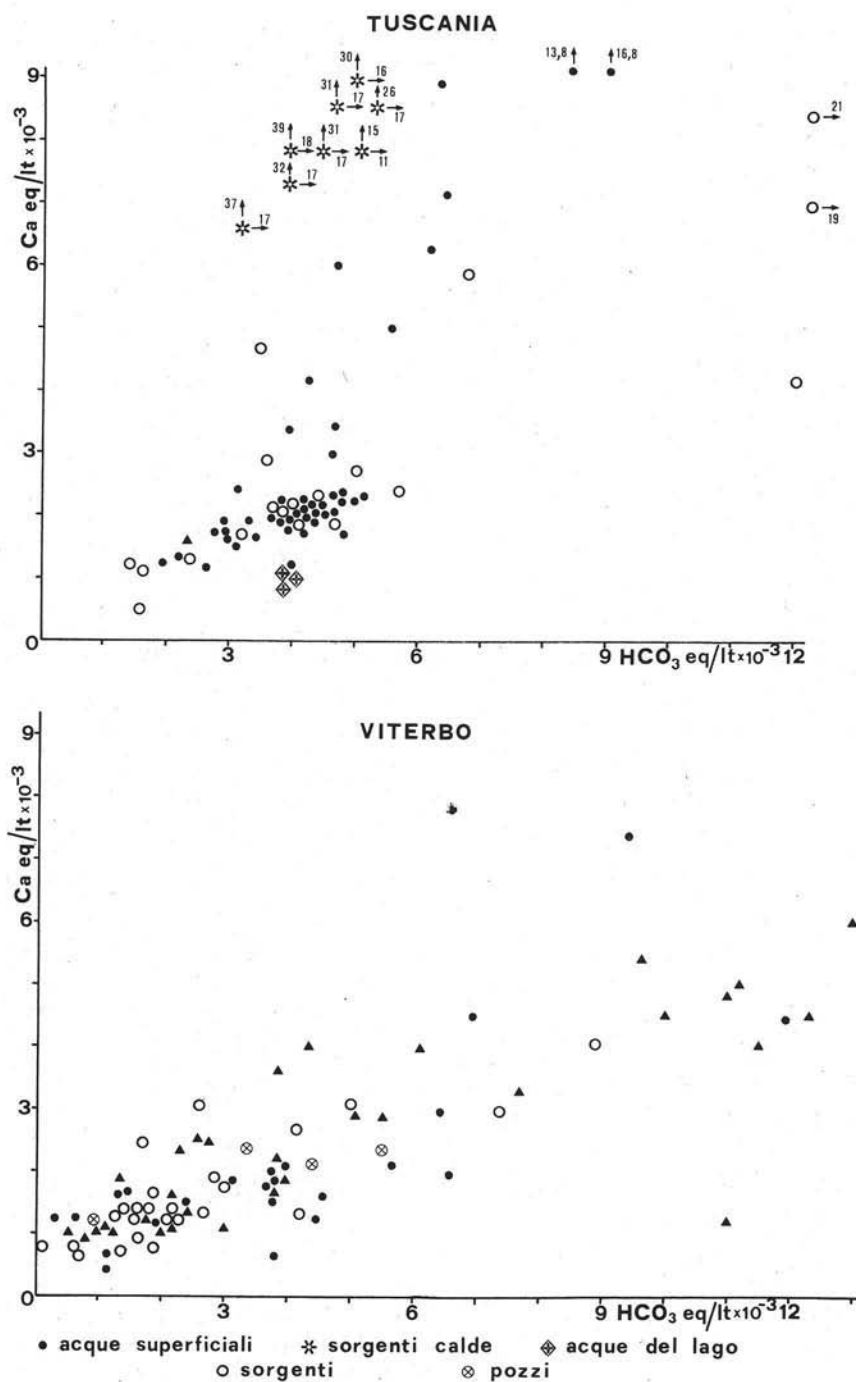


Fig. 5. — Diagramma di correlazione tra tenori di Ca ed  $\text{HCO}_3$ .



sul valore 6, valore nettamente differenziato da quello normalmente osservato nelle acque scorrevole superficiali (superiore a 7). L'alta pressione parziale dell'anidride carbonica può essere causata da due processi: a) lungo linee di faglie profonde si ha un consistente flusso di  $\text{CO}_2$ , e subordinatamente  $\text{H}_2\text{S}$ . Questi gas impregnano le falde freatiche che incontrano nel loro percorso, e creano delle aureole riducenti che a volte giungono sino alla superficie. b) L'acido solforico che si origina dall'ossidazione dell'idrogeno solforato e/o dei solfuri metallici provoca la liberazione di anidride carbonica dai bicarbonati presenti nelle acque e dai carbonati presenti nelle rocce.

I diagrammi presentati nelle Figg. 4 e 5 mostrano chiaramente quanto affermato in precedenza. Tali figure presentano i diagrammi di correlazione tra Ca e  $\text{HCO}_3$  e tra Ca e  $\text{SO}_4$  per i due raggruppamenti « Viterbo » e « Tuscania ».

Al contrario di quello che si riscontra normalmente in altre aree (si veda ad esempio quanto discusso in DALL'AGLIO e TONANI, 1972), non sussiste una correlazione significativa tra i tenori di Ca e  $\text{SO}_4$ , nel mentre esiste una correlazione positiva e significativa tra Ca e  $\text{HCO}_3$ .

Ciò sta ad indicare che nell'ambito della regione studiata è soprattutto il bicarbonato che condiziona la salinità delle acque.

Anche il diagramma presentato in Fig. 2 contribuisce a evidenziare questo processo. In termini più espliciti dovrebbe essere soprattutto la pressione parziale di  $\text{CO}_2$  nelle acque prossime alla superficie, che funge da parametro indipendente nello stabilire la composizione e la salinità delle acque esaminate.

Le acque raccolte in corrispondenza dei sondaggi mostrano dei punti rappresentativi ben allineati con i restanti campioni ma con tenori di Ca e  $\text{HCO}_3$  particolarmente elevati. In questa zona infatti sono presenti apporti lungo faglie di  $\text{CO}_2$  ed  $\text{H}_2\text{S}$ , e la  $P_{\text{CO}_2}$  risulta essere particolarmente elevata.

#### 4. Distribuzione di litio, magnesio e cloro

Nella quasi totalità dei campioni raccolti, è stato determinato il litio. Ciò è stato reso possibile grazie alla messa a punto del metodo basato sulla scansione dell'emissione di fiamma (DALL'AGLIO, VISIBELLI, *op. cit.*). Il litio risulta essere un buon indicatore geochimico per la ricostruzione di numerosi processi. Nell'ambiente supergenico questo elemento è caratterizzato da una mobilità geochimica elevata; non esistono infatti minerali secondari insolubili di questo elemento e le possibilità di essere coprecipitato sono molto ridotte dalla circostanza che il suo raggio ionico è troppo ridotto per permettere l'ammissione del litio come vicariante degli ioni monovalenti nei minerali stabili nell'ambiente supergenico. Il raggio ionico simile a quello del magnesio permette una coprecipitazione del litio assieme al magnesio anche se sussiste tra i due una differenza nella carica, e quindi nel potenziale ionico. Nei processi di scambio con prodotti argillosi il litio può essere adsorbito in una certa misura, seguendo in genere il magnesio.

Per maggiori dettagli sull'idrogeochimica del litio si rimanda a M. BRONDI et al., 1974.

La Fig. 6 riporta il diagramma di correlazione tra i tenori di litio e di magnesio. Si nota una correlazione positiva e significativa tra i due elementi soprattutto per il bacino di Viterbo. Ciò sta ad indicare che, anche in questo particolare ambiente geochimico, la circolazione del litio è fortemente influenzata da quella del magnesio per i motivi cristallogchimici sopra accennati.

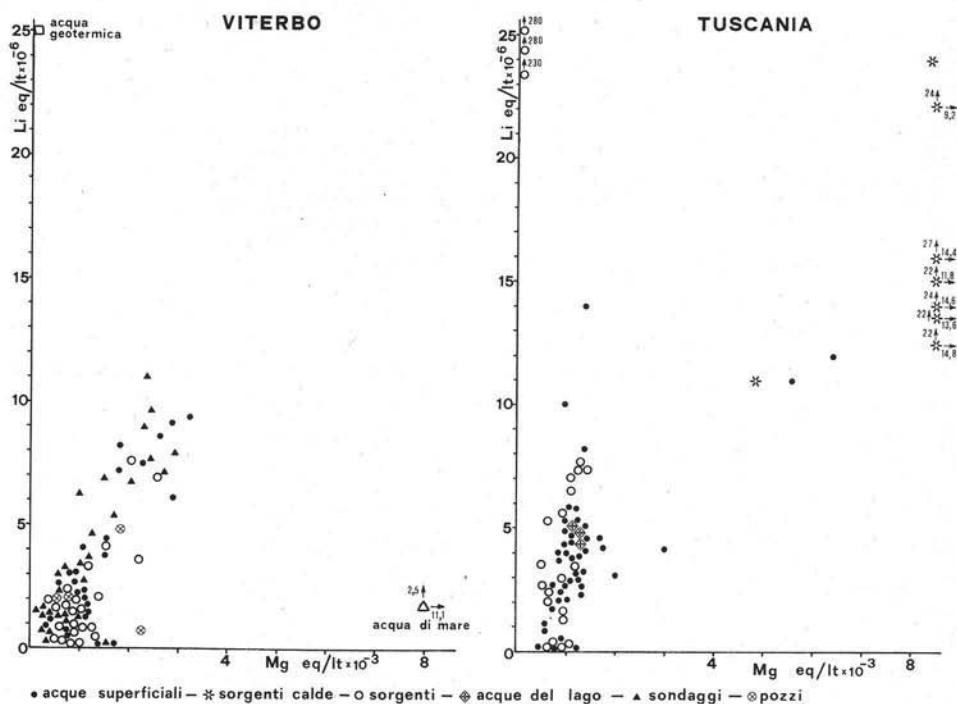


Fig. 6. — Diagramma di correlazione tra tenori in litio e magnesio.

Va altresì ricordato che il tenore in litio varia in un ampio intervallo a seconda della formazione geologica presa in considerazione. Per tutti questi motivi il litio può fornire utili indicazioni sull'origine delle acque.

Tutti i campioni sono stati suddivisi in quattro intervalli di tenori in litio, intervalli che dovrebbero corrispondere a gruppi di acque via via più mature man mano che aumenta il tenore in litio. La distribuzione areale dei quattro intervalli di cui sopra è riportata nella mappa di Fig. 7.

La Fig. 8 riporta la distribuzione areale dei tenori in cloro. Questo elemento fornisce indicazioni sulla maturità delle acque, dato che il cloro presenta una mobilità geochimica eccezionalmente elevata.

Le due figure bene evidenziano le differenze tra le acque raccolte ad Est di

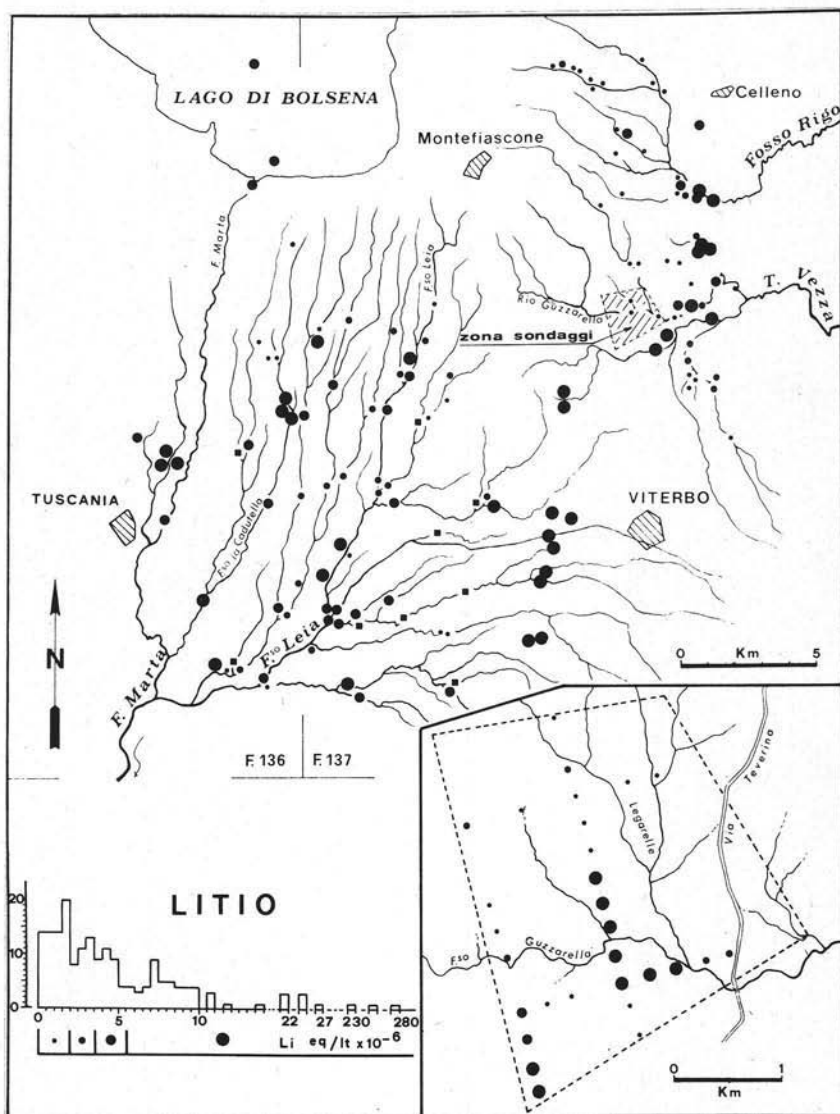


Fig. 7. — Distribuzione areale dei tenori in litio.

Montefiascone e quelle del bacino di Tuscania, secondo lo schema già esposto in base alla distribuzione dei valori di conduttanza elettrica. In base alla distribuzione del litio e del cloro è però possibile raggiungere un dettaglio ed una sicurezza maggiore nella ricostruzione del modello idrologico e nella ricostruzione dei processi di dissoluzione. Le acque dei sondaggi sono in genere caratterizzate da un elevato tenore in litio. È stato già sottolineato come l'alta pressione parziale di  $\text{CO}_2$  causa una efficace lisciviazione dei cationi delle rocce, e quindi anche del litio.

I tenori in litio risultano inoltre molto elevati nelle sorgenti ferruginose carat-

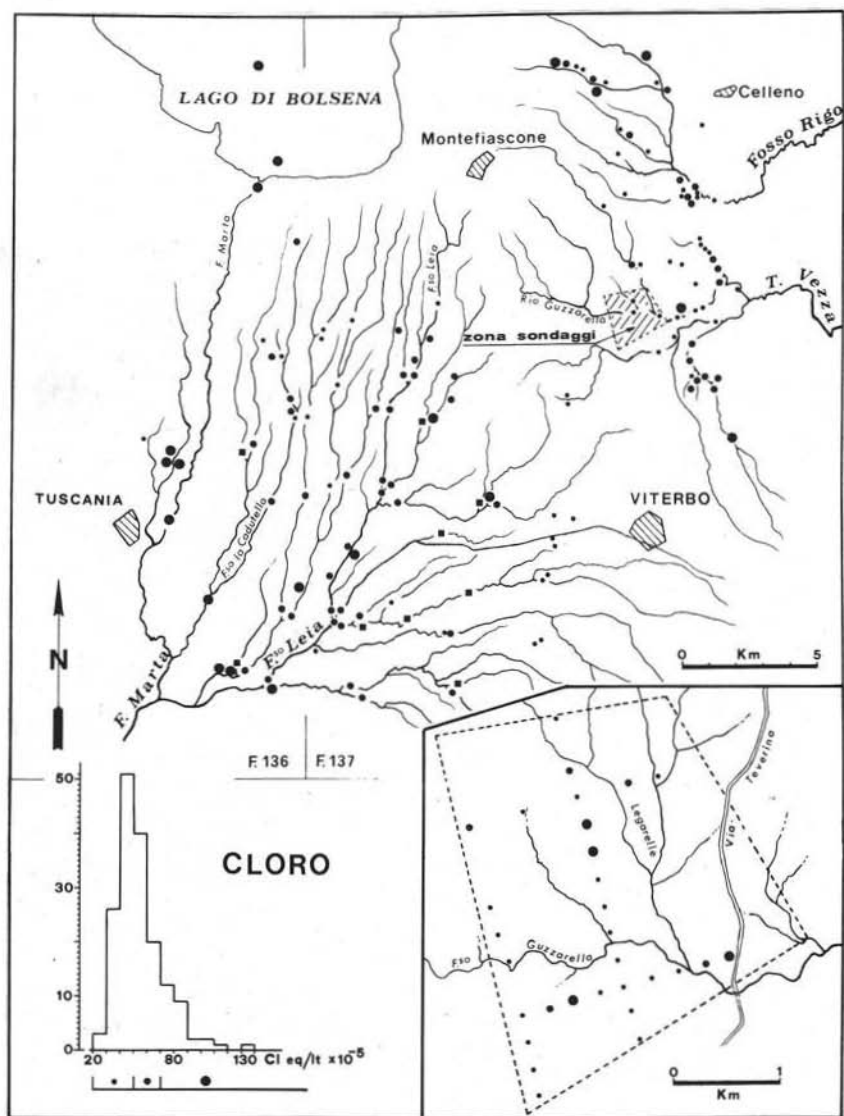


Fig. 8. — Distribuzione areale dei tenori in cloruri.

terizzate da elevata pressione parziale di  $\text{CO}_2$  e nelle acque del fosso « La Solfatara », ove la lisciviazione delle rocce è particolarmente intensa a causa di elevati tenori di acido solforico libero che deriva dall'ossidazione di solfuri e di  $\text{H}_2\text{S}$ .

Nel bacino di Tuscania tenori in litio molto elevati sono stati rinvenuti nelle sorgenti termali ad Ovest di Viterbo e nelle sorgenti leggermente termali raccolte a Nord di Tuscania.

Le acque superficiali scorrevole e le sorgenti fredde presentano tenori in litio ed in cloro più elevati in media di quanto riscontrato nel bacino a nord di Viterbo.

Le acque del bacino di Tuscania sono indubbiamente più mature rispetto alle acque di Viterbo.

Per quel che riguarda la ricostruzione della situazione idrologica, i dati riportati nelle Figg. 3, 7 e 8 mostrano in maniera molto chiara come le acque superficiali e di sorgente raccolte nell'alto bacino di Tuscania risultino ampiamente indipendenti dall'apporto di acque del lago di Bolsena, essendo meno mature di queste ultime. Il deflusso delle acque del lago avviene invece lungo il bacino del Marta ed in parte nel basso corso del Fosso la Caduta. Da sottolineare il campione di acqua superficiale scorriera 438 e la sorgente 454, che presentano una maturità significativamente più elevata. Queste acque possono corrispondere alla emergenza di acque relativamente più profonde e più mature in corrispondenza di uno sbarramento del grande bacino che si estende a Nord di Viterbo.

### 5. Distribuzione di Fe e Mn

Nelle acque superficiali e freatiche studiate è stata effettuata la determinazione del Fe e del Mn. Le analisi del Fe sono state effettuate per lo più sul luogo stesso di campionamento, in maniera da disporre di dati analitici significativi: anche per la determinazione del Mn sono state prese tutte le precauzioni necessarie per l'ottenimento di dati significativi (filtrazioni del campione e sua acidificazione sul posto di prelievo, etc.).

Nella Fig. 9 è riportato il diagramma di correlazione tra i tenori di Mn e Fe. I campioni corrispondenti ai sondaggi del bacino di Legarelle mostrano una buona correlazione tra questi due elementi e tenori abbastanza elevati (ordine rispettivamente delle ppm e decine di ppm). Da un punto di vista chimico-fisico queste acque corrispondono all'ambiente di transizione, di passaggio cioè dalle condizioni endogene a bassissimo valore del potenziale ossido-riduttivo, alle condizioni supergeniche caratterizzate da valori elevati dell'Eh. Queste condizioni sono causate dall'afflusso di  $H_2S$ , accompagnato da  $CO_2$ , lungo linee di faglia. L'aureola gassosa dell' $H_2S$  (apportatrice di bassi valori di Eh) si trova a competere con l'ossigeno atmosferico. Come già specificato in altra sede la gran parte dei processi di lisciviazione e di rideposizione sono causati dalla interazione  $H_2S$ -ossigeno atmosferico, e dalla variazione nel tempo e nello spazio di tale interfaccia.

Tanto il Fe che il Mn risultano solubili in ambiente riducente ed immobili in un ambiente ossidante. Le curve di passaggio tra forma ossidata e forma ridotta sono però alquanto diverse, nel senso che è necessario un potenziale ossido-riduttivo più elevato per l'ossidazione del Mn che per il Fe. Acque con valori bassi di Eh che giungano alla superficie tenderanno a depositare il Fe nelle immediate vicinanze della emergenza, mentre il Mn avrà la possibilità di migrare per distanze — variabili naturalmente a seconda delle condizioni ambientali, a seconda della portata etc. — anche elevate. Il grafico della Fig. 9 bene evidenzia il comportamento geochimico di questi due elementi e la separazione abbastanza netta che si riscontra nel Lazio

settentrionale tra la deposizione del Fe e quella del Mn. Accanto ad una popolazione di punti rappresentativi addensati attorno alla diagonale, che mostrano quindi una buona correlazione tra il tenore di questi elementi, sono visibili nella parte bassa del diagramma un numeroso gruppo di campioni, anche di acque superficiali, che presentano tenori relativamente elevati di Mn contrapposti a tenori estremamente bassi di Fe. Questi derivano da sorgenti che presumibilmente hanno già depositato tutto il ferro che contenevano e che sono in via di deposizione del Mn.

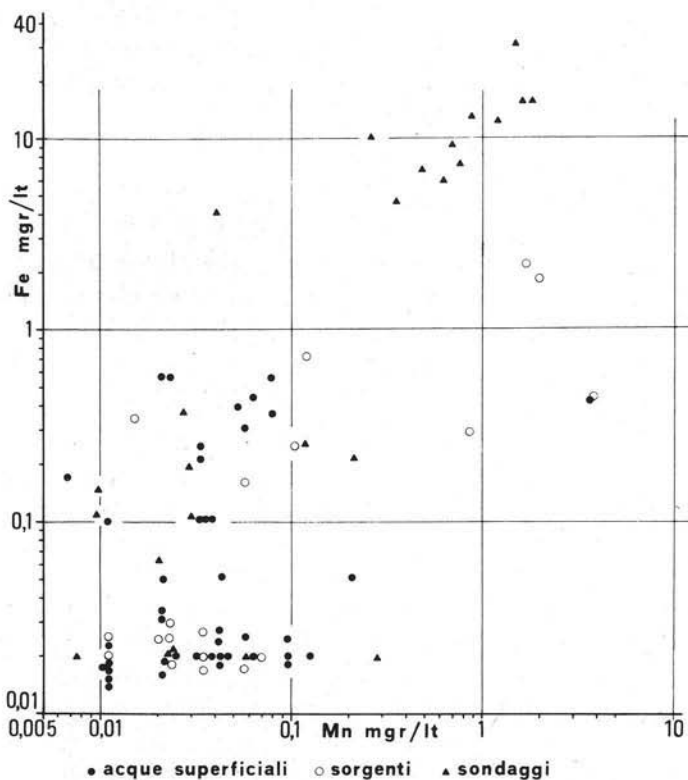


Fig. 9. — Diagramma di correlazione tra tenori di Fe e Mn.

La distribuzione areale dei campioni che sono caratterizzati da presenza di Mn ed assenza di Fe sono riportati in Fig. 10.

Questi campioni comprendono acque superficiali e freatiche e sono tutti ubicati nel bacino di Toscana.

Anche la distribuzione del Mn delimita abbastanza chiaramente l'emergenza di acque relativamente profonde in corrispondenza dello sbarramento del grande bacino che si estende a Nord di Viterbo.

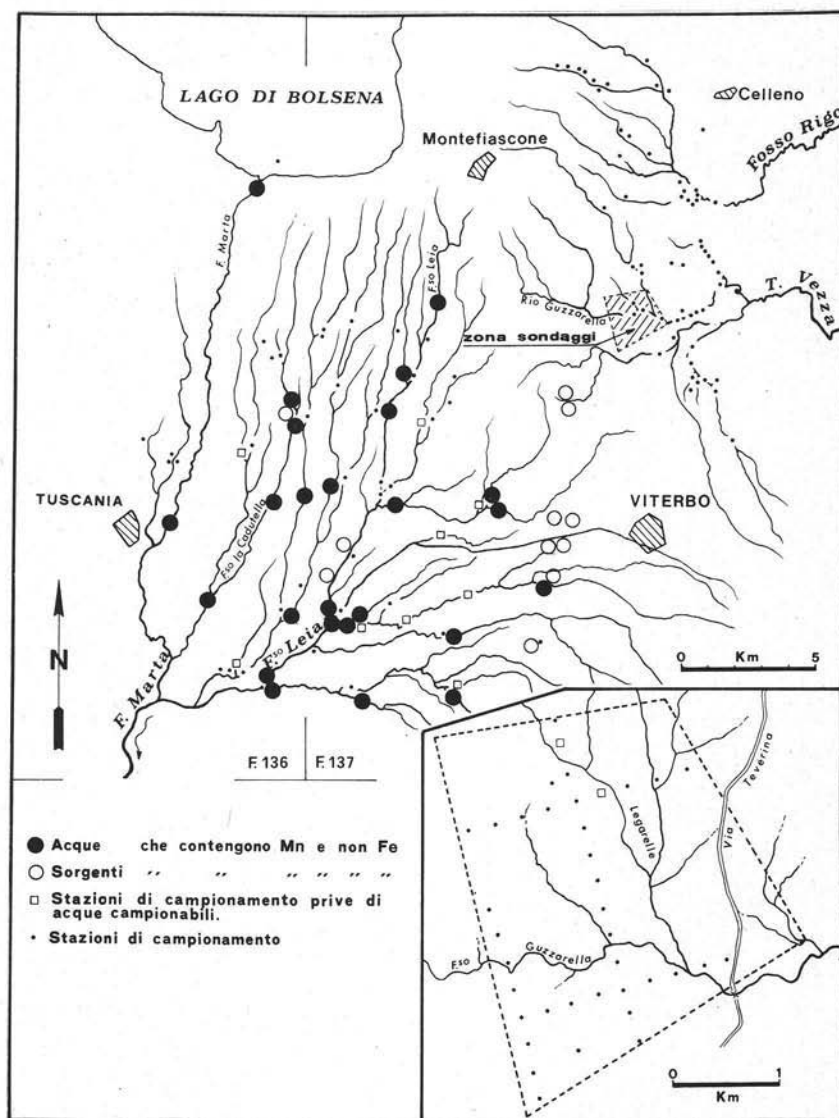


Fig. 10. — Distribuzione areale dei campioni che allo stesso tempo contengono Mn e non contengono Fe.

## 6. Distribuzione del radon

Nella quasi totalità dei campioni di acqua è stata effettuata la determinazione del radon mediante strumentazione portatile EDA. Lo studio della distribuzione del radon in rapporto a diverse situazioni geologiche ed ambientali, ed in rapporto alla distribuzione dei costituenti maggiori e minori nonché dell'uranio disciolti nelle acque, permette di compiere un esame critico dell'impiego di questa metodologia.

La Fig. 11 riporta i diagrammi di correlazione tra tenori di uranio e di radon. Non esiste alcuna correlazione tra questi due elementi, se si prendono in considerazione tutti i campioni nel loro insieme. Appaiono comunque ben caratterizzate e raggruppate, da un lato la famiglia delle acque superficiali di Tuscania con alti

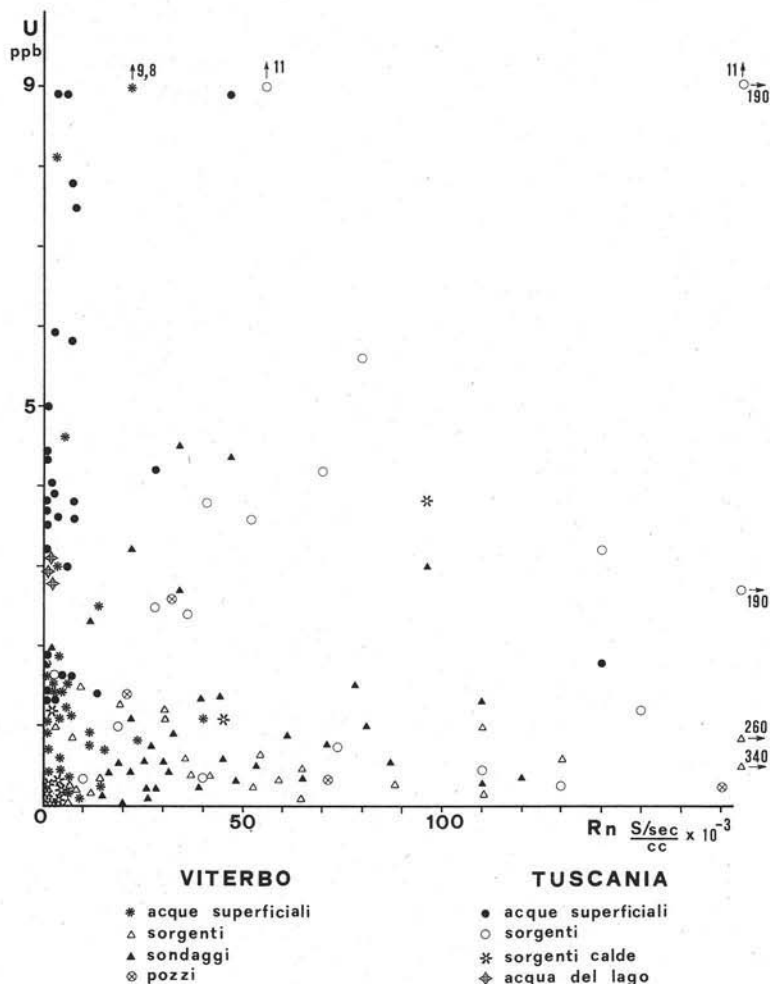


Fig. 11. — Diagramma di correlazione tra tenori di radon e uranio.

tenori in uranio e bassi in radon, e dall'altro la famiglia delle acque dei sondaggi di Legarelle con alti tenori in radon e relativamente bassi in uranio. L'esame del tenore in radon in relazione alle caratteristiche ambientali e chimico-fisiche delle acque ha sempre sottolineato la difficoltà di trarre conclusioni univoche e sicure dalla conoscenza del tenore di questo gas.



Un altro aspetto del problema sarà esaminato nel paragrafo successivo; resta fin d'ora comunque valida la conclusione generale che in situazioni ambientali simili a quelle studiate la misura del solo radon nelle acque non può fornire dati direttamente utilizzabili nella prospezione mineraria dell'U. Ciò discende in buona parte dalla complessità dei processi che condizionano il tenore in radon delle acque. Da un lato bisogna infatti ricordare che il radon trae origine dal radio che presenta caratteristiche geochimiche molto diverse da quelle del capostipite uranio, e dall'altro lato va tenuto presente che in fessure attraversate da flussi di gas il tenore in radon tende a mettersi in equilibrio con la sua pressione parziale nei gas che circolano anche con elevata velocità, cancellando completamente l'aureola di radon in equilibrio con il radio e l'uranio presenti nelle rocce immediatamente adiacenti il punto di prelievo delle acque.

### 7. La distribuzione dell'uranio

Nelle acque dei sondaggi della zona di Legarelle il tenore in uranio risulta estremamente variabile. Ciò discende dalla fenomenologia discussa in precedenza; si hanno cioè degli aloni di valori di Eh bassi laddove le fessure permettono la risalita di anidride carbonica ed idrogeno solforato con un flusso sufficiente a contrastare l'azione ossidante dell'ossigeno atmosferico. Nell'ambito di queste zone l'uranio tende ad essere precipitato mentre vengono solubilizzati il Fe ed il Mn.

I parametri riportati nei diagrammi di Fig. 12 illustrano con sufficiente approssimazione i processi che avvengono nella zona di Legarelle. Nelle zone circostanti faglie lungo le quali circolano  $\text{CO}_2$  ed  $\text{H}_2\text{S}$  (sondaggi No. 5 e 6), l'alta pressione parziale di  $\text{CO}_2$  porta ad un incremento vistoso del tenore in bicarbonati e ad un abbassamento del pH, mentre l'idrogeno solforato crea le condizioni favorevoli alla precipitazione dell'uranio ed alla solubilizzazione del Fe. Anche i valori di Eh denunciano una conseguente diminuzione. Si notino le variazioni osservate nel sondaggio n. 7 nell'intervallo di pochi mesi. Mentre nel primo campionamento non era avvertibile odore di  $\text{H}_2\text{S}$ , durante il secondo ciò era chiaramente avvertibile. Ovviamente l'aureola gassosa dell'idrogeno solforato ha impiegato un tempo relativamente lungo a raggiungere la tavola d'acqua della falda dopo la perforazione del sondaggio. Durante il secondo campionamento si notano marcate variazioni a seguito dell'arrivo dell'idrogeno solforato: il tenore in ferro aumenta, quello dell'uranio diminuisce, il valore dell'Eh diminuisce, etc..

Il tenore in radon delle acque dei sondaggi non è chiaramente correlabile nè con il tenore di uranio, nè con la situazione tettonica e con nessuna delle caratteristiche chimico-fisiche determinate nei campioni di acqua.

Nell'area ad Est di Montefiascone va infine segnalato l'alto tenore in uranio che acquistano in brevissimo spazio le acque fortemente acide del fosso della Solfatara.

Passando a considerare la distribuzione dell'uranio in tutta l'area studiata appaiono chiare alcune differenze nette tra i due bacini presi in considerazione. I diagrammi di correlazione Uranio-Conducibilità elettrica di Fig. 13 sottolineano

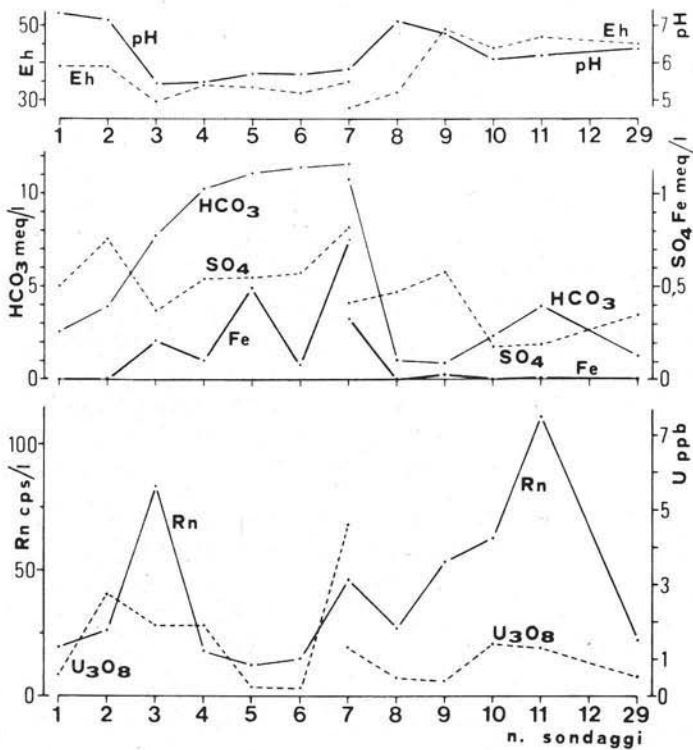


Fig. 12. — Diagramma dei tenori di alcuni costituenti significativi nelle acque dei sondaggi di Legarelle.

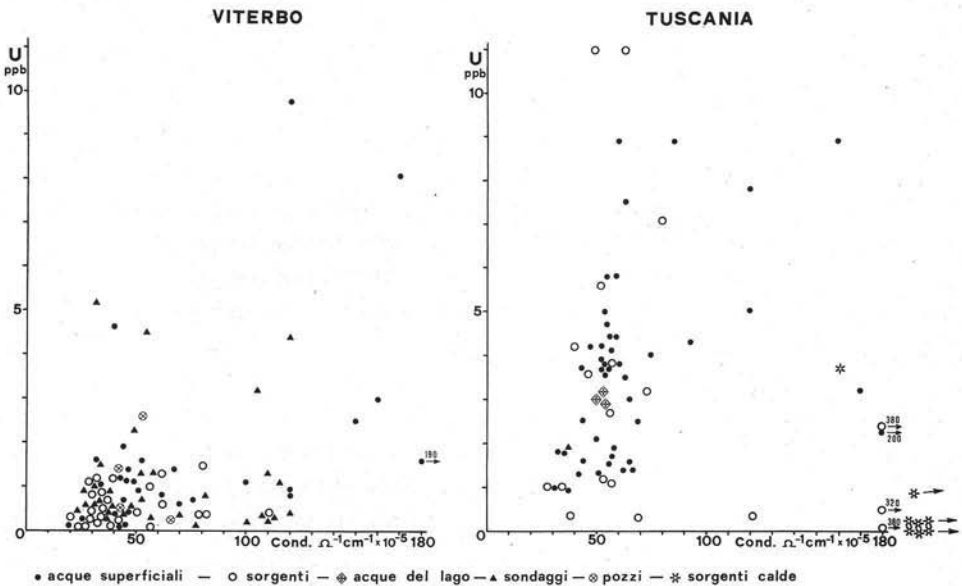


Fig. 13. — Diagramma di correlazione tra tenori di U e valori di conduttanza elettrica.

in termini generali queste differenze. Infatti le acque del bacino di Tuscania mostrano un alto rapporto uranio/conduttanza — i punti rappresentativi corrispondenti occupano infatti la parte alta sinistra del diagramma —, mentre per le acque raccolte a Nord di Viterbo la gran parte dei punti rappresentativi cade nella parte inferiore destra del diagramma (basso rapporto uranio/conduttanza).

In termini molto generali è possibile affermare che mentre nell'area a Nord di Viterbo sono in corso entrambi i processi, di dissoluzione dell'uranio da una parte e di precipitazione dello stesso in corrispondenza degli orizzonti e delle situazioni favorevoli, nel bacino di Tuscania il processo fondamentale è rappresentato dalla lisciviazione di concentrazioni uranifere formatesi nel passato. I caratteri geochimici delle acque di quest'ultima zona sono infatti favorevoli alla dissoluzione dell'uranio; si tratta di acque caratterizzate da una maturità relativamente elevata, con alto tenore in bicarbonato di calcio e sovrasure rispetto al prodotto di solubilità del carbonato di calcio in condizioni supergeniche. Sono cioè acque che presentano caratteristiche geochimiche simili alle acque che derivano da acque termali che depositano travertino.

La distribuzione areale dei tenori di uranio nelle acque in tutta l'area esplorata, distribuzione riportata in Fig. 13, bene evidenzia quanto discusso in precedenza.

### 8. Conclusioni

Il rilevamento idrogeochimico ha messo in evidenza i caratteri che tengono distinti principalmente due gruppi di acque, quelle raccolte nelle zone ad est di Montefiascone e quelle raccolte nel bacino di Tuscania, indicando anche i diversi processi che intervengono a determinare il chimismo di questi due gruppi di acque.

Le acque raccolte ad est di Montefiascone hanno caratteri relativamente unitari e sono contenute nello stesso bacino vulcano-sedimentario, il grande bacino semi-anulare settentrionale, entro il quale sono tutt'ora attive esalazioni di  $\text{CO}_2$  e di  $\text{H}_2\text{S}$ , che il chimismo delle acque ben riflette.

Le acque raccolte nel bacino di Tuscania mostrano caratteri ben diversi. Le acque di questo bacino presentano infatti tenori più elevati di Ca e  $\text{HCO}_3$  e comunque molto superiori a quelli corrispondenti alla saturazione del  $\text{CaCO}_3$  in ambiente supergenico.

Queste acque tenderanno lentamente a mettersi in equilibrio con la pressione parziale di  $\text{CO}_2$  atmosferica dando luogo alla precipitazione di travertino. Tracce di questo processo, sia fossili che attuali, sono facilmente rilevabili in tutto il bacino di Tuscania. Acque di questo tipo hanno assunto tale carattere (alti tenori in Ca e  $\text{HCO}_3$ ) per l'interazione di  $\text{CO}_2$  con le formazioni del basamento ricche in carbonati. L'assenza di  $\text{H}_2\text{S}$  e la bassa termalità delle acque emergenti nella parte bassa del bacino di Tuscania stanno ad indicare che il tempo di permanenza dei fluidi nell'acquifero sedimentario è relativamente lungo.

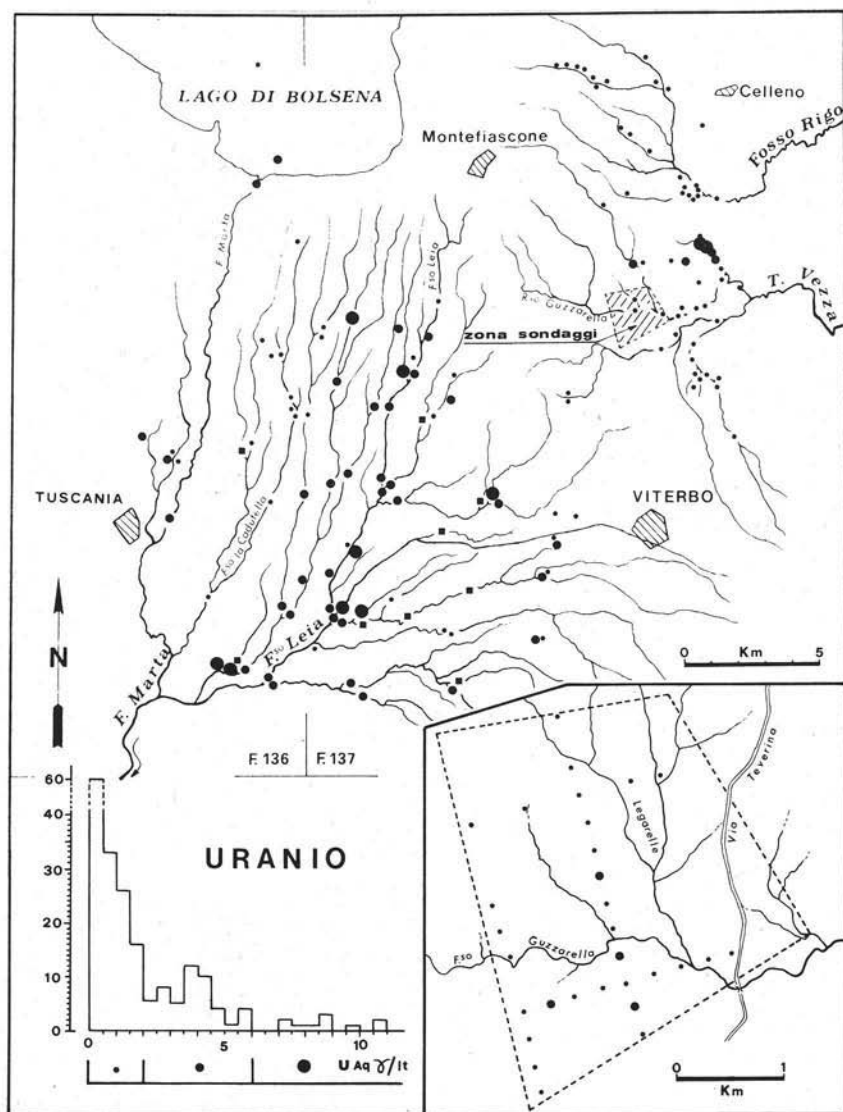


Fig. 14. — Distribuzione areale dei tenori in uranio.

La fase distensiva finale porta a fenomenologie diverse nei due ampi bacini presi in considerazione perchè l'evoluzione strutturale e la composizione del basamento sono diversi nei due casi (incidenza di sedimenti carbonatici permeabili nel substrato del bacino di Tuscania rispetto al substrato argilloso neogenico del bacino di Viterbo).

Viene confermata quindi l'esistenza di due bacini contigui, che sono indipendenti non solo dal punto di vista spaziale, ma separati anche per la diversità dei processi geochimici che vi intervengono. Le condizioni di precipitazione dell'uranio che caratterizzano quello più settentrionale, di lisciviazione dell'uranio che caratte-

rizzano quello meridionale, sono evidentemente conseguenza delle diverse pressioni parziali di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  nei due bacini.

Nel bacino di Tuscania sono stati tuttavia distinti altri gruppi di acque: le une, relativamente più saline, che hanno caratteri analoghi a quelli delle acque del lago di Bolsena: le altre, poco saline, che corrispondono a situazioni idrologiche molto superficiali.

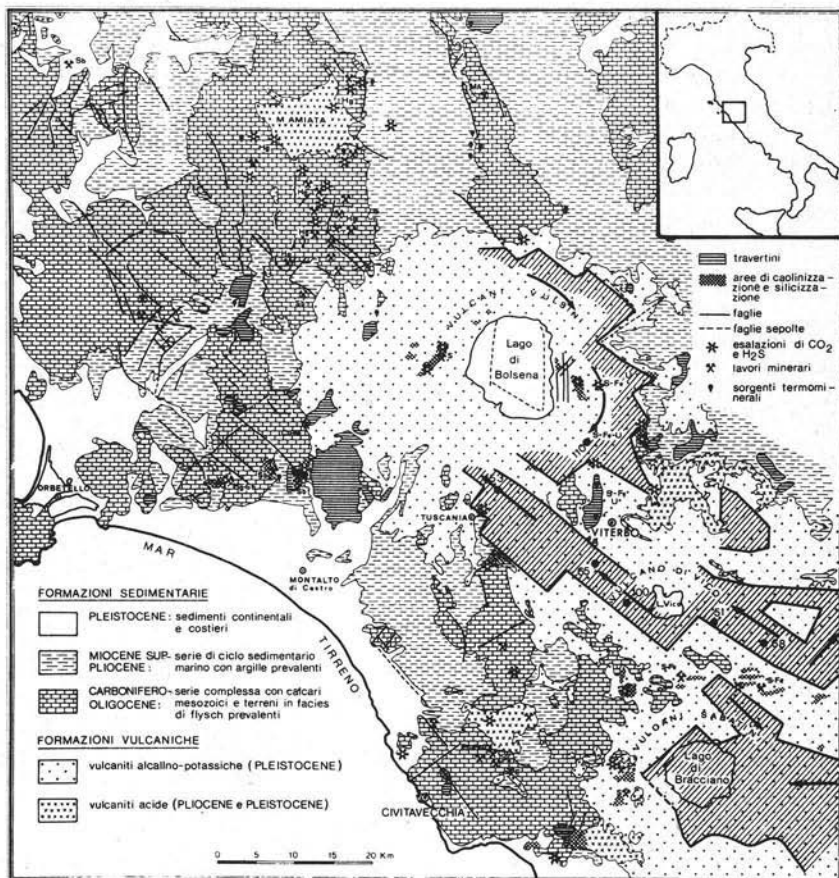


Fig. 15. — Schema geologico della zona studiata.

Le acque relativamente più saline di drenaggio del lago di Bolsena compaiono solo a partire dal bacino del F. Marta, mentre ad est di esso le acque sono meno saline.

Questa segnalazione è preziosa per la ricostruzione strutturale dei bacini sotterranei e ricalca molto bene il modello strutturale desunto da dati geologici. Se le acque di drenaggio del lago di Bolsena compaiono appena a partire dal meridiano di Marta, è probabile che una barriera impermeabile riesca a contenerle nel settore più orientale. Questa barriera sembra coincidere con la struttura di direzione







NNE-SSW, indiziata da un allineamento di manifestazioni esalative che da Toscana arriva fino quasi al lago, struttura che interseca ad angolo retto la barriera sepolta che sembra separare il bacino semianulare superiore dal bacino di Toscana. La zona ad ovest di Commenda è limitata da queste due strutture e caratterizzata idrogeochimicamente da acque molto poco saline. Tali acque corrispondono al drenaggio più superficiale del bacino di Commenda, drenaggio che avviene superiormente all'orizzonte coalinizzato corrispondente alle mineralizzazioni a solfuri di ferro con uranio. Altro gruppo di acque nettamente più saline emergono però in corrispondenza della struttura sepolta di direzione WNW-ESE ed i loro caratteri idrogeochimici sono molto vicini a quelli delle acque raccolte ad est di Montefiascone. Sembra quindi probabile che, in corrispondenza dello sbarramento di Commenda, vengano portate ad affiorare anche le acque appartenenti al grande bacino idrografico sotterraneo che parte da Bagnoregio. Viene quindi confermata l'unitarietà strutturale da Bagnoregio fino quasi a Marta di un grande bacino.

Ancora più a ovest si ha il drenaggio sotterraneo del lago di Bolsena. Il bacino di Toscana viene però alimentato soprattutto dalle acque provenienti dalle pendici occidentali del Vico, in parte minore dalle acque che nella zona di Commenda sfiorano dal bacino superiore. Entrambe si mescolano con le acque del lago di Bolsena all'altezza della valle del Marta.

Lo schema geologico e strutturale riportato in Fig. 15 illustra quanto discusso in precedenza.

#### BIBLIOGRAFIA

- BRONDI M., DALL'AGLIO M., TONANI F., VISIBELLI D. (1966) - *Laboratori mobili per l'analisi delle acque naturali*. L'Industria Mineraria, n. 1, 7-12.
- BRONDI M., DALL'AGLIO M., VITRANI F. (1973) - *Lithium as a pathfinder in the large scale hydrogeochemical exploration for hydrothermal systems*. Geothermics, Vol. 2, Nos. 3-4, 142-153.
- DALL'AGLIO M., CASENTINI E. (1970) - *The distribution of Uranium between precipitates and brines in the solar salt plant of Margherita di Savoia*. Boll. Soc. Geol. It., 89, 475-484.
- DALL'AGLIO M., TONANI F. (1962) - *Studio idrogeochimico delle acque superficiali del Lazio*. Notiziario C.N.E.N., 8, n. 11 - Roma.
- DALL'AGLIO M., TONANI F. (1972) - *Hydrogeochemical exploration for sulphide deposits*. From Geochemical Exploration. I.M.M., London, 303-314.
- DALL'AGLIO M., VISIBELLI D. (1974) - *Flame emission scanning as an analytical tool in geochemical studies of alkali metals*. Rendicenti SIMP, Vol. XXX, 239-250.
- LOCARDI E. (1973) - *Mineralizzazioni ad uranio in vulcaniti quaternarie del Lazio*. Boll. Soc. Geol. It., 541-566.
- LOCARDI E., MOLIN D. (1975) - *Ricerche per uranio nel Lazio Settentrionale*. C.N.E.N. Roma, Serie Rapporti, pagg. 106.