

## DISTRIBUZIONE DI Zn, Pb, Cu, Cd, Hg, Ni, Co, V, Cr, U, $^{137}\text{Cs}$ E CARATTERIZZAZIONE MINERALOGICA E GRANULOMETRICA DEI SEDIMENTI DEL FIUME MAGRA

O. FERRETTI

Laboratorio di Geologia Ambientale del CNEN, Casaccia

R. GRAGNANI

Laboratorio di Geochimica Ambientale del CNEN, Casaccia

C. PAPUCCI

Laboratorio Studio Ambiente Marino del CNEN, Fiascherino

**RIASSUNTO.** — Una decina di campioni di sedimenti fluviali, raccolti secondo criteri geolitologici e sedimentologici nel bacino del F. Magra, sono stati esaminati per composizione mineralogica e granulometrica e per il contenuto dei seguenti elementi: Zn, Pb, Cu, Cd, Ni, Co, V, Hg, Cr, U,  $^{137}\text{Cs}$ .

Gli scopi erano quelli di definire, da un lato i livelli naturali e le modalità di circolazione di una serie di elementi in traccia tossici, essenziali e critici, dall'altro fornire una serie d'informazioni per una migliore comprensione dei processi geochimici e sedimentologici in atto nel golfo di Spezia.

A tal fine sono stati presi in esame i sedimenti alluvionali corrispondenti alle formazioni litologiche più significative del bacino del F. Magra.

Di tali sedimenti è stata effettuata la caratterizzazione mineralogica, granulometrica e geochimica.

L'esame dei risultati ha mostrato una buona correlazione fra natura delle rocce madri e caratteri mineralogico-granulometrici dei sedimenti alluvionali.

La composizione fondamentale dei sedimenti è molto coerente con la composizione litologica del bacino.

Per quanto concerne alcuni elementi minori ed in traccia, mentre da un lato, Cr, Ni, Co, V e Mn appaiono ben correlati al contenuto di silicati ferromagnesiaci, dall'altro Pb, Cu e Zn, che risultano ben correlati fra di loro, sono probabilmente legati preferenzialmente ai solfuri e alle sostanze organiche.

Le conclusioni di carattere generale che possono essere tratte dalle ricerche effettuate indicano che la distribuzione di tutti gli elementi naturali minori ed in traccia analizzati risultano dipendere fortemente dalla litologia del bacino e/o dalla compo-

sizione mineralogica dei sedimenti. Questa osservazione indica chiaramente che non sussistono nell'area esaminata gravi processi di inquinamento o importanti mineralizzazioni capaci di mascherare o alterare le normali modalità di circolazione di questi elementi in natura.

**ABSTRACT.** — Some samples of alluvial sediments have been collected in the basin of river Magra according to geological and sedimentological criteria. The samples have been analysed for Zn, Pb, Cu, Cd, Hg, Ni, Co, V, Cr, U,  $^{137}\text{Cs}$ , and granulometric and mineralogical compositions. The aim of this work is both to recognize the natural concentration and the path-way of circulation of some toxic, critical, essential and trace elements and to give some information about actual geochemical and sedimentological processes in the Gulf of Spezia.

To this purpose some alluvial sediments, related to the important lithological formations of the Magra basin have been examined.

The mineralogical and granulometric characters of the alluvial sediments have appeared to derive strictly from lithological formations.

The distribution of Cr, Ni, Co, Mn, shows a good correlation with the iron-magnesium silicates. On the other hand Pb, Cu, Zn, Hg and Cd are generally correlated to organic substances and sulfides.

The distribution of the minor and trace elements examined, essentially appears to proceed from lithology of the basin and from the mineralogical compositions of the alluvial sediments. This indicates that neither important mineralizations nor pollution processes, which can falsify normal path-way of circulation, have been found in the examined area.

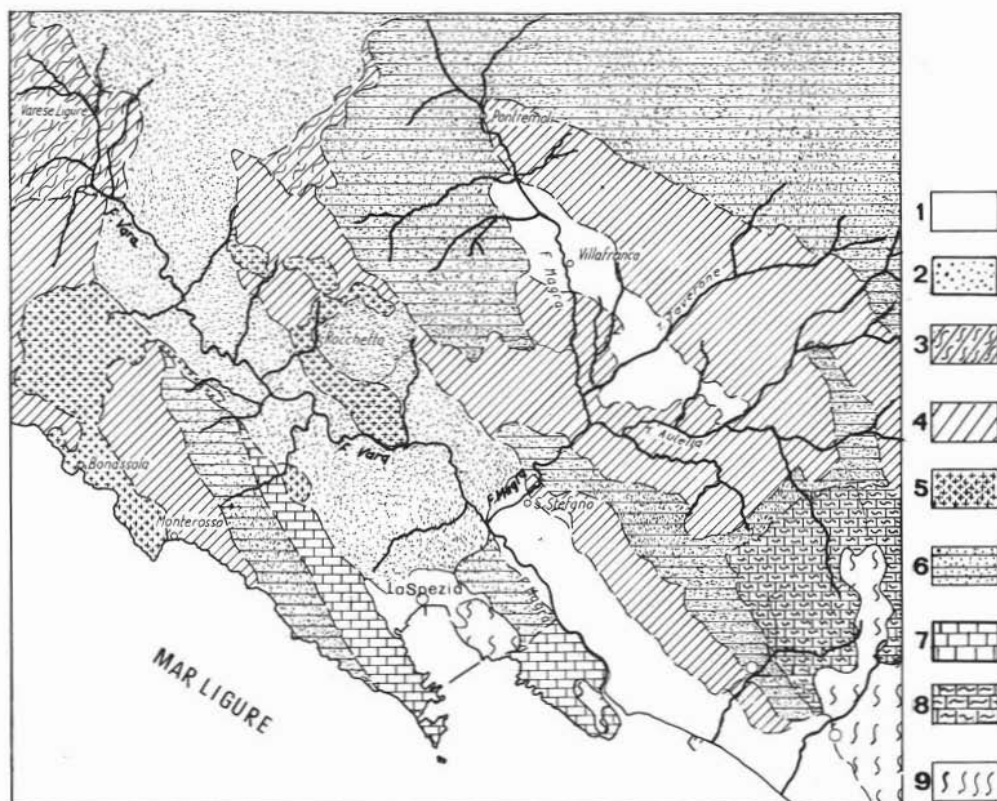


Fig. 1. — Schema litologico. - *Legenda*: 1 = depositi alluvionali conglomerati quaternari. *Formazioni di tipo ligure e subligure*: 2 = arenarie quarzoso-feldspatiche, con intercalazioni siltoso-argillose; 3 = argille a palombini; 4 = flysch calcareo-arenaceo; 5 = rocce basiche intrusive ed effusive. *Formazioni di tipo toscano*: 6 = « Macigno » arenarie quarzoso-feldspatiche, con intercalazioni siltoso-argillose; 7 = calcari e calcari dolomitici; 8 = calcari ricristallizzati e dolomie; 9 = « Verrucano » anageniti, quartziti e scisti sericitici.

## 1. Introduzione

Il CNEN è impegnato da diversi anni in ricerche ambientali tendenti a definire i livelli naturali e le modalità di circolazione di alcuni tra i più importanti elementi tossici, critici o essenziali. In questo ambito rilievi sistematici dei livelli degli elementi indicati vengono condotti sia sulla rete idrografica italiana che su alcuni acquiferi sfruttati per uso potabile (BRONDI ed altri, 1981; DALL'AGLIO ed altri, 1979 e 1981).

L'accertamento della distribuzione in livelli anche elevati di alcuni elementi metallici nei sedimenti della piattaforma costiera prospiciente la foce del F. Magra (COSMA B. ed altri, 1978; BONIFORTI R. ed altri, 1980), ha posto il problema dell'origine degli stessi.

Per quanto motivata da presupposti del

tutto diversi tale ricerca fornisce l'occasione per valutare l'eventuale influenza del bacino del Magra anche per i livelli di  $^{137}\text{Cs}$  riscontrati nello stesso tratto costiero. Su tale base si è preceduto ad un campionamento dei sedimenti del F. Magra, campionamento impostato tenendo presenti le variazioni litologiche fondamentali presenti nel bacino idrografico di tale fiume, che possono influenzare variamente i contributi al mare di elementi in tracce, in soluzione o associati a particolati.

Tale approccio può consentire fra l'altro il riconoscimento dell'esistenza di livelli aggiuntivi artificiali degli stessi elementi capaci di alterarne le normali modalità di circolazione.

Per una valutazione del significato reale

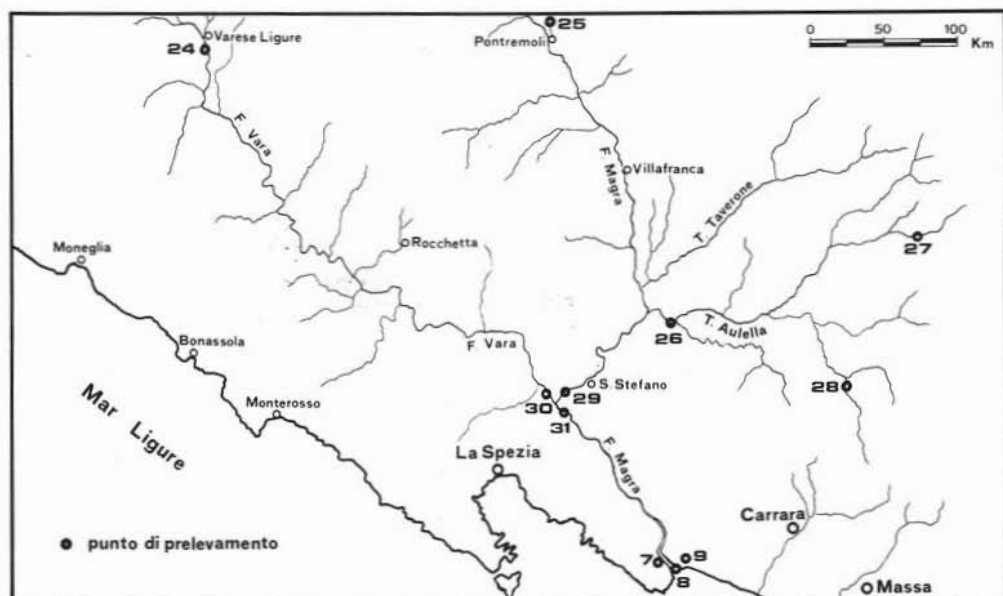


Fig. 2. — Mappa del campionamento.

della presenza e incidenza degli elementi considerati nel contesto ambientale dell'area esaminata, i tenori degli stessi vengono confrontati con i caratteri mineralogici e granulometrici dei sedimenti alluvionali, direttamente discendenti dalla natura litologica-mineralogica delle rocce madri.

Se il comportamento e l'influenza esercitata dai vari complessi litologici nella distribuzione degli elementi stabili naturali è in linea generale abbastanza noto, le conoscenze sono molto più limitate e incerte per quello che riguarda i radionuclidi artificiali che trasportati via aerea, vengono a trovarsi a contatto con formazioni litologiche di vario tipo.

Viene effettuato il tentativo di dare una risposta almeno locale a questo quesito, utilizzando  $^{137}\text{Cs}$  derivante da ricadute radioattive e presente praticamente ovunque.

## 2. Breve inquadramento geologico

Nell'area studiata affiorano tutte le principali unità stratigrafiche che caratterizzano l'Appennino settentrionale. Sulle Alpi Apuane affiora la serie metamorfica apuana, comprensiva del basamento. Procedendo verso ovest e nord-ovest delle Apuane affiorano le formazioni della falda toscana, nonché quelle

delle falde sub-liguri e liguri che a loro volta si accavallano sulle formazioni della falda toscana. Va inoltre sottolineato come la Val di Vara e una parte della Val di Magra siano impostate su ampie depressioni tettoniche. Per notizie più dettagliate si rimanda alla numerosa bibliografia esistente per questa zona (ELTER P., SCHWAB K., 1957; ELTER P., 1972; MONFORTI B., RAGGI G., 1975; FEDERICI P.R., RAGGI G., 1975).

Nella fig. 1 è riportata la carta litologica semplificata dell'area in esame. Sono state distinte le formazioni di tipo toscano da quelle sub-liguri e liguri, riunendo dove possibile sotto lo stesso simbolo quelle formazioni che presentano una certa affinità litologica.

Vengono in tal modo individuati i seguenti complessi formazionali:

- Complesso arenaceo, costituito da arenarie quarzose feldspatiche con intercalazioni argilloso-siltose;
- Complesso flyschioide calcareo-arenaceo con intercalazioni marnoso-argillose;
- Complesso argilloso con intercalazioni calcaree;
- Complesso metamorfico con marmi, calcari ricristallizzati, dolomie, anageniti, quarziti e scisti sericitici.

### 3. Lavoro effettuato

#### CAMPIONAMENTO

Sono stati prelevati 11 campioni di alluvioni lungo il corso del F. Magra e dei suoi principali affluenti, in corrispondenza di ciascuna formazione litologica presente all'interno del bacino stesso.

Nella fig. 2 sono riportati i punti di campionamento; nella tab. 1 sono specificate le località di campionamento, la posizione di ciascun campione lungo la sezione trasversale del fiume, la granulometria dominante e la litologia delle formazioni alimentatrici predominanti.

TABELLA 1  
Campionamento

N° CAMP.	LOCALITA'	PRELEVAMENTO	GRANULOMETRIA DOMINANTE	LITOLOGIA PREVALENTE	ALTRE OSSERVAZIONI
7	Ponte Sarzana	sponda D	sabbia sottile		
8	Ponte Marinella	sponda S	sabbia limosa		
9	Ponte Marinella	letto	limo		
24	F. Vara Varese L.	barra	ciottoli	argille a palombini	letto 20-30m rilievi collinari
25	F. Magra Pontremoli	sponda	ciottoli e massi	arenarie	letto 7-8m rilievi accentuati
26	F. Aulla Pallerona	barra laterale	ciottoli sabbia	flysh calcareo	letto 50m
27	F. Rosario Momio	sponda	ciottoli massi	arenarie "macigno"	letto 5m incassato fra monti
28	F. Aulla Monzone	sponda	massi e blocchi	"verrucano" calcari cri stallizzati	letto 5m roccia in posto
29	F. Magra S. Stefano	barra	ciottoli sabbia	flysh calcareo	letto 200m
30	F. Vara S. Stefano	barra	ciottoli	arenarie rocce verdi	letto 200m
31	F. Magra	barra	ciottoli	misto	letto 200m

Per ciascuna stazione sono stati prelevati due campioni: il primo di granulometria sabbiosa ( $< 2$  mm) per le determinazioni delle composizioni granulometrica e mineralogica media e per la determinazione dei componenti della frazione pesante; il secondo, di dimensioni sottili, sia per la determinazione della composizione mineralogica della frazione argillosa, sia per le determinazioni degli elementi in tracce e dei radionuclidi che normalmente si trovano associati alle granulometrie più sottili. In questo ultimo caso il campione è prelevato dalle sottili spalmature che si rinvenivano sul piano di esondazione e costituiscono la frazione trasportata in sospensione e rilasciata oltre la sponda a seguito dei periodi di piena.

#### METODOLOGIE DI ANALISI

Sui campioni sono stati eseguiti esami granulometrici, mineralogici e geochimici per la determinazione di: Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Co, Ni, V, Hg, U e  $^{137}\text{Cs}$ .

#### Analisi granulometriche

La frazione sabbiosa ( $2 - 0,06$  mm) è stata sottoposta a setacciatura con intervalli di  $1/2 \varnothing$ ; la frazione  $< 0,06$  mm è stata analizzata mediante sedigrafo, dopo agitazione in mezzo disperdente e trattamento con ultrasuoni. Dai dati ottenuti sono state ricavate le percentuali delle frazioni sabbiosa, limosa e argillosa. È stata anche calcolata la percentuale di frazione di  $< 0,1$  mm sulla quale sono state eseguite le determinazioni geochimiche.

#### Analisi mineralogiche

La composizione mineralogica del campione medio è stata effettuata per via diffrattometrica, con determinazione dei contenuti di quarzo, Na e K-feldspato, carbonati e minerali argillosi. Le determinazioni di questi ultimi sono state effettuate anche sulla frazione argillosa, ottenuta per sedimentazione dopo agitazione in esametafosfato di sodio in appositi cilindri e prelevamento, dopo 4 ore, mediante sifonamento dei primi 5 cm di soluzione.

Il riconoscimento e la stima semiquantitativa dei minerali pesanti sono stati eseguiti al microscopio binoculare su concentrati ottenuti per separazione gravimetrica e magnetica.

#### Analisi geochimiche

Dopo essiccazione e setacciatura del campione la frazione minore di 0,1 mm è stata macinata in mulino a palle. 0,250 gr di campione sono stati da prima attaccati in bomba con 2 cc di  $\text{HNO}_3$  conc.; successivamente sono stati aggiunti 4 cc di HF che sono stati evaporati lentamente a secco; l'operazione è stata ripetuta con 2 cc di  $\text{HNO}_3$  conc.; prima di riprendere con acqua sono stati aggiunti ancora 2 cc di  $\text{HNO}_3$  conc..

Le determinazioni di Ca, Mg, Fe, Mn, Pb, Zn e Cr sono state effettuate in fiamma per spettrofotometria di assorbimento ato-

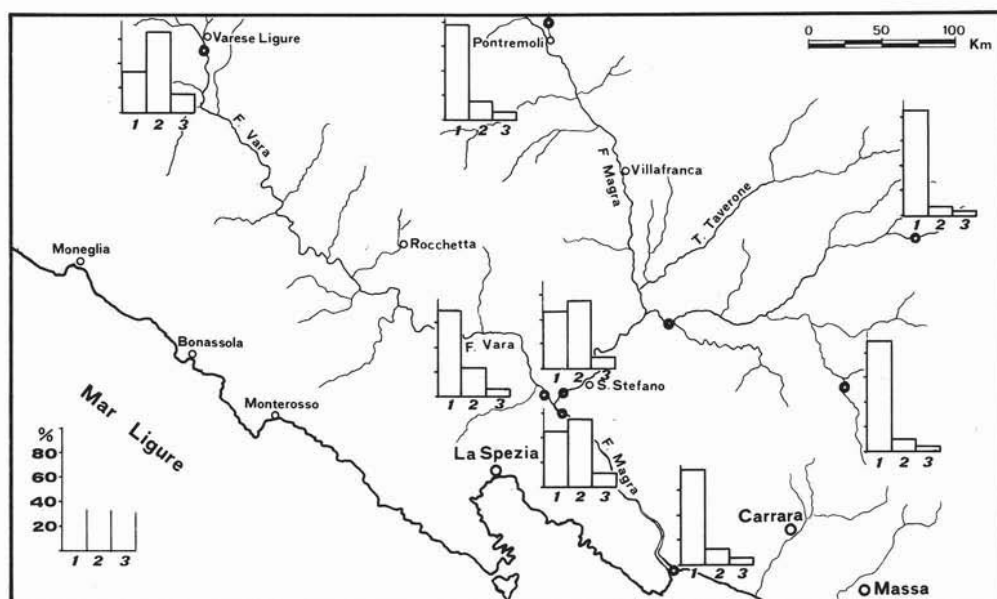


Fig. 3. — Distribuzione delle granulometrie: 1 = sabbia; 2 = limo; 3 = argilla.

mico (strumento P.E. 503), mentre quelle di Cd, Co, Ni, V, Al, sono state eseguite, previa diluizione, nel fornello di grafite (HGA 500 e P.E. 5000). Sempre con questa strumentazione; la determinazione del mercurio è stata invece effettuata, previa concentrazione in fase organica con riestrazione in fase acquosa, secondo la procedura riportata da BRONDI ed altri, 1978.

Per l'uranio il campione è stato sintetizzato con  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Dopo dissoluzione con acqua e successiva aggiunta di HCl, si è eseguita una separazione-concentrazione dell'uranio su resina AG1-X 8 e quindi una separazione su carta cromatografica.

La determinazione finale è stata effettuata per fluorimetria.

In tutte le fasi delle analisi, a partire dalla scelta dei reattivi si è posta particolare cura nel rendere minima la contaminazione del campione.

#### Analisi $^{137}\text{Cs}$

Le misure sono state effettuate con rivelatore a Ge (Li) collegato ad un sistema spettrometrico LABEN.

Le caratteristiche del rivelatore sono: efficienza: 10 %; risoluzione: 2,2 KeV.

Gli spettri vengono effettuati su 2048 canali in un intervallo di energia compreso

tra 75 e 1900 KeV. Il tempo medio di misura per campione è stato fissato in 24 ore circa. Dopo l'acquisizione lo spettro del campione viene elaborato automaticamente dal programma GEA che provvede ad effettuare la ricerca automatica dei picchi statisticamente significativi ed il riconoscimento del nuclide associato. Per i nuclidi riconosciuti vengono fornite le concentrazioni in pCi/Kg ed i relativi errori.

## 4. Presentazione e discussione dei risultati

### Distribuzioni granulometriche

Nella tabella 2 e nella figura 3 sono riportati dati granulometrici.

TABELLA 2  
Composizione granulometrica percentuale

N° CAMP.	Sabbia 2+0,063 mm	Limo <0,063-0,002mm	Argilla <0,002mm	Frazione <0,10mm
7	86,6	7,8	2,5	26,8
9	62,6	33,3	4,1	90
24	28,6	61,4	10	87,6
25	85	10,9	4	11,5
26	47,5	44,6	7,9	61,4
27	91,5	6,5	1,9	27,8
28	90	9,5	0,5	26
29	42	48,4	9,8	75,6
30	72,5	22,8	4,7	65,5
31	65,6	28	6,6	70



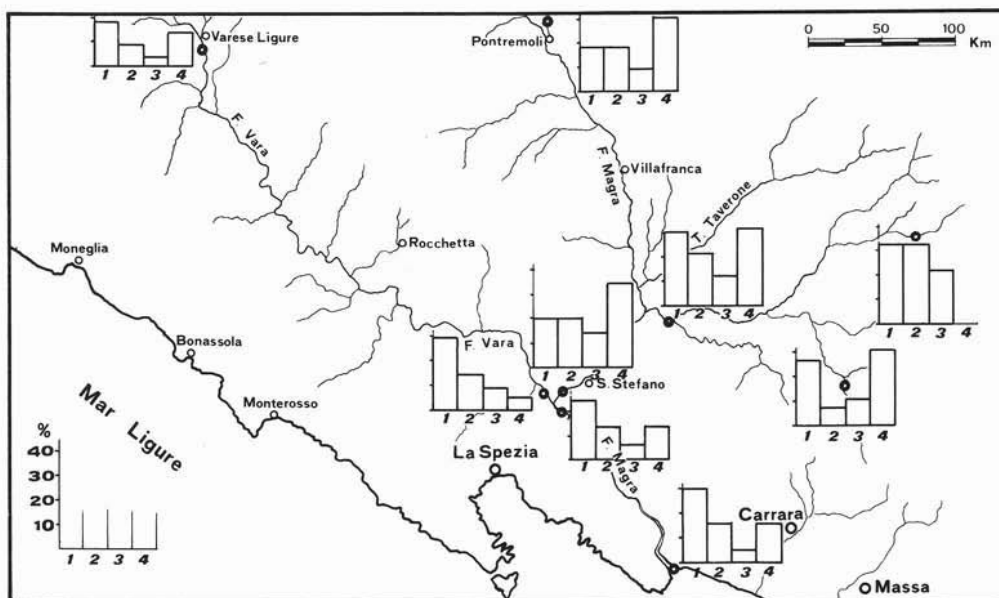


Fig. 4. — Distribuzione dei minerali fondamentali: 1 = quarzo; 2 = ortoclasio; 3 = plagioclasio; 4 = calcite.

Confrontando questi dati con lo schema litologico della figura 1 si nota che:

- i campioni sabbiosi corrispondono ad aree prevalentemente arenacee;
- i campioni dell'area flyschioide presentano granulometrie limoso-argillose;
- le granulometrie più sottili corrispondono al campione prelevato a valle di formazioni prevalentemente argillose.

Si può concludere che esiste una buona correlazione fra dimensioni granulometriche del sedimento alluvionale e litologia delle formazioni alimentatrici.

#### Composizioni mineralogiche

La tabella 3 e la figura 4 mostrano la distribuzione dei componenti fondamentali: quarzo, Na e K feldspato, calcite e minerali argillosi.

Dall'esame dei dati si nota quanto segue:

- per quanto riguarda il quarzo ed i feldspati valori minimi si hanno in corrispondenza delle « argille a palombini » e delle formazioni metamorfiche apuane, mentre valori massimi sono relativi alle formazioni arenacee (in particolare al « magigno ») e al flysch calcareo-arenaceo;
- per quanto riguarda la calcite valori minimi si rinvengono in corrispondenza del-

le formazioni arenacee e argillose mentre i valori massimi, anche se non particolarmente elevati, si hanno in relazione alla presenza dei carbonati metamorfici apuani; valori intermedi, si riscontrano nei campioni del F. Magra a valle della confluenza con il F. Vara;

- per quanto riguarda i minerali argillosi, generalmente molto scarsi e distribuiti uniformemente in tutto il bacino, risultano più abbondanti in relazione alle formazioni argillose.

La composizione mineralogica generale dei sedimenti alluvionali risulta in accordo con la litologia delle formazioni alimentatrici.

TABELLA 3

#### Composizione mineralogica percentuale

N° CAMP.	Quarzo	K Feld-Spato	Na Feld-Spato	Calcite	Clorite	Illite	Caolinite
9	30	15	5	15	+	++	+
24	22	10	P	15	++	++	+++
25	25	20	7	30	+		
26	30	25	15	30	+	+	+
27	30	30	20		++	++	++
28	25	5	10	30	+	++	+
29	20	20	15	35			
30	30	15	10	5	+	+	+
31	25	15	5	15	+	+	+

+ - Scarso

++ - Medio

+++ - Abbondante

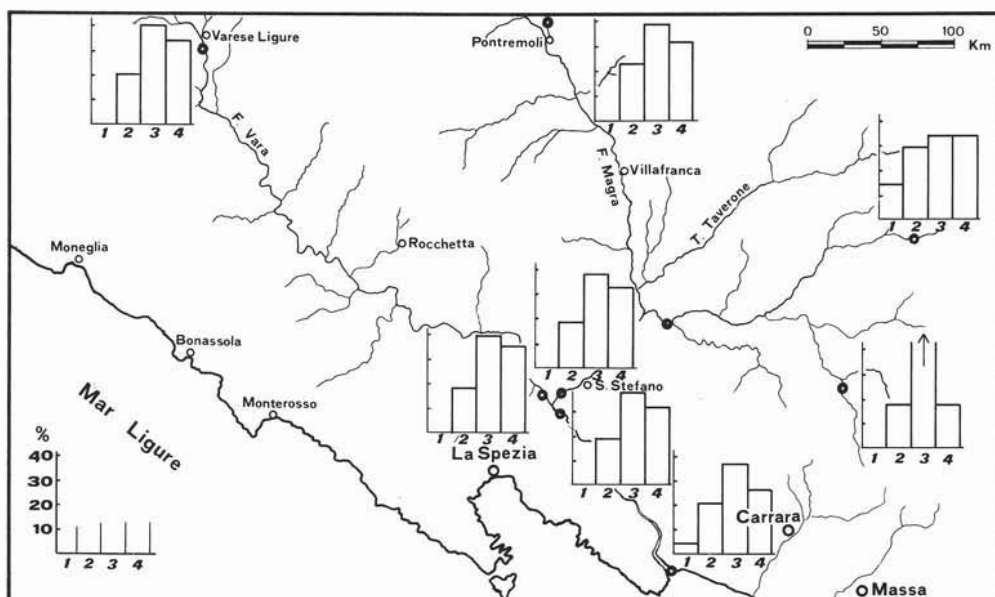


Fig. 5. — Distribuzione dei minerali argillosi: 1 = interstratificati; 2 = clorite; 3 = illite; 4 = caolinite.

Nella tabella 4 e nella figura 5 sono riportati i risultati della composizione mineralogica della frazione argillosa. In particolare nelle figure 6 sono riportati i diffrattogrammi di alcuni campioni.

Dall'esame dei risultati emerge che:

- le composizioni dei campioni sono piuttosto simili; il componente più abbondante è l'illite, seguito dal caolino e quindi dalla clorite;
- il campione con contenuto più elevato in illite corrisponde alle formazioni metamorfiche apuane; i contenuti più elevati in cloriti sono in relazione alla presenza di

rocce arenacee e flyscioidi; minerali argillosi interstratificati si rinvencono solo in corrispondenza di formazioni arenacee e nei campioni di foce.

Si può concludere che la composizione della frazione argillosa dei sedimenti alluvionali, risulta meno correlabile con la composizione litologica delle formazioni alimentatrici.

Dall'esame della tabella 5 e delle figure 7 e 8, dove sono riportati i dati relativi alla composizione mineralogica della frazione pesante, si deduce quanto segue:

- i contenuti in frazione pesante sono sempre non elevati (circa 0,1 %); i contenuti massimi si hanno in corrispondenza del « macigno » e della serie metamorfica delle Apuane. In quest'ultimo caso la frazione pesante è costituita essenzialmente da pirite, probabilmente proveniente dalle mineralizzazioni diffuse in questa serie.

Sulla base dei contenuti nei diversi minerali pesanti si possono distinguere cinque diverse associazioni mineralogiche:

- 1) associazione caratterizzata da un elevato contenuto in pirosseni ed epidoti (campione alluvionale proveniente dalle « argille a palombini »);

TABELLA 4

Composizione mineralogica, in %, della frazione argillosa

N° CAMP.	Interstratificati	Clorite	Illite	Caolinite	Vermiculite
9	5	15	50	25	8
24		20	45	35	
25		25	45	35	
26		30	40	30	
27	10	30	30	30	
28		15	70	15	
29		20	40	35	
30		20	40	35	
31		20	40	35	

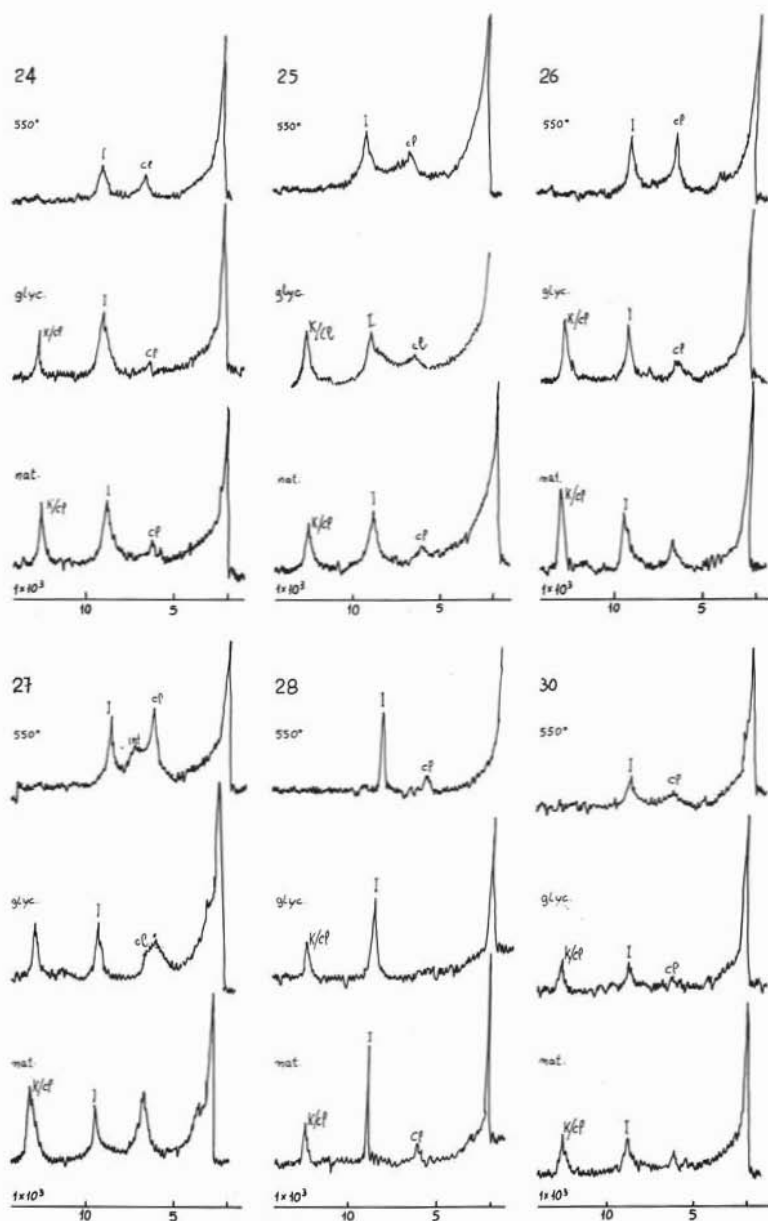


Fig. 6. — Diffratogrammi della frazione argillosa.

- 2) associazione a pirosseni, granati e magnetite (campione proveniente dalle arenarie quarzose feldspatiche);
- 3) associazione a diallaggio, pirosseni ed epidoti connessa alle rocce verdi del bacino del Vara;
- 5) associazione mista alla foce del Magra con diallaggio, epidoti, pirosseni e granati.

Si può concludere che esiste una buona correlazione fra litologia del bacino e composizione della frazione pesante dei sedimenti alluvionali.

#### *Distribuzione degli elementi*

Come già accennato, sono stati determinati alcuni elementi maggiori ed i più significativi elementi minori ed in traccia. I risul-





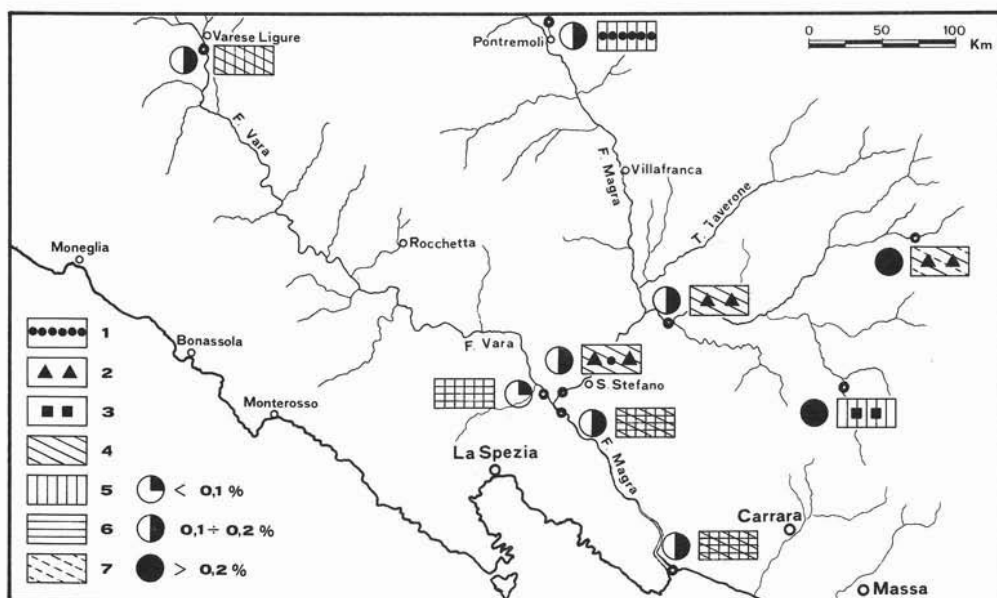


Fig. 8. — Distribuzione dei minerali pesanti: 1 = magnetite; 2 = graniti; 3 = pirite; 4 = epidoti; 5 = pirosseni; 6 = diallagio; 7 = clorite.

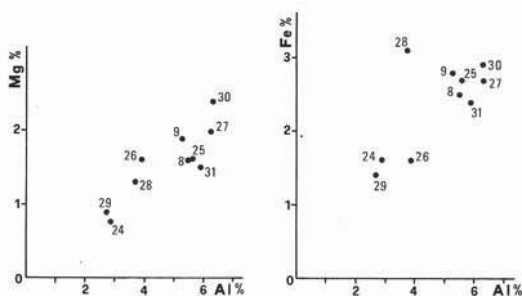


Fig. 9. — Diagramma di correlazione tra Al-Mg e Al-Fe. Al crescere del contenuto di Al cresce con regolarità il contenuto di Mg e subordinatamente quello di Fe. Ciò indica che Mg, Fe e Al tendono ad essere associati ai minerali ferromagnesiaci.

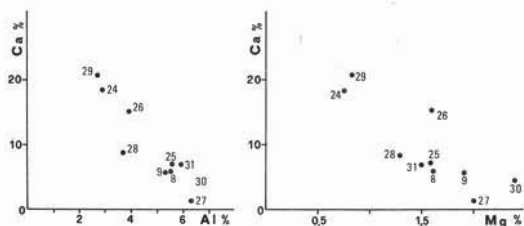


Fig. 10. — Diagramma di correlazione tra Al e Ca e tra Mg e Ca. In questi diagrammi il coefficiente di correlazione è elevato e negativo. Ciò sta ad indicare, come Ca e Al da un lato e, Ca e Mg dall'altro, siano legati prevalentemente a minerali diversi. Infatti il Ca è legato, per la maggior parte, ai carbonati mentre l'Al e Mg ai silicati.

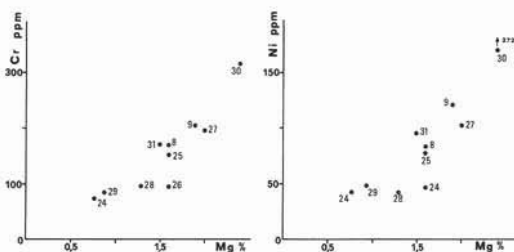


Fig. 11. — Diagramma di correlazione tra Mg-Cr e Mg-Ni. Al crescere del contenuto di Mg cresce con una certa regolarità anche il contenuto di Cr e Ni. Ciò sta ad indicare che questi elementi tendono ad essere associati agli stessi minerali.

trato sugli altri fiumi, ciò anche in considerazione dei rapporti Fe/Mg dei campioni esaminati.

Nella figura 13 è riportata la cartina di distribuzione e gli istogrammi di frequenza di Ni, Cr, V e Mn. Confrontando questa figura con la figura 1 si può osservare come i tenori più bassi in questi elementi, si rinvenivano in corrispondenza delle « argille a palombini, del flysch calcareo-arenaceo, del « verrucano » e delle formazioni calcaree delle Alpi Apuane. I tenori intermedi si riscontrano in corrispondenza delle arenarie tipo « macigno », mentre i più elevati (connessi

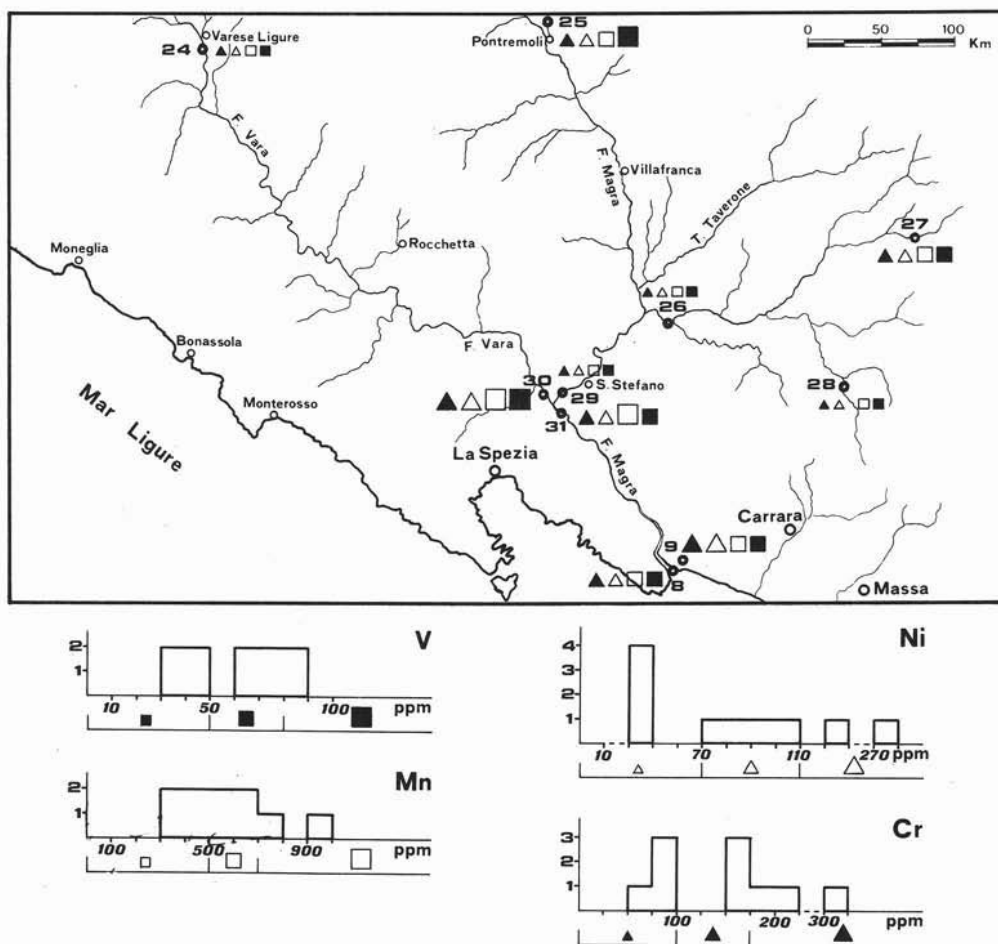


Fig. 12. — Distribuzione areale e istogrammi di frequenza per Cr, Ni, Mn e V. Tali elementi sono ben correlati tra di loro perchè in prevalenza associati agli stessi minerali. Di conseguenza, nella distribuzione areale, in genere, il campione che presenta il tenore minimo, medio o massimo per un elemento, presenta rispettivamente il tenore minimo, medio o massimo anche per gli altri elementi in questione.

alla presenza di rocce basiche), si riscontrano nella Val di Vara.

Nella figura 13 è riportato l'istogramma di frequenza del Pb, Cu, Zn, Cd, U e Hg.

Si osserva che i tenori sono piuttosto bassi e poco variabili.

Questi elementi risultano ben correlati tra loro, mentre, rispetto agli altri costituenti, essi risultano scarsamente correlati. Una certa proporzionalità si osserva tra il tenore in Cu e Zn (figura 14) e la perdita alla calcinazione a 600° C.

Ciò tende a confermare come una parte dei metalli pesanti possa essere preferenzialmente legata alla sostanza organica e ai sol-

furi rispetto agli altri minerali.

I bassi livelli di Pb, Cu, Zn, Cd e Hg stanno ad indicare che nell'area in esame non sono presenti importanti mineralizzazioni a solfuri e che non sussistono importanti sorgenti d'inquinamento.

Per quanto concerne il tenore in uranio si osserva che tali valori rientrano nella norma, per formazioni del tipo di quelle in esame. Il tenore più elevato (7,7 ppm) si riscontra sull'affluente proveniente dalle Alpi Apuane; ciò potrebbe essere in relazione con un maggiore contenuto di uranio delle formazioni del basamento metamorfico rispetto alle altre.

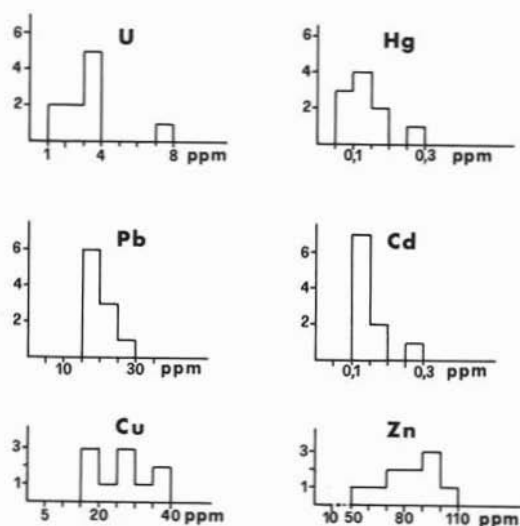


Fig. 13. — Istogrammi di frequenza per Cu, Zn, Pb, Cd, U e Hg. Si osserva che i tenori in genere sono piuttosto bassi o poco variabili. Il campione che si distacca marcatamente dagli altri, nell'istogramma del Cd, Hg e U, è il n.° 28.

#### Distribuzione di $^{137}\text{Cs}$

Nella tabella 6 e nella figura 15, sono riportati i dati relativi alla distribuzione del  $^{137}\text{Cs}$ .

È noto che il  $^{137}\text{Cs}$  ha una maggior affinità con le frazioni argillose e pertanto si può attendere un contenuto maggiore di tale radionuclide nelle formazioni argillose rispetto a quelle di altro tipo.

Dal confronto della figura 16 con quella della distribuzione granulometrica (2) e con la carta litologica della zona (1) si deduce quanto segue:

- tenori elevati si hanno in corrispondenza del campione alluvionale (24) sul F. Vara, caratterizzato da un elevato tenore in frazione argillosa e alimentato dalla formazione delle « argille a palombini »;
- il campione 30, alla confluenza del Vara con il Magra, mostra valori elevati in  $^{137}\text{Cs}$  nonostante che il contenuto in frazione argillosa non sia elevato e la formazione alimentatrice principale sia arenacea.

I risultati sono insufficienti anche se abbastanza in accordo con quanto ipotizzato, per permettere una correlazione di questo radionuclide con le formazioni litologiche presenti nel bacino e indagini, a carattere confermativo, sono ancora necessarie.

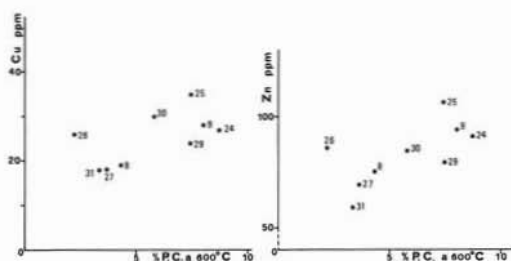


Fig. 14. — Diagrammi di correlazione tra la perdita alla calcinazione a 600°C, e Cu o Zn. Un certo grado di correlazione si nota in questi diagrammi. Questa correlazione risulta la più alta osservata tra tutte quelle possibili tra metalli pesanti e quei parametri che caratterizzano la matrice. Ciò sta ad indicare come Zn e Cu possano essere legati anche alla sostanza organica.

#### 5. Conclusioni

Lo studio dei sedimenti del bacino del F. Magra ha permesso di definire i livelli di alcuni elementi minori o in tracce e giungere a una valutazione degli apporti naturali e degli eventuali apporti antropogenici.

Gli esami effettuati hanno messo in evidenza una buona correlazione fra litologia dei bacini alimentatori e caratteri granulometrici e mineralogici dei sedimenti alluvionali corrispondenti. La conoscenza di tali caratteri ha permesso di interpretare in modo corretto il significato del tenore di alcuni elementi.

L'esame di alcuni costituenti fondamentali: Ca, Mg, Fe, Al ha permesso di ricostruire anche su base geochemica quali siano le principali associazioni geolitologiche dell'area studiata.

I contenuti di Ni, Cr, V, Co e Mn sono risultati essenzialmente correlati con la presenza di silicati ferromagnesiaci; tali minerali risultano a loro volta legati alla situazione litologica.

Anche questa evidenza che i tenori rilevati sono da considerarsi di origine naturale.

I contenuti di: Hg, Cd, Pb, Cu e Zn sono risultati poco elevati e ben correlati fra loro. Questo indica che tali tenori sono di origine naturale e esclude che nell'area siano presenti importanti mineralizzazioni o consistenti processi di inquinamento.

I contenuti in  $^{137}\text{Cs}$  sono risultati normali; leggere differenze sono presenti nei sedimenti del bacino del Vara e quelli del

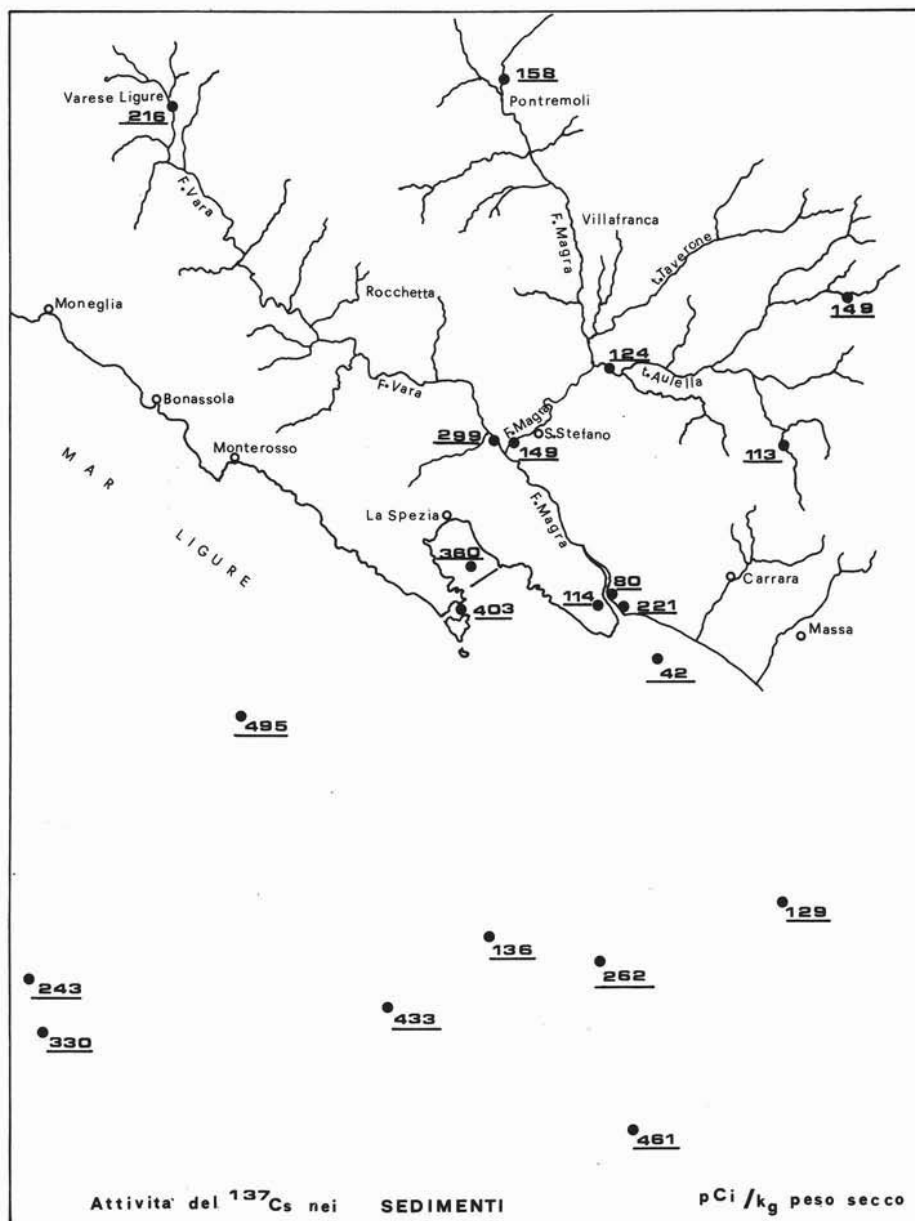


Fig. 15. — Distribuzione delle attività in  $^{137}\text{Cs}$  (pCi/Kg secco) nei sedimenti del F. Magra e nell'ambiente costiero antistante. I valori più elevati si rinvennero sui campioni del F. Vara, rispetto a quelli del F. Magra, sui sedimenti marini nell'interno del golfo di La Spezia e su quelli relativi alle batimetriche intorno ai 150 m.

Magra; tali differenze potrebbero essere attribuite a differenze litologiche e quindi granulometriche, tuttavia sono necessarie ulteriori indagini.

*Ringraziamenti.* — Si ringraziano il Dr. ALDO BRONDI ed il Prof. MARIO DALL'AGLIO per i suggerimenti dati nell'impostazione del lavoro e per la revisione critica del manoscritto.

## BIBLIOGRAFIA

- ANSELMI B., BRONDI A., FERRETTI O. e FELLETTI S. - *Studio granulometrico e mineralogico dei sedimenti della piattaforma costiera fra Punta Mesco e Viareggio*. 2th Meeting AIOL, Chiavari.
- BONIFORTI R., RUGGIERO R., BO F. e TOISSAINT J.C. (1980) - *Analisi chimica e mineralogica di sedimenti marini, fluviali e lacustri nell'area compresa tra il lago di Massaciuccoli e le Cinque Terre*. 2th Meeting AIOL, Chiavari.
- BRONDI M. ed altri (1980) - *Distribuzione di Pb, Zn, Cu, Cd, Cr, As, Se, Fe, Mn, V, Mo, U e Ra nelle acque dei più importanti fiumi italiani*. Rend. Soc. Min. e Petr., Vol. XXXVII.
- BRONDI M., DALL'AGLIO M., GHIARA E. e GRAGNANI R. - *The analysis of natural waters with particular reference to trace elements, both stable and radioactive*. In pubblicazione su «Gazzetta Chimica».
- DALL'AGLIO M., GHIARA E., GRAGNANI R. e MIGNUZZI C. (1979) - *Distribuzione di Zn, Pb, Cu, Cd, Se e As nelle acque naturali della Provincia di Alessandria*. In pubblicazione, Atti Convegno di Sabaudia.
- DALL'AGLIO M. e GRAGNANI R. - *Distribuzione di costituenti inorganici maggiori, minori ed in traccia nelle acque sotterranee di Milano. Nota preliminare*. In pubblicazione su «Inquinamento».
- COSMA B., DRAGO M., PICARRO M., SCARPONI G. e TUCCI S. (1978) - *Heavy metals in Ligurian sea sediments distribution of Cr, Cu, Ni and Mn in superficial sediments*. Mar. Chem., Vol. 8, 125-142.
- ELTER P. (1972) - *Lineamenti tettonici ed evolutivi dell'Appennino settentrionale*. Atti Acc. Naz. Lincei, anno 370, q. 183.
- ELTER P. e SCHWAB K. (1957) - *Geologia della regione fra Vara e Magra (Appennino Ligure-Toscano)*. Boll. Soc. Geol. It., 76.
- FEDERICI P.R. e RAGGI G. (1975) - *Una nuova interpretazione della tettonica dei Monti della Spezia*. Boll. Soc. Geol. It., 94, 945-960.
- MONFORTI B. e RAGGI G. (1975) - *Per la geologia dell'entroterra di La Spezia tra Sarzana e Zignago*. Boll. Soc. Geol. It., 94, 927-943.