



IL CERCAPIETRE

RIVISTA ON-LINE DEL
GRUPPO MINERALOGICO ROMANO



GRUPPO MINERALOGICO ROMANO APS

Ente del Terzo Settore

Associazione culturale di promozione sociale
riconosciuta ai sensi del D.P.R. n.361/2000

www.gminromano.it

RIUNISCE APPASSIONATI DI MINERALOGIA, PALEONTOLOGIA E GEOLOGIA

PUBBLICA ON-LINE LA RIVISTA “IL CERCAPIETRE”

ORGANIZZA DAL 1979 L'ANNUALE MOSTRA DI MINERALI, FOSSILI E CONCHIGLIE DI ROMA

COLLABORA CON IL MUST - MUSEO UNIVERSITARIO DI SCIENZE DELLA TERRA DELLA SAPIENZA UNIVERSITÀ DI ROMA E CON IL DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELL'UNIVERSITÀ DEGLI STUDI ROMA TRE

ORGANIZZA CONFERENZE E ATTIVITÀ DIVULGATIVE

ORGANIZZA ESCURSIONI DIDATTICHE E DI RICERCA SUL CAMPO

OFFRE CONSULENZA PER IL RICONOSCIMENTO DI MINERALI, ROCCE E FOSSILI

ASSEGNA PREMI DESTINATI A STUDENTI UNIVERSITARI

E-mail: info@gminromano.it

IL CERCAPIETRE

Rivista on-line del Gruppo Mineralogico Romano APS: www.gminromano.it
Anno 2022/2023

© - Gli autori degli articoli e delle fotografie sono titolari di tutti i diritti

Coordinatore: Roberto Pucci

Collaboratori: Roberto Begini, Marco Corsaletti, Vincenzo Nasti

Revisori scientifici: Fabio Bellatreccia, Italo Campostrini, Giancarlo Della Ventura,
Francesco Demartin, Francesco Grossi, Michele Lustrino,
Adriana Maras, Annibale Mottana

SOMMARIO

Salvatore Fiori

(26 gennaio 1940 Banari, SS – 14 febbraio 2022 Alghero, SS)

R. Pucci p. 3

La zona di Tre Croci e i suoi minerali

M. Corsaletti " 7

Anomalie geochemiche ed evidenze mineralogiche presenti nel Settore meridionale del Complesso vulcanico Vicano

Seconda parte: Analisi mineralogiche, chimiche e in ambiente GIS

V. Masella " 57

Note di mineralogia laziale

A cura di R. Begini " 87

- Ritrovamento di maghemite associata ad una fase contenente tallio dal Complesso vulcanico Vicano

ritrovamento: R. Begini " 88

- Ritrovamento di "marialite" nel Complesso vulcanico Vicano

ritrovamento: R. Begini " 90

- Ematite, jarosite e opale da un cono di scorie in loc. Poggio Nibbio, VT.

ritrovamento: R. Begini, L. Nizi " 91

- La steudelite: un nuovo minerale del gruppo della cancrinite

" 96

- Errata corrige: Il Cercapietre 2021 – Note di mineralogia laziale

" 97

Foto di copertina:

Rutilo 1,2 mm con ematite e quarzo; Tre Croci, Vetralla VT. Coll. e foto M. Corsaletti.

ANOMALIE GEOCHIMICHE ED EVIDENZE MINERALOGICHE PRESENTI NEL SETTORE MERIDIONALE DEL COMPLESSO VULCANICO VICANO

*SECONDA PARTE: ANALISI MINERALOGICHE, CHIMICHE E
IN AMBIENTE GIS*

Valerio Masella
Gruppo Mineralogico Romano APS

Introduzione

Nella prima parte di questo articolo dal sottotitolo “Introduzione e inquadramento geologico” su “Il Cercapietre” del 2021 sono state descritte le unità affioranti nel settore meridionale del Complesso Vulcanico Vicano (Fig. 1). Tali unità sono risultate appartenere a due sintemi differenti (Perini et al., 1997, Masella, 2021):

- il Sintema del Lago di Vico tramite le Lave di Campo Farnese, la Formazione di Farine, la Formazione di Ronciglione e la Formazione di Sutri;
- il Sintema di Monte Venere tramite la Formazione di Caprarola.

I depositi del Sintema del Lago di Vico danno indicazione della costruzione dell’edificio vulcanico (perlopiù con l’emissione delle Lave del Lago di Vico) e la successiva formazione della caldera tramite la Formazione di Farine, la Formazione di Ronciglione e la Formazione di Sutri (Masella, 2021).

I depositi del Sintema di Monte Venere evidenziano l’attività di fuoriuscita del magma attraverso le fratture e le faglie responsabili del collasso calderico e successivamente l’attività freatomagmatica (Formazione di Caprarola) dovuta all’interazione del magma stesso con le acque di un bacino lacustre nel contempo formatosi (Masella, 2021).

In questa seconda parte verranno descritti i risultati delle analisi mineralogiche, chimiche ed in ambiente GIS¹ effettuate sui campioni delle cinque unità affioranti.

¹ GIS, ovvero Geographic Informative System (Sistemi informativi territoriali), è un sistema informativo computerizzato che permette l’acquisizione, analisi e restituzione di dati e informazioni territoriali, associando ad ogni punto delle informazioni e l’elaborazione di queste.

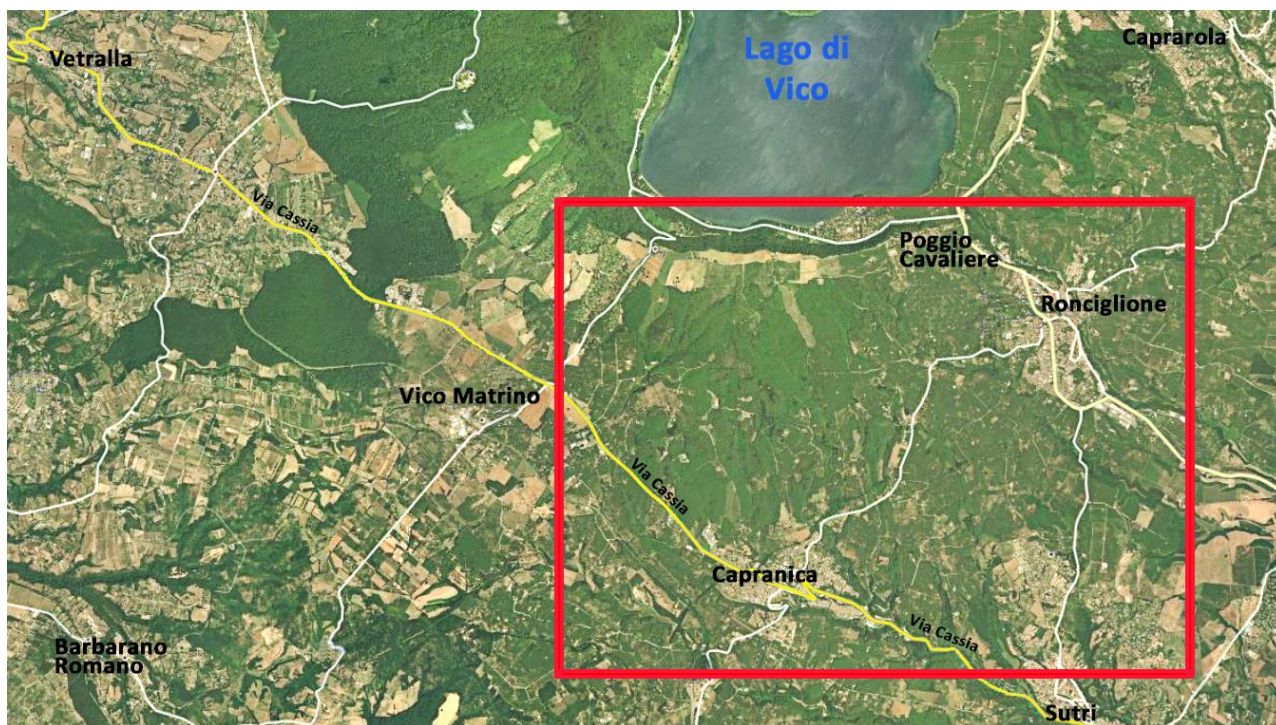


Fig.1. Settore meridionale del Complesso Vulcanico Vicano, evidenziata in rosso l'area di lavoro (da Masella 2021).

Ricordiamo che l'obiettivo di questa indagine è l'accertamento della distribuzione di elementi chimici come arsenico, berillio, torio, uranio e tallio presenti nelle unità geologiche affioranti. Inoltre sono state eseguite analisi tendenti ad individuare anche piombo, vanadio, cromo, cobalto, antimonio e rame.

I livelli naturali di concentrazione di elementi potenzialmente nocivi possono essere molto variabili e risultare più alti di quelli causati da immissioni antropiche dando origine, nonostante il loro carattere naturale, ad un potenziale rischio. L'individuazione di queste anomalie è utile poiché, se non si hanno riferimenti sito-specifici, si può incorrere in una scorretta classificazione del territorio e definire come contaminata dall'azione dell'uomo una zona sede di un'anomalia geochemica naturale, come quella dell'area di studio (Masella, 2021).

Carta geolitologica

Le rocce affioranti nel settore di indagine sono ascrivibili al sintema del Lago di Vico (305 ± 8 ka - 139 ± 16 ka, Sollevanti, 1983) dove è avvenuta la costruzione e la successiva demolizione dell'edificio vulcanico (Bertagnini e Sbrana, 1986; Perini et al., 1997; Masella, 2021). Fa eccezione la Formazione di Caprarola che è ascrivibile al sintema successivo cioè il Sintema di Monte Venere, dove il magma è risalito attraverso le fratture calderiche (Bertagnini e Sbrana, 1986; Perini et al., 1997; Masella, 2021). Tra i vari depositi, gli unici che sono stati oggetto di una datazione sono le Lave di Monte Venere con valori di 95 ± 10 ka (Laurenzi e Villa, 1985).

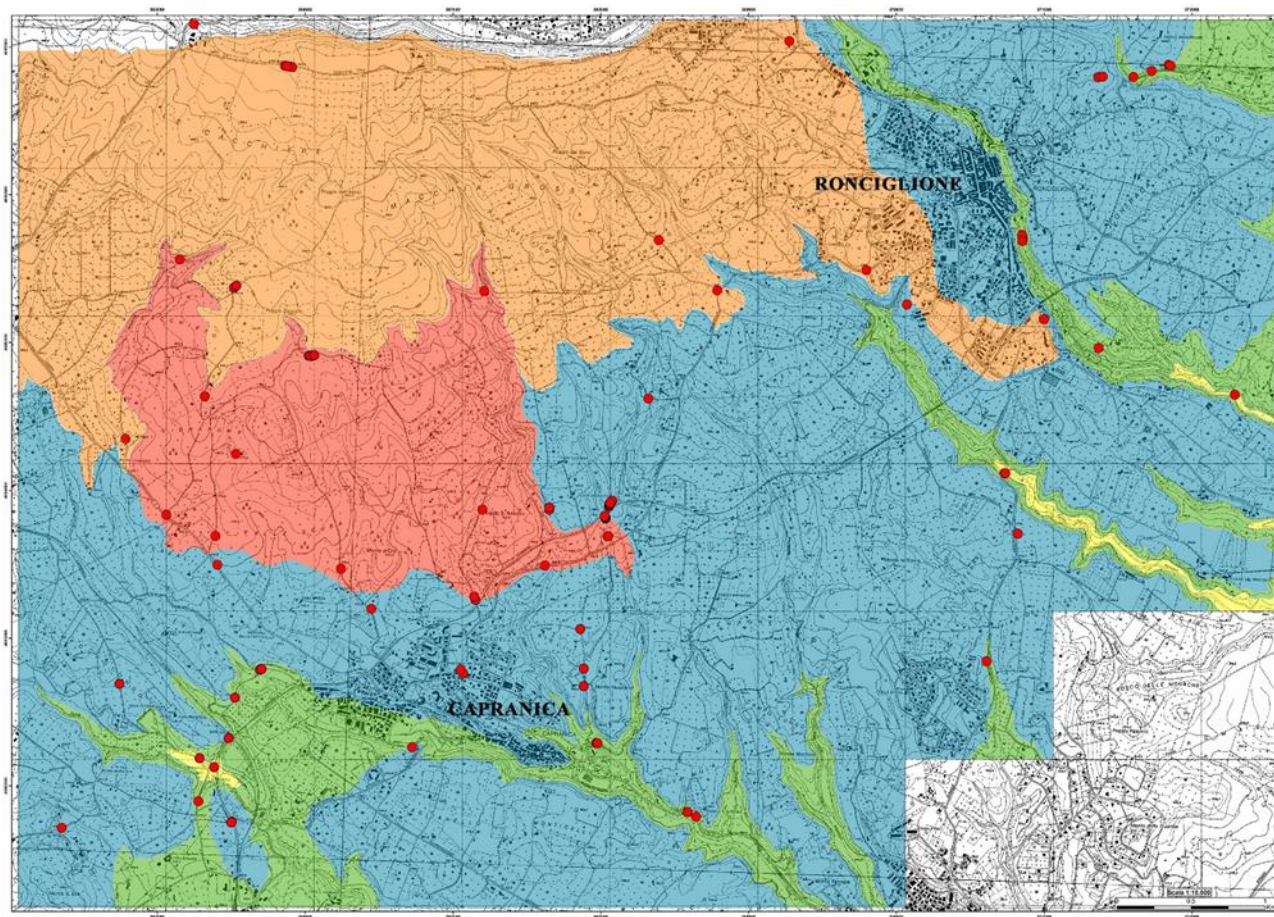


Fig.2. Carta geolitologica del settore meridionale del Complesso Vulcanico Vicano. In giallo la Formazione di Farine, in verde la Formazione di Ronciglione, in rosso le Lave di Campo Farnese, in blu la Formazione di Sutri, in arancio la Formazione di Caprarola. I punti contrassegnati in rosso indicano i luoghi di campionamento effettuati sulle formazioni affioranti; in alcuni casi sono stati sfruttati anche i dati presenti in letteratura (da Masella, 2021).

Risultati delle analisi

Diffrazione su polveri

Per verificare la composizione delle lave, i campioni delle diverse formazioni, ridotti in polvere, sono stati sottoposti a diffrazione ai Raggi X. Gli spettri ottenuti sono riportati in fig. 3.

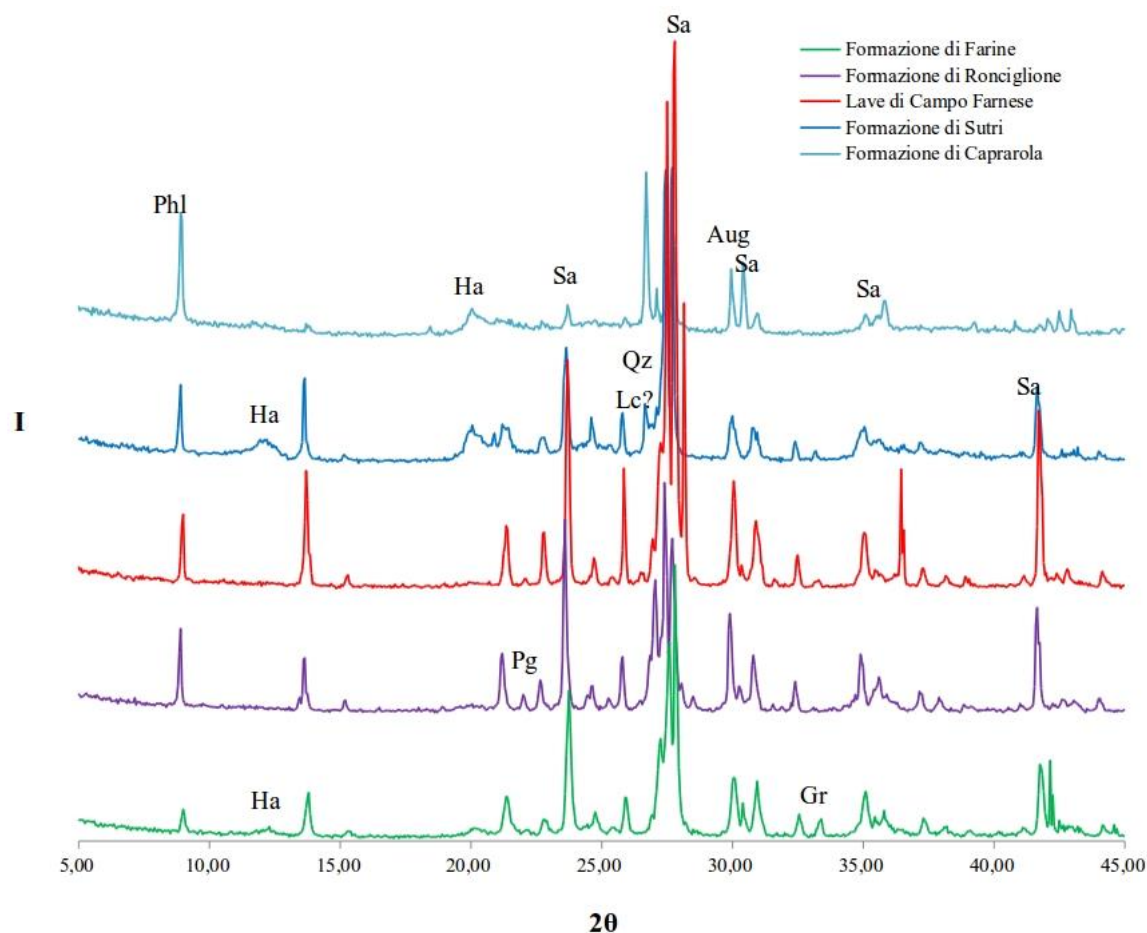


Fig.3. Diffrattogrammi dei campioni analizzati

Tab.1. Minerali presenti nei campioni analizzati

Formazione di Farine	Formazione di Ronciglione	Lave di Campo Farnese	Formazione di Sutri	Formazione di Caprarola
sanidino	sanidino	sanidino	sanidino	sanidino
/	plagioclasio	plagioclasio	/	/
augite	augite	augite	augite	augite
flogopite	flogopite	flogopite	flogopite	flogopite
halloysite	/	/	halloysite	halloysite
grossularia	/	/	quarzo	leucite?

Come si può osservare dai diffrattogrammi ottenuti, e dalla tabella 1 riassuntiva, le rocce esaminate presentano un'associazione comune di sanidino+pirosseno augitico+mica flogopite.

I plagioclasii² sono stati riconosciuti solamente nelle piroclastiti provenienti dalla formazione di Ronciglione e dalle Lave di Campo Farnese, due prodotti peraltro ricondotti dagli autori (Perini et al., 1997 e referenze all'interno) allo stesso ciclo eruttivo. Questi due campioni oltretutto mostrano il grado più alto di cristallinità tra quelli esaminati, come si può dedurre dalla morfologia dei picchi (stretti e con alta intensità).

Il minor grado di cristallinità degli altri campioni è stato associato ai processi di argillificazione del prodotto vulcanico, come evidenziato dalla diffusa presenza di minerali come l'halloysite (soprattutto nei prodotti studiati provenienti dalla Formazione di Sutri e dalla Formazione di Caprarola).

Le analisi diffrattometriche hanno poi permesso di riconoscere la possibile presenza di esemplari di granato grossularia nella Formazione di Farine e leucite nella Formazione di Caprarola. Inoltre, in un campione della Formazione di Sutri, è stato riconosciuto il picco del quarzo. Considerando l'intensità del picco e l'entità dei processi di argillificazione, si può ipotizzare che sia quarzo di origine non vulcanica e legato agli stessi processi di alterazione che hanno interessato la roccia stessa.

Queste analisi, sebbene non abbiano messo in evidenza alcun minerale caratteristico di arsenico, berillio, torio e uranio hanno permesso comunque di creare una tabella descrittiva dell'associazione mineralogica principale. Questa base è propedeutica alla produzione di ulteriori investigazioni in microscopia SEM-EDS³ e alla successiva caratterizzazione geochimica degli elementi studiati.

Analisi SEM-EDS su sezione sottile

Per l'individuazione delle specie minerali presenti, sono state realizzate sezioni sottili di rocce provenienti dalle diverse formazioni e sono state sottoposte ad analisi al SEM-EDS.

Formazione di Farine

I minerali presenti in questo campione sono sanidino e pirosseno diopsidico, inoltre sono stati identificati esemplari di titanite.

Lo studio della sezione sottile ha evidenziato la presenza di ossidi di ferro e solfuri di ferro (probabile pirite).

². Plagioclasio è un termine generico con il quale si indicano minerali triclini del gruppo dei feldspati. Molto diffusi sulla crosta terrestre sono costituiti da miscele isomorfe con termini estremi albite (plagioclasio sodico, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e anortite (plagioclasio calcico, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

³. SEM-EDS: Scanning Electron Microscope (microscopio elettronico a scansione) - Energy Dispersive Sistem (rivelatore che consente microanalisi, qualitative o semiquantitative).

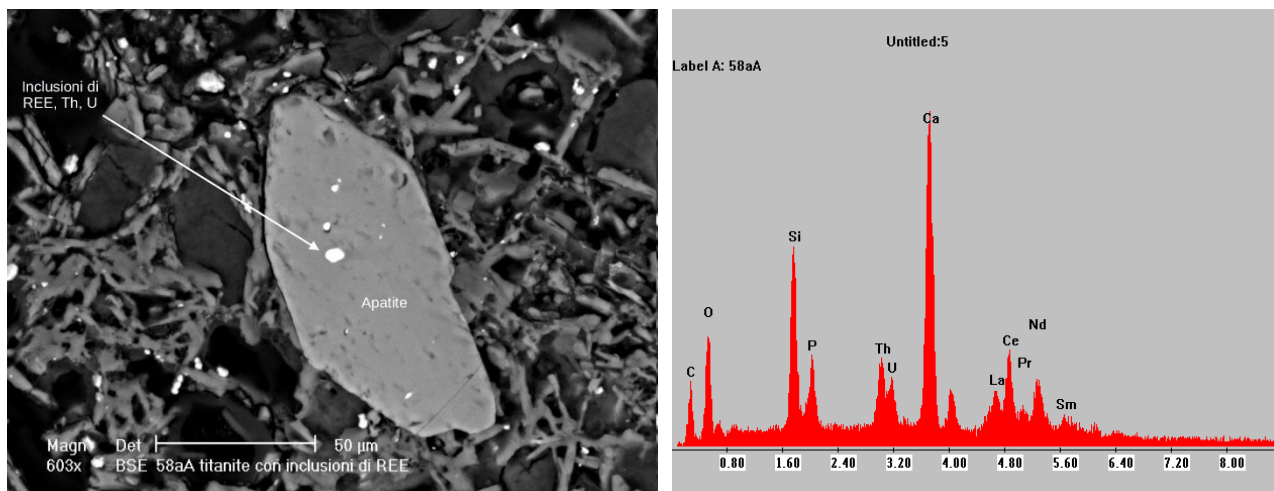


Fig.4. Immagine in BSE⁴ con delle inclusioni di silico-fosfati di terre rare, uranio e torio all'interno di un'apatite rinvenuta nella Formazione di Farine con relativo spettro EDS.

Di particolare interesse è stato il riconoscimento di fasi minori e accessorie arricchite in Terre Rare Leggere (LREE), in uranio e in torio. Nella figura 4 è possibile osservare alcune di queste inclusioni in un cristallo di apatite. Ulteriori analisi (figure 5 e 6) hanno nuovamente evidenziato la presenza di cerio (Ce) e manganese (Mn) all'interno di strutture silico-fosfatice.

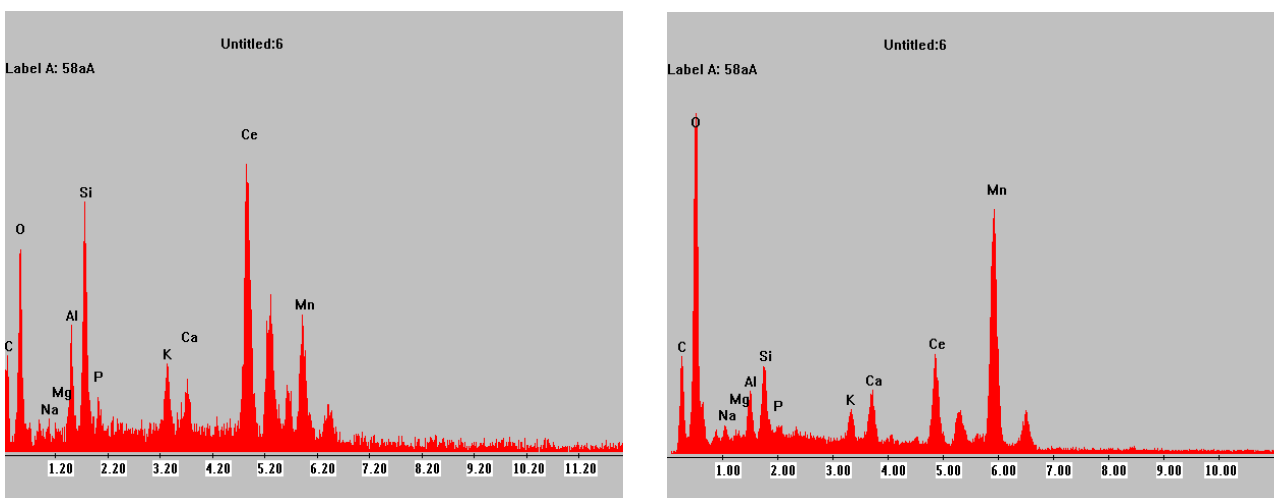


Fig.5 e 6. Spettri EDS di altri silico-fosfati di cerio e manganese rinvenuti nella Formazione di Farine

Infine sono state osservate anche delle zone ove, all'interno degli interstizi della pasta di fondo, sono presenti fasi costituite prevalentemente di Mn, Tl e tracce di Ce (figura 7).

Queste aree arricchite in LREE mostrano struttura botroidale con bordi concentrici zonati e crescita di aggregati microcristallini al centro (figura 8).

Strutture botroidali negli interstizi della pasta di fondo sono state identificate anche a scala minore (figure 8, 9, 10, 11).

4. Immagine in SEM-BSE: foto ottenuta per mezzo di un Microscopio Elettronico a Scansione (Scanning Electron Microscope) con un Rivelatore di Elettroni Retrodiffusi (Back Scattered Electrons). In queste immagini la tonalità di grigio è proporzionale al numero atomico medio dell'elemento inquadrato: a numero più alto corrispondono tonalità di grigio sempre più chiare, fino al bianco.

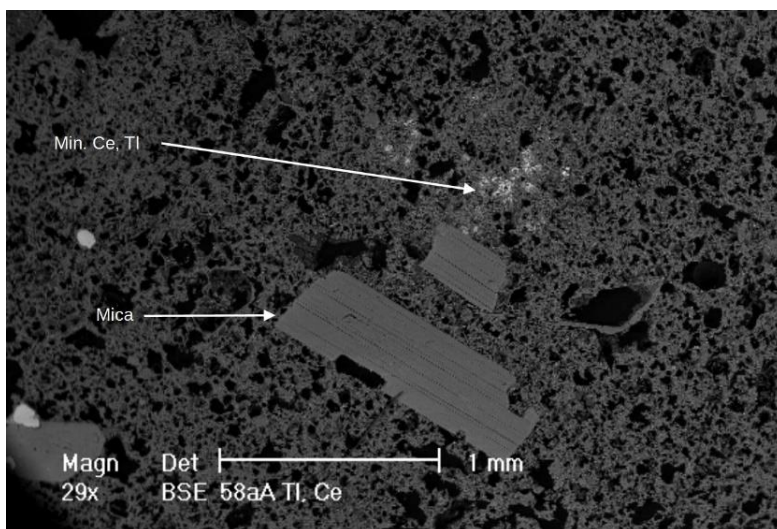


Fig.7. Immagine in BSE che mostra delle mineralizzazioni (in bianco) di cerio e tallio in zone ristrette rinvenute nella Formazione di Farine.

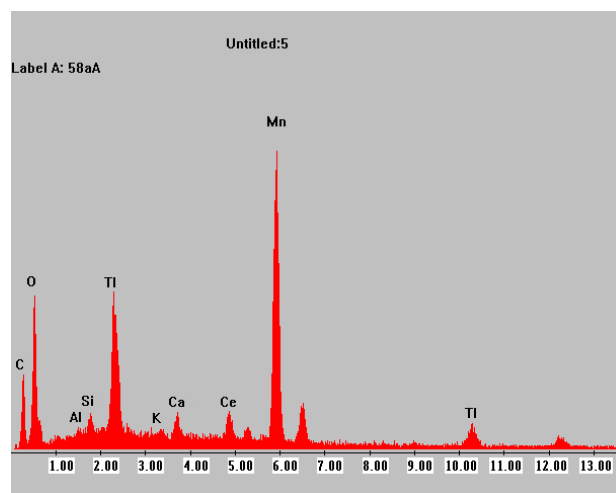
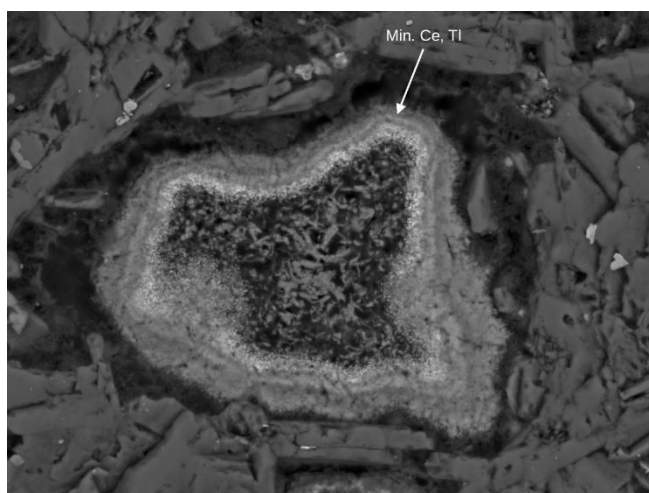


Fig.8 e 9. Immagine in BSE che mostra uno degli aggregati di cristalli di minerali di cerio e tallio rinvenuto nella Formazione di Farine con relativo spettro EDS.

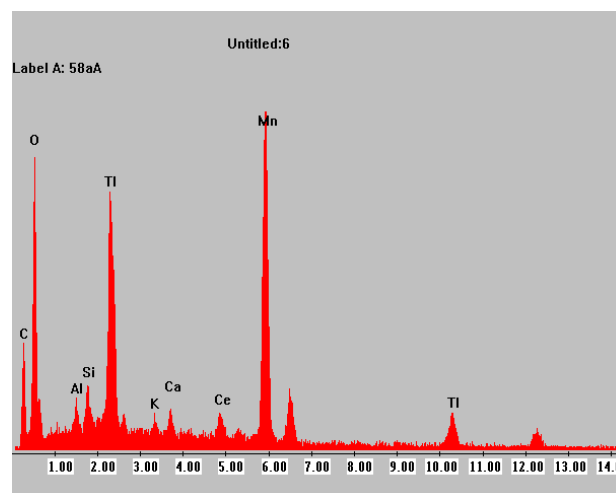
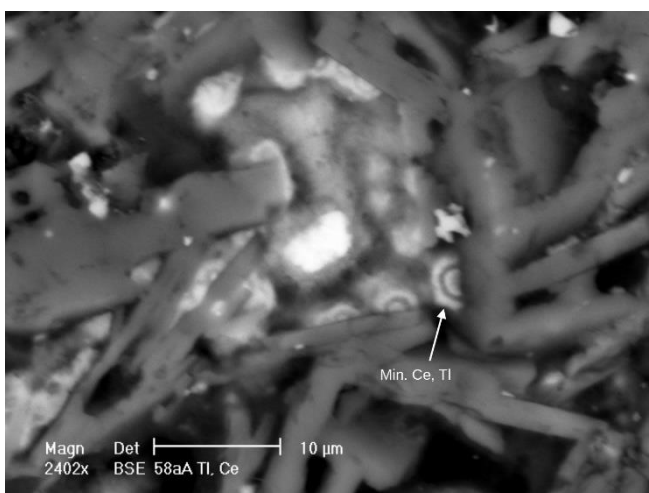


Fig.10 e 11. Immagine in BSE che mostra un altro degli aggregati di cristalli di minerali di cerio e tallio rinvenuto nella Formazione di Farine con relativo spettro EDS.

Formazione di Ronciglione

L'associazione mineralogica riconosciuta è rappresentata da feldspato alcalino⁵, plagioclasio, clinopirosseno⁶, flogopite, inoltre sono stati osservati anche ossidi di titanio e ferro. Anche in questo campione è stata osservata la presenza di minerali quali solfuri (probabilmente pirite), fosfati (“apatite”) e nuovamente di silico-fosfati di cerio, torio e uranio.

Nelle figure 12 e 13 è possibile osservare come sul bordo di un cristallo di plagioclasio anortitico sia possibile riconoscere alcuni grani di un solfuro di ferro.

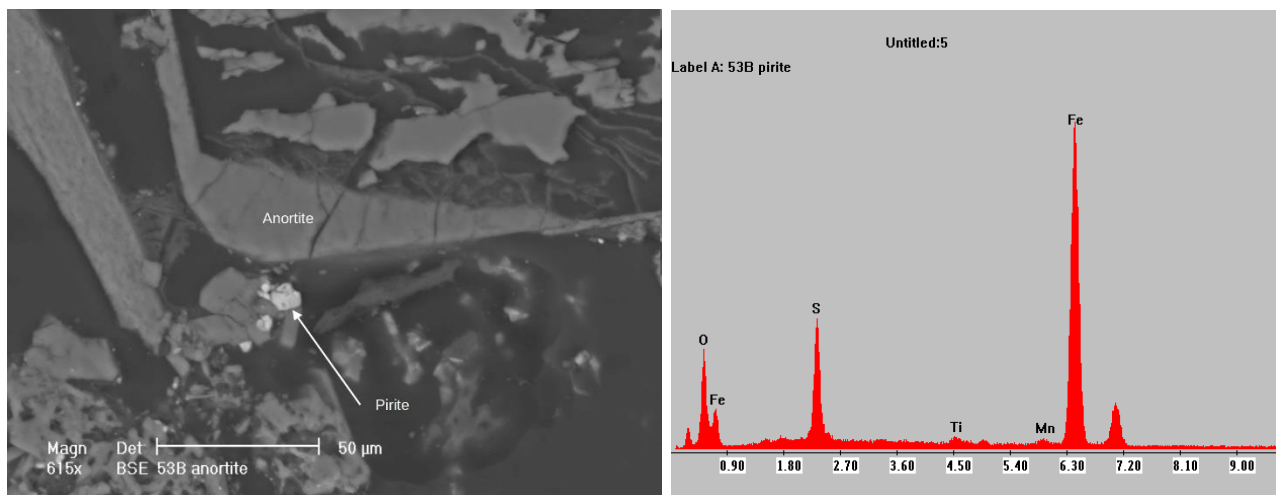


Fig.12 e 13. Immagine in BSE di una “pirite” rinvenuta nella Formazione di Ronciglione con relativo spettro EDS

Come nel campione precedente sono state identificate fasi contenenti manganese, cerio, torio e uranio (figura 14).



Fig.14. Immagini in BSE di “britholiti” che contengono terre rare torio e uranio rinvenute nella Formazione di Ronciglione.

⁵. Feldspato alcalino: (o K-feldspato) uno dei termini del gruppo Feldspati costituito da $KAlSi_3O_8$ rappresentato più comunemente, nei materiali piroclastici del Vulcano di Vico, da sanidino.

⁶. Clinopirosseno: termine generico che indica un minerale monoclinico del gruppo del pirosseno. Molto diffuso nelle rocce vulcaniche del Vicano dove è generalmente costituito da una delle specie: augite, egirina, egirin-augite, diopside.

Con dimensioni minori di 5 μm , sono stati osservati minerali con composizione riconducibile a "britholiti", ovvero silico-fosfati di U, Th e REE (figure 15 e 16), nesosilicati tipici per il loro contenuto variabile di LREE (La-Ce-Nd), di Th e U. Si riconosce in questi esemplari anche la presenza di Cl.

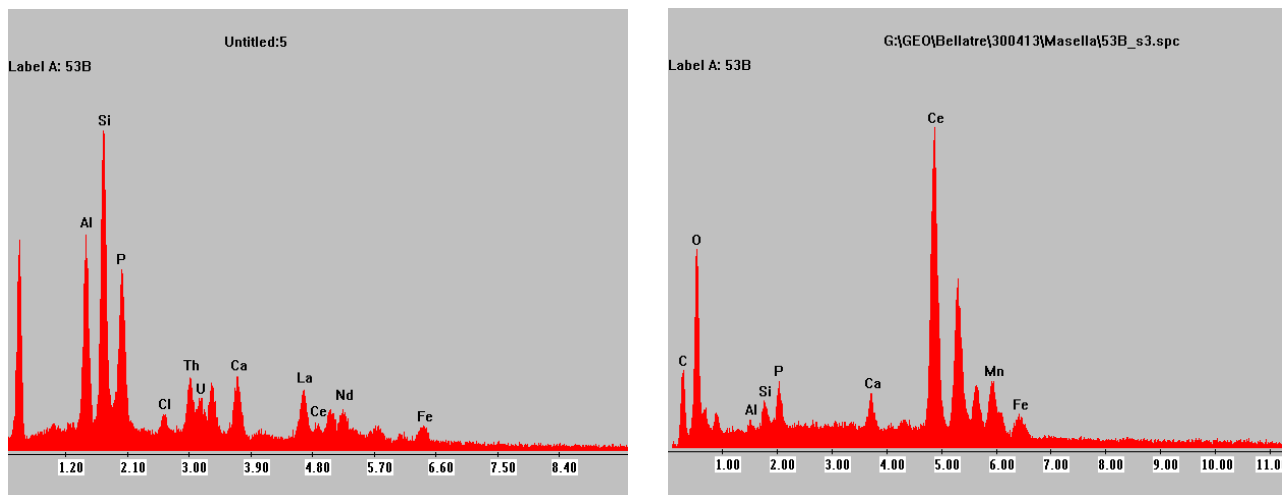


Fig.15 e 16. Spettri EDS di una "britholite" e di un silico-fosfato di cerio e manganese.

Lave di Campo Farnese

Come per la Formazione di Ronciglione, i costituenti maggiori sono rappresentati da feldspato alcalino, plagioclasio, clinopirosseno e ossidi di titanio e ferro.

Anche in questo campione è stata riconosciuta la presenza di minerali di formazione successiva alla messa in posto dell'unità vulcanica, come silico-fosfati di LREE tipo "britholiti". Come si può osservare dalle figure 17, 18, 19, gli interstizi del campione di lava analizzato, sono interessati da silico-fosfati (possibili "britholiti") sia in bacchette sia in noduli poligonali, suggerendone quindi una loro origine post-magmatica.

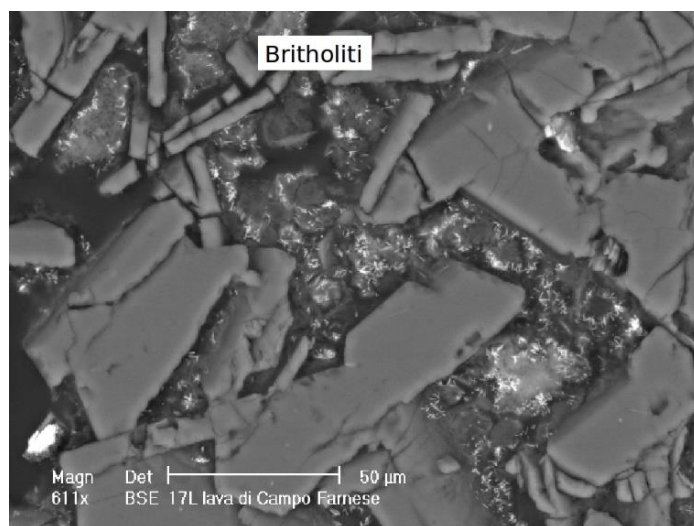


Fig.17. Immagine in BSE di un campione delle Lave di Campo Farnese: in bianco i minerali tipo "britholiti" ed in grigio i sanidini.

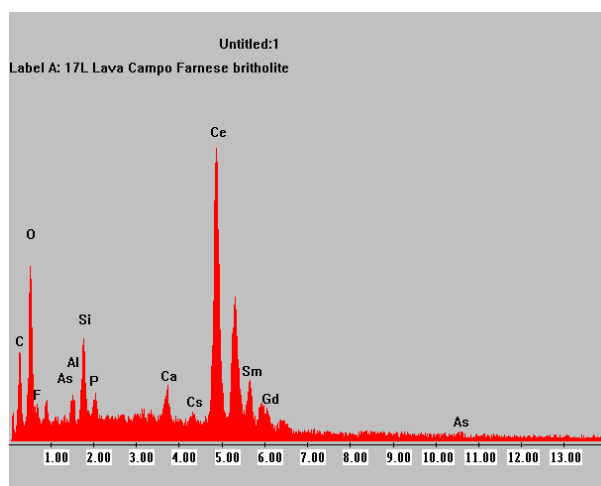
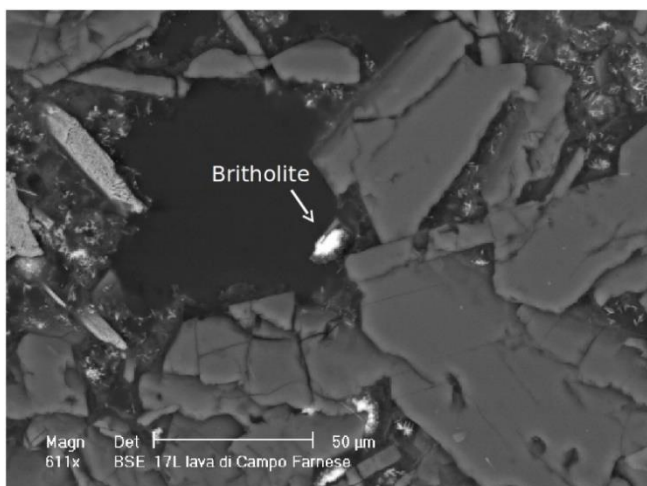


Fig.18 e 19. Immagine in BSE di una “britholite” rinvenuta nelle Lave di Campo Farnese e relativo spettro in EDS.

Inoltre è stato possibile osservare, in associazione alle "britholiti", anche esemplari micrometrici di ossidi di manganese (figure 20 e 21) in cui è stato possibile rilevare la presenza di arsenico e cloro.

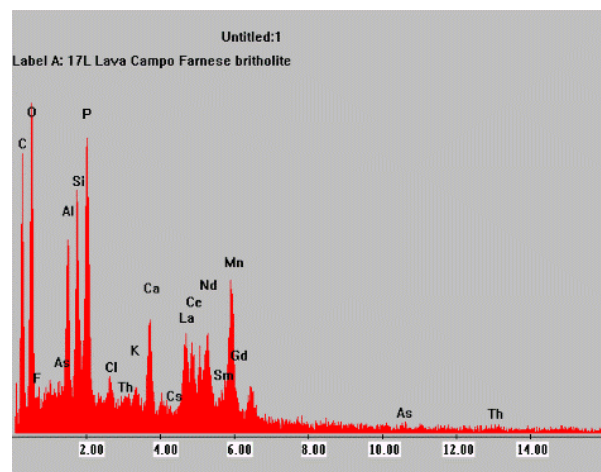
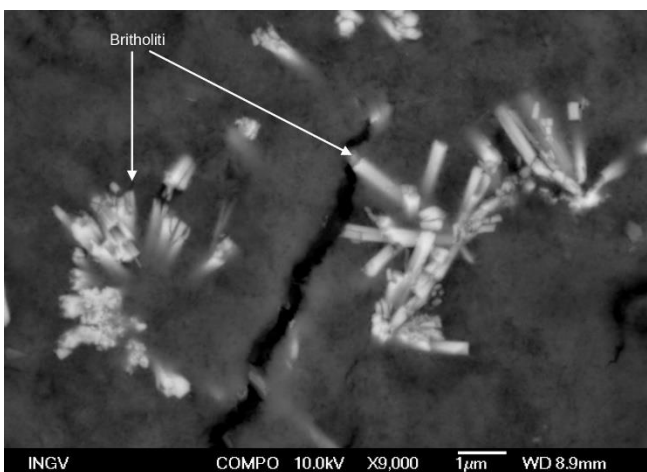


Fig.20 e 21. Immagine in BSE di “britholiti” aghiformi cresciute sopra un nodulo di manganese rinvenute nelle Lave di Campo Farnese e relativo spettro in EDS.

Nelle figure 22 e 23 è presente un'altra "britholite" arricchita in LREE, uranio e torio con relativo spettro.

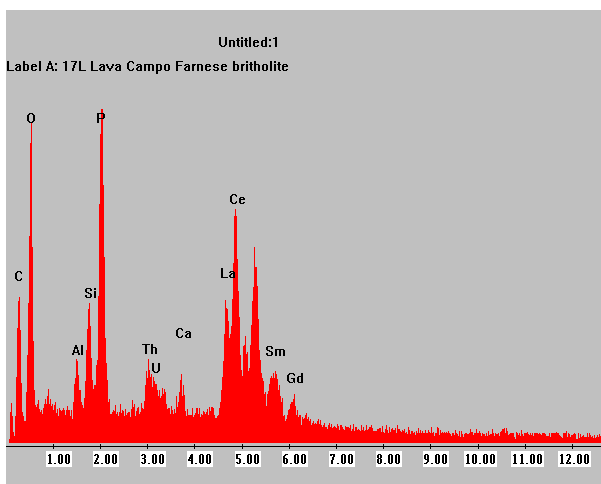
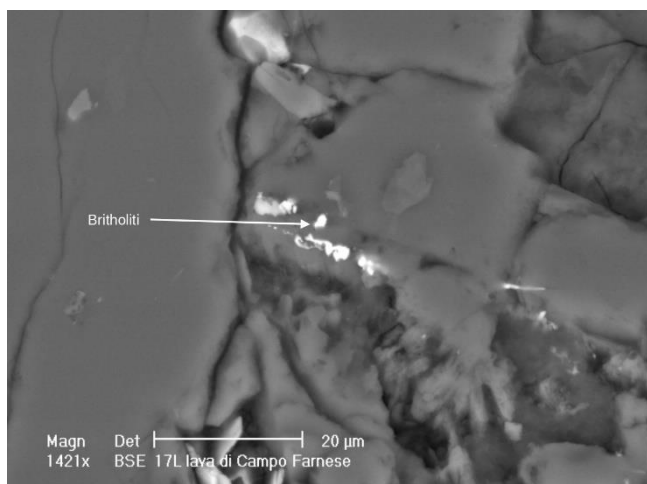


Fig.22 e 23. Immagine in BSE di “britholiti” rinvenute nelle Lave di Campo Farnese e relativo spettro in EDS..

Formazione di Sutri

In questo campione sono stati riconosciuti oltre a feldspato alcalino e clinopirosseno, anche ossidi di titanio e ferro.

Di particolare interesse è stato il riconoscimento di diffuse cristallizzazioni di solfato di bario (barite), come si può vedere nelle figure 24 e 25, negli interstizi e al contatto con i feldspati potassici. Le immagini SEM oltretutto mostrano una forte alterazione-argillificazione dei cristalli di feldspato maggiori.

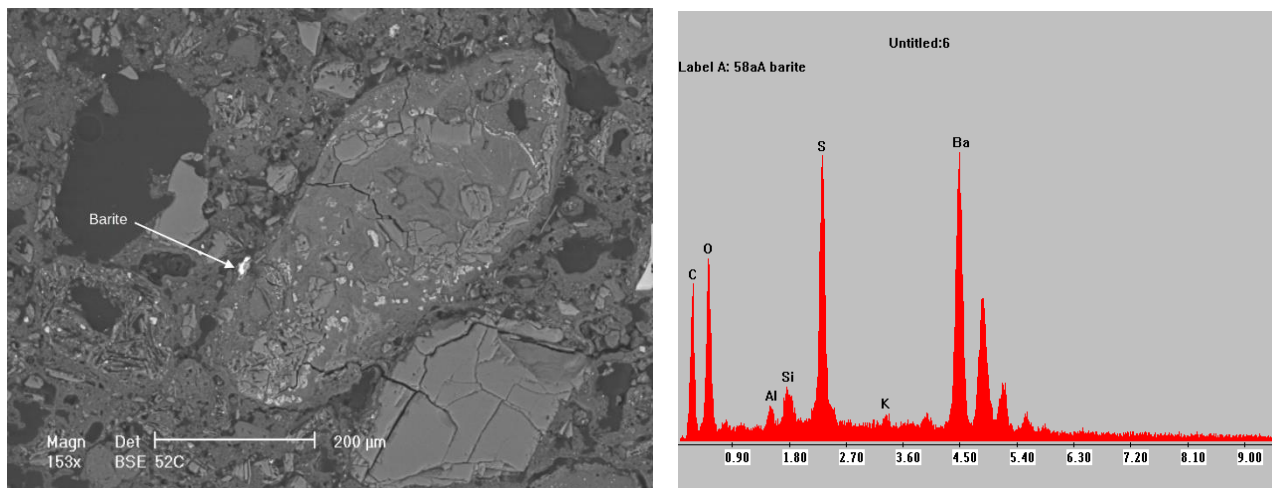


Fig.24 e 25. Immagine in BSE di una barite rinvenuta nella Formazione di Sutri e relativo spettro.

Formazione di Caprarola

I minerali identificati in questa vulcanite risultano essere: sanidino, diopside, mica (flogopite) e plagioclasio. Sono stati identificati inoltre cromo-spinelli (cromiti) (figura 26) e solfuri di ferro (probabilmente pirite) con una piccola quantità di rame (figura 27)

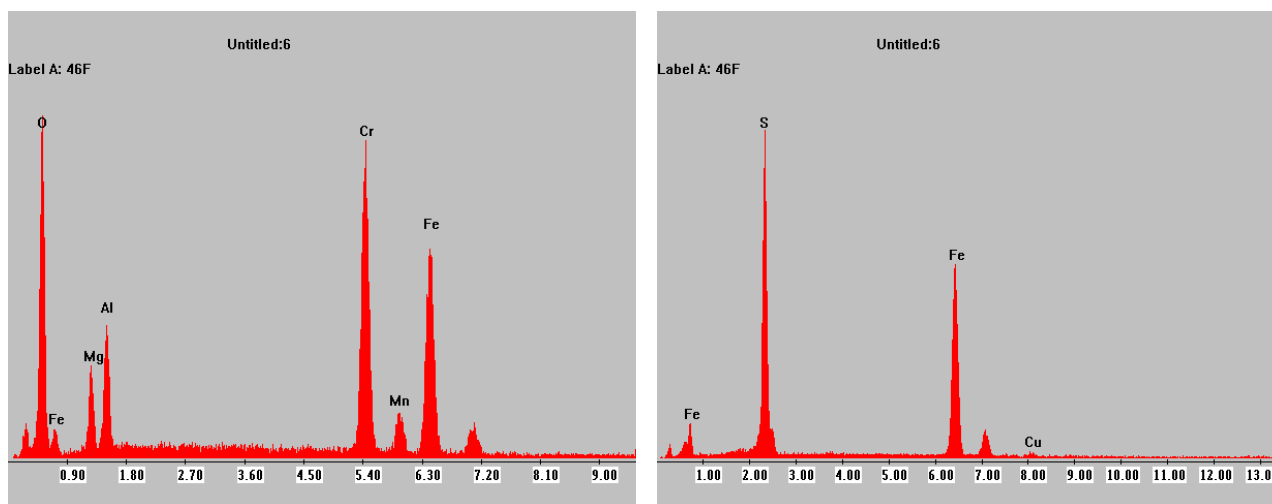


Fig.26 e 27. Spettri rispettivamente di una cromite e di una pirite rinvenute nella Formazione di Caprarola

Le analisi diffrattometriche avevano evidenziato importante presenza di halloysite, sintomatica di un importante processo di argillificazione. Tali processi di alterazione sono stati riconosciuti e fotografati (BSE) anche durante lo studio in microscopia a scansione (figure 28 e 29).

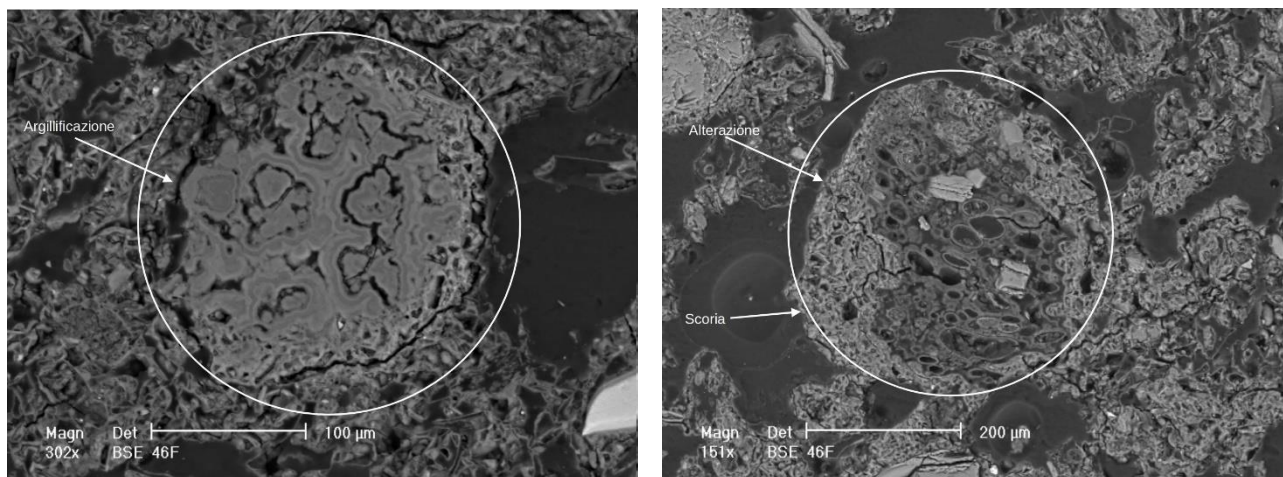


Fig.28 e 29. Immagini in BSE rispettivamente di una zona di argillificazione e di una scoria con evidenza di alterazione rinvenute nella Formazione di Caprarola

I processi di alterazione riguardano sia i minerali sia i materiali più o meno vetrosi della pasta di fondo delle piroclastiti scoriacee.

Analisi ICP-MS su roccia totale⁷

Una volta contestualizzate le associazioni mineralogiche caratteristiche delle varie formazioni vulcaniche nell'area di tesi, si è proceduto nella produzione di analisi geochemiche su campioni di roccia atte a definire in modo preciso la presenza degli elementi oggetto di studio.

Sebbene l'interesse principale fosse rivolto ad arsenico, berillio, torio, uranio e tallio sono stati analizzati anche altri metalli: vanadio, cobalto, cromo e rame (metalli del blocco d o di transizione⁸), piombo (metallo di post-transizione) e antimonio (semimetallo) in quanto è noto da precedenti studi (Armiento et al., 2013; Palacin, 1985) che tali elementi presentano concentrazioni elevate nell'area di studio. Tali analisi sono state sviluppate nell'ottica di identificare possibili relazioni che suggeriscano o l'origine primaria magmatica o l'origine successiva.

Per quanto riguarda l'arsenico (figura 30), soltanto tre campioni provenienti dagli affioramenti della Formazione di Sutri (5, 29 e 50) mostrano contenuti minori al limite di 20 mg/kg previsto per uso abitativo, e solo pochi altri campioni potrebbero essere destinati ad uso industriale non superando il valore di 50 mg/kg.

⁷. ICP-MS ovvero "Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry" è una tecnica di analisi basata sull'individuazione degli elementi chimici in funzione del loro peso atomico.

⁸. Per metalli del blocco d o di transizione si intendono quei metalli che nella tavola periodica si trovano tra il II e il III gruppo.

Arsenic

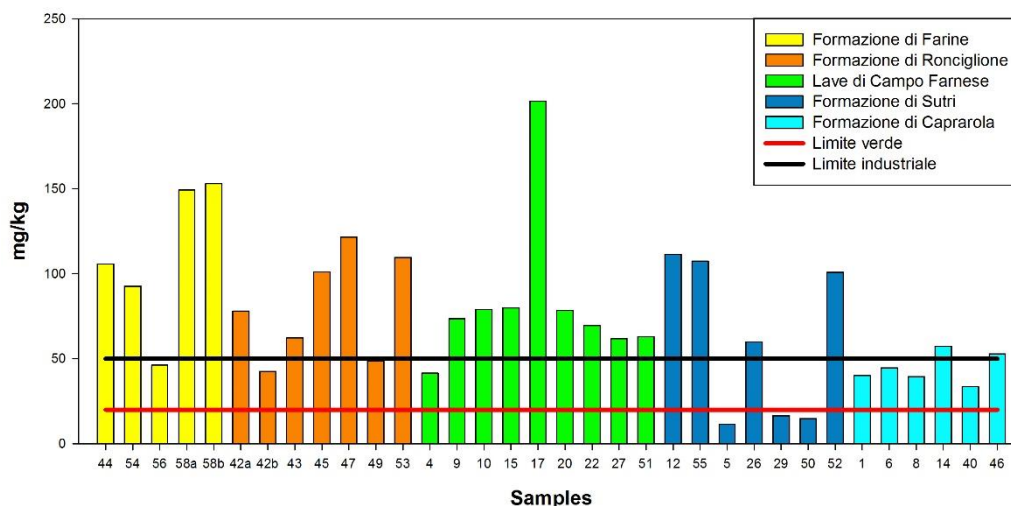


Fig.30. Istogramma che mostra i valori di arsenico per ogni campione analizzato con riferimento all'unità geologica di appartenenza. In rosso è evidenziato il limite ad uso verde o abitativo, mentre in nero quello ad uso industriale.

In generale la Formazione di Caprarola risulta la meno arricchita in arsenico, mentre il valore massimo di 201.5 mg/kg è stato misurato per il campione 17 L, proveniente dalle Lave di Campo Farnese affioranti in località Valle del Serpente.

Beryllium

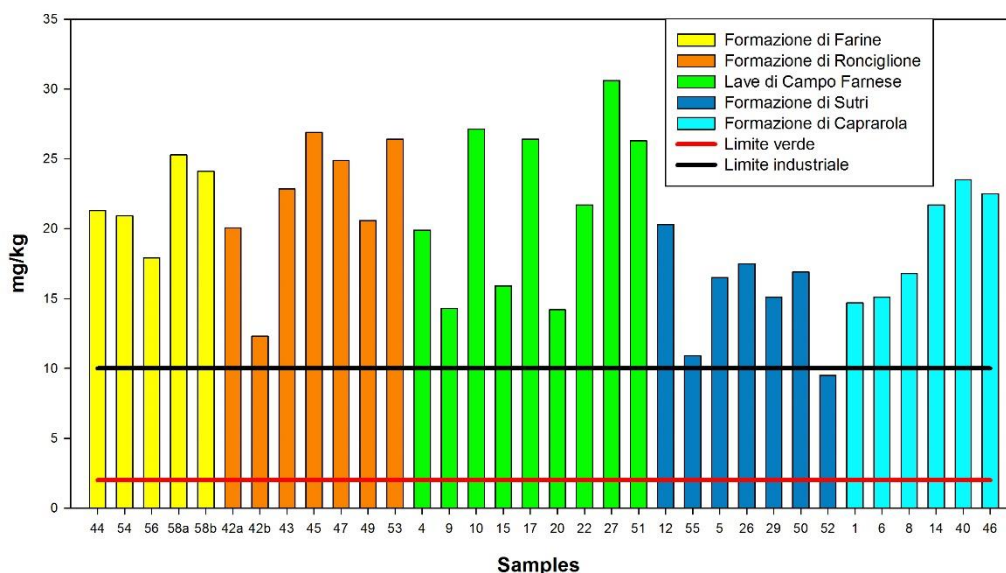


Fig.31. Istogramma che mostra i valori di berillio per ogni campione analizzato con riferimento all'unità geologica di appartenenza. In rosso è evidenziato il limite ad uso verde o abitativo, mentre in nero quello ad uso industriale.

Il berillio (Be) mostra (figura 31) invariabilmente valori estremamente alti tanto da rendere i campioni esaminati ben oltre il limite di 2 mg/kg ammesso per destinazioni ad uso civile abitativo o verde pubblico. Soltanto il campione 52 C (9.5 mg/kg) ha mostrato concentrazioni al limite dei 10 mg/kg per la destinazione ad uso industriale. Il valore massimo è stato raggiunto nelle Lave di Campo Farnese con il campione 27 L (30.6 mg/kg).

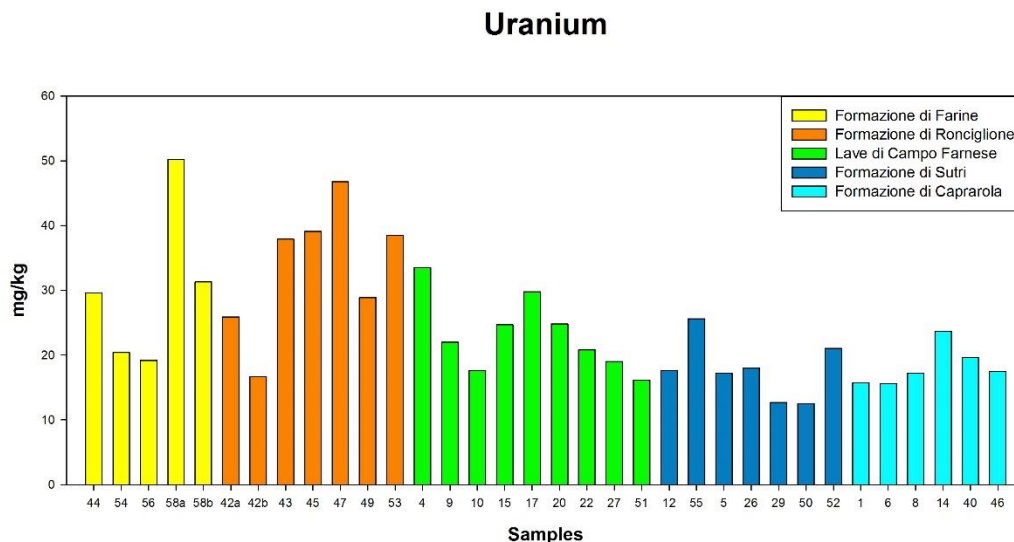


Fig.32. Istogramma che mostra i valori di uranio per ogni campione analizzato con riferimento all'unità geologica di appartenenza

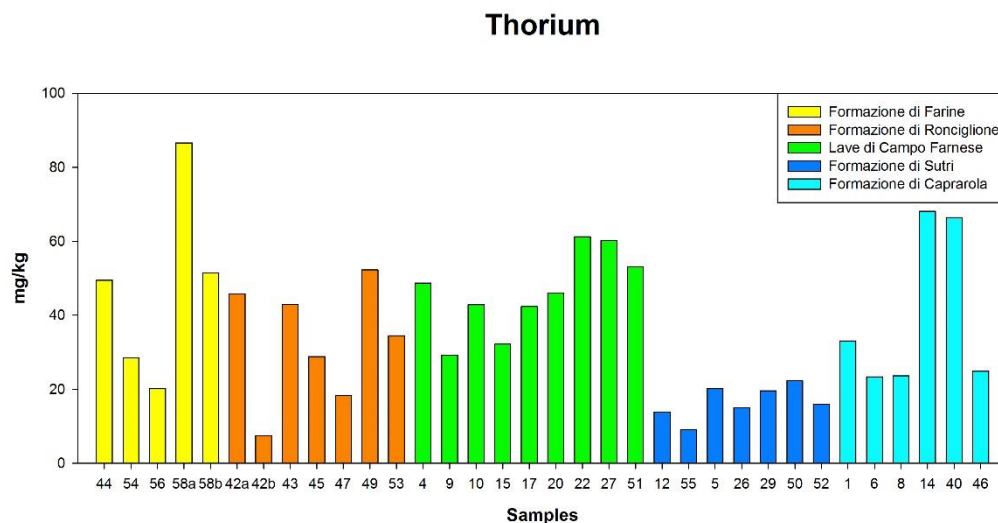


Fig.33. Istogramma che mostra i valori di torio per ogni campione analizzato con riferimento all'unità geologica di appartenenza.

Per uranio (figura 32) e torio (figura 33), come detto precedentemente, non esistono normative che ne stabiliscano limiti per uso abitativo e uso industriale. Tuttavia è possibile osservare un importante arricchimento di questi elementi: con l'uranio che varia da 12.4 mg/kg (Formazione di Sutri) a 50.2 mg/kg (Formazione di Farine) e il torio distribuito in un intervallo più ampio con il valore minimo di 7.5 mg/kg (Formazione di Ronciglione) e massimo di 86.6 mg/kg (Formazione di Farine).

Infine per il tallio i valori sono compresi tra 1.9 e 10 mg/kg e, per quanto riguarda la normativa italiana relativa all'uso industriale (10 mg/kg), nessun valore oltrepassa il limite, mentre per l'uso verde abitativo solo un campione delle Lave di Campo Farnese è al di sotto della soglia (2 mg/kg) (figura 34). A proposito del tallio, è da segnalare che, nei pressi di Vetralla, seppure fuori dall'area di indagine del presente lavoro, è stato rinvenuto un minerale contenente

questo elemento, in una fase, ancora non perfettamente identificata (vedi, in questo stesso numero de Il Cercapietre: R. Begin - Note di mineralogia laziale; Ritrovamento di maghemite associata ad una fase contenente tallio dal Complesso vulcanico Vicano).

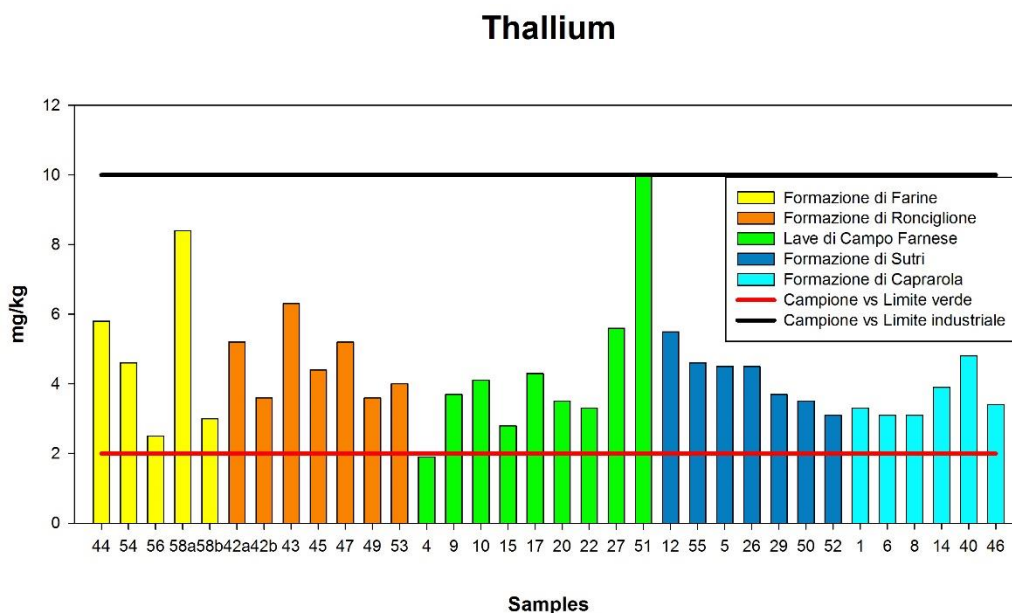


Fig.34. Istogramma che mostra i valori di tallio per ogni campione analizzato con riferimento all'unità geologica di appartenenza. In rosso è evidenziato il limite ad uso verde o abitativo, mentre in nero quello ad uso industriale.

Da questi dati si è comunque cercato di stabilire delle relazioni o di individuare dei fattori di correlazione che potessero fornire indicazioni sui processi che hanno generato le anomalie positive riscontrate; tale difficoltà è oltretutto amplificata se si pensa che i quattro elementi oggetto di studio rappresentano tre distinti sistemi geochemici: il Be per gli elementi alcalini incompatibili, U-Th per gli attinidi o metalli transizionali del blocco d, e l'As per i semimetalli.

Elementi che quindi possono descrivere eventi di cristallizzazione tardo-magmatica (come U-Th), o che possono descrivere migrazioni di fluidi alcalini incompatibili in condizioni pegmatitiche-pneumatolitiche (Be) o migrazioni di cortei fluidi in condizioni epitermali (As).

I risultati delle osservazioni in microscopia SEM hanno fornito un aiuto nell'interpretazione dei dati. Tutte le rocce hanno mostrato invariabilmente la presenza di silico-fosfati, in struttura sia botroidale sia policristallina, arricchiti in U-Th e in Terre Rare Leggere (Ce, La, Sm...): questo primo fattore suggerisce che le rocce vulcaniche, in un momento successivo alla loro messa in posto, sono state interessate da fluidi che hanno permesso il trasporto e l'arricchimento di questi elementi.

Considerando che le Terre Rare leggere assumono un comportamento incompatibile simile ai metalli alcalini (Della Ventura et al. 1999a, 1999b), i cortei fluidi potrebbero essere quindi responsabili anche degli alti valori di Be riconosciuti sia in questo lavoro sia in lavori precedenti (Armiento et al. 2013).

Tutte le rocce hanno mostrato la presenza di crescite interstiziali di ossidi di manganese e di pirite. La pirite ha mostrato in alcuni casi anche leggeri arricchimenti in Cu, descrivendo quindi

solfuri della serie pirite-calcopirite: nuovamente minerali tipici di un contesto idrotermale simile a molti depositi mineralizzati delle poco più settentrionali Colline Metallifere Toscane, ambientazione per altro tipica di solfuri arricchiti in arsenico.

Ulteriore importante indicazione, di possibili processi idrotermali che potrebbero essere responsabili dei processi di arricchimento, è nuovamente ottenibile dalle indagini in microscopia elettronica: è indicativo infatti il riconoscimento di cloro nelle aree caratterizzate da crescita di "britholiti". L'arricchimento di cloro, associato a solfuri e metalli, solitamente è considerato evidenza di fluidi idrotermali ipersalini (Hedenquist e Lowenstern, 1994).

Nel caso di fenomeni idrotermali è opportuno ricordare che ogni roccia della sequenza vulcanica (escludendo quelle del basamento sottostante) può arricchirsi di elementi in base alle condizioni del fluido idrotermale stesso (Hedenquist e Gulson, 1992). Per aiutare la comprensione di tale fenomeno è consigliabile produrre diagrammi cartesiani utilizzando come Indice di Variazione le concentrazioni di un elemento che sia in grado di mostrare forte mobilità. Secondo Hedenquist e Gulson (1992) e Anderson (1993), che hanno cercato di discriminare il carattere juvenile dei processi idrotermali ipersalini (arricchiti in Cl) caratteristici del Sistema Vulcanico del Taupo (Nuova Zelanda), l'elemento da considerare a tale fine è il Pb.

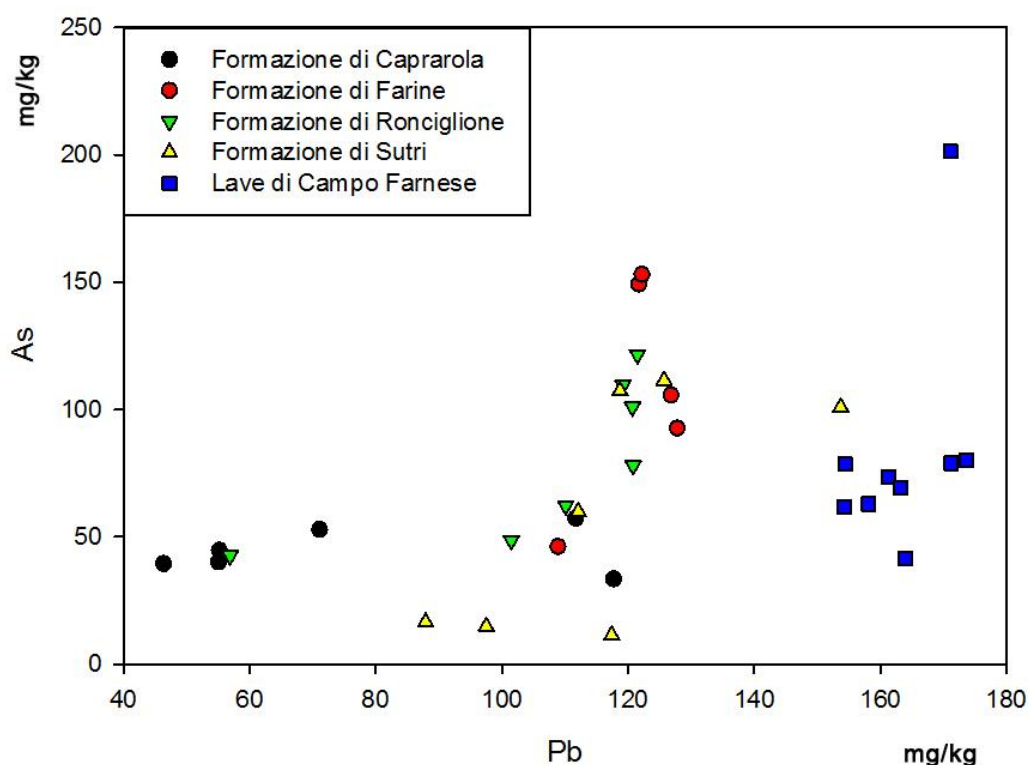


Fig.35. Diagramma binario tra piombo e arsenico.

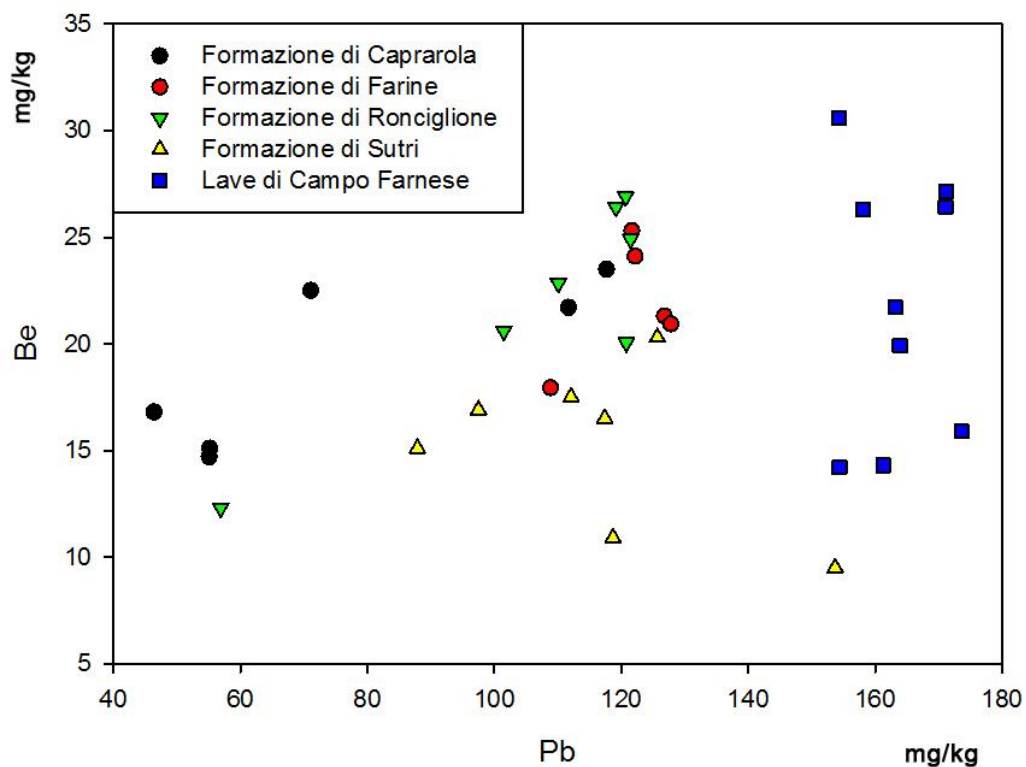


Fig.36. Diagramma binario tra piombo e berillio

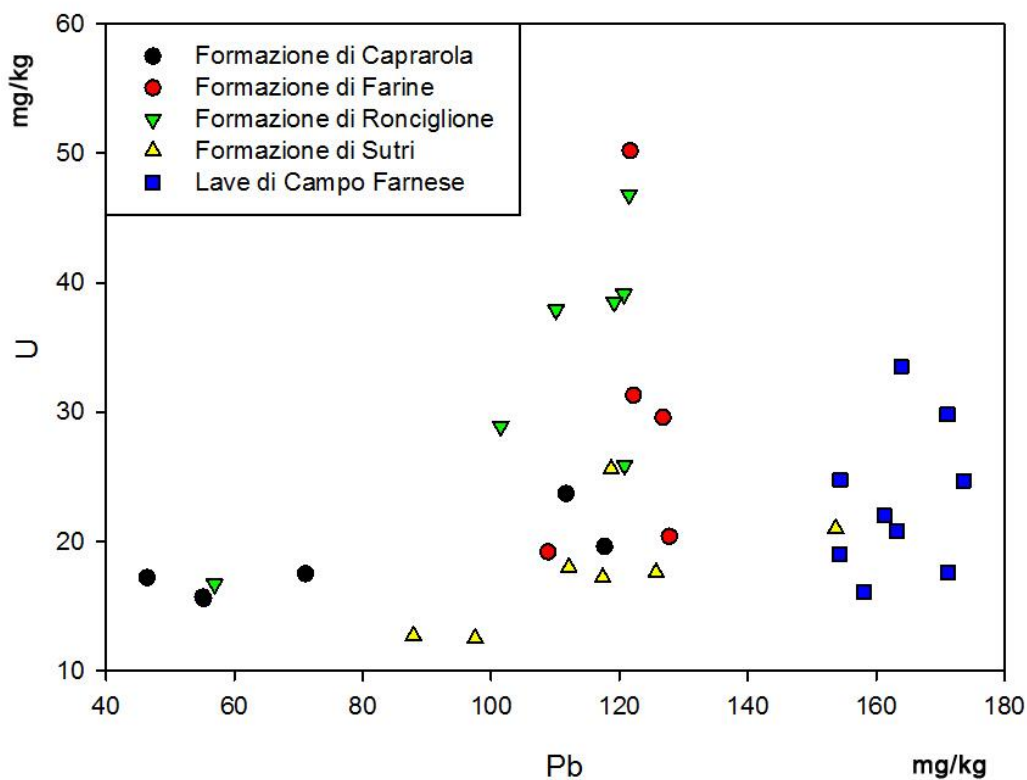


Fig.37. Diagramma binario tra piombo e uranio.

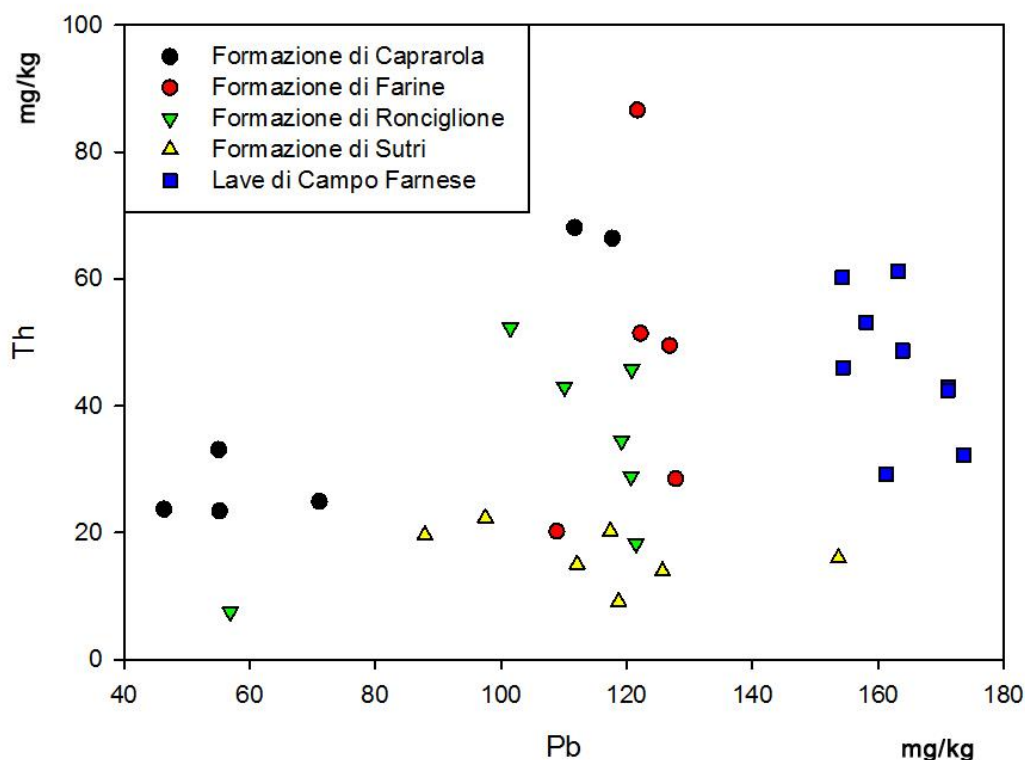


Fig.38. Diagramma binario tra piombo e torio.

Dai diagrammi presenti nelle figure 35, 36, 37, 38, risultano evidenti alcune importanti informazioni:

- Le Lave di Campo Farnese presentano il contenuto più alto in piombo, e sono sempre ben discriminate dalle altre formazioni. Nel loro insieme le Lave di Campo Farnese mostrano l'arricchimento più importante di Be e Th. Mostrano inoltre il valore massimo di As riscontrato nell'area di studio.
- Le Formazioni di Farine e di Ronciglione mostrano una distribuzione ben confrontabile. Sono le vulcaniti più arricchite di U e in generale anche di As. Mostrano rispettivamente il valore massimo e il valore minimo di Th riscontrati. Tutti i campioni da queste formazioni hanno un alto contenuto in Be, fatta eccezione per il campione 42b della Formazione di Ronciglione, che peraltro risulta essere anche il meno arricchito in Pb.
- La Formazione di Sutri sebbene mostri un contenuto di Pb paragonabile alle formazioni di Farine e di Ronciglione, tuttavia presenta in media i valori più bassi di U, Th e Be. Questa formazione è ben discriminata invece dall'As: come si può vedere dal grafico, alcuni campioni sono fortemente arricchiti (>100 mg/kg), mentre altri ne sono decisamente più poveri (<60 mg/kg).

- La Formazione di Caprarola presenta in generale i valori più bassi di Pb ed è la meno arricchita in U e As. Al contrario mostra arricchimenti fortemente variabili per quanto riguarda Th e Be.

I diagrammi costruiti secondo il Pb permettono quindi di discriminare il sistema in tre cluster principali:

- Lave di Campo Farnese: massimi valori del piombo e arricchimenti variabili di As, Be, Th, U;
- vulcaniti delle Formazioni di Farine e di Ronciglione, mediamente ricche in Pb e fortemente arricchite negli elementi As, Be, U, Th;
- Formazioni di Sutri e Caprarola con ampi campi di distribuzione degli elementi in questione.

Ricordando che nella Formazione di Farine sono stati riconosciuti micro-cristallizzazioni botroidali di Ce e Tl con chiaro carattere idrotermale (post-magmatico) e che il Tl può essere associato al Be in fosfati idrotermali (Wallez et al., 1995), si è deciso di produrre un altro diagramma (figura 39).

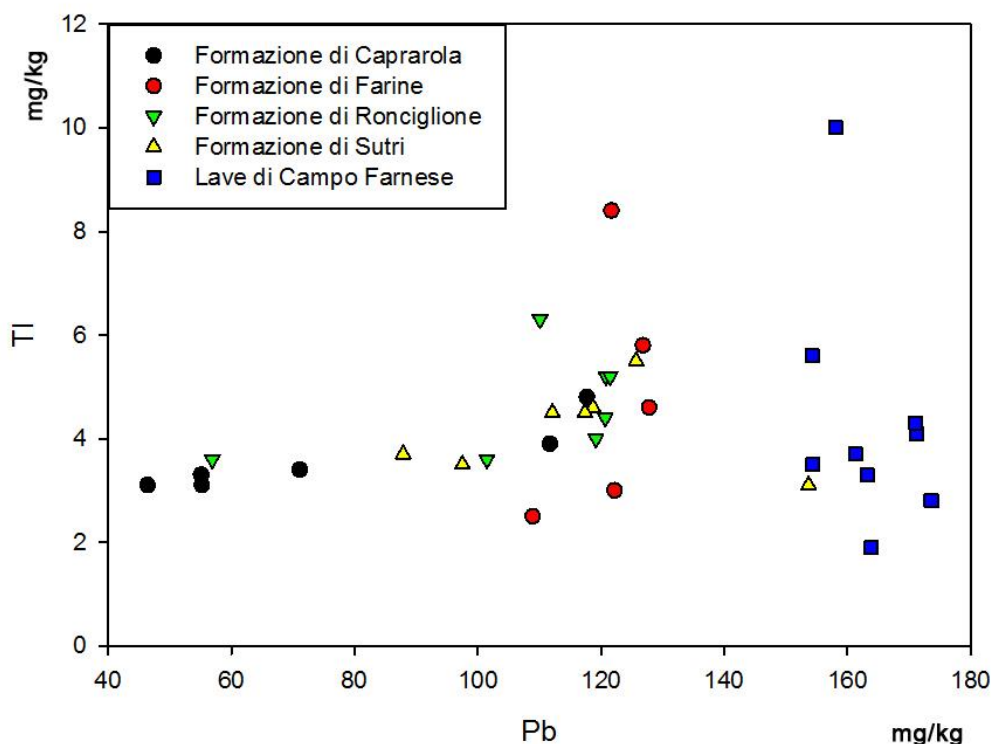


Fig.39. Diagramma binario tra piombo e tallio

Nel diagramma così costruito è nuovamente possibile riconoscere il forte fattore discriminante del Pb (confermando i tre sottogruppi precedentemente individuati).

Infine considerando la presenza di Cr-spinelli e di solfuri della serie pirite-calcopirite si è provato a costruire un diagramma (figura 40) che confrontasse l'indice di variazione (il Pb in questo studio) con i metalli transizionali del blocco d (in questo saggio, alla sommatoria di V+Cr+Co+Cu).

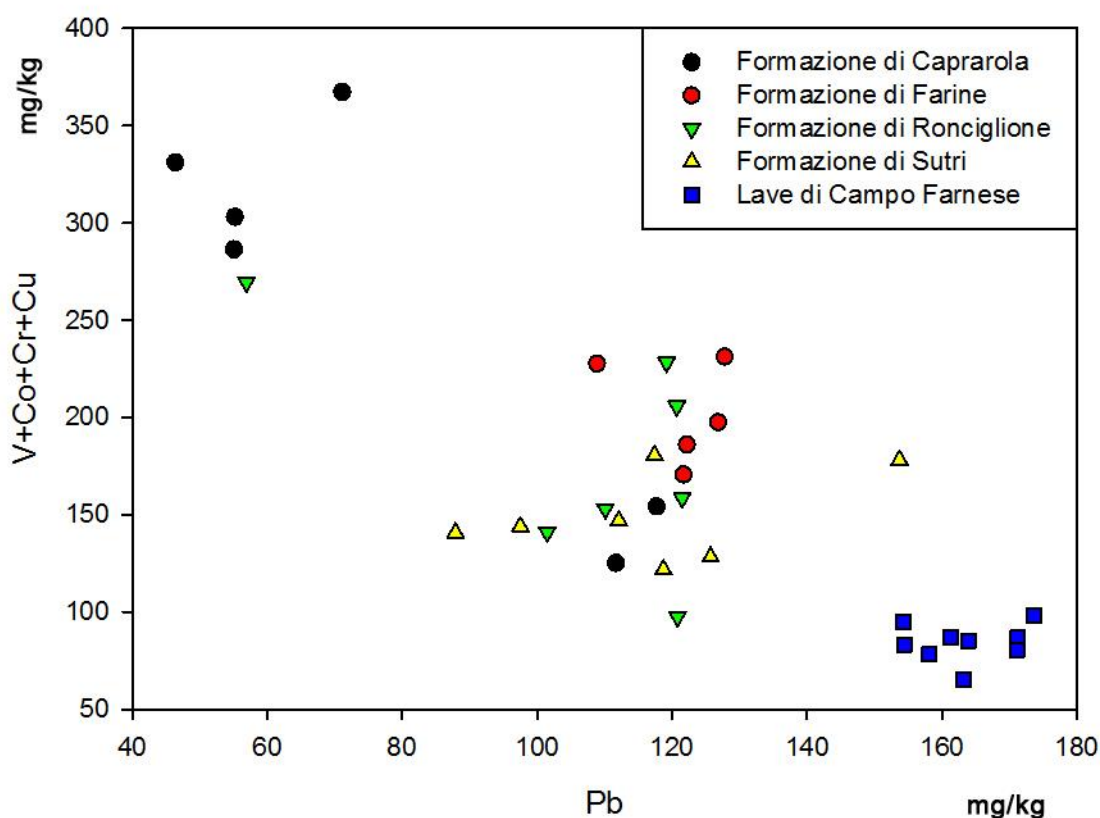


Fig.40. Diagramma binario tra piombo e la somma di vanadio, cobalto, cromo e rame..

Il diagramma ottenuto mostra una relazione inversamente proporzionale tra gli elementi studiati: ad un progressivo arricchimento in piombo corrisponde un progressivo impoverimento di metalli transizionali. Nuovamente è possibile riconoscere tre sottopopolazioni:

- Lave di Campo Farnese: presentano una distribuzione ben definita caratterizzata dai più alti valori in piombo (>150 mg/kg) e con il più basso contenuto di metalli transizionali (< 100 mg/kg);

- Le Formazioni di Farine, di Ronciglione e di Sutri mostrano una distribuzione concomitante con valori di Pb e metalli transizionali fortemente comparabile;
- La Formazione di Caprarola mostra una distribuzione ampia con alcuni campioni che si sovrappongono alla distribuzione della sottopopolazione 2, e altri campioni che risultano essere fortemente impoveriti in Pb (<75 mg/kg) e fortemente arricchiti in metalli transizionali (>270 mg/kg). Da notare che ai campioni fortemente arricchiti in metalli transizionali si sovrappone, con valori comparabili, un campione della Formazione di Ronciglione.

Sebbene l'uso del Pb abbia permesso di esprimere alcune importanti caratteristiche geochemiche dell'area di esame, tuttavia non ha fornito indicazioni certe sull'origine o sulla polifasicità dei processi che hanno portato alla formazione di fasi cristalline post-magmatiche ricche in elementi alcalini e transizionali.

Ipotizzando rocce vulcaniche ricche in partenza di U, Th e Be, è possibile supporre che ulteriori arricchimenti di questi elementi, oltre che le forti anomalie dell'As, siano tutti risultanti da processi idrotermali-epitermali legati ai cortei fluido/vapore provenienti dal sistema magmatico sottostante e che potrebbero funzionare da trasportatori per gli elementi di interesse (Della Ventura et al., 1999a, 1999b), sia di origine primaria, sia lisciviandoli dalle rocce attraversate dai cortei fluidi stessi (Hedenquist e Gulson, 1992).

Considerando infine l'impossibilità di produrre interpretazioni bidimensionali su processi che in realtà si distribuiscono in uno spazio almeno tridimensionale (localizzazione puntuale o diffusa di fenomeni distribuiti nel tempo attraverso formazioni vulcaniche composizionalmente differenti) si è deciso di produrre, per i tre elementi dal dataset più robusto (As, Be e U), delle carte digitali di distribuzione attraverso interpolatori statistici che trasformano il dato discreto in interpolazione continua. Tale operazione è stata eseguita attraverso software ArcGIS.

Analisi in ambiente GIS

Sono state prodotte le mappe di distribuzione areale superficiale di arsenico, berillio e uranio, implementando i dati raccolti, con quelli citati nella tesi del dott. Fabio Russo, e nella tesi di dottorato del dott. Philippe Palacin. Per il torio non è stato possibile, poiché i dati presenti in letteratura non erano utilizzabili, a causa della mancanza di localizzazione dei punti di campionamento.

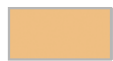
Dalla mappa dell'arsenico (figura 41) si nota subito che il valore anomalo di 201.5 mg/kg risulta ben evidente in località Valle del Serpente, ma è presente un altro massimo al di sotto del paese di Capranica in località Casale S. Antonio. Questo massimo risulta molto confinato perché immediatamente a sud est sono presenti due valori che rientrano nella media.

Inoltre, i minimi risultano meno localizzati e si trovano ad ovest del comune di Ronciglione e in tutto il settore compreso tra la stazione di Capranica e la via Cassia. Da questa disposizione si può notare un leggero allineamento orientato nord est-sud ovest.

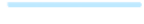
Fig.41. Mappa che mostra le isolinee di uguale concentrazione di arsenico confrontate con le unità vulcaniche affioranti.

Legenda

Unità Vulcaniche

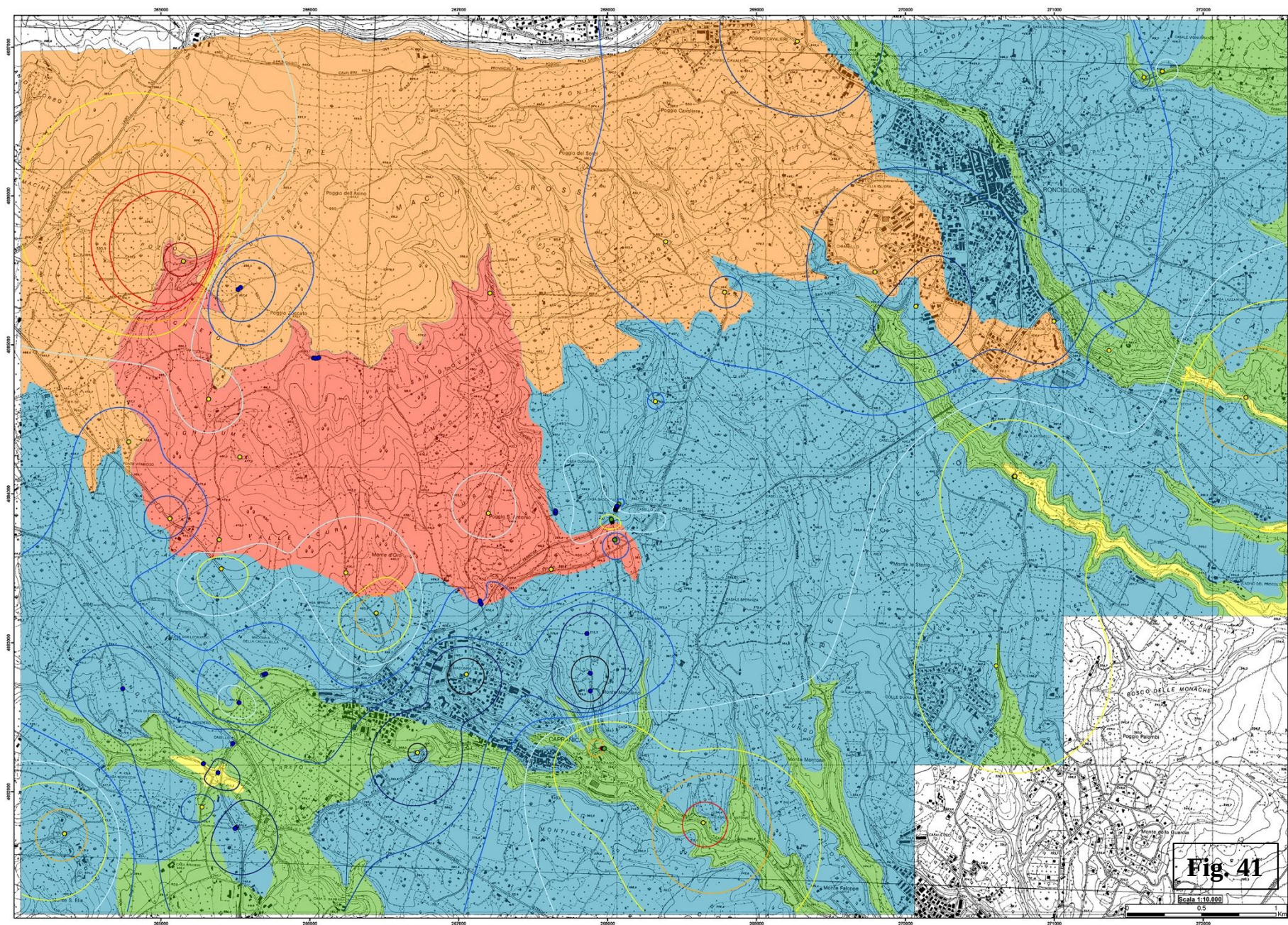
	Formazione di Caprarola
	Formazione di Sutri
	Lava di Campo Farnese
	Formazione di Ronciglione
	Formazione di Farine

Isolinee arsenico

	15 mg/kg
	30 mg/kg
	45 mg/kg
	60 mg/kg
	75 mg/kg
	90 mg/kg
	105 mg/kg
	120 mg/kg
	135 mg/kg
	195 mg/kg

Autori del campionamento

-  Enea
-  Masella
-  Russo



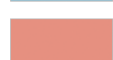
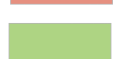
La distribuzione geografica dei valori di berillio (figura 42) risulta molto simile a quella dell'arsenico ma presenta comunque delle piccole differenze, infatti l'areale che contiene i massimi risulta molto meglio sviluppato, ma questi comunque risultano molto localizzati e sono presenti in località Sant'Angelo ad ovest di Ronciglione, in località Le Forche a sud est di Ronciglione, nell'abitato di Colle Diana a sud di Ronciglione, in località Valle del Serpente come il massimo dell'arsenico e in due punti in località Valle Scura ad ovest di Capranica.

Per quanto riguarda i minimi, questi risultano molto localizzati e sono presenti per lo più nel settore sudoccidentale dell'area di lavoro, soprattutto in località Cerreto e Casa Prospero, ma anche in località Monte Masciano, ad est di Capranica.

Fig.42. Mappa che mostra le isolinee di uguale concentrazione di berillio confrontate con le unità vulcaniche affioranti.

Legenda

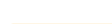
Unità Vulcaniche

	Formazione di Caprarola
	Formazione di Sutri
	Lava di Campo Farnese
	Formazione di Ronciglione
	Formazione di Farine

Autori del campionamento

-  Enea
-  Masella
-  Russo

Isolinee berillio

	10 mg/kg
	12 mg/kg
	14 mg/kg
	16 mg/kg
	18 mg/kg
	20 mg/kg
	22 mg/kg
	24 mg/kg
	26 mg/kg
	28 mg/kg
	30 mg/kg

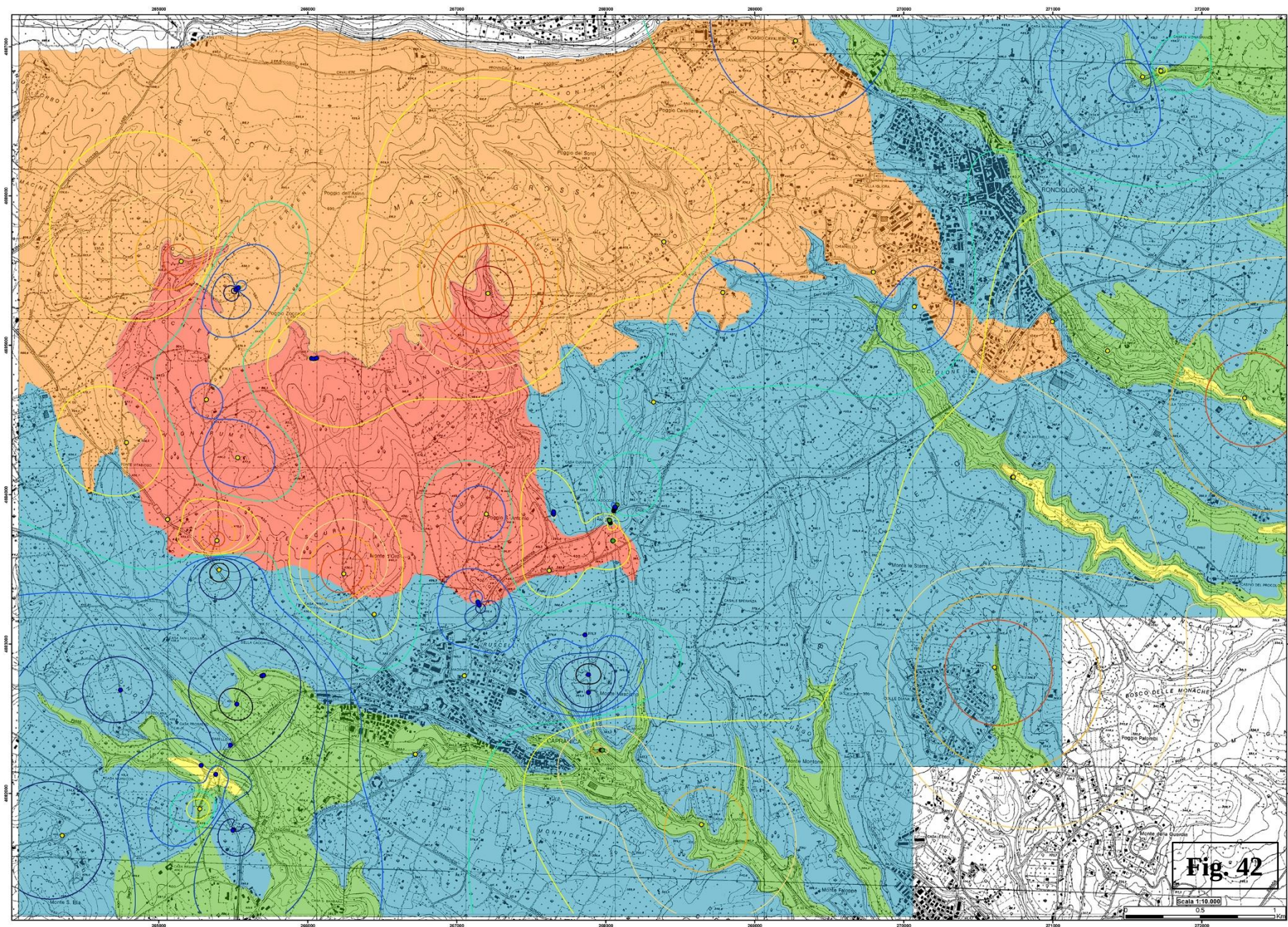


Fig. 42

Scala 1:10.000

Dall'analisi della mappa dell'uranio (figura 43) i massimi sono localizzati: si trovano a nord di Colle Diana, in località Ponte della Madonnina a nord est di Ronciglione e in località Le Cacchiere a nord est dell'area di studio.

Per quanto riguarda i minimi, questi risultano combacianti come nelle altre mappe nel settore che va da Capranica verso sud ovest, mentre ne sono presenti altri molto localizzati nelle località Sant'Angelo e Chianello ad ovest di Ronciglione e a Poggio Cavaliere a nord ovest di Ronciglione.

Fig.43. Mappa che mostra le isolinee di uguale concentrazione di uranio confrontate con le unità vulcaniche affioranti.

Legenda

Unità Vulcaniche

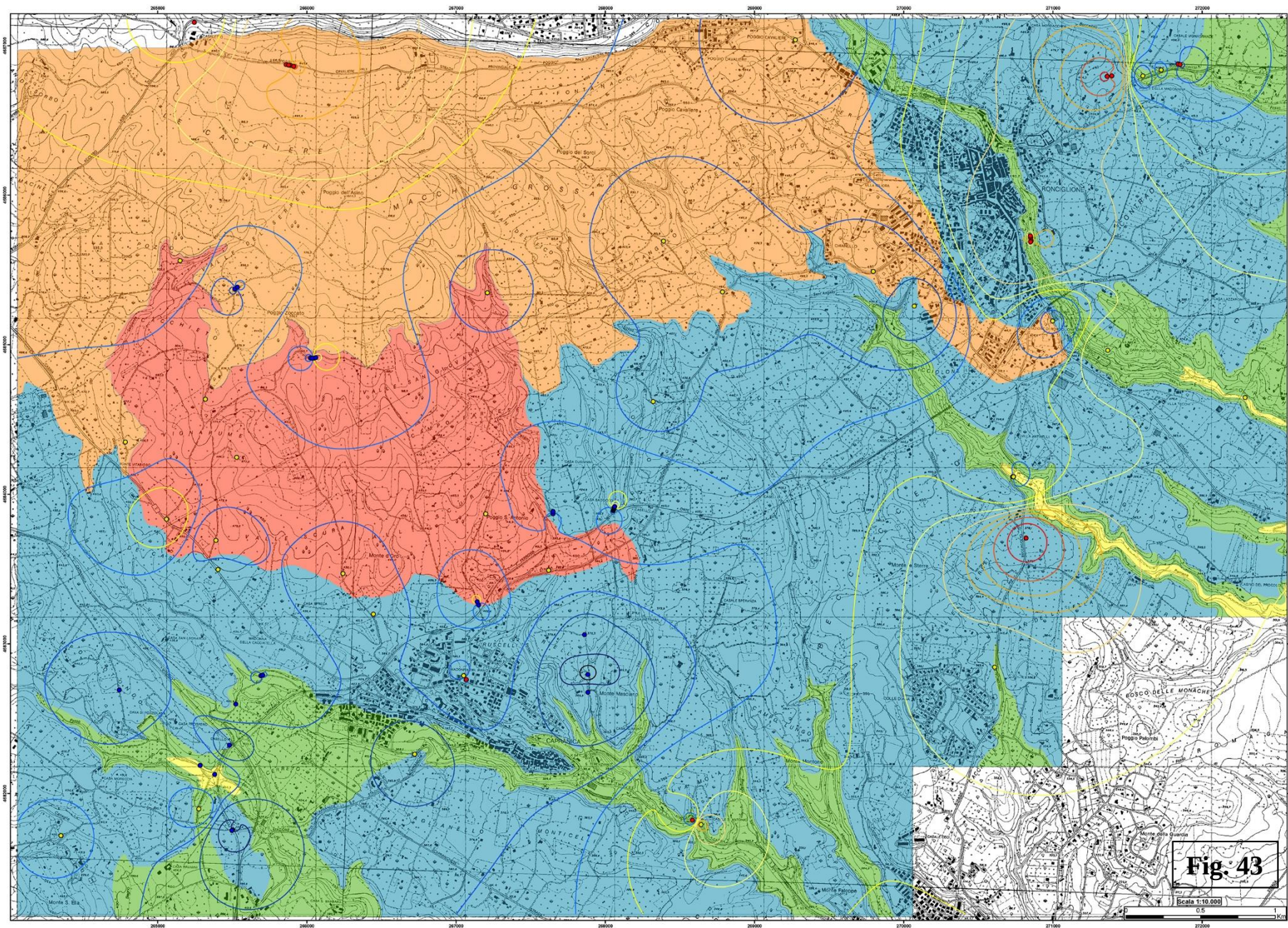
	Formazione di Caprarola
	Formazione di Sutri
	Lava di Campo Farnese
	Formazione di Ronciglione
	Formazione di Farine

Autori del campionamento

-  Masella
-  Pavacin
-  Russo

Isolinee uranio

	5 mg/kg
	10 mg/kg
	15 mg/kg
	20 mg/kg
	25 mg/kg
	30 mg/kg
	35 mg/kg
	40 mg/kg
	45 mg/kg
	50 mg/kg
	55 mg/kg
	60 mg/kg



Quindi, riguardo la distribuzione dei massimi e minimi, è molto simile per arsenico e berillio, mentre a volte per l'uranio (come si vede al di sopra di Ronciglione) sono presenti dei massimi dove per gli altri due le mappe riportano dei minimi. Inoltre, per i primi due in località Valle del Serpente sono presenti dei massimi mentre nella mappa dell'uranio non sono presenti anomalie nella zona in questione.

In località Macchia Grossa è presente la massima anomalia positiva del berillio mentre per gli altri due elementi non si notano dei picchi.

Conclusioni

Lo studio effettuato ha messo in evidenza come la maggior parte dei campioni presenti concentrazioni al di sopra dei limiti di legge, sia per quanto riguarda l'uso verde e abitativo del suolo, sia per quanto riguarda l'utilizzo per scopi industriali.

Le analisi al SEM mostrano la presenza di silico-fosfati di calcio che contengono anche As, U, Th, e REE ("britholiti"), che si trovano negli interstizi tra i minerali maggiori che costituiscono le rocce, indicando che queste fasi si sono formate successivamente alla messa in posto delle unità vulcaniche in cui si rinvenivano (Della Ventura et al., 1999a). Questi minerali già erano noti in letteratura nell'area di lavoro, ma erano stati trovati soltanto all'interno degli inclusi olocristallini a carattere sienitico provenienti dalle unità piroclastiche affioranti (Della Ventura et al., 1999a).

Oltre alle "britholiti" sono state anche osservate delle mineralizzazioni di Tl, Mn e Ce, sempre all'interno degli interstizi, anche queste riconducibili ad una genesi post-vulcanica.

Precedenti studi sulle unità geologiche appartenenti a tutti i periodi di attività del Complesso Vulcanico Vicano (Palacin, 1985; Barbieri et al., 1988; Perini et al., 2004), riportano concentrazioni di elementi incompatibili quali bario, stronzio, rubidio, cesio e lantanio molto elevate (oltre 1000 mg/kg). Ciò indica che tali arricchimenti sono dovuti alla risalita di fluidi tardo-magmatici che hanno interessato tutte le unità vulcaniche attraversate.

Ringraziamenti

Si ringraziano il relatore prof. Giancarlo Della Ventura e i correlatori prof. Fabio Bellatreccia, dr. Federico Lucci, dr.ssa Chiara Santini dell'Università Roma Tre e la dr.ssa Giovanna Armiento dell'ENEA. Inoltre si ringraziano la prof.ssa Donatella De Rita per l'aiuto nella realizzazione della carta geolitologica, la dr.ssa Mariarita Montereali per l'assistenza alle analisi tramite l'ICP-MS, il dr. Sergio Lo Mastro per l'assistenza alle analisi diffrattometriche e il dr. Andrea Cavallo per le analisi al SEM.

Bibliografia

- ANDERSON G. M., (1973) - The hydrothermal transport and depositions of Galena and Sphalerite near 100°C - *Econ. Geol.*, 68: pp. 480-492
- ARMIENTO G., BELLATRECCIA F., CREMISINI C., DELLA VENTURA G., NARDI E., PACIFICO R., (2013) - Beryllium natural background concentration and mobility: a reappraisal examining the case of high Be-bearing pyroclastic rocks - *Environ. Monit. Assess.*, 185, pp. 559-572.
- BARBIERI M., PECCERILLO A., POLI G., TOLOMEO L., (1988) - Major, trace elements and Sr isotopic composition of lavas from Vico volcano (Central Italy) and their evolution in an open system - *Contrib. Mineral. Petrol.*, 99, pp. 485-497.
- BERTAGNINI A., SBRANA A., (1986) - Il vulcano di Vico: stratigrafia del complesso vulcanico e sequenze eruttive delle formazioni piroclastiche - *Mem. Soc. Geol. It.*, 35, pp. 69-113.
- DELLA VENTURA G., WILLIAMS C. T., CABELLA R., OBERTI R., CAPRILLI E., BELLATRECCIA F., (1999a) - "Britholite"-Hellandite intergrowths and associated REE-minerals from the alkali-syenitic ejecta of the Vico volcanic complex (Latium, Italy): petrological implications bearing on REE mobility in volcanic systems - *Eur. J. Mineral.*, 11, pp. 843-854.
- DELLA VENTURA G., BELLATRECCIA F., CAPRILLI E., ROSSI P., FIORI S., (1999b) - Minerali di vanadio nei proietti sienitici del Lazio: la vanadinite di Monte Cavalluccio, Campagnano (Roma) - *Rend. Fis. Acc. Lincei*, s. 9, v. 10, pp. 81-87.
- HEDENQUIST, J. W., GULSON, B. L., (1992) - Intrusive and basement sources of lead in hydrothermal systems of the Taupo Volcanic Zone, New Zealand - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, pp. 2821-2829.
- HEDENQUIST J. W., LOWENSTERN J. B., (1994) - The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits, *Nature*, 370, pp. 519-527.
- LAURENZI M. A., VILLA I. M., (1985) - K/Ar chronology of the Vico Volcano (Latium, Italy) - in: Abstracts and Time Schedule, IAVCEI, 1985.
- MASELLA V., (2021) - Anomalie geochemiche ed evidenze mineralogiche presenti nel settore meridionale del Complesso Vulcanico Vicano. Prima parte: introduzione ed inquadramento geologico - *Il Cercapietre*, pp. 22-42.
- PALACIN P., (1985) - Etude geologique et geochemique du volcanisme du Latium (Italie). Exemples du Vico et du Vulsini.
- PERINI G., CONTICELLI S., FRANCALANCI L., (1997) - Inferences on the volcanic history of the Vico Volcano, Roman Magmatic Province, Central Italy; stratigraphic, petrographic and geochemical data - *Miner. Petrog. Acta*, 11, pp. 67-93.

- PERINI G., FRANCALANCI L., DAVIDSON J. P., CONTICELLI S., (2004) - Evolution and Genesis of Magmas from Vico Volcano, Central Italy: Multiple Differentiation Pathways and Variable Parental Magmas - *J. of Petrol.*, 1, pp. 139-182.
- SOLLEVANTI F., (1983) - Geologic, volcanologic and tectonic setting of the Vico-Cimino area, Italy - *J. Volcanol, Geotherm. Res.*, 17, pp. 203-217.
- WALLEZ G., JAULAMES S., ELFAKIR A., QUARTON M., (1995) - Stereochemical Activity of Thallium (I) Lone Pair in the Tridymite-Related Compounds TlBePO_4 and TlBeAsO_4 - *J. Solid State Chem.*, 144, 1, pp.123-128.