Il comportamento geochimico del piombo e dello zinco in due serie sedimentarie mesozoiche: Monte La Nave (Prealpi Centrali) e Orgosolo (Sardegna)

Roberto Valera

Riassunto

Sono stati determinati i contenuti in Pb-Zn dei termini costituenti due serie sedimentarie carbonatiche mesozoiche, sviluppatesi in analoghe condizioni paleogeografiche e paleoecologiche e aventi analoga evoluzione della litofacies, debuttanti con una serie trasgressiva estremamente ridotta. Delle due serie l'una (Monte La Nave) appartiene al Trias inf.; la seconda (Orgosolo) al Giura medio. In base ai risultati forniti dalle analisi, si rileva come esista una strettissima analogia nel comportamento di Pb e Zn nelle due serie. In particolare, si riscontra un contenuto in Zn relativamente elevato negli orizzonti basali, detritici; mentre i valori più forti per il Pb compaiono nei primi livelli da cui si avvia la serie carbonatica, dopo un primo picco legato ad alcuni strati basali a composizione detritica in cemento carbonatico.

In conclusione, è lecito attendersi lo stesso comportamento di Pb e Zn in serie sedimentarie differenti, ma aventi strette analogie nella loro evoluzione, dipendenti da analoga evoluzione paleogeografica e paleoecologica del continente e dei bacini di sedimentazione.

1. Premesssa

In uno studio, presentato in occasione del I Symposium Internazionale sui Giacimenti Minerari delle Alpi (Valera, 1966), è stato precisato l'inquadramento stratigrafico, paleogeografico e paleoecologico degli orizzonti anisici del M.te La Nave (Varese, Italia sett.), in cui ricorre **galena**.

Proseguendo le ricerche (tuttora in corso) con lo scopo di verificare le caratteristiche della serie triassica nella regione circostante, sono state eseguite numerose analisi di laboratorio; in particolare, in tutti i campioni della serie del M.te La Nave sono stati determinati i contenuti in Pb e Zn. Le curve ricavate sono state raffrontate con analoghe curve ottenute dall'analisi di una serie mesozoica rilevata in Sardegna (Gardu, 1971; Gardu & Valera, 1971). Il confronto ha messo in luce nuovi motivi di interesse, che ci hanno indotto ad anticipare nella presente comunica-

zione le osservazioni relative a un particolare aspetto dei problemi incontrati negli studi in corso.

2. Metodo di lavoro

2.1. *Prelievo dei campioni.*

I campioni sono stati raccolti durante la descrizione delle serie. Il metodo seguito (prelevamento di un campione di dimensioni limitate, ma rappresentativo — per quanto possibile — della litofacies del livello di provenienza) non ha ubbidito a criteri di casualità; è da ritenersi comunque ugualmente valido, dato che l'oggetto (elementi in traccia) dell'analisi di laboratorio non aveva legami appariscenti con alcuna caratteristica macroscopica della litofacies, tali da influenzare il prelievo.

Alcuni termini delle serie compaiono con più campioni e pertanto, con più analisi: è il caso di orizzonti molto potenti. D'altra parte, i campioni risultano infittiti in corrispondenza di sequenze con frequenti variazioni di litofacies, mentre sono diradati nei termini potenti e monotoni.

2.2. *Analisi di laboratorio.*

Dopo attacco acido e soluzione (il quarzo detritico è stato eliminato) i campioni sono stati analizzati mediante spettrofotometro per assorbimento atomico. Il procedimento impiegato ha tenuto conto dei fenomeni di interferenza, dovuti particolarmente al calcio, per i quali sono state operate le opportune correzioni.

3. Le serie

3.1. *Serie del M.te La Nave* (Varese, Italia sett.)

Corrisponde alle serie II e III del lavoro citato (Valera, 1966). Il basamento è costituito da tufi, ignimbriti e lave del complesso eruttivo tipico del distretto luganese, riferibile al Permico.

La serie triassica debutta con arenarie grossolane; la facies francamente clastica evolve però rapidamente (meno di 1 m di potenza), passando a calcari più o meno dolomitici, più o meno detritici, con intercalazioni marnoso-arenacee. Questa prima parte, attribuibile al Werfen, è notevolmente ridotta rispetto alla normale successione: la potenza complessiva è di poco superiore ai 4 m.

Sopra gli strati werfeniani si sviluppano le assise dolomitiche anisico-ladiniche. Le rocce di questa serie testimoniano condizioni ambientali stabilizzate, con sedimentazione a carattere misto chimico-organogeno (frequenti ed abbondanti tracce e resti di alghe). In un orizzonte abbastanza potente, attribuibile all'Anisico inferiore-medio, si osserva **galena** in lamelle, mosche e nidi dispersi nella dolomia; ancora tracce di galena sono osservabili nella parte sommitale dell'Anisico.

Il passaggio al Ladinico, generalmente contrassegnato dal livello guida della «Grenzbitumenzone», o zona-limite bituminosa, nella serie del M.te La Nave è alquanto incerto, per l'assenza di tale livello. Sulla base di considerazioni di carattere litologico, possiamo probabilmente attribuire al Ladinico gli ultimi strati della serie in esame, costituiti da una dolomia in banconi, zonata, chiara.

L'andamento della curva litologica, schematizzato (cf tav. I) è molto semplice: dopo una serie brutalmente positiva (trasgressione werfeniana) si ha una lunga sequenza ad «I», assolutamente monotona.

Risulta di notevole interesse la riduzione di potenza del complesso werfeniano, che a pochi chilometri di distanza può superare il centinaio di metri.

3.2. *Serie di Orgosolo* (Nuoro, Sardegna).

Tra le serie studiate in questa regione (Gardu, 1971; Gardu & Valera, 1971) questa presenta le maggiori analogie con la serie del M.te La Nave. Essa è stata rilevata in località «Scala Cateddu», in uno dei pochi punti dove le aspre falesie del «Supramonte» consentono di accedere ad un profilo abbastanza completo, comprendente gli strati basali. Cronologicamente, il Mesozoico di questa regione abbraccia orizzonti che vanno dal Giurassico medio al Cretacico superiore. La serie in esame è limitata al Giurassico medio-superiore, non meglio dettagliabile.

Il basamento è costituito da un complesso scistoso-cristallino, paleozoico, recante chiare impronte del metamorfismo regionale e del termometamorfismo.

La serie debutta con arenarie da grossolane a fini, con livelli conglomeratici, seguite da livelli calcareo-dolomitici ricchi di frazione detritica, con lenticelle di carbone e frustoli carboniosi. Alla diminuzione ed alla scomparsa della componente clastica, fa' seguito una sequenza monotona di termini che oscillano tra la dolomia calcarea e il calcare dolomitico. Frequenti sono le tracce e i resti fossili, appartenenti ad organismi marini sia animali (Lamellibranchi) che vegetali (Alghe). Non sono stati osservati solfuri.

Anche in questa serie la curva litologica, schematizzata, parte da una sequenza brutalmente positiva (trasgressione), che si esaurisce in pochi metri, ed è sormontata da una lunga sequenza, abbastanza monotona, debolmente oscillante fra termini carbonatici più o meno magnesiaci, assimilabile ad una sequenza ad «I».

L'evoluzione della serie di Orgosolo, rispetto a quella del M.te La Nave, risente forse più spiccatamente dell'influenza di condizioni inizialmente al limite dell'ambiente subaereo, come testimonia la frequenza dei resti vegetali carbonizzati.

4. Il comportamento di Pb e Zn

4.1. *Serie del M.te La Nave.*

Il piombo presenta tre picchi piuttosto netti. Il primo (495 ppm, termine 5 della serie II — Valera, op. cit.) corrisponde ad un livello carbonatico ricco di frazione detritica, immediatamente sovrastante agli strati basali. Il secondo (856 ppm, termine 5 delle serie III — Valera, op. cit.) appartiene all'orizzonte descritto per il suo contenuto in **galena** e, nella serie, sta nella parte inferiore della sequenza ad «I», ad una certa distanza dal suo inizio. Il terzo picco, assai meno accentuato dei precedenti (181 ppm, camp. 7 μ, termine 7 della serie III — Valera, op. cit.) proviene da un livello — contenente tracce di **galena** — della parte alta dell'Anisico.

I valori forniti dall'analisi per gli altri livelli della serie si aggirano mediamente sulle 50 ppm (valori estremi 24—98 ppm); i picchi sopra descritti rappresentano quindi delle anomalie piuttosto forti.

Circa lo zinco, l'andamento del grafico in tav. I è caratterizzato da contenuti relativamente elevati nella serie basale. E' interessante notare come i valori più alti siano esclusivi dei livelli a componente clastica predominante o comunque macroscopicamente evidente:

2) Arenaria — 752 ppm
3) Arenaria — 754 ppm
5) Calcare dolomitico, arenaceo — 410 ppm
7) Marna sabbiosa — 651 ppm

(i numeri con parentesi si riferiscono ai termini della già citata serie II).

Un valore al di sopra della media appare anche a tetto dell'orizzonte portatore di **galena** (210 ppm, termine descritto come «dolomia leggermente arenacea»).

I contenuti della maggior parte dei termini della serie si aggirano mediamente sulle 70 ppm, con escursione massima compresa tra 15 e 160 ppm; anche in questo caso, quindi, i picchi descritti rappresentano consistenti anomalie.

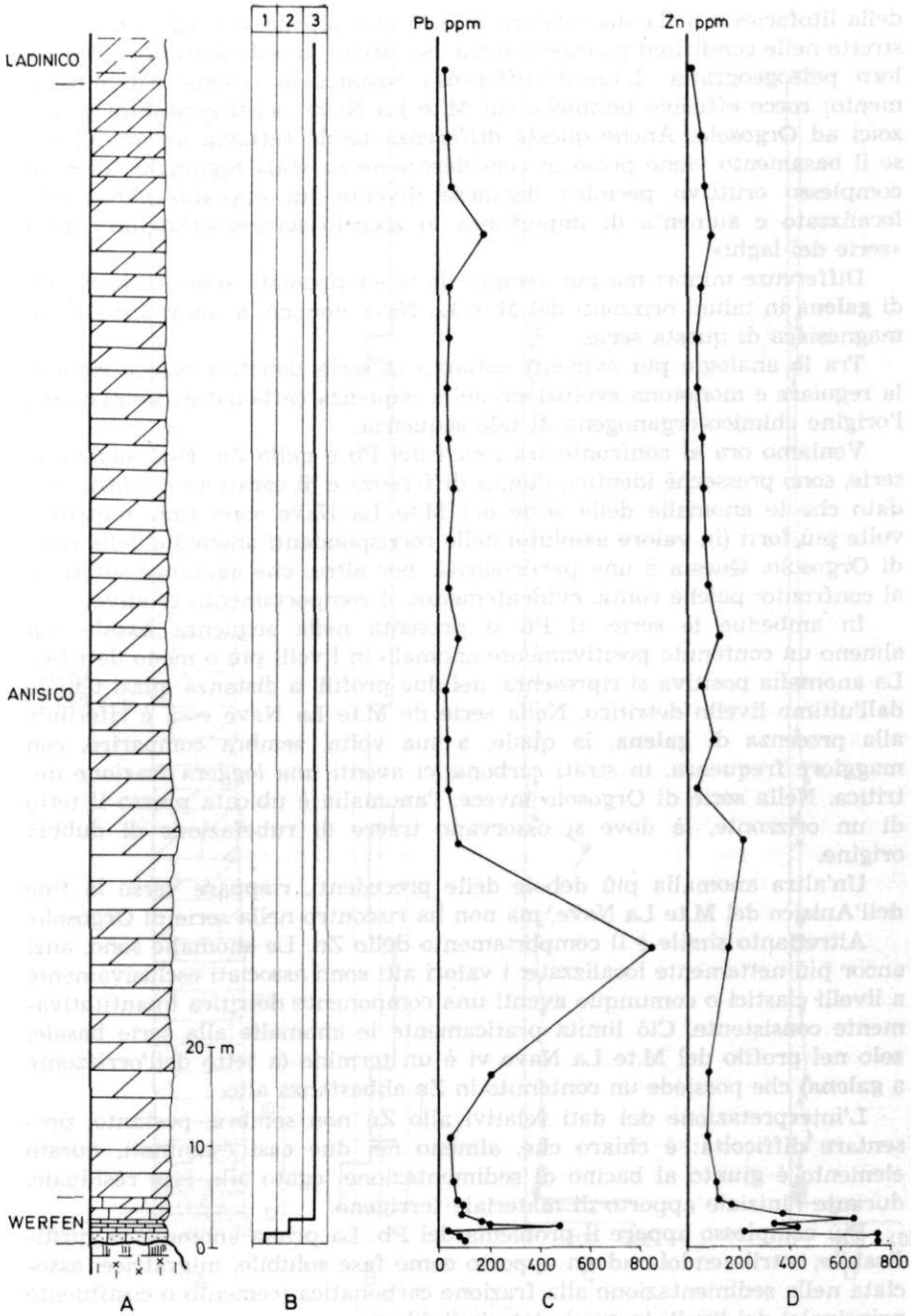
4.2. *Serie di Orgosolo.*

Per il piombo si notano contenuti relativamente elevati in due termini detritici della serie basale (rispettivamente, un conglomerato ed una arenaria grossolana, 250 e 328 ppm). Un altro picco (223 ppm) si riscontra nella parte superiore di un orizzonte, dove si osservano nella roccia tracce di rubefazione di dubbia origine. Valori debolmente oscillanti si registrano in corrispondenza di una breve sequenza, a sua volta oscillante fra termini calcareo-dolomitici e dolomitico-calcarei in uno spessore piuttosto limitato. Disponendo dei dati relativi ad un buon numero di campioni, appartenenti alla stessa formazione mesozoica ma provenienti da altre serie, è stato possibile calcolare i valori di **fondo** e di **soglia**, i quali hanno dato rispettivamente 51 e 163 ppm. I contenuti massimi descritti sono da considerarsi vere anomalie, che restano tali anche per una soglia calcolata aggiungendo al fondo il triplo della deviazione standard anzichè il doppio (in questo caso la soglia risulta di 219 ppm).

Per lo zinco osserviamo che i valori massimi coincidono con i primi tre termini della serie detritica basale (165, 225 e 205 ppm; rispettivamente conglomerato a cemento calcareo-dolomitico, arenaceo; arenaria conglomeratica, a cemento calcareo-dolomitico e arenaria fine, a scarso cemento calcareo). Oscillazioni di lieve entità si osservano lungo tutta la serie, ma non possono essere prese in considerazione in quanto i valori sono troppo lontani dalle soglie; rispettivamente, 155 e 212 ppm, tali per cui solo uno dei picchi discritti costituisce una «anomalia probabile», le altre due potendo essere considerate, tutt'al più, «anomalie possibili».

5. **Confronti: osservazioni e conclusioni**

Conviene anzitutto porre a confronto i due profili. Si può constatare immediatamente come essi presentino forti analogie nelle caratteristiche



Tav. I — Legenda

A **Colonna stratigrafica;** ***B*** **Curva litologica:** ***1*** **arenaria,** ***2*** **calcare,** ***3*** **dolomia;** ***C*** **Ciclo del Pb;** ***D*** **Ciclo dello Zn**

della litofacies e della sua evoluzione. Ciò presuppone analogie altrettanto strette nelle condizioni paleoecologiche dei bacini di sedimentazione e nella loro paleogeografia. L'unica differenza sostanziale risiede nell'imbasamento: rocce effusive permiche sul M.te La Nave, scisti cristallini paleozoici ad Orgosolo. Anche questa differenza tende tuttavia ad annullarsi, se il basamento viene preso in considerazione su scala regionale: allora il complesso eruttivo permico luganese diventa un episodio abbastanza localizzato e aumenta di importanza lo zoccolo scistoso-cristallino della «serie dei laghi».

Differenze minori ma pur sempre da tener presenti, sono le ricorrenze di **galena** in taluni orizzonti del M.te La Nave nonchè la composizione più magnesiaca di questa serie.

Tra le analogie più evidenti notiamo la serie detritica basale ridotta, la regolare e monotona evoluzione della sequenza carbonatica sovrastante, l'origine chimico-organogena di tale sequenza.

Veniamo ora al confronto tra i cicli del Pb e dello Zn. Essi, nelle due serie, sono pressochè identici: l'unica differenza è di carattere quantitativo, dato che le anomalie della serie del M.te La Nave sono fino a quattro volte più forti (in valore assoluto) delle corrispondenti anomalie della serie di Orgosolo. Questa è una particolarità, per altro, che aggiunge interesse al confronto: poichè conta, evidentemente, il comportamento relativo.

In ambedue le serie, il Pb si presenta nella sequenza basale con almeno un contenuto positivamente anomalo in livelli più o meno detritici. La anomalia positiva si ripresenta, nei due profili, a distanza quasi uguale dall'ultimo livello detritico. Nella serie de M.te La Nave essa è riferibile alla presenza di **galena**, la quale, a sua volta, sembra comparire, con maggiore frequenza, in strati carbonatici aventi una leggera frazione detritica. Nella serie di Orgosolo invece, l'anomalia è ubicata presso il tetto di un orizzonte, là dove si osservano tracce di rubefazione di dubbia origine.

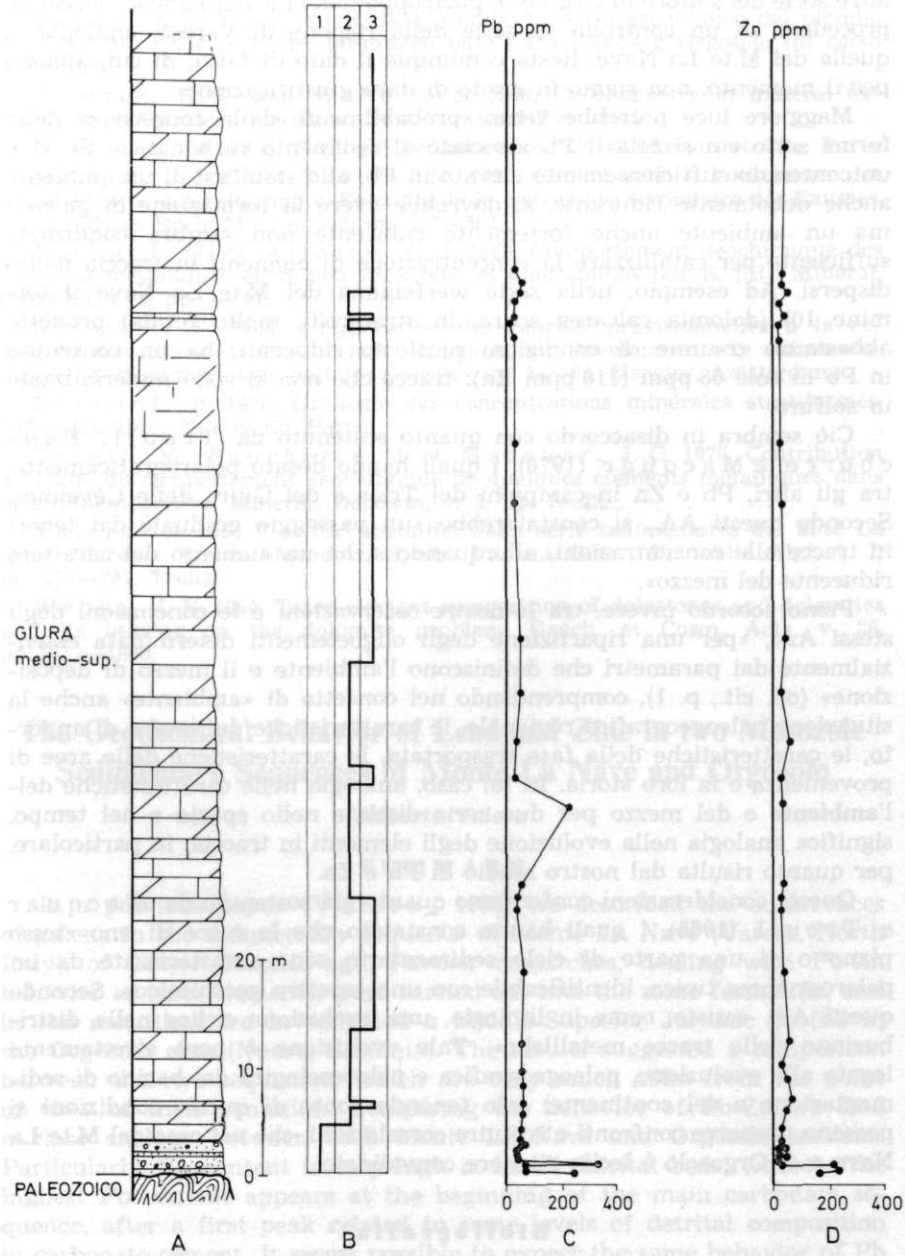
Un'altra anomalia più debole delle precedenti, riappare verso la fine dell'Anisico del M.te La Nave, ma non ha riscontro nella serie di Orgosolo.

Altrettanto simile è il comportamento dello Zn. Le anomalie sono, anzi ancor più nettamente localizzate: i valori alti sono associati esclusivamente a livelli clastici o comunque aventi una componente detritica quantitativamente consistente. Ciò limita praticamente le anomalie alla serie basale; solo nel profilo del M.te La Nave vi è un termine (a tetto dell'orrizzonte a **galena**) che possiede un contenuto in Zn abbastanza alto.

L'interpretazione dei dati relativi allo Zn non sembra, pertanto, presentare difficoltà: è chiaro che, almeno nei due casi esaminati, questo elemento è giunto al bacino di sedimentazione legato alla fase residuale, durante l'iniziale apporto di materiale terrigeno.

Più complesso appare il problema del Pb. La prima anomalia è giustificabile, attribuendola ad un apporto come fase solubile, migratrice, associata nella sedimentazione alla frazione carbonatica (cemento o costituente principale) dei livelli in cui è stata individuata.

La seconda anomalia ha un carattere del tutto particolare: **la sua ben precisa posizione nella colonna stratigrafica.** A questo proposito, ricor-



Tav. II — Legenda

A Colonna stratigrafica; *B* Curva litologica: *1* conglomerato e arenaria, *2* calcare dolomitico, *3* dolomia calcarea; *C* Ciclo del Pb; *D* Ciclo dello Zn

diamo che essa appare regolarmente (nella stessa posizione) anche in altre serie del settore di Orgosolo; purtroppo non ci è stato ancora possibile procedere ad un controllo su serie della regione di Varese, analoghe a quella del M.te La Nave. Resta comunque il dato di fatto; di cui, almeno per il momento, non siamo in grado di dare giustificazione.

Maggiore luce potrebbe venire probabilmente dalla conoscenza della forma sotto cui si cela il Pb associato al sedimento carbonatico. Se vi è un contenuto sufficientemente elevato in Pb, allo stabilirsi di un ambiente anche debolmente riducente, si dovrebbe avere la formazione di galena; ma un ambiente anche fortemente riducente non sembra condizione sufficiente per catallizzare la concentrazione di elementi in traccia molto dispersi. Ad esempio, nella serie werfeniana del M.te La Nave il termine 10) (dolomia calcarea scura, in straterelli, molto fetida) prodotto abbastanza comune di condizioni piuttosto riducenti, ha un contenuto in Pb di sole 68 ppm (110 ppm Zn): tracce che non si sono materializzate in solfuro.

Ciò sembra in disaccordo con quanto sostenuto da Treuil, Faucherre e Macquar (1970), i quali hanno dosato polarograficamente, tra gli altri, Pb e Zn in campioni del Trias e del Giura delle Cévennes. Secondo questi AA., si constaterebbe «un passaggio graduale dai tenori in tracce alle concentrazioni, allorquando si ha un aumento del carattere riducente del mezzo».

Pieno accordo invece, tra le nostre osservazioni e le conclusioni degli stessi AA., «per una ripartizione degli oligoelementi determinata essenzialmente dai parametri che definiscono l'ambiente e il mezzo di deposizione» (op. cit., p. 1), comprendendo nel concetto di «ambiente» anche la situazione paleogeografica regionale, le caratteristiche del mezzo di apporto, le caratteristiche della fase trasportata, le caratteristiche delle aree di provenienza e la loro storia. In tal caso, analogia nelle caratteristiche dell'**ambiente** e del mezzo per due serie distinte nello spazio e nel tempo, significa analogia nella evoluzione degli elementi in traccia; in particolare, per quanto risulta dal nostro studio di Pb e Zn.

Queste considerazioni confermano quanto già sostenuto da Macquar e Treuil (1965), i quali hanno constatato che le rocce di uno stesso piano o di una parte di ciclo sedimentario sono caratterizzate da un polarogramma tipico, identificabile con uno «spettro geochimico». Secondo questi AA. «esiste, come in litologia, una evoluzione ciclica nella distribuzione delle tracce metalliche». Tale evoluzione è però strettamente legata alla evoluzione, paleogeografica e paleoecologica del bacino di sedimentazione e del continente: solo tenendo conto di queste condizioni si possono proporre confronti e istituire correlazioni, che nel caso del M.te La Nave e di Orgosolo è lecito ritenere convalidate.

Bibliografia

Crocket, J. H., and Winchester, J. W. 1966, Coprecipitation of zinc with calcium carbonate. Geoch. et Cosm. Acta, v. 30, pp. 1093—1109.

Erhart, M. 1956, La genèse des sols en tant que phénomène géologique. pp. 90, Masson et C.ie, Paris.

Gardu, A. 1971, Prospezione geomineraria della zona compresa tra Oliena e Orgosolo (Sardegna). University of Cagliari, tesi di laurea inedita.

Gardu, A., e Valera, R. 1971, Comportamento geochimico del piombo e dello zinco nelle serie del Mesozoico basale tra Oliena e Orgosolo (in corso di stampa).

Hawkes, H. E., and Webb, J. S. 1962, Geochemistry in mineral exploration. 415 p. Harper & Row, New York and Evanston.

Lombard, A. 1956, Géologie Sédimentaire, 724 p. Masson et C.ie, Paris.

Macquar, J. C., et Treuil, M. 1965, Contribution à l'utilisation des oligoéléments en stratigraphie. Exemple de la couverture secondaire des Causses. Chron. Mines Rech. Min., n. 348, pp. 357—362.

Michard, G., et Allègre, C. J. 1969, Comportement géochimique des éléments métalliques en milieu réducteur et diagrammes (log S, pH). Mineral. Deposita, v. 4, pp. 1—17.

Nicolini, P. 1964, L'application des courbes prévisionnelles à la recherche des gisements stratiformes de plomb, in: Developments in sedimentology, v. 2, "Sedimentology and ore genesis", pp. 53—64. Elsevier, Amsterdam.

Nicolini, P. 1970, Gîtologie des concentrations minérales stratiformes. 792 p. Gauthier-Villars Ed. Paris.

Treuil, M., Faucherre, J. et Macquar, J. C. 1970, Contribution à l'étude du comportement géochimique de quelques éléments métalliques dans la sédimentogenèse. Mineral. Deposita, v. 5, pp. 1—22.

Valera, R. 1966, I solfuri metallici nella serie sedimentaria del M.te La Nave (Varese). Trento—Mendola, Symp. Int. sui Giac. Min. delle Alpi, v. I, pp. 217—241. Trento.

Weber, J. N. 1964, Trace element composition of dolostones and dolomites and its bearing on the dolomite problem. Geoch. et Cosm. Acta, v. 28, pp. 1817—1868.

The Geochemical Behavior of Lead and Zinc in two Mesozoic Sedimentary Sequences of Monte La Nave and Orgosolo

Roberto Valera

SUMMARY

In a previous paper (Valera, 1966) we described the occurrences of galena in the sedimentary sequence of Monte La Nave (Varese, North Italy), of Lower Triassic age. Further researches, dealing with Pb-Zn behavior as trace elements, were carried out into the same formation, and in the meantime we investigated a Middle-Superior Jurassic profile in the Orgosolo area (Nuoro, Sardinia). The results suggested a comparison between the two sequences, which are very much alike from the point of view of their evolution. Comparing the behavior of Pb-Zn we find a close analogy between both Monte La Nave and Orgosolo sections. Particularly, Zn content is very high in basal, detrital beds; whereas the highest Pb content appears at the beginning of the main carbonate sequence, after a first peak related to some levels of detrital composition in carbonate cement. It seems possible to expect the same behavior of Pb and Zn in different sedimentary sequences, having very close analogy in their evolution, depending upon similar evolution of paleogeography and paleoecology on the continent and in the sedimentation basins.

DISCUSSION

Zuffardi: I'd like to put two questions. First: are there any volcanics in the two sedimentary sequences you described? Second: have you any idea of the geochemical contents of Pb and Zn of the basements in the two series?

Valera: First answer, if there are any volcanic rocks, they don't appear. Especially in the Orgosolo series, I don't know it.

In Monte la Nave this horizon is widespread for many kilometers, but they were not observed.

The second question. There are no evaluations of the values of the basement in Sardinia. In Monte la Nave area a volcanic sequence of Permian age lies between Mesozoic sediments and Paleozoic metamorphic rocks: it is the so called granofiro of the Lugano country. There are some mineralizations, related to the Permian volcanics, which have been mined some years ago. But they are very localized. There are no direct connections between these small vein ore deposits and the Anisian-Ladinian rocks.

Stolfa: Do you exclude a biological origin for the anomalies found?

Valera: Well, in a previous paper I mentioned I had the idea that this high Pb content could be related to some particular facies. Especially for the sulfide form it can be related to the facies of reducing environment. In Orgosolo it is not so clear. In the sequence of Monte la Nave the reducing characteristics are not so important. For instance, there, we have a typical horizon with reducing characteristics (fossilized?) with only 68 ppm of Pb.

Stolfa: I would like to know how high your backgrounds are, just to judge the anomalies.

Valera: 50 ppm of Pb and 70 ppm of Zn at Monte La Nave, and Orgosolo 51 ppm of Pb and around 80 ppm of Zn.

Stolfa: They seem to me a little high with regard to some data available from the literature, especially for lead.

Valera: In the recent literature (for instance, Weber, 1964, in "Geochimica et Cosmochimica Acta") many data appear which are in good agreement with my results.

Stolfa: Analyzing materials like yours I found some interferences problems particularly for lead. Do you think your data may have been influenced by these phenomena? Did you use the background corrector for your analyses?

Valera: One known interference is especially from Ca against Zn and Pb, and it is usually quite difficult to cut it away. In the practice, as you know, there are many useful devices, which lead to correct results.

The background corrector is not present in our AAS instrument.

Schroll: I consider that you have made very important observations. The facts are as following: a crystalline complex was eroded, followed by

sedimentation in a shallow sea with an enrichment of metals like Pb and Zn. The enrichment of the metals can be observed only in the lower parts of the carbonate rock series. I remind on an other example not related to carbonate rocks. In Southern Germany (Oberpfalz) the crystalline complex of the Bohemian Mass was eroded. There were a sedimentation of sands with feldspars, mica and quartz. Groundwater mobilized lead from the feldspars and zinc from the micas. The formed kaolin shows a high lead content. Galena and cerussite were found in these sediments. The lead and zinc can be products of the weathering of crystalline complexes alone without relations to volcanic activities.