

1. - GEOCHIMICA DELLE ACQUE DI SCORRIMENTO SUPERFICIALE

L'idrosfera costituisce l'insieme di tutte le acque del nostro pianeta. La quantità d'acqua complessiva dell'idrosfera è di circa $1460 \times 10^6 \text{ km}^3$, di cui solamente l'1% costituisce la riserva d'acqua dolce pertinente alle acque di laghi e fiumi e di quelle sotterranee. Tra gli oceani e i continenti, per il tramite del vapore che si forma dagli oceani stessi e che si espande adiabaticamente nell'atmosfera, si instaura un scambio permanente di acqua, noto nel suo complesso come *ciclo idrologico* (fig. 1).

Tale ciclo, che trae energia prevalentemente dal sole, descrive i flussi, sia in fase liquida sia in fase vapore, fra i diversi serbatoi della Terra, ovvero: gli oceani ($1400 \times 10^6 \text{ km}^3$), i ghiacciai ($43.4 \times 10^6 \text{ km}^3$), le acque sotterranee ($15.3 \times 10^6 \text{ km}^3$), i laghi ($0.125 \times 10^6 \text{ km}^3$), i fiumi ($0.0017 \times 10^6 \text{ km}^3$) ed infine l'atmosfera (in media $0.0155 \times 10^6 \text{ km}^3$) (BERNER & BERNER, 1996).

Il ciclo idrologico viene generalmente descritto a partire dall'acqua meteorica, intesa come pioggia, grandine o neve, che raggiunge la superficie terrestre sotto forma di precipitazioni. La maggior parte di questa, originatasi dal vapore oceanico, ricade negli oceani stessi, in quanto questi costituiscono i 2/3 della superficie del globo (fig.1); quella che invece raggiunge i continenti vi sosta, prima di ritornare al mare, chiudendo così il ciclo idrologico, in funzione di molti fattori, fra i quali in particolare: la permeabilità del suolo all'infiltrazione e la permeabilità al movimento nel sottosuolo. Quando il suolo ha scarsa permeabilità (elevato contenuto di argilla), l'acqua meteorica defluisce rapidamente a valle (*runoff*), disegnando una fitta rete idrografica superficiale, convergendo prima verso i fiumi, eventualmente verso i laghi, ed infine al mare.

Come è facile intuire, la dinamica di questo processo è fortemente influenzata sia dall'entità delle precipitazioni e dalla loro distribuzione nel corso dell'anno (diversa intensità stagionale), sia dalle pendenze dei territori interessati. Quando il suolo ha una elevata permeabilità, ad esempio se costituito da depositi incoerenti, magari pianeggiante, percentuali consistenti di acqua meteorica percolano nel terreno alimentando falde freatiche e sorgenti. Comunque, qualunque sia il "vagabondaggio" sui continenti, tutta l'acqua finisce col ritornare in mare, e da qui di nuovo in atmosfera sotto forma di vapore.

I tempi di residenza dell'acqua nei vari serbatoi del ciclo idrogeologico sono molto diversi. Si va da un minimo di circa 11 giorni nell'atmosfera,

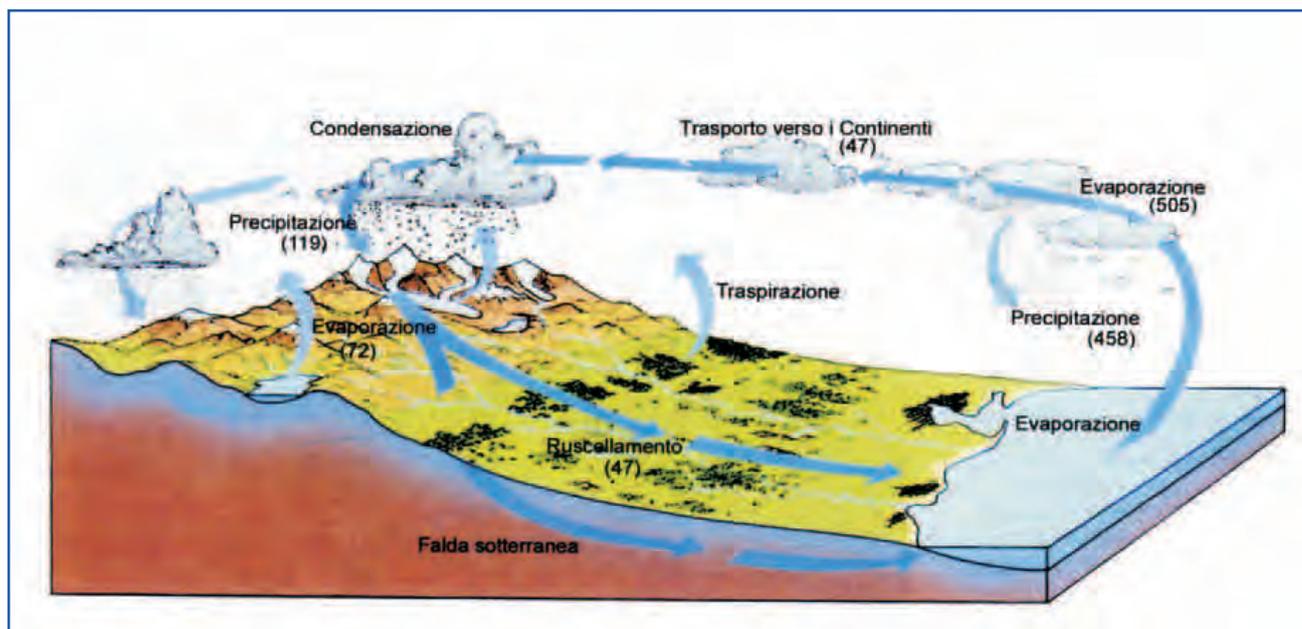


Fig.1 - Il ciclo idrologico (modificato da HAMBLIN & CHRISTIANSEN, 1998). I valori fra parentesi si riferiscono al flusso annuale di acqua fra i vari reservoir e sono espressi in 10^3 km^3 .

- The hydrologic cycle (modified from HAMBLIN & CHRISTIANSEN, 1998). The values between brackets refer to the annual water flow among the different reservoirs and are expressed in 10^3 km^3 .

alle migliaia di anni negli oceani. Nei continenti la velocità di flusso delle masse di acqua può essere sia molto elevata, come nel caso di fiumi o di circolazioni carsiche, sia estremamente bassa, come nel caso di acqua assorbita da formazioni sedimentarie argillose.

I fiumi, pur rappresentando una piccola percentuale del volume totale delle acque continentali (0.0002%), hanno altresì una funzione essenziale che gli deriva dal ruolo che essi assumono all'interno del ciclo idrologico, in quanto costituiscono le aste drenanti verso gli oceani, sia delle acque stesse, sia del materiale che esse erodono dalle terre emerse. Il trasporto del materiale asportato dai continenti può avvenire in vari modi: in soluzione, in sospensione, o per trascinamento sul fondo. Questo materiale può venire successivamente depositato, col diminuire dell'energia della corrente, in funzione di molti parametri, tra i quali: velocità e peso specifico dell'acqua stessa, nonché forma, dimensione e peso specifico del sedimento trasportato.

Dopo le prime indagini condotte da LIVINGSTONE (1963), GIBBS (1972), REEDER *et alii* (1972), HOLLAND (1978) & MEYBECK (1979), le caratteristiche geochemiche delle acque, del particolato in sospensione e dei sedimenti dei grandi bacini di drenaggio quali, ad esempio, Rio delle Amazzoni (e.g. STALLARD & EDMOND, 1981, 1983, 1987), Gange-Brahmaputra (e.g. SARIN *et alii*, 1989, 1992; GALY & FRANCE-LANORD, 1999),

Lena (E.G. GORDEEV & SIDOROV, 1993; HUH *et alii*, 1998), Orinoco (E.G. STALLARD *et alii*, 1991; EDMOND *et alii*, 1996) e Congo (e.g. GALLAIRET *et alii*, 1995) hanno attratto numerosi studiosi. Il carico sospeso e quello disciolto rappresentano infatti il contributo quantitativamente più importante che arriva agli oceani e, per questo motivo, fiumi con bacini idrografici estesi delimitano un ambiente rilevante per lo studio dei cicli biogeochimici degli elementi, per la definizione dei tassi di erosione fisica e chimica delle masse continentali, ed infine per la quantificazione del consumo di CO_2 durante l'alterazione delle rocce continentali (e.g. EDMOND *et alii*, 1995; GAILLAIRET *et alii*, 1995, 1997; GALY & FRANCE-LANORD, 1999; ROY *et alii*, 1999; CHEN *et alii*, 2002; PICOUET *et alii*, 2002; MILLOT *et alii*, 2002, 2003; MORTATI & PROBST, 2003).

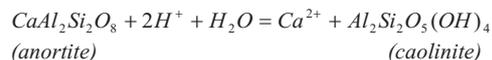
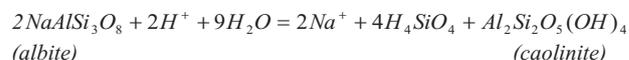
Aree limitate o porzioni di bacini idrografici sono state utilizzate per studiare i meccanismi dei processi di interazione acqua-roccia e di mescolamento fra acque di origine diversa (e.g. PANNO *et alii*, 2001a; NEAL *et alii*, 2002; WADE *et alii*, 2002; BANKS *et alii*, 2004; FARBER *et alii*, 2004; SMOLDERS *et alii*, 2004), o per risolvere specifiche problematiche ambientali, in particolar modo legate agli effetti indotti dall'attività antropica intesa come "agente" modificatore del chimismo naturale dei fiumi (e.g. CAMPOLO *et alii*, 2002; VONCINA *et alii*, 2002; MECK *et alii*, 2006; ROMERO *et alii*, 2006). In tabella 1 è riportato, a titolo d'esempio, l'apporto

solido annuo di alcuni dei più estesi fiumi del globo, elencati in ordine decrescente di portata. I primi 13 contribuiscono all'apporto oceanico annuale con 14000 km³ di materiale sospeso e disciolto, che corrisponde al 38% del volume totale (37400 km³) di tutti i fiumi della Terra; in particolare, il solo Rio delle Amazzoni contribuisce per il 17%, dieci volte più di un altro grande fiume come il Mississippi.

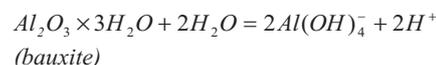
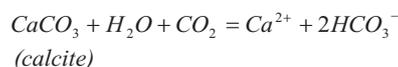
Gli elementi chimici in soluzione nelle acque superficiali provengono prevalentemente dall'alterazione dei minerali della crosta terrestre; i loro rapporti quantitativi dipendono dall'insieme dei processi chimico-fisici che vanno sotto il nome di "interazione acqua-roccia" e che coinvolgono reazioni tra l'acqua, i minerali e i gas (atmosferici o crostali), tra i quali la CO₂ è di gran lunga il più importante. Da un punto di vista generale, l'interazione delle acque con i suoli e con le rocce consiste in una serie di reazioni di idrolisi, ed eventuale neutralizzazione, alle quali partecipano: 1) l'acqua, 2) la CO₂ atmosferica solubilizzata come acido carbonico, 3) gli acidi organici dilavati dai suoli; 4) i minerali silicatici e carbonatici delle rocce, che si alterano rilasciando cationi, acido silicico (silice) e ioni bicarbonato in soluzione.

L'acqua altera i minerali delle rocce attraverso processi di dissoluzione chimica incongruente e congruente. Le reazioni di dissoluzione incongruente sono accompagnate da solubilizzazione

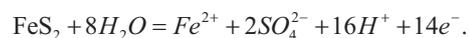
parziale del minerale primario e formazione di minerali secondari come sotto-prodotti. Tipiche reazioni di questo tipo si riferiscono, ad esempio, all'alterazione dei plagioclasti con formazione di caolinite:



Le reazioni di dissoluzione *congruente*, al contrario, non producono minerali secondari, ma esclusivamente soluti, come nel caso dell'alterazione di calcite e di bauxite:



Infine, si definiscono reazioni di alterazione redox quelle in cui si ha anche una variazione del numero di ossidazione di uno o più elementi, come ad esempio per la pirite:



(pirite)

Tab. 1 - *Dati idrologici e del carico solido/dissolto di alcuni dei principali fiumi del mondo elencati in ordine di portata decrescente (modificata da BERNER & BERNER, 1996).*

- Hydrological data and dissolved and suspended load values for some major world rivers listed in order of decreasing water discharge (modified from BERNER & BERNER, 1996).

FIUME	LOCALITA'	Portata (km ³ /anno)	Solidi Disciolti (10 ¹² g/anno)	Solidi Sospesi (10 ¹² g/anno)	Rapporto Disciolti/Sospesi	Area Drenaggio (10 ¹⁶ km ²)
Rio delle Amazzoni	Sud America	6300	275	1200	0.23	6.15
Zaire (Congo)	Africa	1250	41	43	0.95	3.82
Orinoco	Sud America	1100	32	150	0.21	0.99
Yangtze (Chiang)	Asia (Cina)	900	247	478	0.53	1.94
Brahmaputra	Asia	603	61	540	0.11	0.58
Mississippi	Nord America	580	125	210	0.60	3.27
Yenisei	Asia (Russia)	560	68	13	5.20	2.58
Lena	Asia (Vietnam)	525	49	18	2.70	2.49
Mekong	Asia	470	57	160	0.36	0.79
St. Lawrence	Nord America	450	75	520	0.14	0.97
Parana	Sud America	447	45	4	11.30	1.03
Irrawaddy	Asia	429	16	79	0.20	2.60
Mackenzie	Nord America	428	92	265	0.35	0.43
Columbia	Nord America	306	64	42	1.50	1.81
Indus	Asia (India)	251	35	10	3.50	0.67

Il tasso di dissoluzione dei minerali primari, l'eventuale formazione di minerali di alterazione intermedi e le variazioni delle concentrazioni delle specie disciolte nelle acque sono condizionate da vari fattori, tra cui: 1) il rapporto acqua/roccia, 2) il tempo di interazione, 3) la superficie specifica di reazione delle fasi solide e 4) la cinetica con cui le fasi primarie si solubilizzano e le eventuali fasi secondarie che si formano.

Le velocità di dissoluzione dei silicati sono state indagate, alla scala di bacino idrico, impostando una serie di bilanci di massa per i principali cationi, in relazione ai flussi medi in entrata (piogge) ed in uscita (corso d'acqua all'uscita del bacino). La differenza nella concentrazione di una data specie o elemento chimico, fra entrata ed uscita, è in effetti attribuita alla dissoluzione delle principali fasi mineralogiche che costituiscono le rocce presenti nel bacino (VELBEL, 1985). Rispetto ad altre fasi più solubili, quali solfati e carbonati, i processi di dissoluzione dei silicati procedono in genere abbastanza lentamente; tuttavia, a ragione della loro abbondanza nella crosta terrestre, a scala globale è stato stimato che la dissoluzione dei silicati contribuisce per il 45% al carico salino totale delle acque fluviali (STUMM & WOLLAST, 1990).

Sebbene la composizione chimica delle acque superficiali sia influenzata dai processi di alterazione meccanica, dal tipo di roccia e dalle caratteristiche morfologiche prevalenti del bacino, dalle condizioni climatiche, dalla presenza di vegetazione e dal fattore tempo, l'apporto salino conseguente al processo di interazione acqua-roccia è certamente il fattore più importante; tuttavia, data la complessità del sistema, la comprensione dell'origine dei soluti nelle acque dei fiumi rappresenta un argomento molto dibattuto e, pertanto, di particolare interesse.

I vari tipi di rocce che mediamente si rinvergono in affioramento rispondono in effetti in modo molto differenziato nei confronti dell'alterazione (APPELO & POSTMA, 1993; DREVER, 1997, e riferimenti al loro interno). Ad esempio, acque che interagiscono con rocce intrusive acide (graniti) o metamorfiche, ricche di quarzo (molto resistente all'alterazione), avranno contenuti salini bassi, anche inferiori a 100 mg/L. Al contrario, rocce vulcaniche basiche (basalti), a causa della maggior alterabilità dei minerali fessicci presenti, tenderanno a produrre acque più salate con valori dei rapporti $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ e $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ più elevati rispetto a quelli propri dell'alterazione di rocce acide. Le acque che drenano aree calcaree e dolomitiche saranno caratterizzate dall'abbondanza di ioni Ca^{2+} , Mg^{2+} e HCO_3^- , con valori di salinità com-

presi tra 100 e 600 mg/L, salinità per altro auto-limitata dalla solubilità della calcite e della dolomite. Arenarie, e in generale le formazioni detritiche con tenori variabili di sedimenti argillosi, hanno un comportamento più complesso. Infatti, i minerali di queste rocce sono relativamente resistenti ai processi di alterazione superficiale, e quindi il loro contributo alla salinità totale delle acque con le quali interagiscono sarà relativamente basso. Tuttavia, i sedimenti argillosi, ai quali sono comunemente associate pirite e calcite, faciliteranno sia un incremento nel contenuto di ioni SO_4^{2-} , previa ossidazione del solfuro, sia di ioni Ca^{2+} e HCO_3^- . I depositi argillosi possono tra l'altro contenere anche sali ciclici (spray marino) e le acque che interagiscono con essi tenderanno ad arricchirsi in Na^+ e Cl^- . Infine, acque con concentrazioni particolarmente elevate di sostanze disciolte sono generalmente tipiche di aree caratterizzate dalla presenza di rocce saline evaporitiche molto solubili.

Le concentrazioni degli ioni principali dei maggiori fiumi del mondo, riportate in Tabella 2 (in mg/L), indicano che la composizione chimica prevalente delle acque superficiali è dominata dalla coppia Ca^{2+} - HCO_3^- , con le uniche eccezioni rappresentate dal Fiume Colorado e dal Rio Grande, i quali contengono più ioni SO_4^{2-} che HCO_3^- . Inoltre, si osserva come normalmente i fiumi abbiano concentrazioni ioniche in cui $\text{Na}^+ > \text{K}^+$, $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ e $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$.

L'insieme eterogeneo delle sostanze chimiche che costituiscono il carico salino delle acque dei fiumi, viene comunemente suddiviso come segue (BERNER & BERNER, 1996):

1. materiale inorganico sospeso, comprendente gli elementi maggiori: Al, Fe, Si, Ca, K, Mg, Na e P;
2. specie ioniche maggiori disciolte, che comprendono: HCO_3^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , H_4SiO_4 , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} e K^+ ; tali specie sono a loro volta suddivisibili in due ulteriori gruppi:
 - a) specie derivanti dalla solubilizzazione anche di gas atmosferici quali ad esempio HCO_3^- e SO_4^{2-} , rispettivamente da CO_2 e SO_2 ;
 - b) Ca^{2+} , H_4SiO_4 , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} e K^+ , ed altri elementi che necessariamente provengono dall'interazione acqua-roccia;
3. elementi nutrienti disciolti, rappresentati da N, P (e in parte Si), che sono influenzati principalmente dall'attività biologica;
4. materiale organico disciolto e sospeso;
5. metalli in tracce sia disciolti che sospesi.

Come precedentemente accennato, i sistemi fluviali di paesi ad elevata industrializzazione o in forte sviluppo, e di aree densamente popolate, sono "perturbati" dalla presenza antropica che contribuisce talvolta pesantemente all'immissione

Tab. 2 - *Composizione chimica media di alcuni dei principali fiumi del mondo. Le concentrazioni sono espresse in mg/L (modificata da FAURE, 1998).*

- Mean chemical composition of some major world rivers. Concentrations are reported in mg/L (modified from FAURE, 1998).

		2+	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Nord America							
Missisipi	34	8.9	11	2.8	10	26	116
Colorado	83	24	95	5.0	82	270	135
Rio Grande	109	24	117	6.7	171	238	183
St. Lawrence	25	3.5	5.3	1.0	6.6	14.2	75
Mackenzie	33	10.4	7.0	1.1	8.9	36.1	111
Columbia	19	5.1	6.2	1.6	3.5	17.1	76
Yukon	31	5.5	2.7	1.4	0.7	22.0	104
Nelson	33	13.6	24.0	2.4	30.2	31.4	144
Frazier	16	2.2	1.6	0.8	0.1	8.0	60
Europe							
Danubio	49	9.0	9.0	1.0	20	24	190
Reno	41	7.2	1.4	1.2	1.1	36.0	114
Azov	43	8.6	17.1	1.3	16.5	42.0	136
Sud America							
Rio delle Amazoni	5.2	1.0	1.5	0.8	1.1	1.7	20
Orinoco	3.3	1.0	1.5	0.7	2.9	3.4	11
Parana	5	2.4	5.5	1.8	5.9	3.2	31
Guyana	2.6	1.1	2.6	0.8	3.9	2.0	12
Magdalena	15	3.3	8.3	1.9	13.4	14.4	49
Africa							
Congo (Zaire)	2.4	1.3	1.7	1.1	2.9	3.0	11
Zambezi	10	2.2	4.0	1.2	1.0	3.0	25
Niger	4.1	2.6	35.0	2.4	1.3	1.0	36
Nilo	25	7.0	17	4.0	7.7	9.0	134
Orange	18	7.8	13.4	2.3	10.6	7.2	107
Asia							
Yangtze	45	6.4	4.1	1.2	4.1	17.9	148
Mekong	14	3.2	3.6	2.0	5.3	3.8	58
Gange	25	5.0	4.9	3.1	3.4	8.5	105
New Zeland	8.2	4.6	5.6	0.7	5.8	6.2	50
Philippines	31	6.6	10.4	1.7	3.9	13.6	131

nelle acque di sostanze contaminanti, producendo sensibili effetti sulla composizione dell'acqua di un fiume. In questo caso il carico salino delle acque superficiali mostrerà una notevole variabilità, sia per quantità sia per qualità delle sostanze disciolte. Riferendoci a stime recenti (BERNER & BERNER, 1996) si può affermare che, con l'eccezione dello ione HCO₃⁻, tutte le specie ioniche maggiori: SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ subiscono incrementi ad opera di apporti antropici, rispettivamente del 43, 30, 28, 9, 8 e 7%.

In tabella 3 sono riassunte le concentrazioni dei componenti maggiori delle acque fluviali mondiali, in cui viene distinto il contributo "naturale" (valore corretto a meno del contributo antropico) da quello "reale" (valore della concen-

trazione misurata includendo anche il contributo antropico), in modo da poter evidenziare l'influenza dei diversi contributi naturali ed antropici sui valori di salinità totale (TDS).