



APAT

Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici

SERVIZIO GEOLOGICO D'ITALIA

Organo Cartografico dello Stato (legge n°.68 del 2.2.1960)

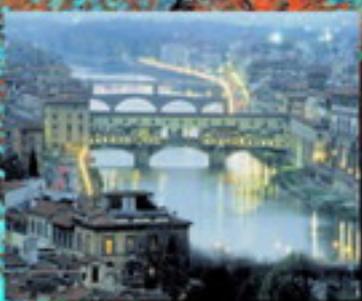
DIPARTIMENTO DIFESA DEL SUOLO

MEMORIE

DESCRITTIVE DELLA

CARTA GEOLOGICA D'ITALIA

VOLUME LXXIX



Indagine geochimica ed isotopica del carico disciolto nelle acque di scorrimento superficiale della valle dell'Arno: valutazione del contributo naturale ed antropico

Geochemical and isotopic investigation of the dissolved load in the running waters from the Arno valley: evaluation of the natural and anthropogenic input

Editor

BARBARA NISI



A P A T

Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici

SERVIZIO GEOLOGICO D'ITALIA

Organo Cartografico dello Stato (legge n° 68 del 2.2.1960)

DIPARTIMENTO DIFESA DEL SUOLO

MEMORIE

DESCRITTIVE DELLA

CARTA GEOLOGICA D'ITALIA

VOLUME LXXIX

**Indagine geochemica ed isotopica del carico disciolto nelle
acque di scorrimento superficiale della valle dell'Arno:
valutazione del contributo naturale ed antropico**

*Geochemical and isotopic investigation of the dissolved load in the running
waters from the Arno valley: evaluation of the natural and anthropogenic input*

di

NISI B., VASELLI O., BUCCIANI A., MINISSALE A., DELGADO HUERTAS A.,
TASSI F., MONTEGROSSI G.

Editor

Barbara NISI

Direttore responsabile : Leonello SERVA

REDAZIONE a cura del Servizio Cartografico, coordinamento base dati e tavoli europei

Dirigente: Norman ACCARDI

Capo Settore: Domenico TACCHIA

Coordinamento Editoriale, allestimento digitale: Marina COSCI

 **geda** srl - Torino 2008

PREMESSA

Le acque fluviali hanno rappresentato da sempre una risorsa vitale per l'uomo. In molte civiltà primitive, orientali e occidentali, i fiumi sono stati venerati sia come elementi della natura carichi di energia sacrale, sia come vere e proprie divinità. Città di rilevanza mondiale si sono sviluppate lungo i principali fiumi europei ed asiatici, i quali costituiscono ancora essenziali "snodi" commerciali.

Sin dall'antichità i fiumi hanno attratto vari studiosi, ed è probabilmente a Leonardo da Vinci che si deve un approccio scientifico sull'argomento. Egli, infatti, si applicò con continuità ed originalità allo studio della dinamica fluviale, e molti disegni ed osservazioni sono riportati nei vari Codici. E' possibile che il fascino per i fiumi fosse presente in lui fin dalla giovinezza, come dimostra un disegno a penna ed acquerello su carta, eseguito all'età di ventuno anni, esposto alla Galleria degli Uffizi, in cui viene raffigurata la morfologia della vallata dell'Arno dal lato del padule di Fucecchio e di Monsummano vista da Montalbano, nei pressi di Vinci. I risultati delle esperienze condotte, dopo attente osservazioni del movimento delle acque, dell'erosione, dello scorrimento superficiale e profondo, furono applicati da Leonardo a problemi pratici di canalizzazione. Nel codice Madrid II, f.22v e 23r, è riportata l'idea di un canale artificiale per collegare Firenze al mare. Secondo i suoi piani, il canale avrebbe dovuto deviare l'Arno verso Prato, Pistoia e Serravalle per poi ricongiungersi al corso naturale del fiume prima di Pisa. Sarebbe stato così possibile irrigare abbondantemente tutta l'area e rendere navigabile il percorso Firenze-Pisa che in questo tratto è tortuoso e difficile. L'occasione di realizzare il progetto fu data dalla guerra contro Pisa agli inizi del 1500. Molti, tra i quali Machiavelli, caldeggiavano infatti l'iniziativa con lo scopo di tagliar fuori la città nemica dal corso dell'Arno. L'opera fu effettivamente avviata, probabilmente con la sovrintendenza dello stesso Leonardo, appena rientrato dal nord d'Italia dove si era recato per studiare le pratiche di canalizzazione, ma fu ben presto abbandonata per difficoltà tecniche e per gli ostacoli posti dai pisani.

Un fiume è racchiuso all'interno di un bacino idrografico o imbrifero, delimitato dalle linee di displuvio (o linee di spartiacque) in cui si raccolgono le acque meteoriche. Queste sono convogliate, attraverso il ruscellamento superficiale, in impluvi progressivamente più importanti come si procede verso valle. Le acque degli affluenti alimentano il corso principale che rappresenta quindi l'asta drenante dell'intero bacino. La struttura di un bacino imbrifero, ovvero l'organizzazione dei diversi rami fluviali, costituisce la rete idrografica, che è in genere determinata dagli aspetti geologici e strutturali dell'area su cui essa è impostata.

I fiumi di grandi dimensioni (ad esempio il Rio delle Amazzoni) rappresentano il percorso attraverso il quale i prodotti dell'erosione dei continenti arrivano agli oceani. Poiché la natura e la quantità del carico disciolto e solido di un fiume sono in genere determinate dalle complesse interazioni tra clima, morfologia, assetto idrogeologico, litologia ed ecosistema, il loro studio consente di analizzare i processi di erosione a scala globale con importanti informazioni sui cicli biogeochimici degli elementi, sui tassi di denudazione dei continenti e sul consumo della CO₂ nelle reazioni di weathering (alterazione).

I fiumi sono tra i sistemi naturali che più hanno connessione con la società umana. Nella maggior parte dei casi essi rappresentano assi di attrazione per gli insediamenti urbani e la loro importanza è direttamente proporzionale alla scarsità locale di acqua, in particolare per le regioni aride. Esempio in proposito è il caso dell'Egitto, che Erodoto definì dono del Nilo, dove nessuna coltivazione sarebbe possibile senza quel fiume; una funzione analoga è stata svolta dal Tigri e dall'Eufrate nella regione mesopotamica. I fiumi assumono una rilevanza fondamentale anche in ambienti temperati, dove svolgono il ruolo di assi di penetrazione verso le zone interne e dove l'acqua viene utilizzata per sviluppare forme più complete e redditizie di agricoltura. Centri urbani di grandi dimensioni (si pensi a capitali europee come Roma, Parigi, Londra e le città danubiane) sfruttano la "risorsa fiume" per il costante funzionamento di industrie e centrali idroelettriche, sostenendo così lo sviluppo economico di una regione. Tuttavia, i fiumi giocano un ruolo di rilievo anche per la navigazione in quanto fungono da nastri trasportatori poco costosi per percorrere l'interno dei continenti. E' per questo motivo che sia le civiltà antiche sia quelle moderne hanno sempre sfruttato i grandi fiumi di pianura, apportando modifiche al loro corso, collegandoli con canali, costruendo porti fluviali ed altre infrastrutture.

A fronte di tanta utilità vi sono però anche aspetti negativi. I fiumi possono, infatti, provocare grandi calamità quali le inondazioni di vasti territori a seguito di piene, con distruzione di opere e perdita di vite umane. Tali calamità nei tempi recenti non sembrano più un solo fenomeno naturale, legato alla vita ciclica del fiume, ma sono attribuibili anche ad un cattivo governo del territorio e a modifiche che non tengono conto degli equilibri naturali di una regione. Il territorio toscano è uno di quelli che preserva ancora intatto il ricordo dell'alluvione di Firenze del 4 Novembre del 1966, quando il Fiume Arno ruppe gli argini chiamando a raccolta cittadini di varie parti del mondo, accorsi per contribuire alla salvaguardia di un patrimonio artistico-culturale dal valore inestimabile. Nel tentativo di evitare che tali eventi possano ripetersi, negli ultimi quattro decenni sono stati realizzati nel Bacino dell'Arno interventi di natura strutturale volti alla creazione di casse di espansione, all'abbassamento delle platee dei ponti nei tratti urbani, al rimboschimento delle aree montane dei bacini dei fiumi Arno e Sieve, alla costruzione del Lago di Bilancino a monte del Fiume Sieve, principale affluente dell'Arno. Molto è stato fatto da un punto di vista della regimazione idrogeologica per minimizzare i rischi di inondazione con caratteristiche catastrofiche,

mentre molto rimane ancora da fare per la definizione di un quadro conoscitivo completo sullo stato (bio)geochimico delle acque del Bacino dell'Arno, nonostante il crescente degrado della loro qualità. Tale situazione appare correlata, come in molte altre parti del mondo, allo sviluppo manifatturiero, artigianale e commerciale che trasforma territori a vocazione agricola in zone industriali. Questo comporta che la pressione antropica reale risulti essere di difficile gestione, visto che a fronte di una popolazione di circa 2.5 milioni di abitanti, che si distribuisce sull'intero Bacino dell'Arno, il carico effettivo è stimato equivalente a 8.5 milioni di abitanti.

Le indagini svolte dagli Enti preposti (quali Autorità di Bacino, ARPAT) e da ricercatori universitari e CNR indicano inequivocabilmente che l'Arno è un fiume inquinato fondamentalmente da liquami domestici, da scarichi dovuti a dilavamento rurale ed urbano, da scarichi accidentali di tipo industriale. Gli sforzi degli ultimi anni sono stati volti ad attenuare il carico antropico riversato nelle sue acque con la costruzione di impianti di depurazione dislocati principalmente nelle zone centro-occidentali del bacino, ma molto rimane ancora da fare. Se l'obiettivo primario era inizialmente quello di riparare ai danni causati da un progresso disordinato, oggi si avverte, invece, la necessità di approfondire le conoscenze sulla composizione chimica delle acque dell'Arno, per poter distinguere e quantificare i contributi naturali e antropici, al fine di pianificare interventi di mitigazione e risanamento.

L'obiettivo generale della monografia è quindi quello di fornire un quadro esauriente della situazione geochimica delle acque superficiali del Bacino dell'Arno, consapevoli che ciò rappresenta soltanto un piccolo passo in avanti per lo sviluppo delle conoscenze sui meccanismi che regolano l'ambiente fluviale e sulle dinamiche esistenti fra i diversi comparti dell'ecosistema che con il fiume interagiscono.

Barbara NISI

INTRODUZIONE

Da un punto di vista geochimico, la composizione delle acque del Bacino dell'Arno è il risultato di processi di interazione delle acque meteoriche con il substrato roccioso, processi a cui si vanno ad aggiungere gli apporti antropici, in particolar modo in prossimità dei centri urbani, delle aree industriali e delle zone a vocazione agricola ed agro-zootecnica. La disponibilità di un ampio data-set di dati geochimici e geochimico-isotopici a caratterizzazione spaziale e temporale è alla base di una fondata interpretazione, e di un'adeguata valutazione numerica dei processi in atto in un sistema altamente dinamico quale quello fluviale.

Per poter valutare in modo esteso lo stato ambientale attuale del Bacino dell'Arno, obiettivo di questa monografia, si è quindi reso necessario impostare uno studio multi-elementale basato su indagini geochimico-isotopiche del carico disciolto. Gli obiettivi sono schematicamente riassumibili come segue:

- i) costruzione di un'ampia base di dati geochimici costituita dalle specie maggiori, minori, azotate, dai metalli in traccia e dagli isotopi ambientali (ossigeno, idrogeno, carbonio, azoto, boro e stronzio), avvalendosi delle metodologie analitiche più consone;
- ii) individuazione del ruolo svolto dai processi naturali ed antropici (i.e. interazione acqua-roccia, ingressione marina, natura e sorgenti dell'inquinamento e così via), utilizzando più di 200 campioni d'acqua spazialmente distribuiti sull'intero bacino, successivamente integrato da altri prelievi in stazioni di misura opportunamente scelte;
- iii) analisi delle variazioni spazio-temporali mediante una serie di campionamenti orientati su base stagionale, utilizzando postazioni fisse di prelievo e conseguente aggiornamento ed implementazione dei dati e confronto con quelli pregressi;
- iv) analisi quantitativa dei contributi di potenziali end-member, e.g. rocce silicatiche, carbonatiche ed evaporitiche, acqua di mare e termale, inquinanti, utilizzando procedure statistiche e di modellizzazione inversa dei dati chimici.

Questo lavoro, oltre ad aggiornare lo stato ambientale delle acque superficiali del Fiume Arno rispetto alle ultime indagini condotte a livello bacinale nella seconda metà degli anni novanta (BENCINI & MALESANI, 1997; LA RUFFA & PANICHI, 2000, CORTECCI *et alii*, 2002), e a definire più in dettaglio la natura spaziale dei processi chimico-fisici, vuole approfondire gli aspetti relativi all'origine di alcune specie in soluzione (in particolare carbonio inorganico disciolto, stronzio, boro, nitrati ed elementi in traccia), al fine di evidenziare come la pressione antropica sia in grado di influenzare un sistema fluviale altamente complesso come quello dell'Arno.

L'esperienza acquisita dimostra che l'approccio metodologico integrato, proposto nel presente lavoro, appare indispensabile per comprendere lo stato ambientale, definito su base geochimica, di un territorio a partire dalla strategia di campionamento, dalla scelta del metodo analitico più opportuno, così come su procedure di trattamento del dato in grado di riconoscere e descrivere correttamente il fenomeno ambientale (fisico-chimico) nella sua dinamicità temporale e spaziale. L'integrazione delle varie informazioni ha quindi permesso di formulare un adeguato quadro di sintesi, sia a scala ridotta sia a scala dell'intero bacino, ponendo così le basi per confronti obiettivi con i dati pregressi e con situazioni in cui il reticolo fluviale sia localizzato in aree soggette ad elevata antropizzazione.

INTRODUCTION

Material transported by rivers consists of dissolved ions (dissolved load) and suspended sediment (solid load). The total load and the proportion represented by these fractions vary widely in different natural contexts, the main factors being associated with climate, lithology and anthropogenic pressure. Knowledge about riverine geochemistry plays a major role in environment management and protection as well as for understanding the cycles of the elements in the atmosphere-ocean-crust system. During weathering and erosion processes the elements are separated from the host rock and/or soil and carried as dissolved and solid phases into the river system. The chemical composition of river waters reveals the nature of weathering and a variety of other natural and anthropogenic perturbation processes on a basin-wide scale.

Water chemistry have initially been devoted to the definition of suitability for use purposes but the increase in knowledge has allowed to interpret the chemical data with respect to evolutionary processes and quality criteria. Man's impact on water system has created many environmental problems and investigation focusing on hydrogeochemical items is increasing, particularly with the aim to define and quantify pollution. Recent studies about rivers have indeed been focused on pollution monitoring and control (water quality projects), due to seaward transport of natural and anthropogenic materials and drainage from excessive fertilized or industrialised areas (e.g. BERNER & BERNER, 1996 and references therein). During the last two decades considerable discussions about environmental quality values, in terms of guidelines, criteria to define sill values or the objectives to be achieved, have involved the scientific and economical community. In this respect, geochemical investigations and statistical treatment of data are becoming fundamental tools to quantify both the water quality and the anthropogenic impact, particularly in industrialised and developing countries. Despite of this, the main Italian drainage basins (e.g. Po River) are still poorly studied by geochemical and statistical approaches, revealing the presence of a significant gap in the knowledge of our territory.

In this framework, the present geochemical survey carried out in the Arno River Basin (central-northern Apennines, Italy) has been aimed to propose new tools to visualise, quantify and model compositional changes affecting the running waters since, similarly to other rivers from the western countries, they represent a complex system dominated by different natural and anthropogenic contributions, whose proportions are defined by means of a variegated series of physical-chemical processes. In the Italian peninsula, the Arno River is the fourth for extension (8,228 km²) and the eighth in length (242 km). Several cities (e.g. Florence and Pisa) have benefited the vicinity of the main course in terms of historical and economical feedbacks, although drawbacks are represented by the many flooding events occurred in last few centuries. The catastrophic flood of November 1966 has however represented a turning point in the management of the river, but in these years, only systematic studies on the preparation of master plans regarding hydraulic risks have been completed, whereas few investigations have been devoted to the definition of the natural and anthropogenic inputs concurring to the chemical composition of the surface waters from the source to the mouth. As consequence, in the present study information from: i) geochemistry of main, minor and trace elements; ii) ¹⁸O/¹⁶O and ²H/¹H isotopic ratios in the H₂O molecule; iii) ¹³C/¹²C in Dissolved Inorganic Carbon (DIC) and ¹⁵N/¹⁴N and ¹¹B/¹⁰B ratios in dissolved nitrates and boron, respectively; iv) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopic ratios and v) statistical evaluation of the numerical results followed by the application of inverse modelling procedures, has allowed to formulate some basic guidelines to the investigation of other complex river systems affected by intense human activities.

Barbara NISI