

5. - GEOCHIMICA DI BASE DELLE ACQUE DELLA VALLE DELL'ARNO

5.1. - STUDI PREGRESSI

Con lo scopo di fornire, secondo gli autori, “*un quadro conoscitivo sullo stato globale dell'Arno, specie sui rapporti di interazione fra acque fluenti, carica solida, biosfera e agenti antropici*”, la prima indagine geochimica complessiva, a scala di bacino sulle acque superficiali dell'Arno, è stata condotta da BENCINI & MALESANI (1993). Successivamente, a questo set di dati geochimici di base sono stati prodotti, da LA RUFFA & PANICHI (2000) e CORTECCI *et alii* (2002), anche ricerche di natura isotopica, ricoprendo un lasso di tempo tra il 1988 e il 1997.

Sulla base dell'incremento di salinità e del cambiamento del chimismo lungo il corso del fiume, gli

Autori sopradetti identificano facies bicarbonato-alcalino terrose per le acque appartenenti al sottobacino del Casentino mentre, all'ingresso del Valdarno Superiore, in corrispondenza dell'immissione del Canale della Chiana, le acque dell'Arno tendono ad assumere composizioni più solfato-alcalino terrose, caratteristica questa che si accentua nel Valdarno Medio. In corrispondenza del Valdarno Inferiore, gli apporti in successione del Bisenzio e dell'Ombrone prima, e del Canale di Usciana poi, determinano un'ulteriore modifica del chimismo verso facies clorurato-sodiche. A partire da circa 25 km dalla foce, infine, le acque dell'Arno mostrano un deciso aumento di salinità e della componente clorurato-sodica, dovuta all'ingresso diretto sul fondo dell'alveo di acqua di mare.

BENCINI & MALESANI (1993) hanno anche analizzato la composizione mineralogico-petrografica dei sedimenti fluviali di fondo (*stream sediments*) dell'Arno, mostrando come la concentrazione e la distribuzione di alcuni metalli (Cu, Pb, Zn, Ni, Cr e Mn) sia in accordo con i tenori medi naturali dei sedimenti fluviali ed il linea con la loro mobilità geochimica. Inoltre, sugli *stream sediments* campionati, questi autori hanno evidenziato, tramite prove di cessione, che le concentrazioni dei metalli pesanti rilasciati in soluzione sono addirittura inferiori a quelle attese per processi di solubilizzazione e trasporto in condizioni "normali". Tale "incongruenza" viene spiegata dagli Autori come dovuta a processi di adsorbimento, da parte della sostanza organica presente nel carico solido e nella vegetazione algale e riparia, particolarmente attiva nel tratto di fiume compreso tra Firenze e Empoli.

Infine, gli stessi Autori, correlando i parametri chimici misurati con le portate del fiume, valutano un trasporto solido in soluzione pari a circa 1/3 del trasporto solido totale, a cui corrisponderebbe un'erosione media, all'interno del bacino, di 0.12 kg/m²/anno, mentre al trasporto in sospensione, responsabile dei restanti 2/3, è attribuibile un'erosione media di 0.25 kg/cm² per anno.

Circa dieci anni dopo questa prima indagine complessiva delle acque dell'Arno, LA RUFFA & PANICHI (2000) hanno studiato, anche su base stagionale, le composizioni e le variazioni isotopiche del $\delta^{18}\text{O}$ e del $\delta^2\text{H}$ lungo l'asta fluviale. Com'era prevedibile, nel periodo estivo questi Autori hanno evidenziato come siano le acque isotopicamente più pesanti a prevalere con valori del $\delta^{18}\text{O}$ prossimi a -5‰ e di $\delta^2\text{H}$ vicini a -35‰, mentre le piogge autunnali, isotopicamente più leggere, influenzando sia sulla ricarica delle falde che soprattutto sull'alimentazione diretta del fiume per ruscellamento, spostano mediamente la composizione isotopica verso valori più bassi. Le piogge

invernali, provenienti prevalentemente da perturbazioni atlantiche, sono ancor più impoverite in isotopi pesanti e quindi affette da un marcato frazionamento continentale. Queste, scorrendo rapidamente verso il fiume, con le falde ormai sature, modificano ancor più la composizione isotopica verso valori bassi ($\delta^{18}\text{O}$ medio invernale: -7.6‰). In altre parole, l'aumento della portata del fiume è accompagnato da un impoverimento in isotopi pesanti. A tale riguardo, ulteriori informazioni verranno fornite nel capitolo VII sulla base dei dati ottenuti nel presente studio.

CORTECCI *et alii* (2002), sulla base della composizione isotopica dello zolfo nello ione solfato in soluzione è [$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$], hanno mostrato un marcato progressivo incremento di $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ nelle acque dell'Arno, dalla sorgente (-10‰ a 12.5 km dalla sorgente) alla foce (9.6-16.3‰ a 239 km dalla sorgente), con valori mediamente più bassi per le acque campionate in luglio rispetto a quelle di novembre. L'origine dello ione solfato, isotopicamente leggero nei tributari delle aree sorgive del bacino, viene attribuita da questi autori, a processi di ossidazione della pirite contenuta nelle rocce sedimentarie del Casentino, mentre l'arrivo in Arno delle acque dell'Elsa e dell'Era, i tributari coi maggiori contenuti di solfato evaporatico messiniano ($\delta^{34}\text{S}=+19.4-23.5\%$ Saline di Volterra) e triassico ($\delta^{34}\text{S}=+14.6\%$), sposterebbe la composizione dello zolfo verso valori decisamente più positivi (CORTECCI *et alii*, 2007). D'altro canto, per i tributari Usciana, Ombrone e Bisenzio ($\delta^{34}\text{S} = 6.47-7.7\%$) viene riconosciuto anche un contributo isotopico pesante dello ione solfato, di origine antropica, associato probabilmente a Na_2SO_4 , largamente utilizzato in questa zona dall'industria tessile. Infine, una possibile origine dei solfati da fertilizzanti viene ipotizzata dagli Autori per spiegare sia gli alti valori di $\delta^{34}\text{S}$ (5.0‰), sia dei solfati in generale (117 mg/L), rinvenuti nel Canale della Chiana nel Luglio 1997.

Infine, a completezza del quadro riassuntivo riguardante gli studi pregressi effettuati a scala di bacino sulla Valle dell'Arno, DINELLI *et alii* (2005) hanno svolto indagini sulle sorgenti degli elementi in tracce e maggiori dei sedimenti fluviali. Su base geochimica gli Autori indicano che le caratteristiche dei sedimenti riflettono principalmente un'origine chimica e mineralogica dipendente dalle litologie presenti nel bacino e, subordinatamente, da un contributo antropico, per lo più localizzato in prossimità delle aree industrializzate, dove sono stati riscontrati valori elevati di Cr (250-790 mg/kg), Cu (90-213 mg/kg), Zn (230-1054 mg/kg) e Pb (50-98 mg/kg). Inoltre i dati chimici dei sedimenti indicano una maggior varia-

bilità nei tributari rispetto a quanto riscontrato nel Fiume Arno, il quale tende ad agire, come atteso, da "contenitore omogeneizzante".

5.2. - CLASSIFICAZIONE GEOCHIMICA DELLE ACQUE

Tutti i dati analitici ottenuti nel presente studio per le acque del Bacino dell'Arno sono riportati in Appendice (Tabelle A-H). Le concentrazioni delle specie maggiori (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^-), minori (Br^- , B, F^- e SiO_2), azotate (NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^-), nonché i valori della TDS sono riportati in mg/L, mentre gli elementi in traccia sono in $\mu\text{g/L}$. Sulla base dell'appartenenza al relativo sottobacino, i campioni sono stati siglati con i suffissi: "CA" (Casentino), "CH" (Valdichiana), "SI" (Sieve), "VAS" (Valdarno Superiore), "VAM" (Valdarno Medio) e "VAI" (Valdarno Inferiore); essi sono poi seguiti da numeri cardinali se rappresentativi di tributari, o da numeri romani se appartenenti al Fiume Arno. Nel caso dei fiumi Greve, Pesa e Sieve, è stata utilizzata una notazione diversa dalla precedente, ed il numero del campione è qui preceduto dalle sigle "GR ...", "PE ..." e "SI ...".

L'evoluzione della composizione chimica delle acque del Bacino dell'Arno, dalla sorgente alla foce, può essere illustrata seguendo il modello proposto da Gibbs (1970). L'assunto teorico su cui tale modello si basa è che la composizione chimica dei fiumi sia determinata, essenzialmente, dall'azione di tre processi distinti: i) alimentazione diretta da precipitazioni atmosferiche; ii) processi di interazione acqua/roccia e iii) fenomeni di evaporazione/precipitazione. Egli verificò questa ipotesi di lavoro confrontando la salinità (TDS) delle acque fluviali con il rapporto $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$, osservando poi come la distribuzione dei valori dei maggiori fiumi mondiali fosse inclusa, nel relativo diagramma di correlazione, all'interno di un'area a forma di "boomerang" (fig. 14).

La porzione inferiore destra del "boomerang" contiene quei fiumi dove la componente meteorica è prevalente e, quindi, fiumi caratterizzati da bassa salinità ed alto rapporto $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$. Con il procedere dell'azione dei processi d'interazione acqua-roccia, lungo il cammino dei fiumi, salinità e concentrazione dello ione Ca^{2+} tendono ad aumentare, sia per la progressiva dissoluzione della componente carbonatica dei suoli, sia per l'azione dei batteri con l'ossidazione degli acidi organici. Questi processi comportano un decremento del rapporto $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ che trova il suo minimo nella parte centrale del "boomerang" (processi di interazione acqua-roccia prevalenti)

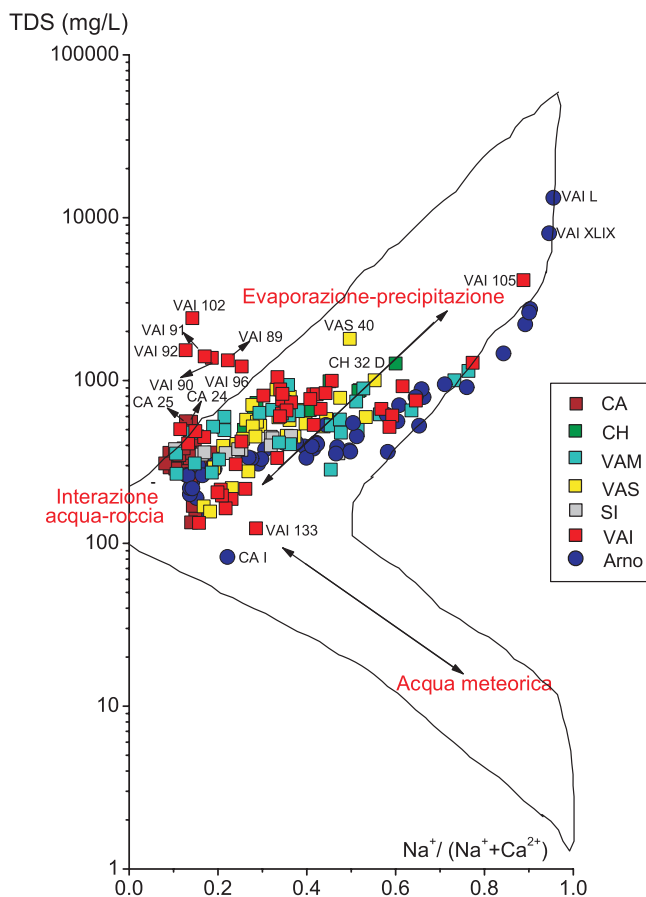


Fig. 14- Diagramma di Gibbs: TDS (in mg/L) vs. $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$, per le acque di scorrimento superficiale del Bacino dell'Arno. Simboli: Cerchio pieno blu per i campioni prelevati lungo il Fiume Arno; quadrato pieno per i tributari: marrone, Casentino (CA); verde, Valdichiana (CH); azzurro, Valdarno Medio (VAM); giallo, Valdarno Superiore (VAS); grigio, Sieve (SI); rosso, Valdarno Inferiore (VAI).

- Gibbs diagram: TDS (in mg/L) vs. $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ for the Arno Basin running waters. Symbols: full blue circle for Arno river; full square for tributaries: Casentino (CA), brown; Valdichiana (CH), green; Valdarno Medio (VAM), sky blue; Valdarno Superiore (VAS), yellow; Sieve (SI), grey; Valdarno Inferiore (VAI), red.

di figura 14. Successivamente, ed eventualmente, gli effetti evaporativi ed i processi di rimozione di CaCO_3 per precipitazione chimica in condizioni di saturazione provocano un'inversione di tendenza nell'andamento descritto in precedenza, e le acque fluviali si spostano nel diagramma di figura 14 verso valori più elevati di TDS e di $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$, assumendo una connotazione Na-alcalina, sempre più prossima a quella delle acque salmastre o marine. Queste ultime, si dispongono decisamente a destra nella porzione superiore del "boomerang" con alte salinità e alti rapporti $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$.

Nel diagramma di Gibbs (fig. 14), le acque del Bacino dell'Arno si posizionano in un settore di acque aventi caratteristiche compatibili con una predominanza di processi d'interazione acqua-roccia, caratterizzati da rapporti $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ compresi fra 0.1 e 0.4, e valori di TDS fino a 1000

mg/L. In particolare, i campioni prelevati lungo il corso dell'Arno, almeno fin dove i processi evaporazione/precipitazione e mescolamento con acqua di mare divengono significativi, presentano valori di TDS e relativo atteso aumento del rapporto $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ crescenti, procedendo dalla sorgente alla foce. I valori cambiano da Capo d'Arno (CA I), con TDS di soli ~80 mg/L e rapporto $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ di ~0.2, fino a Bocca d'Arno (VAI L), dove la TDS raggiunge più di 10000 mg/L e il rapporto $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ un valore di poco inferiore ad 1. Dalla figura 14 si può inoltre osservare sia la presenza di campioni che si posizionano al di fuori dell'area "boomerang", nell'intervallo di TDS fra 500 e 2500 mg/L e rapporti $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ fra 0.1 e 0.3, sia il fatto che i campioni dell'Arno sono sistematicamente caratterizzati da valori di TDS inferiori rispetto a quelli dei vari tributari. Sulla base del rapporto $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ è anche possibile distinguere i campioni appartenenti ai vari bacini, con le acque prelevate nei bacini montani (e.g. Casentino e Sieve) che mostrano rapporti $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ rispettivamente più bassi rispetto a quelli delle aree pianeggianti (e.g. Valdarno Medio e Valdarno Inferiore).

Per definire le varie facies geochimiche delle acque analizzate sono stati utilizzati i diagrammi triangolari $\text{Mg}^{2+} - (\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Ca}^{2+}$ per le specie cationiche (fig. 15) e $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - (\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ per quelle anioniche (fig. 16), costruiti a partire dalle concentrazioni espresse in meq/L. Il diagramma dei cationi (fig. 15) evidenzia come la maggior parte delle acque sia caratterizzata da una netta prevalenza dello ione Ca^{2+} ; nell'area prossima al vertice ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) si localizzano invece alcuni tributari, provenienti prevalentemente dai sottobacini del Valdarno Medio e Inferiore, oltre a due della Valdichiana (CH 32 D e CH 32 A), e due del Valdarno Superiore (VAS 46 e VAS 52). Le acque appartenenti all'asta fluviale dell'Arno e ubicate nel campo di pertinenza dello ione Ca^{2+} , appartengono al Valdarno Inferiore, ad eccezione del campione VAS XXIII che appartiene al sottobacino del Valdarno Superiore. Dal campione Arno a Mezzana (VAI XLIV) al campione Bocca d'Arno (VAI L), quest'ultimo a pochi centinaia di metri di distanza dalla foce, le acque tendono verso la composizione dell'acqua marina, mentre i restanti campioni dell'Arno si allineano, assieme ai tributari, in direzione del vertice ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$). Così come il diagramma dei cationi suggerisce il Ca^{2+} come ione prevalente, così la corrispondente figura degli anioni mostra una prevalenza di acque a composizione $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ (fig. 16). E' da rilevare la tendenza ad un arricchimento dello ione SO_4^{2-} per le acque

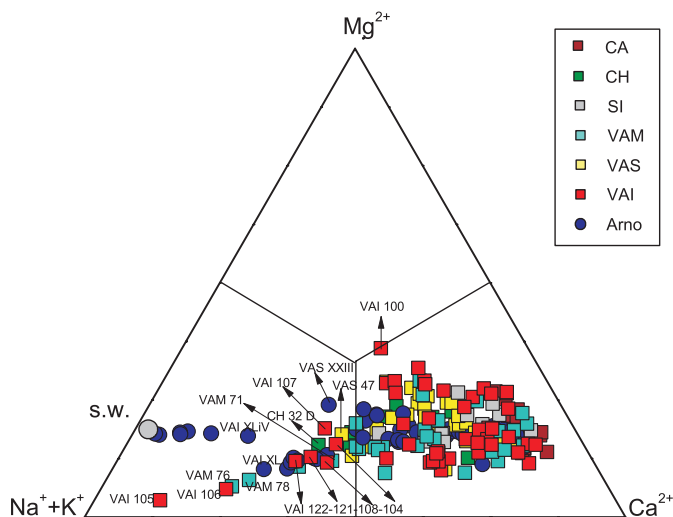


Fig. 15 - Diagramma ternario per le specie cationiche $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$. Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.
- $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ ternary diagrams for the Arno Basin waters. Symbols as in figure 14; S.W. = seawater.

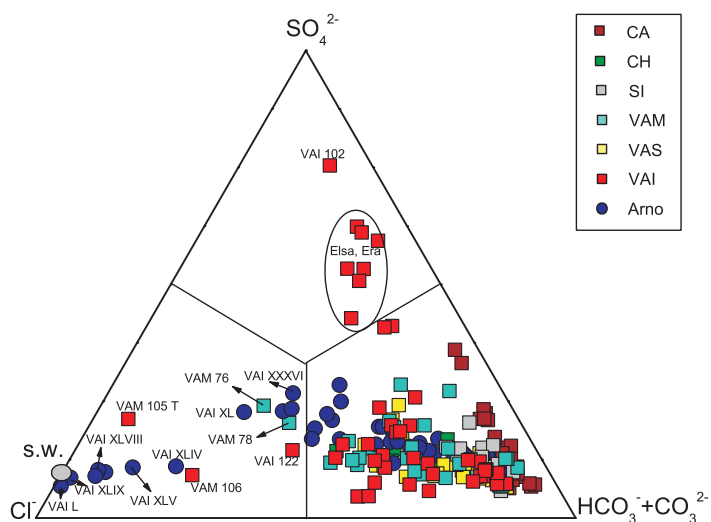


Fig. 16 - Diagramma ternario per le specie anioniche $\text{SO}_4^{2-} - (\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}) - \text{Cl}^-$. Simboli come in fig. 14. S.W. acqua marina.
- $\text{SO}_4^{2-} - (\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}) - \text{Cl}^-$ ternary diagrams for the Arno Basin waters. Symbols as in fig. 14; S.W. = seawater.

superficiali appartenenti al sottobacino del Casentino, imputabile ai processi di ossidazione a carico della pirite dispersa nei sedimenti che costituiscono il bacino stesso e come evidenziato dalle analisi isotopiche del $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ (CORTECCI *et alii*, 2002). Alcuni campioni, ad esempio le acque appartenenti ai sottobacini dell'Elsa e dell'Era, si collocano nel campo dello ione SO_4^{2-} , mentre nella porzione di pertinenza dello ione Cl^- si posizionano le acque relative all'asta fluviale dell'Arno a cui si aggiungono quelle del Canale Usciana (VAI 105), del Canale Scolmatore (VAI 106) e del Fiume

Ombrone (VAM 76, 78). Anche in questo diagramma le acque dell'Arno in prossimità della foce (dal VAI XLIV al VAI L) tendono ad allinearsi verso la composizione dell'acqua di mare.

Riassumendo, le acque dell'Arno e dei suoi tributari presentano una facies chimica prevalentemente bicarbonato-calcica e, in alcuni casi, bicarbonato-solfato-calcica e clorurato-alcalina. All'aumentare della salinità le acque passano da $\text{Ca}^{2+}(\text{Mg}^{2+})\text{-HCO}_3^-$ (Casentino), a $\text{Ca}^{2+}(\text{Mg}^{2+})\text{-SO}_4^{2-}$ (Elsa ed Era), a $\text{Na}^+(\text{K}^+)\text{-Cl}^-$ (da Camaioni a Bocca d'Arno). E' infine da sottolineare che le acque del Canale Usciana (VAI 105), dello Scolmatore (VAI 106), del Fiume Ombrone (VAI 76, 78), e in parte del Canale della Chiana (CH 32 D), abbiano una facies prevalentemente clorurato-alcalina.

5.3. - LE SPECIE IONICHE MAGGIORI

Come mostrato nei diagrammi triangolari, le acque del Bacino dell'Arno sono prevalentemente bicarbonato-calciche, in accordo con il chimismo tipico delle acque di scorrimento superficiale in climi temperati (e.g. APPELO & POSTMA, 1993, DREVER, 1997). Al fine di definire le relazioni fra le specie maggiori in soluzione, la loro origine e gli eventuali apporti e/o interazioni di varia natura con l'ambiente geologico, saranno di seguito presentati alcuni diagrammi binari rappresentativi di processi evolutivi, in cui gli elementi sono espressi in meq/L per meglio confrontare i reali rapporti chimici. Tali diagrammi verranno utilizzati per effettuare alcune considerazioni di sola natura descrittiva, essendo l'analisi statistica quantitativa preclusa dalla condivisione di componenti comuni in ascissa ed ordinata (ATKINSON, 1986).

I diagrammi di relazione $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ e Na^++K^+ in funzione di TZ^+ , dove TZ^+ rappresenta la somma dei cationi principali ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}+\text{Na}^++\text{K}^+$), sono riportati rispettivamente nelle figure 17 e 18. In generale, a parità di TZ^+ , le acque dei tributari presentano contenuti di ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$) più elevati dei campioni dell'Arno (fig. 17). I campioni dell'Elsa, Era ed Ambra (VAI 92, VAI 91, VAI 90, VAI 96, VAI 95, VAI 102, VAS 40) mostrano valori di TZ^+ compresi fra 15 e 35 meq/L e ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$) compresi fra 12 e 31 meq/L, valori particolarmente elevati rispetto al totale dei dati. Si differenziano il Canale dell'Usciana (VAI 105), il Canale della Chiana (CH 32 D) e il Fiume Ombrone (VAI 76, 78), che presentano concentrazioni tendenzialmente più elevate di TZ^+ (compresi fra 15 e 65 meq/L) rispetto a quelli di $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ (compresi fra 5 e 10 meq/L). Come prevedibile le acque dei tributari apparte-

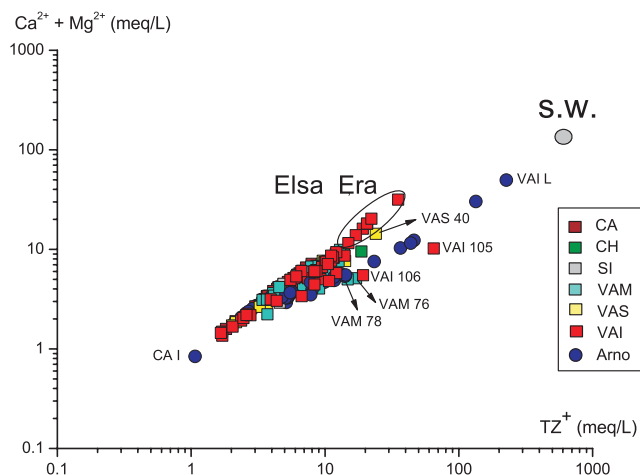


Fig. 17 - Diagramma binario ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$) vs. TZ^+ . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.
- ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$) vs. TZ^+ binary diagram. Symbols as in figure 14; S.W. = seawater.

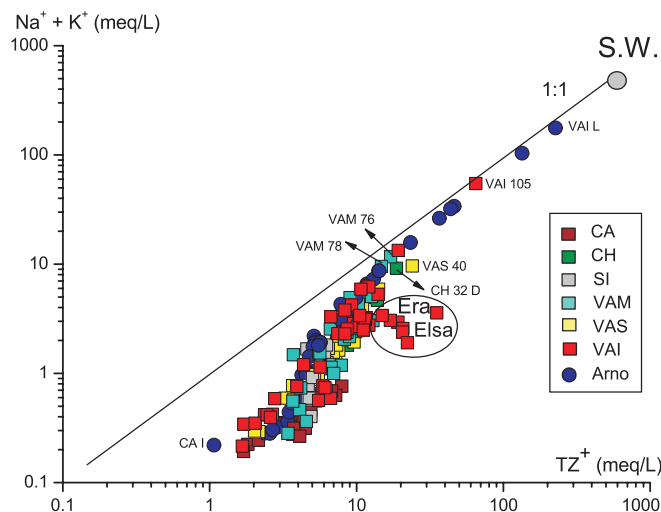


Fig. 18 - Diagramma binario (Na^++K^+) vs. TZ^+ . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.
- (Na^++K^+) vs. TZ^+ binary diagram. Symbols as in figure 14; S.W. = seawater.

menti al sottobacino del Casentino sono quelle che mostrano minori concentrazioni di ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$) e (Na^++K^+). Passando dal Valdarno Superiore, dopo l'immissione del Canale della Chiana, al Valdarno Medio e Inferiore, si può osservare come la percentuale di Na^++K^+ rispetto a TZ^+ (fig. 18) tenda decisamente ad aumentare, avvicinandosi asintoticamente alla retta che definisce il rapporto $(\text{Na}^++\text{K}^+)/\text{TZ}^+=1$. Le acque che si dispongono in maniera asintotica sono quelle dell'asta fluviale dell'Arno in prossimità della foce e quelle di Usciana (VAI 105), Ombrone (VAM 76, 78) e Chiana (CH 32 D). Confrontando la figura 17 con la figura 18, si può riconoscere chiaramente come le acque appartenenti ai sottobacini dell'Elsa e dell'Era mostrino una predominanza dei cationi

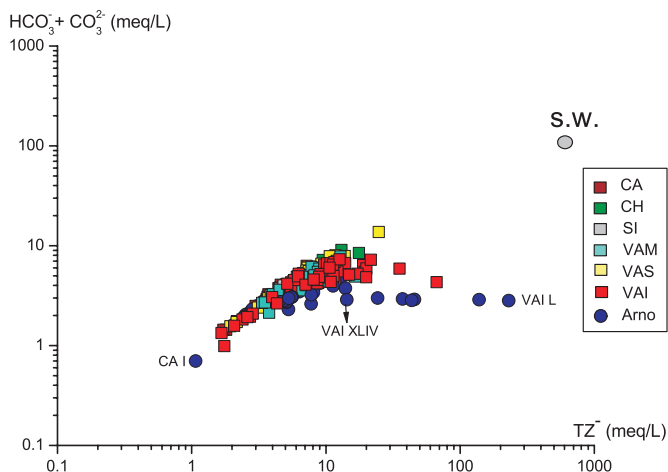


Fig. 19 - Diagramma binario $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ vs. TZ^- . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.

- $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ vs. TZ^- binary diagram. Symbols as in figure 14; S.W. = seawater.

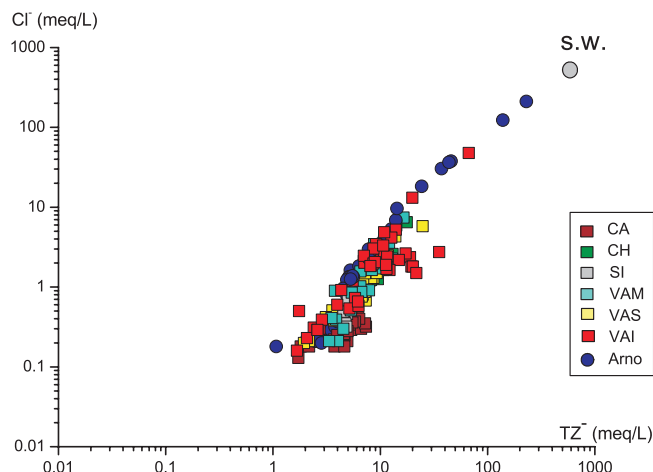


Fig. 20 - Diagramma binario Cl^- vs. TZ^- . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.

- Cl^- vs. TZ^- binary diagram. Symbols as in figure 14; S.W. = seawater.

$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ rispetto a $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$.

Il diagramma $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ vs. TZ^- in figura 19, dove TZ^- in questo caso rappresenta la somma degli anioni principali ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$), mostra come la concentrazione degli ioni $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ in soluzione sia limitata, presumibilmente controllata dal prodotto di solubilità dei minerali carbonatici. Le concentrazioni di $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, in relazione ai valori TZ^- lungo il corso del Fiume Arno, aumentano infatti progressivamente dal campione Capo d'Arno (CA I = 0.7 meq/L e $\text{TZ}^- = 1.07$ meq/L) a Mezzana-Pisa (VAI XLIV = 2.88 meq/L e $\text{TZ}^- = 14.32$ meq/L), dopo di che, i valori si mantengono simili fino al campione Bocca d'Arno (VAI L), con un valore pari a 2.82 meq/L, mentre TZ^- continua ad aumentare fino 230 meq/L.

Le relazioni tra TZ^- con Cl^- e SO_4^{2-} (fig. 20 e fig. 21) ricalcano in parte quanto osservato per i cationi con cui questi anioni solitamente sono associati, ossia, rispettivamente, $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ e $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, anche se i tenori di Cl^- sono generalmente più bassi della somma dei metalli alcalini, e il *decoupling* dello ione SO_4^{2-} , relativamente all'acqua di mare e alle acque dei bacini dell'Elsa e dell'Era, risulta più evidente.

Le correlazioni tra specie chimiche nei diagrammi binari possono essere talora convenientemente confrontate con rette che rappresentano i rapporti stechiometrici tra le specie considerate. Ad esempio, dal diagramma $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ vs. $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (fig. 22), si osserva una correlazione positiva tra le specie considerate, con la maggior parte dei campioni che va a distribuirsi lunga la retta stechiometrica. Alcuni campioni, appartenenti ai sottobacini dell'Elsa, dell'Era, al Canale Usciana (VAI 105) e all'Arno in prossimità della

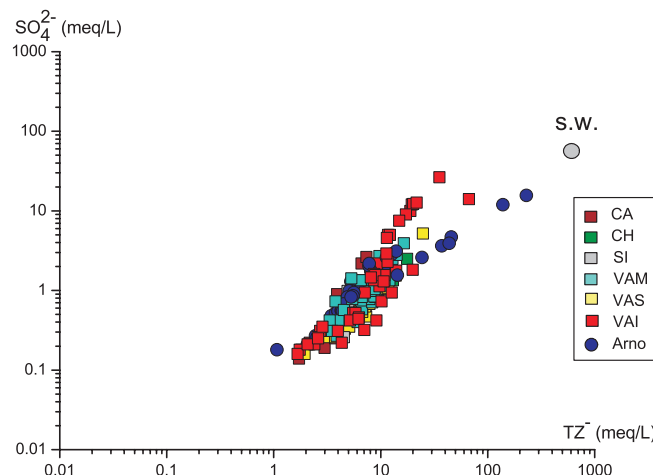


Fig. 21 - Diagramma binario SO_4^{2-} vs. TZ^- . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.

- SO_4^{2-} vs. TZ^- binary diagram. Symbols as in figure 14; S.W. = seawater.

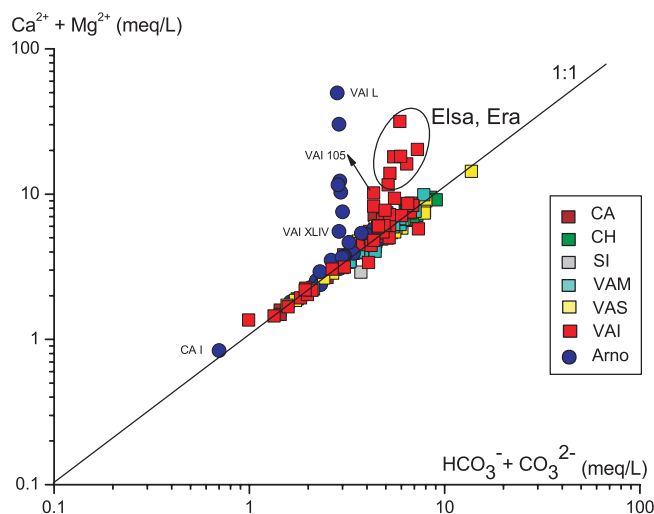


Fig. 22 - Diagramma binario $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ vs. $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$. Simboli come in figura 14.

- $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ vs. $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ binary diagram. Symbols as in figure 14.

foce a partire dal campione VAI XLIV (km 221.5 dalla sorgente), presentano un eccesso di ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$). In tali acque, le concentrazioni di ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) sono quindi bilanciate da altri anioni, come SO_4^{2-} e/o Cl^- .

In particolare, il diagramma $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ vs. $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (fig. 23) evidenzia come la maggior parte dei campioni si adatti alla retta di equiconcentrazione e come, al contrario del diagramma precedente, anche le acque dei sottobacini dell'Elsa e dell'Era si localizzino in questo diagramma sulla retta stechiometrica.

Sulla base dei diagrammi delle fig. 22 e 23 si può quindi ragionevolmente affermare che le concentrazioni delle specie carbonatiche e solfatiche nonché del calcio e del magnesio in soluzione, derivano da circolazione e lisciviazione di rocce carbonatiche ed evaporitiche (gessi), per altro largamente diffuse all'interno del Bacino dell'Arno.

Nel diagramma binario $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ (fig. 24), in cui sono riportate la retta stechiometrica, e quella del

atteso, sulla retta dell'acqua di mare.

Nel diagramma Cl^- vs. SO_4^{2-} di fig. 25 le acque degli affluenti appartenenti al Casentino, alla Sieve, e quelle provenienti dall'Elsa e dall'Era, tendono a discostarsi maggiormente dalla retta di diluizione con l'acqua di mare, mostrando, a parità di contenuto dello ione Cl^- , incrementi maggiori in ioni SO_4^{2-} . Questo suggerisce che l'apporto dello ione SO_4^{2-} non è univoco, e che solamente in prossimità della foce sembra essere "controllato" dall'intrusione marina. E' inoltre da rilevare, come già evidenziato nel diagramma triangolare di fig. 16, l'arricchimento dello ione SO_4^{2-} rispetto al Cl^- nelle acque del Casentino, da imputarsi ai processi di ossidazione della pirite dispersa nelle arenarie oligoceniche. Infine, i campioni Fosso Imperiale (VAI 108), Canale Calcinaia (VAI 104) e Canale Usciana (VAI 106 a Ponte a Buggiano) si posizionano sulla retta di diluizione con l'acqua di mare, assieme alle acque del Fiume Arno prossime alla foce.

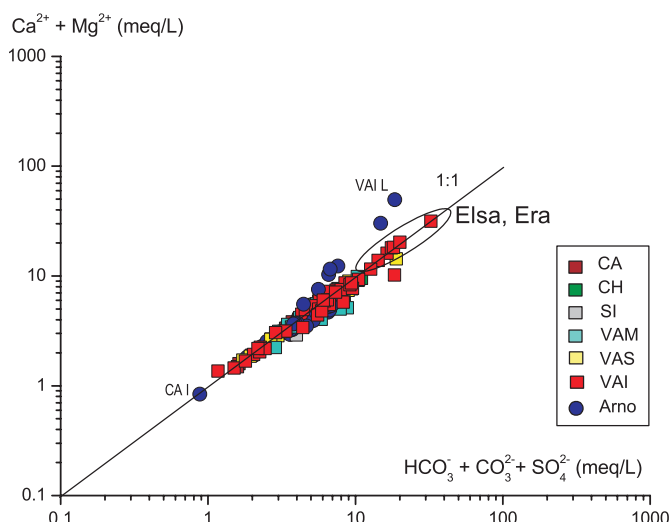


Fig. 23 - Diagramma binario ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) vs. ($\text{HCO}_3^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$).
 Simboli come in figura 14.
 - ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) vs. ($\text{HCO}_3^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$) binary diagram. Symbols as in figure 14.

rapporto $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$ (0.85, FAURE, 1998) nell'acqua di mare, si osserva come la maggior parte dei campioni presenti arricchimenti in sodio, con un rapporto $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$ compreso fra ~ 1.2 e 1.9 , suggerendo come la sorgente di questi ioni non sia imputabile alla sola dissoluzione di NaCl (pur presente nelle rocce mio-plioceniche del bacino) o all'ingresso di acque salate, ma presumibilmente all'alterazione di minerali silicatici (e.g. albite e plagioclasio). Le acque del Fiume Arno che interagiscono con l'intrusione marina, già a 20-25 km dalla foce (e.g. BENCINI & MALESANI, 1993), vanno invece a distribuirsi, come

5.4. - LE SPECIE IONICHE MINORI ED AZOTATE

Alcune tra le specie minori in soluzione, come Br^- , B , F^- , SiO_2 , nonché le specie azotate (NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^-), risultano particolarmente importanti per evidenziare processi geochimici naturali ed eventuali contributi antropici.

Lo ione Br^- presenta un comportamento geochimico simile a quello del Cl^- e poiché quest'ultimo viene normalmente utilizzato come tracciante nelle acque naturali (FETH, 1981), in quanto ione conservativo che solitamente non partecipa a processi di precipitazione chimica o di assorbimento, il rapporto $\text{Cl}^- / \text{Br}^-$ può essere considerato un buon indicatore per ricostruire l'ambiente di circolazione delle acque (WHITTEMORE, 1995; EDMUNDS, 1996; DAVIS *et alii*, 1998). Nel diagramma Cl^- vs. Br^- di figura 26, oltre alla retta del rapporto di questi elementi nell'acqua di mare ($\text{Br}^- / \text{Cl}^- = 0.0034$), sono riportate anche quelle corrispondenti ai valori di 1:50 e 1:2000, per evidenziare la presenza di arricchimenti relativi nei due anioni. Le acque meteoriche sono normalmente caratterizzate da rapporti $\text{Cl}^- / \text{Br}^-$ compresi fra 50 e 150 (WINCHESTER & DUCE, 1967), mentre le acque di falda presentano intervalli di variazione più ampi: da ~ 200 (salamoie) ad oltre 10000 (soluzioni acquose da dissoluzione di evaporiti marine) (WHITTEMORE, 1995; DAVIS *et alii*, 1998). La presenza di Cl^- da inquinamento antropico, d'altra parte, comporta la modifica del rapporto verso bassi rapporti di $\text{Br}^- / \text{Cl}^-$ (VENGOSH & PANKRATOV, 1998), i quali tenderanno quindi a

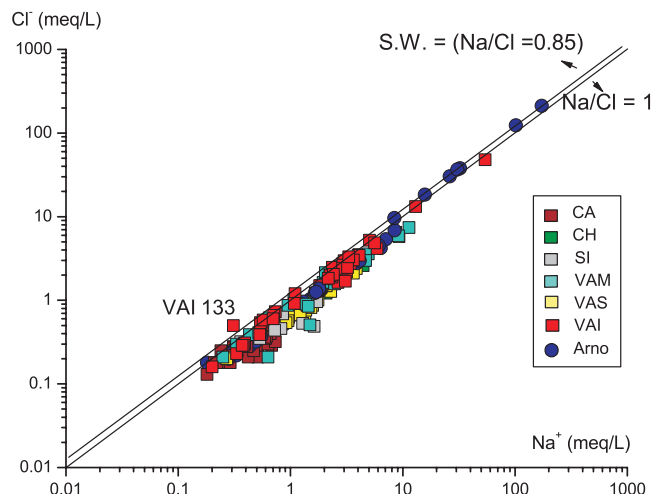


Fig. 24 - Diagramma binario Cl^- vs. Na^+ . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.
- Cl^- vs. Na^+ binary diagram. Symbols as in figure 14; S.W. = seawater.

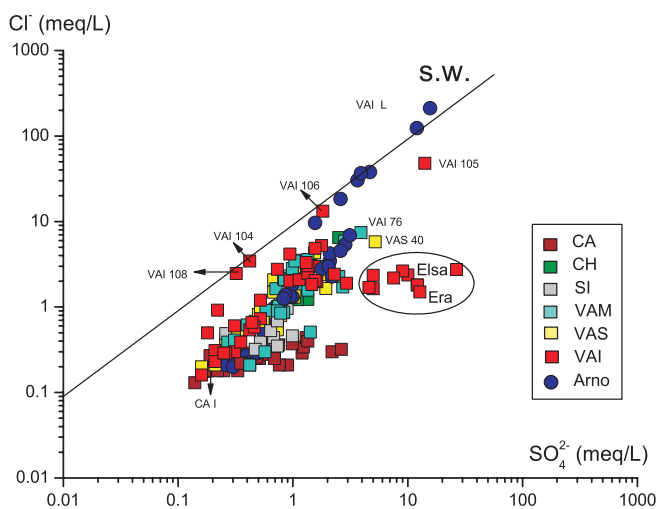


Fig. 25 - Diagramma binario Cl^- vs. SO_4^{2-} . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.
- Cl^- vs. SO_4^{2-} binary diagram. Symbols as in figure 14; S.W. = seawater.

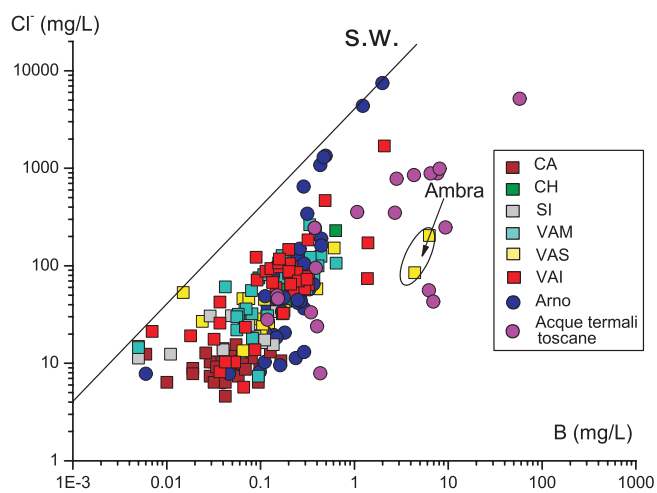


Fig. 26 - Diagramma binario Cl^- vs. Br^- . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.
- Cl^- vs. Br^- binary diagram. Symbols as in figure 14; S.W. = seawater.

sovrapporsi ai rapporti naturali in cui la dissoluzione di salgemma ($\text{Br}^-/\text{Cl}^- < 0.001$) risulta essere, di solito, il meccanismo principale di origine delle concentrazioni di Na^+ e Cl^- (PANNO *et alii*, 2001a). Per altro, alti valori del rapporto Br^-/Cl^- possono suggerire una contaminazione antropica per immissione artificiale dello ione Br^- ; ad esempio sono note acque contaminate dall'utilizzo di pesticidi, con rapporti di Br^-/Cl^- di 0.01 (FLURY & PAPRITZ, 1993; DAVIS *et alii*, 1998). Le acque superficiali del Bacino dell'Arno (fig. 26), si trovano in un ampio intervallo di variazione Br^-/Cl^- (fra 1:2000 e 1:50), con una tendenza ad assumere valori prossimi a quelli dell'acqua di mare per i campioni in prossimità della foce. In taluni casi, a parità di rapporto, si osservano valori assoluti elevati sia dello ione Cl^- che dello ione Br^- . Molti tributari hanno rapporti $\text{Br}^-/\text{Cl}^- = 1:2000$ (VAI 124 e VAS 46) o vicini a tale rapporto (CH 32L, CA IV e CA VIII); valori elevati di Br^- si hanno invece per i tributari VAI 123, CH 32F e SI 62H, con rapporti Br^-/Cl^- anche inferiori a 1:50.

Il Boro si trova in natura prevalentemente sotto forma di composti ossigenati. Questi, essendo molto numerosi, danno origine ad una famiglia di minerali, detti borati, di cui l'acido boricco (H_3BO_3) è uno dei più comuni in natura e, tra l'altro, fortemente solubile in acqua. Come gli ioni Cl^- e Br^- , anche il boro è un elemento conservativo e, pertanto, anche il rapporto Cl^-/B può essere utilizzato come parametro discriminante per riconoscere sia le sorgenti antropiche sia quelle naturali. Il diagramma di correlazione Cl^- vs. B per le acque della Valle dell'Arno (fig. 27) evidenzia alcune anomalie nei contenuti di boro in alcuni tributari; riportando come termini di confronto i valori delle sorgenti termali toscane (notoriamente ricche in boro), alcune delle quali emergono all'interno del Bacino dell'Arno (e.g. BENCINI *et alii*, 1977, 1979; MINISSALE & DUCHI, 1988; MINISSALE *et alii* 2000, 2002), si osserva che alcuni campioni presentano concentrazioni di B paragonabili a quelli delle acque termali, con un rapporto Cl^-/B compreso fra ~6 e 300, decisamente inferiori rispetto a quello dell'acqua di mare ($\text{Cl}^-/\text{B} = 4130$). In particolare, l'alta concentrazione in boro del tributario Ambra (6.3 mg/L) è certamente attribuibile al fatto che in questo vi vengono riversate le acque termali captate da un pozzo in prossimità di Castelnuovo Berardenga (M. MARTINI, comunicazione personale; CUCCOLI *et alii*, 2006). Sulla scorta di questo dato, gli elevati valori in boro del bacino dell'Arno, quando non sia evidente un'origine antropica, sono stati considerati come dovuti a contributi naturali di tipo termale profondo.

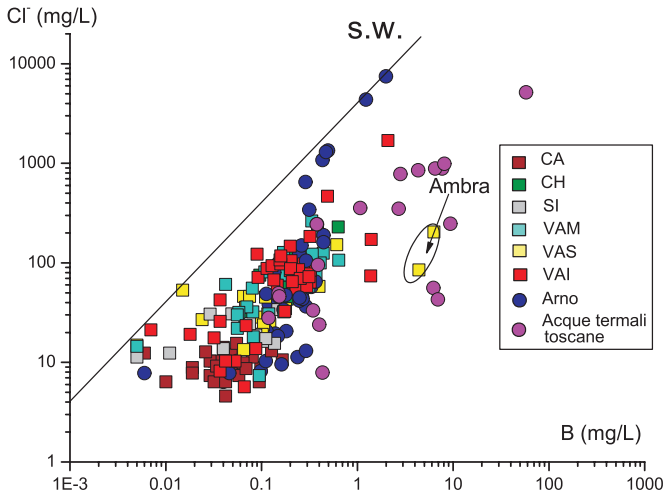


Fig. 27 - Diagramma binario Cl⁻ vs. B. Simboli come in figura 14. Cerchio fucsia: acque termali toscane da BENCINI et alii, 1977, 1979; MINISSALE & DUCHI, 1988; MINISSALE et alii, 2000, 2002. S.W. acqua marina. - Cl⁻ vs. B binary diagram. Symbols as in figure 14. ; S.W. = seawater. Tuscany thermal waters, fuchsia circle; from BENCINI et alii, 1977, 1979; MINISSALE & DUCHI, 1988; MINISSALE et alii, 2000, 2002.

Lo ione fluoruro (F⁻) è un altro importante componente delle acque naturali, soprattutto in relazione alla sua proprietà di complessare i metalli (NEAL, 1995). La sua concentrazione nelle acque dipende fortemente dalle litologie attraversate, ma anche da contributi urbani ed industriali, dai processi di mescolamento fra acque fluviali, sotterranee e marine, oltre che da processi evaporativi (e.g. EDMUNDS & SMEDLEY, 2003). Il comportamento dello ione F⁻ in soluzione è influenzato anche dalla presenza dello ione Ca²⁺ e del pH; alte concentrazioni di Ca²⁺ infatti possono portare alla precipitazione di fluorite (CaF₂). La maggior parte delle acque del bacino dell'Arno sono risultate sottosature in CaF₂, con contenuti in F⁻ compresi fra 0.03 e 2 mg/L. In generale, le concentrazioni più basse di F⁻ si sono registrate in Casentino, mentre i tenori più elevati sono relativi al sottobacino del Valdarno Inferiore.

Per quanto riguarda la distribuzione nelle acque delle specie azotate si è adottato il diagramma ternario NH₄⁺-NO₂⁻-NO₃⁻ (fig. 28) per mettere in evidenza come lo ione NO₃⁻ sia mediamente la specie più abbondante, in quanto il più stabile in ambiente ossigenato (APPELO & POSTMA, 1993), con valori compresi in un intervallo fra 0.01 e 72.5 mg/L. Ammonio e NO₂⁻ sono invece risultati meno abbondanti, con tenori compresi, rispettivamente, fra 0.01 e 10.4 mg/L e fra 0.006 e 11.5 mg/L.

Dei 203 campioni riportati in figura 28, 29 campioni cadono nel campo di NH₄⁺, (di cui 6 appartenenti all'asta principale), 5 all'area domina-

ta dallo ione NO₂⁻, mentre i restanti 168 appartengono al dominio della specie più ossidata, ovvero sia lo ione NO₃⁻. Alcuni campioni, quali GR 70H, CH 32A, VAM 67, VAI 105, VAM 126, VAS 130, CH 32L, VAS 52, presentano per lo ione NO₃⁻ valori >20 mg/L. Valori superiori a 1.5 mg/L per NO₂⁻ e 1 mg/L per NH₄⁺ riguardano invece rispettivamente il 7 e 11 % dell'intero campione di acque. In generale, non viene evidenziata alcuna correlazione tra le concentrazioni dello ione NO₃⁻ con lo ione NH₄⁺, né con lo ione NO₂⁻.

Così come per il F⁻, la concentrazione in SiO₂ delle acque di scorrimento superficiale è fortemente dipendente dalla litologia del bacino di drenaggio e, quindi, dalla presenza del minerale (in genere quarzo) che ne controlla la solubilità; in misura minore essa è influenzata dalla temperatura e dal pH. Ricordiamo che la temperatura controlla la solubilità dei minerali silicatici, producendo nel caso minerali secondari di alterazione. Le acque analizzate nel bacino presentano valori di concentrazione di SiO₂ compresi tra 0.30 e 34.6 mg/L; tali valori non dipendono dalla temperatura, ma essenzialmente dalla litologia dei bacini.

5.5. - GLI ELEMENTI IN TRACCIA: FE, MN, BA, LI, CU, AL, AS, CD, CR, MO, NI, P, PB, RB, SE, SI, U, V, Y, W, ZN

L'immissione di elementi metallici nei sistemi fluviali può avere numerose sorgenti, tra cui: i) l'atmosfera (aerosol, polveri sottili, etc.), ii) le rocce del substrato e, infine, iii) l'apporto conse-

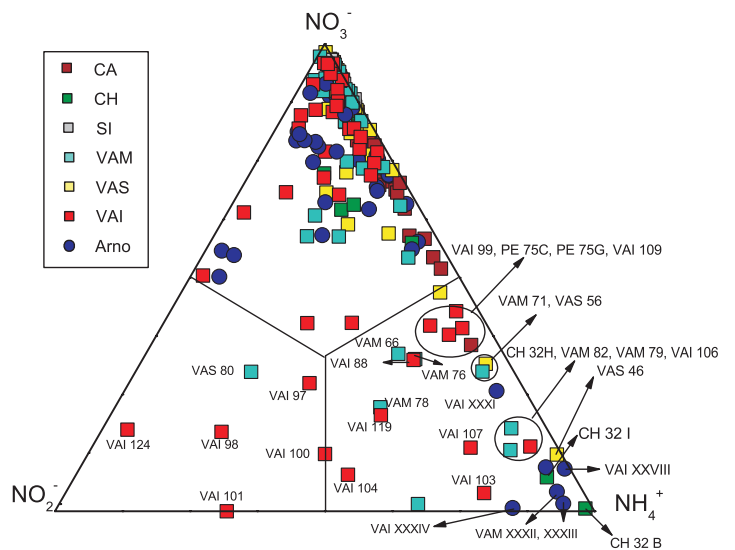


Fig. 28 - Diagramma triangolare delle specie NH₄⁺, NO₂⁻-NO₃⁻. Simboli come in figura 14. - NH₄⁺, NO₂⁻-NO₃⁻ ternary diagrams. Symbols as in figure 14.

guente alle attività umane (contaminazione). Le forme chimico-fisiche di trasporto dei diversi metalli nella fase acquosa dipendono dalle caratteristiche specifiche del singolo metallo, dalle sue interazioni con le fasi sospese e disciolte, oltre che dal contesto chimico qualitativo e quantitativo in soluzione (attività).

La mobilità chimica dei metalli è determinata anche da altri fattori quali: temperatura, pH , potenziale ossido-riduzione (Eh), e processi di adsorbimento su particelle solide fini (argille e materia organica). Il pH condiziona fortemente la solubilità dei metalli, i quali generalmente aumentano la loro mobilità in condizioni acide, mentre alti valori di pH ne favoriscono la precipitazione come idrossidi. Tenuto conto dell'intervallo di variazione di pH nelle acque del Bacino dell'Arno tra ~ 7.5 e 8.0 , e quanto già descritto da BENCINI & MALESANI (1993) sull'attività della sostanza organica (per lo meno nel tratto Firenze-Empoli) è quindi ragionevole aspettarsi concentrazioni relativamente basse degli elementi.

Come anticipato nel capitolo 4, gli elementi in traccia sono stati determinati in 22 siti selezionati, di cui 10 lungo l'asta dell'Arno, e 12 in tributari, di cui 8 maggiori (Canale della Chiana, Sieve, Greve, Bisenzio, Pesa, Elsa, Era ed Usciana) e 4 minori (Ambra, Nievole, Egola, Zambra). Le aree sono state scelte in modo da coprire l'intero bacino. Poiché per lo stronzio sono state effettuate anche misure di rapporto isotopico, esso sarà trattato nel prossimo capitolo.

Fra gli elementi in traccia analizzati, mercurio, cadmio e ferro sono risultati, per la maggior parte, inferiori o vicini al limite di rilevabilità strumentale ($< 0.005 \mu\text{g/L}$ per Cd e Hg e $< 10 \mu\text{g/L}$ per Fe). Tra i campioni prelevati lungo il corso dell'Arno il sito di S. Giovanni Valdarno (VAS XX) è quello che presenta i tenori massimi misurati per Al, Cd, Fe, Pb e Y, quello di Rosano (VAS XXV) per Ba, Montelupo Fiorentino (VAI XXXIV) per Cr, Mn, P e Zn, Castelfranco di Sotto (VAI XXXVIII) per Ni e W ed, infine, Arno Vecchio (VAI XLIX) per As, B, Cu, Li, Mo, Rb, Se, Si (come elemento), U e V (Tabella E in Appendice). Considerando invece i tributari è possibile osservare che per Al, As, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, V, Y, W e Zn, il campione prelevato nel Canale Usciana (VAI 105) rappresenta quello con le concentrazioni massime rilevate (vedi Appendice, Tabelle E). Invece, le più alte concentrazioni di Ba, Li e Si si rilevano rispettivamente per Pesa (PE 75 A, $134 \mu\text{g/L}$), Ambra (VAS 38, $126 \mu\text{g/L}$) e Chiana (CH 32 N, 8.802 mg/L). Infine, il tributario Greve (GR 70 H) si distingue per i valori massimi di Cd, P e Se, rispettivamente pari a 0.16 , 817 e $4 \mu\text{g/L}$.

Per poter risalire alle sorgenti degli elementi in traccia, può risultare utile considerare gruppi di elementi con simile comportamento geochimico in soluzione e, in particolare, coppie di elementi all'interno di ogni singolo gruppo. Sulla base dei principi geochimici stabiliti dal Goldschmit all'inizio del 20° secolo (1937), gli elementi chimici sono stati suddivisi in 3 categorie: calcofili, siderofili e litofili, sulla base della loro affinità, rispettivamente, per solfo e ferro e per la tendenza a concentrarsi nella crosta terrestre.

Con l'esclusione del mercurio, sempre al di sotto del limite di rilevabilità, nel gruppo dei calcofili sono stati considerati Cu, As, Pb, Zn e Se. Tra le coppie di elementi in questo gruppo, Cu-Se è quella che presenta la correlazione lineare più alta ($r = 0.81$), seguita dalla coppia Cu-As con coefficiente di correlazione $r = 0.60$, indicando per questi tre elementi una possibile origine comune.

Per il gruppo degli elementi siderofili (Ni, Cr, Mo e V) sono state prese in considerazione le coppie Ni-Cr, Ni-Mo e Ni-V. Per tutte e tre si osservano correlazioni alte, in particolar modo per Ni-Mo e Ni-Cr, con coefficienti di correlazione di 0.97 e 0.94 , e di 0.69 per Ni-V. Negli studi condotti da DINELLI *et alii* (2005) la correlazione Ni-Cr riscontrata sui sedimenti del Bacino dell'Arno è stata associata alla presenza di sequenze ofiolitiche e/o turbiditiche arricchite in detriti ultramafici (e.g. Formazione del Macigno).

Per gli elementi litofili, solo le coppie Ca-Mn (con $r = 0.69$) e K-Rb (con $r = 0.77$) hanno mostrato buone correlazioni positive. La correlazione K-Rb indica che i due elementi sono strettamente associati, come prevedibile essendo il Rb isomorfo del K.

Il fosforo (come PO_4^{3-}) è stato confrontato con altri elementi, cosiddetti essenziali, come SiO_2 e N, essendo un elemento appartenente alla categoria dei nutrienti. Fra i tre elementi solamente la coppia P e N ha evidenziato una chiara correlazione. A tale proposito, MEYBECK (1982; 1993) e KEMPE (1984) hanno osservato che nelle acque di fiumi inquinati le concentrazioni delle specie disciolte N e P si presentano spesso correlate con rapporti N/P caratteristici. Ad esempio, nelle acque del Tamigi, inquinate da reflui industriali ed urbani, sono state misurate alte concentrazioni di P e in genere bassi rapporti molari N/P (< 16), mentre nel Fiume Huanghe (Cina) sono stati misurati valori di N/P > 100 a causa dell'utilizzo di fertilizzanti e concimi agricoli (BERNER & BERNER, 1996). Sulla base di questi studi, nel diagramma NO_3^- - PO_4^{3-} di figura 29 sono riportate le rette relative ai rapporti N/P pari a 100 , 50 , 16 e 1 , mentre l'area tratteggiata

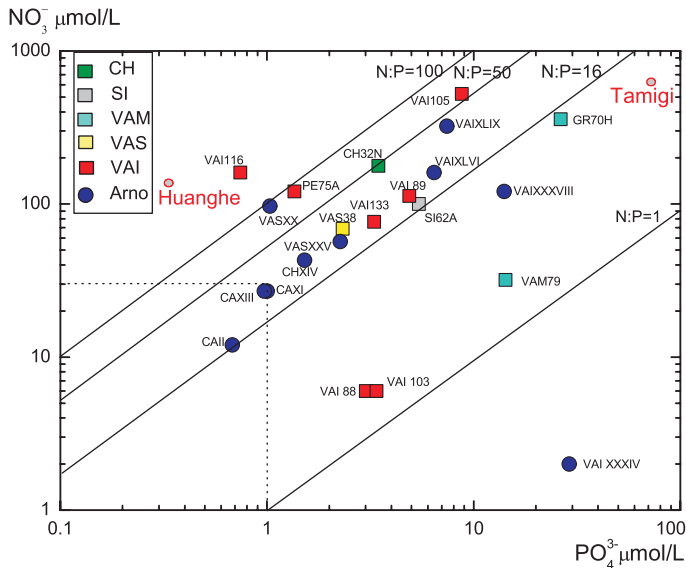


Fig. 29 - Diagramma binario NO_3^- vs. PO_4^{3-} . Simboli come in figura 14.
- NO_3^- vs. PO_4^{3-} binary diagram. Symbols as in figure 14.

racchiude i valori di NO_3^- e PO_4^{3-} disciolti nelle acque di fiumi con basse concentrazioni e rapporti $\text{N/P} > 1$. La maggior parte delle acque del bacino dell'Arno è compresa nel campo definito dai rapporti $\text{N/P} = 100$ e $\text{N/P} = 1$; in particolare, le acque dell'Arno in località La Casina (CA II), Subbiano (CA XI) e La Molina (CA III) cadono nell'area tratteggiata del diagramma, ovverosia quella tipica delle acque di aree sorgive, mentre i campioni Usciana (VAI 105), Arno Vecchio (VAI XLIX) e Greve (GR 70H) corrispondono ad acque con i più elevati contenuti di NO_3^- e PO_4^{3-} . In particolar modo, si osserva la vicinanza dei campioni Greve (GR 70H) e Nievole (VAI 116) rispettivamente con i due fiumi Tamigi e Huanghe. Infine, si distingue il campione del Fiume Arno prelevato a Montelupo Fiorentino (VAI XXXIV), il quale presenta un valore del rapporto $\text{N/P} < 1$.

Per concludere, si può affermare che generalmente le correlazioni indagate fra gli elementi in traccia non presentano coefficienti rilevanti, ad eccezione delle coppie segnalate; ciò appare attribuibile alla grande dispersione osservata nei diagrammi binari, ereditata dalla ampia variabilità della composizione chimica e mineralogica delle rocce drenate dalle acque del bacino (DINELLI *et alii*, 2005). Le concentrazioni misurate nelle acque sono per lo più simili alla media delle acque naturali, dove le condizioni pH-Eh agiscono come parametro autodepurativo. In effetti, BENCINI & MALESANI (1993) hanno evidenziato che i metalli pesanti si concentrano prevalentemente come adsorbiti dai minerali argillosi in sospensione, e

dagli ossi-idrossidi di Fe e Mn che spesso precipitano ai valori di pH tipici delle aste fluviali; in alternativa possono essere chelati dalle molecole organiche e co-precipitare in depositi pelitici. Tuttavia, l'inquinamento antropico risulta importante in alcuni tributari (Usciana, Greve) e lungo il corso dell'Arno in prossimità delle aree maggiormente industrializzate del bacino, in particolare nel comprensorio Firenze-Prato-Pistoia, dove si riscontrano normalmente acque con concentrazioni di metalli pesanti e materiale organico (e.g. C.O.D. fino a 152 mg/L, CONSORZIO PISA RICERCHE, 1998) relativamente elevate. Infatti, la relazione tra gli elementi nutrienti N e P ha evidenziato che parte delle acque del Bacino dell'Arno sono comprese tra valori dei rapporti $\text{N/P} = 100$ e $\text{N/P} = 1$, rilevando un potenziale apporto per queste due specie da reflui di tipo industriale e/o acque contaminate da fertilizzanti e concimi.