

7.1. - PROCESSI DI INTERAZIONE ACQUA-ROCCIA

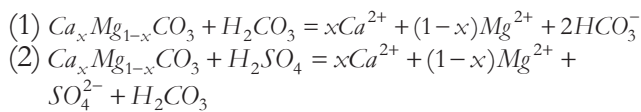
Da un punto di vista generale i processi di interazione delle acque con i suoli e le rocce possono essere riconducibili ad una serie di reazioni chimiche, principalmente di neutralizzazione, alle quali partecipano acidi organici ed inorganici, e i minerali. Gli acidi derivanti da gas atmosferici (CO_2 , SO_2 , NO_x) e dall'attività biologica nei suoli (CO_2 , acidi organici e NO_x), solubilizzandosi nelle acque meteoriche e di infiltrazione, conferiscono maggior aggressività alle acque stesse, favorendo così i processi di alterazione. Quantificare i fatto-

ri che agiscono nei processi di alterazione chimica è un compito particolarmente arduo. Si ritiene (e.g. GARRELS & MACKENZIE, 1971; HOLLAND, 1978; STALLARD & EDMOND, 1981; SARIN *et alii*, 1989; ZHANG *et alii*, 1995a,b; HAN & LIU, 2004) che l'approccio migliore per una valutazione semi-quantitativa dell'origine dei soluti nelle acque fluviali, sia quello di considerare le interazioni fra acqua meteorica e litologico di un determinato bacino di drenaggio. Pertanto si è ritenuto opportuno utilizzare questo approccio anche per il Bacino dell'Arno. Come evidenziato nel capitolo 2, le principali litologie presenti nell'area di studio possono ricondursi a quelle carbonatiche, silicatiche ed evaporitiche.

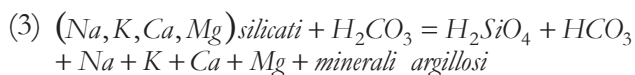
Sulla base del chimismo del campionamento effettuato a scala bacinale nel periodo maggio-ago- sto 2002, la facies geochimica più frequente è quella bicarbonato-calcica (fig. 15, fig. 16). Questa composizione può essere convenientemente descritta, a livello regionale, usando il diagramma binario ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) vs. Ca^{2+} (fig. 38, HOLLAND 1978) in cui sono riportate le rette relative: *i*) alla saturazione in calcite a 25 °C in funzione della P_{CO_2} atmosferica ($10^{-3.5}$ atm) e ad altri valori di $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ e $P_{\text{CO}_2} = 10^{-0.5}$ atm e *ii*) alle relazioni $\text{HCO}_3^- = 2\text{Ca}^{2+}$ e $\text{HCO}_3^- = \text{Ca}^{2+}$. Dal diagramma si osserva come tutti i campioni, ad eccezione di CA I (sorgente dell'Arno) e VAI 133 (Torrente Zambra), risultino saturi in calcite, per valori di P_{CO_2} superiori anche a quella atmosferica. I valori relativamente elevati di P_{CO_2} , che tendono ad aumentare procedendo dalla sorgente alla foce, sono in accordo con GARRELS *et alii* (1972), i quali avevano già osservato come il valore medio della pressione parziale di CO_2 in

molti fiumi a livello mondiale, fosse anche circa 10 volte superiore a quello derivante dall'equilibrio con la CO_2 atmosferica. Sempre in figura 38 si può notare come la maggior parte delle acque tenda ad allinearsi lungo la retta $mHCO_3^- = 2mCa^{2+}$, eccezione fatta per le acque dell'Arno in prossimità della foce (VAI XLIX, VAI L), dove si mescolano con la componente marina, e quelle dell'Era e dell'Elsa, caratterizzate da un chimismo bicarbonato-solfato-calcico, le quali, invece, si allineano lungo la retta $mHCO_3^- = mCa^{2+}$. L'influenza dell'interazione tra CO_2 e acque del Bacino dell'Arno è visibile anche dal diagramma pH vs. $\log P_{CO_2}$ (fig. 39) dove, come atteso, si osserva una relazione inversa. La CO_2 prodotta dai batteri presenti nei suoli, insieme a quella disciolta nelle acque meteoriche, tende a solubilizzarsi, e parzialmente a specinarsi, nelle acque dei fiumi, in funzione della propria pressione parziale, regolando strettamente ed in maniera inversa il pH delle soluzioni.

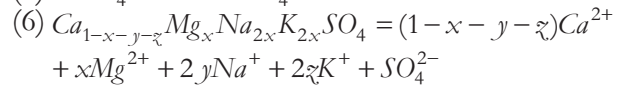
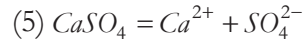
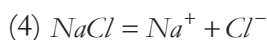
La dissoluzione dei minerali carbonatici è favorita dall'azione dell'acido carbonico H_2CO_3 per solubilizzazione di CO_2 e dall'acido solforico H_2SO_4 , derivante dalla dissoluzione di H_2S e SO_2 atmosferica e/o per ossidazione di solfuri. Le reazioni (congruenti) di alterazione, possono dunque essere espresse nei modi seguenti:



Anche l'alterazione dei minerali silicatici contribuisce al contenuto ionico delle acque superficiali. Questi, come già ricordati, si alterano in maniera incongruente, ovverosia la loro dissoluzione, è accompagnata dalla formazione di minerali di alterazione, in particolare di minerali argillosi. Ciò comporta una maggior difficoltà nella descrizione delle reazioni di alterazione dei silicati. In accordo con SARIN *et alii* (1989), ZHANG *et alii* (1995a) e PANDEY *et alii* (1999), la reazione generale di alterazione dei silicati può essere espressa nel modo seguente:



La dissoluzione (congruente) dei minerali che costituiscono le rocce evaporitiche presenti nei bacini dell'Era e dell'Elsa, di età rispettivamente messiniana e triassica (ELTER & PANDELI, 1991; CORTECCI *et alii*, 2002), può produrre i seguenti soluti (ZHANG *et alii*, 1995a,b):



Le reazioni di dissoluzione dei minerali che costituiscono le litologie affioranti nel Bacino dell'Arno, data la presenza di molti termini comuni, evidenziano le incertezze relative all'attribuzione dei vari soluti alle rispettive "sorgenti" litologiche. Tentativamente, una prima distinzione può essere effettuata assumendo che le differenti unità carbonatiche, silicatiche ed evaporitiche, introdu-

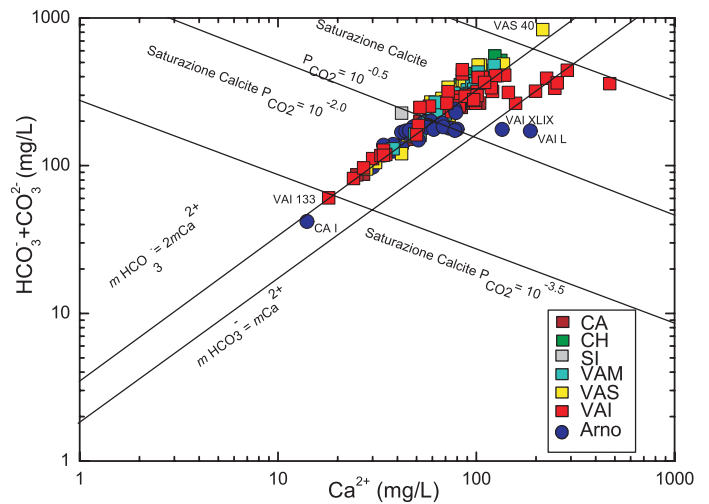


Fig. 38- Diagramma binario $(HCO_3^- + CO_3^{2-})$ -Ca. Simbologia di riferimento: cerchio blu, Arno; quadrato tributari: marrone, Casentino (CA); verde, Valdichiana (CH); azzurro, Valdarno Medio (VAM); giallo, Valdarno Superiore (VAS); grigio, Sieve (SI); rosso, Valdarno Inferiore (VAI). - Binary diagram of $(HCO_3^- + CO_3^{2-})$ vs. Ca. Symbols: full blue circle, Arno River; full square, tributaries: Casentino (CA), brown; Valdichiana (CH), green; Valdarno Medio (VAM), sky blue; Valdarno Superiore (VAS), yellow; Sieve (SI), grey; Valdarno Inferiore (VAI), red.

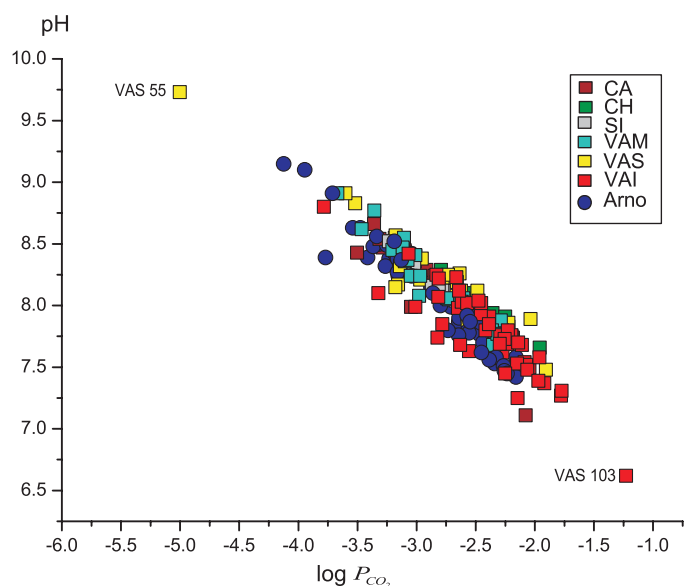


Fig. 39 - Diagramma binario pH vs. $\log P_{CO_2}$. Simboli come in figura 38 - Binary diagram of pH vs. $\log P_{CO_2}$. Symbols as in figure 38.

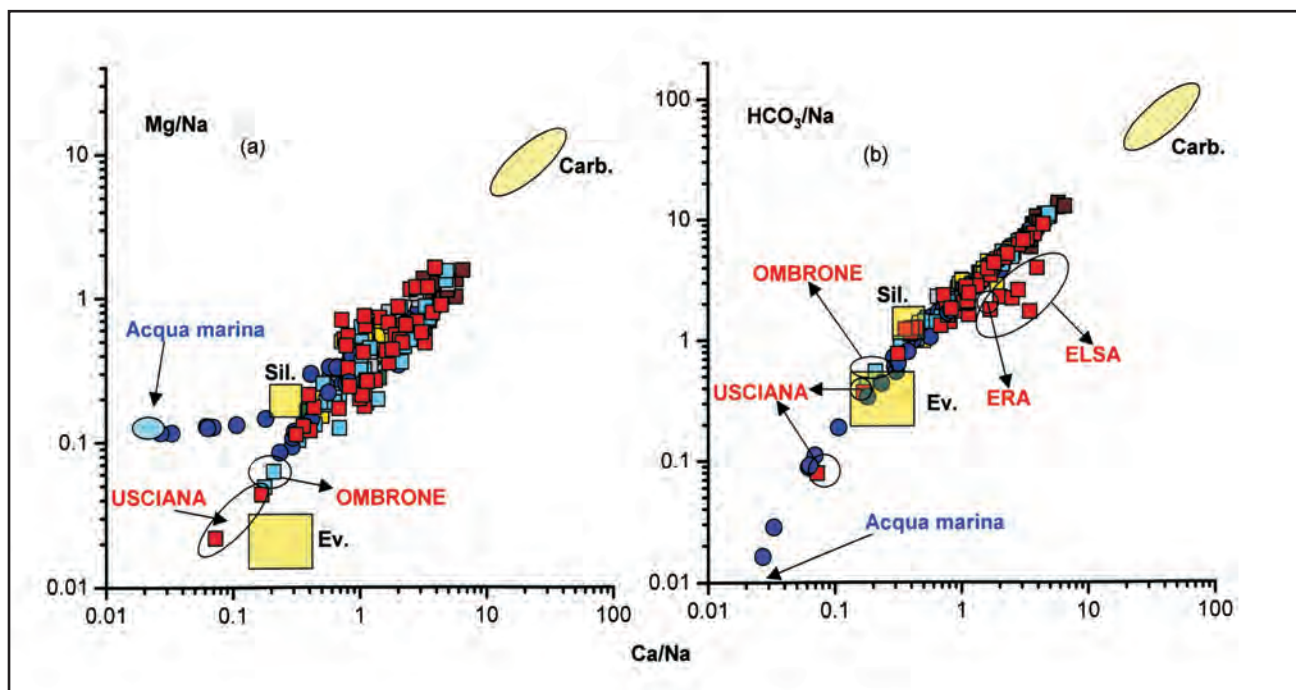


Fig. 40- Diagramma binario in rapporti molari di $Mg/Na-Ca/Na$ (a) e $HCO_3^-/Na-Ca/Na$ (b). Simboli come in figura 38. I campi delle rocce silicatiche, rocce carbonatiche e rocce evaporitiche sono da GAILLARDET *et alii* (1997).
 - Binary diagrams as molar ratios of $HCO_3^-/Na-Ca/Na$ (b) and $Mg/Na-Ca/Na$ (a). Symbols as in figure 38. The evaporite, carbonate and silicate rock fields are by GAILLARDET *et alii* (1997).

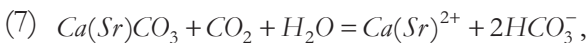
cano ioni in grado di caratterizzare chimicamente la soluzione acquosa con la quale interagiscono. La composizione chimica dell'acqua dipenderà infatti dal tipo litologico presente, ma anche dalla velocità con il quale questo viene alterato. MEYBECK (1987) ha stimato che le rocce carbonatiche ed evaporitiche sono, rispettivamente, da 12 e da 40 a 80 volte più rapidamente alterabili delle rocce silicatiche (graniti, gneiss, etc.). Ciò implica che le rocce evaporitiche, anche se affioranti in aree limitate, possono avere un'elevata influenza sulla composizione chimica delle acque.

Seguendo il modello inizialmente proposto da NEGREL *et alii* (1993), e ripreso successivamente da GAILLARDET *et alii* (1997) e HAN & LIU (2004), i rapporti molari delle specie Ca^{2+}/Na^+ , HCO_3^-/Na^+ e Mg^{2+}/Na^+ possono essere utilizzati come parametri discriminanti dei contributi provenienti dalle formazioni carbonatiche, silicatiche ed evaporitiche, anche perchè sono indipendenti dalla portata, in quanto si mantengono inalterati in presenza di effetti diluitivi o evaporativi. Pertanto, le acque del Bacino dell'Arno, per il periodo maggio-agosto 2002 sono state riportate nei diagrammi binari Mg^{2+}/Na^+ vs. Ca^{2+}/Na^+ e HCO_3^-/Na^+ vs. Ca^{2+}/Na^+ (fig. 40), insieme ai campi delle composizioni derivanti dall'alterazione dei tre principali end-member (rocce silicatiche, rocce carbonatiche e rocce evaporitiche;

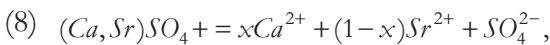
GAILLARDET *et alii*, 1997), caratterizzanti il substrato della maggior parte dei bacini fluviali mondiali e corrispondenti anche a quelli del Bacino dell'Arno. La dimensione e la forma delle aree degli end-member sono definiti in base alle composizioni medie mondiali dei litotipi relativi. In entrambi i diagrammi di figura 40, la maggior parte dei campioni si distribuisce fra i campi naturali rappresentativi delle rocce carbonatiche e silicatiche, l'alterazione delle quali appare regolare la composizione principale delle acque superficiali del Bacino dell'Arno. In figura 40a (Mg^{2+}/Na^+ vs. Ca^{2+}/Na^+) sono tuttavia evidenziabili due andamenti che si discostano da quello principale. Il primo è identificabile con le acque dell'Arno in prossimità della foce (VAI LXIV, VAI LXV, VAI LXVII, VAI LXVIII e VAI L), le quali tendono ad allinearsi verso la composizione dell'acqua marina a causa dei processi di mescolamento quest'ultima che si estendono fino a 25 km nell'entroterra. Il secondo è rappresentato dalle acque del Canale Usciana, del Fiume Ombrone, del Canale Scolmatore e del Fosso Imperiale, le quali si dispongono verso l'end-member delle rocce evaporitiche. Tuttavia, poiché nei bacini drenati da queste non vi è presenza di tali litologie, è possibile attribuire questo andamento ad effetti derivanti da processi antropici. Infine, in figura 40b (HCO_3^-/Na^+ vs. Ca^{2+}/Na^+) si eviden-

zia come le acque dei sotto-bacini dell'Elsa e dell'Era presentino un rapporto Ca^{2+}/Na^+ più elevato, per un dato rapporto HCO_3^-/Na^+ , a causa della loro natura prevalentemente bicarbonato-solfato-calcica (capitolo 5). Come già accennato, il rapporto isotopico $^{87}Sr/^{86}Sr$ è generalmente considerato un ottimo geoindicatore per la caratterizzazione delle litologie che insistono in un determinato reticolo fluviale (e.g. EASTIN & FAURE, 1970; BRASS, 1975; ALBAREDE & MICHARD, 1987; JOHNSON & DEPAOLO, 1994; FAURE, 1998; NÉGREL & ROY, 1998; SINGH *et alii*, 1998; AUBERT *et alii*, 2002; ROSE & FULLAGAR, 2005; DROUET *et alii*, 2005), in quanto i processi di alterazione favoriscono l'immissione dello stronzio nel ciclo idrologico. Nel capitolo 5 si è altresì accennato al fatto che il comportamento geochimico dello stronzio è simile a quello del calcio, essendone sostituito. Pertanto, oltre ai processi di scambio ionico tra acque e minerali argillosi, le reazioni che meglio descrivono il rilascio in soluzione dello Stronzio possono essere così riassunte:

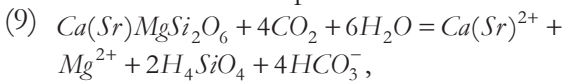
- dissoluzione di calcite:



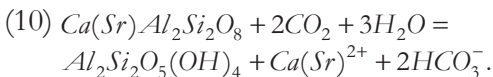
- dissoluzione di solfato:



- dissoluzione di diopside:



- alterazione di anortite a caolinite:



Riportando le variazioni del rapporto $^{87}Sr/^{86}Sr$ in funzione del rapporto molare Mg^{2+}/Ca^{2+} (fig. 41) per le acque del Bacino dell'Arno, si nota come queste si distribuiscano tra i campi che definiscono le rocce calcaree e silicatiche (HAN & LIU, 2004) e l'acqua di mare attuale. La maggior parte delle acque dell'Arno hanno valori del rapporto $^{87}Sr/^{86}Sr$ compresi fra 0.7097 e 0.7081 a cui corrispondono valori dei rapporti Mg^{2+}/Ca^{2+} compresi fra 0.22 ± 0.58 , disponendosi in prossimità del campo delle rocce carbonatiche della Falda Toscana ($^{87}Sr/^{86}Sr$ fra 0.7080 e 0.7085, CORTECCI & LUPI, 1994; e Mg^{2+}/Ca^{2+} fra 0.01 e 0.18, e.g. DUCHI & VINCI, 1980). I campioni VAI 116 (Nievole) e VAI 133 (Zambra) sono invece caratterizzati dai rapporti isotopici più elevati ($^{87}Sr/^{86}Sr = 0.710-0.712$), prossimi a quelli del Basamento Paleozoico Toscano ($^{87}Sr/^{86}Sr > 0.714$, FERRARA & TONARINI, 1985), mentre VAI

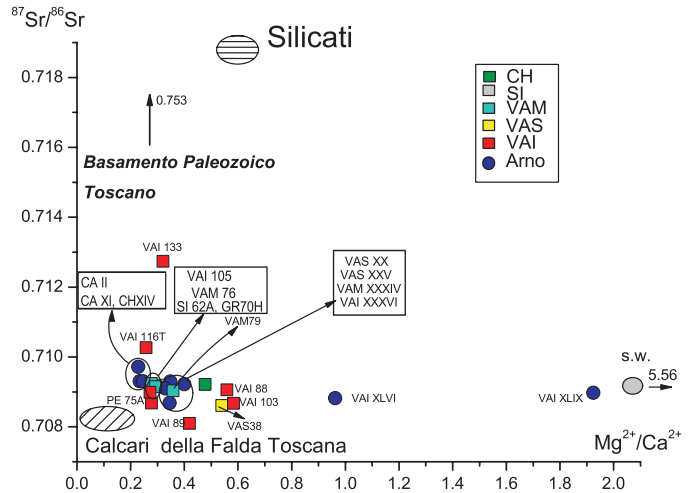


Fig. 41 - Diagramma binario $^{87}Sr/^{86}Sr$ - Mg/Ca . Simboli come in figura 38. S.W.: acqua marina. End member: silicati, HAN & LIU, (2004); calcari Falda Toscana: $^{87}Sr/^{86}Sr$ da CORTECCI & LUPI (1994) e Mg/Ca da DUCHI & VINCI (1980).

- Binary diagram of $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. Mg/Ca . Symbols as in figure 38; S.W. = seawater. End-members for silicate rocks are by HAN & LIU, (2004); Falda Toscana carbonates: $^{87}Sr/^{86}Sr$ by CORTECCI & LUPI (1994) and Mg/Ca by DUCHI & VINCI (1980).

XLVI e VAI XLIX si distinguono per gli alti valori del rapporto Mg^{2+}/Ca^{2+} (0.96 e 1.92) e rapporti isotopici prossimi a quelli dell'acqua di mare attuale (0.7091; BANNER, 2004).

Dal diagramma che mette in relazione i rapporti $HCO_3^-/(HCO_3^-+SO_4^{2-})$ e $^{87}Sr/^{86}Sr$ (fig. 42), è possibile evidenziare la posizione dei tributari VAI 103 e VAI 89 (Era ed Elsa), i quali hanno rapporti $HCO_3^-/(HCO_3^-+SO_4^{2-}) < 0.5$ e, rispettivamente, $^{87}Sr/^{86}Sr$ di 0.7086 e 0.7801, a causa degli effetti derivanti dalla lisciviazione dei depositi evaporitici triassici e messiniani (DINELLI *et alii*, 1999b; CORTECCI *et alii*, 2002) e al mescolamento con sorgenti termali per l'Elsa (e.g. BENCINI *et alii*, 1977; CECCARELLI *et alii*, 1985, DUCHI *et alii*, 1987; MINISSALE & DUCHI, 1988, TADDEI, 1998); quest'ultima infatti è alimentata in parte dalla sorgente termo-minerale della Vena degli Onci, che all'altezza di Colle Val d'Elsa confluisce nel fiume principale. Il valore del rapporto $HCO_3^-/(HCO_3^-+SO_4^{2-}) = 0.71$ e $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.70861$ per il tributario Ambra (VAS 38) conferma, come già evidenziato per altri parametri geochimici, e.g. Cl/B (fig. 27), un contributo a monte della zona di campionamento, derivante dallo sversamento (autorizzato) di acque termali captate da un pozzo originariamente adibito a sfruttamento di CO_2 . Inoltre, anche in questo caso, il Torrente Zambra (VAI 133), prelevato a valle dei Monti Pisani poco prima della confluenza in Arno, il Torrente Nievole (VAI 116) e il campione dell'Arno CA II a 2 km dalla sorgente, registrano i processi di interazione con litologie apparte-

menti, rispettivamente: al Basamento Paleozoico Toscano ed alle formazioni arenacee del Macigno e Cervarola-Falterona, in quanto caratterizzati da valori elevati del rapporto isotopico e del rapporto $\text{HCO}_3^-/(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$.

Infine, sempre in figura 42 è interessante notare come le acque più distali del Fiume Arno (VAI XXXVIII, VAI XLVI, VAI XLIX) e quelle di alcuni dei tributari (VAI 88, VAM 76, VAI 105) tendano ad allinearsi con la composizione chimica ed isotopica dell'acqua di mare attuale. Se il contributo marino è una ragionevole spiegazione per le acque del Fiume Arno prossime alla foce, non lo è per i suoi affluenti. Pertanto, nei tributari Egola (VAI 88), Ombrone (VAM 76) e Usciana (VAI 105), per i quali l'elevato tenore in solfati non appare essere dovuto al contributo marino né alla litologia, si può pensare che parte di tale *input* dovrebbe essere antropigenico.

Sulla base di quanto sino ad ora discusso, le reazioni di dissoluzione dei minerali carbonatici e silicatici risultano fra i processi che maggiormente contribuiscono alla composizione chimica delle acque superficiali del Bacino dell'Arno. Facendo riferimento alle reazioni (1) e (2) e applicando il modello proposto da HAN & LIU (2004), in cui vengono distinti gli end-member rocciosi sottoposti ai processi di alterazione in base ai rapporti

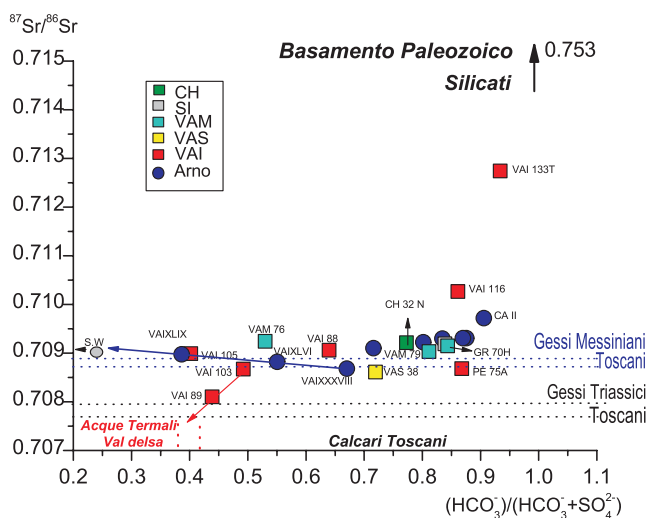


Fig. 42 - Diagramma binario $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $\text{HCO}_3^-/(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$. Simboli come in figura 38; S.W.: acqua marina. In tratteggio azzurro e nero sono riportati gli intervalli del rapporto isotopico dello Stronzio, rispettivamente dei Gessi Messiniani e di quelli Triassici Toscani (DINELLI *et alii*, 1999b, CORTECCI *et alii*, 2002), mentre in tratteggio rosso è riportato il campo di variazione isotopico dello Stronzio e del rapporto $\text{HCO}_3^-/(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ per le acque termali della Valdelsa (CECCARELLI *et alii*, 1985; TADDEI, 1998). - Binary diagram of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $\text{HCO}_3^-/(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$. Symbols as in figure 38; S.W. = seawater. The dashed lines refer to the Strontium isotopic ratios for the i) Tuscan Messinian (blue) and Triassic (black) Gypsum (DINELLI *et alii*, 1999b, Corteci *et alii*, 2002), respectively, whereas the red lines refer to the Strontium isotopic and $\text{HCO}_3^-/(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$ of the thermal waters from the Elsa sub-basin (CECCARELLI *et alii*, 1985; TADDEI, 1998).

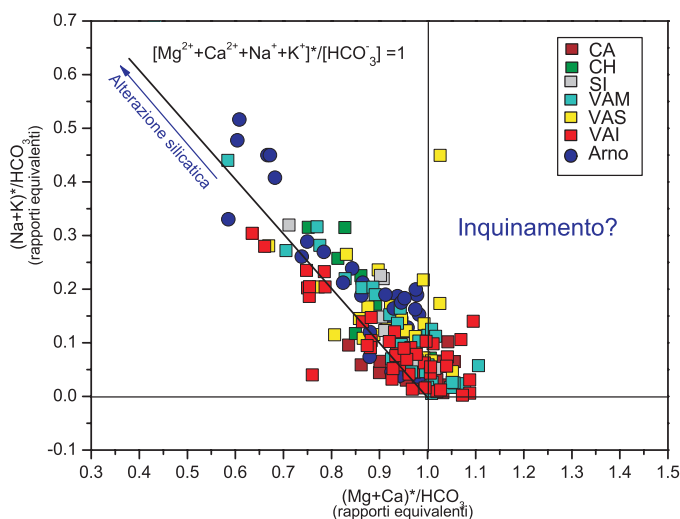


Fig. 43 - Diagramma binario $(\text{Na}^++\text{K}^+)/(\text{HCO}_3^-)$ - $(\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+})/(\text{HCO}_3^-)$. Simboli con in figura 38 (vedi testo per il significato di *). - Binary diagram of $(\text{Na}^++\text{K}^+)/(\text{HCO}_3^-)$ vs. $(\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+})/(\text{HCO}_3^-)$. Symbols as in figure 38 (see text for the explanation of *).

stechiometrici delle specie disciolte, è stato costruito il diagramma di figura 43.

In tale diagramma per le acque campionate nel maggio-agosto 2002 (dopo aver escluso quelle interessate da intrusione salina) sono riportati i valori dei rapporti equivalenti di $[\text{Na}^++\text{K}^+]/[\text{HCO}_3^-]$ in funzione di quelli di $[\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]$; con il simbolo $[\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}]^*$ si vuole indicare che alla componente calcio-magnesiaca è stato sottratto il valore corrispondente alla specie SO_4^{2-} , mentre con il simbolo $[\text{Na}^++\text{K}^+]$ si intende che alla componente sodio-potassica è stata sottratta la specie Cl^- .

Sottraendo la specie solfatica, ed assumendo che essa sia bilanciata solamente da calcio e magnesio, il quantitativo di $[\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}]^*$ residuo è attribuibile all'alterazione delle rocce carbonatiche e/o silicatiche. Le stesse considerazioni possono essere fatte per le specie alcaline. Assumendo in questo caso che lo ione Cl^- sia bilanciato da Na^+ e K^+ , il $[\text{Na}^++\text{K}^+]$ residuo è attribuibile ai processi di alterazione di silicati. Il diagramma, per facilitare la discriminazione dei diversi contributi, è suddiviso in 4 quadranti delimitati dai rapporti $[\text{Na}^++\text{K}^+]/[\text{HCO}_3^-] = 0$ e $[\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}]^*/[\text{HCO}_3^-] = 1$.

Sulla base delle assunzioni sopra riportate, dall'analisi del grafico di figura 43 si può dedurre come le acque localizzate lungo le rette per le quali $[\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}]^*/[\text{HCO}_3^-]=1$ e $[\text{Na}^++\text{K}^+]/[\text{HCO}_3^-]=0$ risentano essenzialmente della dissoluzione dei carbonati. Le acque che invece cadono lungo la linea dove il rapporto $[\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}+\text{Na}^++\text{K}^+]/[\text{HCO}_3^-]=1$ sono dominate dall'alterazione

razione dei minerali silicatici. Per le acque con eccesso sia di $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ sia di $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$, non trovando una potenziale sorgente nell'alterazione di rocce silicatiche e/o carbonatiche (o evaporitiche), si può ipotizzare un contributo di natura antropica (HAN & LIU, 2004).

Tuttavia l'applicazione di un modello di questo tipo può dare solo indicazioni sul tipo di litologie coinvolte nei processi di alterazione ma non sull'origine, ad esempio dello ione SO_4^{2-} , che può derivare dalla dissoluzione delle rocce evaporitiche o da processi di ossidazione a carico di solfuri, così come per gli ioni Na^{+} e Cl^{-} , i quali hanno nei processi di inquinamento una sorgente decisamente importante.

Il problema dell'origine dello ione SO_4^{2-} nel Bacino dell'Arno è stato affrontato da CORTECCI *et alii* (2002), interpretando il valore del $\delta^{34}\text{S}$ nello ione SO_4^{2-} . Nel presente studio invece, mediante l'utilizzo degli isotopi del $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, si è cercato di determinare l'origine delle specie carbonatiche disciolte e, di conseguenza, la natura della CO_2 coinvolta nei processi di alterazione. Infatti, la CO_2 rappresenta una delle "driving force" più importanti per le reazioni chimiche in ambiente superficiale, e le sue potenziali origini sono state descritte nel capitolo 6. Nei bacini dominati da litologie carbonatiche è assodato che la CO_2 in fase gassosa sia tamponata durante la dissoluzione dei carbonati di origine marina, producendo al massimo 150-200 $\mu\text{mol/L}$ di HCO_3^{-} (FAIRCHILD *et alii*, 1994); questa reazione presenterà un valore distintivo di $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ compreso fra $-2 \div +2$ ‰.

Come già osservato, l'attività biologica nel suolo aumenta la $p\text{CO}_2$ nelle acque, ben oltre le concentrazioni derivanti dalla sola dissoluzione di CO_2 atmosferica. Lo ione HCO_3^{-} in equilibrio con la CO_2 derivante da processi di decomposizione di sostanza organica, dovrebbe avere un $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ di circa -18 ‰ (SALOMON & CERLING, 1987), così come lo ione HCO_3^{-} derivante da processi di alterazione dei silicati da parte di CO_2 batterica. I valori teorici di $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ a seguito dell'alterazione di minerali carbonatici da parte di CO_2 biogenica, dovrebbero essere pari a circa -9 ‰ (GALY & FRANCE-LANORD, 1999), poiché circa il 50% dell' HCO_3^{-} sarà originato dal carbonato stesso ($\delta^{13}\text{C} \approx 0$). Infine, se consideriamo anche l'acido solforico derivato dall'ossidazione di H_2S e da solubilizzazione di SO_2 atmosferica (antropica o naturale), come reagente nei processi di dissoluzione di calcite e silicati, avremo un contributo addizionale di HCO_3^{-} con un valore di $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ pari a circa 0 ‰ (GALY & FRANCE-LANORD, 1999).

Gli effetti degli acidi coinvolti nei processi di alterazione possono essere stimati in base ai valo-

ri di $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ e di concentrazione dello ione SO_4^{2-} (espresso come frazione molare X_{SO_4}), utilizzando il diagramma di figura 44 proposto da GALY & FRANCE-LANORD (1999), e parzialmente modificato per il presente studio. La frazione molare X_{SO_4} , secondo il modello di riferimento, è data da:

$$X_{\text{SO}_4} = \frac{([\text{SO}_4^{2-}]_{\text{solfuri}} + [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{evaporiti}})}{([\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Tot}} + ([\text{HCO}_3^{-}]_{\text{Tot}})}$$

dove $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{solfuri}}$ esprime il contributo dei solfuri, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{evaporiti}}$ esprime il contributo delle evaporiti.

Il contributo solfatico dovuto alla dissoluzione di evaporiti è stato calcolato sulla base delle seguenti assunzioni: *i*) tutta la specie bicarbonatica è bilanciata da $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ e l'eventuale eccesso costituisce il contributo evaporitico; *ii*) il contributo dello ione SO_4^{2-} dovuto all'ossidazione dei solfuri per le acque del Bacino dell'Arno può essere considerato trascurabile; esso è stato riconosciuto mediante i valori di $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$, solamente per alcune acque del Casentino (CORTECCI *et alii*, 2002); *iii*) si escludono i campioni interessati dall'ingressione marina.

Il sistema può essere ulteriormente semplificato trascurando il contributo della CO_2 atmosferica, ed assumendo che gli acidi carbonico e alterino carbonati e silicati indistintamente. Sulla base di queste assunzioni, le curve tracciate nel grafico di figura 44 esprimono le percentuali di carbonato e di acido solforico (H_2SO_4), rispettivamente, disciolto ed utilizzato, in funzione di $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ e X_{SO_4} . Quindi, riportando nel grafico di figura 44 i valori $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in funzione di quelli X_{SO_4} per le acque considerate, insieme alle curve di dissoluzione del carbonato e di quanto H_2SO_4 sia stato coinvolto nei processi di alterazione, è possibile in prima approssimazione risalire alla percentuale di carbonato necessario per ottenere il $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ misurato. La maggior parte dei dati si colloca tra le curve corrispondenti a contributi del 20 - 70% di carbonato, indicando che i valori di $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (compresi fra -12.7 e -8.7 ‰) sono attribuibili a processi di dissoluzione del carbonato ad opera di CO_2 biogenica/pedogenica. Le acque con valori di $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ compresi fra $-6.2 \div -3.5$ ‰ non risultano trovare riscontro nel modello di GALY & FRANCE-LANORD (1999), e pertanto la loro origine può essere ricondotta a processi di altra natura, compresa un'influenza antropica. Se consideriamo, invece, le acque con valori di $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ particolarmente bassi ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = -16.6$ ‰, relativo al tributario Ombrone prelevato a settembre e ottobre 2003), è necessario invocare una sorgente di CO_2 di tipo prevalentemente organico. Questa interpre-

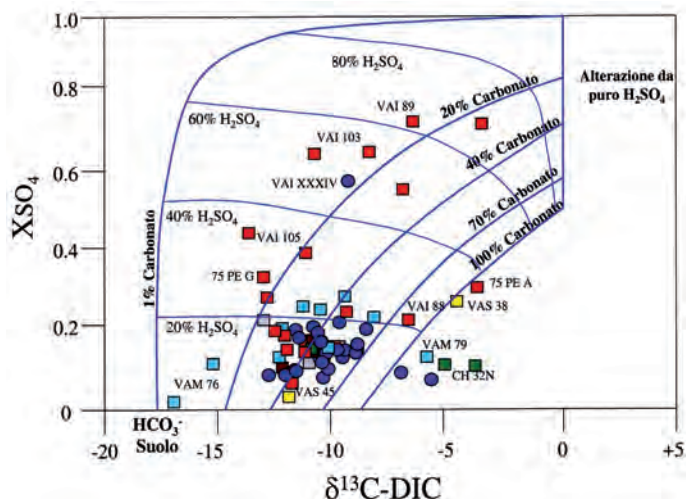


Fig. 44 - Diagramma binario X_{SO_4} - $\delta^{13}C_{DIC}$ (per dettagli vedi testo).
Simboli come in figura 38.

- Binary diagram of X_{SO_4} (see text for further details) vs. $\delta^{13}C_{DIC}$. Symbols as in figure 38.

tazione può valere anche per le acque provenienti dal Canale Usciana (VAI 105), dove si osservano valori di $\delta^{13}C_{DIC}$ particolarmente bassi (-13.3‰), imputabili ad apporti antropici comuni alle attività conciarie. I dati chimici sistematicamente anomali per questi due affluenti sono d'altra parte riconducibili a fenomeni di inquinamento.

Infine, gli elevati valori di X_{SO_4} per le acque dell'Elsa (VAI 103) e dell'Era (VAI 89) sono riconducibili alle rocce evaporitiche presenti nei loro bacini. Tuttavia, la posizione dei campioni nel modello li associa a processi di alterazione dovuti, per un 50-70%, all'azione dell'acido H_2SO_4 . La contraddizione è dovuta al fatto che, il modello di GALY & FRANCE-LANORD (1999) assume siano esenti da effetti antropogenici e circolino in bacini esenti da rocce di tipo evaporitico. L'utilizzo e il riadattamento di questo schema alle acque del Bacino dell'Arno, soggette anche a processi antropici, mette in ulteriore evidenza la presenza di composizioni chimiche "contaminate" da input diversi da quelli previsti nel modello. Questo significa che il $\delta^{13}C_{DIC}$, solitamente utilizzato per indagare l'azione dei processi geochimici naturali, può rappresentare uno strumento di analisi efficace per ricavare informazioni di carattere geoambientale nei sistemi fluviali.

7.2. - L'INFLUENZA ANTROPICA SUL BACINO

Escludendo i campioni dell'asta principale dell'Arno in prossimità della foce ed interessati dall'intrusione del cuneo salino, la differenza in salinità (TDS) lungo il corso, dalla sorgente (CA I,

TDS=82 mg/L) a Cucigliana (~ 40 km dalla foce VAI XLII, TDS = 407 mg/L), è pari a 325 mg/L. In altre parole, l'Arno, dalla sorgente alla foce, subisce un incremento di salinità di circa 5 volte. Tale incremento deriva in parte dai normali processi di lisciviazione e di interazione acqua-roccia, in parte dall'attività antropica, la quale immette quotidianamente nel sistema fiume reflui domestici, industriali e agro-zootecnici (TOGNOTTI *et alii*, 1998). L'abbinamento dei diversi contributi in territori ad elevata densità abitativa e consistente vocazione industriale, come appunto è il Bacino dell'Arno, può provocare un progressivo degrado delle condizioni naturali del sistema idrologico, con tutte le conseguenze che questo comporta, se non altro per il semplice approvvigionamento di acqua per uso potabile.

A livello globale, l'uso di pesticidi, diserbanti e, in maniera ancora più massiccia, quello di concimi naturali e sintetici, comporta inevitabilmente una modifica della composizione chimica ed isotopica originaria delle acque superficiali e di falda (e.g. WIDORY *et alii*, 2004). A titolo d'esempio, nel Bacino dell'Arno, i valori elevati del rapporto Br^-/Cl^- in figura 26 per i tributari del Canale Emissario (località Arnaccio), del Torrente Esse (tributario del Canale Maestro della Chiana) e del Fiume Sieve (località Sagginale) sono stati imputati all'immissione antropogenica di bromuro utilizzato nelle pratiche agricole (pesticidi).

La correlazione Cl^- vs. B (fig. 27) ha permesso di evidenziare anomalie nei contenuti di boro in alcuni tributari. A questo proposito in figura 45 sono stati riportati i valori di $\delta^{11}B$ vs. B (mg/L) dei

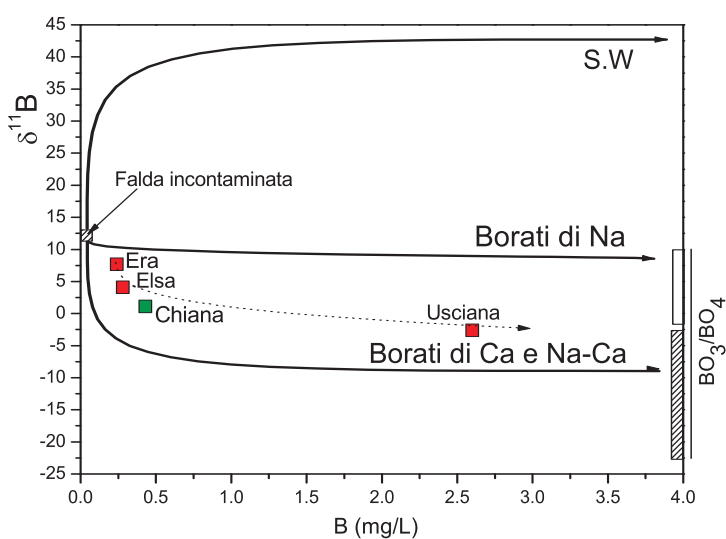
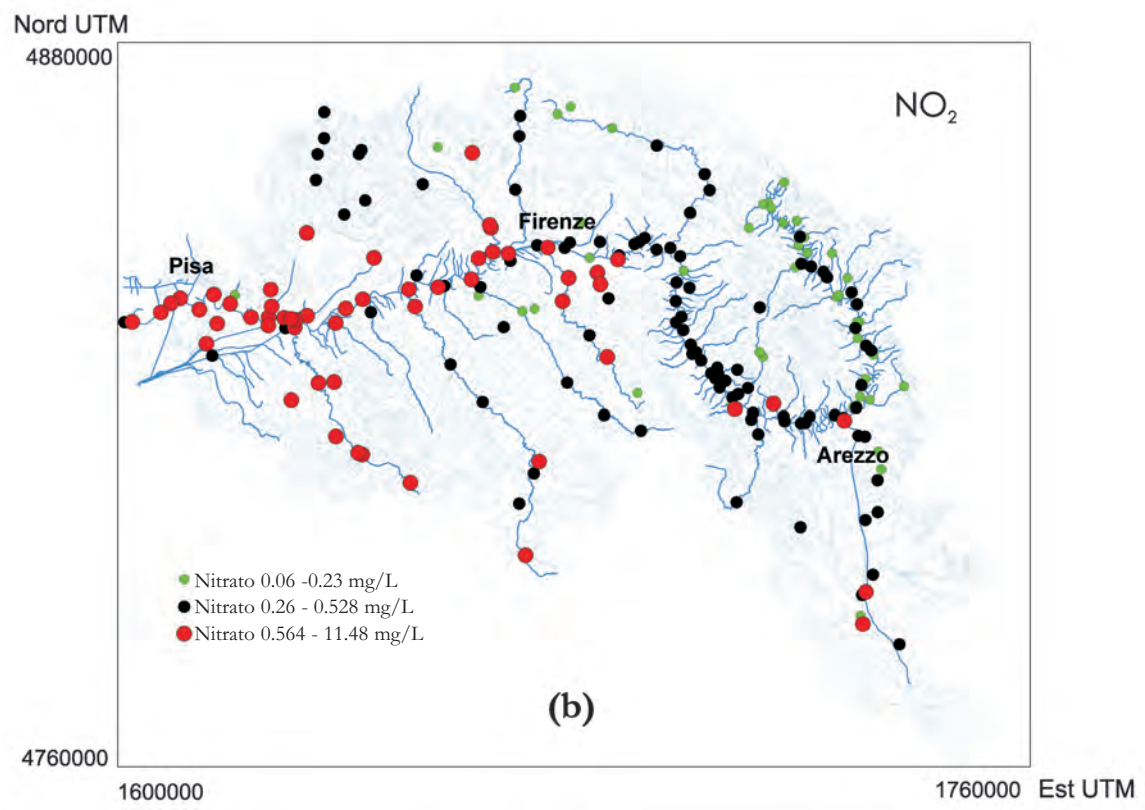
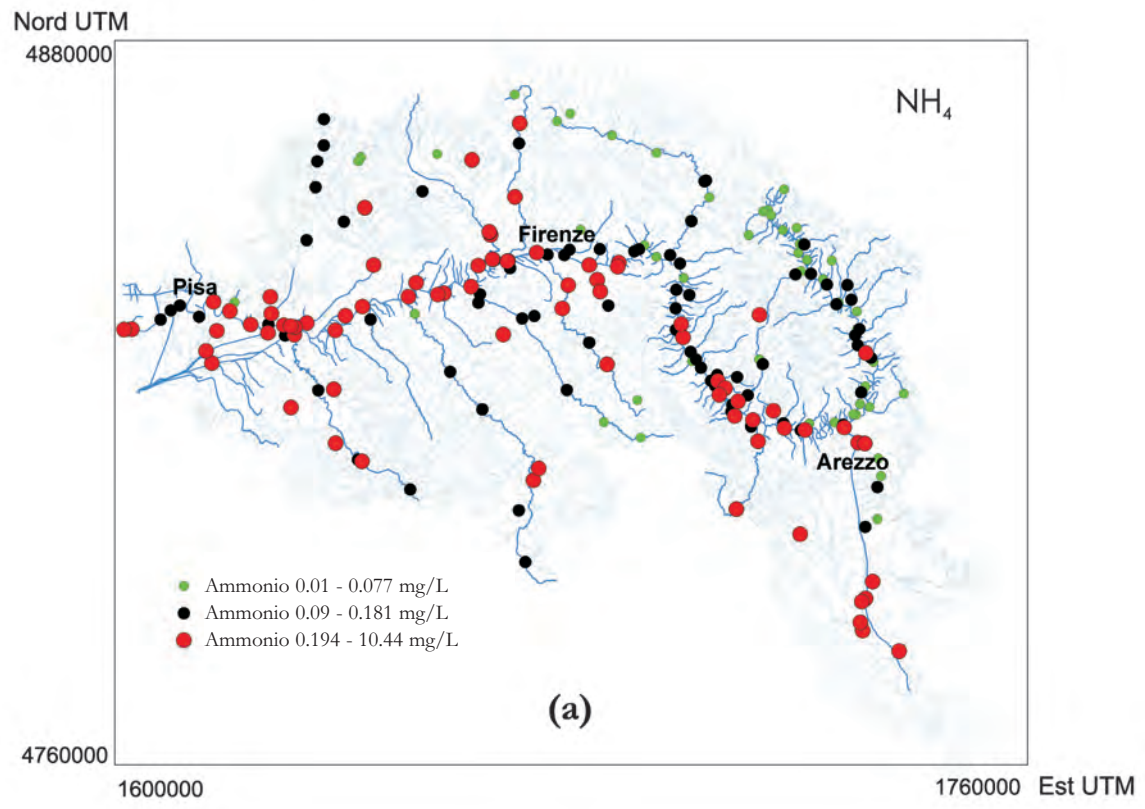


Fig. 45 - Diagramma binario di mixing $\delta^{11}B$ -B. Gli end-member relativi ai borati di Ca e Na-Ca sono tratti da Barth (1999).

- Binary mixing diagram of $\delta^{11}B$ -B - vs. B mixing. End-member Na-Ca and Ca borates are from Barth (1999).



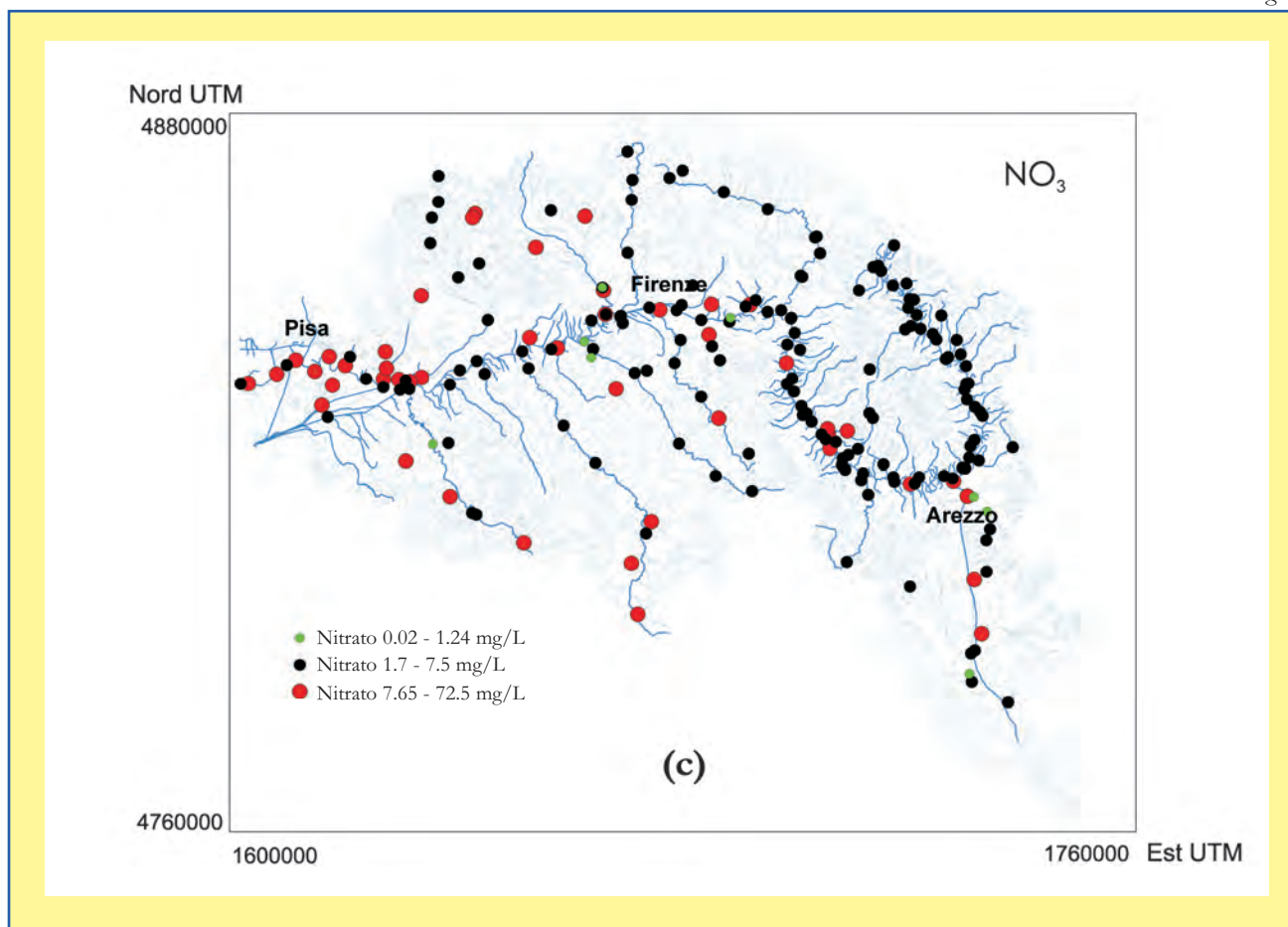


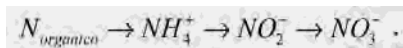
Fig. 46 - Distribuzione spaziale delle specie azotate. NH_4 (a); NO_2 (b); NO_3 (c). Gli intervalli relativi alle specie azotate sono stati ottenuti considerando i quartili Q_1 (=25%) e Q_3 (=75%) della distribuzione ordinata, ovvero: <25%; 25-75%; >75%.

- Spatial distribution of the nitrogenated species NO_3 (c); NO_2 (b); NH_4 (a). The intervals are related to quartiles Q_1 (=25%) and Q_3 (=75%) of the ordered distribution: <25%; 25-75%; >75%.

4 campioni analizzati (Era, Elsa, Chiana, Usciana) insieme ai valori di alcune importanti sorgenti naturali (borati di Na-Ca e Ca, provenienti prevalentemente da USA e Turchia), sfruttate per la produzione di perborati e detergenti artificiali (BARTH, 1999). Le acque dei tributari in questione, si collocano lungo una curva di mescolamento di un'ipotetica falda incontaminata ed i borati di Ca e Na-Ca a testimonianza di come gli isotopi del boro possono rappresentare un indicatore geo-ambientale di particolare interesse. Come già riportato nei capitoli precedenti, anche in merito al $\delta^{11}\text{B}$, il campione d'acqua del Canale di Usciana risulta essere interessato da borati antropici, in quanto il suo valore di $\delta^{11}\text{B} = -2.6\text{‰}$ rientra in quelli tipici dei perborati di sodio ($\delta^{11}\text{B} = -2.8 \mid +0.9\text{‰}$; BARTH, 1998) e dei detergenti ($\delta^{11}\text{B} = -2.9 \mid +3.1\text{‰}$; EISENHUT *et alii*, 1996) distribuiti in ambito europeo, mentre i valori di $\delta^{11}\text{B}$ dei tributari Era (7.7‰) ed Elsa (4.1‰) possono essere associati a processi di mixing fra boro geogenico,

simile a quello del campo geotermico di Larderello (PENNISI *et alii*, 2006) e boro antropico.

Il contenuto delle specie azotate, fra le componenti chimiche in fase acquosa, è quello che maggiormente riflette l'indotto antropico connesso a reflui organici. Nel capitolo 5 si è mostrato come i composti azotati in ambiente acquoso superficiale tendano ad ossidarsi sino a raggiungere il prodotto più stabile rappresentato dallo ione nitrato NO_3^- , partendo dalla decomposizione della sostanza organica:



Per meglio visualizzare la distribuzione spaziale delle specie azotate nel Bacino dell'Arno, relativamente al campionamento maggio-agosto 2002, sono state costruite delle mappe (fig. 46), suddividendo i dati di NH_4^+ (fig. 46a), NO_2^- (fig. 46b) e NO_3^- (fig. 46c) in tre classi, utilizzando i quartili Q_1 (25%) e Q_3 (75%) come discriminanti statistici.

Nella mappa di fig. 46a, l'intervallo di valori più basso ($0.01 \div 0.077$ mg/L) per lo ione NH_4^+ è prevalentemente localizzato nelle aree del Casentino, della Sieve, in aree prossime alla confluenza della Chiana in Arno ed in altri siti disomogeneamente distribuiti nel bacino. Per gli intervalli tra 0.09 e 0.181 mg/L (2^a classe) e tra 0.194 e 10.44 mg/L (3^a classe), si osserva una maggior diffusione in tutta l'area bacinale, con l'eccezione del Casentino. La specie NO_2^- (fig. 46b) presenta l'intervallo più ampio dei valori ($0.564 \div 11.48$ mg/L) nei sottobacini Valdarno Medio ed Inferiore, mentre gli intervalli relativi ai valori intermedi ($0.26 \div 0.53$ mg/L) e/o minori ($0.06 \div 0.23$ mg/L) si riscontrano in Casentino, Val di Chiana, Valdarno Superiore e Val di Sieve. Infine, la specie nitrato (fig. 46c) presenta valori < 1.24 mg/L in alcune aree del Casentino, mentre Valdarno Superiore, Medio e Sieve sono caratterizzati dai valori intermedi ($1.7 \div 7.5$ mg/L). Nel Valdarno Inferiore sono state riscontrate le concentrazioni più elevate (fra 7.65 e 72.5 mg/L). In questo quadro è interessante notare come nel sottobacino della Chiana siano presenti, per la specie NO_3^- , contemporaneamente le due classi $< Q_1$ ($=1.24$ mg/L) e $> Q_3$ ($=72.5$ mg/L).

Riassumendo, possiamo affermare che, con l'eccezione delle zone sorgive del Casentino e della Val di Sieve, la forma azotata prevalente nel Bacino dell'Arno, limitatamente al periodo maggio-agosto 2002, è lo ione (NH_4^+). Procedendo verso la foce, si osserva un aumento delle forme più ossidate NO_2^- e NO_3^- , particolarmente per il sottobacino Valdarno Inferiore.

La presenza dello ione NO_3^- nelle acque non è univocamente causata dall'uso/abuso di fertilizzanti, ma anche, specialmente nelle aree urbane, da sversamento di liquami sia di origine umana che animale; ad esempio, come sottolineato nella parte introduttiva, a livello regionale, oltre la metà degli allevamenti di suini e bovini sono dislocati nelle province di Arezzo, Firenze e Pisa. L'identificazione delle sorgenti naturali ed antropiche dello ione nitrato, può essere effettuata tramite la determinazione dei rapporti isotopici dell'ossigeno e dell'azoto, dato che i relativi valori isotopici sono relativamente ben stabiliti (CLARK & FRITZ, 1997; KENDALL, 1998). L'utilizzo congiunto dell'analisi isotopica dell'ossigeno e dell'azoto permette di distinguere i nitrati provenienti da concimi sintetici, da quelli originati dalla materia organica naturale del suolo o da reflui zootecnici e fosse biologiche, oltre ad evidenziare eventuali processi di nitrificazione e denitrificazione.

Nei processi di denitrificazione batterica i microrganismi metabolizzano preferenzialmente

l'isotopo leggero (^{14}N) e, conseguentemente, il nitrato residuo derivato risulterà arricchito in ^{15}N . Questo processo di frazionamento determina un aumento del $\delta^{15}\text{N}$ con il procedere della reazione, con variazioni fino a $+15/+30\%$ (KARR *et alii*, 2001). Processi di denitrificazione spinta possono creare notevoli difficoltà nell'interpretazione dei dati isotopici dell'azoto, inducendo a considerare il nitrato misurato come originato da liquami animali o da fosse biologiche. Tuttavia, la composizione isotopica dell'ossigeno della molecola di nitrato consente di evidenziare i fenomeni sia di denitrificazione, sia di nitrificazione. Durante i processi di denitrificazione il valore di $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3)$ del nitrato residuale aumenta normalmente di circa due volte rispetto a quello di $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3)$ (OLLEROS, 1983; BÖTTCHER *et alii*, 1990; VOERKELIUS & SCHMIDT, 1990). Questo significa che in un diagramma $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3)$ vs. $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3)$ la denitrificazione può essere tracciata da una retta con pendenza di circa 0.5. In fig. 47 è riportato il diagramma $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3)$ vs. $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3)$ di 11 acque del Bacino dell'Arno selezionate per la determinazione isotopica, unitamente ai campi relativi ai valori isotopici che si ritrovano: in atmosfera, nel suolo organico, nei fertilizzanti sintetici e mineralizzati, nei concimi e negli scarichi domestici, oltre alle rette identificative dei processi di denitrificazione (Clark & Fritz, 1997; KENDALL, 1998; BLEIFUSS *et alii*, 2000; MAYER *et alii*, 2002, WIDORY *et alii*, 2004).

I dati delle acque dell'Arno si collocano nei campi relativi a valori influenzati dalla presenza di fertilizzanti mineralizzati (Casentino, CA II), suolo organico (Montelupo Fiorentino, VAI XXXIV), concimi e scarichi domestici (Chiana, CH 32N; e Pisa, VAI XLVI). Questi risultati suggeriscono più sorgenti di NO_3^- che tendono ad aumentare dopo la confluenza della Chiana.

Le differenti composizioni di $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3)$ e $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3)$ osservate per Era, Sieve, Ombrone e Zambra con variazioni rispettivamente da 10.4 a 13.7‰ e da 2.2 a 4.8‰, possono essere associate all'incremento di inquinamento dovuto a concimi e/o scarichi domestici. I valori di $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3) = 8.3\%$ e $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3) = 6.9\%$ per il Pesa indicano una sorgente mista di NO_3^- fra suolo organico e concimi/scarichi domestici, "disturbata" da processi di denitrificazione. Gli elevati valori di $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3)$ e $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3)$ riscontrati nei tributari Chiana e Usciana possono essere associati ad acque povere di ossigeno (Consorzio Pisa Ricerche, 1988) provenienti da reflui zootecnici e/o scarichi domestici, o da reflui industriali (e.g. concerie) che confluiscono rispettivamente nei due tributari. Tuttavia, per le acque della Chiana

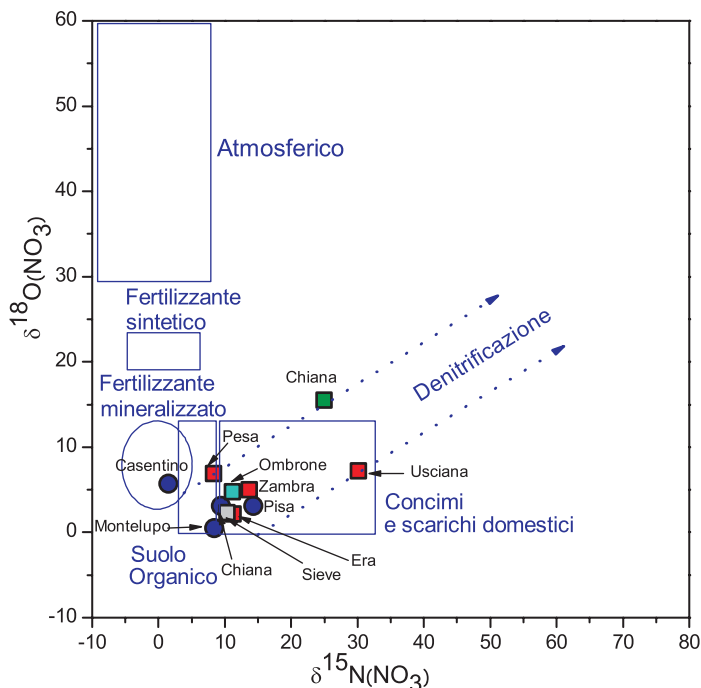


Fig. 47 - Diagramma binario dei rapporti isotopici di Azoto e Ossigeno nei nitrati. Simbologia di riferimento: cerchio pieno, Arno; quadrato, tributari distinguendo per colore i sotto-bacini di appartenenza (verde, Valdichiana; azzurro, Valdarno Medio; rosso, Valdarno Inferiore; grigio, Sieve).

- Binary diagram of $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$. Symbols: full blue circle, Arno River; full square, tributaries: Valdichiana (CH), green; Valdarno Medio (VAM), sky blue; Valdarno Inferiore (VAI), red; Sieve (SI), grey.

(CH 32N), gli elevati valori di $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3)$ e $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3)$ associati ad un basso contenuto di nitrato (0.03 mg/L) suggeriscono una contaminazione da liquami animali, a cui si sovrappongono processi di denitrificazione. Allo stesso modo, l'elevato valore di $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3)$ del Canale Usciana abbinato ad una bassa concentrazione NO_3 (5 mg/L), permette di ipotizzare un'origine del nitrato da sorgenti diversificate costituite prevalentemente da scarichi domestici e industriali, con associati effetti dovuti a processi di denitrificazione (NISI *et alii*, 2005).

Fra gli elementi inquinanti nelle acque un ruolo rilevante, specialmente quando si prevede di fare anche un uso potabile della risorsa, viene coperto dagli elementi in traccia, in particolare quelli potenzialmente tossici, che possono raggiungere le acque dei corsi superficiali, attraverso acque reflue, scarichi domestici e industriali. Nel capitolo 5 gli elementi in traccia sono stati analizzati a gruppi con simile comportamento geochimico in soluzione, evidenziando, nel caso dei metalli pesanti, un marcato arricchimento nei tributari Usciana, Ombrone e Bisenzio, e nell'Arno in prossimità di Castelfranco di Sotto (VAI XXXVIII) e della foce Arno Vecchio (VAI XLIX).

L'individuazione di aree soggette a inquinamento, sia naturale sia antropico da parte di elementi in traccia, è stata effettuata applicando la metodologia multivariata della *hierarchical cluster analysis* (HCA). L'aspetto più importante di questo approccio, denominato anche *analisi di raggruppamento* (o dei gruppi), è quello dell'assegnazione di entità multivariate (campioni su cui sono stati determinati i valori di numerose variabili) a poche categorie (classi, gruppi) non definite a priori (FABBRIS, 1997). All'interno dei gruppi le entità a loro assegnate non possiedono necessariamente gli stessi attributi e sono pertanto dette "simili" o "somiglianti". Nel caso specifico, la tecnica statistica della HCA è stata applicata per:

1) generare un'ipotesi di ricerca, cioè identificare mediante la presenza di gruppi omogenei di campioni per distribuzione spaziale e/o temporale, la tipologia dei diversi processi naturali operativi;

2) isolare gruppi di casi con caratteristiche distintive che, nel loro insieme, permettano di percepire la struttura globale del sistema naturale investigato;

3) ridurre l'informazione contenuta in un sistema multivariato in forma grafica semplice, mediante un diagramma ad albero o dendrogramma.

Il risultato dell'applicazione della HCA per gli elementi in traccia B, Li, Si, Br, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, P, Pb, Al, V e Zn è riportato nel dendrogramma semplificato di fig. 48, dove è possibile evidenziare la presenza di tre raggruppamenti principali. Il metodo gerarchico di raggruppamento dei campioni scelto è quello di Ward, mentre la misura di somiglianza tra di essi è data dalla distanza euclidea al quadrato; al fine di preservare le distanze tra campioni in base ai canoni della geometria euclidea, i dati, essendo proporzionali, sono stati modificati utilizzando la trasformazione log-centrata proposta da ATCHISON (1986/2003).

Nella tabella di figura 49 sono riportate le concentrazioni massime e minime per ogni elemento nei tre raggruppamenti ottenuti dall'analisi. Il numero dei campioni appartenente ad ogni gruppo è, rispettivamente, pari a 51 (*cluster* 1), 24 (*cluster* 2) e 43 (*cluster* 3). Il confronto fra i tenori minimi e massimi evidenzia come quelli minimi, relativi a B, Li, Br, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, P, Pb, Al, V e Zn, siano associati a campioni appartenenti al cluster 1, quelli massimi di B, Li e Si a quelli classificati nel cluster 2 e quelli massimi di Br, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, P, Pb, Al, V e Zn nel cluster 3.

Rappresentando arealmente i dati ottenuti da questa elaborazione è possibile verificare se alla discriminazione statistica sia attribuibile una loca-

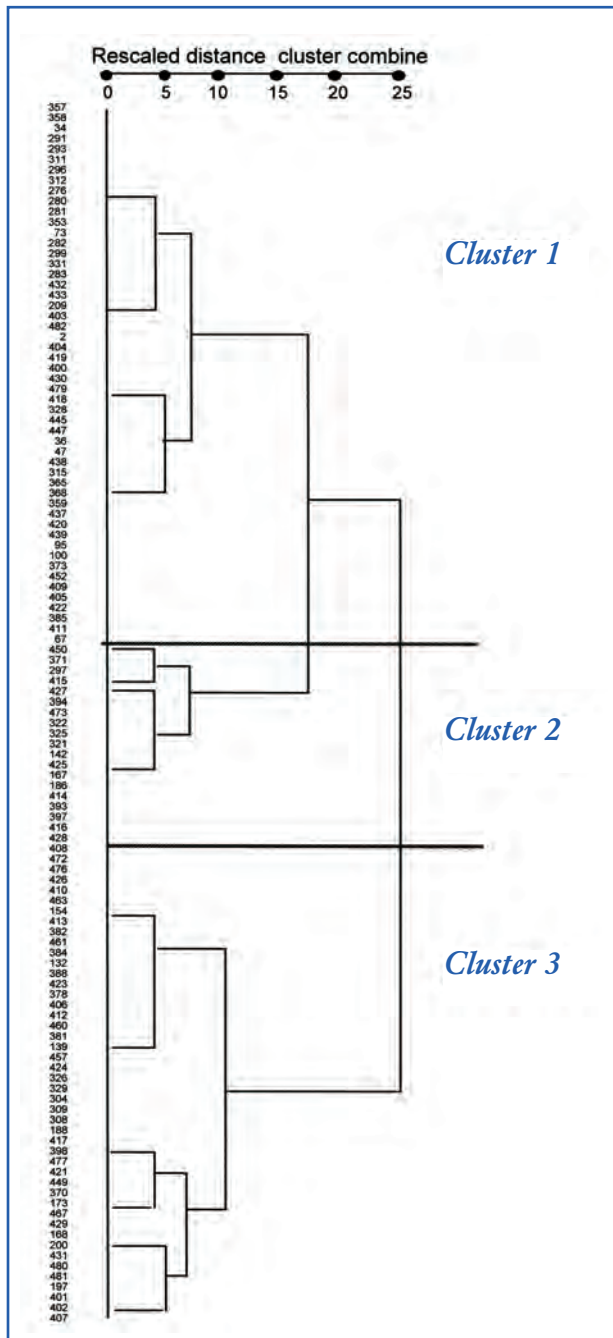


Fig. 48 - Dendrogramma che mostra il raggruppamento (somiglianza) tra campioni di acqua considerando tutti i campionamenti in base ai contenuti degli elementi in tracce.

- Dendrogram of the trace elements of the water samples on the basis of all the sampling campaigns by considering the similarity of their chemical composition.

lizzazione spaziale. A tal riguardo in figura 49 sono state tracciate, in maniera schematica, le aree caratterizzate dalle concentrazioni massime e minime degli elementi in base alla classificazione ottenuta dai cluster. Come si può notare, risultano evidenziabili le seguenti zone (fig. 49):

i) cluster 1, relativo ad aree scarsamente contaminate da inquinanti antropici e caratterizzate

sempre da campioni in cui sono riscontrati i tenori più bassi per tutti gli elementi in tracce considerati. Tali aree coincidono con quelle sorgive del Casentino, Val di Sieve, Greve, Val di Nievole, oltre al tributario Zambra, nel quale confluiscono le acque dei Monti Pisani. Queste zone possono essere definite come quelle in cui i processi di interazione acqua-roccia (silicati e carbonati) sono i soli responsabili della composizione chimica degli elementi in traccia;

ii) cluster 2, relativo ad aree interessate da effetti derivanti dalla solubilizzazione di rocce evaporitiche o dall'immissione di acque termali, in accordo con le massime concentrazioni osservate per B, Li e SiO_2 , elementi tipicamente termali. Il raggruppamento è prevalentemente rappresentato dai dati dei tributari Elsa, Era, Ambra (capitoli 5 e 8) ed in parte Pesa ed Egola;

iii) cluster 3, relativo ad aree relativamente contaminate da attività antropica, e caratterizzate dai campioni provenienti dai tributari Bisenzio, Ombrone e Usciana, i quali presentano sempre le concentrazioni più elevate per molti degli elementi in traccia analizzati.

Se infine consideriamo quei parametri, sia tra i componenti chimici principali che in traccia, sia tra quelli isotopici, che si sono dimostrati efficaci nel fornire indicazioni sui potenziali contributi naturali e/o antropici, è possibile riconoscere a questi parametri il ruolo di "geoindicatori" ambientali. Conseguentemente, avvalendosi di tali "geoindicatori" è possibile discernere "aree geo-chimiche" relativamente ben differenziate all'interno del Bacino dell'Arno. Le acque superficiali che in esse vi circolano rappresentano il risultato di un processo di interazione acqua-carbonati/silicati dominante nelle zone sorgive (ad eccezione di Elsa ed Era in cui a prevalere è la dissoluzione di rocce evaporitiche), a cui si vanno a sovrapporre contributi di altra origine (antropica) che possono attenuare, mascherare ed obliterare la composizione naturale originaria. Il contributo dell'inquinamento antropico tende a concentrarsi nella fascia centrale del bacino e coincide con il comprensorio conciario, tessile, vivaistico e cartiero fiorentino-pratese-pistoiese-pisano, dove il Canale Usciana ed il Fiume Ombrone subiscono gli effetti negativi maggiori. La Valdichiana si distingue per i contenuti elevati in specie azotate, utilizzate in campo agricolo e di derivazione agroo-zootecnica, mentre le aree del Casentino, della Valdnievole, della Pesa e della Sieve, rappresentano a tutt'oggi, delle oasi relativamente incontaminate, anche se è prevedibile che l' "onda antropica" riuscirà in qualche misura ad intaccare la naturalità.

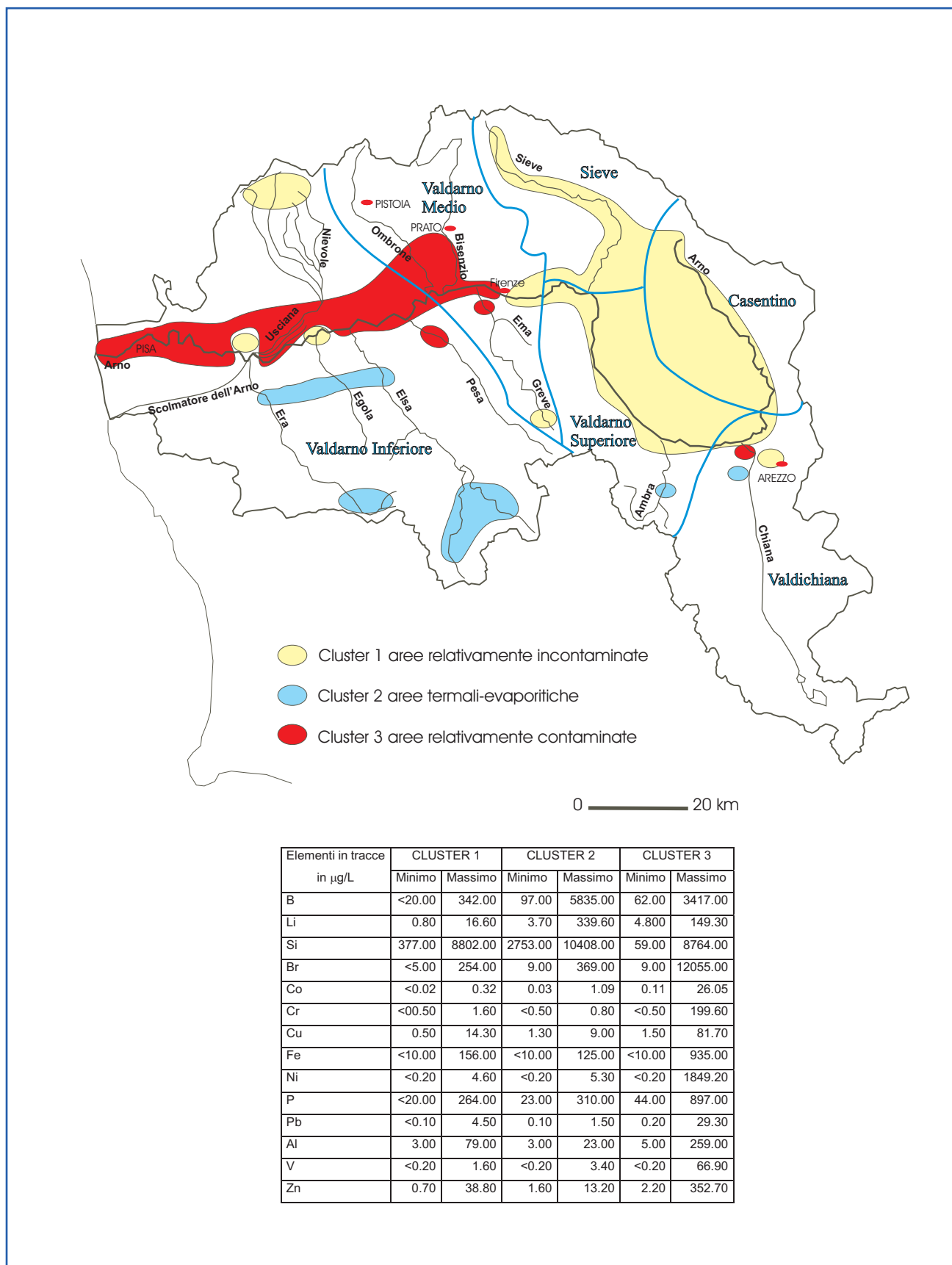


Fig. 49 - Rappresentazione spaziale dei cluster e suddivisione degli elementi in tracce tenendo conto dei valori massimi e minimi riportati nella tabella allegata.
 - Spatial distribution of the cluster. Trace elements have been divided by considering minimum and maximum values in the included table.

7.3. - UN NUOVO APPROCCIO PER LA DISCRIMINAZIONE DEI CONTRIBUTI NATURALI ED ANTROPICI SULLA BASE DELLE CARATTERISTICHE GEOCHIMICHE ED ISOTOPICHE DELLE ACQUE SUPERFICIALI DEL BACINO DELL'ARNO.

La disponibilità di un ampio data-set di dati geochimici e geochimico-isotopici a caratterizzazione spaziale è alla base di una fondata interpretazione e di un'adeguata valutazione dei processi in atto in un sistema altamente dinamico quale quello fluviale. Se i dati geochimici sono relativi ad un bacino idrografico particolarmente complesso come quello dell'Arno, soggetto oltre che ai normali processi geochimici naturali (precipitazioni meteoriche, interazione H₂O-roccia, processi evaporativi e di precipitazione chimica), anche ad un'intensa pressione antropica, è facile comprendere come l'interpretazione dei risultati analitici necessiti inevitabilmente di un approccio articolato. In questa fase si è cercato di fornire una descrizione geochimica esauriente delle acque del Bacino dell'Arno mediante l'utilizzo di metodologie analitiche diverse, e di trattamento anche statistico-probabilistico dei dati, al fine di fornire un quadro conoscitivo dei processi naturali ed antropici operanti nell'area drenata dal settimo corso d'acqua italiano per lunghezza.

Le acque analizzate sono caratterizzate da contributi meteorici, con prevalenza di Na⁺ e Cl⁻ da aerosol marini; a questa componente salina si aggiunge la solubilizzazione di gas acidi atmosferici, come CO₂ e SO₂, con conseguente aumento dell'aggressività delle acque e una maggior efficacia dei processi di interazione acqua-roccia-suolo. L'attività antropica agisce poi come contributo aggiuntivo, in termini di specie maggiori (e.g. incremento della salinità), specie azotate ed elementi in traccia (e.g. metalli pesanti).

La classificazione chimica delle acque ha evidenziato come la facies prevalente sia quella bicarbonato-calcica, mentre subordinate risultano quelle solfato-calciche e clorurato-alcaline. All'aumentare della TDS la facies geochimica si modifica passando da bicarbonato-calcica a clorurato-sodica e/o solfato-calcica. Le relazioni stechiometriche e molari, assieme alle indagini isotopiche, hanno indicato come le rocce carbonatiche, silicatiche ed evaporitiche, siano le principali litologie dilavate dalle acque, e come tali responsabili della caratterizzazione idrogeochimica del bacino; in tale contesto, le azioni di dissoluzione appaiono favorite dalla presenza di CO₂ prevalentemente di origine biogenica.

La pressione antropica, di natura industriale, domestica ed agricola, evidenziata tramite l'utiliz-

zo: dei rapporti fra specie conservative, delle specie azotate (inclusi gli isotopi di NO₃⁻) e degli elementi in traccia (e.g. metalli pesanti), appare essere prevalentemente localizzata, rispettivamente, nei tributari della parte centrale del bacino e nelle aree della Chiana. Questi contributi alterano sensibilmente anche la qualità delle acque dell'asta fluviale principale. Infine, gli effetti derivanti dall'azione combinata della dissoluzione di rocce evaporitiche e dei processi di mescolamento con acque termali, e quelli connessi all'intrusione marina, sono chiaramente riscontrabili, rispettivamente, nei bacini dell'Elsa e dell'Era e nelle aree prossime alla foce dell'Arno.

Sulla base di queste osservazioni è possibile stilare uno schema del Bacino dell'Arno (fig. 50) nel quale vengono evidenziati i contributi più significativi dei vari soluti nelle diverse zone, in termini di processi naturali ed antropici dominanti. Questo modello concettuale rappresenterà la base per definire i potenziali *end-member* individuati mediante procedure statistiche, ed attribuibili al ruolo di una specifica sorgente; il fine ultimo sarà quello di quantificare il contributo di ognuno di questi termini mediante l'uso di tecniche di modellizzazione inversa. In pratica si assume che ogni parcella di acqua rappresenti la sommatoria di vari contributi (termini di riferimento) derivanti da processi naturali e/o antropici. Il problema principale nelle indagini di geochimica fluviale sta nella capacità di discriminare l'origine del singolo soluto, il quale, come evidenziato dalle indagini geochimiche ed isotopiche effettuate, a sua volta può derivare da una o più sorgenti, siano esse naturali che antropiche. Ad esempio, lo ione Cl⁻ può derivare da precipitazioni meteoriche, da dissoluzione di NaCl, da sversamenti di processi industriali, ecc. Quindi, il contenuto di Cl⁻ in un'acqua fluviale è la sommatoria pesata di tutti questi apporti. Solamente indagini geochimiche ed isotopiche, effettuate su reticoli fluviali drenanti sistemi litologicamente omogenei in aree relativamente incontaminate (e.g. NEGREL & ROY, 1998; ROY *et alii*, 1999; HAN & LIU, 2004; Xu & LIU, 2007) sono, allo stato attuale, risultate in grado di quantificare i contributi dei vari soluti associandoli alle diverse provenienze (sorgenti). Per sistemi più complessi, come il Bacino dell'Arno, tale distinzione appare al momento di difficile soluzione. Pertanto, nel nostro caso sono stati definiti dei termini di riferimento che potessero nel miglior modo possibile, una volta miscelati, rappresentare ogni singolo campione di acqua superficiale dell'intero bacino. Tali termini di riferimento, come vedremo nel prossimo capitolo, sono stati ottenuti formulando una procedura orientata su base geochimica e statistico-probabilistica.

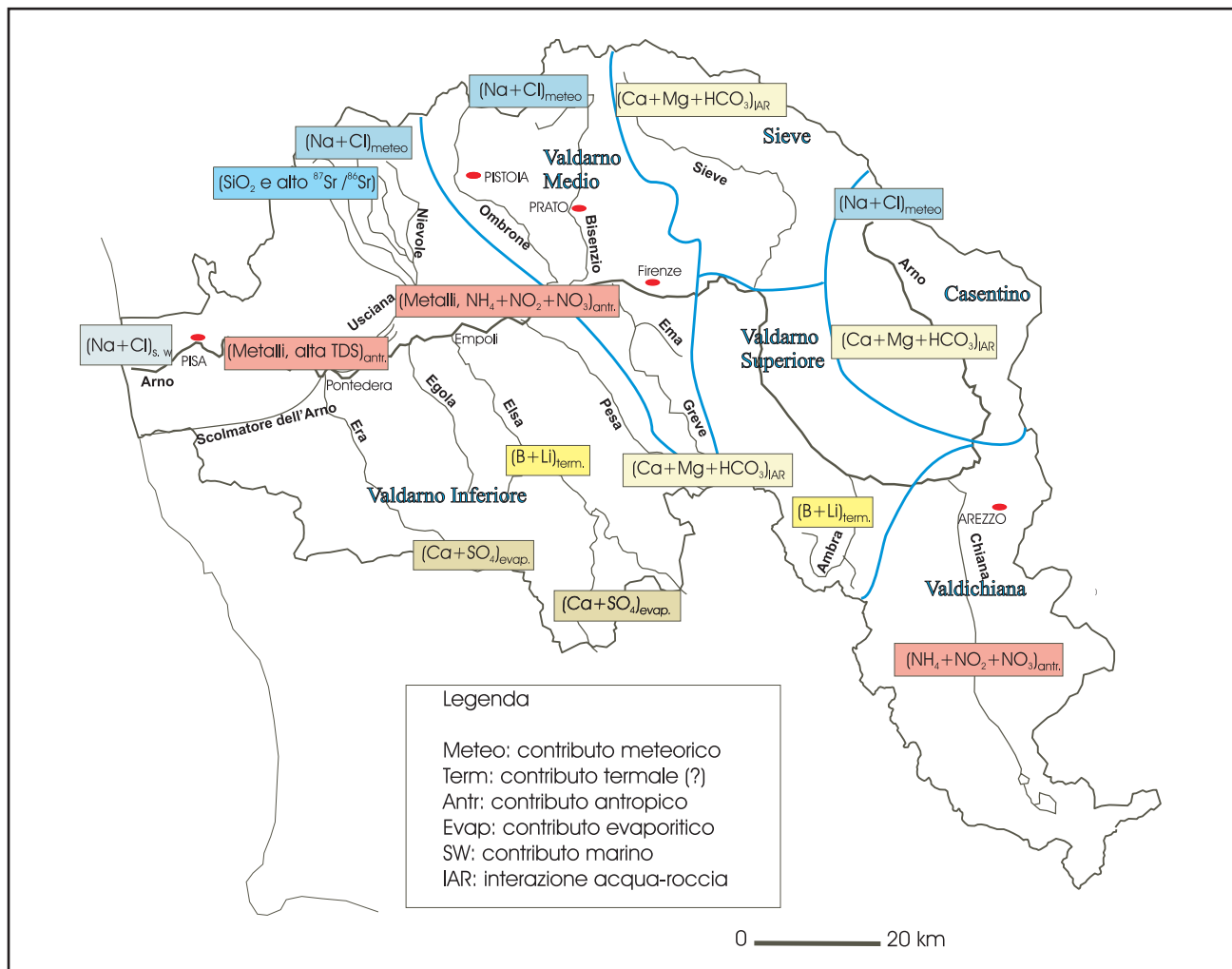


Fig. 50 - Schema riassuntivo dei contributi naturali ed antropici relativi al Bacino dell'Arno
 - Schematic diagram of the anthropogenic and natural inputs in the Arno Basin.

7.4. - APPLICAZIONE DELLE TECNICHE DI MODELIZZAZIONE INVERSA AI DATI DEL BACINO DELL'ARNO

7.4. 1. - Introduzione

Gran parte della matematica è dominata da problemi diretti, problemi nei quali si forniscono sufficienti informazioni per poter impostare un procedimento ben definito e stabile, che conduca ad un'unica soluzione secondo lo schema:

- informazioni (*input*) → procedimento → soluzione (*output*).

Nel descrivere un sistema naturale, un problema diretto segue uno schema del tipo:

- causa (x) → modello (K) → effetto (y),
 cioè $K(x) = y$. Il problema diretto consiste quindi nell'assegnare la causa x e il modello K e nel calcolare l'effetto y , anche se questa procedura rap-

presenta solo uno dei tre possibili modi in cui leggere l'equazione $K(x) = y$. Ogni problema diretto suggerisce infatti almeno l'esistenza di altre due modalità di analisi quali: 1) dato il modello K e l'effetto y , risalire alla causa x ; 2) data la causa x e l'effetto y ricostruire il modello K . Queste due ultime letture della equazione $K(x) = y$ corrispondono in genere a problemi inversi.

Un tipico problema diretto è quello di trovare, dati due numeri interi, il loro prodotto (2 e 3 → moltiplicazione → 6). L'inverso di questo problema consiste nel trovare una coppia di fattori di un numero assegnato. Per predire il comportamento di un sistema naturale, conoscendo il suo stato presente e le leggi chimico-fisiche che lo governano, è necessario procedere alla risoluzione di un problema diretto. Viceversa, risalire allo stato passato di un sistema sulla base della sua condizione presente, oppure determinare il valore di certi parametri conoscendo l'evoluzione del sistema,

significa impostare la risoluzione di un problema inverso.

I problemi inversi sono più complicati di quelli diretti perché spesso non hanno un'unica soluzione e, pertanto, la risoluzione computazionale dell'inversione è delicata, sia per quanto riguarda l'accuratezza della soluzione, sia per l'efficienza (in termini di tempo) del processo di calcolo.

Nelle Scienze della Terra i problemi inversi sono un argomento ricorrente nel campo delle prospezioni, dove si cerca di determinare la posizione, la forma, ed i parametri fisici di anomalie nel sottosuolo effettuando ad esempio misure gravimetriche e/o sismiche in superficie. Anche in ambito geochimico le tecniche di modellizzazione inversa sono utilizzate per ricostruire, ad esempio, il contributo derivante da processi di dissoluzione di fasi minerali alla composizione chimica di un'acqua o dalla fusione di assemblaggi mineralogici ad un fuso silicatico (ALLÈGRE *et alii*, 1983a,b; NEGREL *et alii*, 1993; ALBAREDE, 1995). Nelle Scienze Naturali la teoria dei problemi inversi è impiegata comunemente per interpretare i dati sperimentali. In questo caso le misure sono sempre soggette ad errori casuali e, pertanto, il trattamento di queste tematiche può essere meglio sviluppato su base probabilistica Bayesiana (TARANTOLA, 2005) richiedendo procedure matematiche sofisticate.

È da sottolineare come il problema diretto goda di certe proprietà le quali corrispondono a quelle di un problema *ben posto*, mentre il problema inverso è solitamente *mal posto*. Secondo la definizione di HADAMARD (1923), l'equazione $K(x) = y$ si dice ben posta quando considerando due spazi X e Y dove sia stata definita una norma (ricordiamo che in uno spazio normato esiste una distanza tra due punti) e un operatore lineare o non lineare $K: X \rightarrow Y$:

1) esiste una soluzione del problema (esistenza):

per ogni $y \in Y$ esiste almeno un $x \in X$ tale che $K(x) = y$;

2) la soluzione è unica (unicità):

per ogni $y \in Y$ esiste al più un $x \in X$ che soddisfa $K(x) = y$;

3) la soluzione dipende con continuità dai dati (stabilità):

per ogni successione $\{x_n\} \subset X$ con $Kx_n \rightarrow Kx$ (per $n \rightarrow \infty$) si ha che $x_n \rightarrow x$ (per $n \rightarrow \infty$).

Viceversa, sono detti *mal posti* i problemi per i

quali almeno una delle precedenti proprietà non è soddisfatta. Generalmente, esistenza e unicità di una soluzione dipendono dalla natura algebrica degli spazi mentre la stabilità dalle loro topologie (geometrie). Matematicamente, l'esistenza di una soluzione si può forzare allargando lo spazio delle soluzioni. Se invece il problema ha più di una soluzione, significa che mancano informazioni sul modello tali da consentire una scelta corretta. Se però il problema non ha proprietà di stabilità le sue soluzioni sono praticamente impossibili da calcolare.

In questo capitolo le procedure di modellizzazione inversa sono state applicate ai dati delle acque superficiali del Bacino dell'Arno. L'ipotesi di partenza è quella di disporre di una matrice $A_{m \times p}$ di p termini estremi noti, con $m(\text{variabili}) > p$ (*termini estremi*), una matrice $Y_{m \times n}$ di osservazioni reali (n numero di campioni) e una matrice $X_{p \times n}$ di parametri di un modello che devono essere stimati. Tali quantità sono legate dalla relazione tra matrici:

$$Y_{m \times n} = A_{m \times p} \times X_{p \times n}.$$

Le quantità presenti nelle righe della matrice $Y_{m \times n}$ sono date dalla composizione chimica di $n = 345$ campioni per i quali sono note le concentrazioni di m variabili [(HCO₃⁻+CO₃²⁻), Cl⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, F⁻, Br⁻, SiO₂, B]; le quantità presenti nella matrice $A_{m \times p}$ sono date dalla composizione di p acque, per le quali si conoscono i valori delle m variabili di cui sopra, che si ritiene rappresentino potenziali membri estremi (o termini puri se disponibili) che, opportunamente miscelati, diano una stima delle composizioni realmente osservate; le quantità della matrice $X_{p \times n}$ che devono essere ricavate, sono infine le stime delle proporzioni mediante le quali ognuna delle p acque (i membri estremi) partecipa, potenzialmente, alla caratterizzazione di un campione della matrice $X_{p \times n}$. Tali quantità possono essere calcolate mediante la scrittura di un codice di calcolo in ambiente Matlab in base alle regole dell'algebra delle matrici. Una volta determinata la matrice $X_{p \times n}$ è infine possibile determinare una stima $Z_{m \times n}$ della matrice $Y_{m \times n}$ originaria e, mediante lo studio delle differenze tra le due, verificare la bontà del modello applicato.

I dati geochimici utilizzati sono *dati composizionali*, cioè per ogni campione il valore di una variabile rappresenta una proporzione di un totale determinato a priori. Dal punto di vista statistico, quindi, i dati composizionali giacciono in uno spazio campionario dalle dimensioni vincolate,

noto come *simplex*. In modo da evitare problemi nella procedura di inversione ed effettuare le analisi numeriche nello spazio campionario opportuno (cioè quello dei numeri reali \mathbb{R}), è stata applicata la trasformazione log-ratio nelle sue diverse varianti come proposto da AITCHISON (1986/2003) ed AITCHISON & BACON-SHONE (1984), sia per i dati della matrice $\mathbf{Y}_{m \times n}$ che per quelli della matrice $\mathbf{A}_{m \times p}$. Tutte le analisi numeriche sono state quindi condotte nello spazio reale applicando, successivamente, la *back-log-ratio* transformation ai dati della matrice $\mathbf{X}_{p \times n}$; in tal modo il valore dei coefficienti, che nello spazio \mathbb{R} rappresentano il peso di ciascun componente estremo alla caratterizzazione di ogni campione di acqua, vengono espressi in modo proporzionale (percentuali) nel *simplex*.

7.4.2. - Caratterizzazione del modello per i dati dell'Arno

Uno dei punti fondamentali dell'applicazione di una tecnica di inversione è la definizione dei parametri del modello. Per le acque superficiali del Bacino dell'Arno ciò corrisponde all'individuazione di composizioni specifiche, interpretabili geochimicamente, da utilizzare come potenziali termini di mescolamento al fine di: 1) quantificare il peso che ogni componente ha sulle varie composizioni geochimiche riscontrate nell'intero bacino; 2) verificare la distribuzione dei loro contributi a livello areale. In questo contesto, invece di utilizzare dei termini puri, quali ad esempio acqua piovana, acqua di mare o acque che abbiano interagito in modo univoco con determinate litologie, si è preferito individuare le composizioni più estreme presenti nel bacino, potenzialmente tendenti a termini puri. Al fine di raggiungere tale obiettivo è stata formulata un'ideale procedura di analisi dei dati che si articola nei seguenti punti:

1) trasformazione degli $n = 345$ dati composizionali con $m = 14$ variabili ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Br^- , SiO_2 , B) per effettuare le analisi numeriche (log-rapporto nel caso dell'indice di atipicità, log-centrata in tutti gli altri casi) nello spazio \mathbb{R} ;

2) formulazione dell'ipotesi di appartenenza di tutti i dati delle acque del Bacino dell'Arno ad un'unica popolazione normale multivariata al fine di procedere al calcolo dell'indice di atipicità (o probabilità di appartenenza alla popolazione) per ogni osservazione (AITCHISON, 1986/2003);

3) definizione delle composizioni atipiche, la cui probabilità di appartenenza alla popolazione è ≤ 0.05 ;

4) analisi delle sole composizioni atipiche mediante la tecnica della *cluster analysis* (metodo di aggregazione di Ward, distanza euclidea al quadrato come misura di somiglianza) al fine di rilevare la presenza di gruppi naturali;

5) selezione di una soluzione a p clusters e scelta della composizione mediana come valore rappresentativo per ognuno di essi. Vengono così ottenute p potenziali composizioni estreme, il cui mescolamento dovrebbe permettere di ottenere le composizioni delle acque del bacino; si costruisce così la matrice $\mathbf{A}_{m \times p}$. È da sottolineare che la scelta della mediana non è univoca ed altre strade possono essere ugualmente praticabili;

6) caratterizzazione geochimica (interpretazione) delle p composizioni estreme;

7) determinazione dei valori della matrice $\mathbf{X}_{p \times n}$;

8) determinazione della stima $\mathbf{Z}_{m \times n}$ della matrice $\mathbf{Y}_{m \times n}$ originaria, per poi procedere alla valutazione della bontà del modello.

Per quanto riguarda il punto 2, l'ipotesi della presenza di una popolazione omogenea di dati risulta plausibile poiché il campionamento spaziale effettuato copre un arco temporale nel quale le variazioni stagionali sono state tenute in considerazione (capitolo 4). Tale aspetto è stato comunque verificato mediante l'applicazione di opportuni test statistici (significatività $\alpha > 0.05$, AITCHISON, 1986/2003).

Per procedere al calcolo di un indice di atipicità è necessario adottare modelli di probabilità multivariati opportuni; dal momento che lo spazio campionario in cui i dati mostrano la loro variabilità è il *simplex*, i modelli della classe delle funzioni normali logistiche additive (*additive logistic normal class*) appaiono i più adeguati. In questo contesto, una composizione \mathbf{w} , costituita da D parti (D variabili) presenta una distribuzione normale logistica additiva $L^d(\boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\Sigma})$ se $\mathbf{v} = \log(\mathbf{w}_i/\mathbf{w}_D)$ ($i = 1, \dots, d$; $d = D-1$) che ha una distribuzione normale $N^d(\boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\Sigma})$. L'espressione $\mathbf{v} = \log(\mathbf{w}_i/\mathbf{w}_D)$ è relativa alla trasformazione logistica additiva che deve essere applicata ai dati; rappresenta una trasformazione che permette di uscire dal *simplex* a cui \mathbf{w} appartiene ($\mathbf{w} \in S^d$) per andare nello spazio reale ($\mathbf{w} \in \mathbb{R}^d$), mentre $\boldsymbol{\mu}$ and $\boldsymbol{\Sigma}$ rappresentano, rispettivamente, il vettore delle medie e la matrice di varianza-covarianza. In questo contesto, verifi-

care se una composizione sia ragionevolmente tipica dell'esperienza maturata dalla base di dati o se si tratta di un valore anomalo, significa verificare la validità della assunzione sulla forma distribuzionale, ed in particolare la normalità logistica (AITCHISON, 1986/2003). Mediante la distribuzione predittiva scelta per rappresentare la popolazione dalla quale il campione di dati è stato estratto, si assegna una densità di probabilità ad ogni possibile composizione, e, minore è il valore di tale densità, più la composizione è incline alla atipicità. Si determina poi l'indice di atipicità di ogni composizione, la probabilità cioè di trovare una composizione campionaria con una densità di probabilità più elevata di quella determinata. L'indice di atipicità varia tra 0 e 1 e, più il suo valore si avvicina ad 1, maggiore risulta l'atipicità della composizione nei confronti del corpo dei dati.

Il valore dell'indice di atipicità è stato determinato per la distribuzione multivariata data dalle componenti ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Br^- , SiO_2 e B. I risultati rivelano che su 345 campioni analizzati ve ne sono 47 che possono essere considerati atipici, con probabilità di appartenenza alla popolazione ≤ 0.05 . Le 47 composizioni anomale appartengono: al Valdarno Inferiore (26), al Valdarno medio (11), al Bacino della Chiana (5), al Valdarno Superiore (2), al Bacino della Sieve (2) e infine al Casentino (1). In tabella 13 è riportato il risultato della cross-tabulazione tra località e bacini di campionamento per le 47 composizioni anomale.

Le 47 composizioni atipiche sono state a questo punto analizzate applicando una procedura di *cluster analysis* al fine di individuare gruppi naturali da associare a processi geochimici specifici in grado di caratterizzare composizioni estreme. I risultati di tale procedura, scegliendo una soluzione a $p = 6$ clusters, sono riportati in figura 51. Il calcolo della composizione mediana di ogni cluster ha permesso di ottenere un valore rappresentativo per ognuno di essi, consentendo di costruire la matrice $A_{14 \times 6}$ da utilizzare nella procedura di modellizzazione inversa.

7.4.3. - Interpretazione geochimica dei gruppi naturali ottenuti dalla cluster analysis

Le composizioni mediane (in mg/L) di ogni cluster sono riportate in tabella 14. Sulla base dei dati geochimici, nonché dei campioni e del loro luogo di prelievo, il cluster 1 può essere considerato un termine composizionale rappresentativo delle porzioni sorgive del Bacino dell'Arno; esso denota una relativa somiglianza con il cluster 5. Le

differenze risiedono essenzialmente in un maggior contenuto di specie azotate nel cluster 1 e di SiO_2 nel cluster 5. Entrambi i cluster presentano una classica relazione d'ordine tra le varie componenti anioniche e cationiche, ascrivibile a acque fluviali poco o scarsamente inquinate. Nel cluster 3 si riscontrano i tenori più elevati di specie azotate e, tra le specie anioniche, la predominanza di Cl^- e SO_4^{2-} rispetto a ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), nonché di Na^+ rispetto a Ca^{2+} . Queste caratteristiche denotano, per il cluster 3, una netta predominanza di una componente antropogenica.

Il cluster 4 è rappresentato principalmente da componenti tipiche dell'acqua di mare, come testimoniato ad esempio dagli elevati valori di Na^+ e Cl^- , NO_3^- e dal fatto che esso racchiude le acque prelevate in prossimità della foce. Il cluster 6 è riferibile ad una componente termale-evaporitica, come evidenziato dal comportamento dominante di SO_4^{2-} e dai contenuti relativamente elevati di Cl^- , Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+} . Questa ipotesi risulta avvalorata, qualora si considerino anche i siti di prelievo, i quali sono associabili prevalentemente alle zone dell'Elsa, dell'Era e dell'Ambra (fig. 50). È tuttavia da rimarcare come nel cluster 6 si collochi anche parte dei campioni di acque superficiali del Casentino, a causa della loro relativamente elevata concentrazione di SO_4^{2-} , e riconducibile ai processi di ossidazione di solfuri metallici (prevalentemente pirite) disseminati nelle arenarie oligoceniche della Formazione Falterona-Cervarola (CORTECCI *et alii*, 2002).

A livello generale i cluster descritti precedentemente tendono a raggrupparsi gerarchicamente in gruppi di dimensioni via via maggiori, per confluire in un unico grande gruppo. Questo testimonia il legame esistente tra i dati e la difficoltà di individuare componenti pure, cioè con caratteristiche geochimiche attribuibili in modo univoco ad una sola sorgente. Il cluster 2, invece, caratterizzato da un contenuto mediano più elevato di specie carbonatiche e concentrazioni relativamente sostenute di Cl^- e Na^+ , e in parte di NH_4^+ , e bassi contenuti di NO_3^- , si congiunge agli altri per valori di somiglianza molto bassi. Esso può essere quindi riferibile ad un termine derivante da processi di interazione acqua-roccia a carico di litologie prevalentemente carbonatiche, sul quale vanno a sovrapporsi effetti antropogenici.

Nel complesso l'elaborazione statistico-probabilistica dei dati delle acque superficiali del Bacino dell'Arno, effettuata mediante il calcolo dell'atipicità, concorda con i risultati ottenuti e discussi nei capitoli precedenti (vedi capitolo 5 e 6). Tenendo conto di ciò, le composizioni mediane relative ai vari cluster possono essere interpretate come dei

Tab. 13 - Risultati della cross-tabulazione tra località e bacini di campionamento per le 47 composizioni anomale
 - Results of the cross-tabulation between sampling localities and basins for the 47 anomalous composition.

Località e numero campione	CA	CH	VAS	SI	VAM	VAI	TOTALE
Capo Arno: 1	1						1
Foiano della Chiana: 49, 315		2					2
San Leo: 46		1					1
Ponte a Buriano: 264		1					1
Pratantico: 266		1					1
Renacce: 78			1				1
Bucine: 321			1				1
Sagginale: 100				1			1
S.Piero a Sieve: 101				1			1
Mantignano: 104					1		1
P.te San Niccolò Firenze: 110					1		1
Cantagrillo: 132					1		1
Poggio a Caiano: 135					1		1
Ponte a Ema: 227, 278					2		2
Stazione Carmignano: 279, 329					2		2
Ponte a Signa: 280, 326					2		2
Lamole: 331					1		1
Montecalvoli: 148, 298, 348						3	3
Pisa (ponte Solferino): 149						1	1
Arno Vecchio: 150, 251, 352						3	3
Turbone: 153						1	1
Volpaia: 157						1	1
Castelfiorentino: 163						1	1
Peccioli: 175						1	1
Capannoni: 176						1	1
Soianella: 177						1	1
Cavallaia: 179						1	1
Pisa: 185, 351						2	2
S. Giovanni Al Gatano: 186						1	1
S. Piero a Grado: 187						1	1
Bocca D'Arno Marina di Pisa: 188						1	1
Fornacette: 201						1	1
Buti: 203						1	1
Palagio D'Era: 246, 296						2	2
Sorana: 249						1	1
Volpaia (Mulino di Radda): 337						1	1
Pievescola: 345						1	1
TOTALE	1	5	2	2	11	26	47

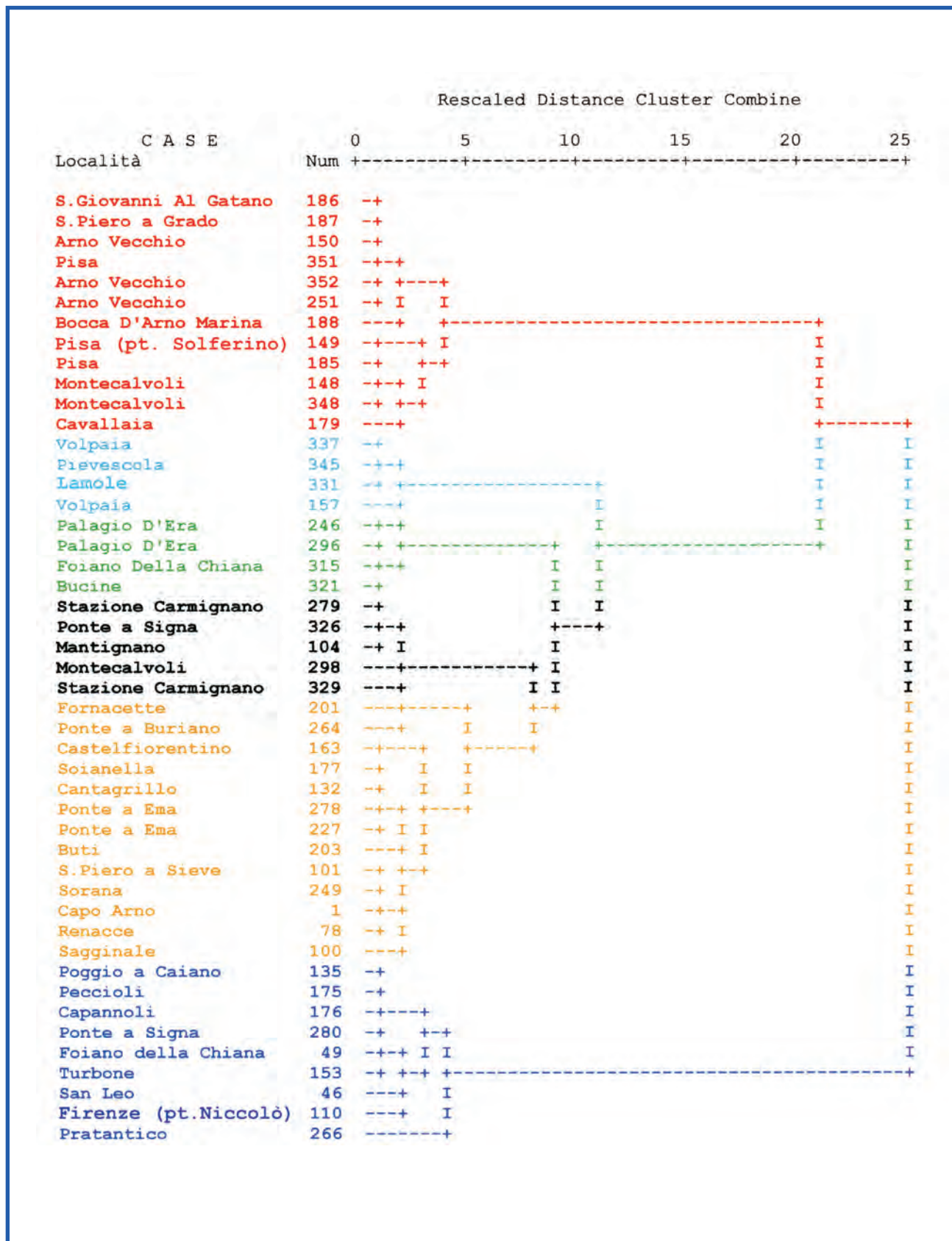


Fig. 51 - Dendrogramma ottenuto applicando la procedura di cluster analysis sulle 47 composizioni atipiche (arancione = cluster 1; blu = cluster 2; nero = cluster 3; rosso = cluster 4; celeste = cluster 5; verde = cluster 6).
 - Dendrogram obtained by the method of cluster analysis on the 47 atypical compositions (orange = cluster 1; blu = cluster 2; black = cluster 3; red = cluster 4; sky blue = cluster 5; green = cluster 6).

Tab. 14 - Confronti dei valori mediani (in mg/L) delle componenti cationiche e anioniche, le specie azotate e SiO₂ per i sei cluster.- Comparison among the median values (in mg/L) of the cation and anion components, nitrogenated species and SiO₂ for the 6 clusters.

	COMPONENTI ANIONICHE	COMPONENTI CATIONICHE	SPECIE AZOTATE	SiO ₂	TDS
Cluster 1	Carb. Tot. (227)	Ca (62.75)	NO ₃ (7.75)	SiO ₂ (7.10)	TDS (398)
	SO ₄ (30.72)	Na (29.40)	NO ₂ (0.285)		
	Cl (18.79)	Mg (10.50)	NH ₄ (0.103)		
	F (0.240)	K (3.55)			
	B (0.111)				
	Br (0.100)				
Cluster 2	Carb. Tot. (395.28)	Ca (92.01)	NH ₄ (0.258)	SiO ₂ (7.30)	TDS (690)
	Cl (62.00)	Na (53.75)	NO ₂ (0.115)		
	SO ₄ (52.32)	Mg (22.25)	NO ₃ (0.01)		
	F (0.300)	K (4.43)			
	B (0.2041)				
	Br (0.200)				
Cluster 3	Cl (265.00)	Na (274.00)	NO ₃ (18.50)	SiO ₂ (1.00)	TDS (1126)
	SO ₄ (230.00)	Ca (82.00)	NH ₄ (1.922)		
	Carb. Tot. (225.25)	Mg (14.50)	NO ₂ (1.017)		
	F (0.800)	K (11.40)			
	Br (0.350)				
	B (0.284)				
Cluster 4	Cl (1759.91)	Na (1090.00)	NO ₃ (16.25)	SiO ₂ (6.00)	TDS (3688)
	SO ₄ (325.00)	Ca (129.75)	NO ₂ (0.958)		
	Carb. Tot. (205.57)	Mg (97.50)	NH ₄ (0.599)		
	Br (5.500)	K (51.15)			
	F (0.688)				
	B (0.676)				
Cluster 5	Carb. Tot. (260.17)	Ca (80.13)	NO ₃ (3.45)	SiO ₂ (11.53)	TDS (424)
	SO ₄ (22.29)	Na (12.08)	NH ₄ (0.0839)		
	Cl (19.93)	Mg (11.25)	NO ₂ (0.0278)		
	F (1.750)	K (1.33)			
	Br (0.0875)				
	B (0.001)				
Cluster 6	SO ₄ (450.00)	Ca (185.50)	NO ₃ (6.25)	SiO ₂ (11.75)	TDS (1344)
	Carb. Tot. (360.94)	Na (119.20)	NH ₄ (0.155)		
	Cl (146.88)	Mg (52.38)	NO ₂ (0.0131)		
	F (0.625)	K (10.60)			
	B (0.323)				
	Br (0.225)				

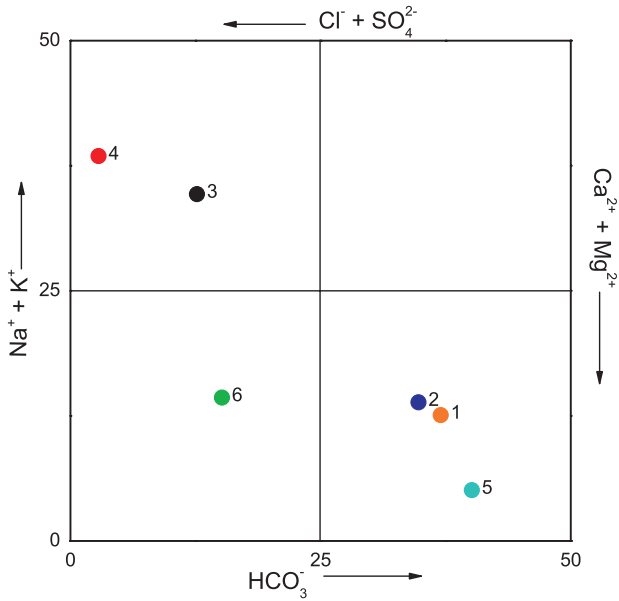


Fig. 52 - Diagramma quadrato per i 6 cluster. Simboli come in figura 51.
 - Square diagram of the median values for the 6 clusters. Symbols as in figure 51.

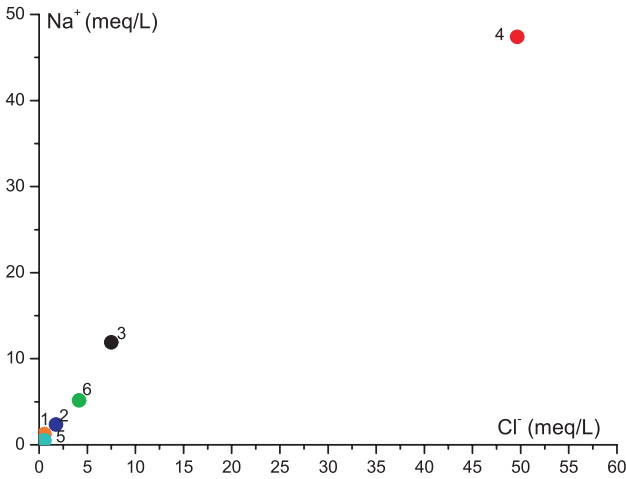


Fig. 53 - Diagramma binario vs. Na^+Cl^- per i 6 cluster. Simboli come in figura 51.
 - Binary diagram of vs. Na^+Cl^- for the 6 clusters. Symbols as in figure 51.

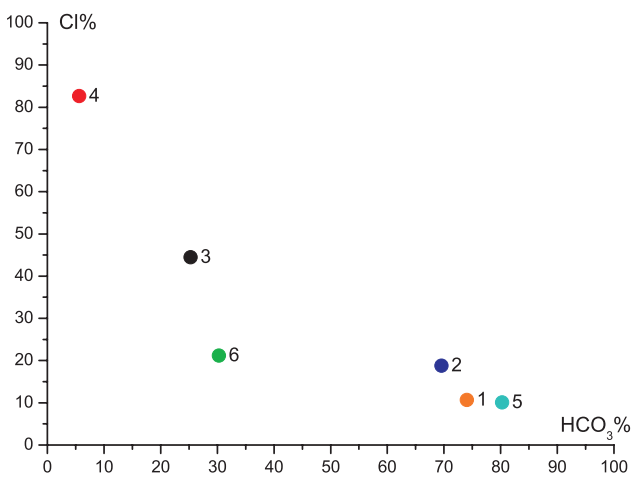


Fig. 54 - Diagramma binario delle percentuali del contenuto di Cl^- e HCO_3^- rispetto al TZ^- (in meq/L) per i 6 cluster. Simboli come in figura 51.
 - Binary diagram in % of Cl^- and HCO_3^- with respect to TZ^- (in meq/L) for the 6 clusters. Symbols as in figure 51

termini derivanti dai processi di interazione acqua-roccia (silicati e carbonati) (cluster 1, 2, 5 e 6), mescolamento con acqua di mare (cluster 4) e termale e/o dissoluzione di evaporiti trissiche e mes-siniane (cluster 6). Ad essi si aggiungono contributi di tipo antropico, riconducibili in prima approssimazione ad apporti agro-zootecnici e domestici (cluster 1, 3 e 6) ed industriali (cluster 3), i quali agiscono a vario grado e in proporzioni differenti sulle acque superficiali bacinali. A dimostrazione che le composizioni mediane non rappresentano dei termini puri (estremi), in figure 52, 53 e 54 sono riportati, rispettivamente, il diagramma quadrato e i diagrammi binari Na^+ vs Cl^- (in mg/L) e delle percentuali del contenuto di Cl^- e HCO_3^- rispetto al TZ^- (contenuto anionico totale in meq/L). Le composizioni derivate dai vari cluster nei grafici presentati a titolo esemplificativo, tendono a distribuirsi lungo delle rette, suggerendo come i termini definiti sulla base del calcolo dell'atipicità siano in realtà il risultato di processi di mescolamento fra termini naturali ed antropici.

7.4.4. - Risultati della modellizzazione inversa

L'individuazione di cluster 6 composizionali, rappresentativi delle principali componenti naturali ed antropiche operanti nelle acque superficiali del Bacino dell'Arno, permette di costruire i termini della matrice $A_{14 \times 6}$, e quindi i valori incogniti contenuti nella matrice $X_{p \times n}$. Tali dati, trasformati da numeri reali in proporzioni per esprimere i risultati nel *simplex*, consentono, a loro volta, di quantificare percentualmente ognuno dei C_i componenti estremi ($i = 6$) che caratterizzano le 345 acque analizzate. I risultati sono riportati in Tabella P in appendice. In grassetto è evidenziato per ogni campione il contributo del componente predominante, mentre nella colonna a destra della località di prelievo è riportato il numero progressivo per ogni campione (vedi Tabella A-D in appendice). Il componente C_1 (cluster 1) presenta un contributo minimo del 5.3% (Pratantico, $n^\circ = 266$) ed uno massimo del 48.5% (Vicopisano, $n^\circ = 197$). Il contributo del componente C_2 (cluster 2) ha un minimo pari al 9.8% (Ponte a Buriano, $n^\circ = 264$) ed un massimo del 36.9% (Ponte a Signa, $n^\circ = 280$). Per il componente C_3 (cluster 3), il contributo minimo è pari al 5.6% (Bocca d'Arno, Marina di Pisa, $n^\circ = 188$), mentre quello massimo è del 41.9% (Montecalvoli, $n^\circ = 298$).

Il componente C_4 (cluster 4) presenta un apporto minimo del 4.8% (Soci, $n^\circ = 15$) ed uno massimo del 51% (Bocca d'Arno Marina di Pisa, $n^\circ = 188$). Nel caso del componente C_5 (cluster 5) il

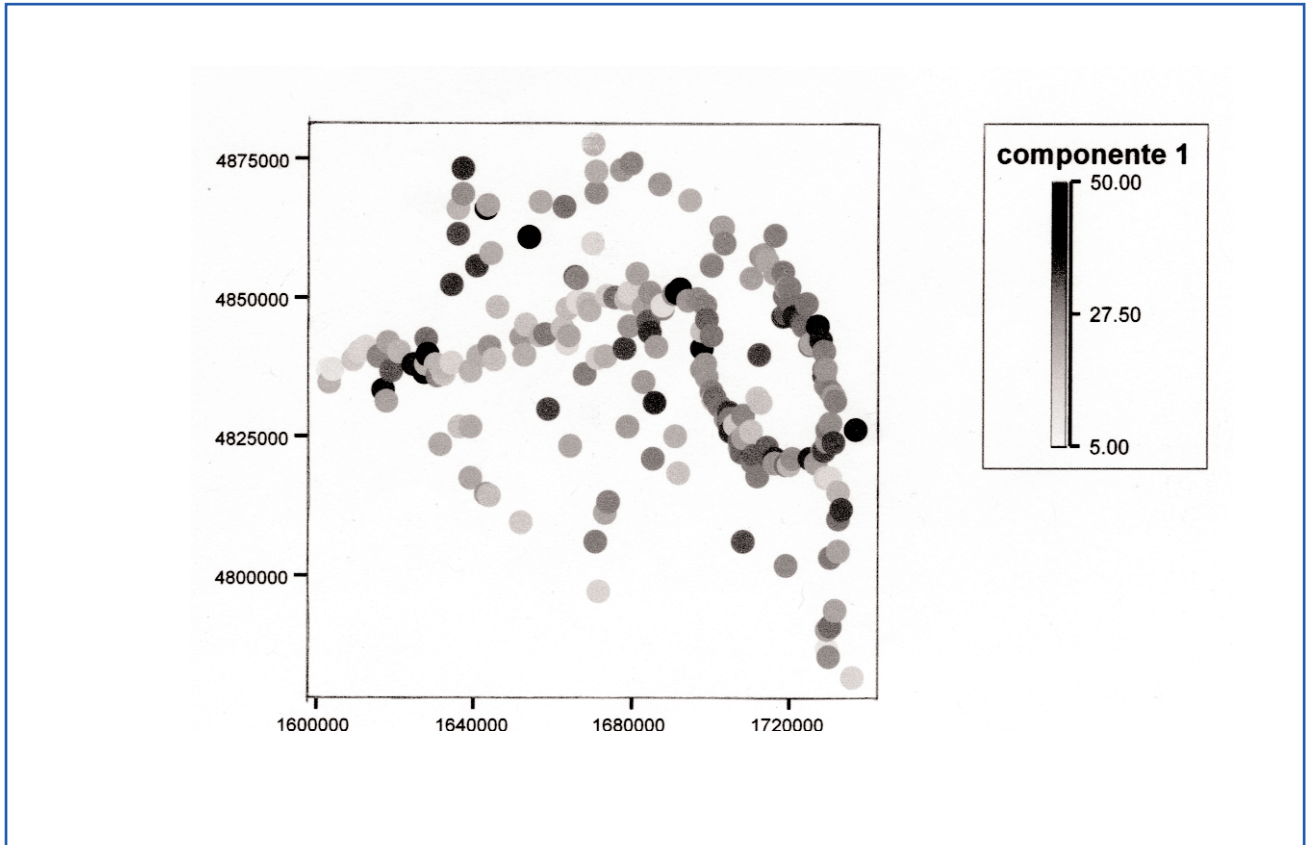


Fig. 55 - Distribuzione spaziale dei valori percentuali del componente 1.
 - Spatial distribution of the percent values for the component 1.

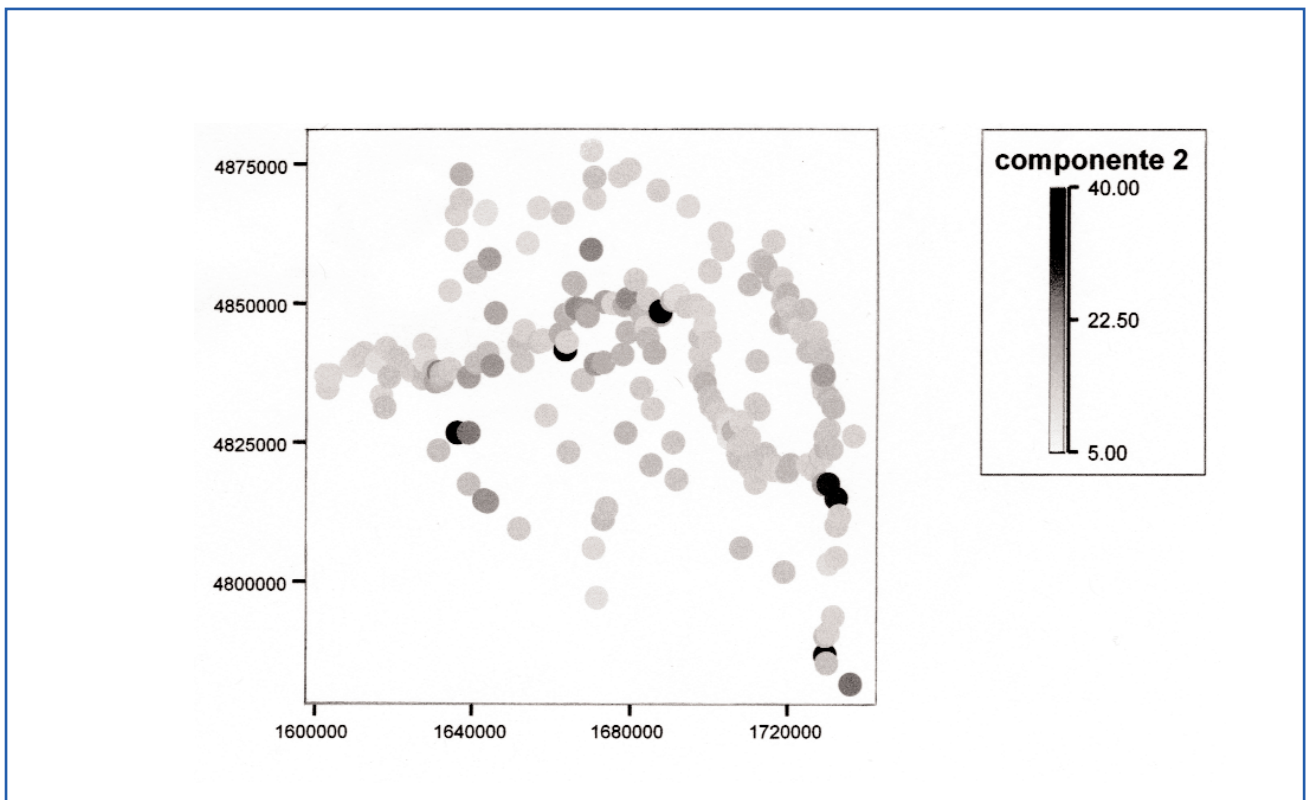


Fig. 56 - Distribuzione spaziale dei valori percentuali del componente 2.
 - Spatial distribution of the percent values for the component 2.

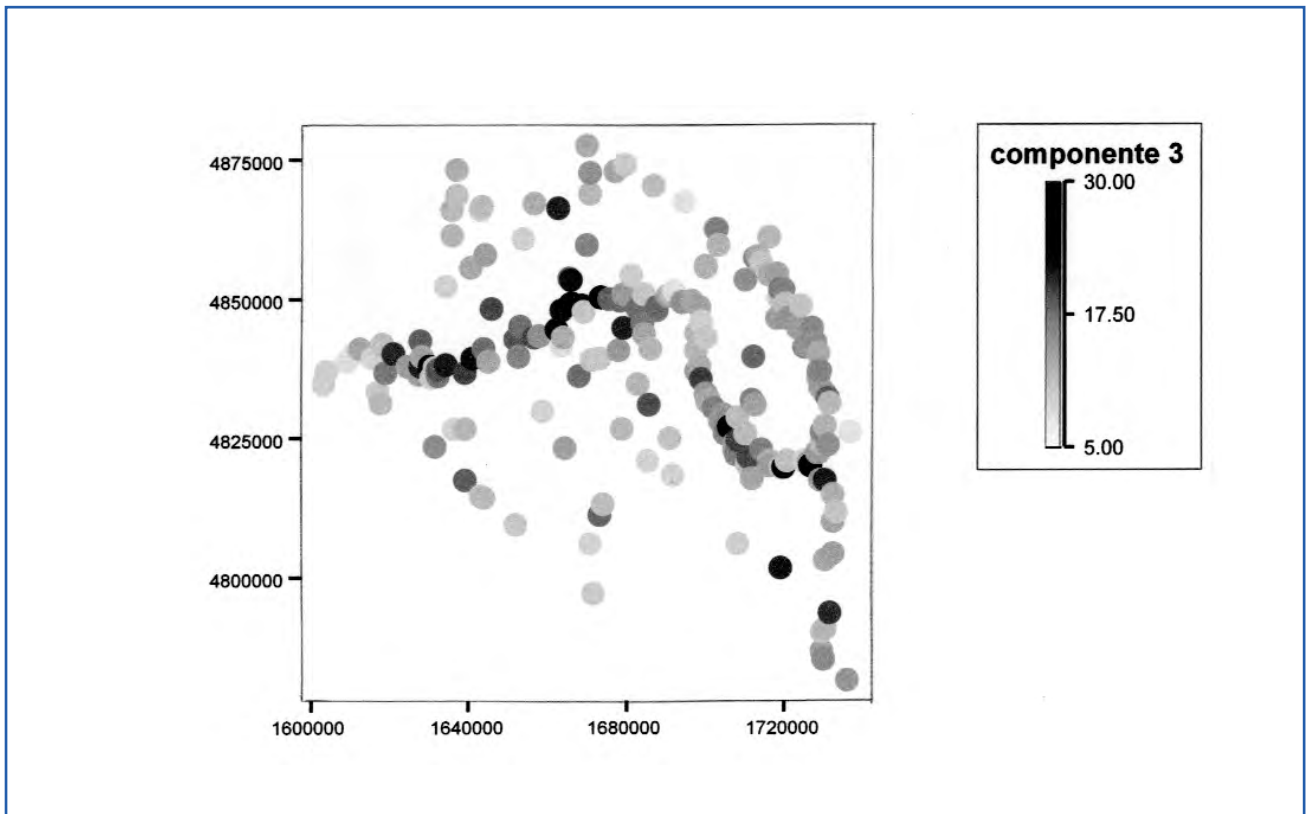


Fig. 57. Distribuzione spaziale dei valori percentuali del componente 3.
- Spatial distribution of the percent values for the component 3.

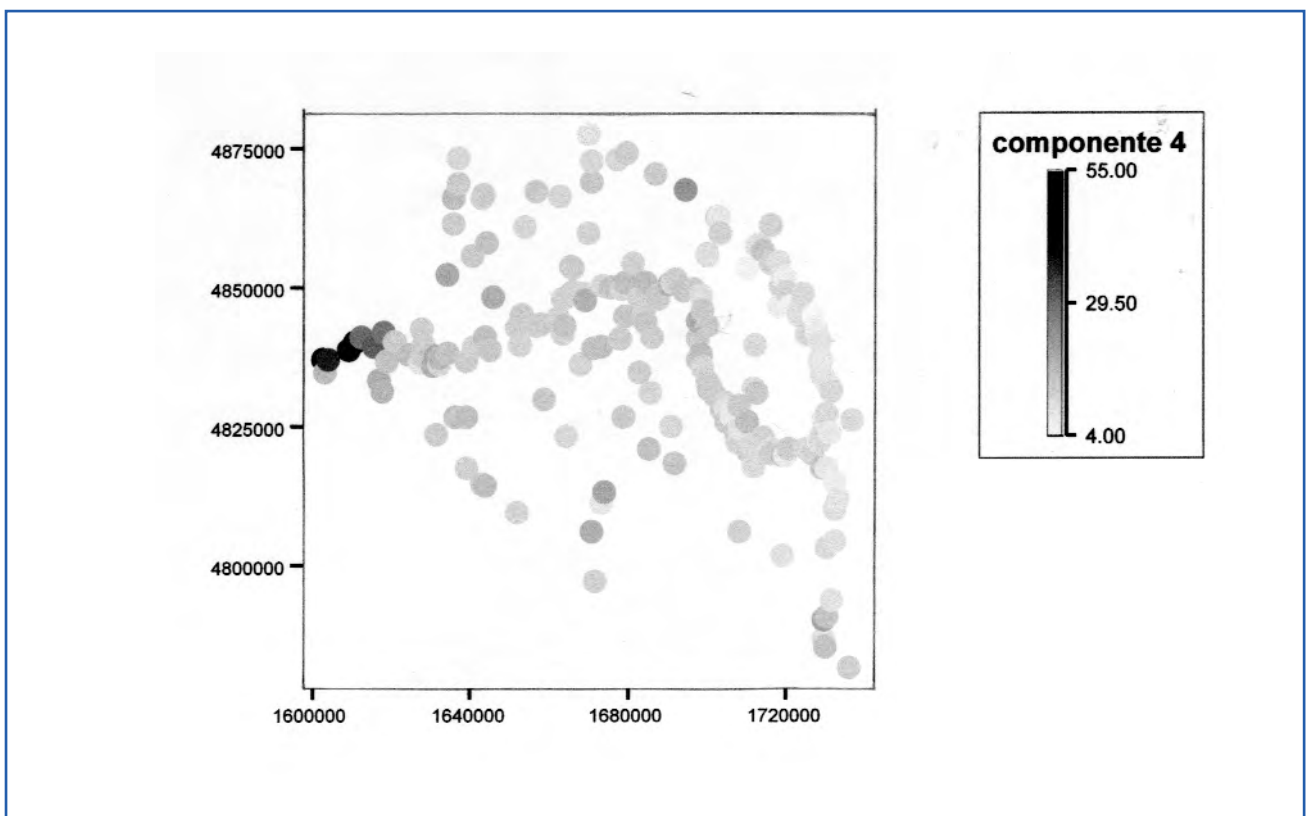


Fig. 58. Distribuzione spaziale dei valori percentuali del componente 4.
- Spatial distribution of the percent values for the component 4.

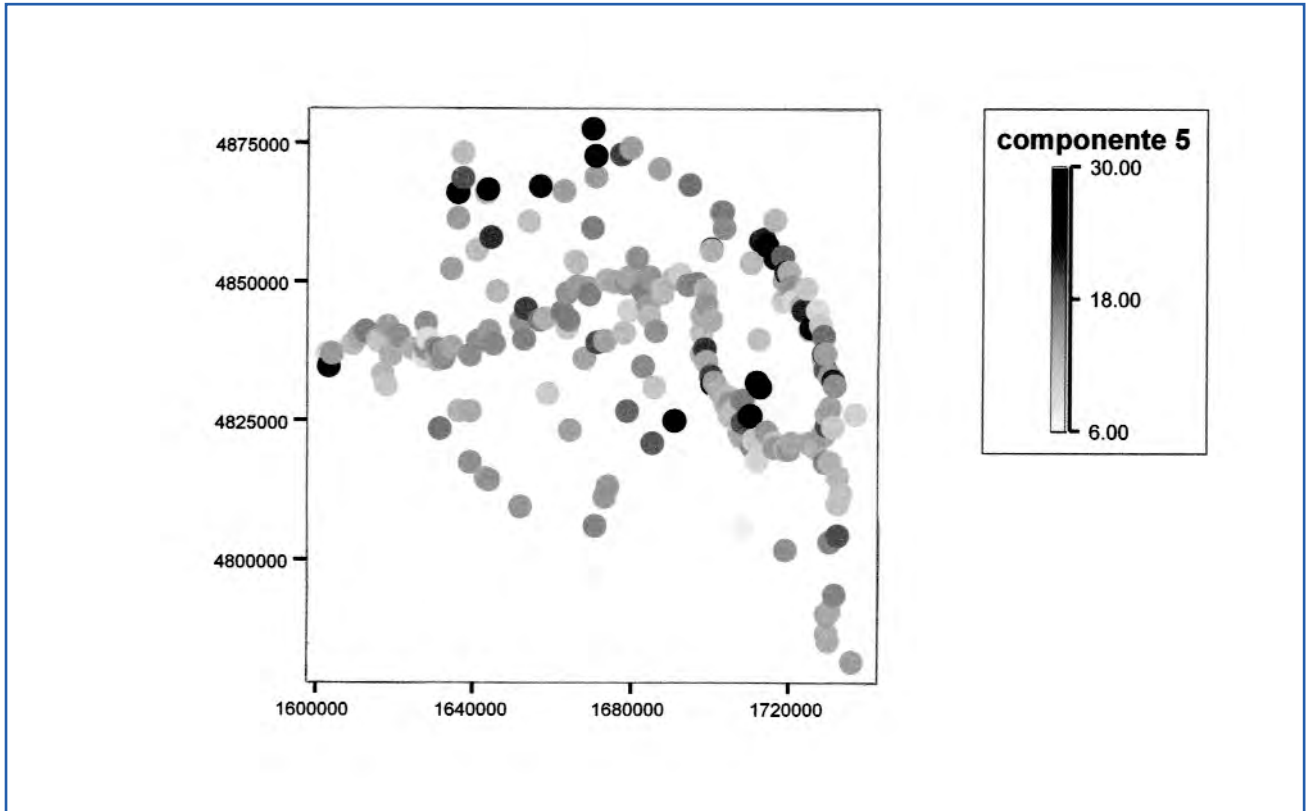


Fig. 59. Distribuzione spaziale dei valori percentuali del componente 5.
- *Spatial distribution of the percent values for the component 5.*

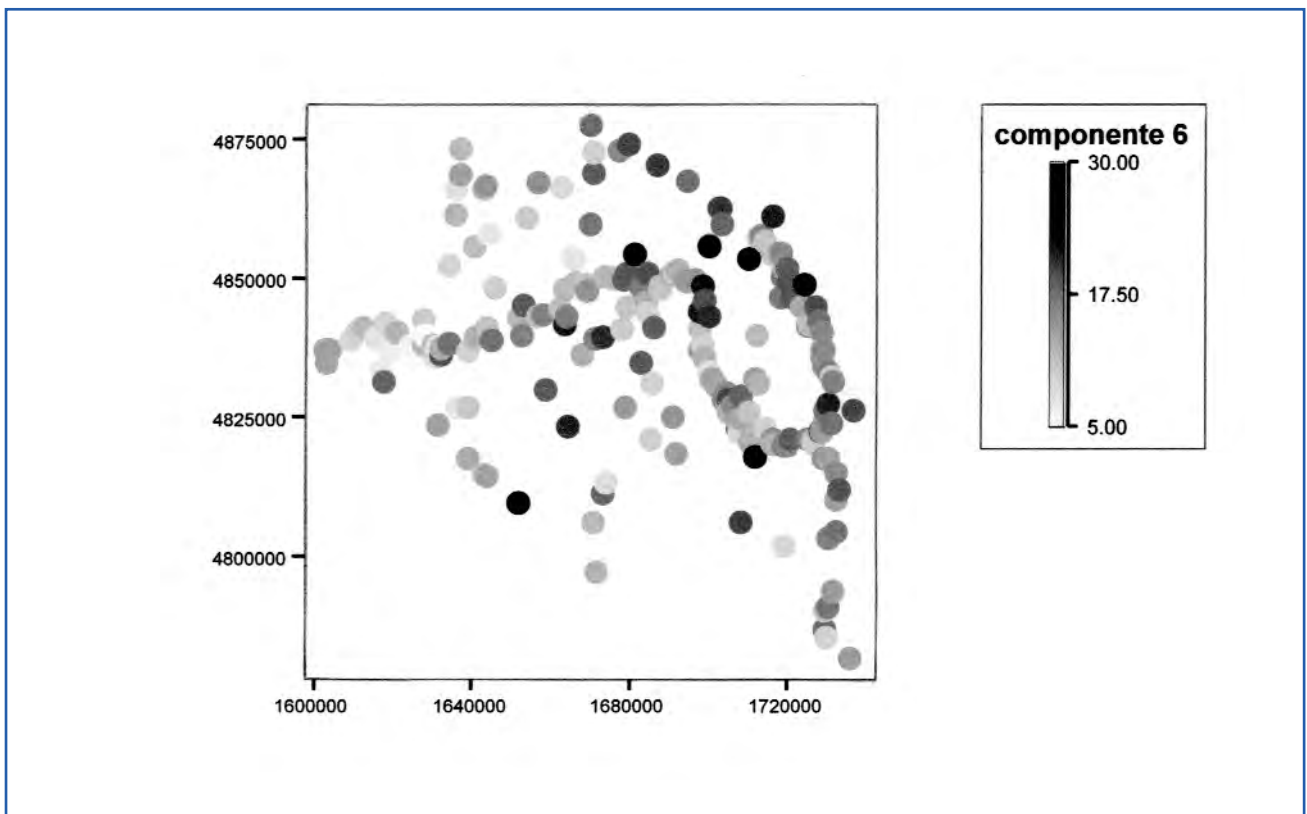


Fig. 60. Distribuzione spaziale dei valori percentuali del componente 6.
- *Spatial distribution of the percent values for the component 6.*

contributo minimo è pari a 7.3% (Bucine, $n^\circ = 52$) e quello massimo è del 38% (Pievescola, $n^\circ = 345$).

Infine, per il componente C_6 , si registra un contributo minimo del 4.8% (Ponte a Buriano, $n^\circ = 264$) ed uno massimo del 40.4% (Bucine, $n^\circ = 321$).

Nelle figure 55-60 sono riportate delle *dot maps*, nelle quali è possibile visualizzare le aree dove ogni componente esercita la massima influenza. Interessante da questo punto di vista è l'estrema localizzazione del componente 4 (ingresso marina), e del componente 2, il quale, come precedentemente descritto, potrebbe rappresentare un'alterazione del chimismo delle acque dovuta a fenomeni spazialmente ben definiti. Un'ulteriore indicazione è desumibile dalla disposizione spaziale del componente 6, la quale denota, oltre ai mescolamenti con acque termali e/o ai processi di dissoluzione evaporitiche, gli apporti di solfato da ossidazione di pirite nelle acque casentinesi.

Il calcolo della matrice $Z_{m \times n}$, stima della matrice $Y_{m \times n}$ originaria, consente di effettuare una valutazione della bontà del modello a sei componenti adottato per descrivere i dati delle acque del Bacino dell'Arno. È infatti possibile asserire che per tutte le variabili, fatta eccezione per NO_3^- , la differenza tra il valore stimato e quello vero segue un modello di Gauss (test di Kolmogorov-Smirnov, $\alpha > 0.01$), con valori medi che oscillano tra -9.86×10^{-3} per il Cl^- e -1.04 per il F^- , quest'ultimo rappresentando la variabile peggio riprodotta.

La distribuzione di frequenza della differenza, tra valore stimato e reale per la variabile NO_3^- evidenzia la presenza di code estese, sia verso i valori alti, che bassi, code che provocano consistenti deviazioni dal modello di Gauss. In questo caso è più corretto considerare, come statistica di riferimento della differenza tra valore stimato e valore reale, la mediana, pari a -0.39 .

Per le variabili che tendono a seguire il modello normale, oltre a verificare se il valore medio tra stima e dato reale risulta tendente a zero, possiamo anche determinare quale proporzione dei dati, sul totale di 345, presenti valori entro $\pm 1s$ da tale baricentro.

I risultati indicano che si trova entro $\pm 1s$ circa il 77.4% dei valori per Cl^- , 74.5% per Na^+ , 72.2% per K^+ , 71.6% per Br^- , 71% per SO_4^{2-} e F^- , 69.6% per Mg^{2+} , 69.3% per B, 68.1% per SiO_2 , 67.8% per $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$, 66.7% per NH_4^+ , 65.2% per NO_2^- ed infine 63.5% per Ca^{2+} . Per quanto riguarda lo ione NO_3^- , possiamo infine rilevare che il 50% delle differenze si trova tra il primo (-1.39) e il terzo (0.45) quartile.

Possiamo a questo punto sintetizzare che le differenze tra valore stimato e valore reale caratterizzate da una maggiore variabilità, sono asso-

ciate alle specie azotate e a componenti caratterizzate dalla partecipazione ad equilibri di solubilità che coinvolgono le specie carbonatiche. In questo contesto le componenti tipicamente conservative (vedi Cl^-) o che ne seguono la geochimica, appaiono caratterizzate da una minore variabilità intorno al baricentro e quindi da una maggiore riproducibilità del dato originario.

7.4.5. - *Implicazioni geochimiche e statistico-probabilistiche per la quantificazione dei contributi naturali ed antropici nei sistemi fluviali e prospettive future*

Come descritto, la composizione geochimica delle acque fluviali è il risultato di un miscelamento di varie componenti risultanti da numerosi processi chimico-fisici. Il compendio di informazioni contenute in una singola parcella d'acqua è quindi una sommatoria di molteplici processi che, per ogni specie, elemento ed isotopo (radiogenico o stabile) fanno riferimento ad una o più sorgenti. L'approccio utilizzato nel presente studio per distinguere i diversi contributi si è basato su trattamenti statistico-probabilistici, applicati ad un congruo numero di dati geochimici ed isotopici.

L'utilizzo di metodi di modellizzazione inversa allo studio delle acque risulta essere uno strumento di indagine di particolare rilevanza per l'identificazione delle "sorgenti" che concorrono a determinare la composizione chimica di un'acqua, soprattutto in aree soggette ad elevato carico antropico, come il Bacino dell'Arno. In questo capitolo è stata mostrata l'applicabilità di metodologie statistico-probabilistiche all'interno di una procedura di analisi che preveda passi ben definiti e statisticamente rispettosi della reale natura dei dati composizionali.

I risultati ottenuti, non solo hanno permesso di identificare sei potenziali composizioni dominanti il cui miscelamento a vario grado determina la composizione (geo)chimica di ogni singolo campione d'acqua superficiale del Bacino dell'Arno, ma hanno anche permesso di valutare il comportamento delle singole variabili. Si è potuto infatti osservare come le specie azotate e quelle coinvolte negli equilibri relativi alle specie carbonatiche, siano quelle meno riproducibili e come le loro stime siano maggiormente influenzate da errori. Al contrario, le specie conservative, e.g. Cl^- , risultano essere meglio riprodotte dai dati simulati. Questo implica che l'adozione di queste procedure apre interessanti prospettive per la modellizzazione del comportamento di elementi e specie chimiche nel corso dei processi chimico-fisici, al fine di valutarne la distribuzione tra le varie matrici geologiche, inclusa la androsfera.