



APAT

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

SERVIZIO GEOLOGICO D'ITALIA

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

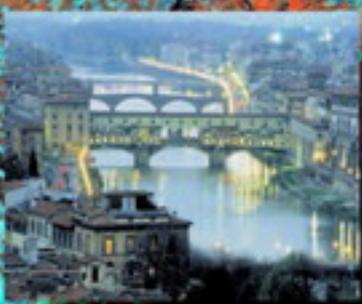
DIPARTIMENTO DIFESA DEL SUOLO

MEMORIE

DESCRITTIVE DELLA

CARTA GEOLOGICA D'ITALIA

VOLUME LXXIX



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

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

Editor

BARBARA NISI

In copertina: Immagine del satellite Landsat ETM+ del 20 Giugno 2000 del “**Bacino del Fiume Arno**”: composizione a colori falsati delle bande dell’infrarosso 4,5,7 stampate rispettivamente in rosso, verde e blu.

Immagine scaricata gratuitamente dal sito Global Land Cover Facilities:

<http://glcfapp.umiacs.umd.edu>

Realizzazione iconografica: MARINA COSCI



veduta dell'Arno a Firenze



A P A T

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

SERVIZIO GEOLOGICO D'ITALIA

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

DIPARTIMENTO DIFESA DEL SUOLO

MEMORIE

DESCRITTIVE DELLA

CARTA GEOLOGICA D'ITALIA

VOLUME LXXIX

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

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

di

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

Editor

Barbara NISI

Direttore responsabile : Leonello SERVA

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

Dirigente: Norman ACCARDI

Capo Settore: Domenico TACCHIA

Coordinamento Editoriale, allestimento digitale: Marina COSCI

PREMESSA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Barbara NISI

INTRODUZIONE

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

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

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

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

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

INTRODUCTION

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

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

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

Barbara NISI

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

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

NISI B. (*)(**), VASELLI O. (*)(**), BUCCIANTI A. (**), MINISSALE A. (*),
DELGADO HUERTAS A. (***), TASSI F. (**), MONTEGROSSI G. (*)

RIASSUNTO - In questa monografia vengono presentati e discussi i risultati di un'ampia indagine geochemica ed isotopica condotta sul carico disciolto delle acque di scorrimento superficiale del Bacino dell'Arno al fine di valutare gli apporti derivanti dai contributi naturali ed antropici.

Il Fiume Arno è localizzato nell'ambito territoriale della Regione Toscana ed ha un bacino di drenaggio di poco superiore agli 8000 km², comunemente suddiviso nei sei sottobacini del Casentino, Val di Chiana, Sieve, Valdarno Superiore, Medio ed Inferiore. Nonostante le dimensioni, relativamente modeste, circa 2.5 milioni di persone risiedono nell'area, anche se la pressione antropica è stata stimata pari a quella di una popolazione di 8.5 milioni di abitanti.

Le rocce affioranti nella Valle dell'Arno sono rappresentate prevalentemente dalle unità flyschoidi e arenaceo-marnose della Serie Toscana e delle Liguridi, da argilliti a struttura caotica delle falde liguri e da depositi incoerenti appartenenti ai cicli marini e fluvio-lacustri neogenici. Quest'ultimi sono associati a bacini orientati in direzione NO-SE, formati in seguito alla fase distensiva che ha seguito il regime compressivo dal quale ha avuto origine la catena appenninica.

Nel periodo compreso fra maggio ed agosto 2002 è stato effettuato un esteso campionamento relativo a 220 campioni di acque, 50 raccolte lungo il Fiume Arno e 170 tra tributari maggiori e secondari. Successivamente, sulla base dei risultati ottenuti, sono stati selezionati 50 siti di monitoraggio sui quali sono state condotte ulteriori analisi chimiche ed isotopiche nei mesi di gennaio, maggio ed ottobre 2003.

La conducibilità elettrica del Fiume Arno aumenta dalla sorgente alla foce passando da 0.12 (Capo d'Arno) a 14.1 (Arno alla foce) mS/cm. Il bicarbonato costituisce l'anione dominante per la maggior parte delle acque (30 ÷ 840 mg/L), mentre Ca²⁺ e Mg²⁺ sono i cationi principali con una concentrazione di $\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ compresa fra 10 e 800 mg/L. Le acque del Valdarno Inferiore sono caratterizzate da elevati tenori di Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺ e K⁺ dovuti sia a contributi antropici (tributari Usciana e Ombrone) sia al mescolamento con acqua marina nell'area che dalla foce si estende per circa 25 km nell'entroterra. I campioni di acque raccolte nei bacini dell'Elsa e dell'Era presentano una facies geochemica Ca-SO₄(HCO₃) come conseguenza dei processi di dissoluzione delle rocce eva-

poritiche (triassiche e messiniane) e del mescolamento con le acque termali presenti nell'area. Gli apporti antropici sono evidenziabili sulla base dei valori dei rapporti fra elementi conservativi quali Cl⁻, Br⁻ e B. I contributi industriali ed urbani favoriscono infatti l'aumento del rapporto Cl⁻/Br⁻ che può presentare valori anche maggiori di 2000, decisamente superiori a quello dell'acqua di mare (292). I bassi rapporti Cl⁻/B, per i quali si riscontrano valori anche inferiori a 20, ben più bassi del valore marino (4130), indicano che le acque dei tributari Elsa, Era ed Ambra, hanno subito un processo di mescolamento con quelle di natura termale. Una prima distinzione delle aree in cui predominano apporti naturali e/o antropici è stata effettuata mediante l'applicazione della tecnica multivariata della *cluster analysis*. La procedura ha permesso l'identificazione di tre aree distinte e, in particolare: *i*) aree relativamente non contaminate da *input* antropico, corrispondenti principalmente alle aree sorgive dei vari sottobacini; *ii*) aree in cui prevalgono i processi di dissoluzione delle rocce evaporitiche e il mescolamento con le acque termali (bacini Elsa ed Era) e *iii*) aree dominate da un significativo contributo antropico, dovuto essenzialmente ai tributari Bisenzio, Ombrone e Usciana (Valdarno Inferiore).

I risultati del piano di monitoraggio indicano che le concentrazioni degli elementi risentono delle variazioni stagionali e che risultano facilmente distinguibili i processi diluitivi a carico delle specie conservative. Inoltre, per le specie carbonatiche è possibile evidenziare come le loro concentrazioni siano dipendenti da processi di saturazione/dissoluzione della calcite, controllati dalla CO₂ atmosferica, biologica e, presumibilmente, antropogenica.

I valori isotopici dell'ossigeno e dell'idrogeno per le acque del Fiume Arno e dei tributari, campionati in diversi periodi dell'anno risentono degli effetti dovuti sia all'altitudine che all'evaporazione. In generale, è possibile definire un flusso di base, determinato dalle precipitazioni meteoriche che alimentano le aree sorgive del bacino, con valori del $\delta^{18}\text{O}$ e del $\delta^2\text{H}$ compresi, rispettivamente, fra -9 ÷ -7‰ e -53 ÷ -40‰.

I valori del $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) sono compresi fra -16 e -3‰ suggerendo come il carbonio inorganico debba la sua origine al mescolamento di carbonio derivato dalla dissoluzione dei carbonati, biogenico ed antropico. Sulla base dei valori del

(*) CNR-IGG Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Geoscienze e Georisorse sezione di Firenze, via G. La Pira 4 - 50121 Firenze, Italia.

(**) Dipartimento di Scienze della Terra via G. La Pira 4 - 50121 Firenze, Italia.

(***) CSIC - Estación Experimental de Zaidin, Prof. Albareda 1 - 18008 Granada, Spagna.

$\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3)$ e del $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3)$, determinati sia lungo l'asta dell'Arno che nei tributari principali in prossimità della confluenza, sono stati riconosciuti apporti derivanti da liquami animali e/o fosse biologiche e fertilizzanti naturali e/o sintetici, a cui si associano processi di denitrificazione nei tributari della Chiana e dell'Usciana. Per quest'ultimo, gli isotopi del boro hanno evidenziato un possibile contributo antropico associato all'utilizzo di borati di Na-Ca. Infine, i valori dei rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ risultano essere controllati dalle differenti litologie affioranti nel Bacino dell'Arno con una variazione compresa fra 0.7081 e 0.7127. I valori più bassi sono relativi alle acque dei bacini dei tributari dell'Elsa e dell'Era, come risultato della dissoluzione delle sequenze evaporitiche triassiche e messiniane. Diversamente, i rapporti isotopici più radiogenici sono di pertinenza delle acque che interagiscono con le rocce paleozoiche e le formazioni arenacee oligoceniche.

L'analisi statistica e l'applicazione della tecnica di modellizzazione inversa dei dati geochimici del Bacino dell'Arno ha permesso di riconoscere sei composizioni estreme (*end-member* potenziali), attribuibili all'azione di sei processi naturali definiti e/o sorgenti. Il mescolamento di tali composizioni è in grado di riprodurre in modo statisticamente adeguato la chimica di ogni campione di acqua superficiale raccolto. Questo tipo di studio ha evidenziato come, in talune situazioni, il carico antropico disciolto raggiunga valori simili a quello naturale.

I risultati emersi dal presente lavoro consentono di concludere come le indagini geochimiche ed isotopiche, accoppiate a modellizzazioni orientate su base statistico-probabilistica, siano strumenti idonei per il riconoscimento e la quantificazione dei processi naturali ed antropici operanti nei sistemi fluviali. Ciò appare ancora più importante in aree complesse, densamente popolate ed industrializzate, dove oltre ai contributi naturali vi è una forte pressione antropica, contribuendo così allo sviluppo delle conoscenze del sistema Terra, nel suo involucro più superficiale e vulnerabile.

PAROLE CHIAVE : Valle dell'Arno; geochimica dei fiumi, interazione acqua-roccia; pressione antropica; isotopi stabili e radiogenici; modellizzazione inversa.

ABSTRACT - *In this study the effects of natural processes and anthropogenic-induced perturbations in the running waters of the Arno River Basin have been investigated by using an isotopic-geochemical and statistical-probabilistic approach in the framework of a research programme carried out by the Department of Earth Sciences of Florence.*

The Arno River Basin (central-northern Apennines, Italy) is located within the mountain belt of the Northern Apennines and has been affected during the last phases of its evolution by an extensional tectonic phase, started in the Upper Tortonian in the western part of the basin and gradually migrating towards NE (BOCCALETTI et alii, 1990). As a consequence, a sequence of NW-SE aligned horst-graben structures was originated, constituting the Neogene basins mainly filled by marine (to the West) and fluvio-lacustrine (to the East) sediments (MARTINI & VAI, 2001). The Arno River Basin has a drainage surface of 8,228 km² and can be divided into six sub-basins, from upstream to downstream, as follows: Casentino, Chiana Valley, Upper Valdarno, Middle Valdarno and Lower Valdarno. The morphology is dictated by the presence of NW-SE trending ridges, where Mesozoic and Tertiary flysch and calcareous units outcrop, separated by the Pliocene-Quaternary basins. Paleozoic Basement, ophiolitic blocks and Triassic and Messinian evaporitic sequences occasionally crop out, mainly from the middle to the final part of the basin. It is noteworthy to point out the presence of thermal springs, frequently associated with a CO₂-rich gas phase, close to Florence, Elsa and Era Valleys and Pisa.

Similarly to other rivers from the western countries, the chemical composition of the surficial waters in the Arno River Basin is affected by the lithological features of the area, although it is highly modified when urban, industrial and agricultural-zootecnical contributions are considered. The anthropogenic pressure is in fact estimated to be equal of that of 8,500,000 inhabitants, being the effective population of about 2,500,000. In this respect, an extensive sampling collection was carried out along the Arno River (50 samples) and in the main

and secondary tributaries (170 samples), between May and August 2002. Fifty selected sampling sites, along the Arno River and the main tributaries, were collected in January, May and October 2003. Specific sampling campaigns were performed for strontium, nitrogen and boron isotopes. All the samples were collected in the mid flow from either road-bridges or riverbanks.

Electrical conductivity increases seawards with values between 0.12 (Arno spring) and 14.1 mS/cm (Arno mouth). Bicarbonate is the dominant anion for the majority of the samples (from 30 to 840 mg/L), while Ca²⁺ and Mg²⁺ are the prevalent cations, with $\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ between 10 to 800 mg/L. Samples from Lower Valdarno are characterised by high Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺ and K⁺ concentrations due to either anthropogenic origin (Usciana and Ombrone tributaries) and mixing processes with the saline wedge, the seawater intrusion extending up to 25 km inland (BENCINI & MALESANI, 1993; CORTECCI et alii, 2002). Water samples from Elsa and Era catchments are Ca-SO₄(HCO₃) in composition, as a consequence of the dissolution processes of (Triassic and Messinian) evaporitic rocks and mixing with thermal waters.

The anthropogenic inputs are also highlighted by considering some conservative elements such as Cl⁻, Br⁻ and B. Ratios of Cl⁻/Br⁻ and Cl⁻/B tend to approach those of the seawater (292 and 4130, respectively). Urban and industrial discharges favour the increase of the Cl⁻/Br⁻ ratio up to more than 2000, whereas agricultural practices, particularly the use of pesticides (CUSTODIO & ALCALÁ-GARCÍA, 2003), decreases it, down to 50 or less. On the other hand, the generally low Cl⁻/B ratio (up to <20), particularly for those waters flowing into the Elsa, Era and Ambra basins, can be related to the effects of thermal water discharges.

Further insights to distinguish natural and anthropogenic sources can be envisaged by the distribution of trace elements, e.g. heavy metals, although these species are usually at very low concentrations when dealing with neutral to alkaline pH values, i.e. similar to those observed in the Arno Valley. In order to assess the presence of waters with similar features, a cluster analysis has been performed that has allowed to recognize 3 natural groups of samples. By identifying the samples of each cluster according to their location in the basin, three distinct areas have been distinguished. If the maximum and minimum concentration of the various species is considered for each area, it is possible to summarize that: i) cluster 1 is characterised by the minimum values for all the analyzed species, with the exception of SiO₂, ii) cluster 2 includes samples that show the maximum values for boron, lithium and silica, and iii) cluster 3 is represented by samples with the maximum values for all the remaining species, i.e. heavy metals. The three clusters can be related to three different degrees of pollution and, in particular: i) cluster 1 is associated with unpolluted areas, mainly located in the upper reaches of the Arno Basin, ii) cluster 2 refers to samples affected by dissolution of evaporitic rocks and mixing with thermal waters, e.g. Elsa and Era valleys, and iii) cluster 3 identifies relatively polluted zones, mainly located in Ombrone, Usciana, Bisenzio tributaries and along Arno River after their confluence (Lower Valdarno). Heavy metal enrichments (e.g. Ni: 1849 µg/L, Cr: 199 µg/L, Zn: 352 µg/L) correspond to areas where tanneries and paper-mills are located. As a consequence, the mobility of the heavy metals in this environment may likely be attributable to the formation of organo-metallic compounds.

The geochemical monitoring (January, May and October 2003) has been used to determine and evaluate the state the Arno River natural system at a basin scale, according to seasonal variations and pollutants' (e.g. nitrogenated species) behaviour, in space and time. The chemical composition of the Arno River tends to vary according to the source distance. The dissolved main components (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻) increase downstream with a nearly regular change in composition from the source to mouth without exceeding, according to the Italian legislation, the admissible maximum levels. Only those samples at about 20 km from the seashore are appreciably affected by seawater intrusion.

The effect of anthropogenic influence along the main course is clear when the concentrations of the nitrogen-bearing species, such as NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻ and trace (e.g. Br⁻, P, heavy metals, etc.) elements, are taken into account. Source-to-mouth trends for NH₄⁺,

NO_2^- and NO_3^- suggest a continuous increase of the anthropogenic pressure, resulting in a shift upwards of the values. Trace element distributions reveal significant anomalies for P, Mn and Zn that tend to increase above the background values after Florence.

Isotopic analyses has allowed to evaluate a geo-indicator behaviour of some isotopic ratios, such as $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^2\text{H}/^1\text{H}$ in the H_2O molecule, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in Dissolved Inorganic Carbon (DIC), $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios in dissolved nitrates and boron, respectively, and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios. The values of $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ for the Arno River and its tributaries collected in different periods of the year result to be affected by elevation and evaporative effects. Generally speaking, it is possible to define a base flux, controlled by the meteoric precipitations in the source areas, as also observed by LA RUFFA & PANICHI (2000), and characterised by $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values between -9 and -7‰ and -53 and -40‰, respectively.

Despite of the relatively narrow range in terms of pH values (8.03 ± 0.34), a large variability in terms of carbon isotopes in DIC is observed (-16 to -3.0‰). Most of the waters have pCO_2 values higher than those expected by simple solubilization of atmospheric CO_2 . These considerations suggest that DIC is related to the mixing of multiple carbon sources, such as carbonate dissolution, organic and, though to be verified, anthropogenic contributions. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values in nitrates indicate a strong anthropogenic (manure and sewage inputs) component for the selected samples. In this framework, denitrification processes are clearly recognized for the Chiana and Usciana tributaries, while boron isotopes have allowed the identification of the input of anthropogenic Na-Ca borates in the Usciana River.

Strontium isotopic composition is generally controlled by the dissolution of the different lithologies characterising the Arno River Valley. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios vary between 0.7081 and 0.7127, the highest ratios being related to waters circulating in the Paleozoic rocks and Oligocene sandstone formations. Less radiogenic values are shown by the Elsa and Era tributaries where contributions related to the dissolution of evaporitic sequences, cropping out in the area, and mixing processes with the thermal discharges, have been distinguished. Water samples collected along the Arno River close to the mouth, tend to have Sr isotopic ratios similar to that of the present seawater.

According to the chemical and isotopic analysis, the Arno Basin running waters are efficiently influenced by anthropogenic-induced processes able to modify the natural geochemical composition, mainly controlled by the sedimentary rocks dominating most of the basin, with subordinate outcrops of Paleozoic and evaporitic sequences. To quantify the contribution of the different (natural and human) components affecting each water parcel an inverse model procedure has been applied.

Since this technique postulates a mixing model between different water masses with known chemical signatures, the reliability of the results will be depending on the pertinent definition of the model parameters and, in particular, on the chemistry of end-members. In order to recognise anomalous samples to be considered as extreme compositions or potential end-members, the atypicality index (ATCHISON, 1986) has been determined for each datum of a matrix given by $n = 345$ samples and $m = 14$ variables.

The statistical-probabilistic investigation has allowed to identify six main chemical compositions, representative of the natural and anthropogenic members acting on the surficial waters of the Arno River Basin. These compositions, characterised by atypicality index higher than 0.95, are, at their turn, the result of mixing processes between natural and anthropogenic inputs, suggesting the difficulty in recognising pure end-members. Such an innovative approach has evidenced as some samples are characterised by an anthropogenic load equal to that derived by the natural input. These results are of particular importance because a quantification of the anthropogenic pressure for each parcel of water can be obtained, implying the possibility to propose remediation actions to reduce the human influence and to export this methodology to other (Italian) rivers, where the impact of the anthropogenic activity is able to spoil the natural composition of the surficial waters.

KEY WORDS: Arno River Valley; river geochemistry; water-rock interaction; anthropogenic pressure; stable and radiogenic isotopes; inverse modeling.

1. - GEOCHIMICA DELLE ACQUE DI SCORRIMENTO SUPERFICIALE

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

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

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

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

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

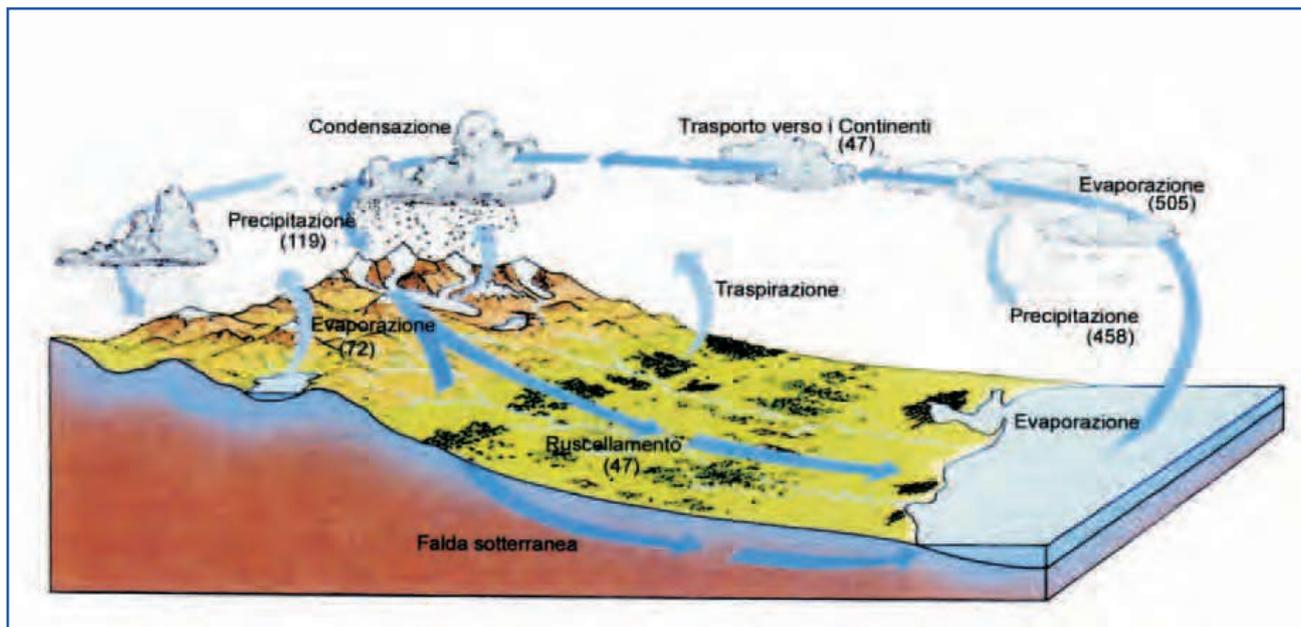


Fig.1 - Il ciclo idrologico (modificato da HAMBLIN & CHRISTIANSEN, 1998). I valori fra parentesi si riferiscono al flusso annuale di acqua fra i vari reservoir e sono espressi in 10^3 km^3 .

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

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

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

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

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

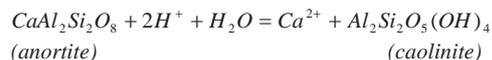
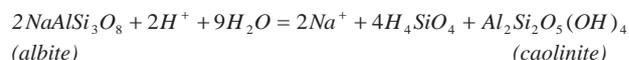
Aree limitate o porzioni di bacini idrografici sono state utilizzate per studiare i meccanismi dei processi di interazione acqua-roccia e di mescolamento fra acque di origine diversa (e.g. PANNO *et alii*, 2001a; NEAL *et alii*, 2002; WADE *et alii*, 2002; BANKS *et alii*, 2004; FARBER *et alii*, 2004;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

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

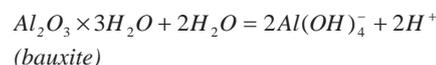
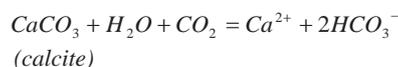
Gli elementi chimici in soluzione nelle acque superficiali provengono prevalentemente dall'alterazione dei minerali della crosta terrestre; i loro rapporti quantitativi dipendono dall'insieme dei processi chimico-fisici che vanno sotto il nome di "interazione acqua-roccia" e che coinvolgono reazioni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

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

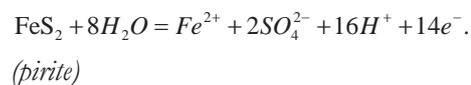
parziale del minerale primario e formazione di minerali secondari come sotto-prodotti. Tipiche reazioni di questo tipo si riferiscono, ad esempio, all'alterazione dei plagioclasti con formazione di caolinite:



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



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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. - QUADRO CONOSCITIVO DELLA VALLE DELL'ARNO

2.1. - ASPETTI GENERALI

Il Fiume Arno nasce nell'Appennino toscano-emiliano dal versante meridionale del M.te Falterona (1654 m s.l.m.), da dove defluisce verso sud-ovest, fino a sfociare nel Mar Ligure dopo un tortuoso percorso di 242 km (fig. 2). L'Arno è uno dei più importanti fiumi d'Italia, sia perché rappresenta per estensione il quinto bacino idrografico nazionale e il settimo per lunghezza, sia per gli aspetti storico-culturali ad esso collegati. Il bacino si estende su un'area che comprende prevalentemente la Regione Toscana (98.4%), secondariamente la Regione Umbria (1.6%) bagnando le province di Arezzo, Firenze, Prato, Pistoia, Pisa e molto marginalmente quelle di Siena, Lucca, Livorno e Perugia.

Il bacino imbrifero ha una superficie di 8228 km², di cui il 55.3% è a quote inferiori ai 300 m s.l.m., mentre il 30.4% è racchiuso fra 300 e 600 m ed il 9.8% tra i 600 e i 900 m. Le maggiori altitudini di alimentazione sono localizzate nel tratto iniziale del corso, in particolare nel gruppo montuoso del Falterona e del Pratomagno, con le vette rispettivamente di M.te Falco (1657 m) e del Poggio Uomo di Sasso (1537 m).

Il Capo d'Arno, situato a quota 1385 m s.l.m., viene alimentato dalle numerose sorgenti presenti nell'area casentinese, le quali vengono raccolte in un alveo a carattere torrentizio fino in prossimità di Stia, località situata a quota 440 m s.l.m. Dopo il primo tratto montano, l'Arno lascia lo stretto bacino del Casentino e si immette nella Piana di Arezzo dove, a 60 km dalla sorgente, riceve le acque del Canale della Chiana. Proseguendo, e dopo aver disegnato un ampio arco, il corso naturale dell'Arno è interrotto da due sbarramenti artificiali consecutivi che formano gli invasi di La Penna e Levane, entrambi sfruttati da piccole centrali idroelettriche. Quindi entra nel bacino del Valdarno Superiore, dirigendosi verso nord-ovest e ricevendo in sinistra le acque del Fiume Ambra. A Pontassieve, dopo aver tagliato il proseguimento settentrionale della dorsale del Pratomagno e dopo la confluenza in destra del Fiume Sieve, suo principale affluente che raccoglie le acque del Bacino del Mugello,

Tab. 3 - *Composizione chimica media dei maggiori fiumi del mondo. Il termine "naturale" è riferito al valore corretto a meno del contributo antropico. Il termine "reale" è riferito al valore misurato includendo il contributo antropico. Le concentrazioni sono espresse in mg/L (modificata da BERNER & BERNER, 1996).*

- Mean chemical composition of some major world rivers; "naturale" is referred to the natural concentrations corrected for pollution, whereas "reale" is referred to the actual concentrations, including pollution. Concentrations are reported in mg/L (modified from BERNER & BERNER, 1996).

FIUME	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	TDS
Africa:									
Reale	5.7	2.2	4.4	1.4	4.1	4.2	26.9	12	60.5
Naturale	5.3	2.2	3.8	1.4	3.4	3.2	26.7	12	57.8
Asia:									
Reale	17.8	4.6	8.7	1.7	10	13.3	67.1	11	134.6
Naturale	16.6	4.3	6.6	1.6	7.6	9.7	66.2	11	123.5
Sud America:									
Reale	6.3	1.4	3.3	1	4.1	3.8	24.4	10.3	54.6
Naturale	6.3	1.4	3.3	1	4.1	3.5	24.4	10.3	54.3
Nord America:									
Reale	21.2	4.9	8.4	1.5	9.2	18	72.3	7.2	142.6
Naturale	20.1	4.9	6.5	1.5	7	14.9	71.4	7.2	133.5
Europa:									
Reale	31.7	6.7	16.5	1.8	20	35.5	86	6.8	212.8
Naturale	24.2	5.2	3.2	1.1	4.7	15.1	80.1	6.8	140.3
Oceania:									
Reale	15,2	3.8	7.6	1.1	6.8	7.7	65.6	16.3	125.3
Naturale	15	3.8	7.6	1.1	5.9	6.5	65.1	16.3	120.3
Media Mondiale:									
Reale	14.7	3.7	7.2	1.4	8.3	11.5	53	10.4	110.1
Naturale	13.4	3.4	5.2	1.3	5.8	8.3	52	10.4	99.6

l'Arno volge verso est ed entra nella Piana di Firenze. Da qui, il fiume riceve in sinistra le acque della Greve ed in destra quelle del Bisenzio e dell'Ombrone Pistoiese. Quindi, dopo aver tagliato anche la dorsale appenninica del M.te Albano, dopo Montelupo riceve da sinistra le acque della Pesa, dell'Elsa, dell'Egola e dell'Era, mentre a destra le acque del Canale Usciana, emissario del Padule del Fucecchio, in cui confluiscono i tributari della Valdinevole. Dopo Pontedera, ormai rallentato e contenuto in potenti argini di protezione, l'Arno scorre disegnando una serie di ampi meandri. Da qui alla foce il reticolo idrografico della piana di Pisa è in gran parte costituito da canali artificiali, in parte drenati dal cosiddetto Canale Scolmatore, che ha il suo incile presso Pontedera e la sua foce poco a nord di Livorno, dopo un percorso di 28.5 km. Infine, dopo 242

km l'Arno sfocia nel Mar Tirreno a Marina di Pisa, delimitando a nord la riserva naturalistica di San Rossore (fig. 3).

2.2. - SUDDIVISIONE IDROGRAFICA

Il Bacino dell'Arno viene comunemente suddiviso in sei sottobacini principali che, da est ad ovest sono: il *Casentino*, la *Val di Chiana*, la *Val di Sieve*, il *Valdarno Superiore*, il *Valdarno Medio* ed il *Valdarno Inferiore* (fig. 3). La tabella 4 ne riassume alcune delle principali caratteristiche idrografiche.

Il sottobacino del *Casentino* comprende l'alto bacino dell'Arno, da Capo D'Arno fino alla confluenza con la Chiana, ed è compreso tra la dorsale appenninica e quella del Pratomagno. Ha una superficie di 883 km², con una pendenza media dei

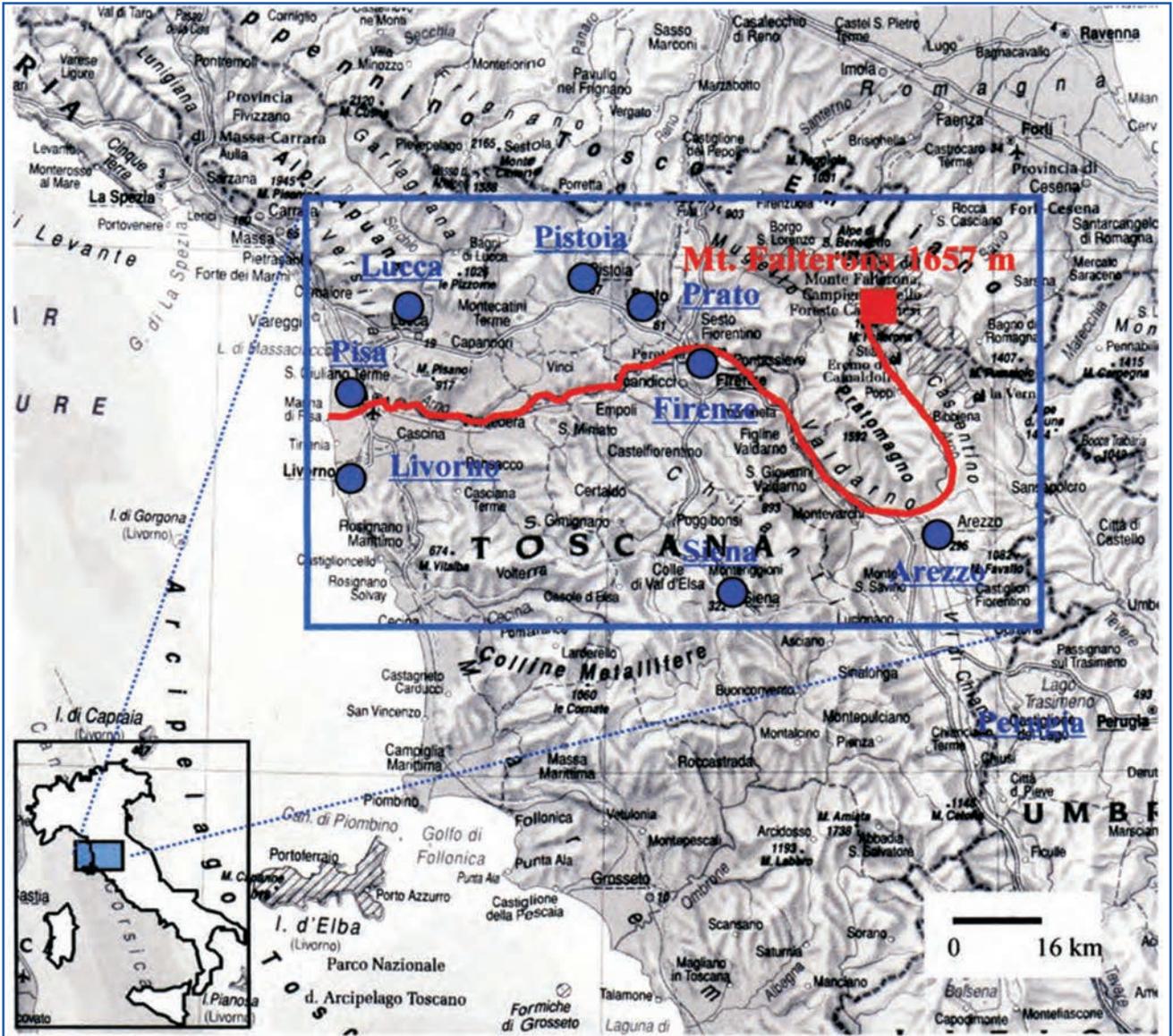


Fig. 2 - Ubi azione del Bacino del Arno (modificato da Atlante Geografico del Mondo, 1998).
 - Location of the Arno Basin (modified from Atlante Geografico del Mondo, 1998).

versanti del 7.3% nel primo tratto della sorgente sino a Stia, e dello 0.55% da Stia a Subbiano (BILLI et alii, 1989). Numerosi sono gli affluenti a carattere torrentizio che drenano questo sottobacino.

La *Val di Chiana* comprende un'area pianeggiante con deboli rilievi morfologici, che si estende per circa 1368 km² con un'altitudine media di 337 m.s.l.m. (<http://www.adbarno.it>). Anticamente paludosa, è stata bonificata prima dagli aretini nel 1300 e successivamente dai Medici alla fine del '500. I lavori hanno portato alla sua suddivisione tra il Bacino dell'Arno e quello del Tevere mediante il Canale della Chiana. Il canale raccoglie tutte le acque del reticolo idrografico di questo sottobacino confluendo poi in Arno all'altezza di Ponte a Buriano (fig 3).

Il sottobacino del *Valdarno Superiore* è una lingua e stretta pianura racchiusa ad est dai rilievi del Pratomagno e ad ovest dai M.ti del Chianti. La sua estensione è di 984 km², con una pendenza media del Arno del 0.25%. Nel tratto più meridionale sono ubicati gli sbarramenti il roccitrini di La Penna e Levane, a quota rispettivamente di 206 e 169 m.s.l.m., con capacità totali degli invasi rispettivamente di 16 e di 4.9 milioni di m³ (AUTORI DEL BACINO DEL Fiume ARNO, 1998). Nel Valdarno Superiore però non ci sono fiumi importanti, l'unico affluente di un certo rilievo è il Fiume Ambra.

La *Val di Sieve* comprende un'area delimitata dalle dorsali Appenniniche a nord ed i contrafforti del Mugello, con una superficie di 843 km²

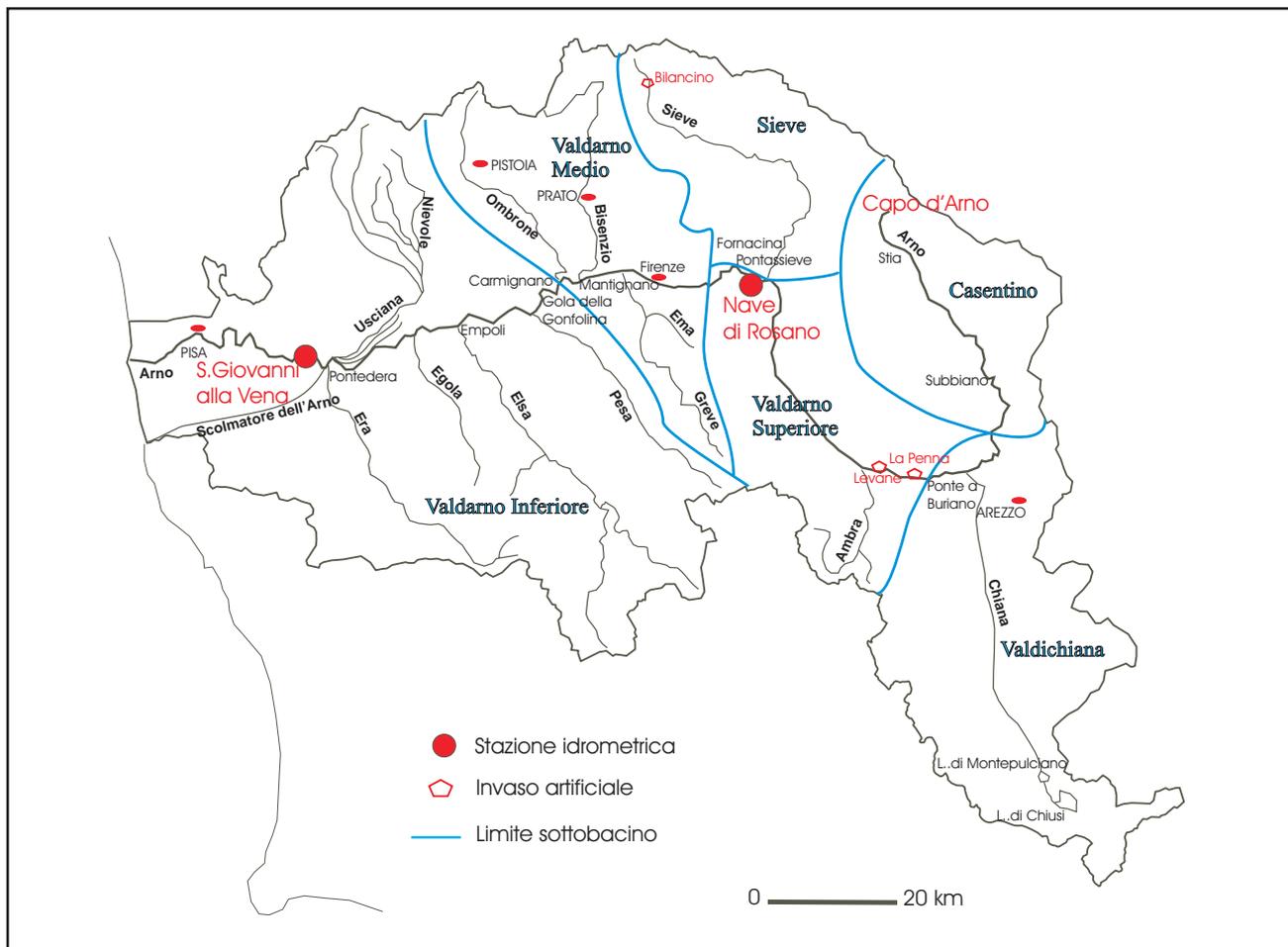


Fig. 3- Mappa del Bacino e sottobacini dell'Arno, tributari maggiori e principali città.
 - Map of the Arno Basin with the 6 sub-basins that characterize the area under study; the main cities and the major tributaries are also reported.

(<http://www.adbarno.it>). La sorgente da cui si origina il Fiume Sieve (Capo Sieve) si trova nel Comune di Barberino di Mugello sulle pendici del Monte Cuccoli ad una quota di 633 m s.l.m. Il corso della Sieve misura 60 km, con un'elevazione media di 490 m s.l.m. (ARPAT, 1998). Lungo il corso si situa la diga di Bilancino, con una capacità di invaso di 84 milioni di m³ (AUTORITÀ DI BACINO DEL FIUME ARNO, 1998). La Sieve raccoglie numerosi affluenti prima di confluire in Arno all'altezza di Pontassieve (Fig. 3); le sue portate più elevate possono superare i 1000 m³/sec. (ARPAT, 1998) e durante l'alluvione del 1966 la Sieve scaricava in Arno le sue acque con una portata di 1340 m³/sec.

Convenzionalmente, il limite del sottobacino del Valdarno Medio inizia a valle di Pontassieve (Fig. 3) e si estende su di una superficie di 1375 km². Al suo interno sono compresi i sottobacini del Fiume Bisenzio e del Fiume Ombrone in riva destra, e della Greve e dell'Ema in sinistra. Il Fiume Bisenzio ha una lunghezza d'asta di 49 km

ed un bacino imbrifero di 242 km², di cui 150 km² costituiscono la parte a nord di Prato (ARPAT, 1998). Il suo regime è tipicamente torrentizio con una portata media di 4.1 m³/anno (ARPAT, 1998). L'Ombrone Pistoiese si immette in Arno poco a valle del Bisenzio nei pressi del Comune di Carmignano; ha un'estensione di bacino di 489 km² ed una lunghezza dell'asta di 41 km. Il Fiume Greve prende origine da due sorgenti principali: la Fonte di Poggio alle Coste e la Fonte del Topo, entrambe situate nel Comune di Greve in Chianti; ha un bacino imbrifero di 283 km² con lunghezza del corso di 45 km (ARPAT, 1998). La portata della Greve presenta una grande variabilità tra il periodo di magra e quello di morbida: nel periodo estivo spesso il fiume in alcuni tratti risulta in secca, mentre nel periodo invernale si rileva una buona portata. Il suo principale affluente, il Torrente Ema, si origina nel Chianti dalle pendici di tre poggi (Croce, Citerna e Tondo), ha una lunghezza di 27 km ed un'estensione del bacino imbrifero pari a 121 km² (ARPAT, 1998).

Tab. 4 - *Caratteristiche idrografiche del Bacino dell'Arno e dei suoi sottobacini (da Autorità di Bacino del Fiume Arno, 2001)*

- Hydrographic features of the main and secondary basins (from Autorità di Bacino del Fiume Arno, 2001)

Superficie totale del bacino	9.116 km²
Superficie dei sottobacini:	
Casentino	895 km ²
Val di Chiana	1362 km ²
Valdarno Superiore	997 km ²
Sieve	846 km ²
Valdarno Medio	1375 km ²
Valdarno Inferiore	3641 km ²
Lunghezza asta principale	241
Pendenza media asta	0.5-0.6%
Quota media bacino	353 m.s.l.m.
Superficie permeabile del bacino	< 5%
Superficie agraria utilizzata	431488 ha
Superficie boschiva	350000 ha
Superficie irrigata	25000 ha
Fabbisogno idrico complessivo	600000000 m ³
Fabbisogno idrico per uso industriale	305300000 m ³
Popolazione (Istat 1991)	2581369
Densità	314 ab/km ²
Comuni ricadenti nel bacino	163
Portata media a S. Giovanni alla Vena	90 m ³ /sec
Portata media a Nave di Rosano	50 m ³ /sec

Il Valdarno Inferiore è caratterizzato sulla riva sinistra dalla presenza di grandi vallate in cui scorrono i fiumi Pesa, Elsa, Egola ed Era, mentre sulla destra dalle estese pianure bonificate del cosiddetto Padule di Fucecchio, le cui acque canalizzate confluiscono in Arno tramite il Canale Usciana. Con una pendenza media di 0.03% (BORSELLI *et alii*, 1981), il Valdarno Inferiore si estende per 2767 km², rappresentando quasi 1/3 dell'intero Bacino dell'Arno. Il Fiume Pesa nasce alle falde del Monte S. Michele (Chianti), ha un bacino di forma fortemente allungata, con una superficie di 339 km² ed una lunghezza d'asta di 48 km. Il regime è decisamente torrentizio, con massimi di portata nel periodo novembre-aprile, e minimi in agosto-settembre; nel tratto terminale del bacino, nel periodo

di magra, il fiume è spesso in secca. L'Elsa nasce sulle falde del Monte Maggio ed ha una superficie imbriferica di 876 km² e lunghezza d'asta di 72 km. Pur avendo una portata di magra estiva relativamente elevata, dovuta alla buona alimentazione assicurata per il 12% da sorgenti perenni (LA RUFFA & PANICHI, 2000), il regime del fiume ha un carattere torrentizio. Confluisce in Arno poco a valle di Empoli, con una portata media annua stimata in 5.48 m³/sec (PULSELLI & BAGATO, 1976). L'Egola ha un bacino imbrifero di circa 113 km² ed una lunghezza di 28.7 km; nasce a nord del Comune di Montaione e confluisce in Arno da sinistra. L'Era, che sbocca in Arno in prossimità di Pontedera, ha una superficie di bacino pari a 591 km² ed una lunghezza di circa 56 km. E' il più valloso tra gli affluenti dell'Arno in questa parte del bacino, ed il suo regime è fortemente torrentizio, immettendosi in Arno con portate relativamente basse, 0.3 m³/sec in agosto e 34 m³/sec in dicembre. Il Canale Usciana ha un bacino imbrifero di 486 km² e sfocia in Arno poco a est di Pontedera. Come detto, è un emissario artificiale realizzato nel 1934 al fine di bonificare e regimare le acque del Padule di Fucecchio, che rappresentava la parte più depressa della Valle del Fiume Nievole. Nella parte terminale il Canale Usciana viene affiancato in sinistra da due ulteriori canali: il Collettore e l'Antifosso. Questi confluiscono nel Collettore Maggiore, rispettivamente a monte e a valle delle paratoie "Le Cateratte", poste in prossimità della confluenza in Arno. Al fine di favorire il deflusso delle acque del canale anche durante le piene dell'Arno, è stata completata nel 1987 una diramazione dell'Usciana che porta direttamente al canale scolmatore di Pontedera, attraverso una botte a sifone che sottopassa l'Arno (AUTORITÀ DI BACINO DEL FIUME ARNO, 1998).

2.3. - LINEAMENTI STRUTTURALI

Il bacino di drenaggio del Fiume Arno, all'interno della catena nord Appenninica, è composto da unità tettoniche prevalentemente sedimentarie messi in posto durante il Miocene (Tortoniano Superiore) sotto un regime compressivo, seguito da una fase distensiva tuttora in atto.

L'Appennino, in particolare quello settentrionale, costituisce un orogene strutturalmente complesso i cui primi movimenti sono iniziati nel Cretaceo. In questo periodo, infatti, ebbe inizio la fase oceanica di convergenza durante la quale, in conseguenza dell'apertura dell'Atlantico Settentrionale, l'Africa modificò la traiettoria del suo movimento di deriva da ESE a NNE, decisamen-

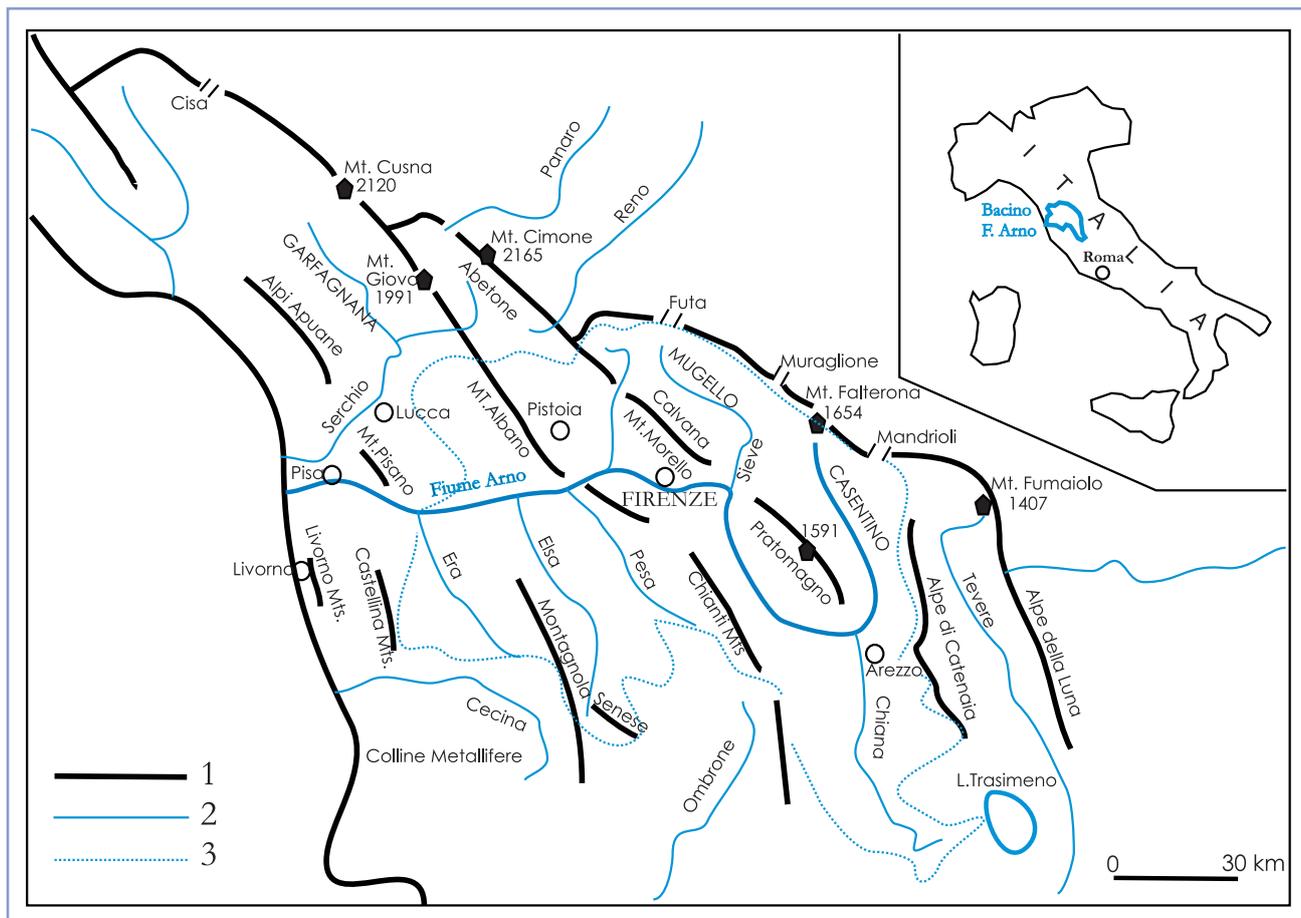


Fig. 4 - Principali caratteristiche strutturali nel Bacino dell'Arno. 1. Dorsali montuose principali. 2. Reticolo idrografico principale. 3. Bacino dell' Arno (modificata da CANUTI *et alii*, 1994).

- Physiographic sketch of the drainage Basin of the River Arno showing the main ridges and valleys. 1 - main ridges; 2 - main rivers; 3 - Arno Valley watershed (modified from CANUTI *et alii*, 1994).

te verso l'Europa. Questo regime compressivo iniziale provocò la consunzione dell'Oceano Ligure (un bacino oceanico orientato SW-NE che separava l'Europa e l'Iberia) fino alla sua totale chiusura e subduzione nell'Eocene Medio (e.g. SESTINI, 1970; BOCCALETTI *et alii*, 1971, 1980; 1997; GIANNINI *et alii*, 1971; SERRI *et alii* 1993; ABBATE *et alii*, 1994; DI BUCCI & MAZZOLI, 2002; CERRINA *et alii*, 2004). Si venne così a formare, in corrispondenza del margine attivo europeo (Blocco Sardo-Corso), un impilamento per sottoscorrimento verso ovest delle coperture oceaniche (Unità Liguri) e di parte del loro basamento. Nell'Eocene Medio-Superiore seguì quindi la collisione tra il Blocco Corso-Sardo e quello Adriatico, che dette inizio alla fase ensialica dell'orogenesi appenninica, sviluppatasi a spese del margine continentale adriatico (Placca Adria). In questa fase si sviluppò una tettonica a thrust e falde, con sottoscorrimento verso ovest delle cosiddette Unità Sedimentarie Toscane prima e quindi di quelle Umbro-Marchigiane poi, al di

sotto delle Unità Liguri già precedentemente impilate. Le Unità Toscane (Falda Toscana e Unità Cervarola-Falterona) più profondamente sepolte acquisirono in questa fase un debole metamorfismo in facies di Scisti Verdi (Unità Toscane Metamorfiche) (BOCCALETTI *et alii*, 1980; CARMIGNANI *et alii*, 1978, 2004). Dopo le ultime fasi compressive del Tortoniano (Fase Toscana), che dettarono la struttura attuale dell'Appennino, iniziarono delle fasi disgiuntive (e.g. BONINI & SANI, 2002) da porre in relazione anche con l'apertura del Mar Tirreno. L'edificio strutturale appena formatosi venne così interessato da dislocazioni in blocchi rigidi lungo sistemi di faglie dirette molto inclinate, che portarono allo sviluppo di strutture ad horst ed graben allineate in direzione appenninica (NO-SE), con associati fenomeni vulcanici di varia natura. In seguito a questa distensione si formarono, anche in Toscana, una serie di depressioni tettoniche allungate in direzione appenninica, nelle quali si sono depositati sedimenti neoautoctoni sia continentali che marini (CANTINI *et alii*,

2001; ACOCELLA & ROSETTI, 2002; BALESTRETTI *et alii*, 2003; CENTAMORE & NERI, 2003). Nel Val Franchi no, anche a seguito di rilevanti movimenti è ostato il mare si ritirò fino all'attuale linea di costa, con la formazione di depressioni in tramontane delimitate da faglie diritte, parallele alla catena appenninica (fig. 4) come il Casentino da cui l'Arno prende origine.

La ricostruzione delle successioni paleogeografiche della catena lungo la trasversale Appenninica permette di distinguere da ovest ad est, al di sopra di un basamento ercinico metamorfosato che affiora sulle Apuane e sui Monti Pisani i seguenti domini sedimentari (fig. 5):

- 1) Dominio Ligure, costituito da resti di basamento oceanico e coperture sedimentarie pelagiche e flysch scolati dal loro substrato;
- 2) Dominio Subligure, formato da una successione sedimentaria profondamente tettonizzata;
- 3) Dominio Toscano, rappresentato da due successioni strutturali diverse quali:
 - i) il Dominio Toscano Interno (Falda Toscana), che comprende i termini non metamorfici.

ii) il Dominio Toscano Esterno (Complesso Metamorfico), caratterizzato da facies metamorfiche, formazioni paleozoiche del basamento ercinico e da una copertura mesozoica e terziaria;

4) Unità del Monte Cervarolo, costituita esclusivamente da flysch del Miocene Medio;

5) Dominio Umbro-Marchigiano, che rappresenta la zona più esterna della catena e costituita da una successione sedimentaria scolata a livello dei evaporiti triassici.

2.4. - CARATTERISTICHE LITOLOGICHE DEL BACINO DELL'ARNO

La complessa geologia della Toscana si riflette anche nella grande varietà di formazioni geologiche, prevalentemente sedimentarie, che affiorano nel Bacino del Fiume Arno. Esse sono rappresentate prevalentemente da unità flyschoidi e arenaceo-marnose della Serie Toscana o delle Serie Liguri da argilla a struttura caotica, sempre delle falde e giurassiche e da depositi incoerenti (ghiaie, sabbie, limi ed argille) dei cicli marini e fluvio-lacustri post-orogeneri.

Le principali litofacies dei sottobacini la cui composizione certamente in funzione del clima delle acque che vi scorrono, possono essere riassunte nel modo seguente (<http://www.adbarno.it>, fig. 6 e fig. 7):

1) Casentino: è costituito da rocce arenacee quarzose-feldspatiche del Miocene Inferiore e Medio (Arenarie del Cervarolo e M.te Modugno) e da rocce pelagiche con intercalati livelli pelagici di età Cretaceo-Superiore-Eocene;

2) Val di Chiana: è dominata da depositi argillosi pelagici e sabbiosi neogenici e da sedimenti alluvionali più recenti attribuiti alla dinamicità fluvio-lacustre legata all'evoluzione recente del reticolo idrografico;

3) Val di Sieve: è caratterizzata principalmente dalla estesa presenza della Formazione Marnosa-Arenacea appartenente alla Serie Umbro-Romagnola e affiorante al suo margine nord-orientale a formare lo spartiacque appenninico principale col versante adriatico; al suo interno si trovano sedimenti lacustri e fluvio-lacustri del Pleistocene Inferiore e Superiore. Secondariamente, nei rilievi dell'alta Val di Sieve, affiora la Formazione dell'Alberese (Paleocene-Eocene Medio), costituita da rocce calcaree e calcareo-marnose;

4) Val d'Arno Superiore: nei suoi rilievi prevalgono le arenarie turbiditiche quarzose-feldspatiche della Formazione di M.te Modugno - M.te Cervarolo, mentre le aree di pianura sono caratterizzate da argille silicee che giacciono sopra

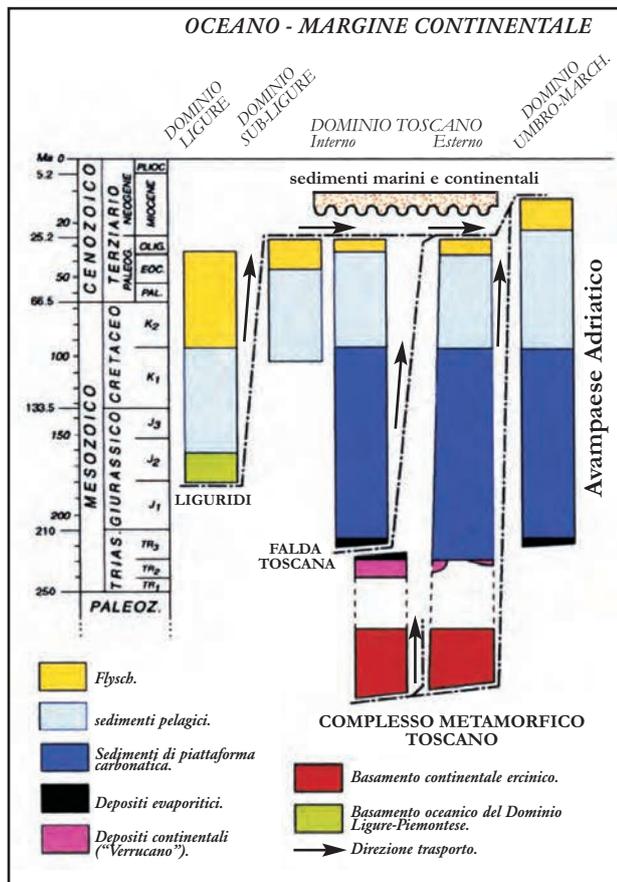


Fig. 5 - Successioni schematiche delle principali unità tettoniche dell'Appennino settentrionale (da <http://www.adbarno.it>).
 - Main tectonic units in successions sketch of the Northern Apennines (free-of-charge downloading from <http://www.adbarno.it>).

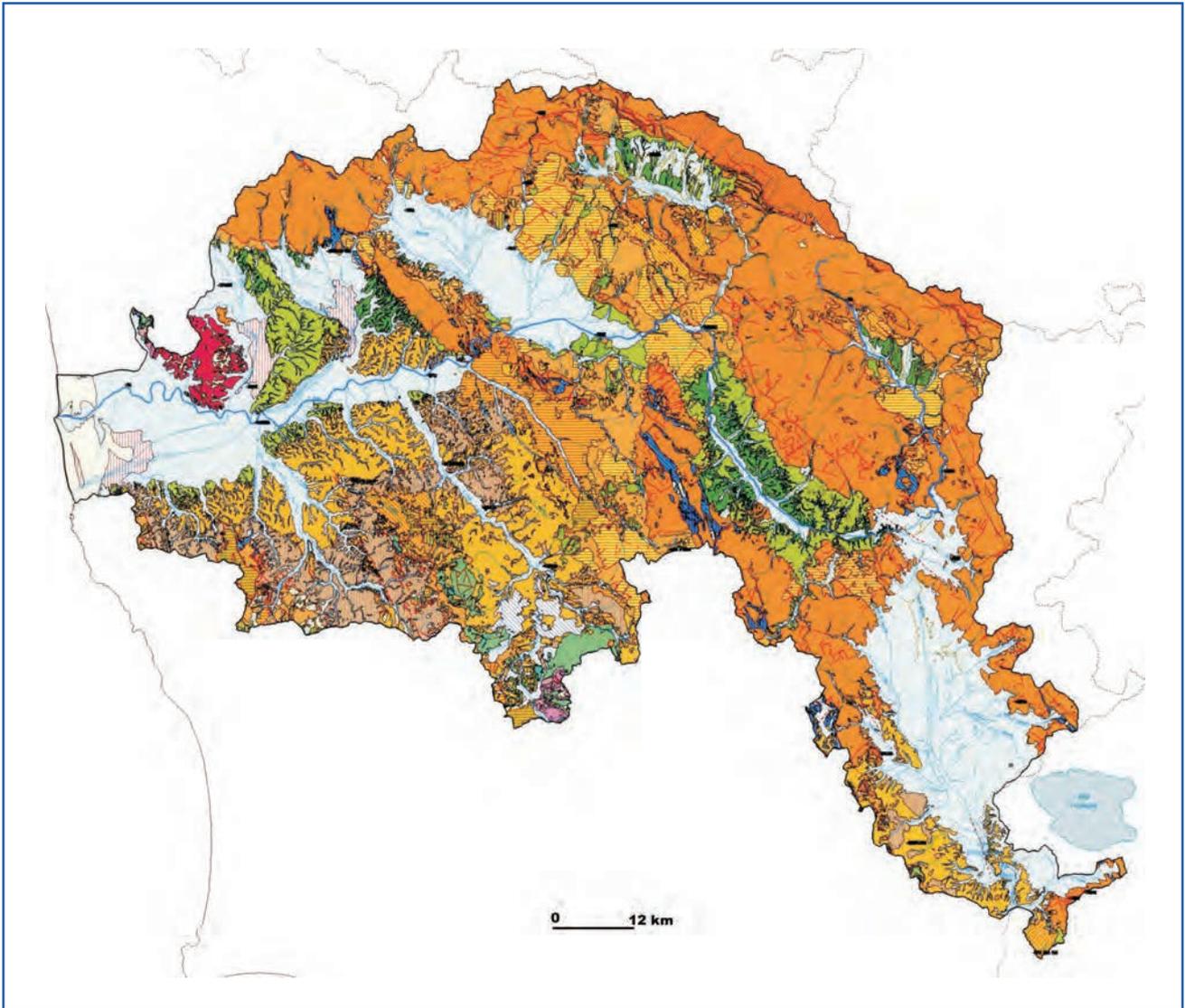


Fig. 6 - Carta Litologica del Bacino del Arno (da <http://www.adbarno.it>).
 - Lithological map of the Arno Basin (free-of-charge downloading from <http://www.adbarno.it>).

ciò topografica e sabbie del Pbocene S però re e del Pleistocene Inferiore;

5) Valdarno Medio: è costituito da litologie della Formazione del "Macigno" (Oligocene Medio-Superiore) e della Successione Toscana non Metamorfica e da depositi scistosi, marnoso-calcarei ed arenacei, appartenenti alle formazioni alloctone del Complesso Ligure, rappresentate dal Gruppo Alberese/Pietraforte-Unità di M. Morello, che caratterizzano i rilievi che circondano la città di Firenze; come in altri sottobacini, le aree intramontane e le conoidi del Bisenzio e dell'Ombrone, nonché la piana alluvionale in prossimità di Firenze, sono formate da depositi alluvionali recenti sovrimposti ai sedimenti pliocenici;

6) Valdarno Inferiore: nel sottobacino affiorano numerosi tipi, tra gli altri le formazioni

palearozoiche metamorfiche dei Monti Pisani del massiccio omonimo, con al di sopra ancora rocce metamorfiche del Verrucano s.l. (filoni di quarziti e conglomerati quarzosi); seguono quindi le successioni della Serie Toscana. Nella parte sommitale dell'alta Val di Nievole è presente il "Macigno". Limitate estensioni di rocce mesozoiche affiorano nell'alta Valle del Cascina e nella zona di Montecatini Terme, mentre restanti porzioni di calcari terziari si ritrovano bencahente nell'alta Val d'Elsa. Infine, le formazioni litologiche maggiormente fuse del Valdarno Inferiore sono rappresentate dalle successioni marine del Pbocene Inferiore e Medio (argillosissime), del Pliocene S però re (sabbie marine gialle) e dai depositi eocenici legati all'indianica costiera del bacino (sabbie costiere).



Fig.7 - Legenda delle unità litologiche del Bacino del Arno (<http://www.adbarno.it>).
 - Legend of the lithological units of the Arno Basin (free-of-charge downloading from <http://www.adbarno.it>).

2.5. - CARATTERISTICHE PLUVIOMETRICHE ED IDROGEOLOGICHE

Le caratteristiche idrografiche del Bacino del Fiume Arno sono ricostruibili dai dati e dalle elaborazioni del Servizio Idrografico Italiano (Sezione di Pisa) e dell'Autorità di Bacino.

Il reticolo idrologico principale degli affluenti dell'Arno e dei loro tributari, escludendo cioè il così detto "reticolo minore", presenta una lunghezza complessiva di circa 3280 km di aste, corrispondente ad una densità di reticolo principale di 0.36 km/km².

Durante il trentennio 1960-1991, il deflusso medio annuo, misurato alla stazione di San Giovanni alla Vena (Pisa), è stato di 2574 milioni di m³ (fig. 8). L'elevato valore totale di questa quantità d'acqua è tale da poter soddisfare, potenzialmente, tutte le utenze: potabili, agricole e industriali dell'intero bacino. In realtà, tale potenzialità è limitata dalla non omogenea distribuzione delle portate durante l'arco dell'anno, in conseguenza delle scarse precipitazioni estive, ed anche dall'elevata presenza nel bacino di rocce a bassa permeabilità, che non facilitano un'efficace infiltrazione nel sottosuolo di una parte consistente degli afflussi meteorici invernali e primaverili.

Sulla base della permeabilità, le rocce che affiorano nel bacino possono essere così suddivise (AUTORITÀ DI BACINO DEL FIUME ARNO, 2001):

- rocce praticamente impermeabili: 14.5%
- rocce a permeabilità bassa: 29.0%
- rocce a permeabilità medio bassa: 31.1%
- rocce a permeabilità medio alta: 23.5%
- rocce a permeabilità alta: 1.9%.

La prevalenza di rocce a bassa permeabilità in parte delle aree montane del bacino e la scarsa presenza di sorgenti perenni importanti, rendono il regime del fiume fortemente torrentizio, almeno nelle aree montane, e quindi strettamente legato al regime delle piogge. Nel periodo autunnale e primaverile, quando le precipitazioni sono più frequenti ed abbondanti, l'acqua piovana si converte in massima parte in ruscellamento superficiale (*runoff*), determinando forti e rapide variazioni di portata nel regime dei corsi d'acqua.

Le precipitazioni medie all'interno del Bacino dell'Arno sono di circa 1000 mm l'anno. Notevoli sono le variazioni in aree aventi caratteristiche diverse per quota topografica, distanza dal mare ed esposizione dei versanti, con valori fino a 2500 mm in alcune zone dell'Appennino tosco-ligure, e valori >600 mm per ampi settori del Valdarno Inferiore (fig. 9). Le maggiori precipitazioni si registrano in corrispondenza dello spartiacque con il Fiume Serchio e nei corsi d'acqua del ver-

sante adriatico, ovverosia, negli alti bacini del Pescia, Nievole, Ombrone e Bisenzio, oltre all'alto Bacino della Sieve, alle alture del Pratomagno e della dorsale del Monte Falterona (Casentino). Le precipitazioni più scarse sono presenti nelle zone collinari del Chianti, nel Valdarno medio e inferiore e nella Val di Chiana.

Dai valori di afflusso e di deflusso riportati in tabella di fig. 8, si distinguono chiaramente le differenze degli apporti meteorici tra le aree che raccolgono le acque degli affluenti di destra e di sinistra dell'Arno. I tributari forniscono valori di deflussi in sintonia con le caratteristiche geologiche ed idrografiche delle aree già descritte. I deflussi più elevati sono quelli dovuti al Fiume Sieve (a Fornacina 446x10⁶ m³/anno) per i tributari di destra, mentre sono quelli del Canale della Chiana (a Pratantico 246x10⁶ m³/anno) per quelli in riva sinistra.

Analizzando ulteriormente i dati delle precipitazioni in funzione dei deflussi (fig. 10) si evidenzia altresì che Canale della Chiana (a Pratantico), Sieve (a Fornacina) ed Elsa (a Castelfranco) costituiscono i sottobacini con i più forti scompensi. In linea generale, le minori differenze fra afflussi e deflussi si hanno nei bacini di quota più alta in quanto le elevate acclività favoriscono il ruscellamento, favorito anche dalle più basse temperature a cui è legata una minore evapotraspirazione; quanto detto è ulteriormente confermato dai valori misurati lungo il corso principale dell'Arno (fig. 11), dove gli afflussi e i deflussi risultano molto simili a Stia, in prossimità della sorgente, rispetto a S. Giovanni alla Vena in prossimità della foce.

2.6. - L'IMPATTO ANTROPICO NELLA VALLE DELL'ARNO

La struttura fisiografica attuale della Valle dell'Arno è il risultato non solo della natura dei terreni e della morfologia del bacino stesso, ma anche della prolungata ed intensa attività antropica, e quindi del tipo di utilizzazione che si è fatta del territorio (e.g. agricoltura, industrializzazione, urbanizzazione). Infatti, i dati raccolti nel 1999 dal Centro Tematico Nazionale per le Acque Interne e Marino-Costiere (CTN-AIM; BUCCI *et alii*, 1999) sui principali agenti inquinanti territoriali provenienti da varie sorgenti, sia naturali che antropiche, e che restano registrati nei parametri delle acque superficiali di scorrimento, confermano che il Bacino dell'Arno è caratterizzato da una eccessiva attività antropica, in termini di carico inquinante pro-capite, pari a quella che si avrebbe in un territorio abitato da circa 8500000 abitanti

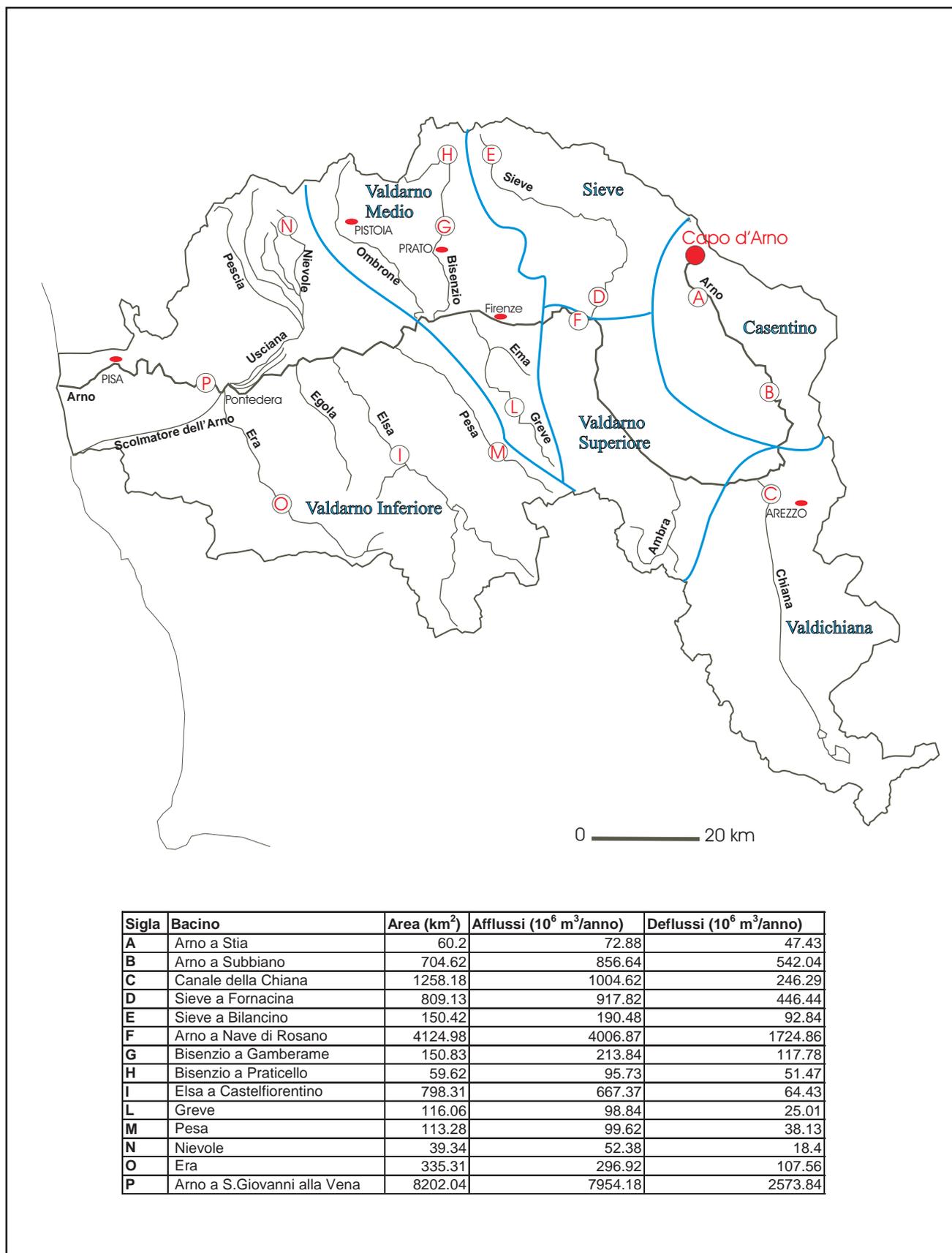


Fig 8 - Carta delle stazioni di misura per deflusso e afflusso per il periodo 1960-1991 (dati da Autorità di Bacino del Fiume Arno, 2001).
 - Map of the runoff and rainfall stations since 1960 to 1991 (data from Autorità di Bacino del Fiume Arno, 2001).

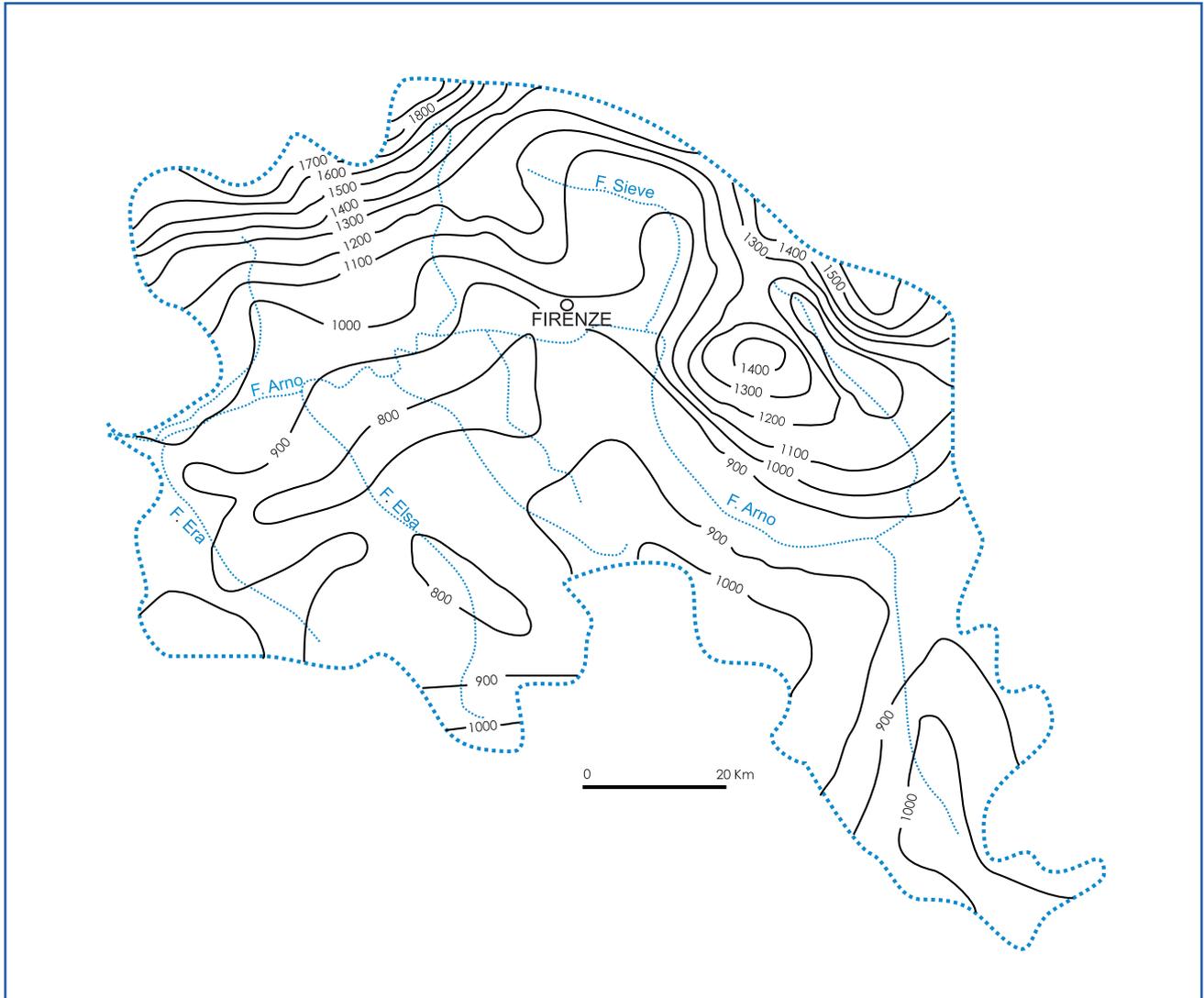


Fig. 9. Distribuzione delle precipitazioni (in mm) nel Bacino dell'Arno (da PRANZINI, 1994).
 - Average (in mm) rainfall in the Arno Basin (from PRANZINI, 1994).

equivalenti (Ab.Eq.: concetto convenzionale che esprime il carico inquinante dovuto a utenze urbane, industriali ed agricolo-zootecniche in termini di BOD: quantità di ossigeno richiesta dai microorganismi aerobi per degradare le sostanze organiche in acqua), mentre invece la popolazione che insiste nell'area è di soli 2.5 milioni. La distribuzione del carico inquinante per area geografica e per origine è riassunta nello schema di fig. 12.

Come riportato dal sito ufficiale dell'Autorità di Bacino del Fiume Arno (<http://www.adbarno.it>), la capacità effettiva di depurazione di tale carico, ad opera degli impianti esistenti, è stimabile per un corrispondente pari a circa 5000000 Ab.Eq. anche se, di fatto, l'abbattimento reale che si ottiene, è stimato per 4000000 Ab.Eq. ben al di sotto, quindi, di quanto sarebbe necessario per avere una sufficiente qualità ambientale.

2.7. - LE PRINCIPALI FONTI DI INQUINAMENTO LUNGO IL CORSO DELL'ARNO

Come è logico aspettarsi, le principali fonti di inquinamento da attività antropica si concentrano nelle aree più produttive e popolate della Regione Toscana e, quindi, principalmente lungo la Valle dell'Arno, specialmente nelle aree urbane, ed in misura minore nelle aree sottese dai sottobacini. Infatti, dal rapporto CTN-AIM (BUCCI *et alii*, 1999) sui principali corpi idrici nazionali, si rileva come nel Casentino l'Arno riceva solo modesti apporti di inquinanti di origine civile dai principali torrenti quali lo Staggia, l'Archiano, il Corsalone e la Chiassa. La maggior parte dell'inquinamento di origine agricolo-zootecnica proviene dall'area della Val di Chiana, ove la scarsa presenza di impianti depurativi determina un'ampia diffusio-

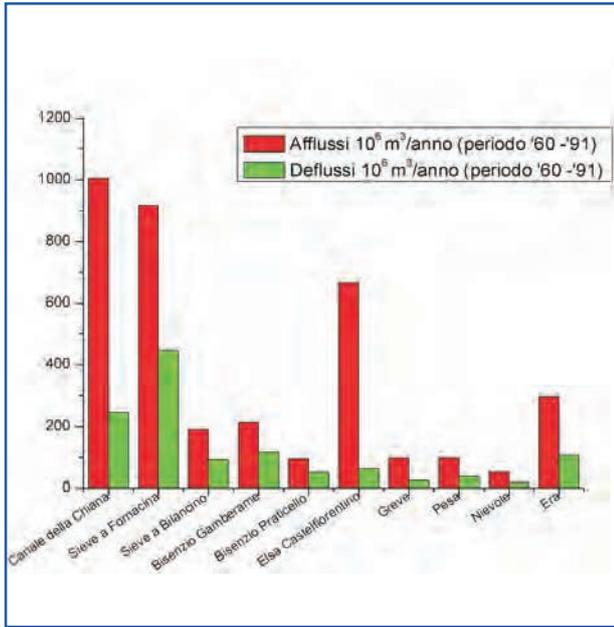


Fig. 10 - Dà gramma a barre de' mès ure di affl ussi e defl ussi medi annui (però do '60-'91) per at uni degl affl uenti prì n cò al (dati da Autorità di Bacì n del Fiu me Arno, 2001). Per h b cak zazò ne dei sì i di mès ura, vedi fg 8

- Bar diagrams for some main tributaries of the runoff and rainfall year averages values during 1960-1991 (from Autorità di Bacino del Fiume Arno, 2001). The location of the measuring sites is reported in figure 8

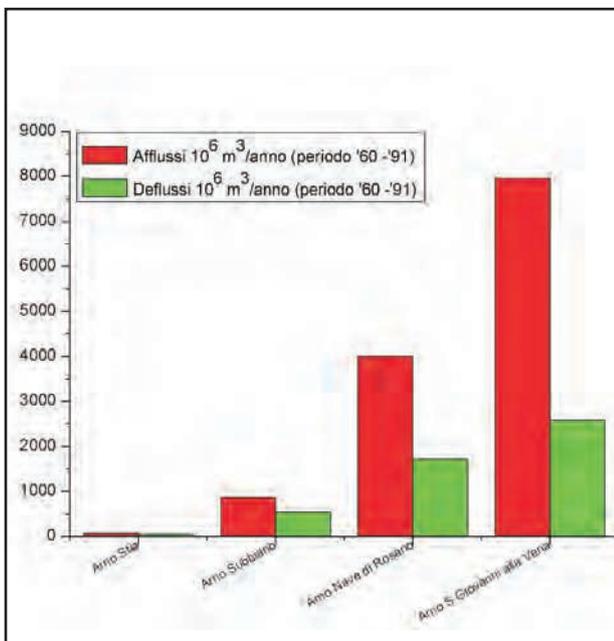


Fig. 11 - Dà gramma a barre de' mès ure di affl ussi e defl ussi medi annui (però do '60-'91) per at uni sì i l n go l corso del Fiu me Arno (dati da Autorità di Bacì n del Fiu me Arno, 2001). Per h b cak zazò ne dei sì i di mès ura vedi fg 8

- Bar diagrams for Arno River of the mean annual runoff and rainfall values from 1960 to 1991 (from Autorità di Bacino del Fiume Arno, 2001). The location of the measuring sites is reported in figure 8

ne aree del carì o n quì ante (fg. 12). I contri buto più elevato proviene dalla Provincia di Arezzo, dove è concentrato l 50% degl aè vamenti di suì i del n tero Bacì n del Arno, mentre gl aè vamenti di bovni sono dì strb uti per l 25% ne' provn ce di Arezzo, Fr enze e Pì a. Come rì portato da TOGNOTTI *et alii* (1998), l comprensorio aretino risulta particolarmente compromesso dal punto di vìa ambè ntaè in quanto n questa area si trovano anche n genti scarì hi derivanti daè n dustrè gal anc he col - gate aè attivi à orafe deh zona, con forte impat - to sul ambè nte flu vìa è .

Procedendo l n go l corso prì n cò aè trovà mo l Fiu me S ve con i suoi affl uenti che eserci ano una pressò ne ambientaè val utata pari a cì ca 80000 Ab.Eq. derivante, anche dai recenti h vori per h reaz zazò ne deh h ea ferrovià ra ad at a veb cì à Fr enze-Bob gna, consì stente n escava - zò ni e scarì hi daè opere di cantè ri

Proseguendo, a vaè di Fr enze si trovano numerose attivi à del comprensorì tessl e, che eserci ano un carì o n quì ante pari a 1400000 Ab. Eq. (di cui 1100000 depuratì), e del comprensorì del cuoì , quest'ut m o con un contri buto n quì ante di 3200000 Ab. Eq. (di cui 3000000 depuratì). Le attivi à tessl sono prevalè ntemente b cak zate nel area pratese, mentre l comprensorì del concà rì è concentrato nel Vald arno Inferiore, in prossimà dei comuni di Castelfranco di S tto, S. Croce sul Arno (dove si effettua h concà al cromo), S. Mh à to (dove si utilizza la concia al vegetale con tannini), Montopol e Fucecchiò . Al n terno di questo dì stretto n dustrà è un ruob m portante è quì di rivestì o dai bacì i del Bì enzò , del Ombrone e dal Canaè del Uscà na, che drenano gl scarì hi di queste m portanti aree n dustrà è zate, n flu endo pesantemente sul carì o del Arno stesso a vaè deh b ro conflu enza. h ot re, aè acque del fu me Ombrone si aggu ngono anche queè del area tra Agh na e Pì toà , dove è mol o dè fusa, e nota a scah nazò naè , l attivi à vivaè tì a, con evì enti probè mi di n quì amento connessi al massì cò uso di concimi e fitofarmaci. Le acque del Bì enzò e del Ombrone pì toè se, che raccò gono i refl u n dustrà l unì amente ad at uni degl scarì hi civl deh cì tà di Prato, vengono però trattate dal m pà nto di Bacà cavab a sud di Prato, mentre at ri scarì hi vengono depurati dagl m pà nti di Cat e e di Poggì a Caà no (fg. 12).

I Canaè Uscà na, che accò gè è acque del Torrente Pescà , l corso d'acqua pù m portante del bacì o, vèr oà i refl u i depurati del m pà nto sì uato n b cak à Venerj m pà nto che n parte tratta anche i prodotti derivanti daè n dustrè

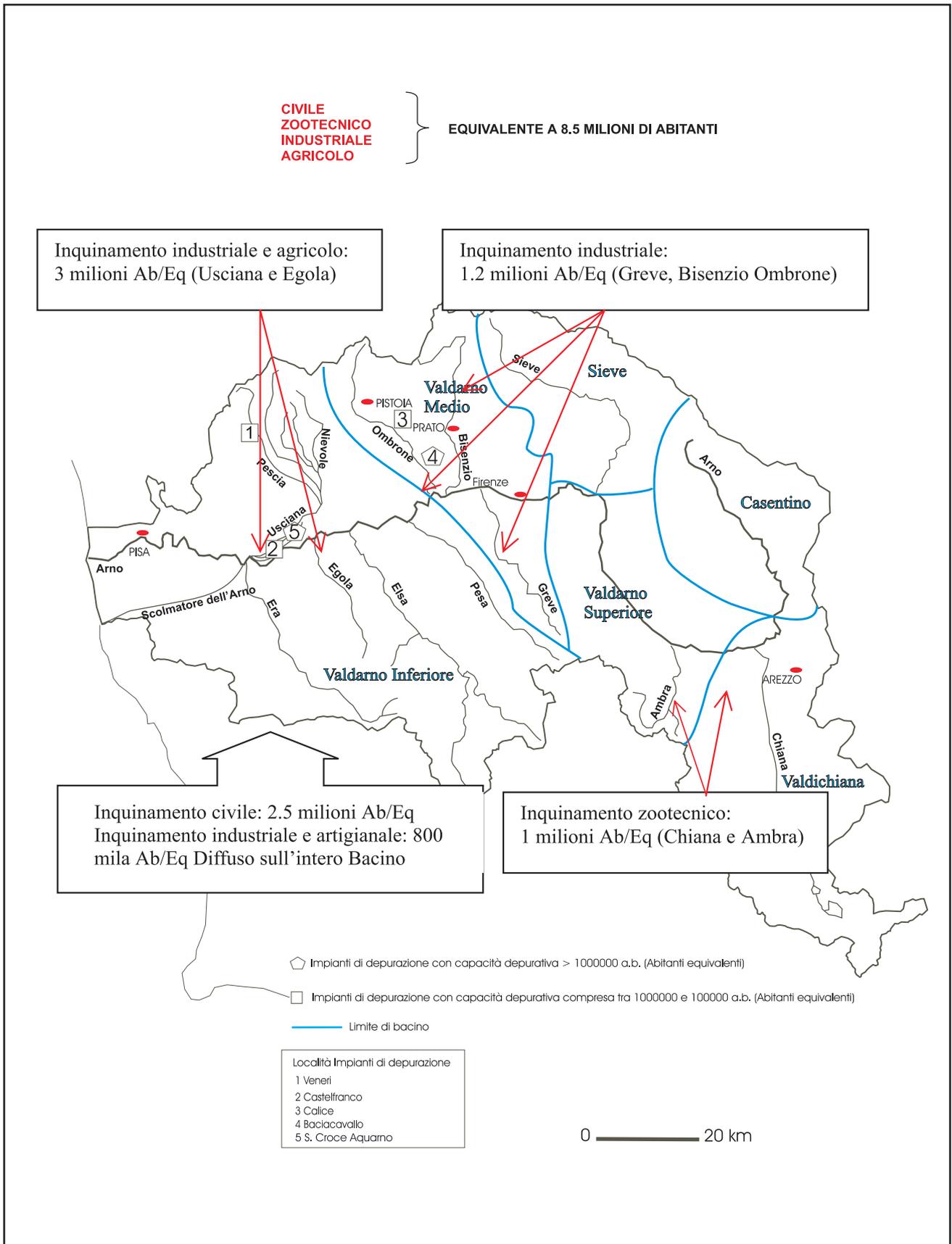


Fig. 12 - Carico inquinante complessivo stimato nel Bacino dell'Arno (da BUCCI *et alii*, 1999; <http://www.adbarno.it>).
Anthropogenic load in the Arno Basin (from Bucci et alii 1999 <http://www.adbarno.it>).

locali. Più a valle il canale riceve gli scarichi depurati degli impianti gestiti dal Consorzio Conciliaro di Fucecchio e dalla Società Aquarno; a questi si aggiungono i reflui derivanti dall'impianto civile di S. Maria a Monte. Poco prima di immettersi in Arno, l'Usciana riceve anche le acque del Canale Antifosso, nel quale convergono gli scarichi depurati dell'impianto di Castelfranco che tratta liquami civili ed industriali (fig. 12).

Tra gli affluenti di sinistra dell'Arno i maggior apporti in termini di contributi antropici sono quelli dovuti ai fiumi Pesa, Elsa, Egola e Era. Tra questi il Fiume Pesa, grazie agli impianti di depurazione dei centri abitati e alla buona ossigenazione delle acque a regime torrentizio, presenta contributi inquinanti provocati dagli scarichi civili e produttivi piuttosto limitati, valutabili in 60000 Ab.Eq. Il Bacino dell'Elsa, che contribuisce con un carico pari a 250000 Ab.Eq., è caratterizzato da una variegata attività industriale nel distretto Poggibonsi-Certaldo-Castelfiorentino e da un'ancora rilevante produzione agricola di pianura. L'area intorno ad Empoli rappresenta un'altra delle aree industriali regionali: con le attività produttive del mobile, del comparto delle vetrerie, dei colorifici, della ceramica, dell'industria alimentare e della chimica secondaria. Inoltre, l'attività agricola rappresenta un fattore di pressione ambientale importante, a causa dell'alto impiego di prodotti chimici nelle aree coltivate a mais, girasole, etc. Il Torrente Egola, pur attraversando un territorio prevalentemente collinare e scarsamente antropizzato tra Empoli e Pontedera, veicola in Arno scarichi non depurati provenienti da alcune frazioni dell'alta valle nonché dai paesi di Montaione e Gambassi, per un totale di circa 100000 Ab.Eq.

Infine, il Fiume Era costituisce l'ultimo affluente di sinistra dell'Arno, sul cui territorio vi sono centri importanti, quali Pontedera, Ponsacco e Volterra. A parte un quartiere di Pontedera, che veicola acque depurate, tutti i rimanenti paesi producono scarichi non depurati per un carico complessivo pari a circa 60000 Ab.Eq.

3. - CAMPIONAMENTO E METODOLOGIE ANALITICHE

3.1. - STRATEGIA E METODI DI CAMPIONAMENTO

Nell'ambito del presente studio sono stati effettuati quattro campionamenti delle acque dell'Arno, dei tributari principali e di alcuni secondari, seguendone la direzione di flusso (est-ovest), in diversi periodi dell'anno. Il lavoro di campagna

è stato eseguito nei periodi maggio-agosto 2002 (da qui in poi denominato come 0), gennaio-febbraio 2003 (denominato 1), maggio 2003 (denominato 2) ed ottobre 2003 (denominato 3).

Il primo campionamento, effettuato in periodo di magra, si è concluso con un totale di 203 prelievi di acqua così suddivisi: i) 50 lungo il Fiume Arno e ii) 153 fra gli affluenti maggiori e minori (fig. 13). I risultati delle analisi chimico-fisiche effettuate sono stati utilizzati per la definizione delle caratteristiche chimiche generali, nonché per la selezione di una serie di siti da considerarsi come punti di monitoraggio sui quali operare un controllo geochimico stagionale. Tale controllo è stato effettuato nei restanti tre dei quattro campionamenti suddetti, in 50 siti, suddivisi tra asta principale (25) e tributari maggiori (25), ed ha riguardato i due intervalli stagionali di "magra" e di "morbida" (fig. 13). I campioni dei tributari sono stati prelevati in prossimità dell'area di sorgente (campione di "testa") ed alla confluenza con l'Arno (campione di "coda"), mentre per il Fiume Arno è sempre stato campionato invece il punto successivo all'immissione del rispettivo affluente principale.

Questo schema di campionamento ha permesso un controllo geochimico sulle acque dell'intero bacino, dalle aree sorgive a quelle terminali, rilevando le eventuali variazioni dei sottobacini principali e l'influenza che questi apportavano all'asta principale. Inoltre, per confrontare la composizione isotopica ($\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ in H_2O) dell'Arno e dei suoi affluenti principali, secondari e di alcune sorgenti, sono stati effettuati ripetuti prelievi in 61 postazioni dislocati nell'intero bacino per un totale di 150 misure. Sono stati infine effettuati dei campionamenti mirati e/o speditivi in siti selezionati fra i 50 punti di monitoraggio suddetti, e finalizzati ad analisi isotopiche di: 48 siti per $\delta^{13}\text{C}$ in DIC (*Dissolved Inorganic Carbon*) effettuando, solamente in questo caso, campionamenti ripetuti nel mese di settembre ed ottobre 2003 per un complessivo totale di 61 misure; 11 siti per $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ in NO_3^- ; 22 siti per $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e 4 siti per $\delta^{11}\text{B}$.

Tutti i campioni sono stati prelevati nella parte centrale del rispettivo alveo fluviale, onde evitare i processi di "sponda" e di "letto". Per ogni punto di prelievo sono state raccolte due aliquote di acqua: la prima, utilizzata per la determinazione delle specie anioniche e di sodio, potassio e boro, è stata conservata "tal quale" in bottiglie di polietilene da 250 mL; la seconda, acidificata (0.2%) con acido nitrico *suprapur* concentrato, è stata raccolta in contenitori di polietilene da 50 mL, previa filtrazione in-situ mediante filtri con membrana di cellulosa da 0.45 μm (*Sartorius*), applicati a siringhe di

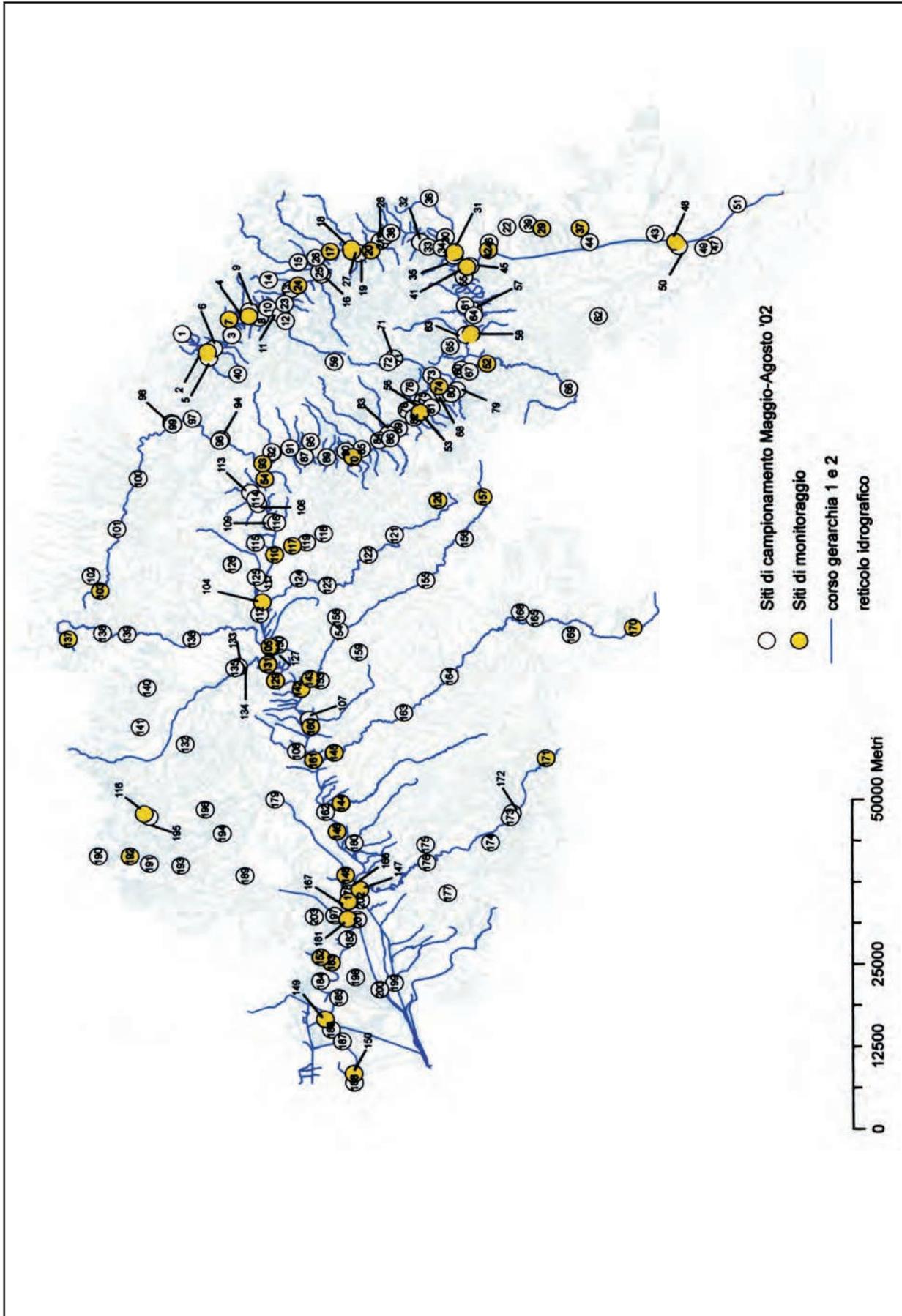


Fig. 13 - Siti di prelievo relativi al campionamento effettuato a maggio/agosto '02 e ai monitoraggi di gennaio-febbraio '03; maggio '03 e ottobre '03. - Sampling sites of May-August 2002 and January-February, May and October 2003 monitoring campaigns.

Tab. 5 - Identificativo della numerazione di campionamento della figura 13, località di prelievo, fiume, data di prelievo e coordinate geografiche in UTM (Gauss-Boaga).
 - *Progressive numbering of the location of the collected samples as described in figure 13 and sample name locality, river, sampling date and geographic coordinates (express in UTM Gauss-Boaga).*

N°	Sigla	Località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM
1	CA I	Capo Arno	Fiume Arno	02/05/02	4861250	1716250
2	CA II	La Casina	Fiume Arno	02/05/02	4857687	1713493
3	CA III	La Molina	Fiume Arno	02/05/02	4854236	1716051
4	CA IV	Pratovecchio	Fiume Arno	02/05/02	4851841	1718940
5	CA 2	Gravina	Torrente Gravina	02/05/02	4857460	1712647
6	CA 3	Vallucciole	Torrente Vallucciole	02/05/02	4856805	1714012
7	CA 5	Papiano	Torrente Staggia	02/05/02	4854623	1718422
8	CA 6	Pieve di Romena	Torrente delle Pillozze	02/05/02	4850315	1718701
9	CA 8	Fiumicello	Torrente Fiumicello	02/05/02	4851746	1719701
10	CA 9	Fosso delle gorghe	Torrente Fosso delle Gorghe	09/05/02	4849121	1720182
11	CA 10	Castel S.Niccolò	Torrente Rio Solano	09/05/02	4847214	1719197
12	CA 11	Castel S.Niccolò	Torrente Solano	09/05/02	4846585	1718186
13	CA 12	Ponte a Poppi	Torrente Roiesine	09/05/02	4845801	1722977
14	CA 13	Lierna	Torrente Sova	09/05/02	4849016	1724449
15	CA 14	Soci	Torrente Archiano	09/05/02	4844774	1727132
16	CA 15	Bibbiena	Torrente Teggina	09/05/02	4841473	1725244
17	CA 16	Corsalone	Torrente Corsalone	09/05/02	4840251	1728747
18	CA 17	Rassina	Torrente Rassina	09/05/02	4837211	1729182
19	CA 18	Socana	Torrente Soligginie	09/05/02	4836148	1728484
20	CA 19	La Montanina	Torrente Salutio	09/05/02	4834415	1728906
21	CA 20	Zenna	Torrente Zenna	09/05/02	4833107	1730308
22	CA 21	Calbenzano	Torrente Rio Talla	09/05/02	4814997	1732462
23	CA V	Ponte Poderino	Fiume Arno	09/05/02	4846709	1720850
24	CA VI	Ponte a Poppi	Fiume Arno	09/05/02	4844842	1723598
25	CA VII	Ponte di Toppoli	Fiume Arno	09/05/02	4841778	1725637
26	CA VIII	Bibbiena	Fiume Arno	09/05/02	4842283	1727822
27	CA IX	Rassina	Fiume Arno	09/05/02	4837145	1728797
28	CA X	Carpineto	Fiume Arno	09/05/02	4832252	1731203
29	CA XI	Subbiano	Fiume Arno	23/05/02	4810051	1732275
30	CA XII	Giovi	Fiume Arno	23/05/02	4823838	1730967
31	CA XIII	Buon Riposo	Fiume Arno	23/05/02	4822514	1728625
32	CA 23	Capolona	Fosso delle Lame	23/05/02	4827377	1730206
33	CA 24	S.Martino Sopr'Arno	Fosso Valiano	23/05/02	4826305	1729491
34	CA 25	Poggio Pino	Torrente Ritolo	23/05/02	4824328	1729300
35	CA 26	S.Margherita	Torrente Faltognano	23/05/02	4822588	1728113
36	CA 27	Chiaveretto	Torrente La Chiassa	23/05/02	4826115	1736833
37	CA 28	Ponte Alla Chiassa	Torrente La Chiassa	23/05/02	4804535	1732311
38	CA 30	Giuliano	Torrente Gravenna	23/05/02	4831558	1731622
39	CA 31	Giuliano	Torrente Rio Lendra	23/05/02	4811967	1732923
40	CA 128	Gualdo	Torrente Vincena	23/01/03	4853400	1710180
41	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	23/05/02	4820771	1726410
42	CH 32N	Pratantico	Canale della Chiana	27/01/03	4817700	1729000
43	CH 32 L	Creti	Canale Montecchio	27/01/03	4793800	1731490
44	CH 32 M	Poggio Rosso	Rio di Vitiano	27/01/03	4803200	1730200
45	CH 32A	Ponte a Buriano	Canale Maestro della Chiana	23/05/02	4820310	1726587
46	CH 32B	San Leo	Torrente Castro	23/05/02	4817566	1730122
47	CH 32C	Frassineto	Canale Maestro della Chiana	23/05/02	4785375	1729747
48	CH 32D	Foiano della Chiana	Canale Maestro della Chiana	23/05/02	4790879	1730284

segue

N°	Sigla	Località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM
49	CH 32E	Foiano della Chiana	Torrente Foenna	23/05/02	4786802	1729357
50	CH 32F	Foiano della Chiana	Torrente Esse	23/05/02	4790381	1729626
51	CH 32 I	Valiano	Canale Maestro della Chiana	05/06/02	4781859	1736028
52	VAS 38	Bucine	Torrente Ambra	05/06/02	4817919	1711771
53	VAS XX	S. Giovanni Valdarno	Fiume Arno	18/02/02	4827489	1704380
54	VAS XXV	Rosano	Fiume Arno	24/06/02	4849623	1694283
55	VAS 129	Cincelli	Fosso Serrone	27/01/03	4821200	1724930
56	VAS 130	S.Giovanni Valdarno	Borro delle Ville	27/01/03	4828300	1704870
57	VAS XV	Il Molino	Fiume Arno	05/06/02	4819876	1719843
58	VAS XVI	Ponte del Romito	Fiume Arno	05/06/02	4820181	1716304
59	VAS XVII	La Casella	Fiume Arno	05/06/02	4839678	1712037
60	VAS XVIII	Tasso	Fiume Arno	05/06/02	4821597	1710894
61	VAS 33	Laterina	Torrente Bregine	05/06/02	4821000	1720599
62	VAS 34	Laterina	Torrente Oreno	05/06/02	4801976	1719023
63	VAS 35	Laterina	Torrente Agna	05/06/02	4820981	1716125
64	VAS 36	Santa Maria in Valle	Torrente SM in Valle	05/06/02	4819815	1719117
65	VAS 37	Mandriole	Torrente Ascione	05/06/02	4823174	1714396
66	VAS 40	Badia a Ruoti	Torrente Ambra	05/06/02	4806256	1708042
67	VAS 41	Levanella	Torrente Rio Caposalvi	05/06/02	4820459	1710566
68	VAS XIX	Terranuova Bracciolini	Fiume Arno	18/06/02	4824191	1707327
69	VAS XXI	Casanuova	Fiume Arno	18/06/02	4830570	1701943
70	VAS XXII	Incisa	Fiume Arno	18/06/02	4837106	1697638
71	VAS 42	Loro Ciuffenna	Borro di S.Clemente	18/02/02	4831177	1712581
72	VAS 43	P.te Molinaccio	Torrente Loro Ciuffenna	18/06/02	4832019	1711973
73	VAS 44	Terranuova Bracciolini	Borro Roviggiani	18/06/02	4825842	1709985
74	VAS 45	Terranuova Bracciolini	Torrente Loro Ciuffenna	18/02/02	4824812	1708327
75	VAS 46	Il poggio	Borro delle Ville	18/06/02	4827060	1706131
76	VAS 47	Mađnarotti	Borro Cave	18/06/02	4828944	1708150
77	VAS 48	Badiola	Borro Riolfi	18/02/02	4828279	1704865
78	VAS 49	Renacce	Borro Fornace	18/06/02	4829311	1704712
79	VAS 50	Montevarchi	Torrente Giglio	18/06/02	4822281	1707774
80	VAS 51	Montevarchi	Borro Giglio	18/02/02	4823050	1707184
81	VAS 52	S. Giovanni Valdarno	Torrente Borro dei Frati	18/06/02	4825928	1705131
82	VAS 53	S. Giovanni Valdarno	Torrente Vachereccia	18/06/02	4828322	1703651
83	VAS 54	Faella	Borro Faella	18/02/02	4832000	1701092
84	VAS 55	Figline	Resco	18/06/02	4833278	1700166
85	VAS 56	Podere Prulli	Torrente	18/06/02	4835805	1698871
86	VAS 57	Figline Valdarno	Torrente Borro Cesto	18/02/02	4831705	1700423
87	VAS XXIII	Rignano Sull'Arno	Fiume Arno	24/06/02	4843954	1697701
88	VAS XXIV	Pre confluenza Vicano	Fiume Arno	24/06/02	4848502	1698324
89	VAS 58	Rignano Sull'Arno	Torrente Fosso del Salceto	24/06/02	4840767	1697594
90	VAS 59	Cilieggi	Torrente Cilieggi	24/06/02	4838075	1698561
91	VAS 60	S. Ellera	Torrente Ellera	24/06/02	4846003	1698987
92	VAS 61	Pelago	Torrente Vicano	24/06/02	4848598	1698410
93	SI 62 A	S.Francesco	Fiume Sieve	24/06/02	4849926	1696646
94	SI 62 B	Rufina	Torrente Rufina	24/06/02	4855776	1700313
95	SI 62 C	Montebonello	Torrente Argomena	24/06/02	4843072	1699953
96	SI 62 D	Montebonello	Torrente Sieve	24/06/02	4855971	1700041
97	SI 62 E	Contea	Torrente di Corna	24/06/02	4859851	1703415
98	SI 62 F	Dicomano	Torrente S.Godenzio	24/06/02	4862768	1702795
99	SI 62 G	Dicomano	Fiume Sieve	24/06/02	4862619	1702543
100	SI 62 H	Sagginale	Fiume Sieve	24/06/02	4867502	1694335

segue

N°	Sigla	Località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM
101	SI 62 I	S.Piero a Sieve	Torrente Carza	24/06/02	4870525	1686682
102	SI 62 M	Barberino del Mugello	Torrente Stura	24/06/02	4874236	1679532
103	SI 62 N	Barberino del Mugello	Fiume Sieve	24/06/02	4872961	1677264
104	GR 70 H	Mantignano	Greve	01/10/02	4850008	1675586
105	VAM 79	Ponte a Signa	Torrente Bisenzio	08/10/02	4848937	1668837
106	VAI 131	Cerreto Guidi	Torrente Streda	12/02/03	4845200	1653020
107	VAI 132	Empoli	Torrente Orme	12/02/03	4843400	1657800
108	VAM XXVI	Compiobbi	Fiume Arno	01/10/02	4850586	1690495
109	VAM XXVII	Girone	Fiume Arno	01/10/02	4848633	1687843
110	VAM XXVIII	P.te San Niccolò Firenze	Fiume Arno	01/10/02	4848234	1682781
111	VAM XXIX	Cascine Firenze	Fiume Arno	01/10/02	4849915	1678488
112	VAM XXX	Mantignano	Fiume Arno	01/10/02	4850382	1673758
113	VAM 63	Sicci	Fosso Fuglione	01/10/02	4851645	1692222
114	VAM 64	Compiobbi	Borro Le Falle	01/10/02	4850921	1691293
115	VAM 65	Firenze	Torrente Affrico	01/10/02	4850941	1684570
116	VAM 66	Rimaggio	Torrente Rimaggio	01/10/02	4847956	1687660
117	VAM 67	Ponte a Ema	Torrente Ema	01/10/02	4845672	1684138
118	VAM 68	Capannuccia	Torrente Ema	01/10/02	4841249	1686032
119	VAM 69	Grassina	Torrente Grassina	01/10/02	4843678	1684643
120	GR 70 A	Lamolle	Torrente Greve	01/10/02	4824994	1691036
121	GR 70 C	Villa Calcinai	Fiume Greve	01/10/02	4831169	1685830
122	GR 70 D	Ferrone	Fiume Greve	01/10/02	4834896	1682767
123	GR 70 F	Terme di Firenze	Fiume Greve	01/10/02	4840756	1678134
124	GR 70 G	Galluzzo	Torrente Ema	01/10/02	4844776	1679167
125	VAM 71	Novoli Firenze	Torrente Terzolle	01/10/02	4850852	1679367
126	VAM 72	Careggi Firenze	Torrente Terzolle	01/10/02	4854286	1681301
127	VAM XXXI	Ponte a Signa	Fiume Arno	08/10/02	4848860	1668702
128	VAM XXXII	Stazione Carmignano	Fiume Arno	08/10/02	4849195	1666206
129	VAM XXXIII	Camaioni	Fiume Arno	08/10/02	4848158	1663710
130	VAM 73	Lastra a Signa	B.rro Rimaggio	08/10/02	4847686	1669159
131	VAM 76	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	08/10/02	4849244	1666148
132	VAM 77	Cantagrillo	Torrente Stella	08/10/02	4860885	1654073
133	VAM 78	S.Angelo a Lecore	Torrente Ombrone	08/10/02	4853400	1665811
134	VAM 80	Poggio a Caiano	Fiume Ombrone	23/07/02	4853876	1665614
135	VAM 81	Poggio a Caiano	Canale laterale al fiume Ombrone	23/07/02	4853926	1665589
136	VAM 82	Prato	Fiume Bisenzio	23/07/02	4859940	1669998
137	VAM 83	S.Ippolito Vernio	Fiume Bisenzio	23/07/02	4877524	1669964
138	VAM 84	Usella	Afluente del Bisenzio	23/07/02	4872613	1670844
139	VAM 85	Vaiano	Fiume Ombrone	23/07/02	4869139	1670693
140	VAM 86	Montemurlo	Torrente Agna	23/07/02	4866293	1662622
141	VAM 87	Ponte Nuovo	Torrente Bure	23/07/02	4867310	1656670
142	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	08/10/02	4844503	1662471
143	PE 75 A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	08/10/02	4843186	1663994
144	VAI 88	Ponte a Egola	Torrente Egola	23/07/02	4838857	1645173
145	VAI 89	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	23/07/02	4839849	1652795
146	VAI XXXVIII	Castelfranco di Sotto	Fiume Arno	30/07/02	4839481	1640886
147	VAI 103	Pontedera	Fiume Era	30/07/02	4836246	1632089
148	VAI 105	Montecalvoli	Canale Usciana	30/07/02	4838271	1634218
149	VAI XLVI	Pisa (ponte Solferino)	Fiume Arno	20/08/02	4841260	1612407
150	VAI XLIX	Arno Vecchio	Fiume Arno	20/08/02	4837216	1604162
151	VAI 116	Nievole	Forra Buia	19/08/02	4866773	1643537
152	VAI 133	Calci	Torrente Zambra	20/02/03	4841847	1621802

segue

N°	Sigla	Località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM
153	PE 75 B	Turbone	Torrente Turbone	08/10/02	4841740	1663715
154	PE 75 C	Cerbaia	Fiume Pesa	08/10/02	4839046	1671249
155	PE 75 D	Sambuca	Fiume Pesa	08/10/02	4826746	1678926
156	PE 75 E	Piazza	Fiume Pesa	08/10/02	4821207	1685286
157	PE 75 G	Volpaia	Fiume Pesa	08/10/02	4818546	1691598
158	PE 75 H	Cerbaia	Torrente Sugana	08/10/02	4839445	1673320
159	PE 75 I	Boccaiano	Torrente Virginio	08/10/02	4836277	1668012
160	VAI XXXV	Empoli	Fiume Arno	23/07/02	4843168	1656740
161	VAI XXXVI	Colle Alberti	Fiume Arno	23/07/02	4842789	1651688
162	VAI XXXVII	Santa Croce Sull'Arno	Fiume Arno	23/07/02	4841097	1643802
163	VAI 90	Castelfiorentino	Fiume Elsa	23/07/02	4829881	1658869
164	VAI 91	Certaldo	Fiume Elsa	23/07/02	4823410	1664390
165	VAI 92	Colle Val d'Elsa	Fiume Elsa	23/07/02	4811224	1673200
166	VAI XXXIX	P.te Alla Navetta	Fiume Arno	30/07/02	4837548	1632185
167	VAI XL	Calcinaia	Fiume Arno	30/07/02	4837884	1630275
168	VAI 93	Poggibonsi	Fiume Staggia	30/07/02	4813285	1674110
169	VAI 94	Mensanello	Torrente Mensanello	30/07/02	4806029	1670675
170	VAI 95	Pievescola	Fiume Elsa	30/07/02	4797148	1671776
171	VAI 96	Palagio D'Era	Fiume Era	30/07/02	4809630	1652002
172	VAI 97	Malarampa	Fiume Era	30/07/02	4814476	1643702
173	VAI 98	Lajatico	Torrente Ragone	30/07/02	4814782	1643008
174	VAI 99	La Sterza	Torrente Sterza	30/07/02	4817597	1639187
175	VAI 100	Peccoli	Torrente Roglio	30/07/02	4826865	1638874
176	VAI 101	Capannoli	Fiume Era	30/07/02	4826696	1636179
177	VAI 102	Soianella	Torrente Cascina	30/07/02	4823735	1631512
178	VAI104	Calcina	Canale Calcinaia	30/07/02	4837732	1631463
179	VAI 106	Cavallaia	Canale Usciana	30/07/02	4848240	1645701
180	VAI 107	Capanne	Torrente Chiecina	30/07/02	4837014	1639139
181	VAI XLI	S.Giovanni Alla Vena	Fiume Arno	19/08/02	4837996	1627612
182	VAI XLII	Cucigliana	Fiume Arno	19/08/02	4838018	1624571
183	VAI XLIII	Caprona	Fiume Arno	19/08/02	4840329	1620990
184	VAI XLIV	Mezzana	Fiume Arno	20/08/02	4841909	1618197
185	VAI XLV	Pisa	Fiume Arno	20/08/02	4839325	1615688
186	VAI XLVII	S.Giovanni Al Gatano	Fiume Arno	20/08/02	4840418	1610833
187	VAI XLVIII	S.Piero a Grado	Fiume Arno	20/08/02	4838822	1609070
188	VAI L	Bocca D'Arno Marina di Pisa	Fiume Arno	20/08/02	4837143	1602816
189	VAI 108	Altopascio	Fosso Imperiale	19/08/02	4852498	1634174
190	VAI 109	Stiappa	Torrente Pesca	19/08/02	4873305	1637155
191	VAI 111	Pietrabuona	Rio la Torbola	19/08/02	4866048	1635996
192	VAI 112	Ponte a Sorana	Torrente Pesca di pesca	19/08/02	4868813	1637135
193	VAI 114	Pescia	Torrente Pesca	19/08/02	4861595	1635710
194	VAI 115	Ponte Buggianese	Torrente Pesca di Pesca	19/08/02	4855677	1640584
195	VAI 117	Nievole	Torrente Nievole	19/08/02	4866078	1643110
196	VAI 119	Terzo	Torrente Nievole	19/08/02	4858091	1644199
197	VAI 120	Vicopisano	Fosso Imperiale	19/08/02	4839870	1628140
198	VAI 121	Visignano	Fosso Vecchio	19/08/02	4836920	1618769
199	VAI 122	Vicarelo	Canale scolmatore	20/08/02	4831370	1617900
200	VAI 123	Amaccio	Canale Emissario	20/08/02	4833439	1616903
201	VAI 124	Fornacette	Canale Emissario	20/08/02	4836572	1627542
202	VAI 125	Pontedera	Canale Scolmatore	20/08/02	4836125	1630470
203	VAI 126	Buti	Torrente	20/08/02	4842747	1627956

plastica. Tale aliquota acidificata è stata utilizzata per la determinazione delle specie cationiche e dei metalli pesanti.

Per la misura di $\delta^{13}\text{C}$ nel DIC sono stati prelevati 3 mL di campione tal quale ed iniettati, tramite siringa munita di ago, in una provetta da 10 mL di vetro con setto poroso contenente 2 mL di acido orto-fosforico anidro in atmosfera inerte (He) (SALATA *et alii*, 2000). Per la determinazione degli isotopi nello ione nitrato sono stati prelevati 50 ml di campione filtrato a $0.45\ \mu\text{m}$, e congelato in-situ mediante N_2 liquido. Il trasporto in laboratorio è sempre avvenuto utilizzando un contenitore riempito con N_2 liquido NISI (2005). I campioni per la determinazione del $\delta^{11}\text{B}$ sono stati filtrati a $0.45\ \mu\text{m}$ e trasferiti all'interno di bottiglie di polietilene da 125 mL. Per la determinazione del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, infine, 125 mL di campione filtrato sono stati raccolti e conservati in bottiglie di polietilene contenenti acido nitrico (0.2%) *suprapur*, concentrato e distillato. I contenitori sono stati preventivamente tenuti in bagno caldo di HNO_3 (10%) per una notte e successivamente lavati ripetutamente con H_2O deionizzata, HCl distillato diluito ed infine con acqua bidistillata.

3.2. - METODOLOGIE DI ANALISI

In campagna ogni sito campionato è stato georeferenziato con l'ausilio di un GPS Garmin (modello ETREX), mentre temperatura e pH sono stati determinati, rispettivamente, con termometro a mercurio e con un pH-metro portatile Hanna (HI 9025) con elettrodo a vetro combinato. In tabella 6 sono riassunti i parametri chimici analizzati e la tecnica e/o il tipo di strumento utilizzato.

Il tempo intercorso tra il prelievo e l'analisi completa, sia per gli elementi principali sia per i minori, è stato mediamente di una settimana, ad eccezione delle specie particolarmente reattive (HCO_3^- , NH_4^+ , NO_2^-), le quali sono state analizzate entro le 24 ore successive al prelievo.

Al fine di rimuovere il materiale trasportato in sospensione, eventualmente in grado di influire sui risultati analitici e sulla determinazione delle concentrazioni considerate e dei parametri chimico-fisici intrinsecamente instabili (es. conducibilità elettrica), il campione "tal quale" è stato preventivamente filtrato con pompa ad acqua, utilizzando una membrana di acetato di cellulosa (Sartorius) con pori di $0.45\ \mu\text{m}$.

Tab. 6 - Schema riassuntivo delle metodologie utilizzate per l'analisi dei componenti principali, minori ed in traccia. Legenda: AAS (Spettrofotometria di Assorbimento Atomico), ICP-AES (Plasma Indotto da Microonde con Rivelatore Ottico), ICP-MS (Plasma indotto da microonde con rivelatore da massa).

- Analytical methodologies and type of the scientific instrumentation utilized in this study for the determination of the main, minor and trace species. Legend: AAS (Atomic Absorption Spectro-photometry), ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry, ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).

Specie analizzata	Tecnica utilizzata	Modello strumento utilizzato
Conducibilità elettrica	Conducimetro	315i/SET WTW
NH_4 , NO_2	Spettrofotometria	HACH DR/2000
B	Spettrofotometria	PHILIPS 6P6-350
SiO_2	Spettrofotometria	Hanna HI 93705
HCO_3	Titolazione acidimetrica	Microburetta Methrom AG Herisau; 645 Multi Dosimat
Ca, Mg, Na, K	AAS	Perkin-Elmer AAnalyst 100
Cl, SO_4 , F, Br, NO_3	Cromatografia ionica	DIONEX DX-100 IC
Fe, Mn, Sr, Ba, Li, Cu	ICP-AES	Perkin-Elmer OPTIMA 4300 DV
Al, As, Cd, Cr, Mo, Ni, P, Pb, Rb, Se, Si, U, V, Y, Zn, W	ICP-MS	Perkin-Elmer Elan 9000

Per controllare la qualità analitica dei dati ottenuti è stato calcolato il parametro di elettroneutralità (PE) delle acque (APPELO & POSTMA, 1993) (vedi Appendice: Tabelle A-D):

$$PE(\%) = \frac{\sum \text{cationi} + \sum \text{anioni}}{\sum \text{cationi} - \sum \text{anioni}} \times 100$$

che stabilisce convenzionalmente l'accettabilità delle analisi chimiche delle acque per valori di PE < 5%. Tutti i campioni analizzati nel presente studio hanno un valore di PE < 5%, di cui oltre il 70% ha un PE < 2%, il 20% compreso fra il 2 e 3%, mentre nel 10% dei casi il PE varia fra il 3 ed il 4%.

3.3. - ANALISI ISOTOPICHE

Nella tabella 7 sono riportati il tipo di determinazione isotopica effettuata e il modello di spettrometro di massa utilizzato per la misura del rapporto relativo. I rapporti isotopici sono convenzionalmente espressi utilizzando la notazione delta (δ) secondo la seguente espressione:

$$\delta^j R_{\text{‰}} = \left[\frac{\left(\frac{{}^j R / {}^x R}{\text{campione}} \right)}{\left(\frac{{}^j R / {}^x R}{\text{standard}} \right)} - 1 \right] \times 1000$$

dove ${}^j R$ corrisponde all'isotopo meno abbondante, mentre ${}^x R$ si riferisce a quello più abbondante. Lo standard di riferimento varia in funzione dei rapporti isotopici considerati. Per i rapporti dell'ossigeno (${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$) e dell'idrogeno (${}^2\text{H}/{}^1\text{H}$) lo standard è V-SMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*), per il carbonio (${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$) il calcare organogeno della Formazione Pee-Dee di Vienna (V-PDB), per l'azoto (${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$) l'aria del National Bureau of Standard ed infine per il boro (${}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B}$) l'acido borico (H_3BO_3) SRM-951.

La determinazione del $\delta^{18}\text{O}$ è stata effettuata mediante la misura del rapporto isotopico dell'ossigeno di CO_2 equilibrata isotopicamente con l'acqua in esame (EPSTEIN & MAYEDA, 1953). La determinazione del $\delta^2\text{H}$ prevede una procedura preliminare di preparazione del campione in fase acquosa, che consente la reazione di dissociazione di H_2O con produzione di H_2 secondo la procedura riportata da COLEMAN *et alii* (1982), SCHIMMELMANN & DE NIRO (1993) e CALVI (1994).

In ogni serie di campioni analizzati in batteria (generalmente 16-20 per ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ e 10-12 per ${}^2\text{H}/{}^1\text{H}$) sono stati inseriti alcuni standard interni ed internazionali per la valutazione di precisione ed accuratezza.

Le analisi del $\delta^{13}\text{C}$ nel DIC sono state effettua-

te secondo la metodologia descritta da TAN *et alii* (1973) & SALATA *et alii* (2000). Le aliquote dei campioni per l'analisi dei rapporti isotopici ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ e ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ nei nitrati, dopo essere state prelevate e stoccate, secondo quanto precedentemente riportato, sono state trattate per le determinazioni allo spettrometro di massa, in accordo con le metodologie messe a punto da CHANG *et alii* (1999), SILVA *et alii* (2000), SIGMAN *et alii* (2001) & COSCIOTTI *et alii* (2002).

Tab. 7 - *Spettrometri di massa utilizzati per le analisi isotopiche effettuate nel presente lavoro.*
- Type of mass spectrometer for the stable and radiogenic isotopic analysis carried out in the present study.

Rapporti Isotopici	Strumento utilizzato
$\delta^{18}\text{O}, \delta^2\text{H}$ in H_2O	Finningan delta S
$\delta^{13}\text{C}$, in DIC	Finningan Delta Plus XL,
$\delta^{18}\text{O}, \delta^{15}\text{N}$ in NO_3	Finningan MAT 252
$\delta^{11}\text{B}$	VG Isomass 54E
${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$	Finningan Triton Ti

L'analisi della composizione isotopica del boro è stata eseguita utilizzando le procedure descritte in TONARINI *et alii* (1997).

Infine, la collaborazione tra l'Istituto di Geoscienze e Georisorse del CNR ed il Dipartimento di Scienze della Terra di Firenze ha permesso la determinazione del rapporto isotopico ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ dello stronzio disciolto. La misura è stata effettuata mediante resine a scambio ionico secondo le metodologie descritte in NISI *et alii* (in preparazione), secondo quattro fasi:

1. pulizia *beaker*;
2. preparazione campioni e resina;
3. pulizia colonne con successivo allestimento;
4. caricamento del campione su filamento singolo di Re.

La misurazione dei rapporti isotopici dello Sr, infine, è stata effettuata mediante Spettrometro di Massa a Ionizzazione Termica (TIMS) in modalità multidinamica secondo la procedura riportata in AVANZINELLI *et alii* (2005), utilizzando NIST (National Institute of Standards and Technology) SRM 987 (carbonato di stronzio), come standard internazionale.

4. - ANALISI STATISTICA E DESCRITTIVA DEI DATI

4.1. - INTRODUZIONE

I dati analitici relativi alla composizione chimica delle acque dell'Arno analizzate sono stati trattati in maniera statistica. Le procedure statistiche, sia esplorative che inferenziali, sono qui proposte come metodologie volte a caratterizzare la natura stocastica dei sistemi naturali.

Il primo obiettivo di un'analisi statistica è quello della *sintesi delle informazioni* poiché di fronte all'analisi di fenomeni complessi, descritti da una pluralità di osservazioni, è necessario individuare parametri riassuntivi che in qualche modo rappresentino i dati nel loro complesso. Il secondo obiettivo è quello del riconoscimento di fattori, legami, leggi, non note in precedenza, e quindi da sottoporre a verifica mediante test di ipotesi. In generale, un'analisi statistica completa, su di una base di dati esaustiva, può essere riassunta da cinque fasi principali: 1) definizione degli obiettivi; 2) rilevazione dei dati; 3) elaborazione metodologica; 4) presentazione ed interpretazione dei risultati; 5) utilizzazione dei risultati della ricerca.

Nel nostro caso, gli obiettivi dell'indagine sono legati alla conoscenza delle caratteristiche dei dati riguardanti la geochimica delle acque di scorrimento superficiale del Bacino dell'Arno sia per quanto concerne il campionamento base che i monitoraggi successivi. La rilevazione dei dati è avvenuta applicando le metodologie classiche del campionamento delle acque, come riportato nel Capitolo 3. La matrice dei dati raccolti, (Appendice Tabelle A-H) mostra, mediante opportuni codici, le tipologie di acque campionate, ovverosia se appartenenti al corso principale dell'Arno o a suoi tributari, nonché le variabili fisiche e chimiche determinate. Le quantità che nella matrice sono precedute dal segno "<" sono associate, per quella variabile, in quello specifico campione, a tenori al di sotto del *limite di rilevanza strumentale indicato*.

In una prima fase l'attenzione è stata rivolta a comprendere le caratteristiche chimico-fisiche relative al solo primo periodo di campionamento (maggio-agosto 2002 Tabella A in Appendice), campionamento che ha permesso la costituzione di una base di dati di partenza (campionamento 0). Successivamente, sono stati analizzati i dati raccolti durante i tre campionamenti (1, relativo al periodo gennaio-febbraio 2003, 2, relativo a maggio 2003 e 3, relativo a ottobre 2003; Tabelle B, C, D, in Appendice) dedicati al monitoraggio delle variazioni composizionali. I dati dei quattro perio-

di di campionamento (base più i tre periodi di monitoraggio) sono stati successivamente tra di loro confrontati al fine di evidenziare, per ogni variabile, le eventuali differenze e ipotizzarne la sorgente di perturbazione, mediante l'applicazione di test di ipotesi non parametrici.

La base di dati del campionamento di partenza (maggio-agosto 2002) è costituita da 203 osservazioni, di cui 40 rilevate nell'area del Casentino (13 nell'Arno, 27 nei tributari), 11 in Val di Chiana (1 nell'Arno, 10 nei tributari), 41 nel Valdarno Superiore (11 nell'Arno, 30 nei tributari), 11 nella Valle della Sieve (solo tributari), 38 nel Valdarno Medio (8 nell'Arno, 30 nei tributari) e 62 nel Valdarno Inferiore (17 nell'Arno, 45 nei tributari). Complessivamente, 50 campioni sono relativi, nei vari bacini, al Fiume Arno, mentre 153 ai suoi tributari principali. Nel corso dei tre periodi di monitoraggio sono stati raccolti 150 campioni (50 per ogni campionamento), di cui 30 sono relativi al Casentino, 8 alla Val di Chiana, 18 al Valdarno Superiore, 6 alla Val di Sieve, 28 al Valdarno Medio e 60 al Valdarno Inferiore. Complessivamente, 70 campioni sono stati prelevati lungo il corso del Fiume Arno mentre 80 sono relativi ai suoi tributari.

Infine, è stata effettuata una indagine volta alla conoscenza preliminare della distribuzione di numerose specie metalliche e non, quali: Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Rb, Se, U, V, W, Y, Zn, per un totale di 22 misure (Tabelle E, F, G e H in Appendice), di cui 10 relative all'asta dell'Arno e 12 ai suoi tributari (3 in Casentino, 2 in Val di Chiana, 3 nel Valdarno Superiore, 1 nella Sieve, 2 nel Valdarno Medio e 11 nel Valdarno Inferiore).

4.2. - ANALISI DELLA BASE DI DATI ORIGINARIA

I parametri analizzati dal punto di vista statistico per la base di dati di partenza sono pH (200 casi) e TDS (203 casi), oltre le variabili chimiche (specie maggiori, minori e specie azotate): HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Br^- , B , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- (203 misure), SiO_2 (202 misure). Per ognuna di queste componenti sono state costruite delle Tavole (Tavole 1a-16a) nelle quali sono riportati: 1) un diagramma quantile-quantile per ogni variabile, come strumento per analizzare la forma della distribuzione di frequenza, individuare presenza di gruppi di dati distinti e/o valori anomali; 2) una *dot map* dei valori tramite la quale si associa al tenore crescente della variabile il luogo di campionamento all'interno del bacino; 3) un *box-plot*, al fine di comparare per ogni variabile i valori rilevati nei vari bacini.

Quando sono risultati presenti, per una variabile, valori inferiori al limite di rilevabilità, questi sono stati sostituiti, come è prassi usuale, con il valore del limite stesso, quando in numero basso rispetto al totale delle osservazioni. Nelle tavole, oltre ad una sintesi del comportamento della variabile, o specie chimica analizzata sono stati anche riportati i valori massimo, minimo e dei percentili del 25, 50 (mediana) e 75.

Con l'intento di facilitare l'interpretazione dei risultati ricordiamo che in statistica, per un insieme di dati ordinati in modo non decrescente, il quantile è un valore che lascia al di sopra, o al di sotto, una determinata percentuale di osservazioni. In tali diagrammi i quantili sperimentali ottenuti dai dati (cerchi pieni rossi) sono confrontati con i quantili di variabili aleatorie prese come modello di riferimento (la linea continua nera), quali ad esempio la Normale di Gauss o la Log-Normale. Ricordiamo inoltre che la *mediana*, indicata con *Me*, è definita come quel valore di una variabile *X* che bipartisce la distribuzione ordinata delle modalità $x_{(1)} \leq x_{(2)} \leq \dots \leq x_{(n)}$. Quindi, la *mediana* è determinata in modo che metà delle osservazioni siano ad essa inferiori e metà superiori; di conseguenza la *mediana* è la modalità della unità statistica che occupa il posto centrale nella distribuzione ordinata delle osservazioni. La *mediana* gode di alcune proprietà, tra le quali, quella sicuramente più importante, è la sua capacità di essere rappresentativa della posizione della distribuzione anche in presenza di valori estremi notevolmente diversi da tutti gli altri; tale requisito è detto *resistenza* e costituisce un indubbio vantaggio di questo indice rispetto alla *media*, soprattutto in distribuzioni di frequenza così asimmetriche come quelle riscontrate nella base di dati analizzata. Infine, i diagrammi a scatola (*box-plot*), introdotti da TUKEY nel 1977, sono basati sulla determinazione dei *quantili* e dei valori *massimo* e *minimo* di una variabile. Tali indicatori sono rappresentati, rispetto ad un conveniente asse, mediante una scatola che si estende tra il *primo* ed il *terzo quantile*; all'interno di tale scatola è messa in evidenza la posizione della mediana della distribuzione. Alle due estremità della scatola si pongono delle linee - note anche come *baffi* o *whiskers* - che raggiungono i due estremi (*massimo* e *minimo*) della distribuzione, se inclusi in un intervallo commisurato alla differenza *interquartile* ($Q_3 - Q_1$); in caso contrario gli estremi (valori *anomali* o *outliers*) si evidenziano con appositi simboli (nel nostro caso dei +). L'utilità del *box-plot* deriva dal fatto che, in una sola ed essenziale rappresentazione grafica, si evidenziano con indici *robusti*, tutti gli aspetti di una distribuzione di frequenza ritenuti importanti. Il

box-plot, indica infatti la posizione della variabile mediante la *mediana* e la variabilità mediante l'ampiezza della scatola (la *differenza interquartile*); inoltre, il posizionamento della mediana all'interno della scatola, anche rispetto agli estremi della distribuzione, mostra l'eventuale *asimmetria* e la sua direzione. Infine, trattandosi di una rappresentazione grafica semplice, il *box-plot* permette un immediato confronto tra più variabili o tra la stessa variabile esaminata in tempi, luoghi e situazioni differenti.

Nella Tavola I (a) è riportata l'analisi statistica delle misure di pH. Il valore più basso registrato nel bacino è pari a 6.62, quello più alto a 9.73. Come si nota dal diagramma dei quantili (in alto a destra) la distribuzione di frequenza dei dati segue approssimativamente la curva normale, fatta eccezione per alcuni valori anomali che si trovano nelle code, per valori < 7.0 e valori > 9.0. La *dot map* mostra che i valori più bassi sono stati in prevalenza rilevati nella parte occidentale del bacino; in questo contesto i valori elevati o bassi appaiono essere associati a situazioni puntuali. I diagrammi a scatola mostrano le variazioni di pH nei vari bacini (CA = Casentino, CH = Val di Chiana, VAS = Valdarno Superiore, SI = Bacino della Sieve, VAM = Valdarno medio, VAI = Valdarno Inferiore) e permettono di osservare che i valori mediani maggiori sono associati al Casentino mentre quelli più bassi al Valdarno inferiore.

Nella Tavola II (a) è riportata l'analisi statistica della salinità (o TDS). Il valore minore registrato è pari a 83 mg/L, quello maggiore a 13272 mg/L. Nel diagramma dei quantili, la distribuzione di frequenza dei dati segue approssimativamente la curva normale, una volta adottata la trasformazione logaritmica, fatta eccezione per i dati i cui valori sono maggiori di circa 1800 mg/L. Il fatto che i dati seguano una legge log-normale rivela la presenza di un meccanismo di proporzionalità che lega i valori, privilegiando in frequenza quelli bassi, così come accade ad esempio per la conducibilità. La *dot map* mostra, com'era prevedibile, la tendenza ad un aumento dei valori di salinità dalle aree sorgive a quelle di pianura, con un ulteriore deciso incremento per la zona vicina alla foce, dove si risente dell'intrusione marina, nonostante che i campioni di Arno Vecchio (VAI XLIX) e Bocca d'Arno (VAI L) non siano stati inseriti perché troppo elevati. Si rileva ancora l'incremento dei valori della TDS nella porzione meridionale del bacino. I diagrammi a scatola mostrano come la variabilità dei valori della TDS sia maggiore nei bacini del Valdarno Inferiore, Medio e della Chiana.

La Tavola III (a) riporta l'analisi statistica dei valori di $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$. Il valore minore registrato è pari a 42 mg/L, quello maggiore a 836 mg/L (diagramma dei quantili). La distribuzione di frequenza dei dati segue approssimativamente la curva normale, fatta eccezione per un gruppo di dati i cui valori sono minori di circa 150 e maggiori di 400 mg/L. Il fatto che anche in questo dato i dati tendano a seguire la legge log-normale rivela che i meccanismi principali all'origine dei valori registrati sono regolati da fenomeni di diluizione/concentrazione. La *dot map* mostra la presenza di una zona settentrionale al fiume Arno piuttosto omogenea e caratterizzata dai valori più bassi. Dai diagrammi a scatola si rileva che il valore mediano più elevato in HCO_3^- è relativo alla Val di Chiana, quello più basso al Casentino. Da notare la scarsa variabilità dei dati nel Bacino della Sieve.

Nella Tavola IV (a) è riportata l'analisi dell'ione Cl^- . Il valore più basso è pari a 4.6 mg/L, il più alto a 7500 mg/L. Dalla segmentazione presente nel diagramma dei quantili, anche dopo aver adottato la trasformazione logaritmica, si notano più gruppi di dati dal comportamento distinto, localizzati nelle code della distribuzione. La *dot map* mostra una netta distinzione tra la zona settentrionale e orientale del bacino nei confronti di quella meridionale e l'incremento marcato nei pressi della foce. Dai diagrammi a scatola si rileva come il valore mediano più elevato sia chiaramente associabile con il Valdarno Inferiore così come la maggior presenza di dati anomali.

Nella Tavola V (a) è riportata l'analisi statistica dei valori di SO_4^{2-} . Il valore minore registrato è pari a 6.70 mg/L, quello maggiore a 1275 mg/L. La disposizione dei punti nel diagramma dei quantili è simile a quella del Cl^- , con valori anomali nelle code della distribuzione (rispettivamente <20 mg/L e >150 mg/L). La *dot map* mostra, anche in questo caso, la diversità di distribuzione tra la parte settentrionale e quella meridionale così come l'incremento dei tenori nei pressi della foce. Dai diagrammi a scatola si rileva come il valore mediano più elevato sia chiaramente associabile con il sottobacino del Valdarno Inferiore così come la maggior presenza di dati anomali.

Nella Tavola VI (a) è riportata l'analisi statistica dei valori di Na^+ . Il valore minore registrato è pari a 4.10 mg/L, quello maggiore a 3980 mg/L. La disposizione dei punti nel diagramma dei quantili è simile a quella di Cl^- e di SO_4^{2-} , con ancora valori anomali nelle code (< 7.5 mg/L e > 150 mg/L). La *dot map* evidenzia, come nei casi precedenti, la differenza tra l'area settentrionale, dove sono presenti i tenori più bassi, e quella

meridionale, caratterizzata da una maggiore variabilità. Anche il Na^+ , così come Cl^- e SO_4^{2-} , cresce in modo marcato nei pressi della foce. Dai diagrammi a scatola si rileva come il valore mediano più elevato di Na^+ sia quello del Valdarno Inferiore, seguito dalla Val di Chiana.

Nella Tavola VII (a) è riportata l'analisi statistica del K^+ . Il valore minore è pari a 0.7 mg/L, quello maggiore a 153 mg/L. Il diagramma dei quantili è compatibile con la presenza di una distribuzione log-normale dei valori, con casi anomali nelle code (< 1 mg/L e > 20 mg/L). La *dot map* mostra ancora una chiara differenza tra la regione settentrionale ed orientale, dove si registrano i valori più bassi, ed una maggiore variabilità in quella centro-meridionale. Nei *box plot* si rileva come il valore mediano più elevato sia relativo alla Val di Chiana e al Valdarno Inferiore, dove è presente anche il maggior numero di dati anomali.

Nella Tavola VIII (a) è riportata l'analisi statistica del Ca^{2+} . Il valore minore registrato è pari a 14 mg/L, quello maggiore a 471 mg/L. La disposizione dei punti nel diagramma dei quantili è compatibile con la presenza di una distribuzione log-normale, con presenza di valori anomali nelle code (< 20 mg/L e > 150 mg/L). La *dot map* che associa il valore di Ca^{2+} alle coordinate del punto di prelievo mostra, rispetto alle variabili precedenti, una sostanziale omogeneità nell'intervallo 10-200 mg/L, fatta eccezione per alcuni punti lungo il medio e basso corso dell'Arno e nell'area meridionale. Dai diagrammi a scatola si rileva che il valore mediano più elevato sia relativo alla Val di Chiana, mentre la variabilità maggiore compete al Valdarno Inferiore. Scarsa risulta invece la variabilità in Val di Sieve.

La Tavola IX (a) riporta l'analisi statistica del Mg^{2+} dalla quale si rileva che 1.5 mg/L è il valore più basso e 490 mg/L quello più elevato. La disposizione dei punti nel diagramma dei quantili è compatibile con la presenza di una distribuzione log-normale dei valori con presenza di casi anomali nella coda destra (valori > 55 mg/L). La *dot map* mostra la presenza di una certa variabilità che caratterizza non solo il corso del Fiume Arno, ma anche la zona sud-occidentale rispetto a quella settentrionale. Da notare, anche in questo caso, un incremento che sarebbe ancora più marcato se i campioni di Arno Vecchio (VAI XLIX) e Bocca d'Arno (VAI I) fossero stati inseriti nell'analisi spaziale. Dai diagrammi a scatola si osserva come il valore mediano più elevato di Mg^{2+} sia associato alla Val di Chiana mentre la variabilità maggiore, così come la presenza di valori anomali, compete anche in questo caso al Valdarno Inferiore.

Nuovamente scarsa è la variabilità dei dati raccolti lungo la Sieve.

Nella Tavola X (a) è riportata l'analisi statistica dei valori di NH_4^+ . Il valore minore registrato è pari a 0.01 mg/L, quello maggiore a 10.45 mg/L. La disposizione dei punti nel diagramma dei quantili è compatibile con almeno due gruppi di dati, caratterizzati da valori minori e maggiori di circa 0.4 mg/L. La *dot map* mostra la presenza di una certa omogeneità, talvolta interrotta da valori puntuali elevati, localizzati spesso lungo il corso dell'Arno o della Chiana. I diagrammi a scatola rilevano come il valore mediano più elevato di NH_4^+ sia decisamente nel bacino della Chiana.

La Tavola XI (a) mostra l'analisi dei valori di NO_2^- . Il valore minimo registrato è 0.006 mg/L, quello massimo 11.5 mg/L. La disposizione dei punti nel diagramma dei quantili è compatibile con la presenza di disomogeneità nei dati per valori < 0.02 mg/L. La *dot map* mostra la tendenza dei valori a crescere dalle zone orientali verso quelle occidentali e da quelle settentrionali verso le meridionali. I diagrammi a scatola rilevano che i valori mediani più elevati si trovano nel Valdarno Inferiore, il Valdarno Medio e nella Chiana; da notare i valori elevati del Valdarno Inferiore e Medio ed i valori particolarmente bassi del Casentino e della Val di Sieve.

Nella Tavola XII (a) è riportata l'analisi statistica dei valori di NO_3^- . Il valore minore registrato è pari a 0.01 mg/L, quello maggiore a 72.5 mg/L; quattro valori risultano inferiori al limite di rilevanza (< 0.01 mg/L). La disposizione dei punti nel diagramma dei quantili è compatibile con la presenza di una distribuzione log-normale con casi anomali per valori < 0.14 mg/L e > 12 mg/L. La *dot map* mostra la presenza di un'ampia variabilità con un incremento dei valori dalle aree sorgive verso quelle di pianura. I diagrammi a scatola rilevano come il valore mediano più elevato di NO_3^- sia associato con il Valdarno Inferiore mentre la variabilità maggiore spetta alla Val di Chiana. Da notare la presenza di valori particolarmente bassi nel Casentino.

Nella Tavola XIII (a) è riportata l'analisi statistica dei valori di F^- . Il valore minore registrato è pari a 0.03 mg/L, quello maggiore a 2.0 mg/L. La disposizione dei punti nel diagramma dei quantili è compatibile con la presenza di una distribuzione log-normale con casi anomali per valori < 0.08 mg/L. La *dot map* mostra la presenza di un certo incremento nei valori e nella variabilità dalle aree nord-orientali verso quelle sud-occidentali. I valori minori sono, in ogni caso, registrati in Casentino. I diagrammi a scatola rilevano il valore mediano più elevato in Valdarno Inferiore così come la variabi-

lità maggiore, seguito dalla Chiana e dal Valdarno Medio. Da notare anche in questo caso la presenza di valori estremamente bassi nel Casentino.

Nella Tavola XIV (a) è riportata l'analisi statistica dei valori di Br^- . Il valore minore registrato è pari a 0.001 mg/L, quello maggiore a 27.5 mg/L. La disposizione dei punti nel diagramma dei quantili è compatibile con la presenza di una distribuzione log-normale con casi anomali per valori > 7.4 mg/L. La *dot map* mostra la tendenza, già registrata per altre variabili, alla crescita dei valori dalle aree sorgive a quelle di pianura, lungo il corso dell'Arno e nell'area meridionale rispetto a quella settentrionale. L'area della foce, influenzata dalla intrusione marina, mostra i valori più elevati, nonostante l'assenza dei campioni di Arno Vecchio (VAI XLIX) e Bocca d'Arno (VAI L). I diagrammi a scatola rilevano come il valore mediano più elevato di Br^- sia associato con il Valdarno Inferiore così come la variabilità maggiore e la presenza di valori anomali elevati.

Nella Tavola XV (a) è riportata l'analisi statistica dei valori di SiO_2 . Il valore minore è pari a 0.30 mg/L, il maggiore a 34.6 mg/L. La disposizione dei punti nel diagramma dei quantili è log-normale con casi anomali per valori < 4.5 mg/L e > 20 mg/L. La *dot map* mostra la presenza di variabilità che appare caratterizzare il medio e basso corso dell'Arno così come l'area sud-occidentale. I diagrammi a scatola rilevano come il valore mediano più elevato di SiO_2 sia associato con il Valdarno Inferiore e come la variabilità sia comunque elevata in tutta l'area del Valdarno.

Nella Tavola XVI (a) è riportata l'analisi statistica del B. Il valore minore registrato è pari a 0.003 mg/L, quello maggiore a 6.3 mg/L. La disposizione dei punti nel diagramma dei quantili è compatibile con la presenza di più gruppi di dati: < 0.02 mg/L, compresi tra 0.02 e 1 mg/L e > 1 mg/L. La *dot map* mostra la tendenza dei valori a crescere dall'area settentrionale e orientale verso il medio e basso corso dell'Arno, così come verso l'area meridionale. I diagrammi a scatola rilevano come il valore mediano più elevato di B sia associato con il Valdarno Inferiore e Medio, mentre bassi sono i valori registrati nel Casentino e nella Sieve.

4.3. - LE VARIAZIONI CHIMICHE TEMPORALI E SPAZIALI

Al fine di evidenziare per ogni variabile le eventuali differenze ed ipotizzarne la sorgente di perturbazione, i dati raccolti durante i tre campionamenti dedicati al monitoraggio delle variazioni

composizionali sono stati confrontati con quelli del campionamento base. In tabella 8 è riportata una cross-tabulazione tra la data del campionamento e la sigla con la quale sono stati etichettati i vari periodi di prelievo per $i = 0, \dots, 3$, dove con il numero 0 è indicato il campionamento relativo alla base di dati di partenza, con 1 il periodo di monitoraggio gennaio-febbraio 2003, 2 quello

relativo a maggio 2003 e, infine, con 3 il periodo conclusivo di ottobre 2003.

Tale tabella permette di visualizzare in modo chiaro e semplice quanti campioni siano stati raccolti per ogni data di prelievo. Le 351 analisi, divise in quattro gruppi (201 per il campionamento base, 50 per ognuno dei campionamenti 1, 2 e 3), sono state confrontate utilizzando, come metodo

Tab. 8 - *Cross-tabulazione tra la data di campionamento e i vari periodi di prelievo dei campioni nel Bacino dell'Arno; con il numero zero è indicato il campionamento volto a costituire la base di dati di partenza.*

- Cross-tabulation between the May-August 2002 sampling dates and those of the monitoring (January-February, May and October 2003) periods; "0" refers to the May-August 2002 sampling, whereas "1", "2" and "3" are for the January-February, May and October 2003, respectively.

Data campionamento	Monitoraggio 0 (base)	Monitoraggio 1	Monitoraggio 2	Monitoraggio 3	Totale campioni prelevati
18-06-2002	13				13
18-02-2002	7				7
02-05-2002	9				9
09-05-2002	19				19
23-05-2002	18				18
05-06-2002	13				13
24-06-2002	18				18
23-07-2002	16				16
30-07-2002	18				18
19-08-2002	14				14
20-08-2002	10				10
01-10-2002	20				20
08-10-2002	17				17
23-01-2003	1	11			12
27-01-2003	5	9			14
12-02-2003	2	13			15
20-02-2003	1	14			15
26-02-2003		3			3
20-05-2003			18		18
26-05-2003			19		19
27-05-2003			13		13
24-10-2003				19	19
25-10-2003				9	9
26-10-2003				19	19
02-11-2003				1	1
data non segnata				2	2
	201	50	50	50	351

grafico, *box-plot* comparativi (Tavole 1b-16b), e come metodo statistico il test non parametrico della mediana.

Il test della mediana effettua un confronto tra il valore di questa statistica in ogni gruppo con quello ottenuto considerando i dati come tutti appartenenti ad una unica popolazione. Se la significatività del test risulta essere inferiore a 0.05, l'ipotesi nulla di una mediana comune a tutti i gruppi deve essere scartata; vi saranno pertanto, per almeno un gruppo, differenze significative. La scelta di utilizzare un test non parametrico come quello della mediana si basa su alcune considerazioni relative alla presenza di distribuzioni di frequenza fortemente asimmetriche così come di numerosi valori anomali, come si è già avuto

Tab. 9 - Risultati del test della mediana (χ^2 , sono i valori della distribuzione campionaria chi-quadrato; gl, sono i gradi di libertà; Sig, è il valore della significatività statistica); in blu le variabili per le quali non si sono evidenziate differenze significative, in nero quelle con significatività tra 0.01 e 0.05 ed infine, in rosso, quelle con significatività inferiore o uguale a 0.01.

- Results of the median test (χ^2 are the values of the chi-square sample distribution; gl, are the degree of freedom; Sig, are the significance values); the variables without significant differences are reported in blue; variables with significance between 0.01 and 0.05 are in black, whereas in red are reported the variables with significance equal or < 0.01.

	Numerosità	Mediana	(χ^2)Chi-quadrato	gl	Sig.
Temperatura	347	17.50	134.258	3	0.000
pH	337	8.05	14.203	3	0.003
Cond.(mS/cm)	349	0.60	3.564	3	0.313
HCO ₃ +CO ₃	349	247.00	5.842	3	0.120
Cl	349	32.260	8.804	3	0.032
SO ₄	349	37.500	7.926	3	0.048
NH ₄	349	0.150	10.206	3	0.017
NO ₂	346	0.090	11.280	3	0.010
NO ₃	349	4.250	15.600	3	0.001
Na	349	32.600	11.693	3	0.009
K	349	2.940	11.974	3	0.007
Ca	349	69.00	1.072	3	0.784
Mg	349	13.500	4.797	3	0.187
F	349	0.230	11.357	3	0.010
Br	349	0.100	14.418	3	0.002
SiO ₂	346	6.250	5.132	3	0.162
B	349	0.090	21.724	3	0.000
TDS	349	459.300	3.752	3	0.290

modo di discutere in precedenza. In tali situazioni un test del genere è sicuramente più adeguato per l'obiettivo che si vuole raggiungere, e cioè evidenziare, se presenti, differenze significative tra il periodo base e quelli successivi.

Dai risultati del test, riportati in tabella 9 emerge che variabili quali salinità (TDS), la somma (HCO₃⁻+CO₃²⁻), Ca²⁺, Mg²⁺ e SiO₂, non mostrano differenze significative tra il campionamento 0 e i periodi di monitoraggio 1, 2 e 3. Evidentemente tali variabili risultano essere influenzate da vari fattori capaci, nel corso del tempo, di far variare il valore nell'intorno di una mediana comune. Variabili come Cl⁻, SO₄²⁻ e NH₄⁺ mostrano invece differenze significative tra i vari periodi di monitoraggio, differenze che possono essere analizzate in dettaglio mediante lo studio dei diagrammi a scatola riportati nelle Tavole IV (b), V (b) e X (b) e dei risultati numerici della tabella 10, dove sono riportati i valori minimo, massimo e mediano, sia separatamente per periodo di campionamento sia considerando tutti i periodi di prelievo come appartenenti ad una unica popolazione.

Dai grafici si rileva come per lo ione Cl⁻ sia il monitoraggio 1 a differenziarsi rispetto agli altri a causa dei valori di più bassa concentrazione; quest'ultimi variano infatti entro un intervallo compreso tra 3 e 1874 mg/L, mentre negli altri periodi i valori sono compresi tra 4 e 7500 mg/L. L'analisi dei risultati della variabile SO₄²⁻ (Tavola 5b) rileva che anche in questo caso è il campionamento 1 che tende a presentare valori inferiori rispetto alla mediana generale (39.84 mg/L). Al contrario, nel caso della variabile NH₄⁺, tutti i periodi di campionamento mostrano differenze sia nel valore mediano che nella presenza di dati anomali. Rispetto a Cl⁻ e SO₄²⁻, quindi, NH₄⁺ si rileva una variabile molto sensibile al momento del campionamento.

Il risultato del test della mediana (*Me*) su variabili quali pH, NO₂⁻, NO₃⁻, Na⁺, K⁺, F⁻ e Br⁻ rivela la presenza di differenze significative per valori di $\alpha < 0.01$. I grafici dei diagrammi a scatola sono riportati, rispettivamente, nelle Tavole I (b), X (b), XII (b), VI (b), VII (b), XIII (b) e XVI (b), mentre i valori minimo, massimo e mediano sono indicati in tabella 11 sia separatamente, per periodo di campionamento, che considerando tutti i periodi di prelievo come appartenenti ad un'unica popolazione. L'effetto discriminante del campionamento 1 si riscontra per le variabili pH (*Me* = 7.93) ed NO₂⁻ (*Me* = 0.046 mg/L), per le quali sono registrati i valori inferiori. Nel caso di NO₃⁻, invece, sono i campionamenti 0 (*Me* = 3.41 mg/L) e 2 (*Me* = 3.86 mg/L) che si discostano dagli altri, i cui

Tab. 10 - Valori minimo, massimo e mediano per variabili caratterizzate da differenze significative nei vari periodi di campionamento come risultato dal test della mediana per *a* (significatività) compreso tra 0.05 e 0.01; N è il numero di campioni prelevati.

- Median, maximum and minimum values for variables with significant differences among the various sampling campaigns as derived by the median test for *a* between 0.01 and 0.05, N is the number of the collected samples.

Periodo di campionamento		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
0	N	203	203	203
	Minimo	4.60	6.70	0.010
	Massimo	7500	1275	10.45
	Mediana	35.81	39.84	0.142
1	N	50	50	50
	Minimo	3.00	6.70	0.013
	Massimo	1874	650	1.64
	Mediana	19.09	33.75	0.18
2	N	50	50	50
	Minimo	7.8	7.5	0.026
	Massimo	2625	675	3.68
	Mediana	32.63	46.25	0.12
3	N	48	48	48
	Minimo	8.20	10.0	0.039
	Massimo	44000	8500	3.01
	Mediana	56.50	45.06	0.32
Totale	N	351	351	351
	Minimo	3.0	6.7	0.010
	Massimo	7500	1275	10.45
	Mediana	32.61	39.84	0.15

valori sono tendenzialmente più elevati.

Per quanto riguarda Na⁺, K⁺ e Br⁻ è ancora il monitoraggio 1 a presentare i valori inferiori (*Me* rispettivamente uguale ad 16.77, 2.25 e 0.04 mg/L), mentre nel caso del F⁻, risultano simili i valori del campionamento 0 (*Me* = 0.2 mg/L) e 1 (*Me* = 0.23), ma inferiori rispetto ai monitoraggi successivi. Infine, nel caso, del B risulta essere il monitoraggio 3 (*Me* = 0.034 mg/L) quello caratterizzato dal valore mediano inferiore.

Dall'analisi complessiva dei dati si può rilevare la presenza di un effetto di variabilità dovuto alla

stagionalità, rilevabile alla scala temporale considerata nel corso del presente studio. Tuttavia, la sensibilità delle variabili a tali variazioni non è sempre la stessa e, nel caso del Bacino dell'Arno, si possono classificare come variabili non sensibili TDS, HCO₃⁻+CO₃²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ e SiO₂, come variabili abbastanza sensibili Cl⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, ed infine come variabili molto sensibili pH, NO₂⁻, NO₃⁻, Na⁺, K⁺, F⁻, Br⁻ e B.

Nelle tavole I (b) - XVI (b) sono riportate, *dot map* utili per confrontare, dal punto di vista spaziale, il periodo di campionamento base nei confronti dei monitoraggi. Infatti, la scala cromatica per ogni variabile è relativa all'incremento della concentrazione, mentre le dimensioni del simbolo sono indicative del periodo di prelievo.

Come si può notare, in diverse situazioni si rilevano differenze tra il campionamento di maggio-agosto 2002 e quelli successivi in definite postazioni di campionamento, e in particolare lungo il medio-basso corso dell'Arno e nella zona meridionale.

È comunque importante ribadire che questi risultati sono da correlare con lo schema di campionamento e possono avere validità, quindi, per la scala temporale investigata. In altre parole, se effettuassimo controlli con una differente scala temporale di osservazione (settimanali, mensili, annuali, etc.) da quella scelta nel nostro caso, i risultati del test potrebbero cambiare, così come, probabilmente, anche i risultati relativi al comportamento delle specie considerate.

4.4. - GLI ELEMENTI IN TRACCIA

Nella Tavola 17 sono riportati i dati relativi ai valori di minimo, massimo e di mediana degli elementi Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Rb, Se, U, V, W, Y, Zn; i valori minori del limite di rilevabilità risultano essere in numero di 2 per As, 14 per Cd, 2 per Cr, 12 per Fe, 4 per Ni, 2 per Se, 2 per V e 4 per W. Nella Tavola 17 sono riportati anche i diagrammi a scatola per ognuna delle specie sopra elencate; al fine di confrontare la forma della distribuzione di frequenza dei vari elementi, i singoli box-plot sono stati costruiti dopo avere standardizzato i valori di ogni variabile in modo che ognuna avesse media uguale a zero e deviazione standard misurabile in unità di deviazioni standard. Tale obiettivo si raggiunge facilmente sottraendo ad ogni variabile la sua media e dividendo per la sua deviazione standard.

Dall'analisi dei diagrammi a scatola si rileva come Ba, U, Al, Fe, Mn siano caratterizzati da ampia variabilità nei valori, risultato che appare giustificabile considerando il comportamento

Tab. 11 - Valori minimo, massimo e mediano per variabili caratterizzate da differenze significative nei vari periodi di campionamento come risultato dal test della mediana per $a < 0.01$; N è il numero di campioni prelevati.

- Median, maximum and minimum values for variables with significant differences among the various sampling campaigns as derived by the median test for $a < 0.01$, N is the number of the collected samples.

Periodo di campionamento		pH	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	F ⁻	Br ⁻	B
0	N	200	203	203	203	203	203	203	203
	Minimo	6.62	0.006	0.01	4.1	0.7	0.03	0.001	0.001
	Massimo	9.73	11.48	72.5	3980	153	2.00	27.50	6.28
	Mediana	8.08	0.12	3.41	36.50	3.18	0.20	0.10	0.12
1	N	41	50	50	50	50	50	50	50
	Minimo	7.47	0.010	0.60	4.2	0.6	0.040	0.005	0.001
	Massimo	8.33	0.315	85	1040	44.50	4.75	7.500	0.61
	Mediana	7.93	4.60x10 ⁻²	5.25	16.77	2.25	0.23	4.00x10 ⁻²	7.85x10 ⁻²
2	N	50	47	50	50	50	50	50	50
	Minimo	7.62	0.003	0.01	5.6	0.7	0.07	0.005	0.001
	Massimo	8.54	3.36	24	1487	58.00	7.75	9.250	2.24
	Mediana	8.01	0.16	0.3.87	034.20	3.32	0.28	7.50x10 ⁻²	4.92x10 ⁻²
3	N	48	48	48	48	48	48	48	48
	Minimo	6.97	0.007	0.35	7.2	1.0	0.065	0.005	0.001
	Massimo	8.80	1.66	150	2650	102	3.75	16.25	4.27
	Mediana	8.17	0.12	9.75	54.7	7.07	0.480	0.138	3.35x10 ⁻²
Totale	N	339	348	351	351	351	351	351	351
	Minimo	6.62	0.003	0.01	4.1	0.6	0.030	0.001	0.001
	Massimo	9.73	11.48	150	3980	153	7.75	27.50	6.28
	Mediana	8.05	9.84x10 ⁻²	4.27	33	2.94	0.230	0.10	9.10x10 ⁻²

geochimico degli elementi, variamente mobili in funzione delle condizioni di ossido-riduzione e del pH ed alla possibilità di formare complessi. In questo contesto, le loro distribuzioni di frequenza appaiono caratterizzate da forte asimmetria, con prevalenza di valori bassi ed estese code nelle regioni destre, influenzate dalla presenza di valori anomali elevati.

L'analisi della struttura complessiva di correlazione lineare tra gli elementi metallici, effettuata mediante il coefficiente non parametrico a causa sia della presenza di asimmetrie che di valori anomali, indica che As è l'elemento che maggiormente si correla con gli altri ed in particolare con V e Mo ma anche con P, Rb, Se, e W. Si rileva, inoltre, una debole correlazione tra Al, Zn e Cr e tra Mn, Mo e Li. Buone invece appaiono le correlazioni tra Rb, U e Li e tra Zn e P.

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, influendo 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 ($[\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})]$), 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)

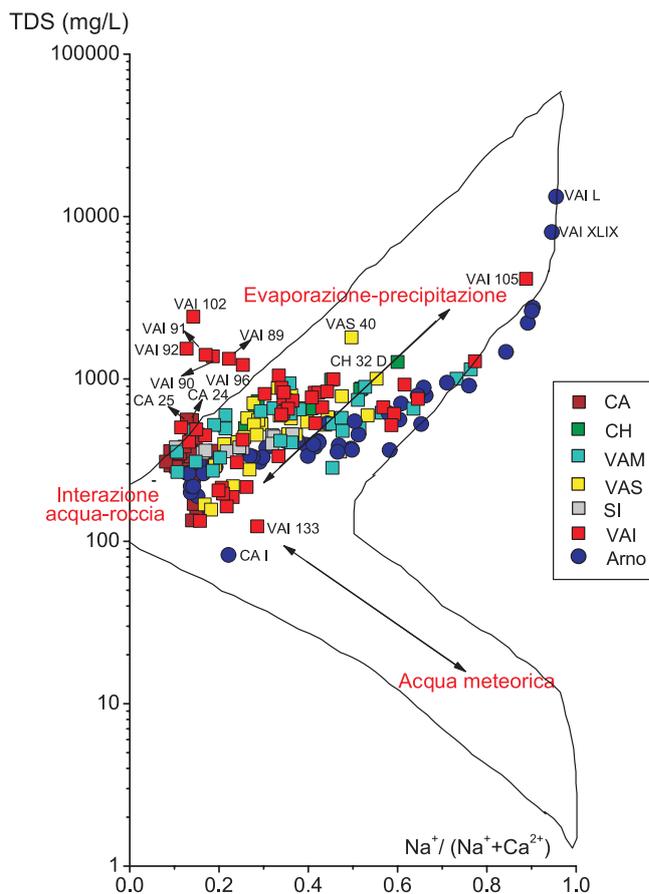


Fig. 14- Diagramma di Gibbs: TDS (in mg/L) vs. $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$, per le acque di scorrimento superficiale del Bacino dell'Arno. Simboli: Cerchio pieno blu per i campioni prelevati lungo il Fiume Arno; quadrato pieno per i tributari: marrone, Casentino (CA); verde, Valdichiana (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-alcina, 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

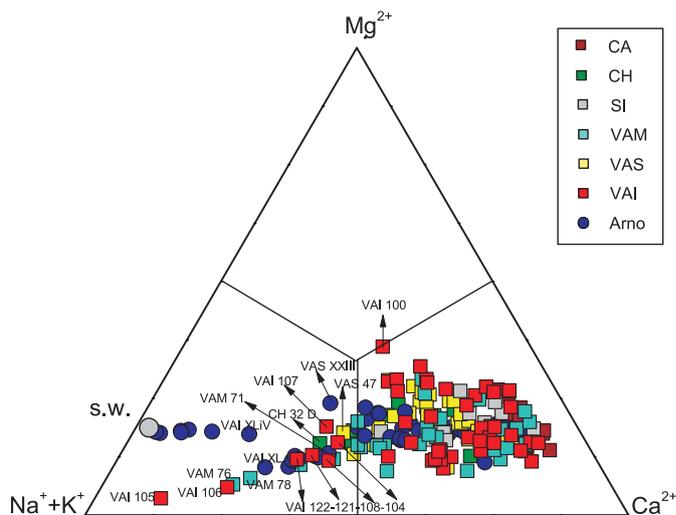


Fig. 15 - Diagramma ternario per le specie cationiche $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$. Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.
- $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ ternary diagrams for the Arno Basin waters. Symbols as in figure 14; S.W.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

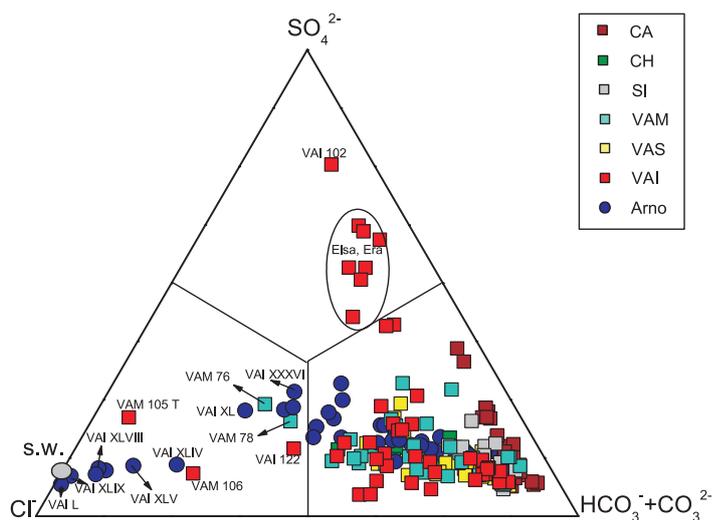


Fig. 16 - Diagramma ternario per le specie anioniche $\text{SO}_4^{2-} - (\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}) - \text{Cl}^-$. Simboli come in fig. 14. S.W. acqua marina.
- $\text{SO}_4^{2-} - (\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}) - \text{Cl}^-$ ternary diagrams for the Arno Basin waters. Symbols as in fig.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

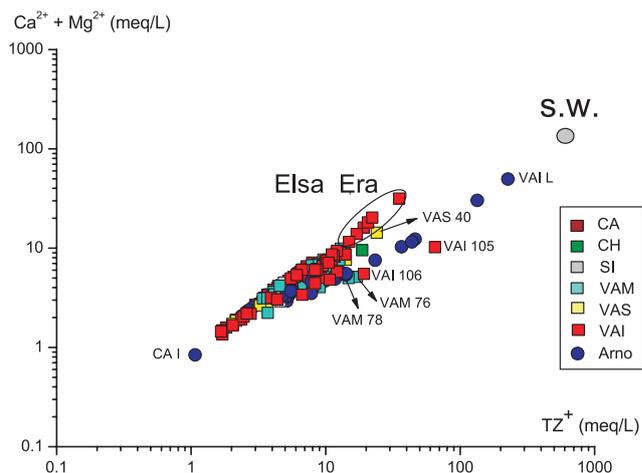


Fig. 17 - Diagramma binario ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$) vs. TZ^+ . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.
- ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$) vs. TZ^+ binary diagram. Symbols as in figure 14; S.W. = seawater.

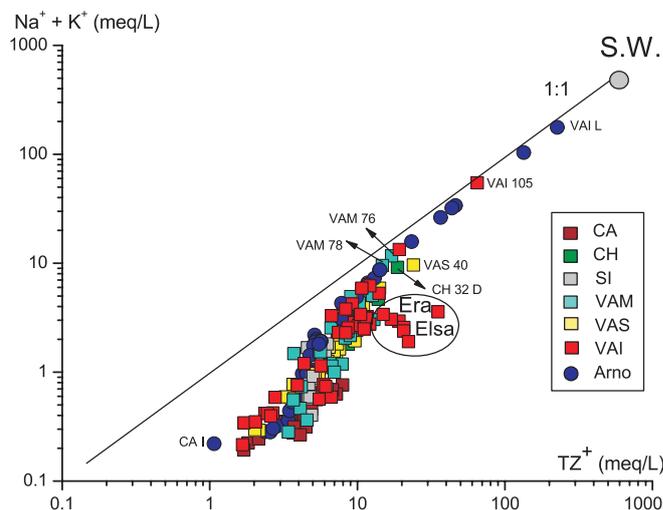


Fig. 18 - Diagramma binario (Na^++K^+) vs. TZ^+ . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.
- (Na^++K^+) vs. TZ^+ binary diagram. Symbols as in figure 14; S.W. = seawater.

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

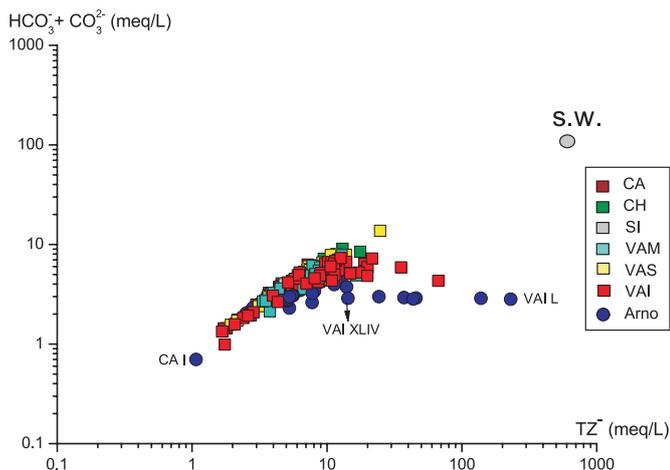


Fig. 19 - Diagramma binario ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) vs. TZ^- . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.

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

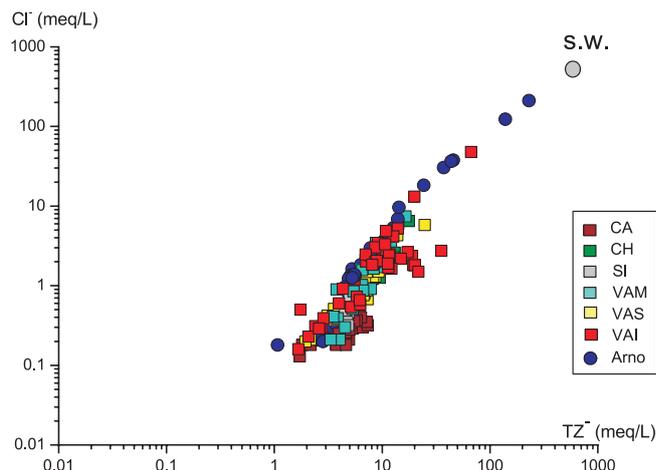


Fig. 20 - Diagramma binario Cl^- vs. TZ^- . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.

- 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

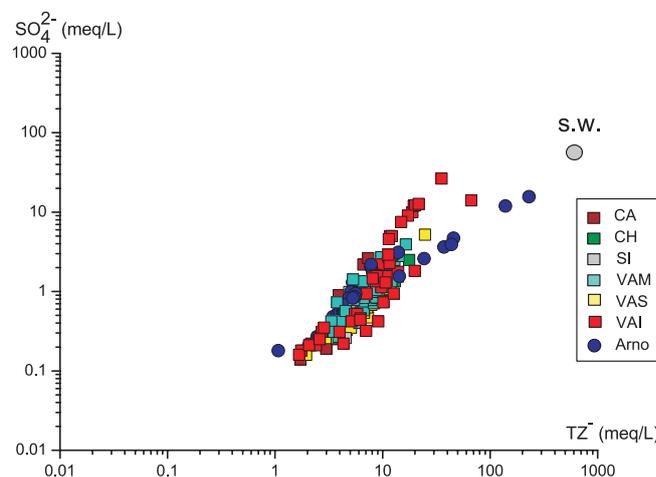


Fig. 21 - Diagramma binario SO_4^{2-} vs. TZ^- . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.

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

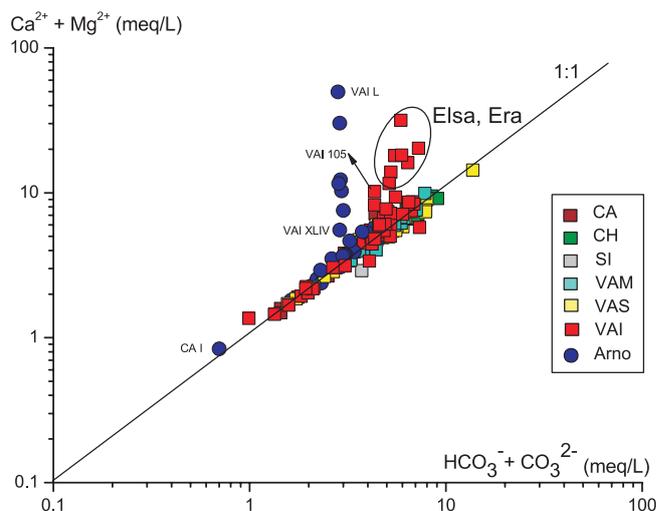


Fig. 22 - Diagramma binario ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) vs. ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$). Simboli come in figura 14.

- ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 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.

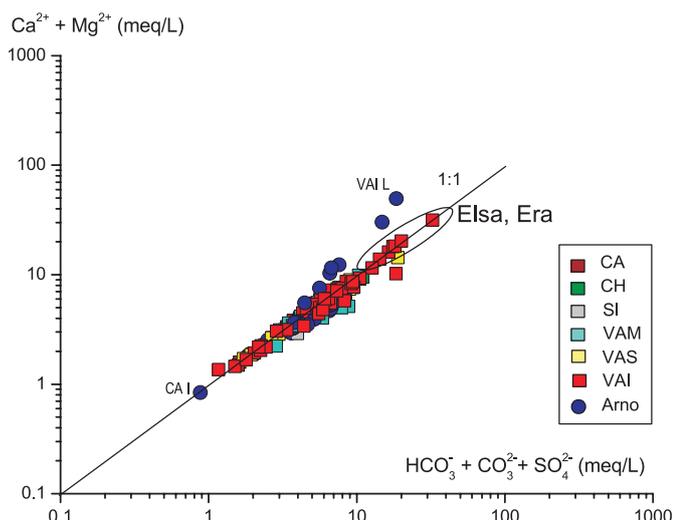


Fig. 23 - Diagramma binario ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) vs. ($\text{HCO}_3^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$).
 Simboli come in figura 14.
 - ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) vs. ($\text{HCO}_3^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$) binary diagram. Symbols as in figure 14.

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

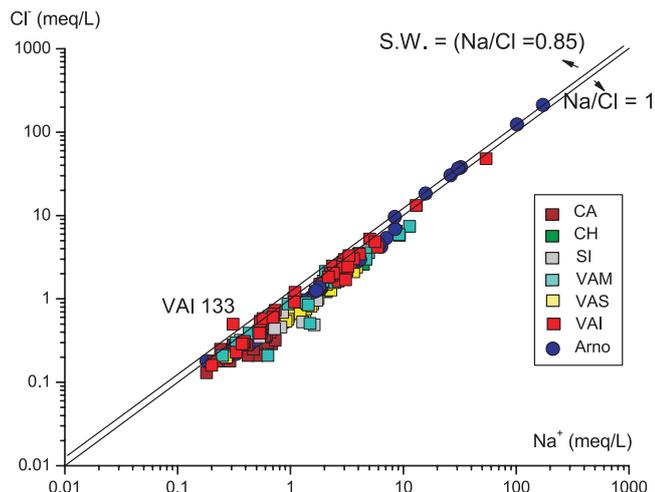


Fig. 24 - Diagramma binario Cl^- vs. Na^+ . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.
- Cl^- vs. Na^+ binary diagram. Symbols as in figure 14; S.W. = seawater.

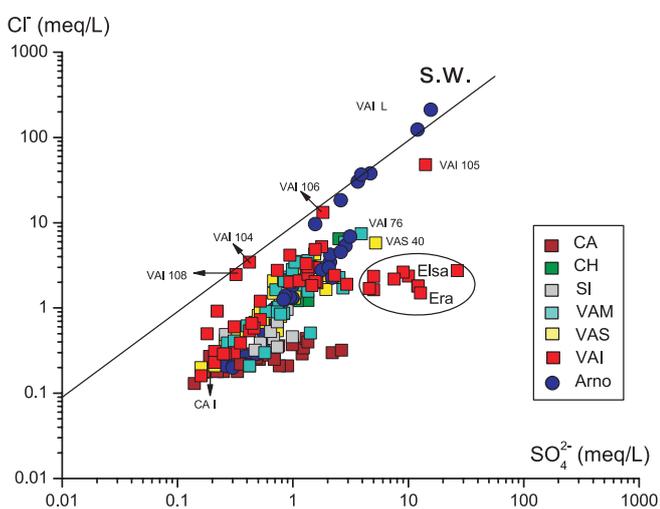


Fig. 25 - Diagramma binario Cl^- vs. SO_4^{2-} . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.
- Cl^- vs. SO_4^{2-} binary diagram. Symbols as in figure 14; S.W. = seawater.

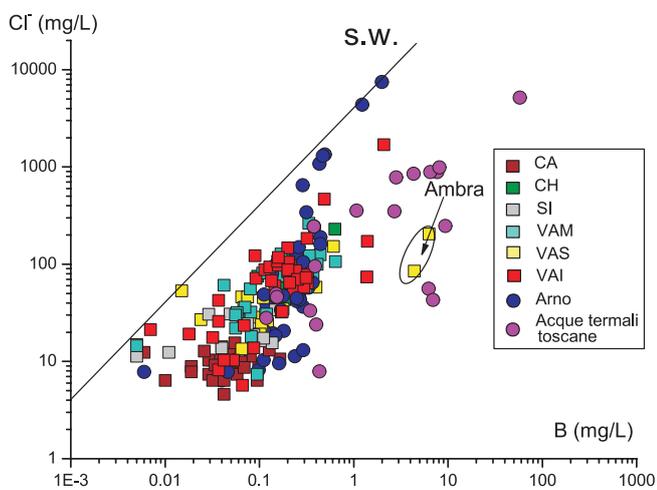


Fig. 26 - Diagramma binario Cl^- vs. Br^- . Simboli come in figura 14. S.W. acqua marina.
- Cl^- vs. Br^- binary diagram. Symbols as in figure 14; S.W. = seawater.

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 quelle 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.

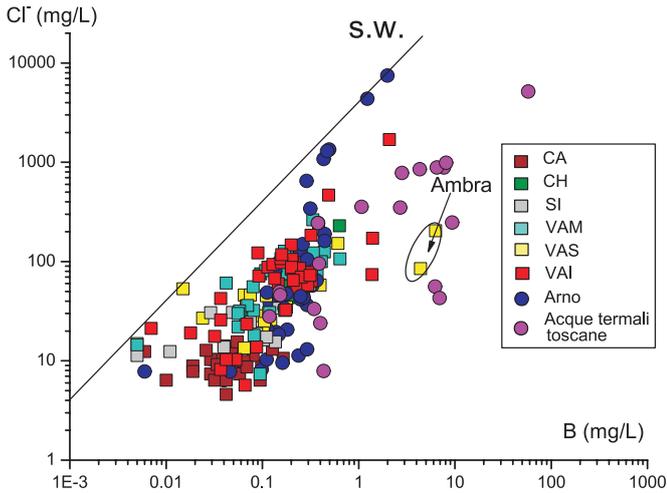


Fig. 27 - Diagramma binario Cl⁻ vs. B. Simboli come in figura 14. Cerchio fucsia: acque termali toscane da BENCINI et alii, 1977, 1979; MINISSALE & DUCHI, 1988; MINISSALE et alii, 2000, 2002. S.W. acqua marina. - Cl⁻ vs. B binary diagram. Symbols as in figure 14. ; S.W. = seawater. Tuscany thermal waters,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

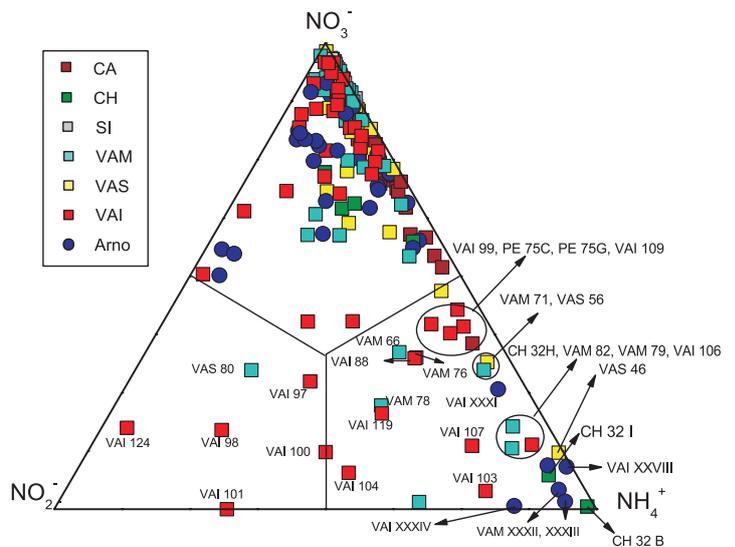


Fig. 28 - Diagramma triangolare delle specie NH₄⁺, NO₂⁻-NO₃⁻. Simboli come in figura 14. - NH₄⁺, NO₂⁻-NO₃⁻ ternary diagrams. Symbols as in figure 14.

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

e invernale. LA RUFFA & PANICHI (2000) hanno ampliato l'indagine isotopica alla scala del bacino, tenendo conto anche delle relazioni con i principali affluenti. Essi hanno osservato che nelle acque dell'Arno il valore di $\delta^{18}\text{O}$, subisce un incremento progressivo di 2 unità lungo il corso del fiume dalla sorgente alla foce, grazie al contributo dei diversi affluenti le cui acque risulteranno spesso arricchite in ^2H e ^{18}O in corrispondenza della confluenza con il corso principale.

Nel presente studio sono stati misurati un centinaio di rapporti isotopici di ossigeno ed idrogeno, in vari periodi dell'anno, che in cui dono l'asta principale, i tributari più importanti ed alcune sorgenti di particolare rilevanza (Tabella I). Questi ulteriori nuovi dati sostanzialmente confermano il quadro già delineato da LA RUFFA & PANICHI (2000) per l'intero bacino, nonché i dati prodotti da GIANI & PANICHI (2003) per il tratto terminale del fiume Arno.

Nel diagramma $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ di figura 30 sono riportati i campi dei valori misurati nel presente studio e, per confronto, quelli di LA RUFFA & PANICHI (2000), insieme ai campi di acqua prelevati in corrispondenza delle aree montane e racchiusi nel rettangolo grigio ($\delta^{18}\text{O}$ fra -8.9 e -6.2 ‰ e $\delta^2\text{H}$ fra -53 e -38 ‰ V-SMOW); questi ultimi dati sono stati definiti da LA RUFFA & PANICHI (2000) come il "flusso di base" del fiume. Le acque lungo il corso principale e i principali affluenti tendono a discostarsi dal flusso di base e dalla retta meteorica benca di riferimento ($\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 12$; LA RUFFA & PANICHI 2000) con il procedere verso la foce. I meccanismi che determinano valori spiccatamente più elevati lungo i vari corsi d'acqua possono ricondursi a processi di evaporazione superficiale e, dal momento che il grado di evaporazione aumenta con la temperatura e con l'altitudine dalla sorgente dei singoli fiumi le acque in prossimità della foce mostrano effetti isotopici più spinti rispetto alle aree sorgive (Nesi, 2005).

6.2. - GEOCHMICA ISOTOPIA DEL CARBONIO INORGANICO DISSOLTO (DC)

La misura della composizione isotopica del carbonio in soluzione rappresenta un ottimo strumento per ottenere informazioni sul interazione tra acqua e anidride carbonica e, quindi sulle varie sorgenti di quest'ultima. In fatti nelle acque naturali non inquina, il carbonio, presente in varie forme solite (HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 libera, (DC) Carbonio inorganico disciolto), può derivare da: i) CO_2 atmosferica disciolta in base alla Legge di Henry, ii) CO_2 proveniente dal

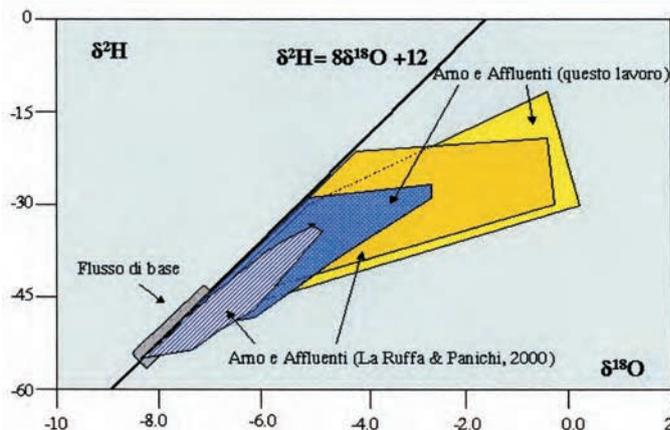


Fig. 30 - Composizione isotopica dell'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$) e dell'idrogeno ($\delta^2\text{H}$) delle acque del fiume Arno e degli affluenti principali in vari periodi dell'anno. Nel grafico i dati di questo studio sono messi a confronto con quelli di LA RUFFA & PANICHI (2000). Retta meteorica benca di LA RUFFA & PANICHI (2000).

- Hydrogen and oxygen isotopic composition for the Arno River and the main tributaries. The isotopic data obtained in the present study are compared with those from LA RUFFA & PANICHI (2000). Local meteoric water line by LA RUFFA & PANICHI (2000).

suoi per decomposizione batterica o per ossidazione di molecole organiche, iii) CO_2 proveniente dal metabolismo delle radici delle piante acquatiche, iv) CO_2 che risale dal profondo e derivante sia da sollecitazioni o metamorfismo di rocce carbonatiche, sia da attività endogena e associata al degassamento dei magmi v) da semplice dissoluzione di materiali carbonatici superficiali come ad esempio le civiltà di cementi carbonatici in rocce arenacee e/o l'altezzamento dei fessurati.

Ognuna di queste potenziali sorgenti ha spesso un diverso valore di $\delta^{13}\text{C}$ e concorre, in rapporto al suo contributo relativo, alla composizione isotopica finale complessiva del carbonio disciolto nelle acque (CLARK & FRIEZE, 1997; CHODINI *et alii*, 1999; MONTALE, 2004).

L'acqua meteorica, in cui parte del CO_2 atmosferica è sollecitata e il cui $\delta^{13}\text{C}$ è pari a -7.0‰ vs PDB (standard internazionale di riferimento per gli isotopi stabili del C, e rappresentato dal rostro calcareo della Belemnitella Americana della Pee Dee Formation della Carolina del Sud), interagendo con il suo disciolto parte del CO_2 in esso contenuta ($\delta^{13}\text{C} < -20$ ‰) formando $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ e ioni HCO_3^- e CO_3^{2-} , con proporzioni dipendenti dal pH. Questo processo di sollecitazione, implicando una specializzazione delle componenti carbonatiche, comporta anche un frazionamento isotopico fra le diverse fasi. Di conseguenza, nel sistema $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ -specie carbonatiche disciolte-carbonato precipitato, l'isotopo più pesante (^{13}C) tende ad arricchirsi nelle fasi disciolte o precipitate rispetto alla $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ che si sollecita in acqua. Il fattore d'arricchimento

mento (o impoverimento) isotopico $\epsilon^{13}C_{x-y}$ fra le specie carbonatiche x e y, varia in funzione della temperatura. A 25 °C (CLARK & FRITZ, 1997):

$$\epsilon^{13}C_{CO_2(aq)-CO_2(g)} = -1.1,$$

$$\epsilon^{13}C_{HCO_3--CO_2(g)} = 6.9, \epsilon^{13}C_{CO_3--CO_2(g)} = 6.6,$$

$$\epsilon^{13}C_{CaCO_3--CO_2} = 10.4, \epsilon^{13}C_{CaCO_3--HCO_3} = 2.4.$$

Le misure del $\delta^{13}C_{DIC}$ sono state effettuate in 61 campioni prelevati durante settembre-ottobre 2003, e i valori sono riportati in Appendice in Tabella L. La composizione isotopica del carbonio nel DIC per le acque del corso principale, in funzione della distanza dalla sorgente (fig. 31), mostra un intervallo di variazione relativamente ampio, compreso fra -12.5 e -6.1‰, con il valore dell'area di sorgente (-9.2‰), quasi coincidente con quello della foce (-9.0‰). Nel primo tratto dell'Arno le variazioni più consistenti si riscontrano in prossimità della confluenza dei tributari Chiana e Ambra, poiché questi riversano acque con un $\delta^{13}C_{DIC}$ pari, rispettivamente, a -4.8 e -4.3‰. Successivamente, il $\delta^{13}C_{DIC}$ si attesta attorno a -9.5‰ nell'area prossima ai tributari Greve (-10.2‰) e Bisenzio (-9.9‰), a cui segue un ulteriore decremento in vicinanza della confluenza dei tributari Ombrone (-16.6‰) e Usciana (-13.3‰), raggiungendo qui il valore minimo (-12.5‰).

Il diagramma $\delta^{13}C_{DIC}$ vs. HCO_3^- (fig. 32), in cui sono stati riportati i 61 valori relativi all'asta principale e agli affluenti, mette in evidenza come l'ampia variazione dei valori di $\delta^{13}C_{DIC}$ misurati non sia correlata alle concentrazioni della specie carbonatica, i cui valori sono compresi fra 119 e 484 mg/L. I valori del $\delta^{13}C_{DIC}$, ampiamente variabili fra -16.6 (VAM 76) e -4.3‰ (VAS 38), suggeriscono per le acque del Bacino dell'Arno una composizione isotopica imputabile a diversi contributi.

Sulla base dello schema di frazionamento degli isotopi del carbonio durante lo scambio all'equilibrio tra CO_2 , DIC e calcite a 25 °C, in funzione del pH è stato costruito il diagramma di figura 33 (CLARK & FRITZ, 1997). Nella figura sono riportati, oltre ai 61 campioni di acque superficiali, i valori di $\delta^{13}C(CO_2)$ del suolo (-23.0‰) e della calcite in equilibrio a 25 °C nel sistema $CO_2(g)$ (-23.0‰)- $CO_2(aq)$ (-24.1‰)- HCO_3^- (-15.1‰)- CO_3^{2-} (-15.5‰)- $CaCO_3$ (-14.6‰) in base al frazionamento isotopico fra le diverse specie carbonatiche (BOTTINGA, 1968, CLARK & FRITZ, 1997).

Dal diagramma si può osservare come per i valori del pH compresi fra 6.97 e 8.8, con oltre l'85% dei campioni che presenta valori fra 7.46 e 8.25, è riscontrabile una variazione altrettanto ampia del $\delta^{13}C$. Come menzionato, i $\delta^{13}C$ più positivi sono

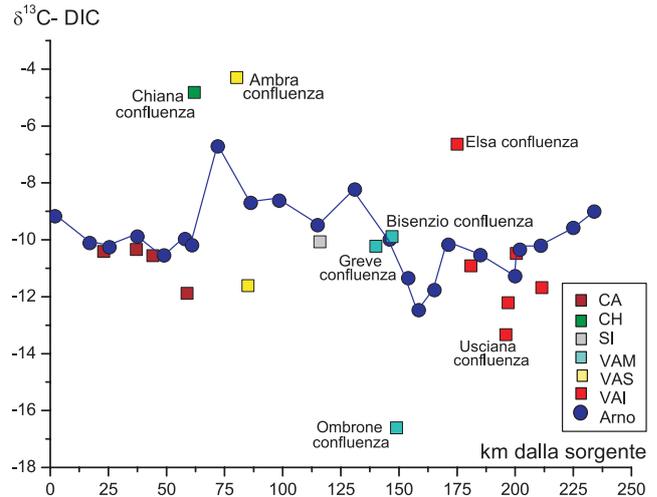


Fig. 31 - Composizione isotopica del carbonio ($\delta^{13}C$) nel DIC (Dissolved Inorganic Carbon) per le acque dell'Arno in funzione della distanza dalla sorgente. Simbologia di riferimento: cerchio blu, Arno; quadrato tributari: marrone, Casentino (CA); verde, Valdichiana (CH); azzurro, Valdarno Medio (VAM); giallo, Valdarno Superiore (VAS); grigio, Sieve (SI); rosso, Valdarno Inferiore (VAI).

- Carbon isotopic composition of DIC (Dissolved Inorganic Carbon) along the Arno River from the source to the mouth. 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.

quelli relativi ai tributari principali della Chiana (CH 32N, -4.8‰) e dell'Ambra (VAS 38, -4.3‰), mentre quello più negativo è associato all'Ombrone in vicinanza della sua confluenza con l'Arno (VAM 76, -16.6‰). In prima approssimazione è possibile ipotizzare un'origine biogenica della CO_2 , evidenziata dai valori di $\delta^{13}C_{DIC}$ più negativi; a questo componente vengono però a sovrapporsi anche componenti con composizione isotopica più elevata e associabili alla dissoluzione di calcite e/o dolomite.

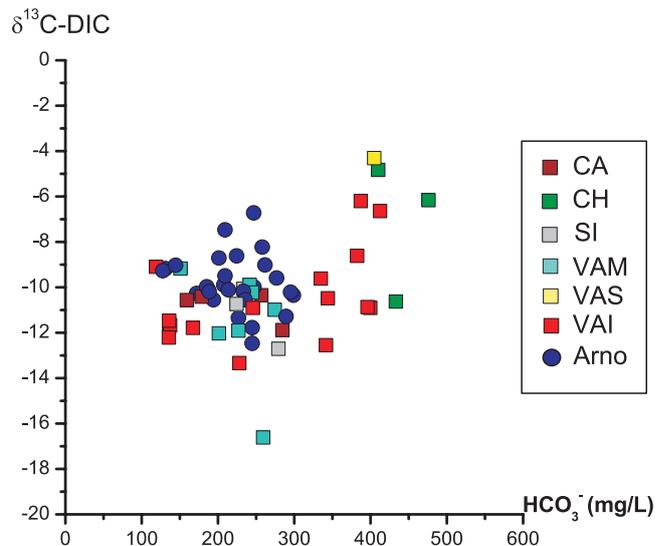


Fig. 32 - Diagramma binario $\delta^{13}C_{DIC}$ (in mg/L) HCO_3^- . Simboli come in figura 31.

- Binary diagram of $\delta^{13}C_{DIC}$ versus HCO_3^- . Symbols as in figure 31.

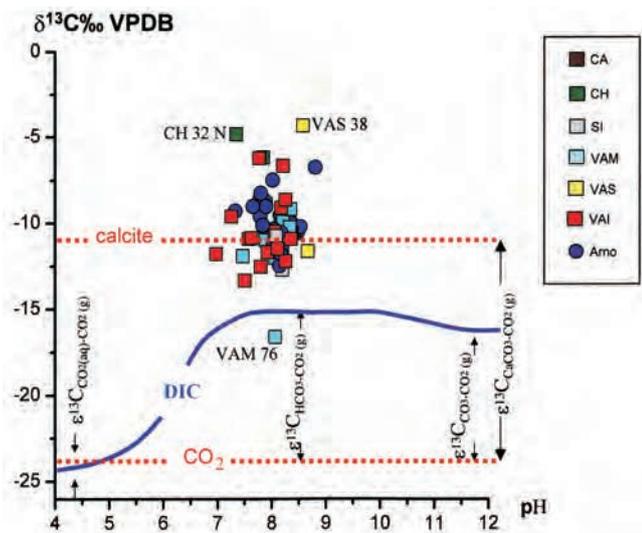


Fig. 33 - Diagramma binario $\delta^{13}C_{DIC}$ -pH per le acque del Fiume Arno e per gli affluenti principali. Composizione $\delta^{13}C_{DIC}$ in equilibrio con la CO_2 del suolo a 25°C. La curva blu rappresenta il contributo relativo delle singole specie (DIC). (da CLARK & FRITZ, 1997 modificata). Simboli come in figura 31.

- Binary diagram of $\delta^{13}C_{DIC}$ versus pH - for the Arno River and the main tributaries. The $\delta^{13}C_{DIC}$ composition in equilibrium with soil CO_2 at 25°C. Values are calculated using the relative contribution of individual DIC species (blue line) (modified from CLARK & FRITZ, 1997). Symbols as in figure 31.

Questa ipotesi si accorda soprattutto con i risultati presentati da LA RUFFA & PANICHI (2000), i quali avevano calcolato, con l'aiuto di programmi di modellizzazione geochemica (PHREEQC, e LMN EQ88), valori di $\delta^{13}C-CO_2$ relativamente costanti ($\delta^{13}C = -7 \pm 2\text{‰}$) su tutto il bacino, ed attribuiti ad un'unica sorgente di CO_2 di origine biogenica.

6.3. - COMPOSIZIONE ISOTOPICA DEI NITRATI NELLE ACQUE

Gli isotopi stabili dell'azoto coinvolti nei cicli geochemici (biotici e abiotici), sono soggetti a significativi processi di frazionamento, spesso influenzati dall'attività batterica (CLARK & FRITZ, 1997; ARAVENA & ROBERTSON, 1998; KENDALL, 1998), dando luogo ad un'elevata variabilità nei valori del rapporto $^{15}N/^{14}N$. Tuttavia, anche la composizione isotopica dell'ossigeno nello ione nitrato è un importante parametro per tracciare le origini e l'evoluzione dei nitrati stessi, sia nella pedosfera sia nell'idrosfera. Lo studio combinato degli isotopi dell'azoto e dell'ossigeno in NO_3^- permette infatti di identificare la presenza e il tipo di inquinanti (e.g. agro-zootecnici, scarichi domestici, fertilizzanti), nonché di identificare i "serbatoi" naturali (e.g. atmosfera, suoli) in grado di influenzare la composizione delle acque naturali (e.g. WASSENAAR, 1995; BÖHLKE *et alii*, 1997; KENDALL, 1998; BLEIFUSS *et*

alii, 2000; KENDALL & ARAVENA, 2000; PANNO *et alii*, 2001b; BURNS & KENDALL, 2002; CAMPBELL *et alii*, 2002; FUKADA *et alii*, 2004).

La composizione isotopica dei nitrati nelle acque è stata determinata in un numero limitato di campioni (campioni 3) prelevati in siti selezionati lungo l'asta principale e, per gli affluenti più importanti prima della confluenza (tabella N, appendice). I valori di $\delta^{15}N(NO_3^-)$ nelle acque considerate sono risultati essere sempre positivi con un intervallo di variazione compreso fra +1.5‰ (Arno in prossimità della sorgente, CAI) e +30.1‰ (Usciana, VAI 105), mentre quello di $\delta^{18}O(NO_3^-)$ si situano tra +0.5‰ (Arno a Montelupo Fiorentino, VAI XXXV) e +15.5‰ (Chiana, CH 32 D). I valori medi di $\delta^{15}N(NO_3^-)$ e $\delta^{18}O(NO_3^-)$, rispettivamente pari a +11.1‰ (dev.st. = ± 8) e +4.8‰ (dev.st. = ± 4), suggeriscono che i dati isotopici di Usciana (VAI 105) e Chiana (CH 32 D) possono essere considerati anomalie rispetto agli altri campioni analizzati.

Le relazioni NO_3^- vs. $\delta^{15}N(NO_3^-)$ e vs. $\delta^{18}O$, non evidenziano correlazioni significative per i tributari, né per i campioni raccolti lungo l'Arno. I campioni che presentano i più alti contenuti di nitrati, quali Ombrone (VAM 76, $NO_3^- = 45$ mg/L) ed Arno a Montelupo Fiorentino (VAI XXXIV, $NO_3^- = 20$ mg/L), hanno valori di $\delta^{18}O$ e $\delta^{15}N$, rispettivamente di +4.8 e +11.1‰, e 0.5 e +8.4‰.

Per evidenziare eventuali processi di frazionamento influenzati dall'attività batterica, il valore di $\delta^{15}N(NO_3^-)$ è stato diagrammato in funzione del pH (fig. 34). In fatti i processi di nitrificazione comportano normalmente un abbassamento dei valori del pH per la produzione di acidi organici viceversa, i processi di denitrificazione tendono a consumare ossigeno, con conseguente innalzamento del pH (STUMM & MORGAN, 1981; KARR *et alii*, 2001). Nel caso delle acque del Arno è possibile osservare una correlazione, con valori di r pari a 0.66. I campioni Usciana (VAI 105T) e Chiana (CH 32N) mostrano i valori più positivi di $\delta^{15}N(NO_3^-)$ (rispettivamente, +30.1 e +24.9‰) e più elevati di pH (VAI 105T, 8.25; CH 32N, 7.84), mentre il campione dell'Arno in Casentino (CAI), a cui corrisponde un pH di 7.32, ha un valore $\delta^{15}N(NO_3^-)$ di +1.4‰.

6.4. - COMPOSIZIONE ISOTOPICA DEL BORO NELLE ACQUE

Il rapporto isotopico $^{11}B/^{10}B$ nelle acque viene considerato un potenziale tracciatore di processi geochemici naturali (e.g. BARTH, 1993; LEEMAN & SMITH, 1996; PALMER & SWHARTZ,

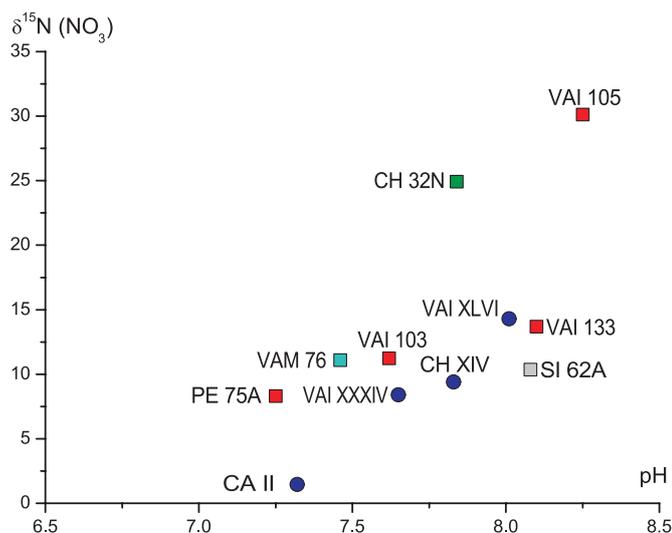


Fig. 34 - Diagramma binario $\delta^{15}\text{N}$ -pH. Simbologia di riferimento: cerchio pieno, Arno; quadrato, tributari: verde, Valdichiana, azzurro, Valdarno Medio, rosso, Valdarno Inferiore, grigio, Sieve.
- Binary diagram of $\delta^{15}\text{N}$ -pH. Symbols: full blue circle for the Arno River; full square for tributaries: Valdichiana (CH), green; Valdarno Medio (VAM), sky blue; Valdarno Inferiore (VAI), red; Sieve (SI), grey.

1996) ed un buon "marker" per l'identificazione di sorgenti antropiche da composti di boro prodotti artificialmente, i quali presentano un distintivo $\delta^{11}\text{B}$ ($\delta^{11}\text{B} = 40\text{‰}$; IAEA, 1998; VENGOSH, 1998; BARTH, 1999). In quest'ottica, la determinazione degli isotopi del boro è stata effettuata su 4 campioni di tributari (Era, Elsa, Usciana e Chiana) a titolo esplorativo, per verificare la potenzialità come tracciante ambientale in acque superficiali. I campioni selezionati (Tabella 12 e Tabella O in Appendice) presentano valori di $\delta^{11}\text{B}$ fra -2.6 (Usciana, VAI 105) e +7.7‰ (Era, VAI 103). Il campione Usciana (VAI 105) risulta l'unico con $\delta^{11}\text{B}$ negativo e, allo stesso tempo, quello a più

Tab. 12 - *Composizione isotopica e concentrazione del boro per il Bacino dell'Arno.*

- Boron concentration versus boron isotopic composition for the Arno Basin.

Campione	$\delta^{11}\text{B}$ in ‰	Boro in mg/L
VAI 103	+7.7	0.24
VAI 89	+4.1	0.28
CH 32N	+1.1	0.43
VAI 105	-2.6	2.60

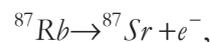
elevata concentrazione assoluta di B (2.6 mg/L). Il campione Era (VAI 103) presenta il più basso contenuto di boro (0.24 mg/L), cui fa riscontro il rapporto isotopico più elevato $\delta^{11}\text{B}$ (+7.7‰). Seppur si debba considerare il numero esiguo di dati, è possibile intravedere una tendenziale diminuzione del valore $\delta^{11}\text{B}$ all'aumentare della concentrazione dell'elemento (Tabella 12).

6.5. - GEOCHIMICA DELLO STRONZIO E RAPPORTO ISOTOPICO $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

I dati prodotti nel presente studio sono i primi rapporti isotopici dello stronzio misurati nelle acque del Bacino dell'Arno.

Lo stronzio è un metallo alcalino-terroso e, per le sue dimensioni ioniche, buon sostituto isomorfogeno del Ca^{2+} in carbonati, solfati, feldspati, ecc., tanto che, per le acque dell'Arno e dei suoi tributari (fig. 35), si osserva fra i due elementi una correlazione elevata ($r = 0.90$), con tenori di Sr compresi fra 0.04 e 2.9 mg/L (Tabella A, E in Appendice). Alle acque delle aree sorgive dei sotto-bacini Casentino e Valdarno Inferiore (VAI 112, VAI 114, VAI 116, CA 19 e CAII, CAVI, CAVII) competono le più basse concentrazioni di Sr, con variazioni comprese fra 0.04 e 0.17 mg/L, in quanto lisciviano formazioni arenacee oligocene, mentre quelle in prossimità della foce (VAI XLIX e VAI I) e quelle delle aree sorgive del sotto-bacino Elsa (VAI 89) ed Era (VAI 96, VAI 103), mostrano le concentrazioni più elevate tra 1.3 e 2.9 mg/L, a causa del contributo marino e della presenza di formazioni calcareo-gessifere mesozoiche e triassiche.

Generalmente possiamo affermare che acque circolanti in formazioni carbonatiche hanno concentrazioni di Sr anche 10 volte superiori rispetto a quelle che circolano in formazioni silicatiche. In Italia risultano particolarmente arricchite in Sr le acque termali che circolano nelle formazioni calcaree mesozoiche, le quali affiorano estesamente nell'area centrale e, in particolare, quelle che interessano le formazioni triassiche anidritiche (MINISSALE, 2004). Oltre allo stronzio totale, anche il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dello stronzio in soluzione è caratteristico del tipo di roccia con la quale le acque hanno interagito. Poiché l'isotopo ^{87}Sr si forma in continuazione nella crosta terrestre per decadimento radioattivo del rubidio (Rb) secondo la reazione:



(con costante di decadimento $\lambda = 1.42 \times 10^{-11} \text{ anni}^{-1}$), il valore del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei siste-

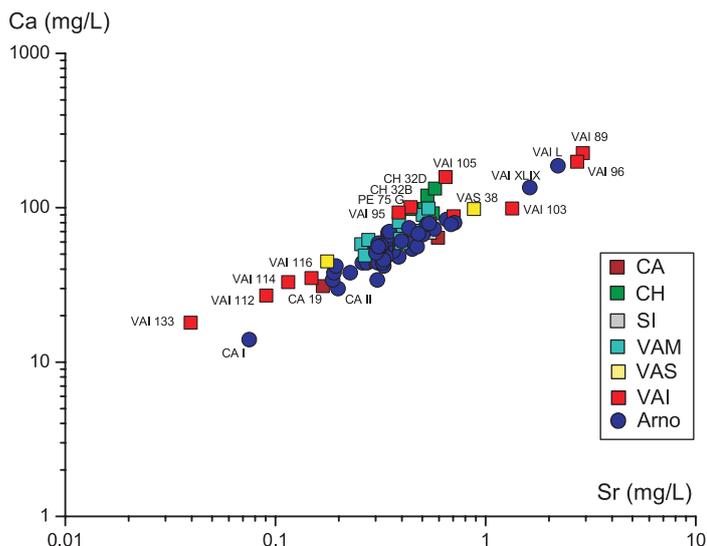


Fig. 35 - Diagramma binario Ca-Sr (in mg/L).
- Binary diagram of Ca versus Sr (in mg/L).

mi naturali dipende strettamente dalla concentrazione di Rb nei minerali e dall'età del sistema stesso. I dati bibliografici rivelano variazioni di concentrazione sia spaziali nei diversi serbatoi naturali, sia temporali nel corso delle varie ere geologiche che si sono susseguite. Di conseguenza, il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nelle acque dei fiumi può essere utilizzato per studi di provenienza, trovando così proficue applicazioni in idrogeologia (e.g. GAILLARDET *et alii*, 1995, 1997, 2003; ROY *et alii*, 1999; NÉGREL *et alii*, 2001; MILLOT *et alii*, 2002; DALAI *et alii*, 2003; QUADE *et alii*, 2003).

Oltre che dipendere dal tipo di rocce liscivate dalle acque, il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei fiumi può essere influenzato anche da sversamenti antropici (NÉGREL & DESCHAMPS, 1996; NÉGREL & PAUWELS, 2004). WIDORY *et alii* (2004) hanno determinato valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pari a 0.71450 ± 9 nel caso di liquami fognari e 0.70788 ± 8 nel caso di fertilizzanti.

Il rapporto nelle acque dei fiumi mondiali mostra un ampio intervallo di variazione: da 0.703 a 0.943 (BRASS, 1976; WADLEIGH *et alii*, 1985), in dipendenza della eterogeneità della litologia interessata dalla circolazione (GOLDSTEIN & JACOBSEN, 1987). Le acque drenanti terreni silicatici presentano in genere elevati rapporti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, mentre nel caso di rocce carbonatiche, a parità di età della formazione, i rapporti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sono più bassi. Ciò è dovuto essenzialmente al fatto che i silicati primari contengono concentrazioni alte di Rb e basse di Sr, mentre i carbonati contengono tenori bassi di Rb ed alti di Sr (KRISHNASWAMI *et alii*, 1992; PALMER & EDMOND, 1992; ABERG, 1995; BLUM & EREL, 1995).

I rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ determinati su 22 campioni di acque (Arno e tributari; tabella M appendice) sono riportati in funzione della distanza dalla sorgente dell'Arno in figura 36. A partire dal campione CAII (2 km circa dalla sorgente) e procedendo verso la foce, il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ subisce una brusca diminuzione fino a CA XI (Arno a Subbiano), passando da un valore di 0.70972 a 0.70931 e, successivamente, da VAI XXXIV (Arno a Montelupo Fiorentino) a VAI XXXVIII (Arno a Castelfranco) con valori rispettivamente di 0.70910 e 0.70868. Nel tratto terminale del corso poi, in corrispondenza del campione VAI XLVI (Arno a Pisa, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70882$), il rapporto isotopico presenta un aumento progressivo sino al campione VAI XLIX (Arno ad Arno Vecchio, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70898$), prelevato in prossimità della foce. La variabilità isotopica osservata lungo l'asta appare controllata dai tributari, i quali presentano rapporti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ molto diversi tra loro, compresi fra 0.70810 (VAI 89, Elsa) e 0.71274 (VAI 133, Zambra). Ad esempio, il Canale della Chiana (CH 32 N) con un rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ di 0.70921 ed un contenuto di Sr di 698 mg/L, non produce alcun effetto sull'asta principale ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70931$ e Sr = 366 $\mu\text{g}/\text{L}$), mentre l'ingresso del Bisenzio (VAM 79), caratterizzato da un rapporto leggermente inferiore ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70903$) rispetto all'Arno pre-confluenza, interessa direttamente l'asta causandone una lieve flessione. Tuttavia, è la confluenza dell'Elsa (VAI 89, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70810$, Sr = 2728 $\mu\text{g}/\text{L}$) e in parte della Pesa (PE75A, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70868$, Sr = 500 $\mu\text{g}/\text{L}$), ad abbassare

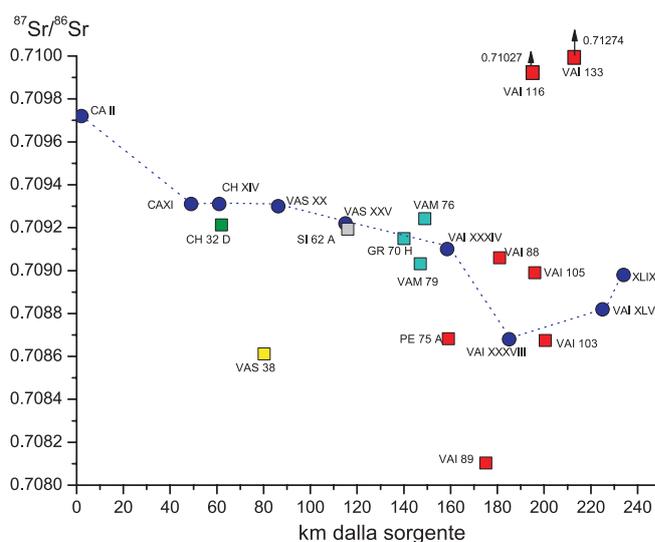


Fig. 36 - Profilo del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ lungo il corso dell'Arno.
Simboli come in figura 31
- Variation of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio along the Arno River from source to mouth. Symbols as in figure 31.

sensibilmente il rapporto isotopico dello stronzio in Arno ad un valore di 0.70868 (VAI XXXVIII), aumentandone nel contempo la concentrazione a 713 $\mu\text{g/L}$. Infine, nel campione VAI XLVI ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70882$, $\text{Sr} = 1034 \mu\text{g/L}$), il rapporto isotopico risente dell'intrusione marina ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70906$, BANNER, 2004).

I rapporti isotopici più elevati si riferiscono agli affluenti Nievole (VAI 116, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71027$, $\text{Sr} = 167 \mu\text{g/L}$) e Zambra (VAI 133, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71274$, $\text{Sr} = 65 \mu\text{g/L}$), i cui effetti sul corso principale, a causa della loro portata esigua e del basso contenuto in Sr, risultano praticamente trascurabili.

Come accennato nel capitolo 1, lo ione Cl⁻ rappresenta una delle specie fondamentali della composizione chimica delle acque; la sua concentrazione naturale nei sistemi fluviali può tuttavia subire incrementi importanti dovuti ad immissioni antropogeniche, i cui effetti sulla composizione chimica delle acque possono essere indagati abbinando il rapporto isotopico dello Sr come tracciante dei processi di interazione acqua-roccia, come riportato in figura 37. In questo diagramma si possono definire i campi occupati dai valori di potenziali "end member", locali e non, quali: *i*) il Basamento Paleozoico Toscano (FERRARA & TONARINI, 1985; FERRARA *et alii*, 1986), *ii*) i calcari mesozoici della Falda Toscana (CORTECCI & LUPI, 1994); *iii*) l'acqua di mare (BANNER, 2004); *iv*) le rocce evaporitiche triassiche (DINELLI *et alii*, 1999b) e messiniane (DINELLI *et alii*, 1999b), quest'ultime precipitate da soluzioni derivanti dal mescolamento di acqua marina e continentale, ricca in Sr dilavato dalle evaporiti Triassiche (DINELLI *et alii*, 1999b). Sulla base del rapporto Cl/Sr si possono evidenziare, oltre al campione Zambra (VAI 133) con rapporto Cl/Sr di 384, altri gruppi di acque. Un primo gruppo è rappresentato dai tributari fortemente inquinati, quali Ombrone e Usciana (VAM 76, VAI 105) e dalle acque dell'Arno in prossimità della foce (VAI XLVI e VAI XLIX), con valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ compresi fra 0.70882 e 0.70924 e rapporti Cl/Sr tra 754 e 1495; questi campioni risultano allineati verso la composizione dell'acqua marina attuale. Un secondo gruppo di affluenti: Elsa, Era, Ambra e Pesa (VAI 89, VAI 103, VAS 38 e PE 75), presenta invece, valori isotopici compresi fra 0.70868 e 0.70810, con Cl/Sr che varia da 91 a 29. Un terzo gruppo, corrispondente ai campioni dell'Arno appartenenti ai sotto-bacini del Casentino, Chiana, Valdarno Superiore e Inferiore (CAII, CAXI, CH XIV, VAS XX, VAS XXV, VAI XXXIV, VAI XXXVIII) ed ai tributari Chiana, Sieve, Ombrone, Greve e Egola (CH 32N, SI

62A, VAM 79, GR 70H e VAI 88) è caratterizzato da rapporti isotopici compresi fra 0.70903 e 0.71027, e rapporti Cl/Sr fra 18.4 e 233. Infine, come già osservato in precedenza, le acque del Nievole (VAI 116) e dello Zambra (VAI 133) sono quelle con i più alti rapporti isotopici misurati per l'intero Bacino dell'Arno, questi valori sono associati alle interazioni delle acque superficiali, rispettivamente, con rocce appartenenti alla Formazione del Macigno e del Basamento Paleozoico toscano. La prima è caratterizzata da bassi contenuti di cemento calcitico (3%), da relativamente elevati contenuti di K-feldspato e miche (ca. 26%) e da frammenti metamorfici (ca. 10%), a cui si associano concentrazioni basse di Sr (valore medio = 127 mg/kg) ed alte di Rb (104 mg/kg), rispetto agli altri termini arenacei presenti nell'area del Bacino (DINELLI *et alii*, 1999a). Pertanto, il campione VAI 116 sembra mantenere ancora un'impronta "radiogenica" che tende tuttavia a scomparire in prossimità della confluenza dell'Usciana in Arno, a causa di interazioni con sedimenti recenti. Analogamente, l'elevato rapporto isotopico del campione CA II in Casentino, è imputabile all'alterazione della Formazione arenacea del Cervarola-Falterona, anch'essa costituita da frammenti metamorfici paleozoici.

7. - L'ORIGINE DEI SOLUTI NELLE ACQUE SUPERFICIALI DEL BACINO DELL'ARNO

I dati spaziali e temporali della composizione chimica delle acque del reticolo idrografico dell'Arno, caratterizzato da un ampio intervallo di variabilità, tipico di molti grandi sistemi fluviali (e.g. GIBBS, 1970; HOLLAND, 1978; MEYBECK, 1987; BERNER & BERNER, 1996), hanno evidenziato la quantità e la complessità dei fattori che contribuiscono al chimismo delle acque (precipitazioni meteoriche, interazione acqua-roccia-suolo e l'attività antropica).

In generale, il contributo atmosferico comprende: soluti, gas, condensati e polveri sottili derivanti da emissioni biologiche, prodotti di combustione, eruzioni vulcaniche (STALLARD & EDMOND, 1981); comprende anche aerosol marini, i quali tendono a diminuire allontanandosi dalle coste (e.g. STALLARD & EDMOND, 1981; NÉGREL *et alii*, 1993). I processi di interazione acqua-roccia-suolo sono regolati principalmente dalla litologia e, quindi, dai meccanismi di dissoluzione dei componenti minerali dei suoli e rocce, oltre che da fattori cinetici (e.g. STUMM & MORGAN, 1996; BOWSER & JONES, 2002). Infine,

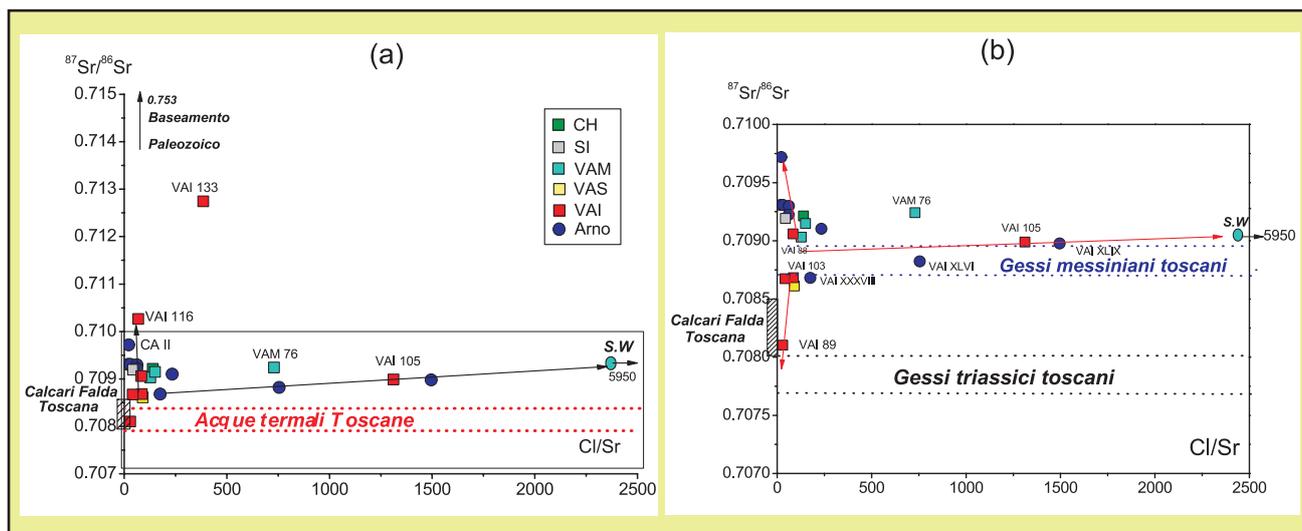


Fig. 37 - a) Diagramma binario $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Cl/Sr; b) in figura b è riportata l'ingrandimento della porzione evidenziata.
 - a) Binary diagram of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio versus Cl/Sr; b) inset of the evidenced area.

il contributo antropico è generalmente legato all'immissione diretta nelle acque fluviali di scarichi domestici, industriali ed agro-zootecnici.

L'influenza di carattere chimico degli agenti atmosferici sulle acque superficiali viene rapidamente obliterata da quella degli altri processi, rendendo difficile il loro riconoscimento. Il diagramma di Gibbs, utilizzato nel capitolo 5 per la classificazione delle acque superficiali (fig. 14), ha indicato come le acque del Bacino dell'Arno non presentino caratteristiche chimiche dalle quali emerga un contributo meteorico significativo. Questo, infatti, interessa parzialmente solo i campioni prelevati nelle aree sorgive dell'Arno (Capo d'Arno, CA I) e del Torrente Zambra (VAI 133). Pertanto, sulla scorta di questo risultato, gli effetti chimici del contributo atmosferico sulle acque del Bacino dell'Arno possono essere considerati trascurabili e, come tali, non verranno trattati nella presente discussione.

7.1. - PROCESSI DI INTERAZIONE ACQUA-ROCCIA

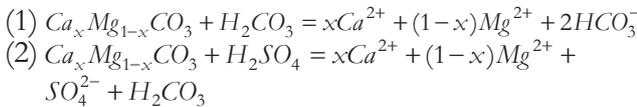
Da un punto di vista generale i processi di interazione delle acque con i suoli e le rocce possono essere riconducibili ad una serie di reazioni chimiche, principalmente di neutralizzazione, alle quali partecipano acidi organici ed inorganici, e i minerali. Gli acidi derivanti da gas atmosferici (CO_2 , 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.

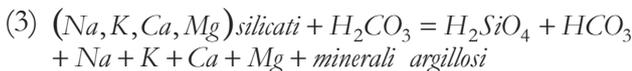
Sulla base del chimismo del campionamento effettuato a scala bacinale nel periodo maggio-agosto 2002, la facies geochimica più frequente è quella bicarbonato-calcica (fig. 15, fig. 16). Questa composizione può essere convenientemente descritta, a livello regionale, usando il diagramma binario ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) 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 CO₂ atmosferica. Sempre in figura 38 si può notare come la maggior parte delle acque tenda ad allinearsi lungo la retta $m\text{HCO}_3^- = 2m\text{Ca}^{2+}$, 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 $m\text{HCO}_3^- = m\text{Ca}^{2+}$. L'influenza dell'interazione tra CO₂ e acque del Bacino dell'Arno è visibile anche dal diagramma pH vs. log P_{CO₂} (fig. 39) dove, come atteso, si osserva una relazione inversa. La CO₂ prodotta dai batteri presenti nei suoli, insieme a quella disciolta nelle acque meteoriche, tende a solubilizzarsi, e parzialmente a speciarsi, nelle acque dei fiumi, in funzione della propria pressione parziale, regolando strettamente ed in maniera inversa il pH delle soluzioni.

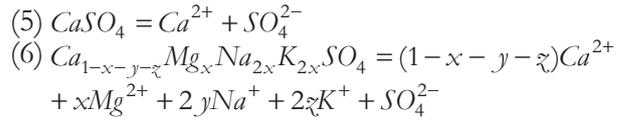
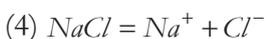
La dissoluzione dei minerali carbonatici è favorita dall'azione dell'acido carbonico H₂CO₃ per solubilizzazione di CO₂ e dall'acido solforico H₂SO₄, derivante dalla dissoluzione di H₂S e SO₂ atmosferica e/o per ossidazione di solfuri. Le reazioni (congruenti) di alterazione, possono dunque essere espresse 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-

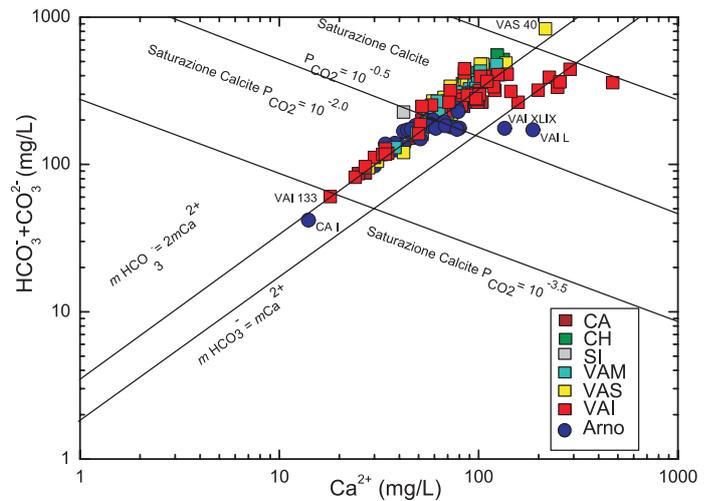


Fig. 38- Diagramma binario (HCO₃⁻+CO₃²⁻)-Ca. Simbologia di riferimento: cerchio blu, Arno; quadrato tributari: marrone, Casentino (CA); verde, Valdichiana (CH); azzurro, Valdarno Medio (VAM); giallo, Valdarno Superiore (VAS); grigio, Sieve (SI); rosso, Valdarno Inferiore (VAI). - Binary diagram of (HCO₃⁻+CO₃²⁻) 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.

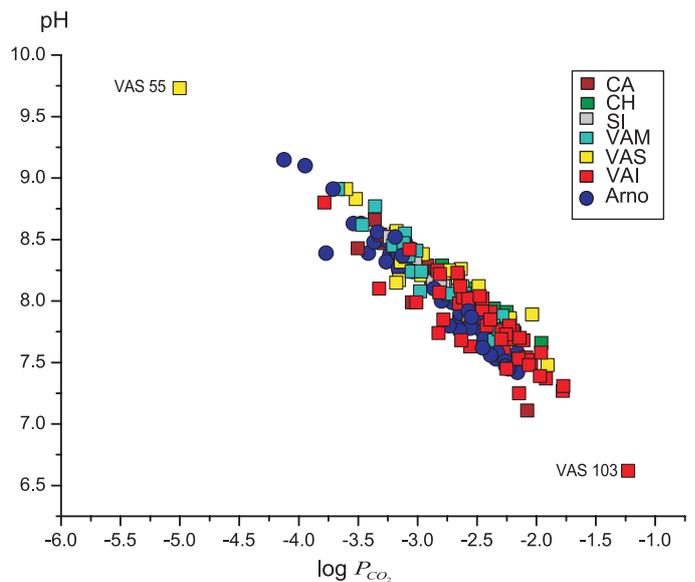


Fig. 39 - Diagramma binario pH vs. log P_{CO₂}. Simboli come in figura 38 - Binary diagram of pH vs. log P_{CO₂}. Symbols as in figure 38.

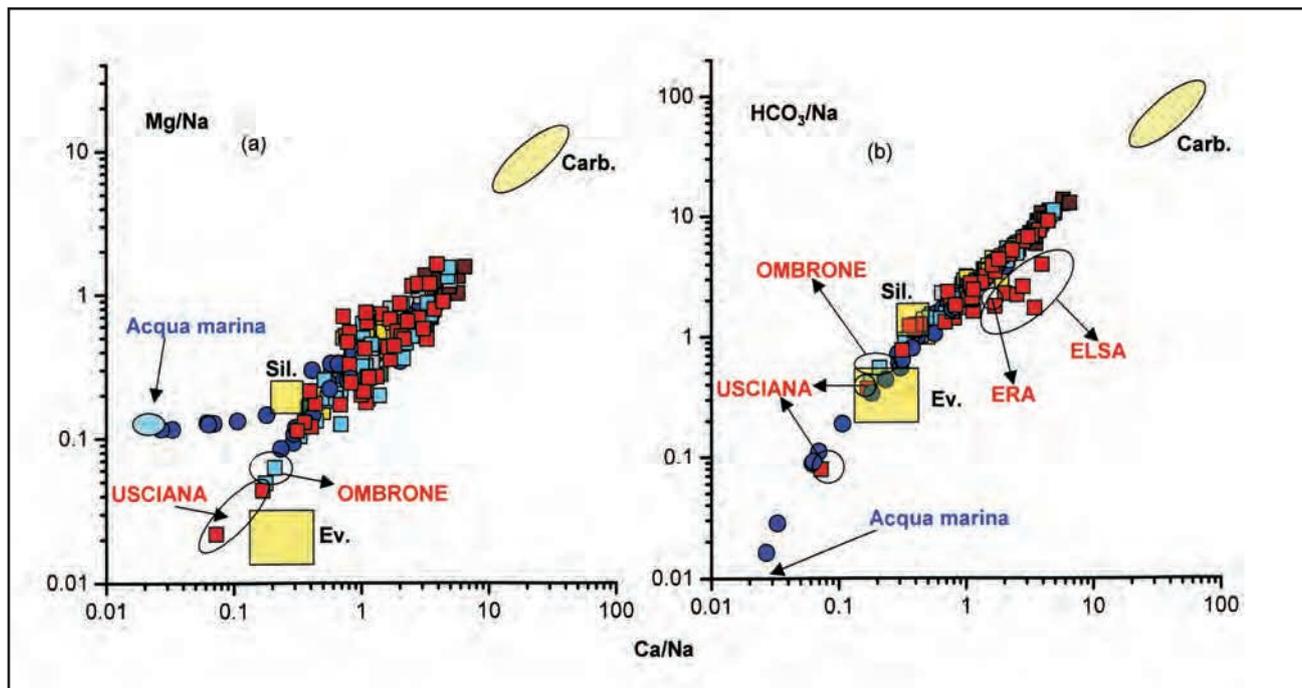


Fig. 40- Diagrammi binari in rapporti molari di Mg/Na-Ca/Na (a) e HCO₃⁻/Na-Ca/Na (b). I simboli come in figura 38. I campi delle rocce silatiche, rocce carbonatiche e rocce evaporitiche sono da GAL LARDET *et alii* (1997).
 - Binary diagrams as molar ratios of HCO₃⁻/Na-Ca/Na (b) and Mg/Na-Ca/Na (a). Symbols as in figure 38. The evaporite, carbonate and silicate rock fields are by GAILLARDET *et alii* (1997).

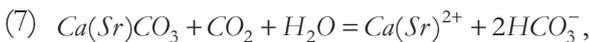
cano ioni in grado di caratterizzare chimicamente la soluzione acquosa con la quale interagiscono. La composizione chimica dell'acqua dipenderà infatti dal tipo litologico presente, ma anche dalla velocità con il quale questo viene alterato. MEYBECK (1987) ha stimato che le rocce carbonatiche ed evaporitiche sono, rispettivamente, da 12 e da 40 a 80 volte più rapidamente alterabili delle rocce silatiche (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 in precedenza proposto da NEGREL *et alii* (1993), e ripreso successivamente da GAL LARDET *et alii* (1997) e HAN & LU (2004), i rapporti molari delle specie Ca²⁺/Na⁺, HCO₃⁻/Na⁺ e Mg²⁺/Na⁺ possono essere utilizzati come parametri discriminanti dei contributi provenienti dalle formazioni carbonatiche, silatiche 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 del Arno, per il periodo maggio-agosto 2002 sono state riportate nei diagrammi binari Mg²⁺/Na⁺ vs. Ca²⁺/Na⁺ e HCO₃⁻/Na⁺ vs. Ca²⁺/Na⁺ (fig. 40), insieme ai campi delle composizioni derivanti dall'alterazione dei tre principali end-member (rocce silatiche, rocce carbonatiche e rocce evaporitiche;

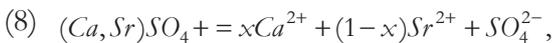
GAL LARDET *et alii*, 1997), caratterizzanti il substrato della maggior parte dei bacini fluviali mondiali e corrispondenti anche a quello del Bacino del Arno. La dimensione e la forma delle aree degli end-member sono definite in base alle composizioni medie mondiali dei tipi relativi. In entrambi i diagrammi di figura 40, la maggior parte dei campioni si distribuisce fra i campi naturali rappresentativi delle rocce carbonatiche e silatiche, l'alterazione delle quali appare regolare la composizione principale delle acque superficiali del Bacino del Arno. In figura 40a (Mg²⁺/Na⁺ vs. Ca²⁺/Na⁺) sono tuttavia evidenzabili due andamenti che si discostano da quelli principali. Il primo è il tipico delle acque del Arno in prossimità della foce (VAI LXV, VAI LXV, VAI LXVI, VAI LXVI e VAI L), le quali tendono ad allinearsi verso la composizione dell'acqua marina a causa dei processi di mescolamento conseguenti a che si estendono fino a 25 km nell'entroterra. Il secondo è rappresentato dalle acque del Canale Usciana, del Fiume Ombro, del Canale Sottomatore 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 talitobgia, è possibile attribuire questo andamento ad effetti derivanti da processi antropici. In fine, in figura 40b (HCO₃⁻/Na⁺ vs. Ca²⁺/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 geochemico 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:

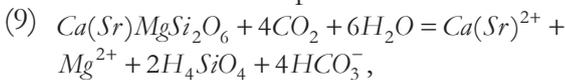
- dissoluzione di calcite:



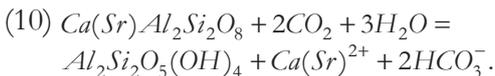
- dissoluzione di solfato:



- 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

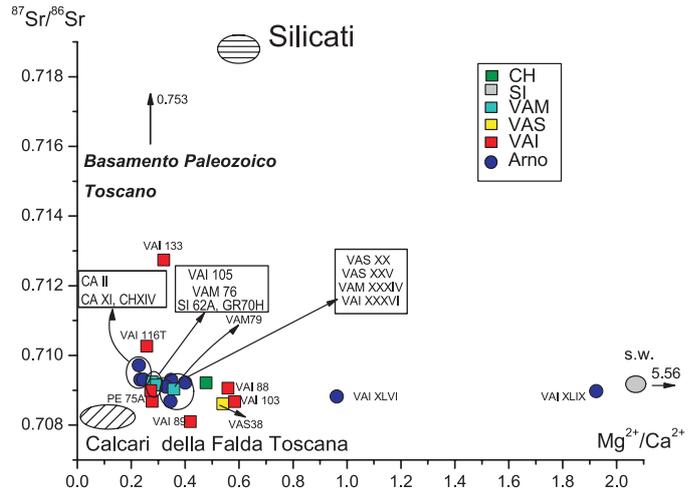


Fig. 41 - Diagramma binario $^{87}Sr/^{86}Sr$ - Mg/Ca . Simboli come in figura 38. S.W.: acqua marina. End member: silicati, HAN & LIU, (2004); calcari Falda Toscana: $^{87}Sr/^{86}Sr$ da CORTECCI & LUPI (1994) e Mg/Ca da DUCHI & VINCI (1980).

- 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 geochemici, 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

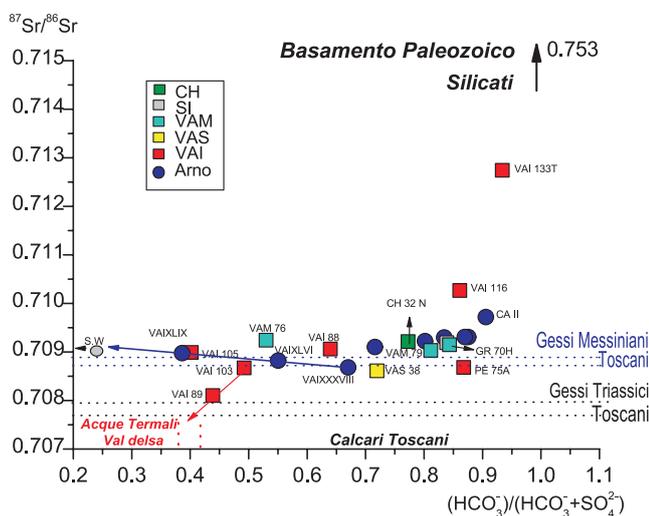


Fig. 42 - Diagramma binario $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $\text{HCO}_3^-/(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$. Simboli come in figura 38; S.W.: acqua marina. In tratteggio azzurro e nero sono riportati gli intervalli del rapporto isotopico dello Stronzio, rispettivamente dei Gessi Messiniani e di 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).

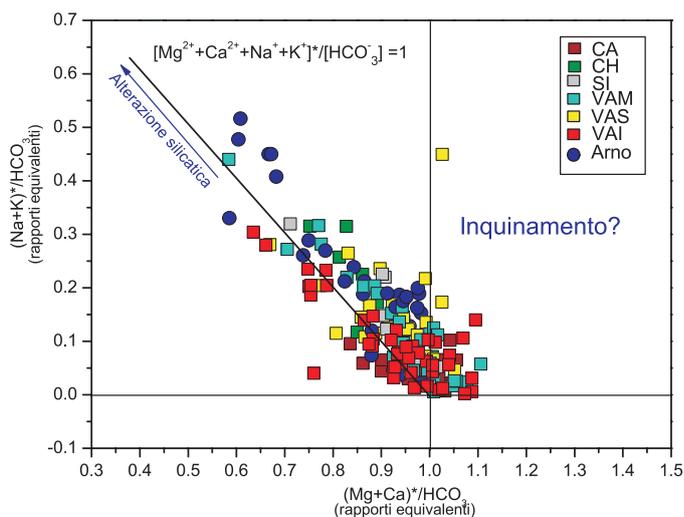


Fig. 43 - Diagramma binario $(\text{Na}^++\text{K}^+)/(\text{HCO}_3^-)$ - $(\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+})/(\text{HCO}_3^-)$. Simboli con in figura 38 (vedi testo per il significato di *). - Binary diagram of $(\text{Na}^++\text{K}^+)/(\text{HCO}_3^-)$ vs. $(\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+})/(\text{HCO}_3^-)$. 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 $[\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-]=1$ 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-

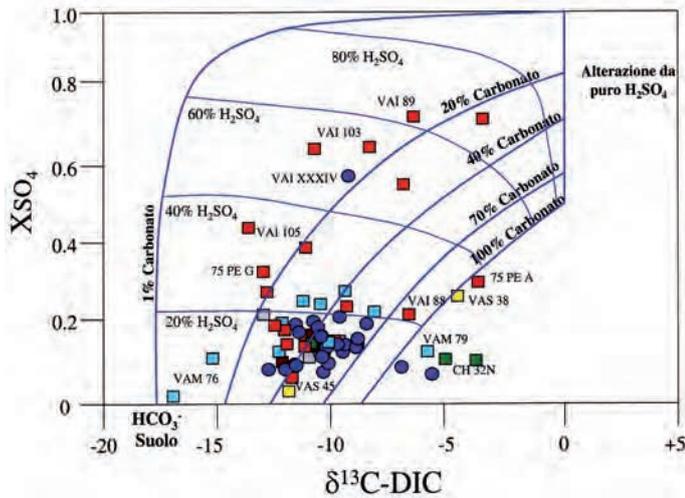


Fig. 44 - Diagramma binario X_{SO_4} - $\delta^{13}C_{DIC}$ (per dettagli vedi testo).
 - Binary diagram of X_{SO_4} (see text for further details) vs. $\delta^{13}C_{DIC}$. Symbols as in figure 38.

tazione può valere anche per la 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.

In fine, gli elevati valori di X_{SO_4} per le acque del Elsa (VAI 103) e del Era (VAI 89) sono riconducibili alle rocce evaporitiche presenti nei loro bacini. Tuttavia, la posizione dei campioni nel modello associata 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 circola in bacini esenti da rocce di tipo evaporitico. L'utilizzo e l'aggiustamento di questo schema alle acque del Bacino del 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 rilevare in formazioni di carattere geoambientale nei sistemi fluviali.

7.2. - L'INFLUENZA ANTROPICA SUL BACINO

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

TDS = 82 mg/L) a Cucagna (~ 40 km dalla foce VAI XXI 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 circolazione e di interazione acqua-roccia, in parte dall'attività antropica, la quale interviene quotidianamente nel sistema fluviale domestico industriale e agro-zootecnico (TOGNOTTI *et alii*, 1998). L'abbinamento dei diversi contributi in termini ad elevata densità abitativa e consistente vocazione industriale, come appunto è il Bacino del 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.

All'evoluzione, l'uso di pesticidi diserbanti e, in maniera ancora più massiccia, quella 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 del Arno, i valori elevati del rapporto Br^-/Cl^- in figura 26 per i tributari del Canale Emisario (bocca di Arnaccio), del Torrente Esse (tributario del Canale Maestro della Chiana) e del Fiume Sive (bocca di Saggina) sono stati imputati al miscelamento antropogenico 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

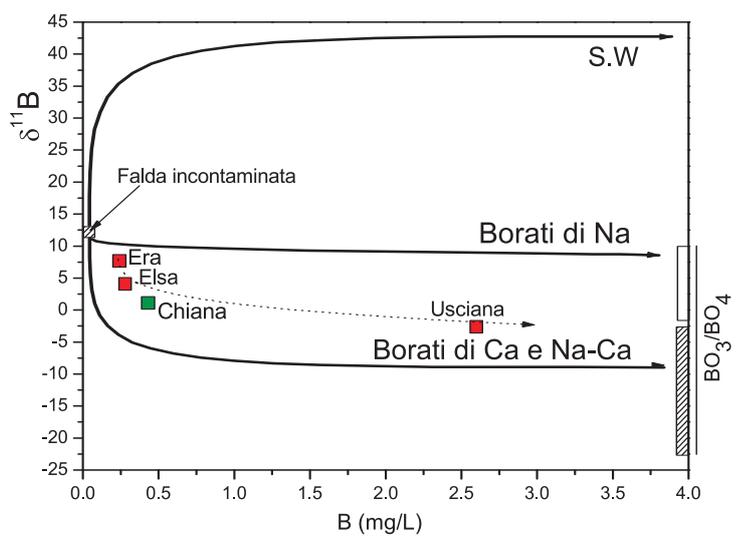
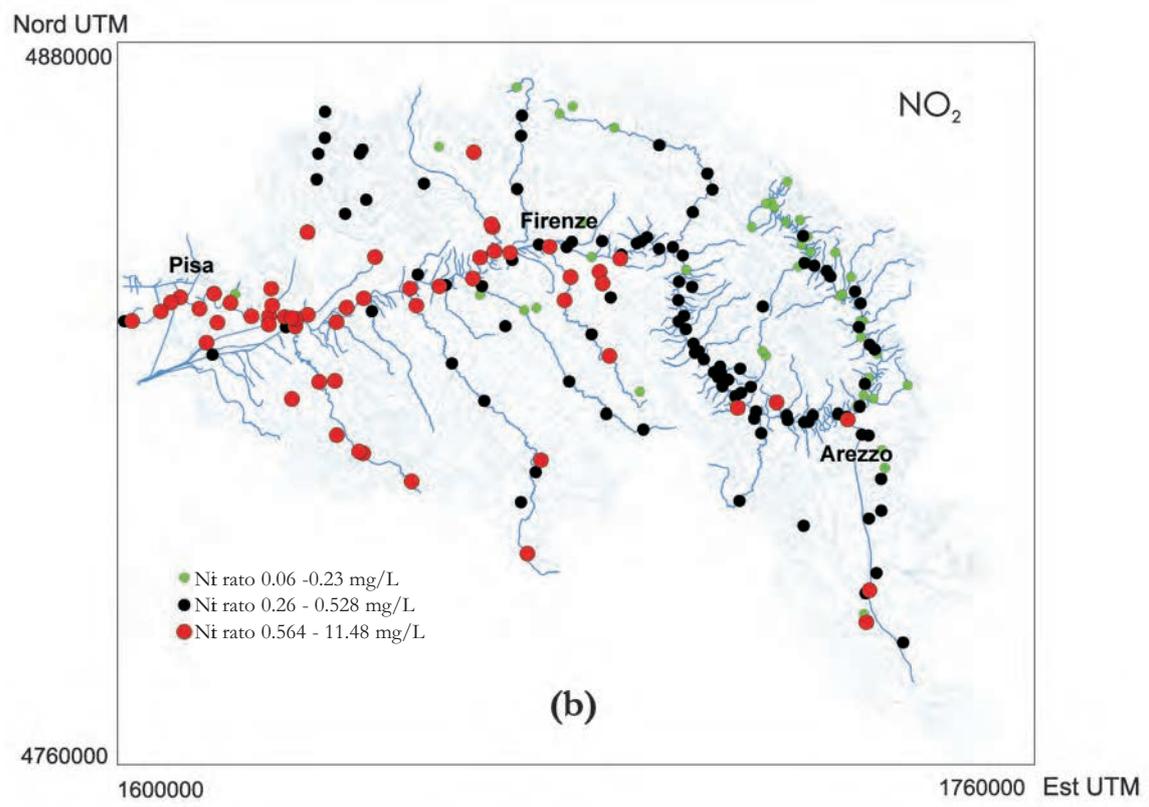
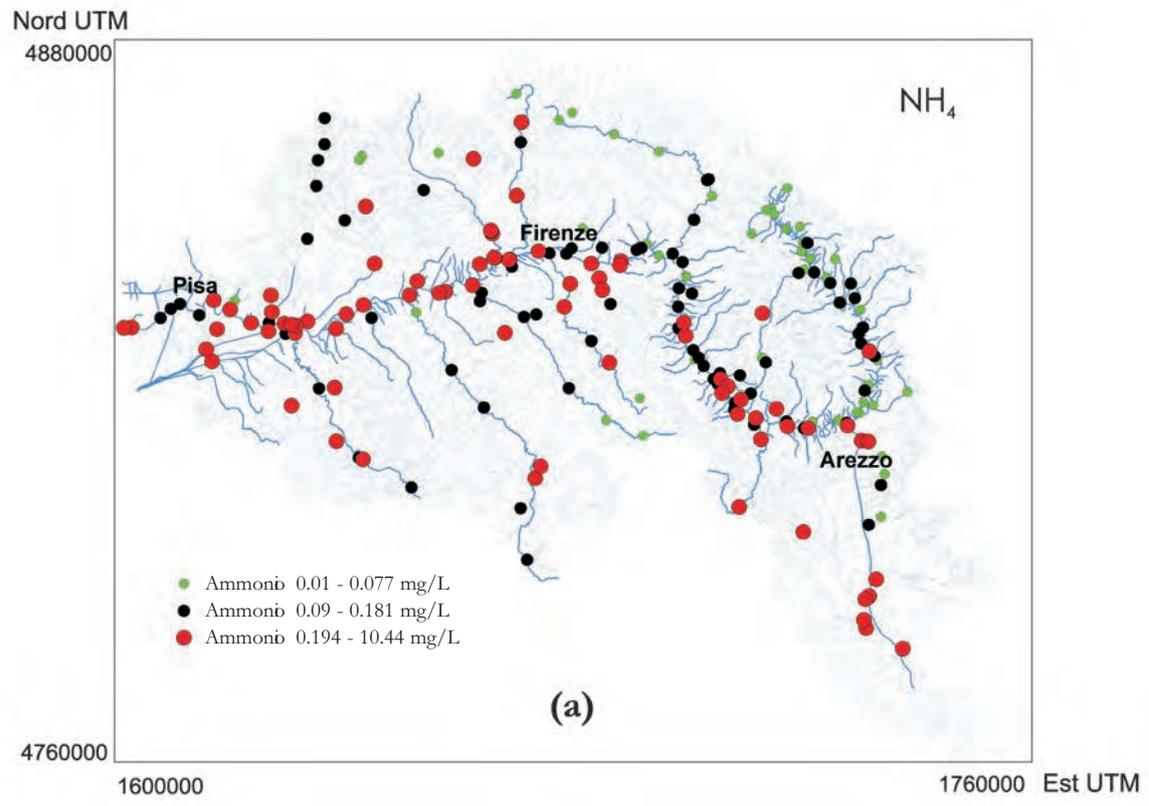


Fig. 45 - Diagramma binario di miscelazione $\delta^{11}B$ -B. Gli end-member relativi ai borati di Ca e Na-Ca sono tratti da Barth (1999).
 - Binary mixing diagram of $\delta^{11}B$ -B vs. B mixing. End-member Na-Ca and Ca borates are from Barth (1999).



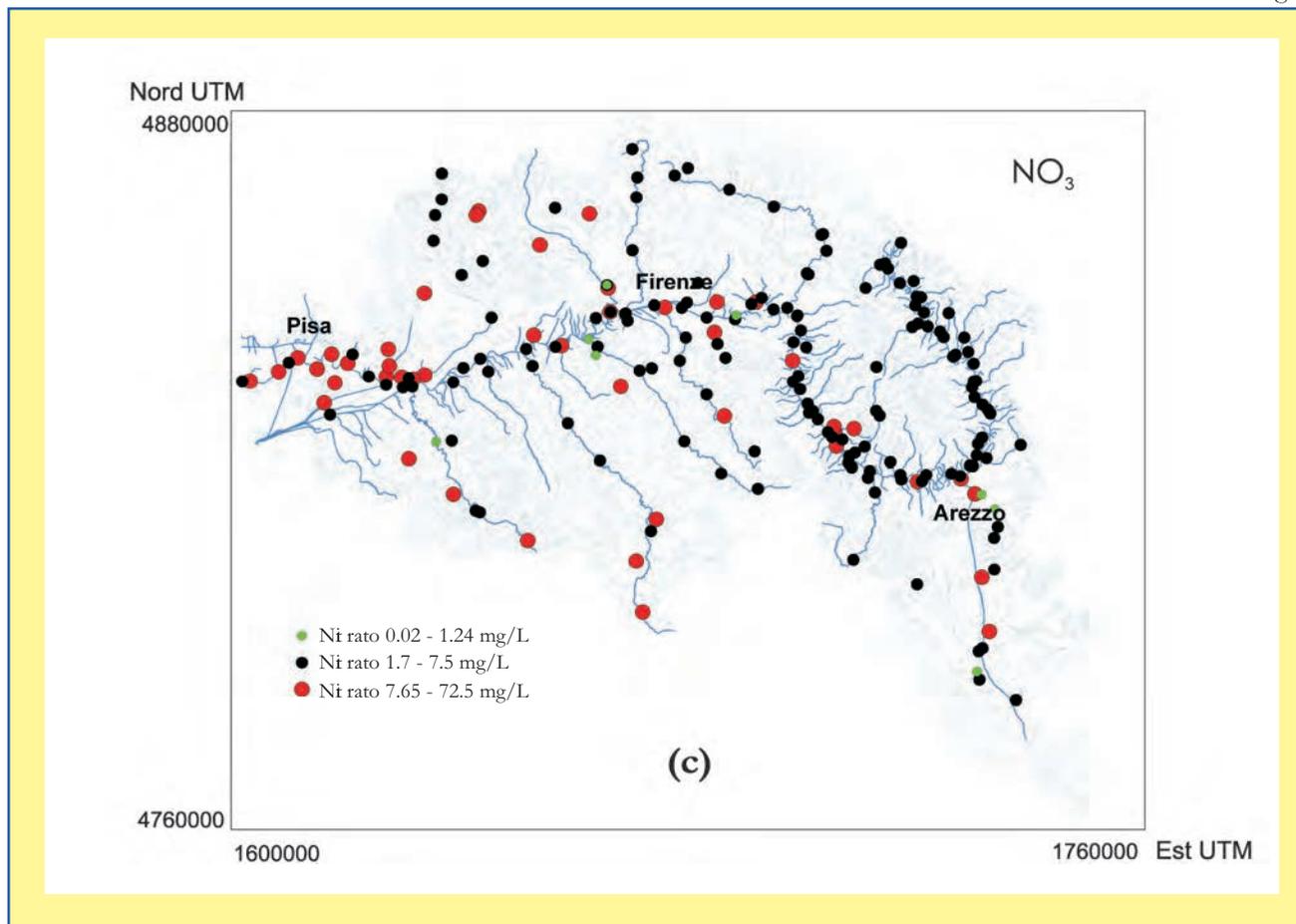
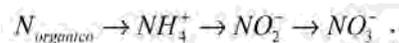


Fig. 46 - Distribuzione spaziale delle specie azotate. NH_4 (a); NO_2 (b); NO_3 (c). Gli intervalli relativi alle specie azotate sono stati ottenuti considerando i quartili Q_1 (=25%) e Q_3 (=75%) della distribuzione ordinata, ovvero: <25%; 25-75%; >75%.
 - Spatial distribution of the nitrogenated species 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 contaminata 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 quello tipico dei perborati di sodio ($\delta^{11}\text{B} = -2.8 \pm 0.9\text{‰}$; BARTH, 1998) e dei detergenti ($\delta^{11}\text{B} = -2.9 \pm 3.1\text{‰}$; E. NHUT *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 Lardereb (PENNES *et alii*, 2006) e boro antropico.

Il contenuto delle specie azotate, fra le componenti chimiche in fase acquosa, è quello che maggiormente riflette l'impatto antropico connesso ai 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

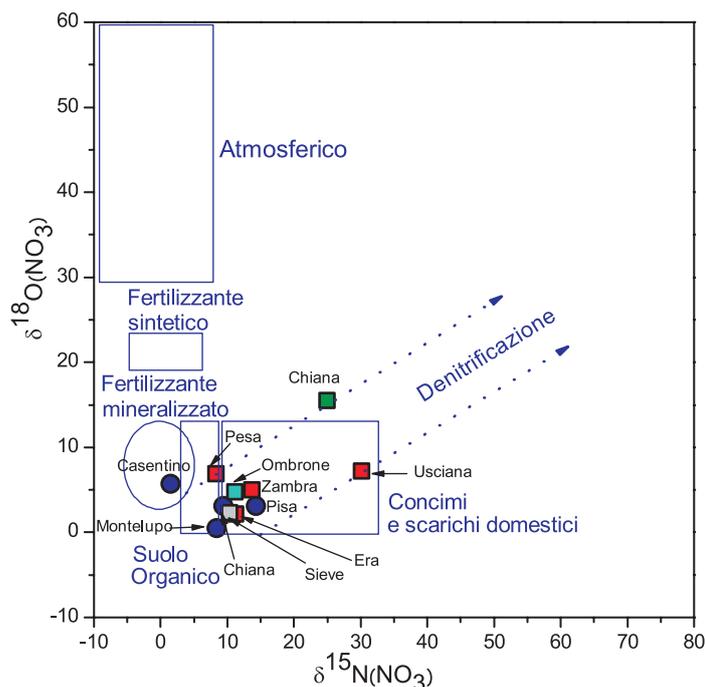


Fig. 47 - Diagramma binario dei rapporti isotopici di Azoto e Ossigeno nei nitrati. Simbologia di riferimento: cerchio pieno, Arno; quadrato, tributari distinguendo per colore i sotto-bacini di appartenenza (verde, Valdichiana; azzurro, Valdarno Medio; rosso, Valdarno Inferiore; grigio, Sieve).

- 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-

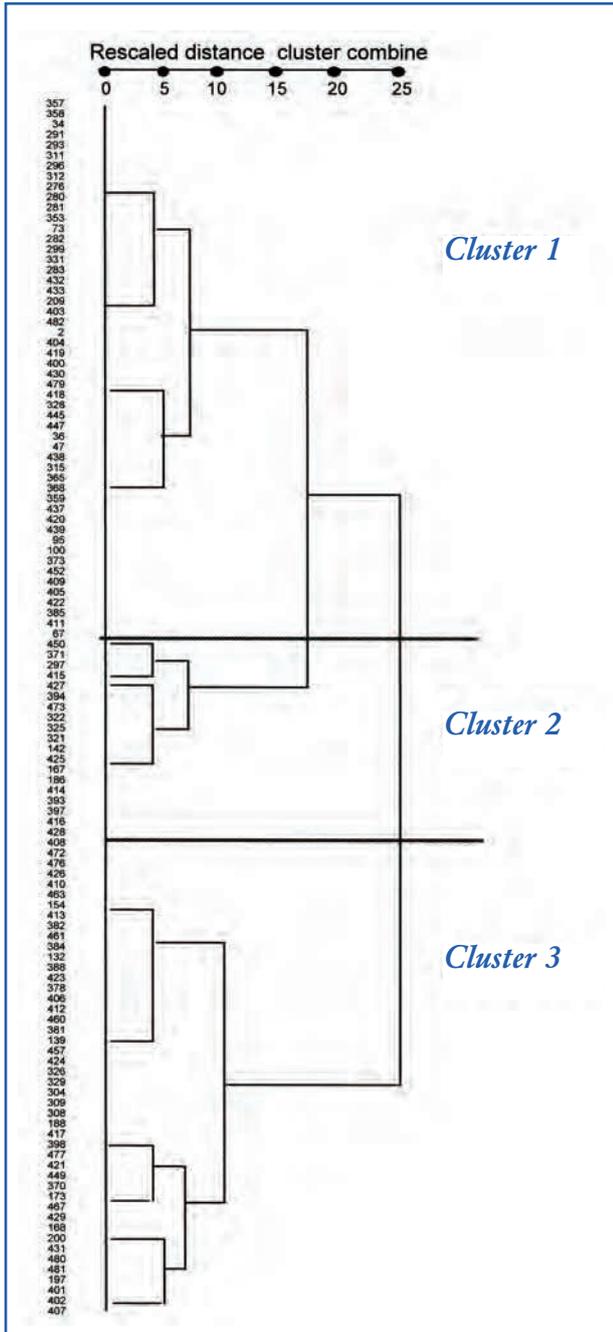


Fig. 48 - Dendrogramma che mostra il raggruppamento (somiglianza) tra campioni di acqua considerando tutti i campionamenti in base ai contenuti degli elementi in tracce.

- 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.

le zazioni 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 evidenti 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 (solfati e carbonati) sono i soli responsabili della composizione chimica degli elementi in traccia;

ii) cluster 2, relativo ad aree interessate da effetti derivanti dalle sollecitazioni di rocce evaporitiche o dal miscelamento di acque termali in accordo con le massime concentrazioni osservate per B, Li e SO_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 Ego;.

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.

Si 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 geochimiche" relativamente ben differenziate all'interno del Bacino del Arno. Le acque superficiali che in esse vi circolano rappresentano il risultato di un processo di interazione acqua-carbonati/solfati 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 del inquinamento antropico tende a concentrarsi nella fascia centrale del bacino e coincide con il comprensorio concarnò, 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 agro-zootecnica, mentre le aree del Casentino, della Valdichiana, della Pesa e della Sieve, rappresentano a tutt'oggi delle oasi relativamente contaminate, anche se è prevedibile che l'"onda antropica" risulti in qualche misura ad innaccare la natura.

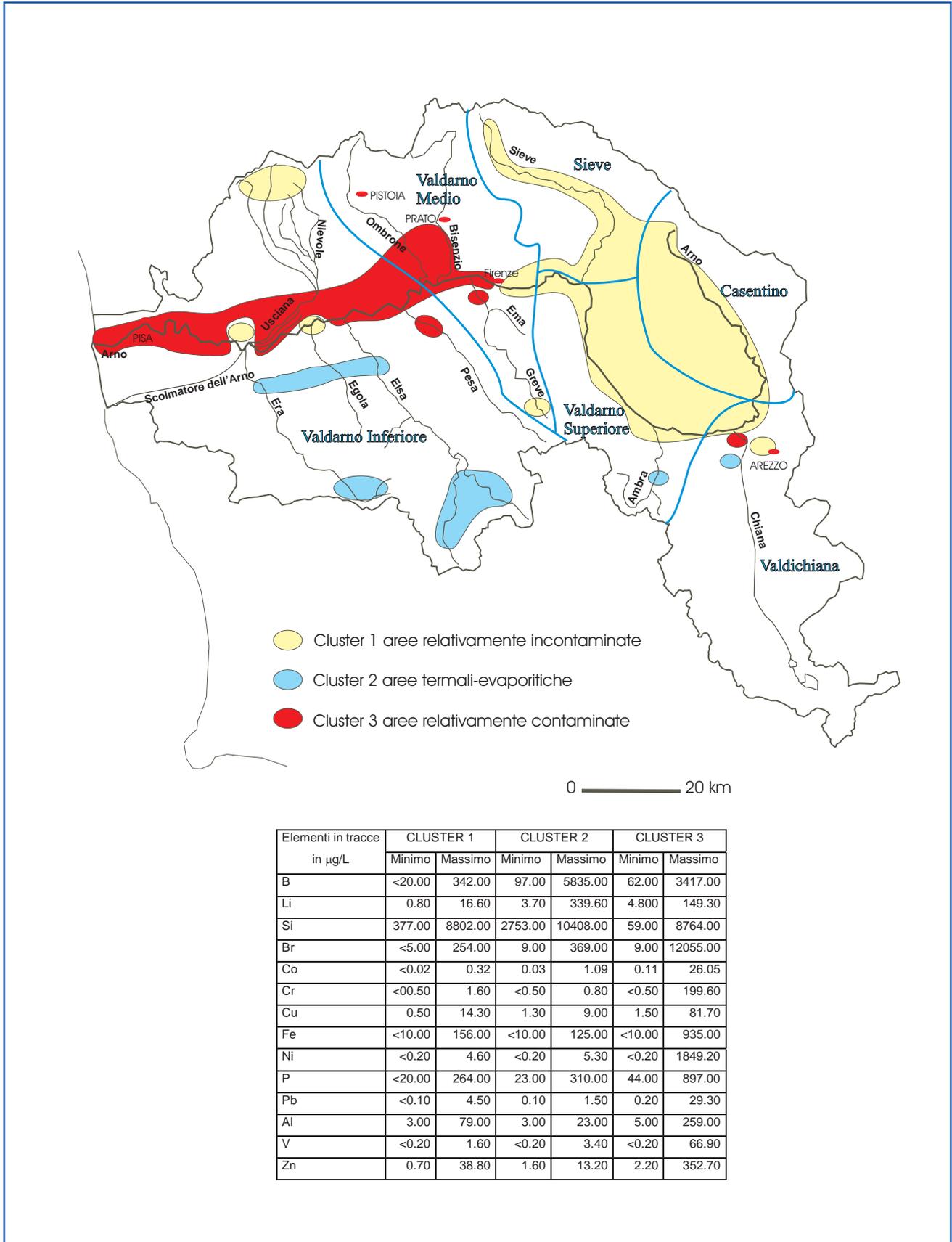


Fig. 49 - Rappresentazione spaziale dei cluster e suddivisione degli elementi in tracce tenendo conto dei valori massimi e minimi riportati nella tabella allegata.
 - Spatial distribution of the cluster. Trace elements have been divided by considering minimum and maximum values in the included table.

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.

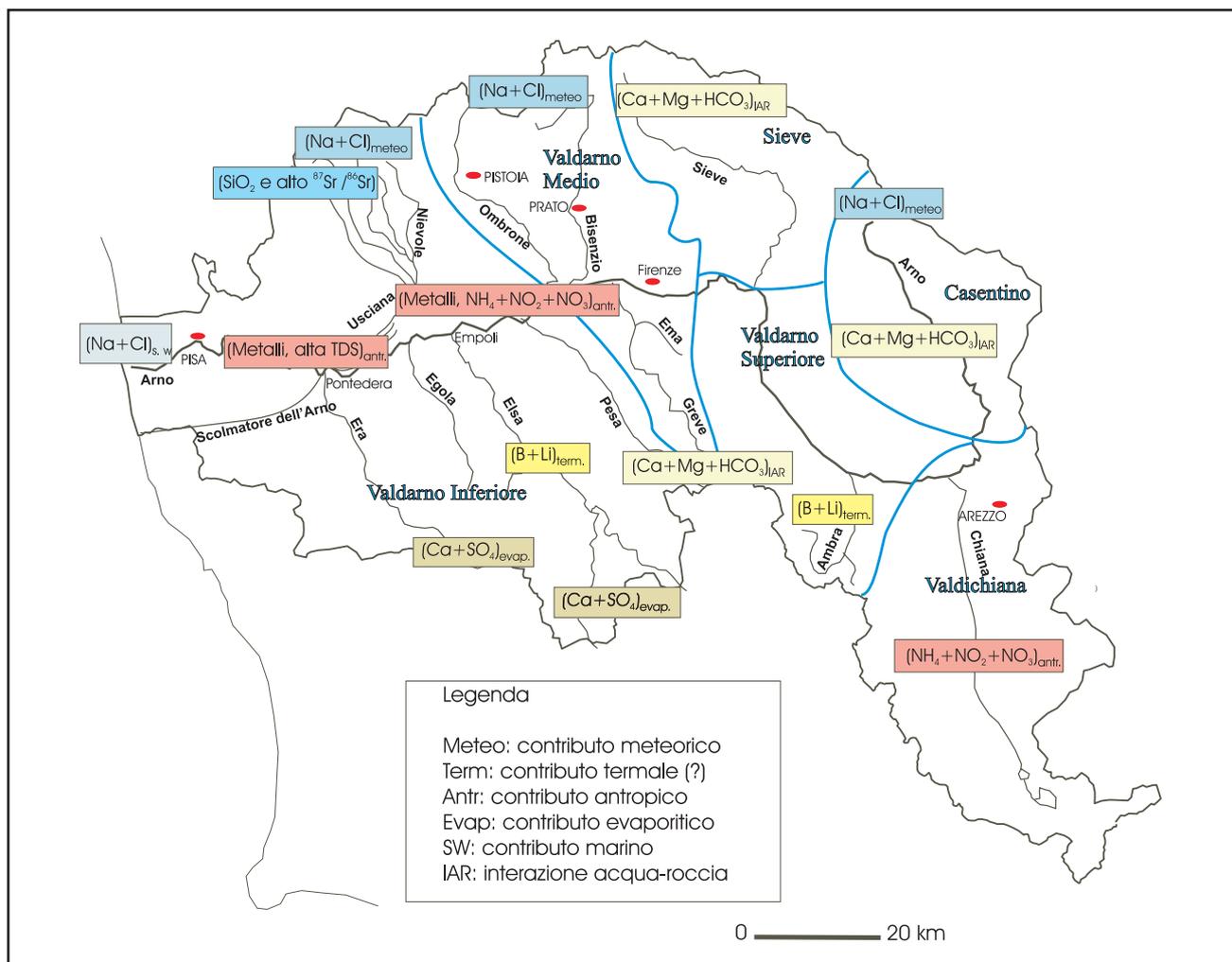


Fig. 50 - Schema riassuntivo dei contributi naturali ed antropici relativi al Bacino dell'Arno
 - Schematic diagram of the anthropogenic and natural inputs in the Arno Basin.

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 $[(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}), \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NH}_4^+, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{SiO}_2, \text{B}]$; 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

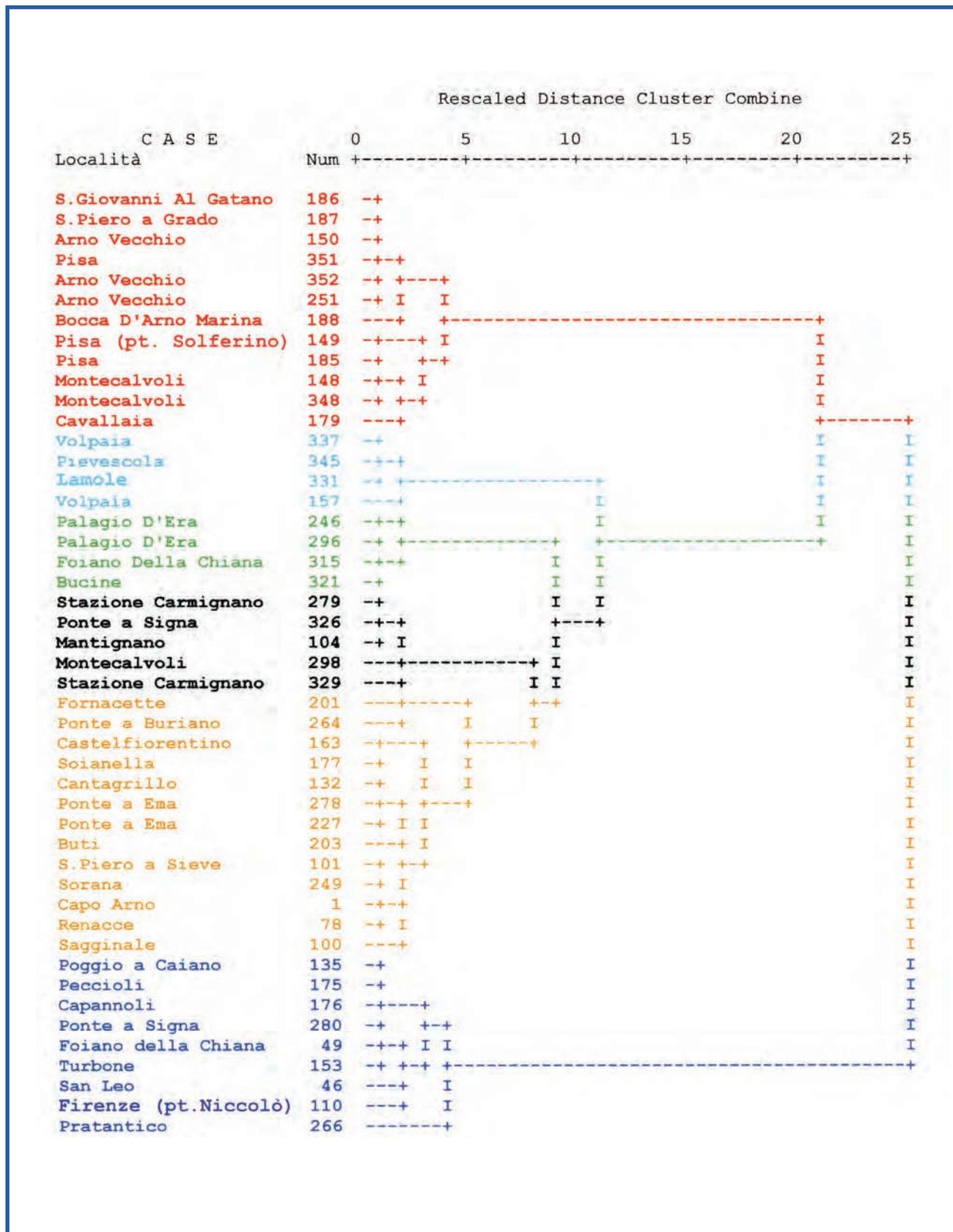


Fig. 51 - Dendrogramma ottenuto applicando la procedura di cluster analysis su 47 composizioni atipiche (arancione = cluster 1; blu = cluster 2; nero = cluster 3; rosso = cluster 4; celeste = cluster 5; verde = cluster 6).
 - Dendrogram obtained by the method of cluster analysis on the 47 atypical compositions (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	SiO₂	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)				

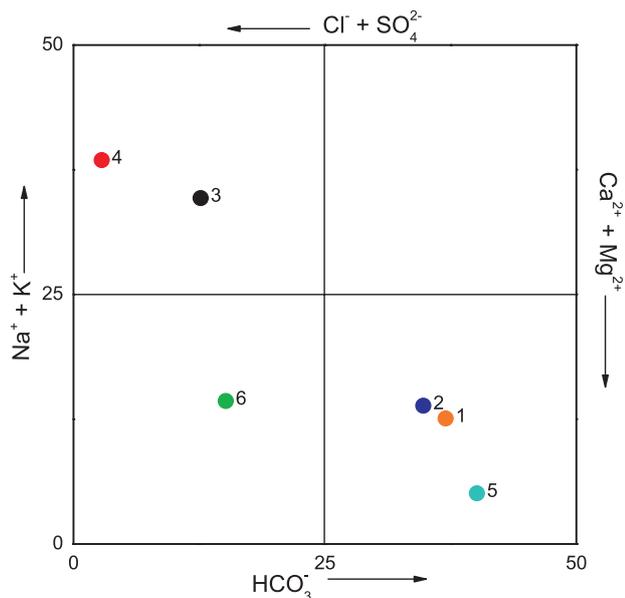


Fig. 52 - Diagramma quadrato per i 6 cluster. Simboli come in figura 51.
- Square diagram of the median values for the 6 clusters. Symbols as in figure 51.

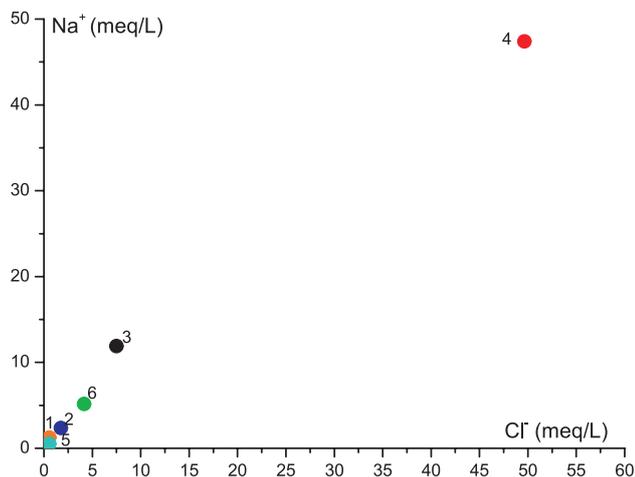


Fig. 53 - Diagramma binario vs. Na^+Cl^- per i 6 cluster. Simboli come in figura 51.
- Binary diagram of vs. Na^+Cl^- for the 6 clusters. Symbols as in figure 51.

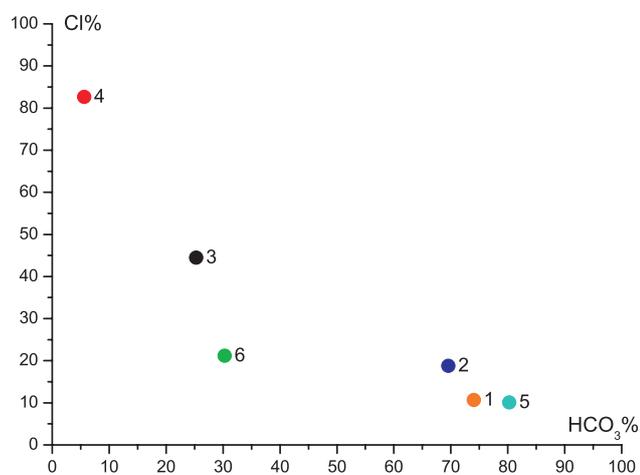


Fig. 54 - Diagramma binario delle percentuali del contenuto di Cl^- e HCO_3^- rispetto al TZ^- (in meq/L) per i 6 cluster. Simboli come in figura 51.
- Binary diagram in % of Cl^- and HCO_3^- with respect to TZ^- (in meq/L) for the 6 clusters. Symbols as in figure 51

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 meq/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

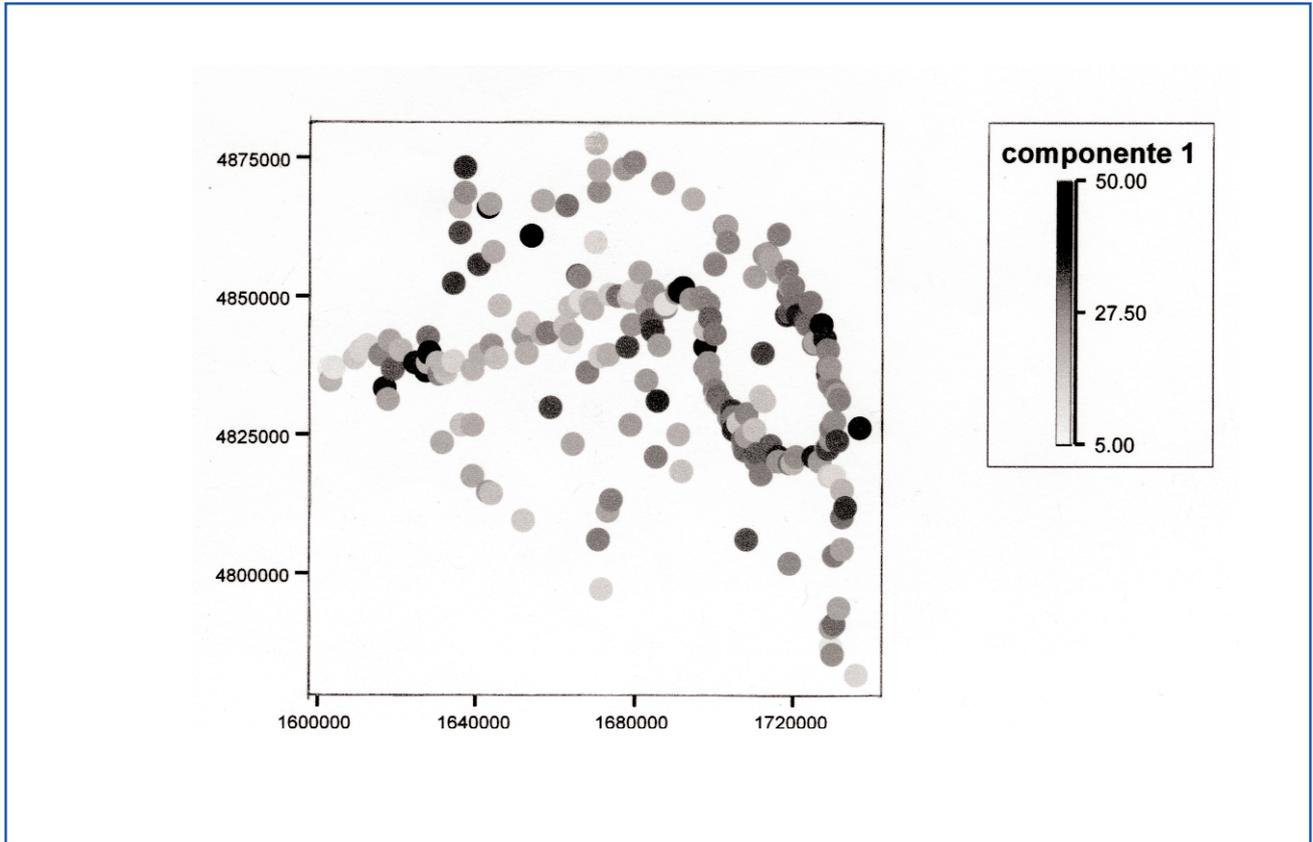


Fig. 55 - Distribuzione spaziale dei valori percentuali del componente 1.
 - Spatial distribution of the percent values for the component 1.

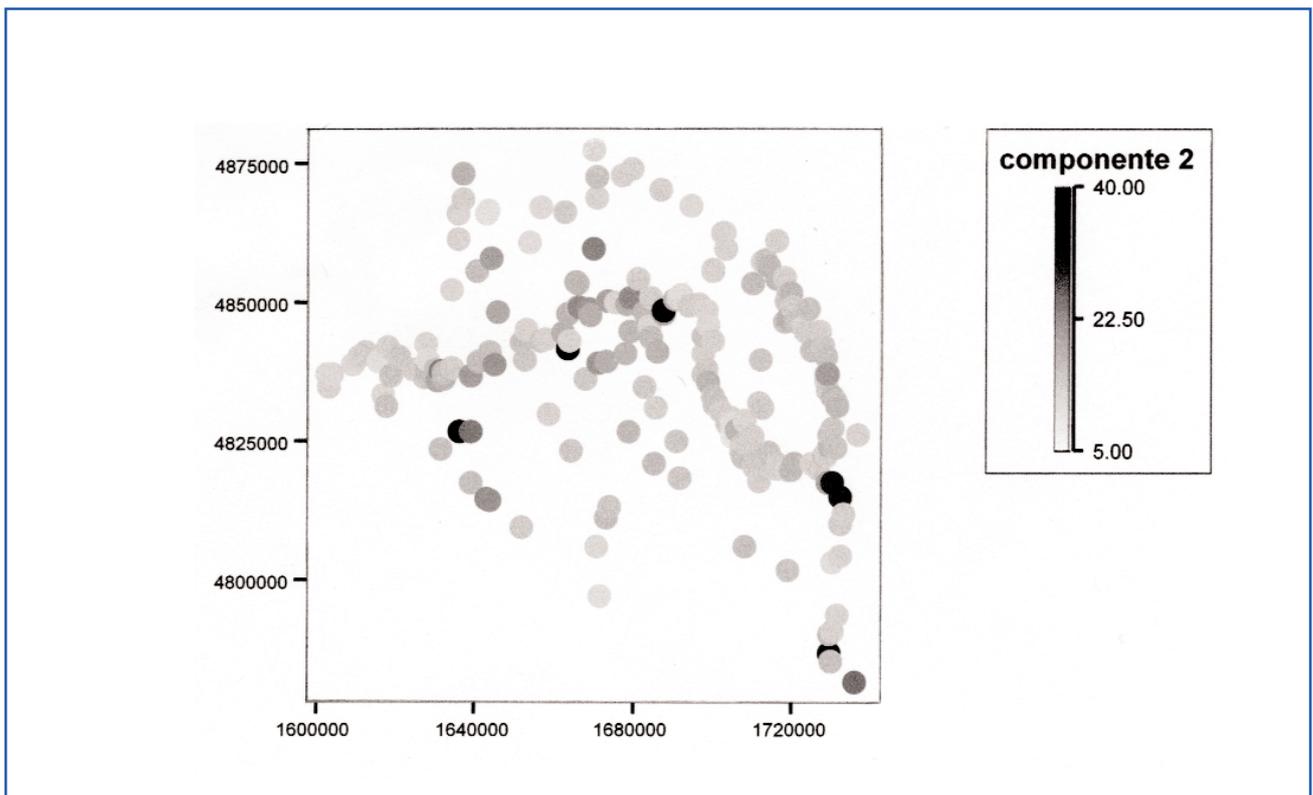


Fig. 56 - Distribuzione spaziale dei valori percentuali del componente 2.
 - Spatial distribution of the percent values for the component 2.

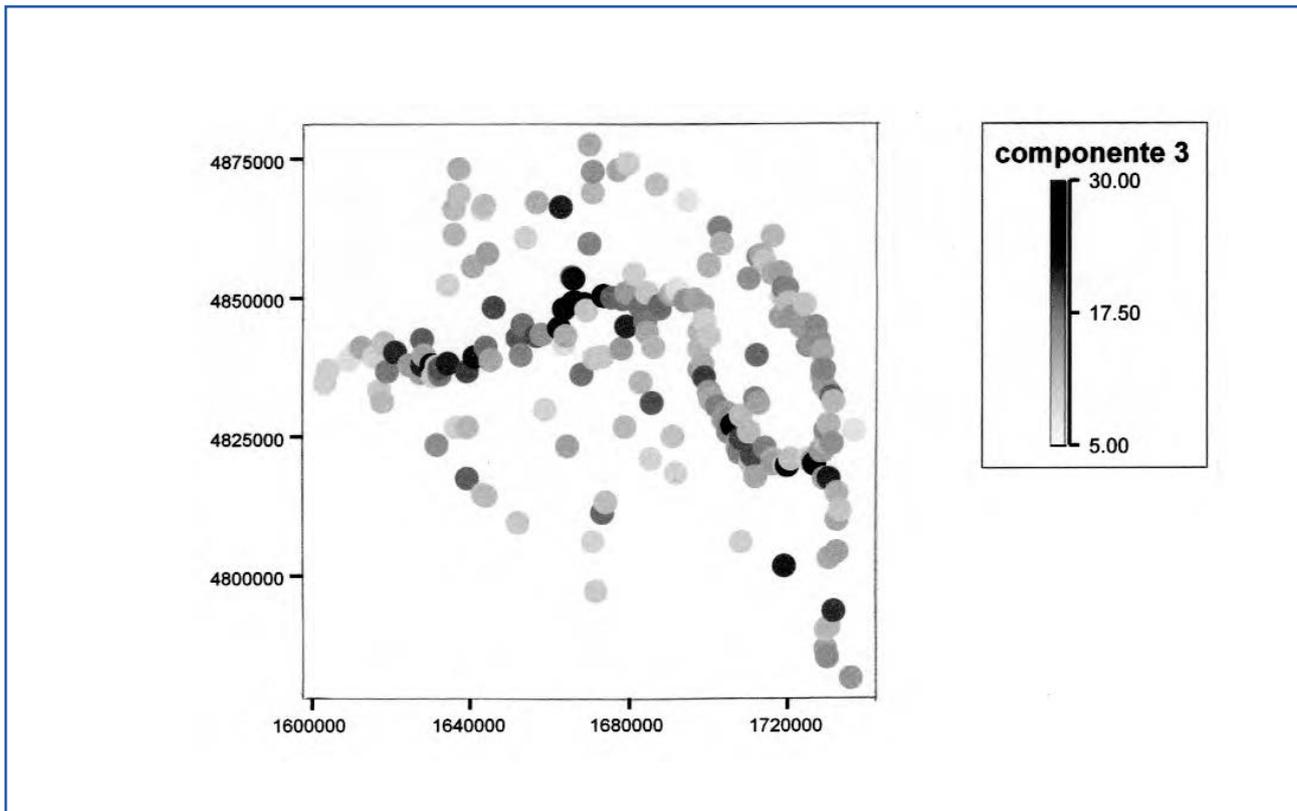


Fig. 57. Distribuzione spaziale dei valori percentuali del componente 3.
- Spatial distribution of the percent values for the component 3.

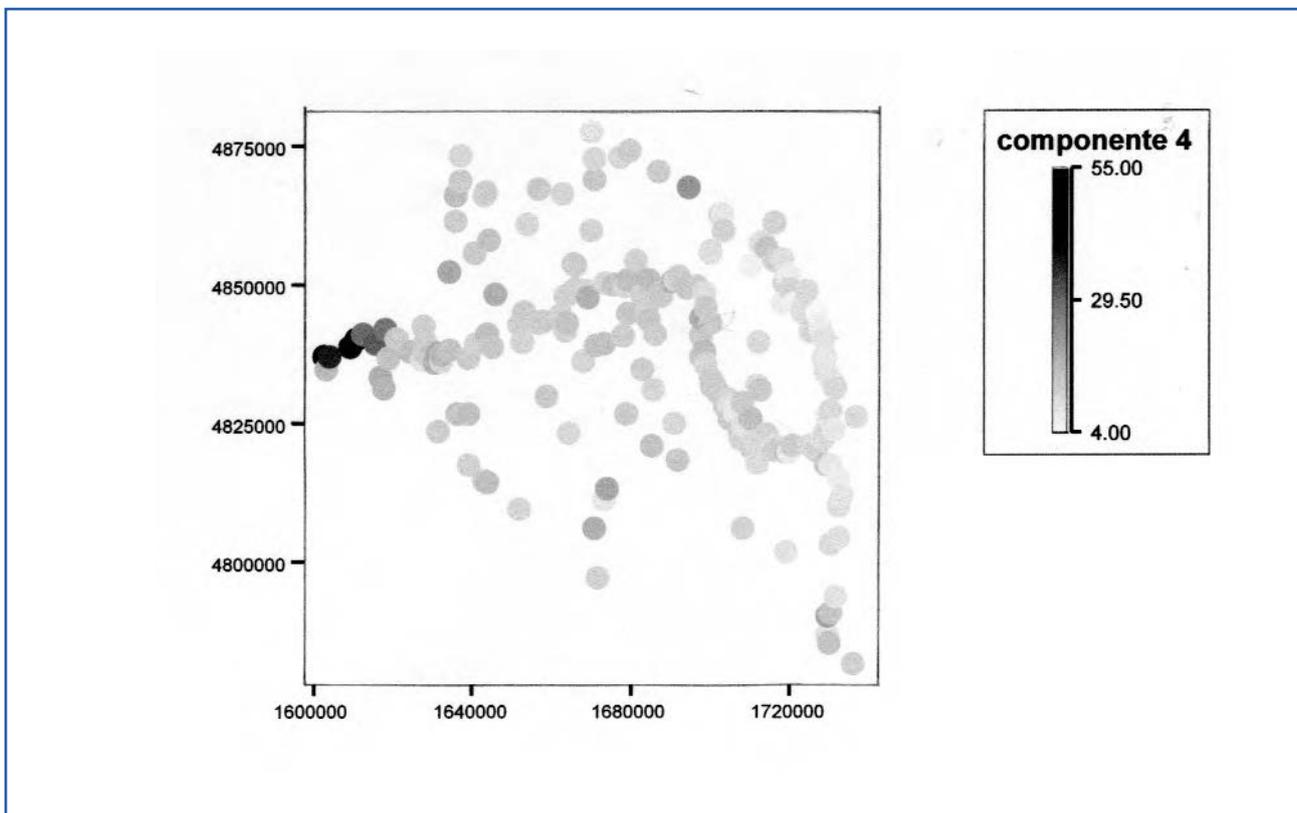


Fig. 58. Distribuzione spaziale dei valori percentuali del componente 4.
- Spatial distribution of the percent values for the component 4.

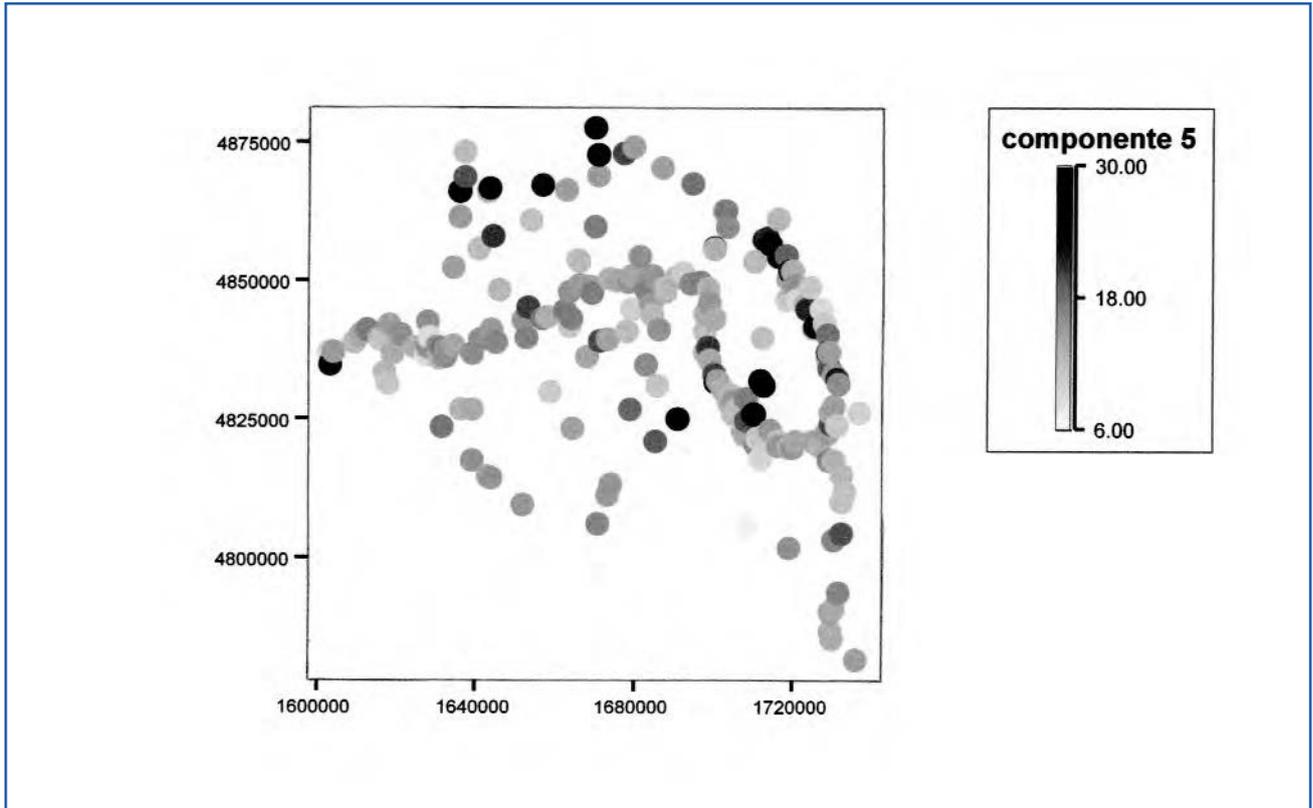


Fig. 59. Distribuzione spaziale dei valori percentuali del componente 5.
- *Spatial distribution of the percent values for the component 5.*

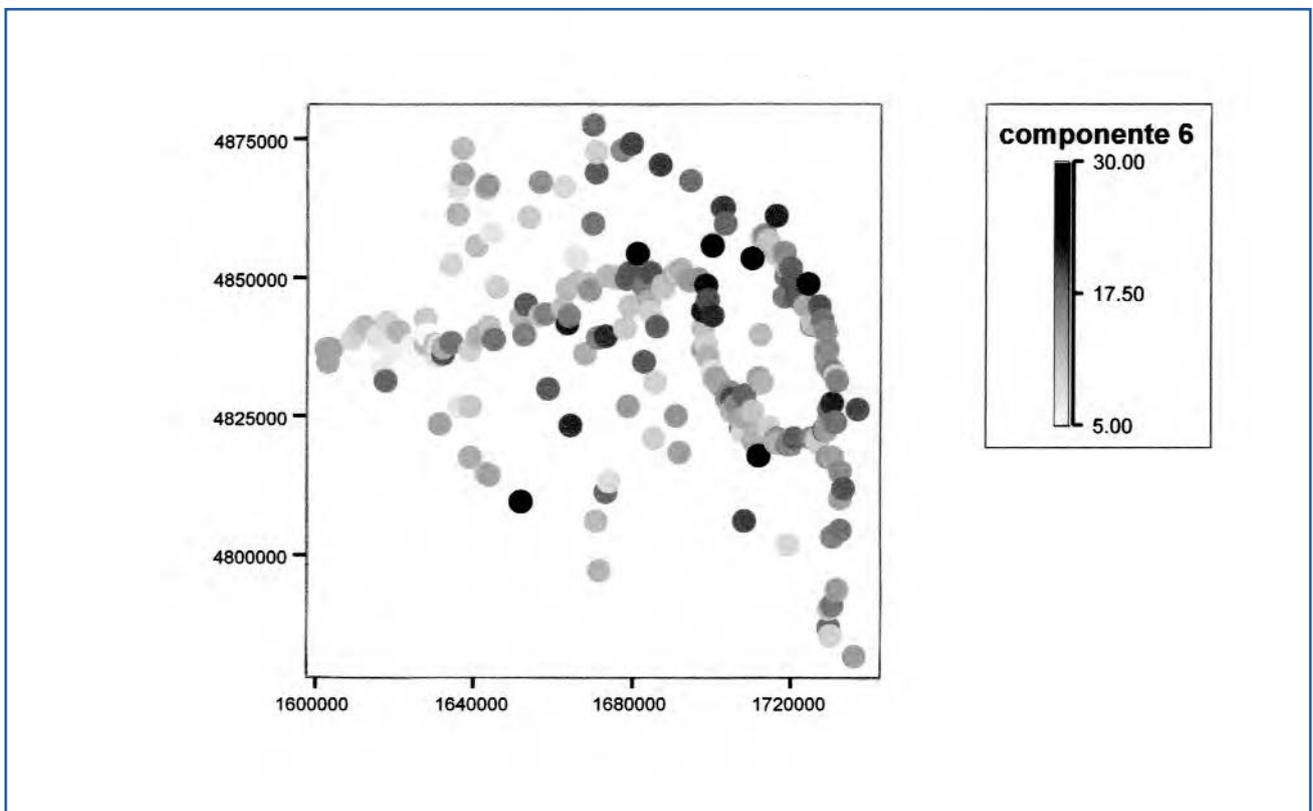


Fig. 60. Distribuzione spaziale dei valori percentuali del componente 6.
- *Spatial distribution of the percent values for the component 6.*

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 $(HCO_3^- + CO_3^{2-})$, 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.

8. - CONCLUSIONI

La conoscenza e l'origine della composizione geochimica di un'acqua fluviale sono informazioni necessarie per un miglior sfruttamento della risorsa idrica e per una gestione corretta di un bene sempre più prezioso. La presenza di attività umane, che più o meno direttamente agiscono su di un reticolo idrografico, comporta inevitabilmente l'introduzione nel "sistema fiume" di sostanze la cui natura può alterare le caratteristiche chimiche originarie, con conseguenti problemi di contaminazione o inquinamento. Il deterioramento delle acque, oltre all'inevitabile impatto ambientale e visivo, ha importanti ricadute economiche qualora l'acqua di un fiume venga utilizzata, come nel caso dell'Arno, come sorgente di acqua potabile, incrementando i costi di gestione degli impianti di depurazione.

In questo lavoro è stata condotta un'indagine geochimica ed isotopica sulle acque superficiali del Bacino dell'Arno volta a comprendere i processi chimico-fisici che regolano la composizione chimica delle acque e a valutare il peso dei contributi naturali ed antropici, con il fine ultimo di ottenere un'esauriente "fotografia" del sistema fluviale e delle dinamiche che in esso agiscono. Lo scopo è stato perseguito sfruttando le informazioni estraibili dalle caratteristiche geochimiche ed isotopiche del carico disciolto nel reticolo idrografico dell'Arno, utilizzando oltre 200 siti di prelievo opportunamente dislocati sull'intero bacino; a questi si sono aggiunti tre campionamenti stagionali, con la raccolta 50 campioni d'acqua per ogni periodo, selezionati sulla base delle caratteristiche chimiche del corpo di base. Il dato analitico è stato trattato mediante metodologie di restituzione classiche (diagrammi classificativi, stechiometrici e dei rapporti molari, e combinazioni fra gli elementi ed isotopi ambientali), e statistiche (analisi uni- e multivariate).

La ricostruzione di questo ampio mosaico di informazioni, ottenuta mediante l'applicazione di metodologie diversificate, ha permesso di individuare alcuni *geoindicatori chimici* (e.g. rapporto molare fra elementi maggiori quali $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ e $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$, o rapporti fra elementi conservativi, quali Cl^-/B e Cl^-/Br^- , indipendenti in entrambi i casi dalle portate dei vari corsi d'acqua considerati) ed *isotopici* (e.g. $\delta^{13}\text{C-DIC}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{15}\text{N}$ in NO_3^- , $\delta^{11}\text{B}$), in grado di definire il ruolo delle sorgenti (e.g. rocce silicatiche, carbonatiche, evaporitiche, acque termali, acqua di mare, inquinamento) concorrenti alla determinazione della composizione geochimica. Tali *geoindicatori* sono quindi stati utilizzati per l'individuazione

dei principali contributi naturali ed antropici, mediante i quali modellizzare le dinamiche delle interazioni tra i vari possibili processi. Sulla scorta dei risultati ottenuti, è stato osservato come il maggior deterioramento delle acque superficiali del Bacino dell'Arno sia localizzabile nella zona centro-occidentale a causa, oltre che di sversamenti di reflui domestici, della presenza dell'industria conciaria, tessile e cartaria. Localmente è stato possibile circoscrivere specifiche problematiche ambientali legate a: (i) attività agricole agro-zootecniche, come in Valdichiana, (ii) potenziali mescolamenti con acque termali, come nel caso dei bacini dell'Elsa o dell'Ambra e (iii) all'immissione di inquinanti, quali metalli pesanti, nel bacino drenato dal Canale Usciana. Come atteso, le aree meno soggette all'azione antropica sono quelle sorgive, (Casentino, Sieve e Valdinievole), anche se la concentrazione e la distribuzione delle specie azotate, la cui origine è riconducibile prevalentemente a fertilizzanti naturali e sintetici, indicano un progressivo avanzamento dell'azione antropica verso aree relativamente incontaminate.

Le applicazioni statistico-probabilistiche hanno infine consentito di individuare 6 composizioni principali rappresentative di altrettante componenti naturali ed antropiche agenti nelle acque superficiali del Bacino dell'Arno. Tali composizioni, caratterizzate da un elevato indice di atipicità rispetto al corpo dei dati, sono in realtà a loro volta il risultato di processi di mescolamento fra contributi naturali ed antropici, suggerendo un *continuum* fra tali fattori. Ne consegue la impossibilità di riconoscere *end-member* puri. Questo approccio ha evidenziato come, in talune composizioni, il carico antropico disciolto raggiunga valori pari al 50 % rispetto a quello complessivo, suggerendo la necessità di interventi in grado di attenuare in maniera drastica gli effetti derivanti dalle attività umane su di un bacino che fra l'altro ospita importanti tesori culturali e naturalistici.

I risultati emersi dal presente lavoro consentono di concludere come le indagini geochimiche ed isotopiche accoppiate a modellizzazioni su base statistico-probabilistica siano strumenti idonei per il riconoscimento e la quantificazione dei processi naturali ed antropici operanti nei sistemi fluviali, particolarmente in aree densamente popolate ed industrializzate. Dal momento che la "geochimica fluviale" non è ancora molto popolare nella realtà scientifica italiana, è auspicabile che questo tipo di indagini possano essere esportate in altri bacini idrografici sottoposti a forte pressione antropica quali il Po e il Tevere.

Ringraziamenti

Si ringraziano vivamente le numerose persone che hanno reso possibile la realizzazione di questa monografia o collaborato fattivamente:

Prof. Piero MANETTI (Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze).

Prof. Nicola CASAGLI (Direttore del Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze).

Prof. Alberto BENCINI (Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze).

Prof. Vittorio DUCHI (Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze).

Dr. Giulia PERINI (CNR-IGG Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Geoscienze e Georisorse di Firenze).

Prof. Marco BENVENUTI (Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze).

Prof. Bruno CAPACCIONI (Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico-Ambientali, Università di Bologna).

Prof. Simone TOMMASINI (Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze).

Dr. Maddalena PENNISI (CNR-IGG Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Geoscienze e Georisorse di Pisa).

Dr. Steven SILVA (USGS di Menlo Park, California, USA).

Dr. Alfredo Y. APARICIO (Dipartimento di Vulcanologia, CSIC, Madrid, Spagna).

Prof. Giovanni MENDUNI (Segretario Generale dell'Autorità di Bacino del Fiume Arno).

Ing. Isabella BONAMINI e Ing. Bernardo MAZZANTI (Autorità di Bacino del Fiume Arno).

Al Prof. Gianni CORTECCI (Università di Bologna) e al Prof. Gabriello LEONE (Università di Pisa), va il nostro più sentito ringraziamento per la pazienza e la cura con cui hanno revisionato la versione del presente manoscritto.

Il lavoro è stato eseguito con il contributo dell'ex-60% MIUR 2003 e 2004 (Resp. O. VASELLI), GEOBASI-PRIN 20044048812-002 (Resp. A. BUCCIANTI), CNR-IGG Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Geoscienze e Georisorse sezione di Firenze (Resp. A. MINISSALE).

BIBLIOGRAFIA

- ABBATE E., BALESTRIERI M.L., BIGAZZI G., NORELLI P. & QUERCIOLO C. (1994) - *Fission-track dates and recent rapid denudation in northern Apennines, Italy*. Mem. Soc. Geol. It., **48**: 579-585.
- ABERG G. (1995) - *The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies*. Water, Air and Soil Poll., **79**: 309-322.
- ACOCCELLA V. & ROSSETTI F. (2002). - *The role of extensional tectonics at different crustal levels in granite ascent and emplacement: an example from Tuscany*. Tectonophysics, **354**: 71-83.
- AITCHISON J. (1986/2003) - *The statistical analysis of compositional data*. Monographs on statistics and applied probability. CHAPMAN & HALL Ltd., London, 416 p. (Ristanpato nel 2003 dal Blackburn Press, England), ISBN-10: 1930665784; ISBN-13: 978-1930665781.
- AITCHISON J. & BACON-SHONE J. H. (1984) - *Logcontrast models for experiments with mixtures*. Biometrika, **71**: 323-330.
- ALBAREDE F. & MICHARD, A. (1987) - *Evidence for slowly changing ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr in runoff from freshwater limestones of southern France*. Chem. Geol., **64**: 55-65.
- ALBAREDE F. (1995) - *Introduction to Geochemical Modelling*. Cambridge University Press. ISBN 0-521-57804-3.
- ALLÈGRE C. J., HART S. R. & MINSTER J. F. (1983a) - *Chemical structure and evolution of the mantle and continents determined by inversion of Nd and Sr isotopic data, I. Theoretical methods*. Earth Planet. Sci. Lett., **66**: 177-190.
- ALLÈGRE C. J., HART S. R. & MINSTER J. F. (1983b) - *Chemical structure and evolution of the mantle and continents determined by inversion of Nd and Sr isotopic data, II. Numerical experiments and discussion*. Earth Planet. Sci. Lett., **66**: 177-190.
- ARAVENA R. & ROBERTSON W.D. (1998) - *Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in groundwater: case study of nitrate from a large-flux septic system plume*. Ground Water, **36**: 975-982.
- ARPAT (1998) - *Qualità e portata dei fiumi della Provincia di Firenze*. pp. 95, Litografia I.P., Firenze.
- ATLANTE GEOGRAFICO DEL MONDO (1998) - Giunti Gruppo Editoriale Firenze, pp. 224.
- AUBERT D., PROST A., STILLE P. & VIVILLE D. (2002) - *Evidence of hydrological control of Sr behavior instream water (Strengbach catchment, Vosges mountains, France)*. Appl. Geochem., **17**: 285-300.
- AUTORITÀ DI BACINO DEL FIUME ARNO (1998) - *Piano di bacino del Fiume Arno: qualità delle acque. Sintesi del piano stralcio*, pp. 205, Felici Editore, Ospedaletto, Pisa.
- AUTORITÀ DI BACINO DEL FIUME ARNO (2001) - *Bilancio Idrogeologico del Bacino dell'Arno*, pp. 256, Felici Editore, Ospedaletto, Pisa.
- APPELO C.A.J. & POSTMA D. (1993) - *Geochemistry, groundwater and pollution*. pp. 536. Balkema A.A., Rotterdam.
- AVANZINELLI R., BOARI E., CONTICELLI S., FRANCALANCI L., GUARNIERI L., PERINI G., PETRONE C.M., TOMMASINI S & ULIVI M. (2005) - *High precision Sr, Nd, and Pb isotopic analyses using the new generation Thermal Ionisation Mass Spectrometer ThermoFinnigan Triton-Ti®*. Per. Mineral., **75**(3): 1-20.
- BALESTRIERI M.L., BERNET M., BRANDON M.T., PICOTTI V., REINERS P. & ZATTIN M. (2003) - *Pliocene and Pleistocene exhumation and uplift of two key areas of the Northern Apennines*. Quaternary International. **101**: (102C) 67-73.
- BANNER L. J. (2004) - *Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy*. Earth Sci. Rev., **65**: 141-194.
- BANKS D., MARKLAND H., SMITH P. V., MENDEZ C., RODRIGUEZ J., HUERTA A. & SÆTHE O. M. (2004) - *Distribution, salinity and pH dependence of elements in surface waters of the catchment areas of the Salars of Coipasa and Uyuni, Bolivian Altiplano*. J. Geochem. Explor., **84**(3): 141-166.
- BARTH S. (1993) - *Boron isotope variations in nature: a synthesis*. Geol. Rundsch., **82**: 640-651.
- BARTH S. (1998) - *Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater*. Water Res., **32**: 685-690.
- BARTH S. (1999) - *Boron isotopic compositions of near-surface fluids: a tracer for identification of natural and anthropogenic contaminant sources*. Water Air Soil Pollut., **124**: 49-60.
- BENCINI A., DUCHI V. & RAINERO E. (1979) - *Indagine geochimica su alcune acque minerali della provincia di Firenze*. Rend. Soc. It. Miner. Petrol., **35**: 667-675.
- BENCINI A., DUCHI V. & MARTINI M. (1977) - *Geochemistry of thermal springs of Tuscany*. Chem. Geol., **19**: 229-252.
- BENCINI A. & MALESANI P. (1993) - *Fiume Arno: acque, sedimenti e biosfera*. Acc. Tosc. Scienze e Lettere "La Colombaria", Leo S. OLSCHKI Editore, pp. 120.
- BERNER E.K. & BERNER R.A. (1996) - *Global Environmental: Water, Air and Geochemical Cycles*. Prentice-Hall, upper Saddle River, NJ, p. 376.
- BILLI I., CANUTI P. & TACCONI P. (1989) - *I versanti e le aste*

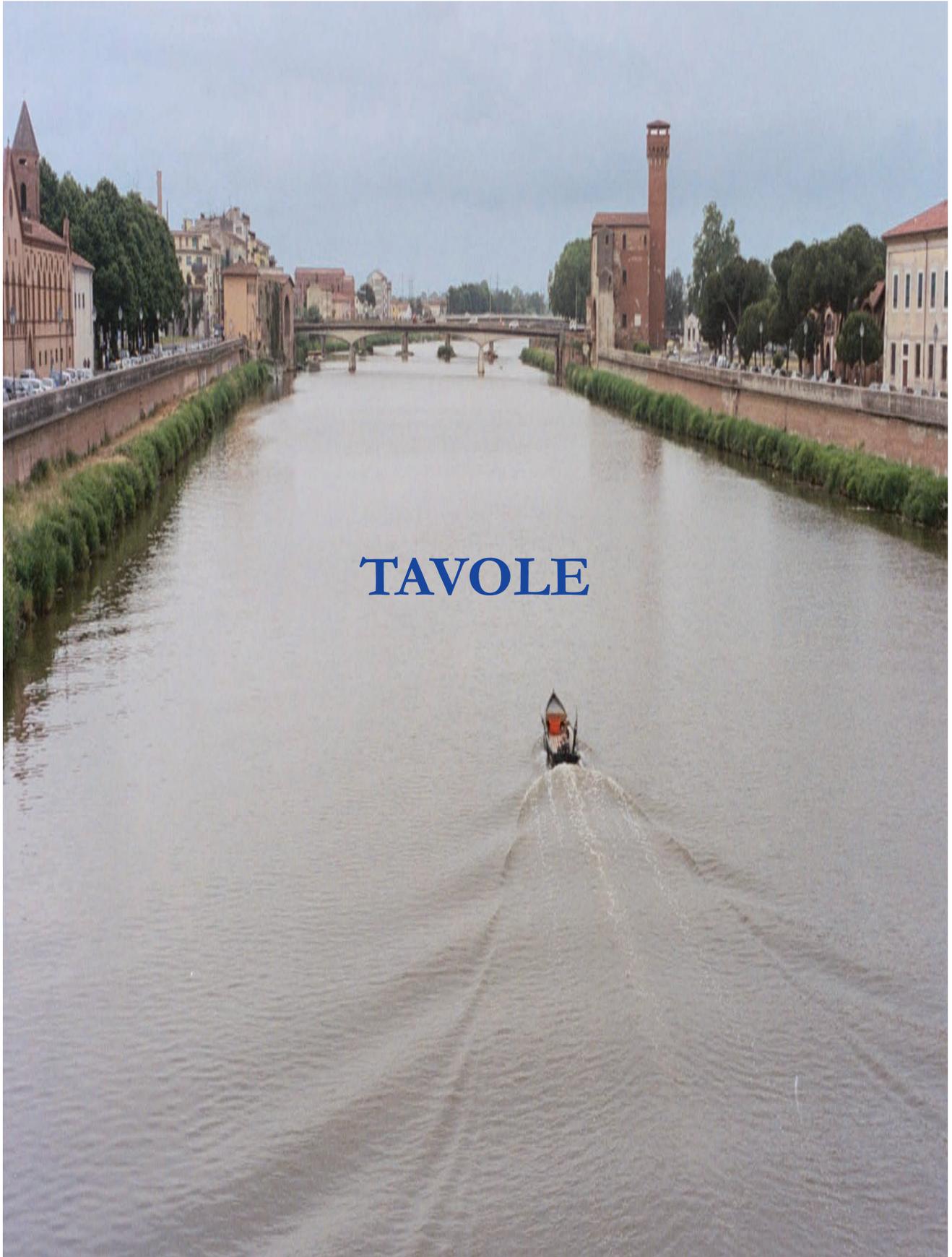
- fluviali nell'Alto Bacino dell'Arno: aspetti geologici e geomorfologici*. *Acqua Aria*, **6**: 653-662.
- BLEIFUSS P.S., HANSON G.N. & SCHOONEN M.A.A. (2000) - *Tracing sources of nitrate in the Long Island aquifer system*. State University of New York, Stony Brook. <http://www.geo.sunysb.edu/reports/bleifuss/>
- BLUM J.D. & EREL Y. (1995) - *A silicate weathering mechanism linking increases in marine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ with global glaciation*. *Nature*, **373**: 415-418.
- BOCCALETTI M., COLI M., DECANDIA F., GIANNINI E. & LAZZAROTTO A. (1980) - *Evoluzione dell'Appennino Settentrionale secondo un nuovo modello strutturale*. *Mem. Soc. Geol. It.*, **21**: 359-373.
- BOCCALETTI M., ELTER P. & GUAZZONE G. (1971) - *Plate tectonic models for the development of the western Alps and northern Apennines*. *Nature Phys. Sci.*, **234**: 108-111.
- BOCCALETTI M., GIANELLI G. & SANI F. (1997) - *Tectonic regime, granite emplacement and crustal structure in the inner zone of the Northern Apennines (Tuscany, Italy): a new hypothesis*. *Tectonophysics*, **270**: 127-143.
- BOCCALETTI M., NICOLICH, R. & TORTORICI, L. (1990) - *New data and hypothesis on the development of the Tyrrhenian basin*. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **77**: 115-140
- BÖHLKE J.K., ERICKSEN G.E. & REVESZ K. (1997) - *Stable isotope evidence for an atmospheric origin of desert nitrate deposits in northern Chile and southern California, USA*. *Chem. Geol.*, **136**: 135-152.
- BONINI M. & SANI F. (2002) - *Extension and compression in the Northern Apennines (Italy) hinterland: evidence from the Late Miocene-Pliocene Siena-Radicofani Basin and relations with basement structure*. *Tectonics*, **21**: 1-26.
- BORSELLI V., FICCARELLI G. & TORRE D. (1981) - *Lineamenti geologici del bacino fluvio-lacustre del Valdarno Inferiore*. Atti 9° Congresso Soc. Paleont. It., Pisa, 195-199.
- BOTTINGA Y. (1968) - *Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen in the system calcite - carbon dioxide - water*. *J. Phys. Chem.*, **72**: 800 - 808.
- BÖTTCHER J., STREBEL O., VOERKELIUS S. & SCHMIDT H.-L. (1990) - *Using isotope fractionation of nitrate nitrogen and nitrate oxygen for evaluation of denitrification in a sandy aquifer*. *J. Hydrol.*, **114**: 413-424.
- BOWSER C.J. & JONES B.F. (2002) - *Mineralogic controls on the composition of natural waters dominated by silicate hydrolysis*. *Am. J. Sci.*, **302**: 582-662.
- BRASS G.W. (1976) - *Variation of Marine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Ratio During Phanerozoic Time - Interpretation Using a Flux Model*. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **40**: 721-730.
- BRASS G.W. (1975) - *The effect of weathering on the distribution of strontium isotopes in weathering profiles*. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **39**: 1647-1654.
- BUCCI M., MAZZONI M. & MELLEY A. (1999) - *Verso il rapporto dei corpi idrici italiani*. CTN-AIM, Litografia I.P. Firenze, pp. 51.
- BURNS D.A. & KENDALL C. (2002) - *Analysis of delta N-15 and delta O-18 to differentiate NO_3^- sources in runoff at two watersheds in the Catskill Mountains of New York*. *Water Resour. Res.*, **38** (5): 1-14.
- CALVI E. (1994) - *Descrizione della metodologia di preparazione dei campioni di acque per la determinazione del δD allo spettrometro di massa*. Rapporto Interno CNR-IIRG, pp. 8.
- CAMPBELL D.H., KENDALL C., CHANG C.C.Y., SILVA S.R. & TONNESSEN K.A. (2002) - *Pathways for nitrate release from an alpine watershed: determination using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$* . *Water Resour. Res.*, **38** (5): 1-11.
- CAMPOLO M., ANDREUSSI P. & SOLDATI A. (2002) - *Water quality control in the Arno river*. *Water Res.*, **36**: 2673-2680.
- CANTINI P., TESTA G., ZANCHETTA G. & CAVALLINI R. (2001) - *The Plio-Pleistocene evolution of extensional tectonics in Northern Tuscany, as constrained by new gravimetric data from the Montecarlo Basin (lower Arno Valley, Italy)*. *Tectonophysics*. **330**: 25-43.
- CANUTI P., CASAGLI N., FOCARDI P. & GARZONIO C.A. (1994) - *Lithology and slope instability phenomena in the basin of the Arno River*. *Mem. Soc. Geol. It.*, **48**: 739-754.
- CARMIGNANI L., GIGLIA G. & KLIGFIELD R. (1978) - *Nuovi dati sulla zona di taglio ansiale delle Alpi Apuane*. *Mem. Soc. Geol. It.*, **21**: 93-100.
- CARMIGNANI L., CONTI P., CORNAMUSINI G. & MECCHERI M. (2004) - *The internalnorthern Apennines, the northern Tyrrhenian sea and the Sardinia-Corsica block*. *Spec. Vol. Soc. Geol. It. IGC 32 Florence 2004*, 59-77.
- CECCARELLI A., MINISSALE A., RIDOLFI A., SCANDIFFIO G. (1985) - *Prospezione idrogeologia e geochimica dell'area compresa tra fiumi Arno, Elsa, Cecina ed il mar Tirreno*. ENEL (Italian National Electricity Agency), Internal Report, Pisa, Italy, 59 p.
- CENTAMORE E. & NISIO S. (2003) - *Effects of uplifts and tilting in the Central-Northern Apennines (Italy)*. *Quatern. Intl.*, **101/102**: 93-101.
- CERRINA F.A., OTTRIA G. & ELLERO A. (2004) - *The Northern Apennine, Italy: geological structure and transpressive evolution*. *Spec. Vol. Soc. Geol. It., IGC 32 Florence-2004*, 15-32.
- CHANG C.C.Y., LANGSTON J., RIGGS M., CAMPBELL D.H., SILVA S.R. & KENDALL C. (1999) - *A method for nitrate collection for $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ analysis from waters with low nitrate concentrations*. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **56**: 1856-1864.
- CHEN J., WANG F., XIA X., & ZHANG L. (2002) - *Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River)*. *Chem. Geol.*, **187**: 231-255.
- CHIODINI G., FRONDI F., KERRICK D.M., ROGIE J.D., PARELLO F., PERUZZI L. & ZANZARI A.R. (1999) - *Quantification of deep CO_2 fluxes from Central Italy. Examples of carbon balance for regional aquifers and of soil diffuse degassing*. *Chem. Geol.*, **159**: 205-222.
- CLARK I. & FRITZ P. (1997) - *Environmental isotopes in hydrogeology*. Lewis Publishers, Boca Raton, New York, pp. 328.
- CONSORZIO PISA RICERCHE (1988) - *Monitoraggio e controllo dell'inquinamento del Fiume Arno nel comprensorio del cuoio*. ETS Publisher, Pisa.
- COLEMAN M.L., SHEPHERD T.J., DURHAM J.J., ROUSE J.E. & MOORE G.R. (1982) - *Reduction of water with Zinc for hydrogen isotope analyses*. *Anal. Chem.*, **54**: 993-995.
- CORTECCI G., DINELLI E., BENCINI A., ADORNI BRACCESI A. & LA RUFFA G. (2002) - *Natural and anthropogenic SO_4 sources in the Arno river catchment, Northern Tuscany, Italy: a chemical and isotopic reconnaissance*. *Appl. Geochem.*, **17**: 79-92.
- CORTECCI G., DINELLI E. & BOSCHETTI T. (2007) - *The river Arno catchment, northern Tuscany: chemistry of waters and sediments from the river Elsa and river Era sub-basins, and sulphur and oxygen isotopes of aqueous sulphate*. *Hydrol Process.* **21**: 1-20.
- CORTECCI G. & LUPI L. (1994) - *Carbon, oxygen and strontium isotope geochemistry of carbonates from the Tuscan Nappe, Italy*. *Miner. Petrogr. Acta.*, **37**: 63-80.
- COSCIOTTI K.L., SIGMAN D.M., HASTINGS M.G., BULKE J.K. & HILKERT A. (2002) - *Measurements of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using denitrifier method*. *Anal. Chem.*, **74**: 4905-4912.
- CUCCOLI F., VASELLI O. & NISI B. (2006) - *Apparati laser per il telerilevamento atmosferico della CO_2 e camera di accumulo per la stima del flusso di CO_2 dal letto del Torrente Ambra*. Convenzione CNIT-MESSER ITALIA. Rapporto interno Marzo 2006.

- DALAI T.K., KRISHNASWAMI S. & KUMAR A. (2003) - *Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the Yamuna River System in the Himalaya: sources, fluxes, and controls on sr isotope composition*. Geochim. Cosmochim. Acta, **67**: 2931-2948.
- DAVIS S.N., WHITTEMORE D.O. & FABRYKA-MARTIN J. (1998) - *Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water*. Ground Water, **36**: 338-350.
- DI BUCCI D. & MAZZOLI S. (2002) - *Active tectonics of the Northern Apennines and Adria geodynamics: new data and a discussion*. J. Geodynam., **34**: 687-707.
- DINELLI E., CORTECCI G., LUCCHINI F. & ZANTEDESCHI L. (2005) - *Sources of major and trace elements in the strea sediments of the Arno river catchment (northern Tuscany, Italy)*. J. Geochem., **39** : 531-545.
- DINELLI E., LUCCHINI F., MORDENTI A. & PAGANELLI L. (1999a) - *Geochemistry of Oligocene-Miocene sandstones of the northern Apennines (Italy) and evolution of chemical features in the relation to provenance changes*. Sediment. Geol., **127**: 193-207.
- DINELLI E., TESTA G., CORTECCI G. & BARBIERI M. (1999b) - *Stratigraphic and petrographic constrains to trace elements and isotope geochemistry of Messinian sulfates of Tuscany*. Mem. Soc. Geol., It. **54**: 61-74.
- DREVER J.I. (1997) - *The geochemistry of natural waters*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ (USA), pp. 436.
- DROUET T.H., HERBAUTS J., GRUBER W. & DEMAÏFFE D. (2005) - *Strontium isotope composition as a tracer of calcium sources in two forest ecosystems in Belgium*. Geoderma, **126**: 203-223.
- DUCHI V., MINISSALE A. & PRATI F. (1987) - *Chemical composition of thermal springs, cold springs, streams and gas vents in the Mt. Amiata geothermal region (Tuscany Italy)*. J. Volcanol. Geotherm. Res., **31**: 321-332.
- DUCHI V. & VINCI (1980) - *Mn in rocce carbonatiche: determinazione del suo contenuto nella frazione carbonatica*. Rend. Soc. It. Miner. Petrol., **36**: 639-649.
- EASTIN R. & FAURE G. (1970) - *Seasonal variation of the solute content and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the Oleantangy and Scioto rivers at Columbus, Ohio*. Ohio J. Sci., **70**: 170-179.
- EDMOND J., M. PALMER M. R., MEASURES C. I., GRANT B. & STALLARD R. F. (1995) - *The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guyana Shield in Venezuela, Colombia, and Brazil*. Geochim. Cosmochim. Acta., **59**: 3301 - 3325.
- EDMUNDS W.M. (1996) - *Bromine geochemistry of British groundwaters*. Mineral. Mag., **60**: 275-284.
- EDMOND J.M., PALMER M.R., MEASURES C.I., BROWN E.T. & HUH Y. (1996) - *Fluvial geochemistry of the eastern slope of the northeastern Andes and its foredeep in the drainage of the Orinoco in Colombia and Venezuela*. Geochim. Cosmochim. Acta, **60**: (16) 2949-2974.
- EDMUNDS W.M. & SMEDLEY P.L. (2003) - *Fluoride in natural waters-occurrence, controls and health aspects*. In: O. SELENIUS, Editor, Medical geology, Academic Press, New York .
- EISENHUT S., HEUMANN K.G. & VENGOSH A. (1996) - *Determination of boron isotopic variations in aquatic systems with negative thermal ionization mass spectrometry as a tracer for anthropogenic influences*. Fresenius J. Anal. Chem. **354**: 903-909.
- ELTER F.M. & PANDELI E. (1991) - *Structural features of the metamorphic Palaeozoic - Triassic sequences in deep geothermal drillings in the Monte Amiata area (SE Tuscany, Italy)*. Boll. Soc. Geol. Ital., **110**: 511-522.
- EPSTEIN S. & MAYEDA T.K. (1953) - *Variations of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio in natural waters*. Geochim. Cosmochim. Acta, **4**: 213-224.
- FABBRIS L. (1997) - *Statistica Multivariata: Analisi esplorativa dei dati*. McGraw-Hill Libri Italia Srl, Milano, pp. 437.
- FAIRCHILD I.J., BRADBY L., SHARP M. & TISON J.-L. (1994) - *Hydrochemistry of carbonate terrains in alpine glacial settings*. Earth Surf. Proc. Landforms, **19**: 33-54.
- FARBER E., VENGOSH A., GAVRIELI I., MARIE A., BULLEN T.D., MAYER B., HOLTZMAN R., SEGAL M. & SHAVIT U. (2004) - *The origin and mechanisms of salinization of the lower Jordan river*. Geochim. Cosmochim. Acta, **68**: 1989-2006
- FAURE G. (1998) - *Principles of isotope geology*. WILEY & SONS, Ny (USA), pp 589.
- FERRARA G., PREITE-MARTINEZ M., TAYLOR H.P., TONARINI S. & TURI B. (1986) - *Evidence for crustal assimilation, mixing of magmas, and a ^{87}Sr -rich upper mantle*. Contrib. Mineral. Petrol., **92**: 269-280.
- FERRARA G. & TONARINI S. (1985) - *Radiometric geochronology in Tuscany: results and problems*. Rend. Soc. It. Miner. Petrol., **40**: 111-124.
- FETH J.H. (1981) - *Chloride in natural continental waters - A review*. USGS Water Supply Paper 2176.
- FLURY M. & PAPRITZ A. (1993) - *Bromide in the natural environment: occurrence and toxicity*. J. Environ. Qual., **22**: 747-758.
- FUKADA T., HISCOCK K.M. & DENNIS P.F. (2004) - *A dual-isotope approach to the nitrogen hydrochemistry of an urban aquifer*. Appl. Geochem., **19**: 709-719.
- GAILLARDET J., DUPRÉ B. & ALLÈGRE C. J. (1995) - *A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers: Erosion rates and continental crust composition*. Geochim. Cosmochim. Acta., **59**: (17) 3469 - 3485.
- GAILLARDET J., DUPRÉ B., ALLÈGRE C. J. & NÉGREL P. (1997) - *Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin*. Chem. Geol., **142**: 141 - 173.
- GAILLARDET J., MILLOT R. & DUPRÉ B. (2003) - *Chemical denudation rates of the western Canadian orogenic belt: the Stikine terrane*. Chem. Geol., **201**: 257 - 279.
- GALY A. & FRANCE-LANORD C. (1999) - *Weathering processes in the Gange-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget*. Chem. Geol., **159**: 31 - 60.
- GARRELS R.M. & MACKENZIE F.T. (1971) - *Evolution of sedimentary rocks*. W.W. Norton, New York.
- GARRELS R., MACKENZIE F.T. & SIEVER, R. (1972) - *Sedimentary cycling in relation to the history of the continents and oceans*. In: "The nature of the Solid Earth". Chap. 5, E.C. Robertson, Ed., McGraw-Hill, New York.
- GIANI P. & PANICHI C. (2003) - *Caratterizzazione chimico-isotopica del Fiume Arno nel tratto terminale con particolare riferimento all'interazione con gli acquiferi della piana di Pisa*. S.T.A.R. Servizio Tecnografico Area della Ricerca del CNR. pp. 94.
- GIANNINI E., LAZZAROTTO A. & SIGNORINI R. (1971) - *Lineamenti di stratigrafia e di tettonica*. In: "La Toscana Meridionale", Rend. Soc. It. Miner. Petrol., **27**: 33-168.
- GIBBS R.J. (1970) - *Mechanisms controlling world water chemistry*. Science, **170**: 1088-1090.
- GIBBS R.J. (1972) - *Water chemistry of the Amazon River*. Geochim. Cosmochim. Acta, **36**: 1061-1066.
- GOLDSCHMIDT V.M. (1937) - *The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks*. J. Chem. Soc., 655-673.
- GOLDSTEIN S.J. & JACOBSEN, S.B. (1987) - *The Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution*. Earth Planet. Sci. Lett., **87**: 249-265.
- GONFIANTINI R., TOGLIATTI V. & TONGIORGI E. (1963) - *Some possible applications of isotopic analyses of water to hydrologic problems*. Science et technique pour les régions peu développées. (Italian Report to the UN Conference, Geneva, 1963), CNR, Roma, pp. 71.
- GORDEEV V.V. & SIDOROV I.S. (1993) - *Concentrations of major elements and their outflow into the Laptev Sea by the Lena River*. Mar. Chem. **43**: 47-64.

- HADAMARD J (1923) - *Lectures on Cauchy's Problem in Linear Partial Differential Equations*. (New Haven, CT: Yale University Press).
- HAMBLIN W.K. & CHRISTIANSEN E.H. (1998) - *Earth's Dynamic Systems*. 8th Ed., Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall., pp. 570
- HAN G. & LIU C.-Q. (2004) - *Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China*. Chem. Geol., **204**: 1-21.
- HOEFS J. (1997) - *Stable isotope geochemistry*. Springer-Verlag, Heidelberg (Germany), p. 201.
- HOLLAND H. D. (1978) - *The chemistry of the atmosphere and oceans*. New York, Wiley Intersci. p. 351.
- HUH Y., TSOI M.Y., ZAITSEV A. & EDMOND, J.M. (1998) - *The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: I. Tributaries of the Lena River draining the sedimentary platform of the Siberian craton*. Geochim. Cosmochim. Acta, **62**: 1657-1676.
- IAEA (1998). *Application of Isotope Techniques to Investigate Groundwater Pollution*. IAEA TECDOC Series N.1046.
- JOHNSON T.M. & DE PAOLO D.J. (1994) - *Interpretation of isotopic data in groundwater-rock systems: model development and application to Sr isotope data from Yucca Mountain*. Water Resour Res., **30**: 1571-1587.
- KARR J.D., SHOWERS W.J., GILLIAM J.W. & ANDRES A.S. (2001) - *Tracing nitrate transport and environmental impact from intensive swine farming using Delta Nitrogen-15*. J. Environ. Qual., **30**: 1163-1175.
- KEMPE S. (1984) - *Sinks of the anthropogenically enhanced carbon cycle in surface fresh waters*. J. Geophys. Res., **89**: 4657-4676.
- KENDALL C. (1998) - *Tracing nitrogen sources and cycling in catchments*. In: "Isotope-tracers in catchment hydrology" (Eds.) C. KENDALL, MCDONNELL J.J., Elsevier, Amsterdam (The Netherlands), 534-569.
- KENDALL C. & ARAVENA R. (2000) - *Nitrate isotopes in groundwater systems*. In: "Environmental tracers in subsurface hydrology" (Eds.) COOK P., & HERCZEG A.L., Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 261-297.
- KRISHNASWAMI S., TRIVEDI J.R., SARIN M.M., RAMESH R. & SHARMA K.K. (1992) - *Strontium isotopes and rubidium in the Ganga-Brahmaputra river system: weathering in the Himalaya, flux to the Bay of Bengal and contributions to the evolution of oceanic ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr*. Earth Planet. Sci. Lett., **109**: 243-253.
- LA RUFFA G. & PANICHI C. (2000) - *Caratterizzazione chimico-isotopica delle acque fluviali: il caso del Fiume Arno*. Istituti Editoriali poligrafici Internazionali, Pisa-Roma, p.101.
- LEEMAN W.P. & SISSON V.B. (1996) - *Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes*. In: "Boron Mineralogy, Petrology and Geochemistry". (Eds.) GREW E.S. & ANOVITZ L.M., Rev mineral., **33**: 645-707.
- LIVINGSTONE D.A. (1963) - *Chemical composition of rivers and lakes*. Data of Geochemistry chapter G. U.S. Geological Survey Prof. Paper 440 G: G1-G64.
- MAYER B., BOYER E.W., GOODALE C., JAWORSKI N.A., BREEMEN N.V., HOWARTH R.W., SEITZINGER S., BILLEN G., LAJTHA K., NADELHOFFER K., DAM D.W., HETLING L.J., NOSAL M. & PAUSTIAN K. (2002) - *Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern U.S.: Isotopic constraints*. Biochem., **57**(58): 171-197.
- MARTINI I.P. & VAI G.B. (2001) - *Anatomy of an orogen: the Apennines and adjacent Mediterranean basins*. (Eds.): Kluwer Acad. Publ. Dordrecht, The Netherlands.
- MECK M., LOVE D & MAPANI B. (2006) - *Zimbabwean mine dumps and their impacts on river water quality - a reconnaissance study*. Physics and Chemistry of the Earth, **31**: 797-803.
- MEYBECK M. (1979) - *Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans*. Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys., **21**(3): 215-246.
- MEYBECK M. (1980) - *Pathways of major elements from land to ocean through rivers*. In: "Proceedings of the review and workshop on river inputs to Ocean-Systems", (Eds.) MARTIN J.-M., BURTON J.D., EISMA D., Rome, FAO, 18-30.
- MEYBECK M. (1982) - *Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers*. Am. J. Sci., **282**: 401- 450.
- MEYBECK M. (1987) - *Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads*. Am. J. Sci., **287**: 401- 428.
- MEYBECK M. (1993) - *C, N, and P and S in rivers: from sources to global inputs*. In: "Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global changes", (Eds): WOLLAST R., MACKENZIE F.T., CHOU L., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 163-193.
- MILLOT R., GAILLARDET J., DUPRÉ B. & ALLÈGRE C. J. (2002) - *The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield*. Earth. Planet. Sci. Lett., **196**: 83 - 98.
- MILLOT R., GAILLARDET J., DUPRÉ B. & ALLÈGRE C. J. (2003) - *Northern latitude chemical weathering rates: Clues from the Mackenzie River basin, Canada*. Geochim. Cosmochim. Acta., **67**: 1305 - 1329.
- MINISSALE A. (2004) - *Origin, transport and discharge of CO₂ in central Italy*. Earth Sci. Rev., **66**: 89-141.
- MINISSALE A. & DUCHI V. (1988) - *Geothermometry on Fluids circulating in a carbonate reservoir in north-central Italy*. J. Volcanol. Geotherm. Res., **35**: 237-252.
- MINISSALE A., MAGRO G., MARTINELLI G., VASELLI O. & TASSI F. (2000) - *Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (central-northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implications*. Tectonophysics, **319**: 199-222.
- MINISSALE A., VASELLI O., TASSI F., MAGRO G. & GRECHI G.P. (2002) - *Fluid mixing in carbonate aquifers near Rapolano (central Italy): chemical and isotopic constraints*. Appl. Geochem., **17**: 1329-1342.
- MORTATTI J. & PROBST J. L. (2003) - *Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations*. Chem. Geol., **197**: 177 - 196.
- NEAL C. (1995) - *Aluminium speciation variations in an acidic upland stream draining the Hafren spruce forest, Plynlimon, mid-Wales*. J Hydrol., **164**: 39-51.
- NEAL C. (2002) - *Calcite saturation in eastern UK rivers*. The Science of the Total Environment, **282-283**: 311-326.
- NÉGREL PH., ALLÈGRE C.J., DUPRÉ B. & LEVIN E. (1993) - *Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: the Congo Basin case*. Earth Planet. Sci. Lett., **120**: 59-76.
- NÉGREL P., CASANOVA J. & ARANYOSSY J.-F. (2001) - *Strontium isotope systematics used to decipher the origin of groundwaters sampled from granitoids: the Vienne Case (France)*. Chem. Geol., **177**: 287-308.
- NÉGREL PH. & H. PAUWELS (2004) - *Interaction between Different Groundwaters in Brittany Catchments (France): Characterizing Multiple Sources through Strontium- and Sulphur Isotope Tracing*. Water Air Soil Pollut., **151**: (1-4) 261-285.
- NÉGREL PH. & DESCHAMPS P. (1996) - *Natural and anthropogenic budgets of a small watershed in the Massif Central (France): chemical and strontium isotopic characterization of water and sediments*. Aquat. Geochem., **2**: 1-27.
- NÉGREL PH. & ROY S. (1998) - *Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study*. Appl. Geochem., **8**: 941-952.

- NISI B. (2005) - *Geochimica ed isotopi ambientali nelle acque di scorrimento superficiale della Valle dell'Arno: inquinamento antropico e naturale*. PhD thesis, 320 pp, Univ. of Florence, Italy, 24 March.
- NISI B., VASELLI O., BUCCIANTI A. & SILVA S.R. (2005) - *Sources of nitrate in the Arno River Waters: constraints $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$* . *GeoActa*, **4**: 13-24.
- OLLEROS T. (1983) - *Kinetic isotope effects of the enzymatic splitting of arginine and nitrate; A contribution to the explanation of the reaction mechanisms*. Diss. Tech. Univ. Munchen-Weihenstephan.
- PALMER M.R. & EDMOND J.M. (1992) - *Control over the strontium isotope composition of river water*. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**: 2099-2111.
- PALMER M.R. & SWIHART G.R. (1996) - *Boron isotope geochemistry: an overview*. In: "Boron", Eds. E.S. Crew, L.M. Anovitz.; Mineralogy, Petrology and Geochemistry Mineral. Soc. Am., **33**: 709-744.
- PANDEY S-K., SINGH A-B & HASNAIN S.I (1999) - *Weathering and Geochemical Processes Controlling Solute Acquisition in Ganga Headwater-Bhagirathi River, Grbwal Himalaya, India*. *Aqua. Geochem.*, **5**: 357-379.
- PANNO S.V., HACKLEY K.C., HWANG H.H., GREENBERG S., KRAPAC I.G., LANDSBERGER S. & O'KELLY D.J. (2001a) - *Source identification of sodium and chloride contamination in natural waters: preliminary results*. Versione .pdf "on line" @: <http://www.water-research.net/Waterlibrary/privatwell/nacl.pdf>
- PANNO S.V., HACKLEY K.C., HWANG H.H. & KELLY W.R. (2001b) - *Determination of sources of nitrate contamination in karst springs using isotopic and chemical indicators*. *Chem. Geol.*, **179**: 113-128.
- PENNISI M., GONFIANTINI R., GRASSI S. & SQUARCI P. (2006) - *The utilization of boron and strontium isotopes for the assessment of boron contamination of the Cecina River alluvial aquifer (central-western Tuscany, Italy)*. *Appl. Geochem.*, **21**: 643-655.
- PICOUET C., DUPRÉ B., ORANGE D. & VALLADON M. (2002) - *Major and trace element geochemistry in the upper Niger river (Mali): physical and chemical weathering rates and CO₂ consumption*. *Chem. Geol.*, **185**: 93 - 124.
- PRANZINI G. (1994). *Water resources of the Arno Basin*. *Mem. Soc. Geol. It.*, **48**: 785-794.
- PULSELLI U. & BAGATO F. (1976) - *Elaborazione dei dati idrogeologici del Bacino dell'Arno*. *L'Energia Elettrica*, **53**(11): 1-27.
- QUADE J., ENGLISH N. & DECELLES P.G. (2003) - *Silicate versus carbonate weathering in the Himalaya: a comparison of the Arun and Seti River watersheds*. *Chem. Geol.*, **202**: 275-296
- REEDER S.W., HITCHON B. & LEVINSON A.A. (1972) - *Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada: 1. Factors controlling inorganic composition*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**: 181-192.
- ROY S., GAILLARDET J. & ALLÈGRE C. J. (1999) - *Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**: 1277-1292.
- ROMERO A., GONZÁLEZ I. & GALÁN E. (2006) - *Estimation of potential pollution of waste mining dumps at Peña del Hierro (Pyrite Belt, SW Spain) as a base for future mitigation actions*. *App. Geochem.*, **21**: 1093-1108.
- ROSE S. & FULLAGAR P.D. (2005) - *Strontium isotope systematics of base flow in Piedmont Province watersheds, Georgia (USA)*. *Appl. Geochem.*, **20**: 1571-1586.
- SALATA G.G., ROELKE L.A. & CIFUENTES L.A. (2000) - *A rapid and precise method for measuring stable carbon isotope ratios of dissolved inorganic carbon*. *Mar. Chem.*, **69**: 153-161.
- SALOMON D.K. & CERLING T.E. (1987) - *The annual carbon dioxide cycle in a Montane soil: observation, modelling, and implications for weathering*. *Water Resour. Res.*, **23**: 2257-2265.
- SARIN M.M., KRISHNASWAMI S., DILLI K., SOMAYAJULU B.L.K. & MOORE W.S. (1989) - *Major ion chemistry of the Ganga-Bramaputra river systems, India*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**: 997-1009.
- SARIN M. M., KRISHNASWAMY S. K., TRIVEDI J. R. & SHARMA K. K. (1992) - *Major ion chemistry of the Ganga source waters: weathering in the high altitude Himalaya*. *Proc. Indian Acad. Sci. Earth Planet. Sci.*, **1**: 89-98.
- SCHIMMELMANN A. & DE NIRO M.J. (1993) - *Preparation of organic and water hydrogen for stable isotope analysis: effects due to reaction vessels and zinc reagent*. *Anal. Chem.*, **65**: 789-792.
- SERRI G., INNOCENTI F. & MANETTI P. (1993) - *Geochemical and petrological evidence of the subduction of delaminated Adriatic continental lithosphere in the genesis of the Neogene-Quaternary magmatism of central Italy*. *Tectonophysics*, **223**: 117-147.
- SESTINI G. (1970) - *Post-geosynclinal deposition*. In: "Development of the Northern Apennines Geosyncline" (Eds.) SESTINI G. *Sediment. Geol.*, **4**: 481-520.
- SIGMAN D.M., CASCIOTTI K.L., ANDREANI M., BARFORD C., GALANTER M. & BOLKE J.K. (2001) - *A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater*. *Anal. Chem.*, **73**: 4145-4153.
- SILVA S.R., KENDALL C., WILKISON D.H., ZIEGLER A.C., CHANG C.C.Y. & AVANZINO R.J. (2000) - *A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios*. *J. Hydrol.*, **228**: 22-36.
- SMOLDERS A.J.P., HUDSON-EDWARDS K.A., VAN DER VELDE G. & ROELOFS J.G.M. (2004) - *Controls on water chemistry of Pilcomayo river (Bolivia, South-America)*. *Appl. Geochem.*, **19**: 1745-1758.
- SINGH S.K., TRIVEDI J.R., PANDE K., RAMESH R. & KRISHNASWAMI S. (1998) - *Chemical and strontium, oxygen and carbon isotopic compositions of carbonates from the Lesser Himalaya: Implications to the strontium isotope composition of the source waters of the Ganga, Ghaghara and the Indus Rivers*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**: 743-755.
- STALLARD R.F. & EDMOND J.M. (1981) - *Geochemistry of the Amazon 1: precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved loads*. *J. Geophys. Res.*, **86**(C10): 9671-9688.
- STALLARD R.F. & EDMOND J.M. (1983) - *Geochemistry of the Amazon 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load*. *J. Geophys. Res.*, **88**: 9671-9688.
- STALLARD R.F. & EDMOND J.M. (1987) - *Geochemistry of the Amazon: weathering chemistry and limits to dissolved inputs*. *J. Geophys. Res.*, **92**: 8293-8302.
- STALLARD R.F., KOEHNKEN L. & JOHNSON M.J. (1991) - *Weathering processes and the composition of inorganic material transported through the Orinoco River system, Venezuela and Colombia*. *Geoderma* **51**: 133-165
- STUMM W. & MORGAN J.J. (1981) - *Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. John Wiley & Sons, 1022 pp., New York.
- STUMM W. & MORGAN J.J. (1996) - *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd Ed., Wiley & Sons, New York (USA), p. 1022.
- STUMM W. & WOLLAST R. (1990) - *Coordination chemistry of weathering*. *Rev. Geophys.*, **28**: 53-69.
- TADDEI L. (1998) - *Studio geochimico dell'inquinamento delle acque del Fiume Elsa*. Tesi di laurea in Scienze Geologiche dell'Università di Firenze.
- TAN F.C., PEARSON G.J. & WALKER R.W. (1973) - *Sampling, extraction and ¹³C/¹²C analysis of total dissolved CO₂ in marine environments*. Report series BI-R-73-16, Bedford Institute of Oceanography, Nova Scotia.

- TARANTOLA A. (2005) - *Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation*. SIAM, ISBN 0-89871-572-2.
- TOGNOTTI L., ANDREUSSI P., CIANDRI P., BONUCCELLI M., SPINETTI S., RIZZUTI E., SPERDUTI C., GHERARDINI S., BOTTAINI S., CAMPOLO M., SOLDATI A., NICOLINI M., GIACONI V., NOTTOLI R., CINI C., BARONI P., VIVOLI S., SETTESOLDI D., COCCHI G., PRETI F., PARIS E., MOGOROVICH P., ANTINORI A., SCIARRA F., BASILE P. & FAGIUOLI G. (1998) - *Monitoring and control of the Arno river pollution in the leather manufacturing district*. Final Report of LIFE Project, EC 94/IT/A25/IT/00464, (1998).
- TONARINI S., PENNISI M. & LEEMAN W. P. (1997) - *Precise boron isotopic analysis of complex silicate (rock) samples using alkali carbonate fusion and ion-exchange separation*. Chem. Geol., **142**: 129 - 137.
- TUKEY J.W. (1977) - *Exploratory Data Analysis*. Addison-Wesley, Reading, MA., Section 2C
- VELBEL M.A. (1985) - *Geochemical mass balances and weathering rates in forested watersheds of the southern Blue Ridges*. Am. J. Sci., **285**: 904-930.
- VENGOSH A. (1998) - *The isotopic composition of anthropogenic boron and its potential impact on the environment*. Biological Trace Element Research, **66**: 145-151.
- VENGOSH A. & PANKRATOV I. (1998) - *Chloride/bromide and chloride fluoride ratios of domestic sewage effluents and associated contaminated ground water*. Ground Water, **36**: 815-824.
- VOERKELIUS S. & SCHMIDT H-L. (1990) - *Natural oxygen and nitrogen isotope abundance of compounds involved in denitrification*. Mitteilungen der Deut. Bodenkundlichen Gessellschaft, **60**: 364-366.
- VONCINA D.B., DOBČNIK D., NOVIC M. & ZUPAN J. (2002) - *Chemometric characterisation of the quality of river water*. Anal. Chim. Acta, **462**: 87-100.
- WADE A.J., NEAL C., SMART R.P. & EDWARDS A.C. (2002) - *Calcite saturation in the River Dee, NE Scotland*. The Science. of the Total Environment, **282 - 283**: 327-340.
- WADLEIGH M.A., VEIZER J. & BROOKS C. (1985) - *Strontium and its isotopes in Canadian Rivers: fluxes and global implications*. Geochim. Cosmochim. Acta, **49**: 1727-1736.
- WASSENAAR L.I. (1995) - *Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^-* . Appl. Geochem. **10**: 391-405.
- WHITTEMORE D.O. (1995) - *Geochemical differentiation of oil and gas brine from other saltwater sources of contamination water resources: case studies from Kansas and Oklahoma*. Environ. Sci., **2**: 15-31.
- WIDORY D., KLOPPMANN W., CHERY L., BONNIN J., ROCHDI H. & GUINAMANT J.L. (2004) - *Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach*. Journal of Contaminant Hydrology, **72**: 165-188.
- WINCHESTER J.W. & DUCE R.A. (1967) - *The global distribution of iodine, bromide and chloride in marine aerosols*. Naturwissenschaften, **54**: 110-113.
- XU Z. & LIU C-O. (2007) - *Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, Southwest China*. Chem. Geol., **239**: 83-95.
- ZHANG J., HUANG W.W., LÉTOLLE R. & JUSSELAND C. (1995b) - *Major element chemistry of the Huanghe (Yellow River), China - weathering processes and chemical fluxes*. J. Hydrol., **168**: 173-203
- ZHANG J., TAKAHASHI K., WUSHIKI H., YABUKI S., XIONG J.-M. & MASUDA A. (1995a) - *Water geochemistry of the rivers around the Taklimakan Desert (NW China): Crustal weathering and evaporation processes in arid land*. Chem. Geol., **119**: 225-237.



TAVOLE

Veduta del Fiume Arno a Pisa

TAVOLA I

(a) - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002)

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di pH misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori del pH per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

Fig. 3 - Variazione spaziale dei valori di pH (dot map).

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del pH per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di pH per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 5 - Variazione spaziale dei valori di pH per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE I

(a) *Statistical analysis of the data- base collected in 2002, May-August.*

Fig. 1 - *Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of pH .*

Fig. 2 - *Box plots of the pH values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno.*

Fig. 3 - *Spatial variation of the pH values (dot map).*

(b) *Comparison between time-space variations of pH values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

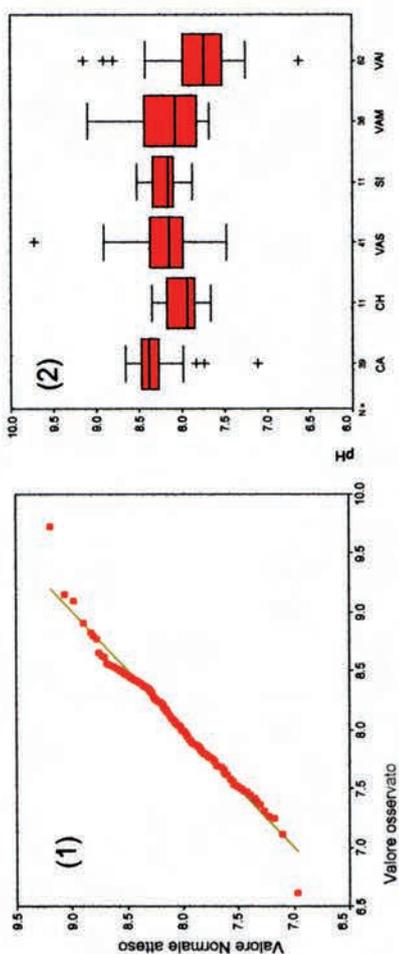
Fig. 4 - *Box plots of pH values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Fig. 5 - *Spatial variation of pH values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Tavola I

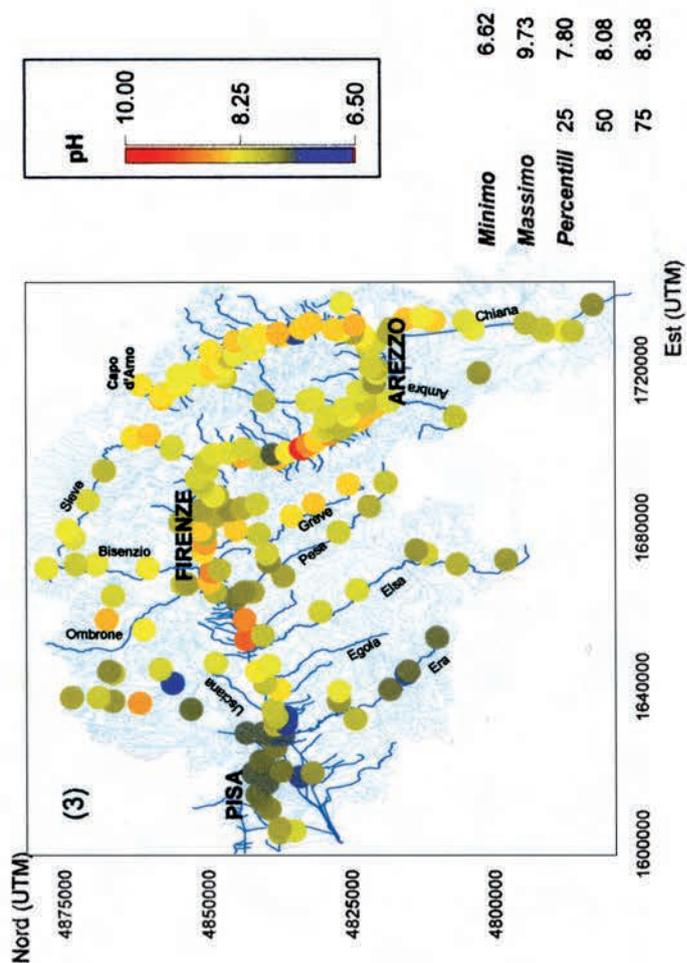
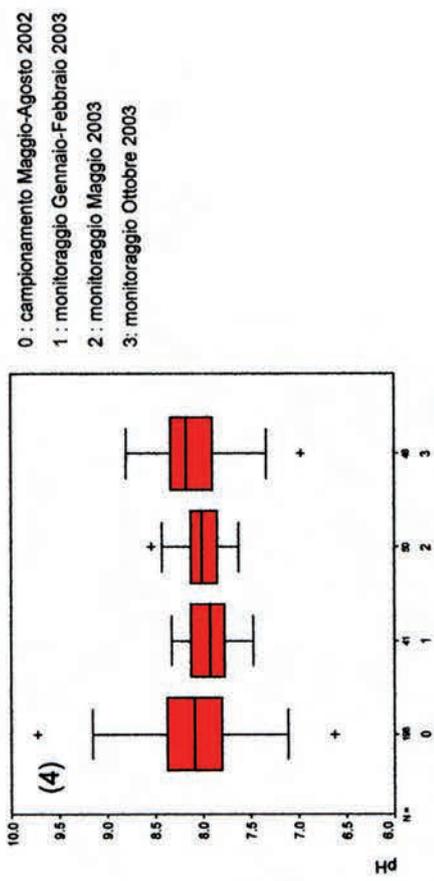
(a) : pH

campionamento Maggio-Agosto 2002



(b) : pH

confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi



- 0 : campionamento Maggio-Agosto 2002
- 1 : monitoraggio Gennaio-Febbraio 2003
- 2 : monitoraggio Maggio 2003
- 3 : monitoraggio Ottobre 2003

TAVOLA II

(a) - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002).

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di TDS misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori del TDS per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

Fig. 3 - Variazione spaziale dei valori di TDS (dot map).

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del TDS per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di TDS per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Figura 5 - Variazione spaziale dei valori di TDS per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE II

(a) *Statistical analysis of the data- base collected in 2002, May-August.*

Fig. 1 - *Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of TDS.*

Fig. 2 - *Box plots of the TDS values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno.*

Fig. 3 - *Spatial variation of the TDS values (dot map).*

(b) *Comparison between time-space variations of TDS values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

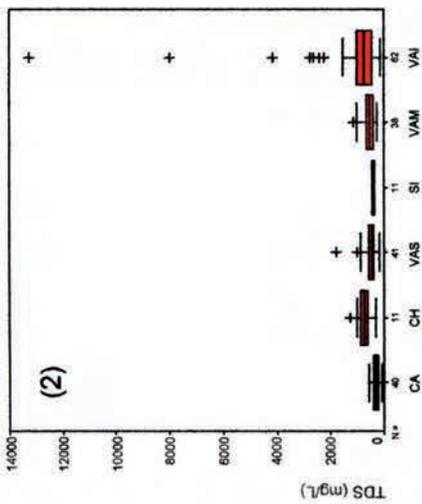
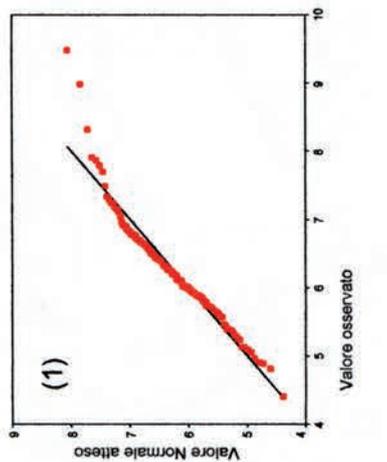
Fig. 4 - *Box plots of TDS values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Fig. 5 - *Spatial variation of TDS values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Tavola II

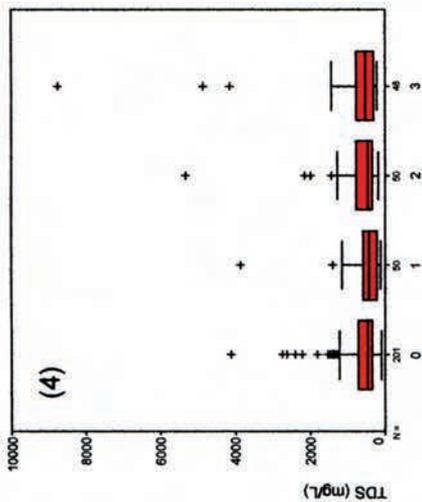
(a) : TDS (mg/L)

campionamento Maggio-Agosto 2002



(b) : TDS (mg/L)

confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi



- 0 : campionamento Maggio-Agosto 2002
- 1 : monitoraggio Gennaio-Febralaio 2003
- 2 : monitoraggio Maggio 2003
- 3 : monitoraggio Ottobre 2003

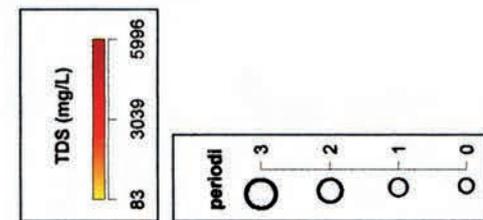
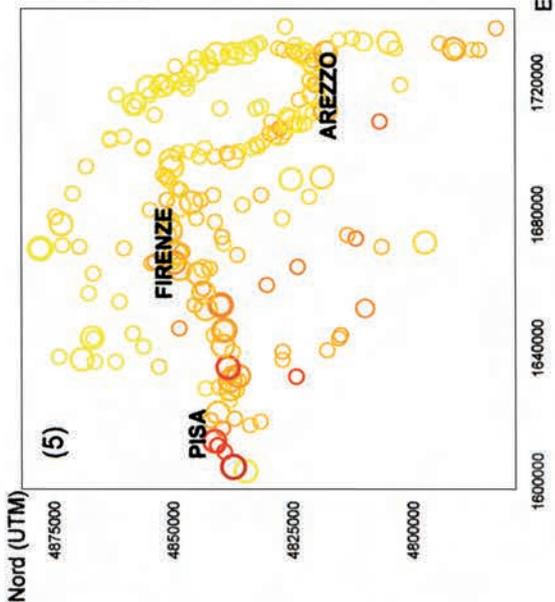
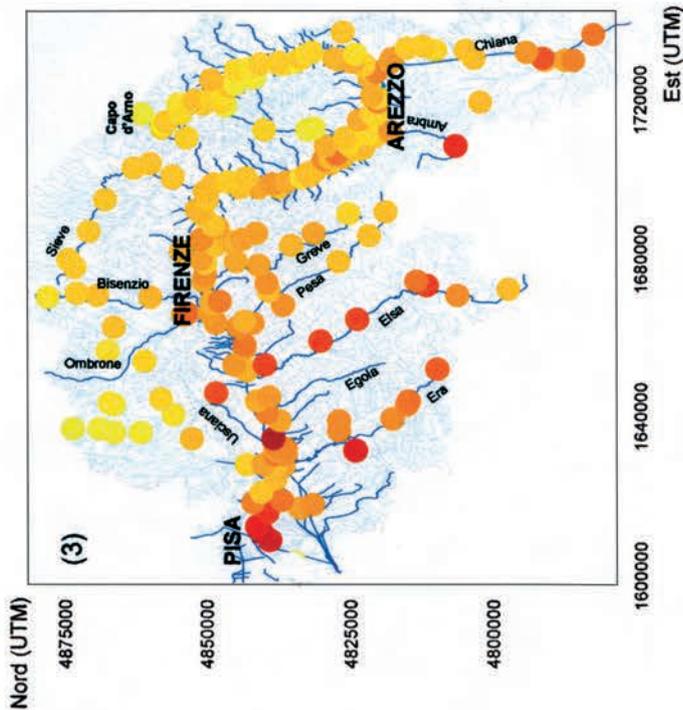


TAVOLA III

(a) - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002).

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori di $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

Fig. 3 - Variazione spaziale dei valori di $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ (dot map).

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 5 - Variazione spaziale dei valori di $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE III

(a) - *Statistical analysis of the data- base collected in 2002, May-August.*

Fig. 1 - *Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$*

Fig. 2 - *Box plots of the $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno.*

Fig. 3 - *Spatial variation of the $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ values (dot map).*

(b) - *Comparison between time-space variations of $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

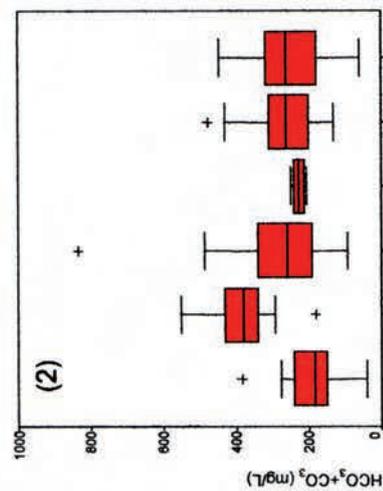
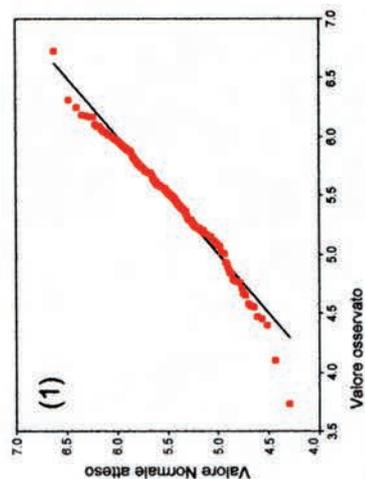
Fig. 4 - *Box plots of $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Fig. 5 - *Spatial variation of $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Tavola III

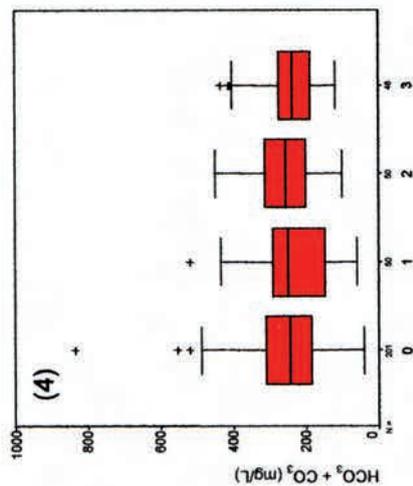
(a) : $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ (mg/L)

campionamento Maggio-Agosto 2002

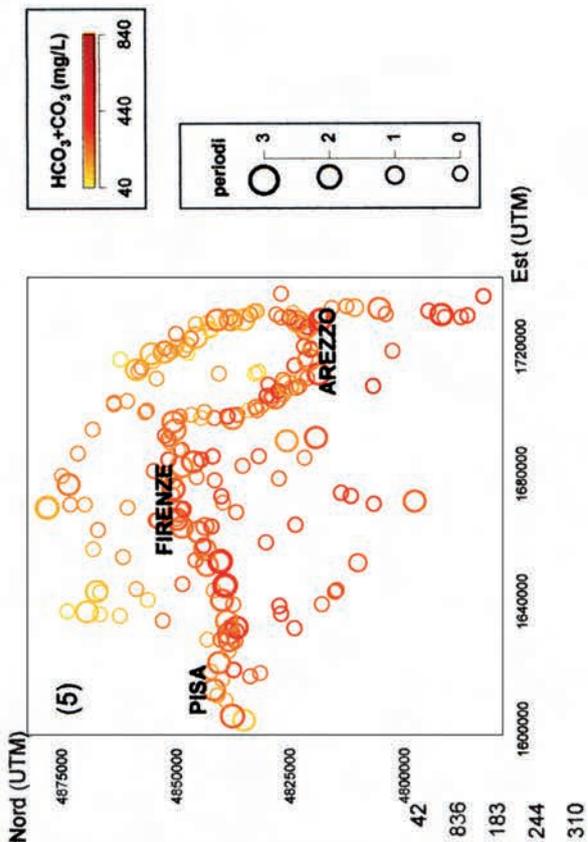
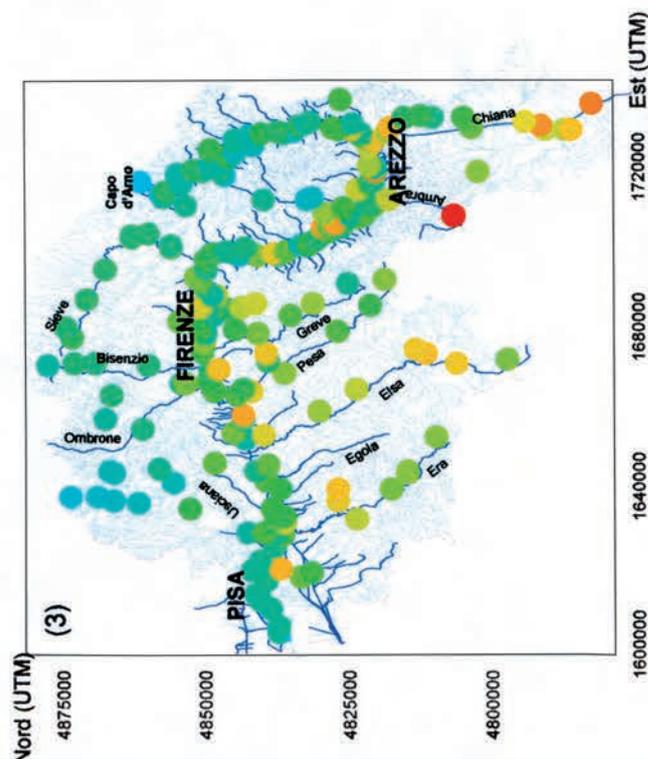


(b) : $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ (mg/L)

confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi



- 0 : campionamento Maggio-Agosto 2002
- 1 : monitoraggio Gennaio-Febbraio 2003
- 2 : monitoraggio Maggio 2003
- 3 : monitoraggio Ottobre 2003



- Minimo 42
- Massimo 836
- Percentili 183, 244, 310

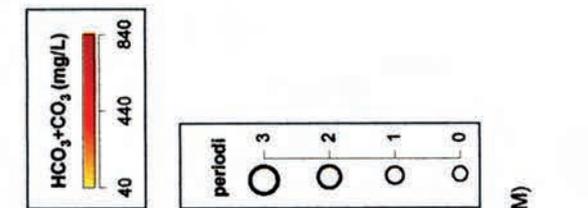


TAVOLA IV

(a) - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002)

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di Cl^- misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori di Cl^- per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del Cl^- per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febrero, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di Cl^- per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febrero, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 5 - Variazione spaziale dei valori di Cl^- per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febrero, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE IV

(a) - *Statistical analysis of the data- base collected in 2002, May-August.*

Fig. 1 - *Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of Cl^-*

Fig. 2 - *Box plots of the Cl^- values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno*

Fig. 3 - *Spatial variation of the Cl^- values (dot map).*

(b) - *Comparison between time-space variations of Cl^- values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

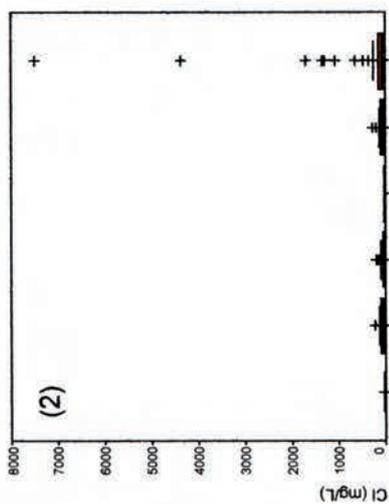
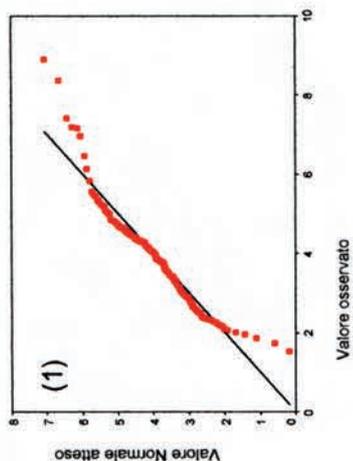
Fig. 4 - *Box plots of Cl^- values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Fig. 5 - *Spatial variation of Cl^- values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Tavola IV

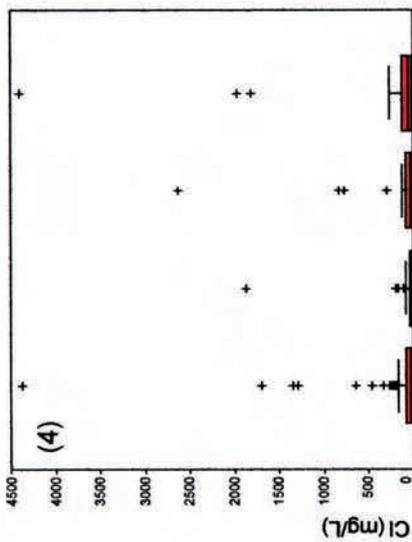
(a) : Cl⁻ (mg/L)

campionamento Maggio-Agosto 2002



(b) : Cl⁻ (mg/L)

confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi



- 0 : campionamento Maggio-Agosto 2002
- 1 : monitoraggio Gennaio-Febrero 2003
- 2 : monitoraggio Maggio 2003
- 3 : monitoraggio Ottobre 2003

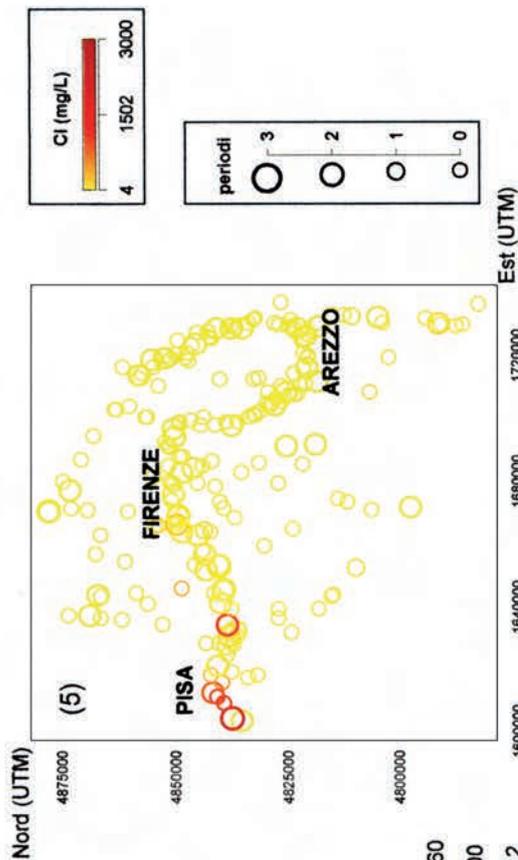
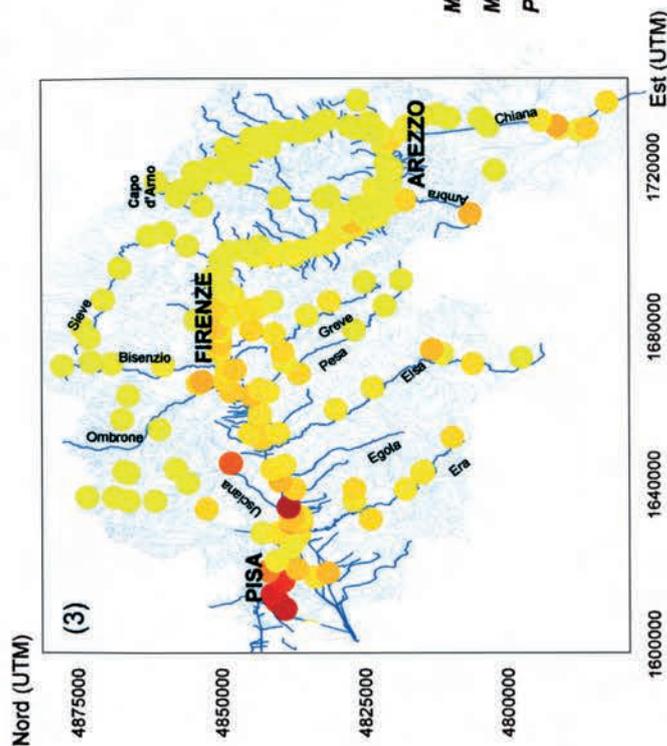


TAVOLA V

(a) - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002).

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di SO_4^{2-} misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori di SO_4^{2-} per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

Fig. 3 - Variazione spaziale dei valori di SO_4^{2-} (dot map).

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del SO_4^{2-} per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di SO_4^{2-} per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 5 - Variazione spaziale dei valori di SO_4^{2-} per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE V

(a) - Statistical analysis of the data-base collected in 2002, May-August.

Fig. 1 - Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of SO_4^{2-} .

Fig. 2 - Box plots of the SO_4^{2-} values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno.

Fig. 3 - Spatial variation of the SO_4^{2-} values (dot map).

(b) - Comparison between time-space variations of SO_4^{2-} values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.

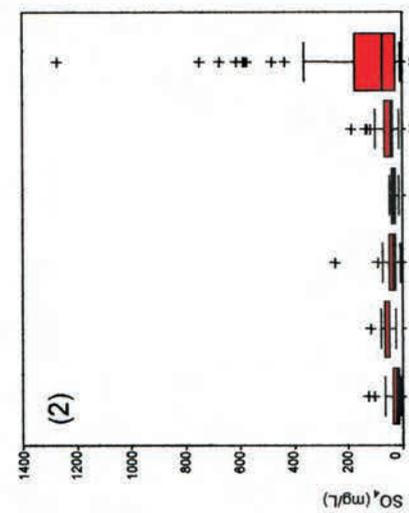
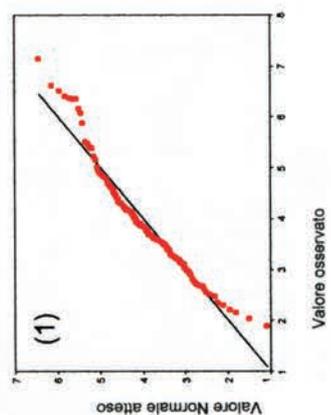
Fig. 4 - Box plots of SO_4^{2-} values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.

Fig. 5 - Spatial variation of SO_4^{2-} values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.

Tavola V

(a) : SO₄²⁻ (mg/L)

campionamento Maggio-Agosto 2002



(b) : SO₄²⁻ (mg/L)

confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi

- 0 : campionamento Maggio-Agosto 2002
- 1 : monitoraggio Gennaio-Febrero 2003
- 2 : monitoraggio Maggio 2003
- 3 : monitoraggio Ottobre 2003

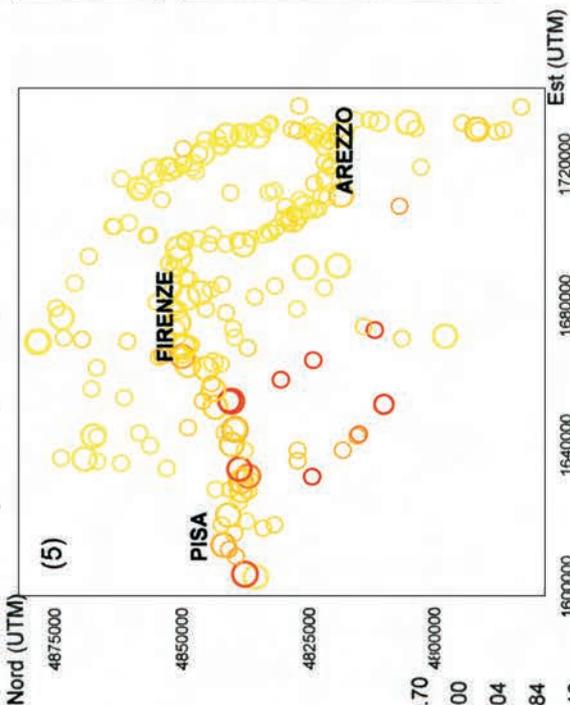
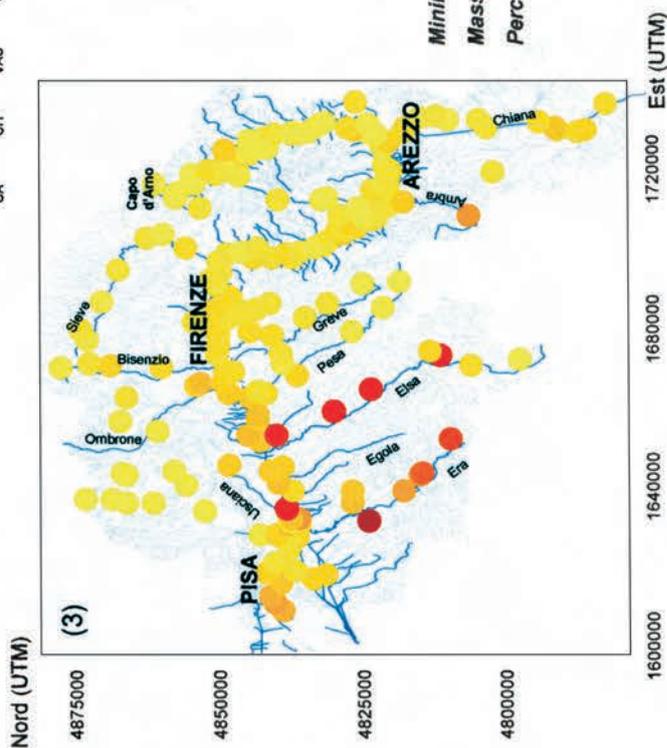
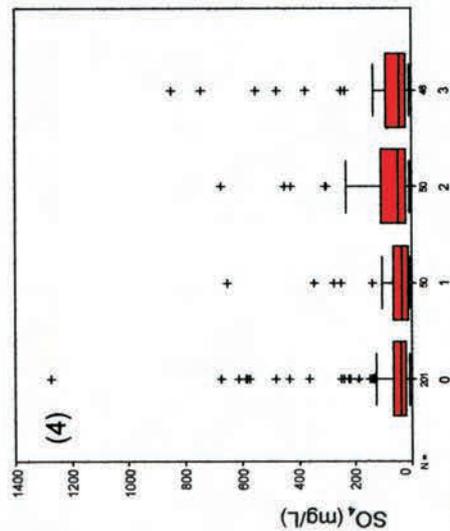


TAVOLA VI

(a) - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002).

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di Na^+ misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori di Na^+ per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

Fig. 3 - Variazione spaziale dei valori di Na^+ (dot map).

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del Na^+ per il campionamento Maggio- Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di Na^+ per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 5 - Variazione spaziale dei valori di Na^+ per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE VI

(a) - *Statistical analysis of the data- base collected in 2002, May-August.*

Fig. 1 - *Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of Na^+ .*

Fig. 2 - *Box plots of the Na^+ values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno.*

Fig. 3 - *Spatial variation of the Na^+ values (dot map).*

(b) - *Comparison between time-space variations of Na^+ values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

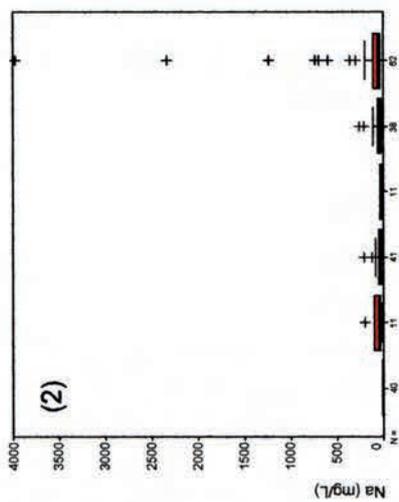
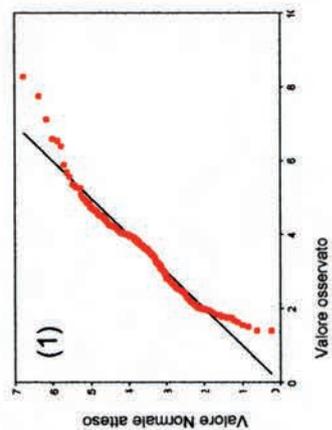
Fig. 4 - *Box plots of Na^+ values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Fig. 5 - *Spatial variation of Na^+ values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Tavola VI

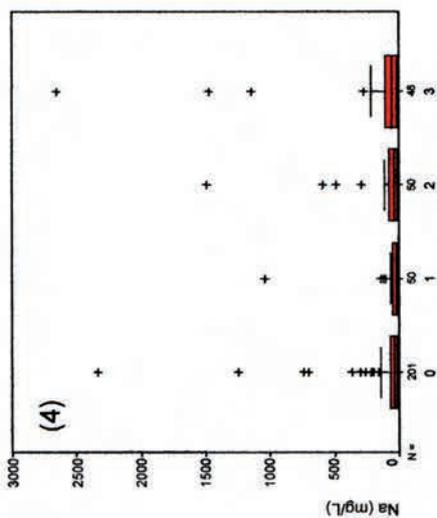
(a) : Na⁺ (mg/L)

campionamento Maggio-Agosto 2002



(b) : Na⁺ (mg/L)

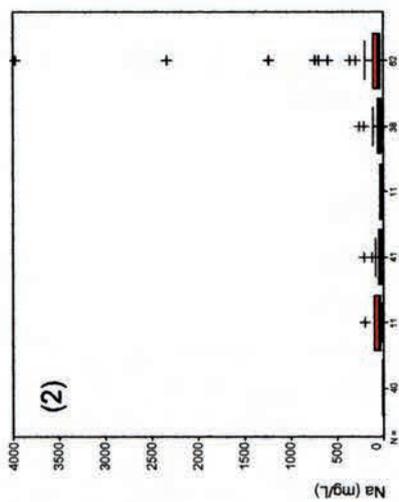
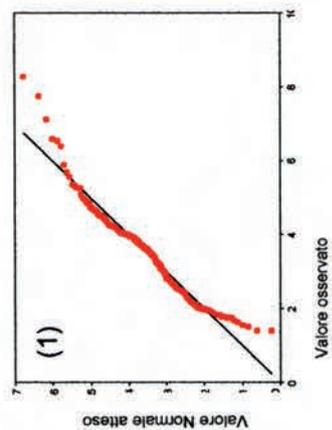
confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi



- 0 : campionamento
- 1 : monitoraggio Gennaio-Febralo 2003
- 2 : monitoraggio Maggio 2003
- 3: monitoraggio Ottobre 2003

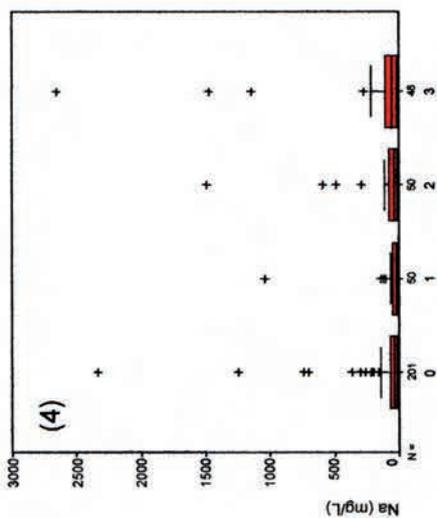
(a) : Na⁺ (mg/L)

campionamento Maggio-Agosto 2002



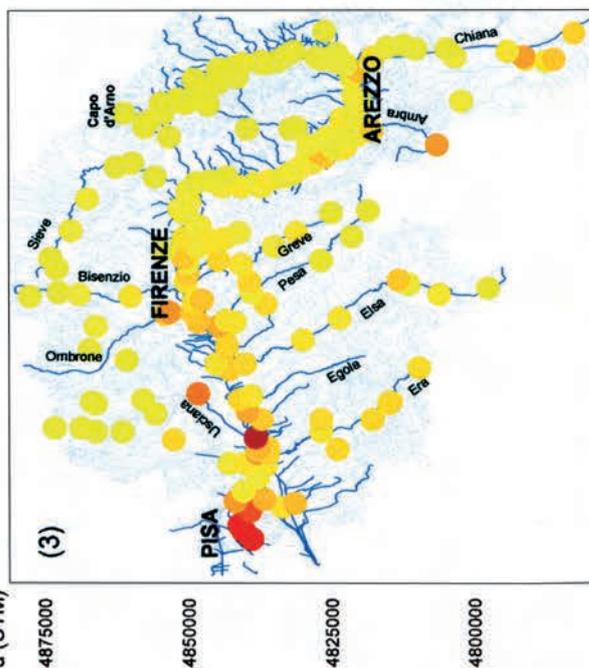
(b) : Na⁺ (mg/L)

confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi



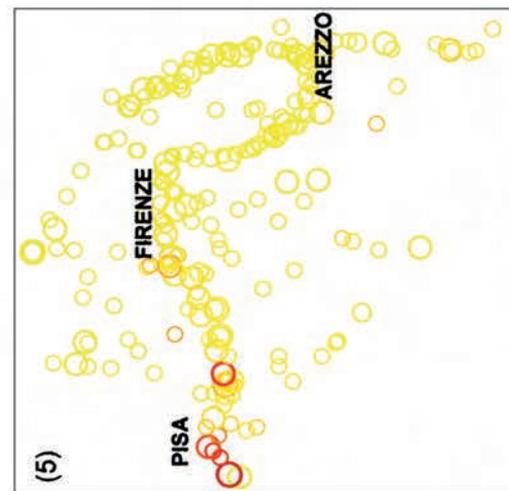
- 0 : campionamento
- 1 : monitoraggio Gennaio-Febralo 2003
- 2 : monitoraggio Maggio 2003
- 3: monitoraggio Ottobre 2003

Nord (UTM)



Est (UTM)

Nord (UTM)



Est (UTM)

Minimo	4.10
Massimo	3980.00
Percentili	25
	50
	75
	64.50

TAVOLA VII

(a) - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002).

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di K^+ misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori di K^+ per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

Fig. 3 - Variazione spaziale dei valori di K^+ (dot map).

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del K^+ per il campionamento Maggio- Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di K^+ per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 5 - Variazione spaziale dei valori di K^+ per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE VII

(a) - *Statistical analysis of the data- base collected in 2002, May-August.*

Fig. 1 - *Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of K^+ .*

Fig. 2 - *Box plots of the K^+ values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno.*

Fig. 3 - *Spatial variation of the K^+ values (dot map).*

(b) - *Comparison between time-space variations of K^+ values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

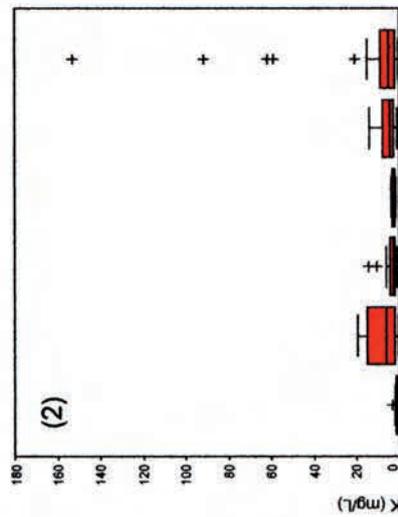
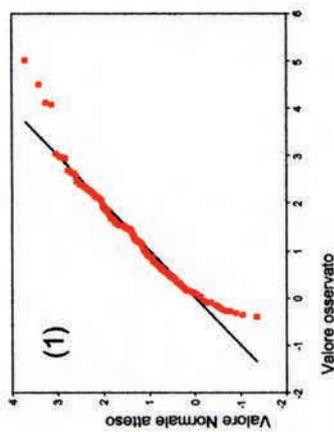
Fig. 4 - *Box plots of K^+ values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Fig. 5 - *Spatial variation of K^+ values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Tavola VII

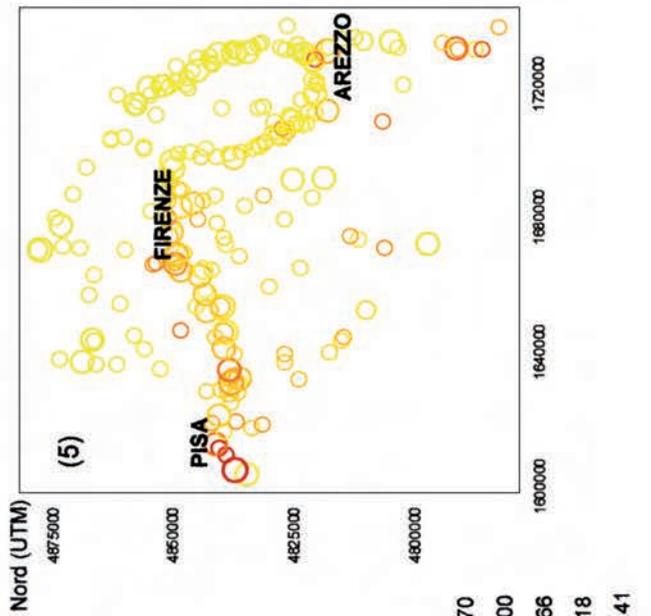
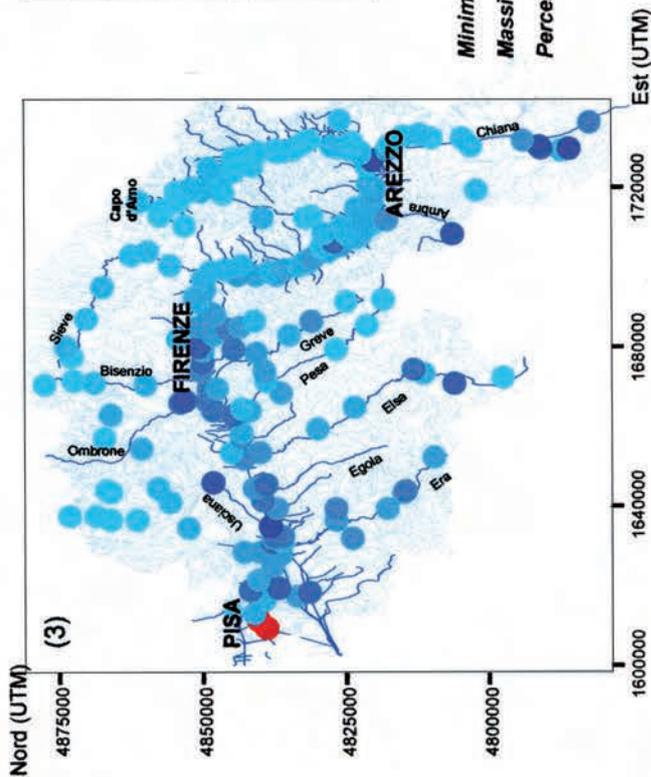
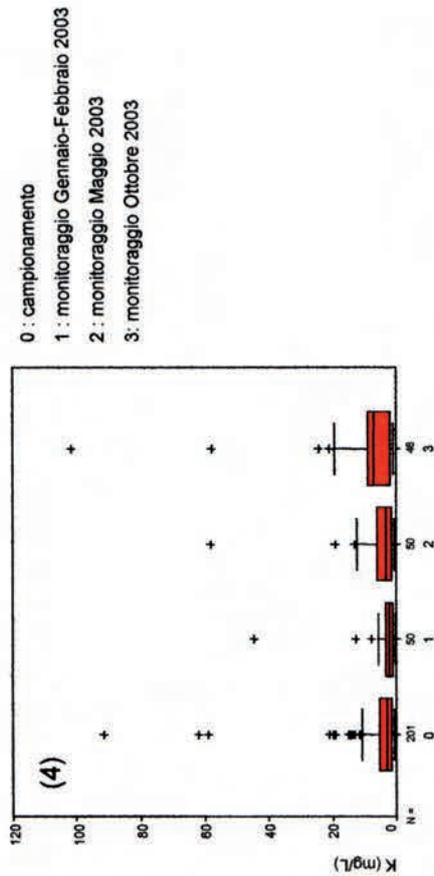
(a) : K⁺ (mg/L)

campionamento Maggio-Agosto 2002



(b) : K⁺ (mg/L)

confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi



0 : campionamento
 1 : monitoraggio Gennaio-Febbraio 2003
 2 : monitoraggio Maggio 2003
 3 : monitoraggio Ottobre 2003

TAVOLA VIII

(a) - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002).

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di Ca^{2+} misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori di Ca^{2+} per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

Fig. 3 - Variazione spaziale dei valori di Ca^{2+} (dot map).

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del Ca^{2+} per il campionamento Maggio- Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di Ca^{2+} per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 5 - Variazione spaziale dei valori di Ca^{2+} per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE VIII

(a) - *Statistical analysis of the data- base collected in 2002, May-August.*

Fig. 1 - *Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of Ca^{2+} .*

Fig. 2 - *Box plots of the Ca^{2+} values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno.*

(b) - *Comparison between time-space variations of Ca^{2+} values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Fig. 3 - *Spatial variation of the Ca^{2+} values (dot map).*

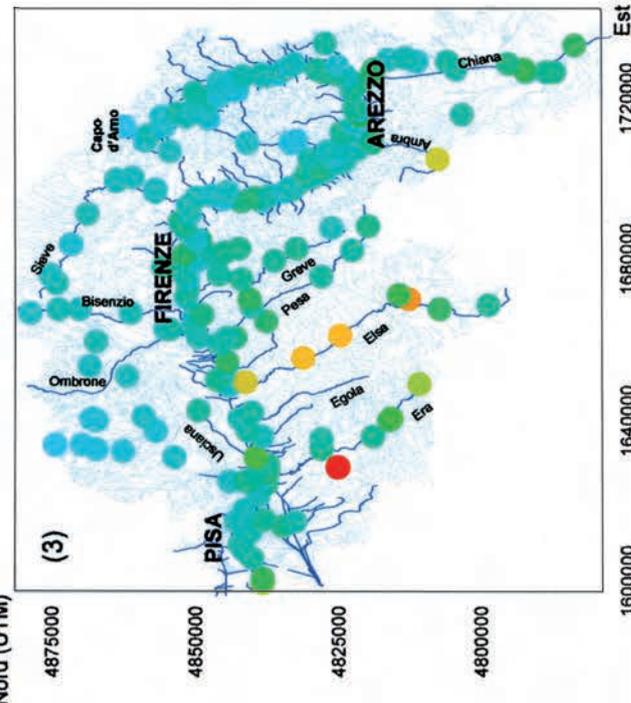
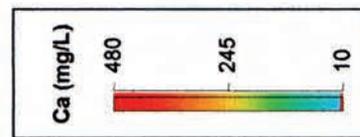
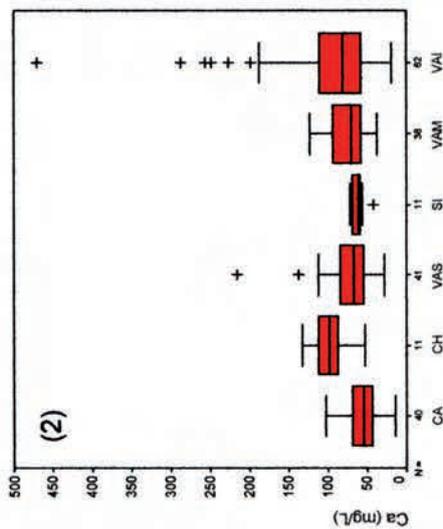
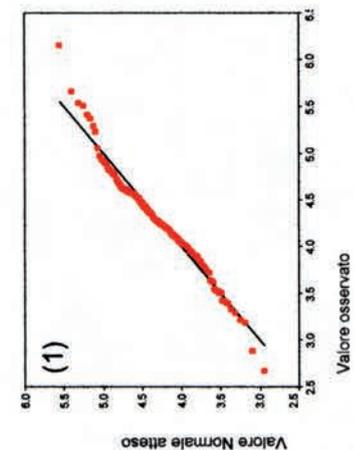
Fig. 4 - *Box plots of Ca^{2+} values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Fig. 5 - *Spatial variation of Ca^{2+} values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Tavola VIII

(a) : Ca²⁺ (mg/L)

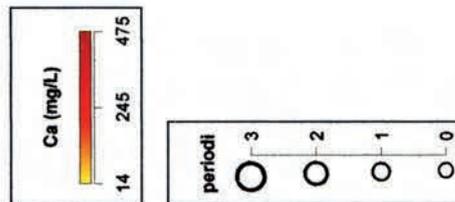
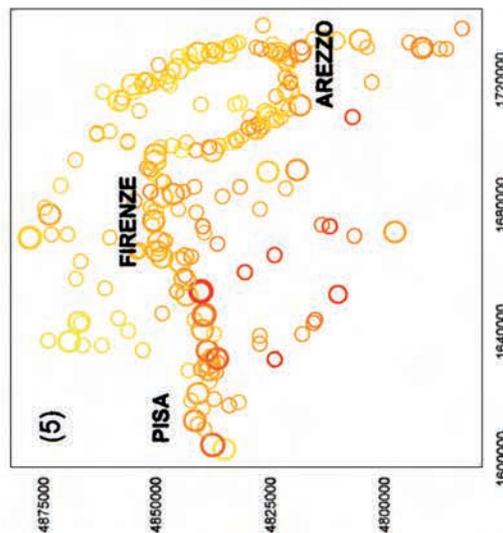
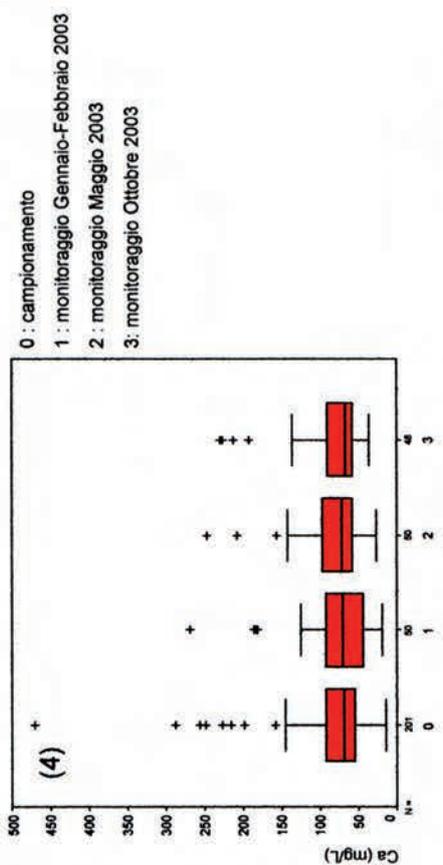
campionamento Maggio-Agosto 2002



Minimo	14.00
Massimo	471.00
Percentili	25 50 75
	54.25 69.25 93.50

(b) : Ca²⁺ (mg/L)

confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi



- 0 : campionamento
- 1 : monitoraggio Gennaio-Febbraio 2003
- 2 : monitoraggio Maggio 2003
- 3 : monitoraggio Ottobre 2003

TAVOLA IX

☞ - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002).

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di Mg^{2+} misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori di Mg^{2+} per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

Fig. 3 - Variazione spaziale dei valori di Mg^{2+} (dot map).

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del Mg^{2+} per il campionamento Maggio- Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di Mg^{2+} per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 5 - Variazione spaziale dei valori di Mg^{2+} per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE IX

☞ - Statistical analysis of the data- base collected in 2002, May-August.

Fig. 1 -Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of Mg^{2+} .

Fig. 2 - Box plots of the Mg^{2+} values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno.

Fig. 3 - Spatial variation of the Mg^{2+} values (dot map).

(b) - Comparison between time-space variations of Mg^{2+} values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.

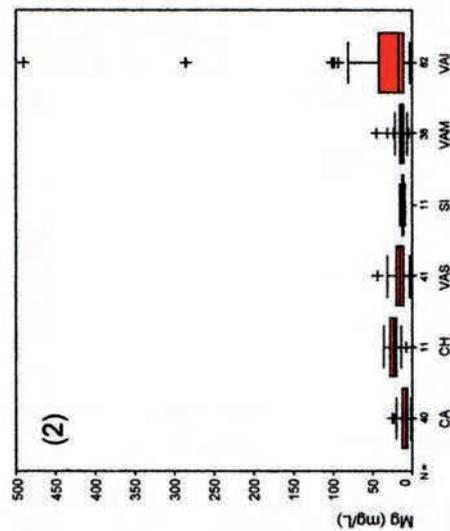
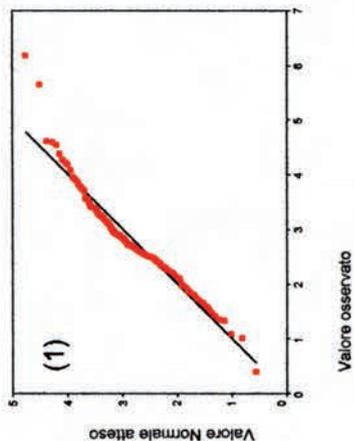
Fig. 4 - Box plots of Mg^{2+} values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.

Fig. 5 - Spatial variation of Mg^{2+} values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.

Tavola IX

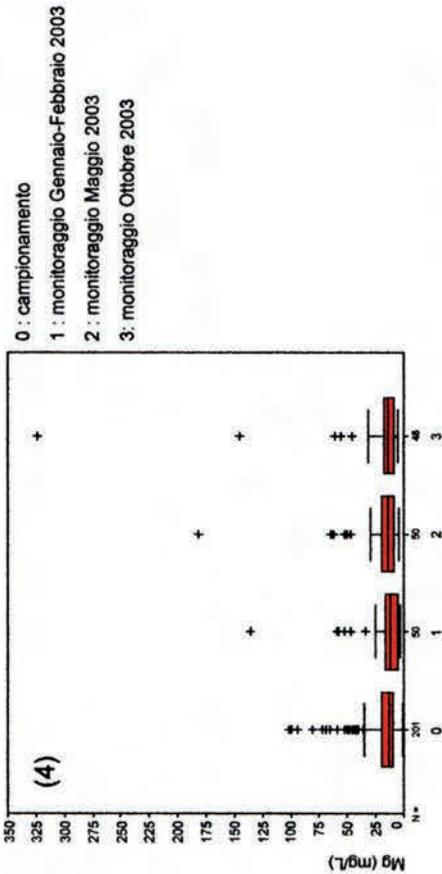
(a) : Mg²⁺ (mg/L)

campionamento Maggio-Agosto 2002

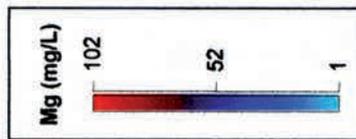
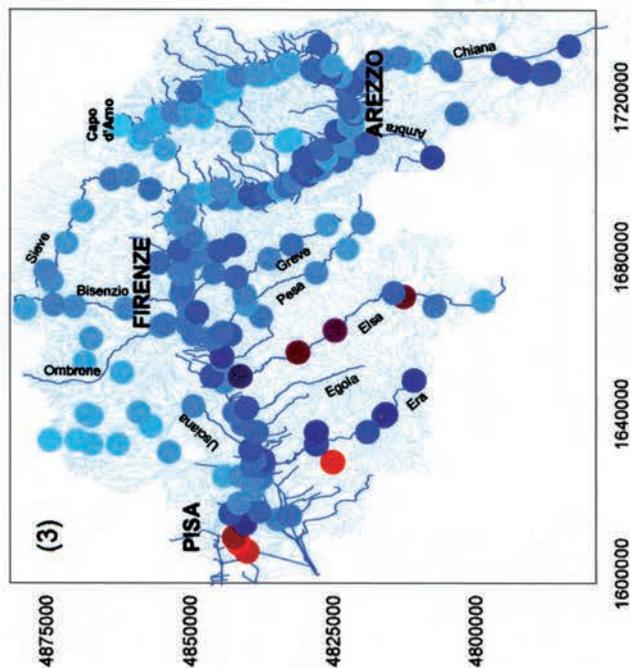


(b) : Mg²⁺ (mg/L)

confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi



0 : campionamento
 1 : monitoraggio Gennaio-Febbraio 2003
 2 : monitoraggio Maggio 2003
 3 : monitoraggio Ottobre 2003



Minimo	1.50
Massimo	490.00
Percentili	25 9.50
	50 139.25
	75 20.00

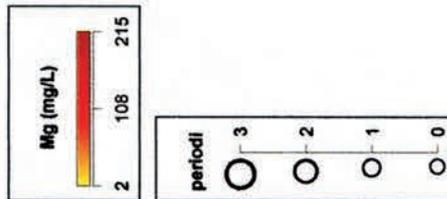
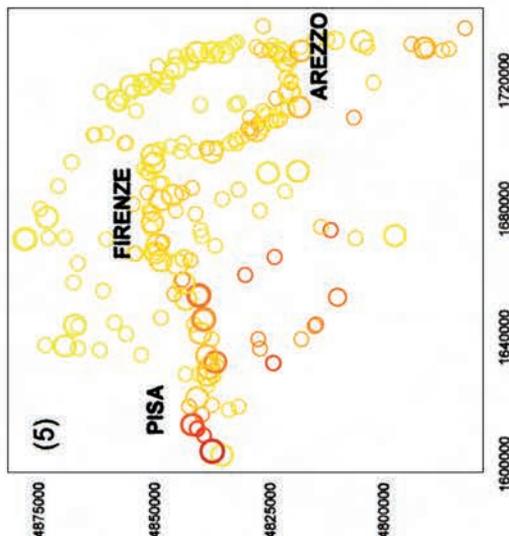


TAVOLA X

(a) - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002).

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di NH_4^+ misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori di NH_4^+ per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

Fig. 3 - Variazione spaziale dei valori di NH_4^+ (dot map).

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del NH_4^+ per il campionamento Maggio- Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di NH_4^+ per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 5 - Variazione spaziale dei valori di NH_4^+ per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE X

(a) - *Statistical analysis of the data- base collected in 2002, May-August.*

Fig. 1 - *Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of NH_4^+*

Fig. 2 - *Box plots of the NH_4^+ values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno*

Fig. 3 - *Spatial variation of the NH_4^+ values (dot map).*

(b) - *Comparison between time-space variations of NH_4^+ values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

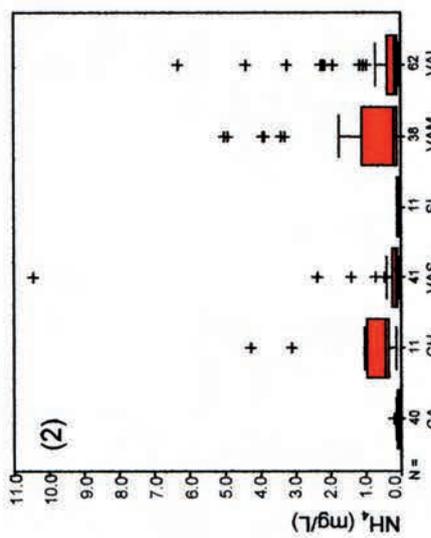
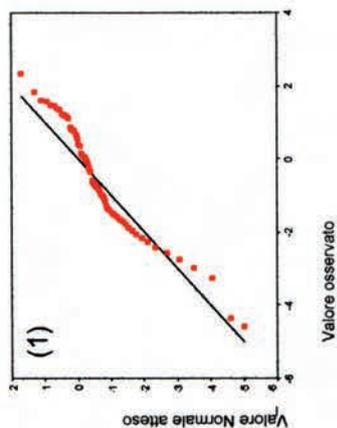
Fig. 4 - *Box plots of NH_4^+ values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Fig. 5 - *Spatial variation of NH_4^+ values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Tavola X

(a) : NH₄⁺ (mg/L)

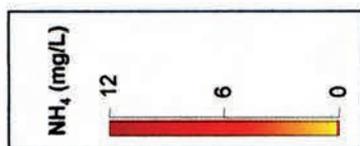
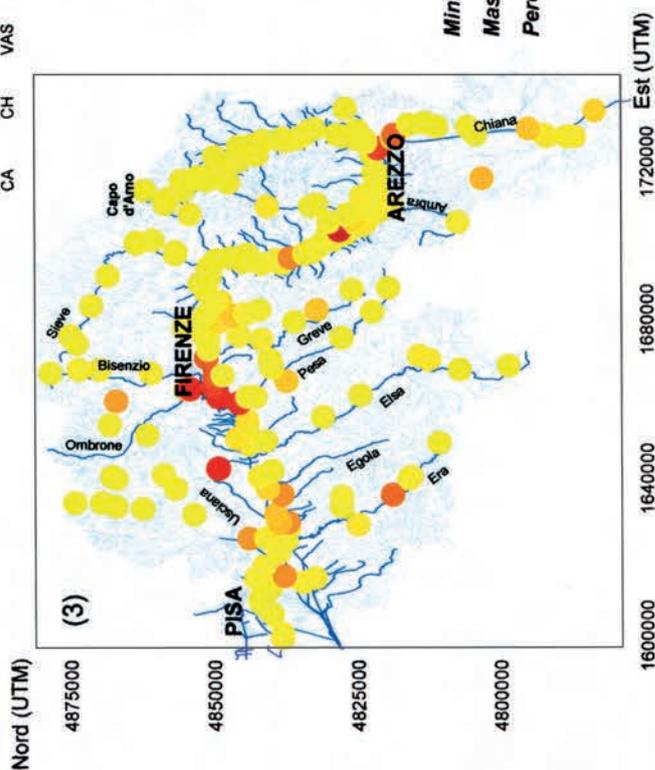
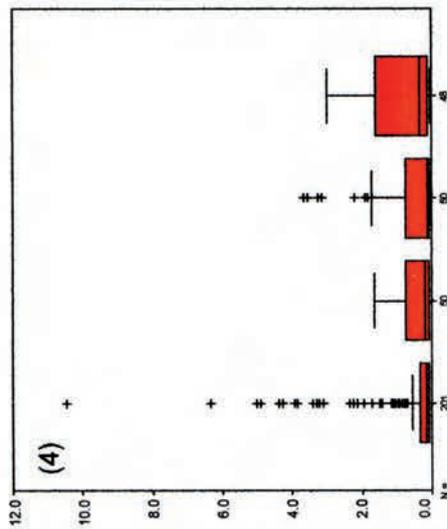
campionamento Maggio-Agosto 2002



(b) : NH₄⁺ (mg/L)

confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi

- 0 : campionamento
- 1 : monitoraggio Gennaio-Febbraio 2003
- 2 : monitoraggio Maggio 2003
- 3 : monitoraggio Ottobre 2003



Minimo	0.01
Massimo	10.45
Percentili	9 × 10 ⁻²
	25
	50
	75
	0.14
	0.32

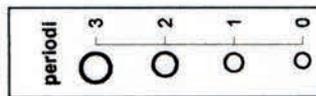
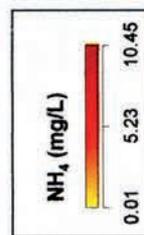
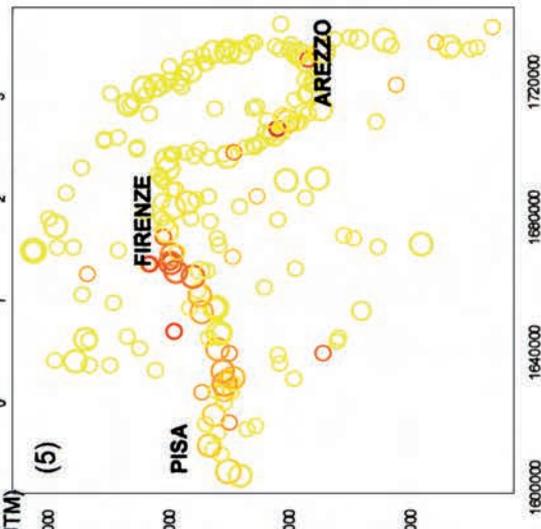


TAVOLA XI

(a) - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002).

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di NO_2^- misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori di NO_2^- per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

Fig. 3 - Variazione spaziale dei valori di NO_2^- (dot map).

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del NO_2^- per il campionamento Maggio- Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di NO_2^- per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 5 - Variazione spaziale dei valori di NO_2^- per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE XI

(a) - *Statistical analysis of the data- base collected in 2002, May-August.*

Fig. 1 - *Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of NO_2^- .*

Fig. 2 - *Box plots of the NO_2^- values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno.*

Fig. 3 - *Spatial variation of the NO_2^- values (dot map).*

(b) - *Comparison between time-space variations of NO_2^- values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

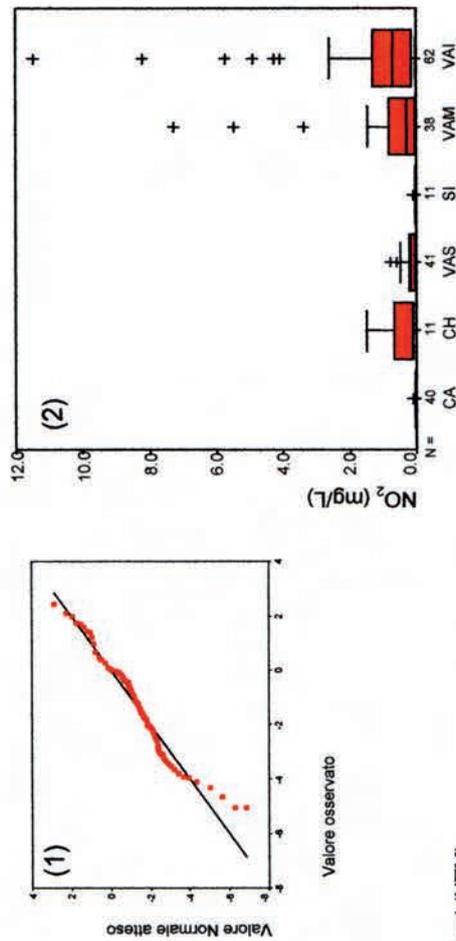
Fig. 4 - *Box plots of NO_2^- values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Fig. 5 - *Spatial variation of NO_2^- values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Tavola XI

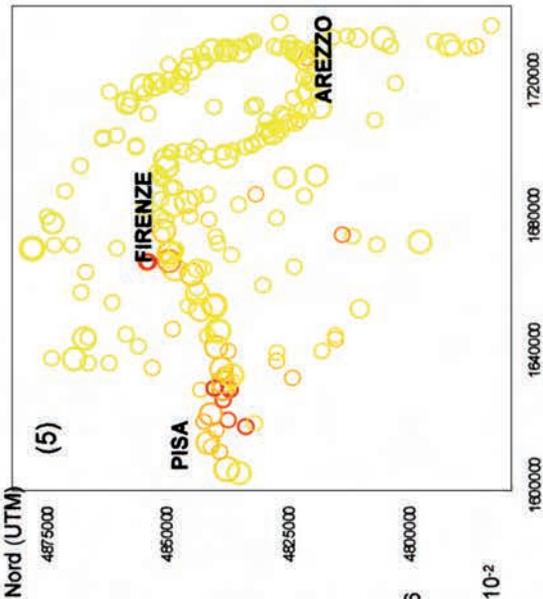
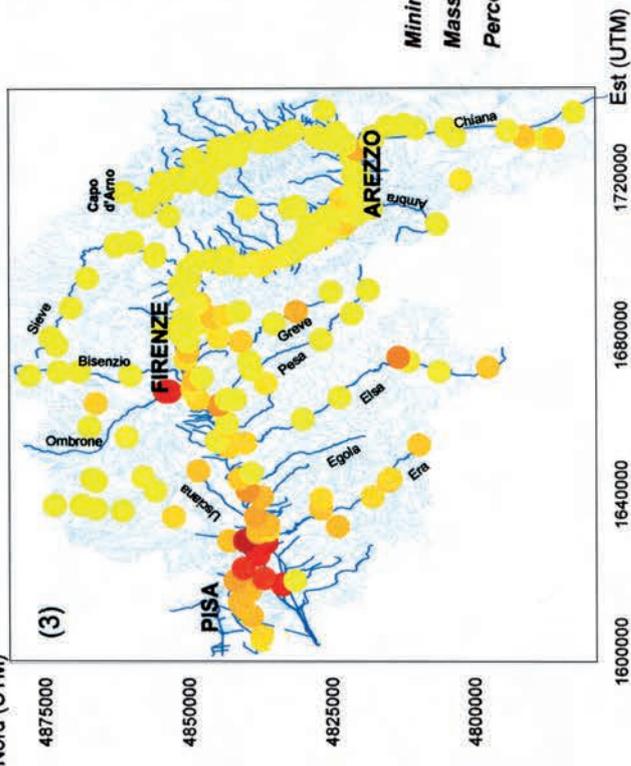
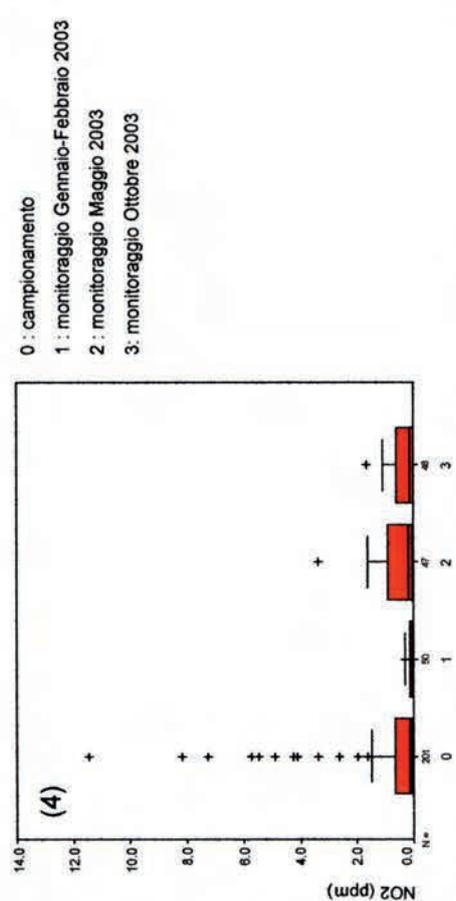
(a) : NO₂⁻ (mg/L)

campionamento Maggio-Agosto 2002



(b) : NO₂⁻ (mg/L)

confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi



Minimo	Massimo	Percentili
0.006	11.48	25
0.12	50	50
0.65	75	75

TAVOLA XII

(a) - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002).

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di NO_3^- misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori di NO_3^- per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

Fig. 3 - Variazione spaziale dei valori di NO_3^- (dot map).

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del NO_3^- per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di NO_3^- per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 5 - Variazione spaziale dei valori di NO_3^- per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE XII

(a) - Statistical analysis of the data-base collected in 2002, May-August.

Fig. 1 - Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of NO_3^- .

Fig. 2 - Box plots of the NO_3^- values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno.

Fig. 3 - Spatial variation of the NO_3^- values (dot map).

(b) - Comparison between time-space variations of NO_3^- values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.

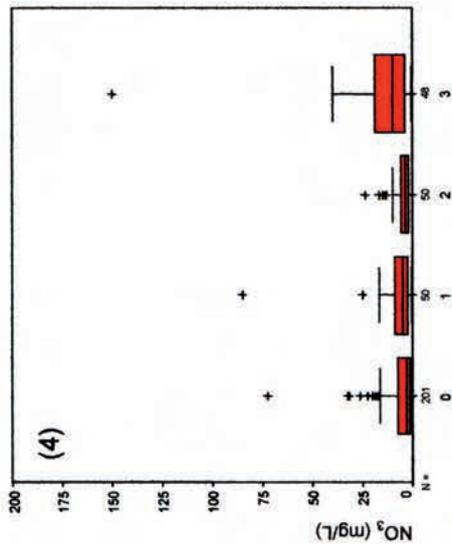
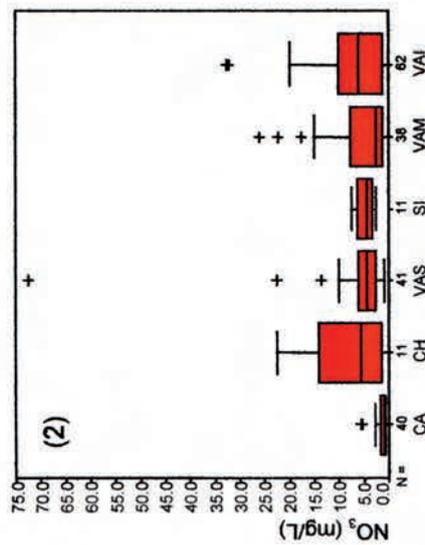
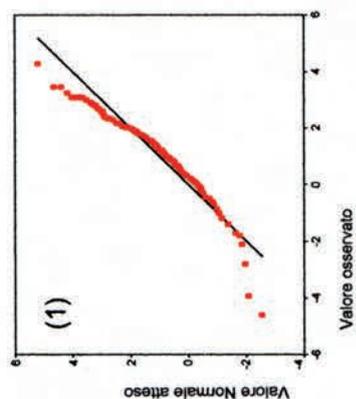
Fig. 4 - Box plots of NO_3^- values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.

Fig. 5 - Spatial variation of NO_3^- values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.

Tavola XII

Tavola 12a : NO₃⁻ (mg/L)

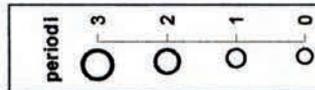
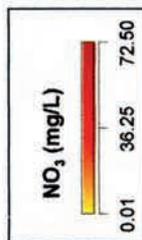
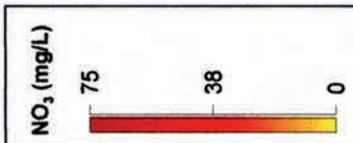
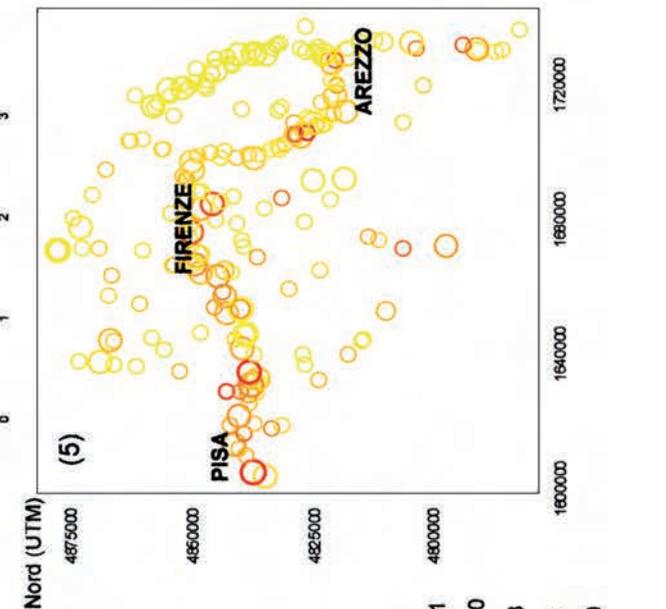
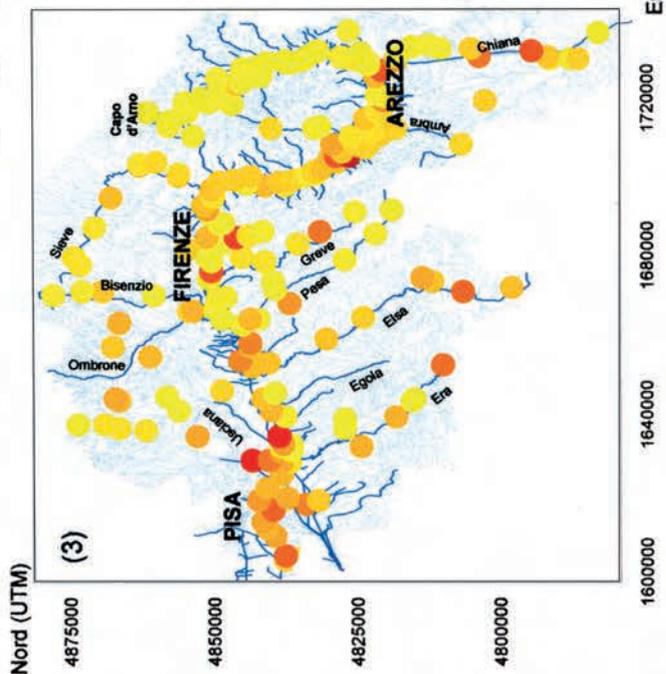
campionamento Maggio-Agosto 2002



0 : campionamento
 1 : monitoraggio Gennaio-Febraio 2003
 2 : monitoraggio Maggio 2003
 3: monitoraggio Ottobre 2003

Tavola 12b : NO₃⁻ (mg/L)

confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi



Minimo	0.01
Massimo	72.50
Percentili	25 50 75
	1.18 3.41 7.50

TAVOLA XIII

(a) - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002).

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di F^- misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori di F^- per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

Fig. 3 - Variazione spaziale dei valori di F^- (dot map).

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del F^- per il campionamento Maggio- Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di F^- per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 5 - Variazione spaziale dei valori di F^- per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE XIII

(a) - *Statistical analysis of the data- base collected in 2002, May-August.*

Fig. 1 - *Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of F^-*

Fig. 2 - *Box plots of the F^- values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno.*

Fig. 3 - *Spatial variation of the F^- values (dot map).*

(b) - *Comparison between time-space variations of F^- values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

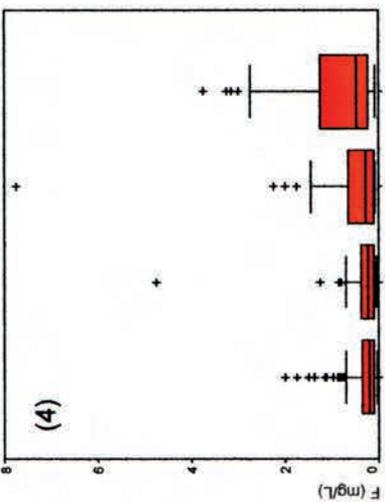
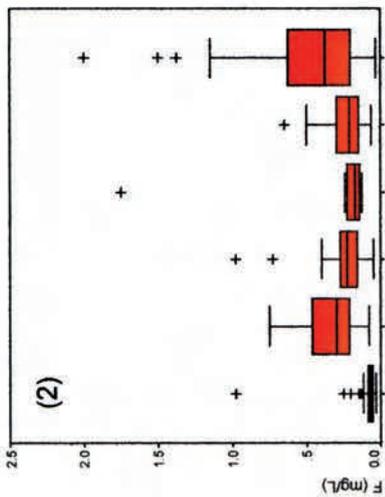
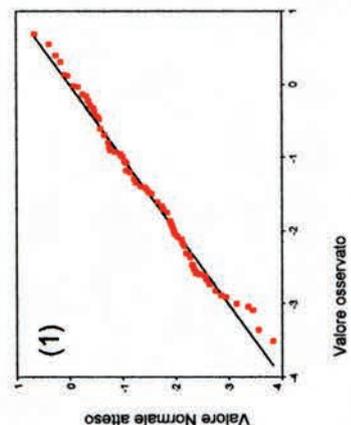
Fig. 4 - *Box plots of F^- values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Fig. 5 - *Spatial variation of F^- values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Tavola XIII

(a) : F⁻ (mg/L)

campionamento Maggio-Agosto 2002



0 : campionamento
 1 : monitoraggio Gennaio-Febbraio 2003
 2 : monitoraggio Maggio 2003
 3 : monitoraggio Ottobre 2003

(b) : F⁻ (mg/L)

confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi

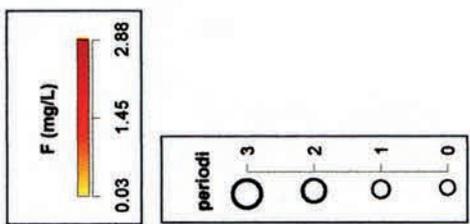
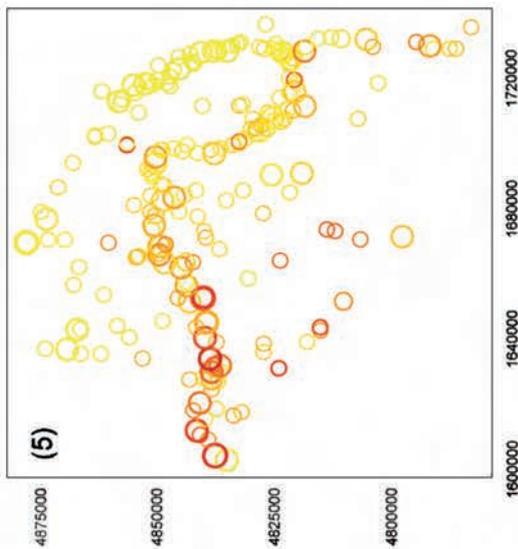
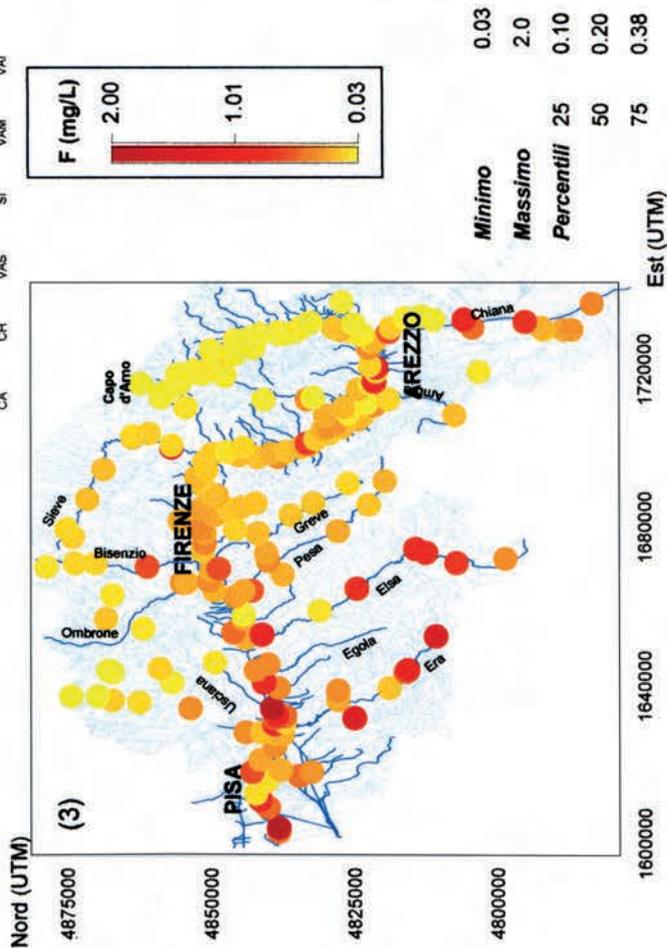


TAVOLA XIV

☞ - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002).

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di Br^- misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori di Br^- per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

Fig. 3 - Variazione spaziale dei valori di Br^- (dot map).

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del Br^- per il campionamento Maggio- Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di Br^- per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 5 - Variazione spaziale dei valori di Br^- per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE XIV

☞ - *Statistical analysis of the data- base collected in 2002, May-August.*

Fig. 1 - *Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of Br^- .*

Fig. 2 - *Box plots of the Br^- values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno.*

Fig.3 - *Spatial variation of the Br^- values (dot map).*

(b) - *Comparison between time-space variations of Br^- values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

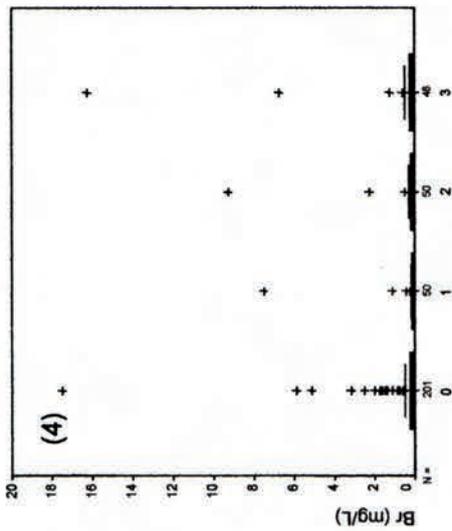
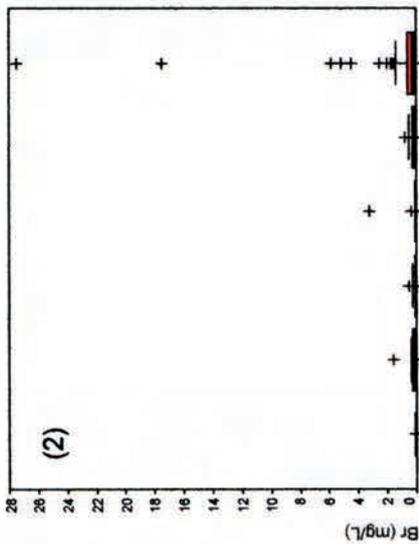
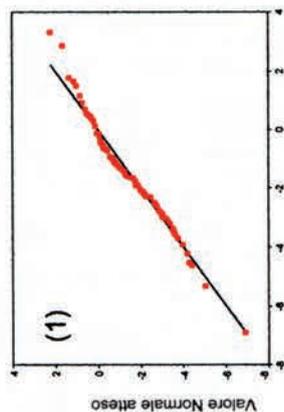
Fig. 4 - *Box plots of Br^- values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Fig. 5 - *Spatial variation of Br^- values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Tavola XIV

(a) : Br⁻ (mg/L)

campionamento Maggio-Agosto 2002



0 : campionamento
 1 : monitoraggio Gennaio-Febbraio 2003
 2 : monitoraggio Maggio 2003
 3 : monitoraggio Ottobre 2003

(b) : Br⁻ (mg/L)

confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi

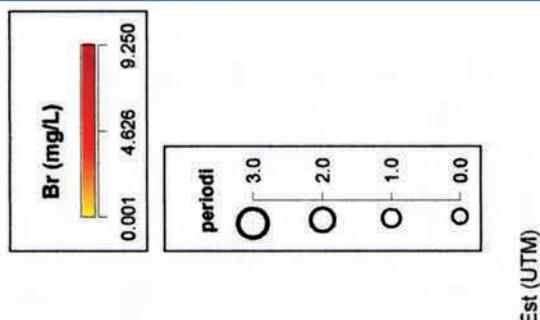
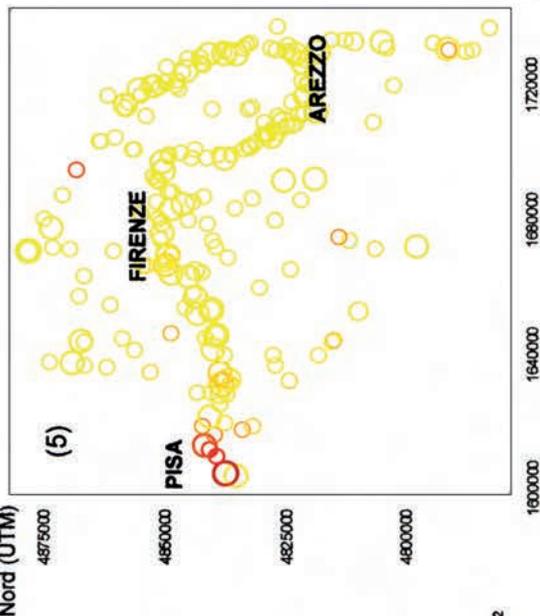
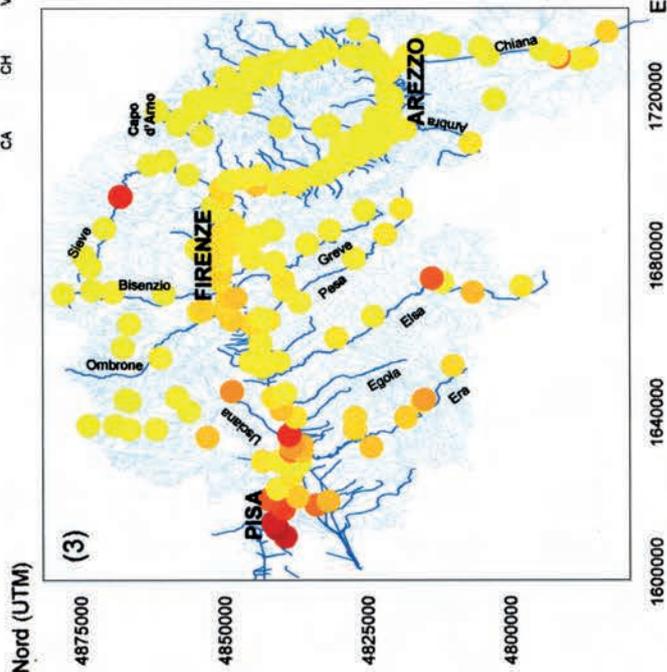


TAVOLA XV

☞ - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002).

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di SiO_2 misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori di SiO_2 per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

Fig. 3 - Variazione spaziale dei valori di SiO_2 (dot map).

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del SiO_2 per il campionamento Maggio- Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di SiO_2 per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 5 - Variazione spaziale dei valori di SiO_2 per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE XV

☞ - Statistical analysis of the data- base collected in 2002, May-August.

Fig. 1 - *Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of SiO_2 .*

Fig. 2 - *Box plots of the SiO_2 values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno.*

Fig. 3 - *Spatial variation of the SiO_2 values (dot map).*

(b) - *Comparison between time-space variations of SiO_2 values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Fig.4 - *Box plots of SiO_2 values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

- *Spatial variation of SiO_2 values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Fig. 5 - *Spatial variation of pH values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Tavola XV

(a) : SiO₂ (mg/L) campionamento Maggio-Agosto 2002

(b) : SiO₂ (mg/L) confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi Maggio-Agosto 2003

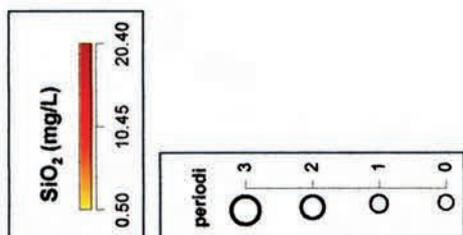
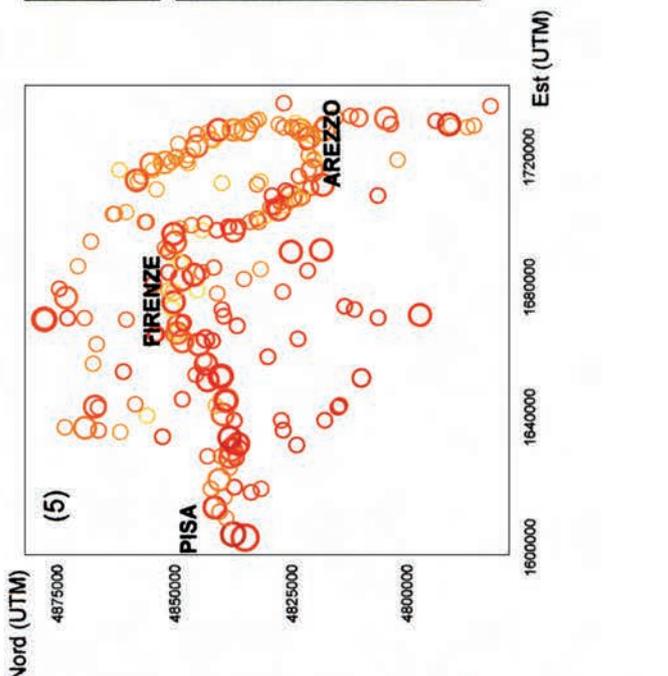
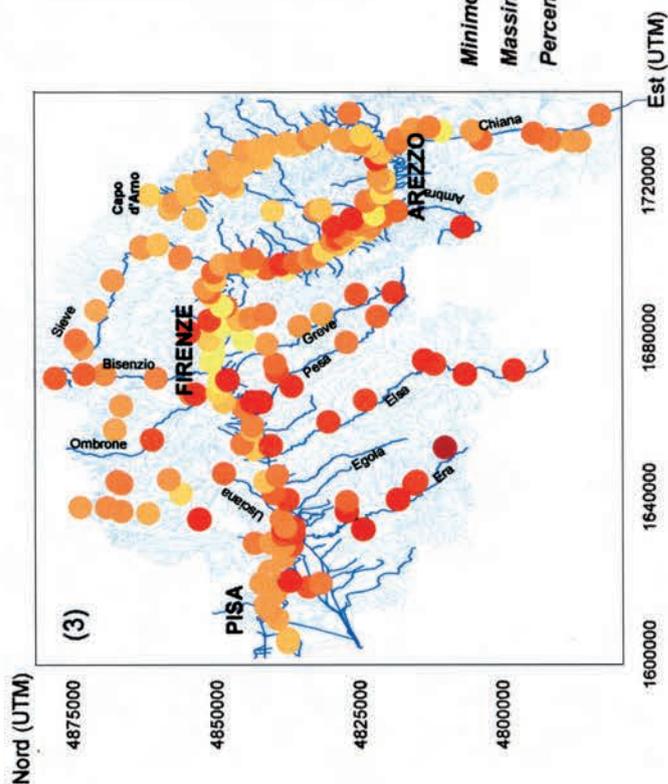
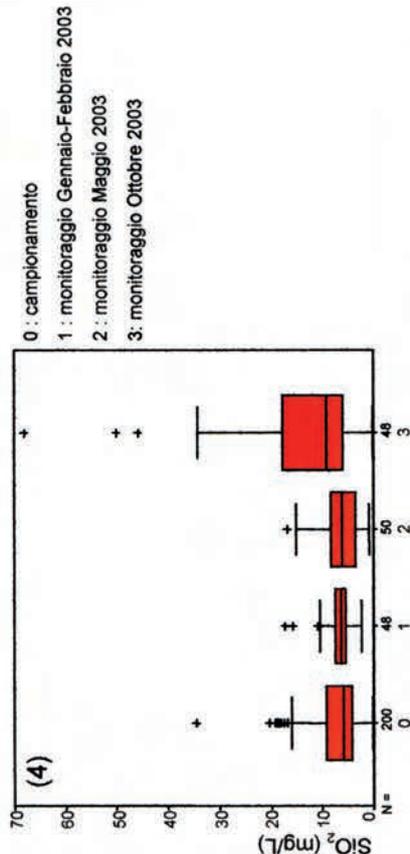
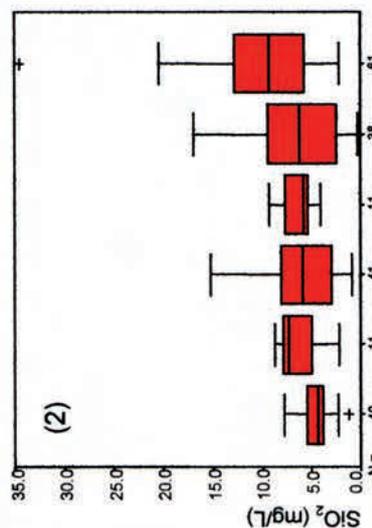
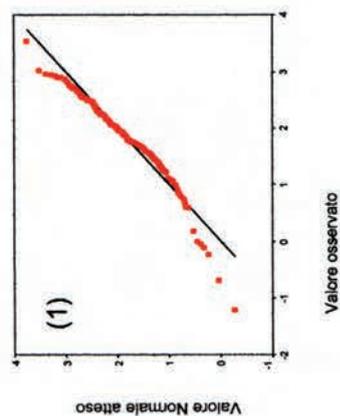


TAVOLA XVI

(a) - Analisi statistica della base di dati originaria (Maggio-Agosto 2002).

Fig. 1 - Diagramma binario quantile-quantile per i valori di B misurati e quelli aspettati in una distribuzione Gaussiana.

Fig. 2 - Diagrammi a scatola dei valori di B per i principali sotto-bacini: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Valdarno Superiore; SI: Sieve; VAM: Valdarno Medio; VAI: Valdarno Inferiore.

Fig. 3 - Variazione spaziale dei valori di B (dot map).

(b) - Confronto fra le variazioni temporali e spaziali del B per il campionamento Maggio- Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 4 - Diagrammi a scatola dei valori di B per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio, Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

Fig. 5 - Variazione spaziale dei valori di B per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE XVI

(a) - *Statistical analysis of the data- base collected in 2002, May-August.*

Fig. 1 - *Quantile-quantile plot for observed and expected gaussian values of B.*

Fig. 2 - *Box plots of the B values for the main sub-basins: CA: Casentino; CH: Chiana; VAS: Upper Valdarno; SI: Sieve; VAM: Middle Valdarno; VAI: Lower Valdarno.*

Fig. 3 - *Spatial variation of the B values (dot map).*

(b) - *Comparison between time-space variations of B values related to 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

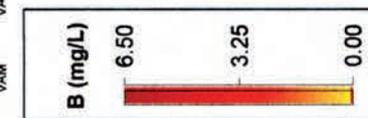
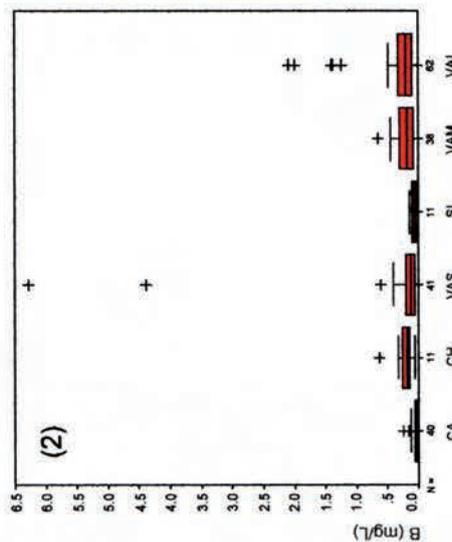
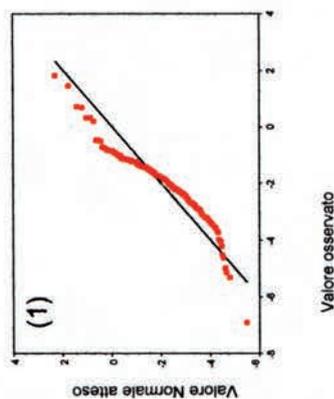
Fig. 4 - *Box plots of B values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Fig. 5 - *Spatial variation of B values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Tavola XVI

(a) : B (mg/L)

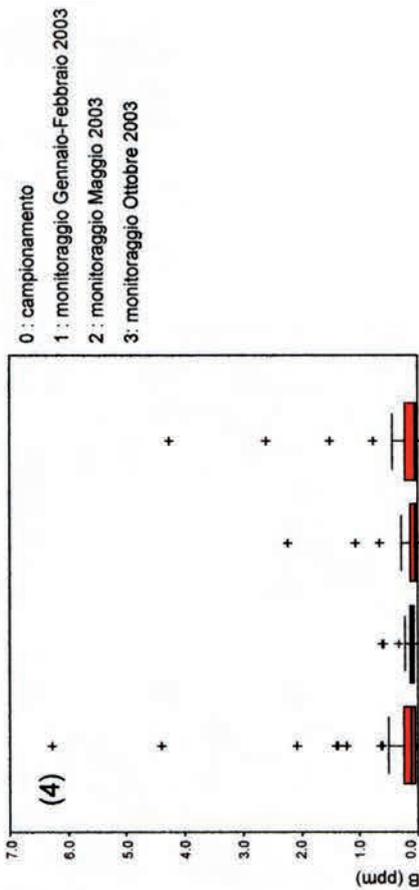
campionamento Maggio-Agosto 2002



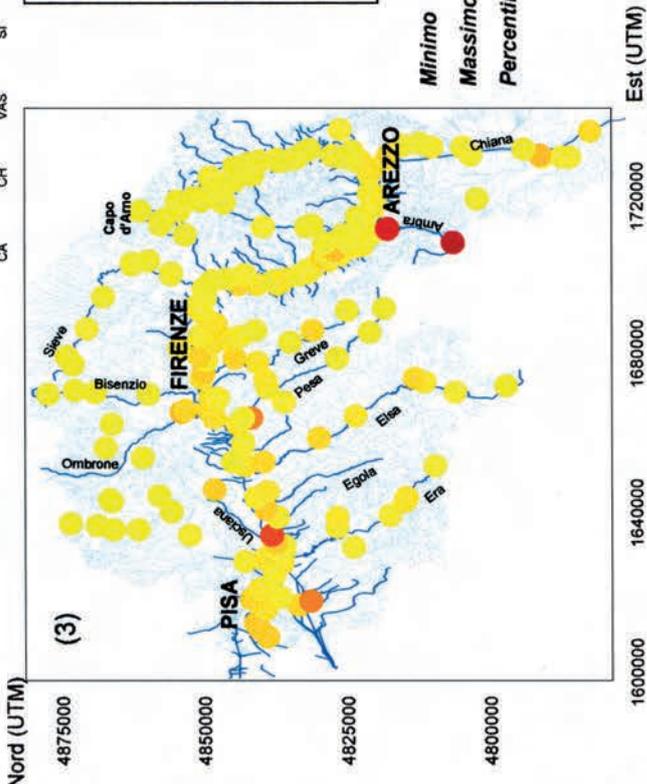
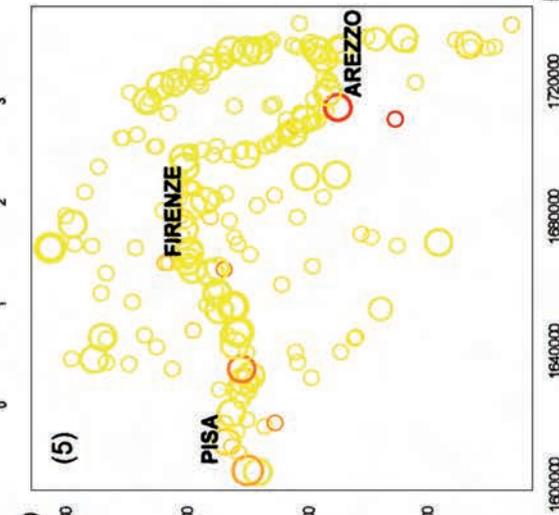
Minimo	0.003
Massimo	6.28
Percentili	4.6×10^{-2}
	0.12
	0.25

(b) : B (mg/L)

confronto Maggio-Agosto 2002 con monitoraggi



- 0 : campionamento
- 1 : monitoraggio Gennaio-Febraio 2003
- 2 : monitoraggio Maggio 2003
- 3 : monitoraggio Ottobre 2003



Nord (UTM) 4875000 4850000 4825000 4800000

Est (UTM) 1600000 1640000 1680000 1720000

TAVOLA XVII

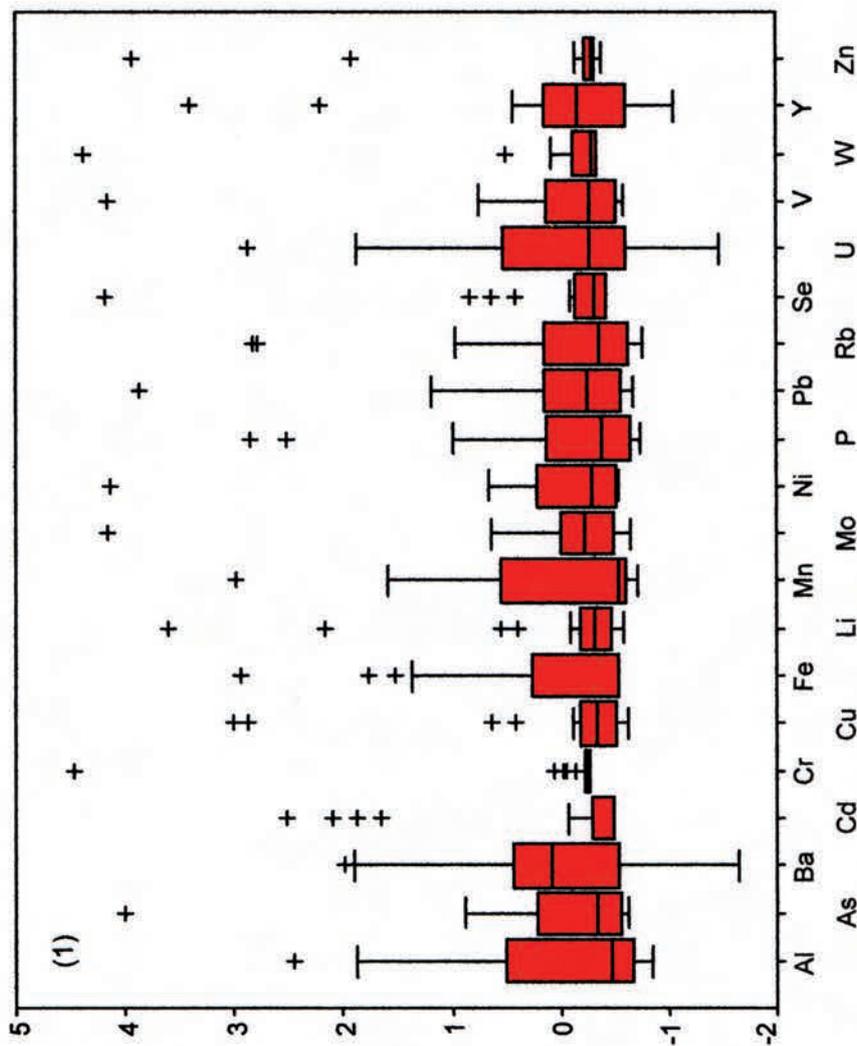
Fig. 1 - Diagrammi a scatola dei valori degli elementi in tracce per il campionamento Maggio-Agosto 2002 e per i monitoraggi di Gennaio-Febbraio, Maggio e Ottobre 2003.

PLATE XVII

Fig. 1 - *Box plots of trace element values for 2002, May-August sampling and 2003, January-February, May and October monitoring campaigns.*

Tavola XVII: Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Rb, Se, U, V, W, Y, Zn

$\mu\text{g/L}$	Minimo	Massimo	Mediana
Al	7.00	94.00	17.00
As	0.50	13.70	1.35
Ba	16.04	134.94	72.17
Cd	0.05	0.19	5.00×10^{-2}
Cr	0.50	81.00	0.80
Cu	1.00	24.00	2.90
Fe	10.00	154.00	10.00
Li	0.80	126.30	8.45
Mn	0.88	315.53	16.26
Mo	0.10	9.90	0.95
Ni	0.20	31.40	1.75
P	21.00	897.00	103.50
Pb	0.10	4.50	0.50
Rb	0.18	21.56	2.55
Se	0.50	13.20	0.80
U	0.05	2.72	0.78
V	0.20	20.20	1.50
W	0.02	3.28	4.50×10^{-2}
Y	0.01	0.31	7.00×10^{-2}
Zn	1.50	352.70	8.20





TABELLE

Veduta del Fiume Arno a Pisa

Tab. A - Concentrazione degli elementi maggiori, minori e specie azotate per le acque superficiali del Bacino dell'Arno campionate in Maggio-Agosto 2002.
- Concentrations of main, minor and nitrogenated species of the running water samples of the Arno Basin collected in 2002, May-August.

N°	Sigla	Località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	t °C	pH	TDS	Ca	Mg	Na	K	CO ₃	HCO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂	Br	F	B	NH ₄	NO ₂	NO ₃	Err%
1	CA I	Capo Arno	Fiume Arno	02/05/02	4861250	1716250	4.8	8.39	83	14	1.5	4.1	1.7	0.5	41	8.6	6.4	2.70	0.015	0.030	0.040	0.039	0.006	1.05	-0.31
2	CA II	La Casina	Fiume Arno	02/05/02	4857687	1713493	8.9	8.39	161	30	3.8	5.9	0.9	1.2	96	10.1	7.8	4.10	0.010	0.075	0.006	0.052	0.013	0.74	0.79
3	CA III	La Molina	Fiume Arno	02/05/02	4854236	1716051	10.8	8.38	237	44	6.3	7.3	1.2	1.8	147	13.9	9.6	3.75	0.010	0.050	<0.001	0.039	0.013	0.43	0.07
4	CA IV	Pratovecchio	Fiume Arno	02/05/02	4851841	1718940	11.8	8.38	238	44	6.0	7.3	1.3	1.7	147	15.8	9.9	3.00	0.005	0.074	<0.001	0.077	0.026	1.24	-0.90
5	CA 2	Gravina	Torrente Gravina	02/05/02	4857460	1712647	9.0	8.51	285	55	7.3	7.2	1.1	2.9	180	14.9	9.9	4.30	<0.005	0.070	<0.001	0.077	0.017	2.42	0.18
6	CA 3	Valluciole	Torrente Valluciole	02/05/02	4856805	1714012	8.9	8.42	345	66	9.0	8.4	1.6	2.9	223	18.7	10.3	5.45	0.045	0.050	<0.001	0.052	0.020	0.50	-0.06
7	CA 5	Papiano	Torrente Staggia	02/05/02	4854623	1718422	13.5	8.33	234	45	5.4	7.2	1.2	1.6	149	9.1	9.6	3.85	0.011	0.073	0.042	0.052	0.017	1.43	0.52
8	CA 6	Pieve di Romena	Torrente delle Pillozze	02/05/02	4850315	1718701	11.3	8.27	361	66	8.8	15.6	3.3	2.0	215	33.1	10.3	5.45	0.030	0.072	0.032	0.039	0.017	1.12	1.97
9	CA 8	Fiumicello	Torrente Fiumicello	02/05/02	4851746	1719701	11.5	8.32	405	72	13.5	11.6	2.2	2.4	230	57.6	10.3	4.70	<0.005	0.075	0.029	0.090	0.020	0.74	-0.66
10	CA 9	Fosso delle gorghe	Torrente Fosso delle Gorghe	09/05/02	4849121	1720182	13.0	8.47	299	52	9.0	11.6	1.8	2.4	163	43.2	7.4	5.30	0.045	0.110	0.029	0.039	0.020	2.29	-0.05
11	CA 10	Castel S. Niccolò	Torrente Rio Solano	09/05/02	4847214	1719197	10.8	8.23	310	52	10.0	8.3	1.4	2.9	200	23.0	8.9	5.55	<0.005	0.080	0.053	0.077	0.026	0.43	-2.39
12	CA 11	Castel S. Niccolò	Torrente Solano	09/05/02	4846585	1718186	9.8	7.99	143	27	3.0	4.7	0.7	0.7	88	8.6	6.4	3.45	<0.005	0.030	0.095	0.090	0.020	0.62	0.35
13	CA 12	Ponte a Poppi	Torrente Roesine	09/05/02	4845801	1722977	13.0	7.84	449	80	11.8	12.6	1.7	1.7	262	59.0	12.1	4.20	0.015	0.150	0.048	0.065	0.033	5.58	-3.75
14	CA 13	Lierna	Torrente Sova	09/05/02	4849016	1724449	11.5	8.44	487	84	16.3	14.5	2.1	3.3	245	105.1	10.6	4.90	0.056	0.074	0.165	0.052	0.020	1.24	-3.13
15	CA 14	Sod	Torrente Archiano	09/05/02	4844774	1727132	13.0	8.54	278	50	8.0	7.3	1.4	2.9	172	19.7	8.9	5.70	0.001	0.073	0.098	0.090	0.020	1.98	-1.22
16	CA 15	Bibbiena	Torrente Teggina	09/05/02	4841473	1725244	12.7	8.43	334	25	3.0	4.1	0.7	1.1	85	6.7	4.6	2.90	<0.005	0.046	0.042	0.142	0.033	0.62	-0.67
17	CA 16	Corsalone	Torrente Corsalone	09/05/02	4840251	1728747	14.9	8.41	374	64	12.8	9.7	1.6	3.0	234	36.5	7.4	4.50	0.020	0.077	0.058	0.065	0.033	0.62	-2.46
18	CA 17	Rassina	Torrente Rassina	09/05/02	4837211	1729182	14.4	8.66	360	70	9.3	10.9	1.4	5.1	226	24.5	8.9	4.20	<0.005	0.085	0.019	0.090	0.020	0.19	1.06
19	CA 18	Soana	Torrente Soligginè	09/05/02	4836148	1728484	14.1	8.44	293	58	6.3	5.8	1.0	2.6	193	12.0	6.4	4.85	<0.005	0.084	0.032	0.116	0.029	2.85	-0.74
20	CA 19	La Montanina	Torrente Salutio	09/05/02	4834415	1728906	13.0	7.11	170	31	4.4	5.2	0.8	0.8	107	10.6	6.4	4.00	0.020	0.050	0.010	0.142	0.020	0.56	-0.44
21	CA 20	Zenna	Torrente Zenna	09/05/02	4833107	1730308	14.0	8.45	360	68	9.5	6.7	0.9	3.4	242	15.8	6.4	6.30	0.020	0.095	0.042	0.194	0.029	0.99	-1.47
22	CA 21	Galbenzano	Torrente Rio Talla	09/05/02	4814997	1732462	12.4	8.52	349	60	12.3	7.7	1.6	3.7	226	23.0	9.2	5.70	<0.005	0.065	0.034	0.077	0.013	<0.01	-1.92
23	CA V	Ponte Poderno	Fiume Arno	09/05/02	4846709	1720850	10.9	8.35	262	50	6.8	7.5	1.2	1.8	161	18.7	9.6	4.30	<0.005	0.055	0.162	0.116	0.026	1.12	0.67
24	CA VI	Ponte a Poppi	Fiume Arno	09/05/02	4844842	1723598	11.0	8.32	190	34	4.9	6.0	0.9	1.2	117	13.0	7.4	4.25	<0.005	0.050	<0.001	0.168	0.026	1.18	-1.78
25	CA VII	Ponte di Toppoli	Fiume Arno	09/05/02	4841778	1725637	13.9	8.24	200	38	5.0	5.9	0.9	1.2	126	12.5	7.4	4.45	0.010	0.055	<0.001	0.077	0.017	0.74	0.52
26	CA VIII	Bibbiena	Fiume Arno	09/05/02	4842283	1727822	13.8	8.27	219	42	5.3	6.7	1.1	1.1	134	14.9	8.2	4.35	0.005	0.055	0.098	0.116	0.033	1.36	1.86
27	CA IX	Rassina	Fiume Arno	09/05/02	4837145	1728797	15.3	8.50	261	50	6.6	7.6	1.3	2.6	163	18.2	7.8	2.90	<0.005	0.056	0.046	0.052	0.023	0.74	0.40
28	CA X	Carpineto	Fiume Arno	09/05/02	4832252	1731203	13.6	8.48	218	38	5.7	6.4	1.1	2.0	137	14.4	7.1	4.40	<0.005	0.060	<0.001	0.181	0.046	0.93	-2.53
29	CA XI	Subbiano	Fiume Arno	23/05/02	4810051	1732275	18.1	8.49	302	55	8.3	10.1	1.6	2.9	187	23.5	10.3	1.20	0.065	0.060	0.111	0.090	0.046	1.67	-1.00
30	CA XII	Grovi	Fiume Arno	23/05/02	4823838	1730967	18.0	8.63	262	47	8.3	9.3	1.5	3.3	156	23.0	10.3	2.30	<0.005	0.060	0.055	0.052	0.023	1.05	0.39
31	CA XIII	Buon Riposo	Fiume Arno	23/05/02	4822514	1728625	19.5	8.28	287	48	8.5	11.3	1.7	1.7	177	25.0	11.3	2.50	0.049	0.075	0.238	0.039	0.043	1.67	-2.20
32	CA 23	Capolona	Fosso delle Lame	23/05/02	4827377	1730206	15.1	8.48	470	87	17.0	14.7	1.7	3.9	260	62.4	15.6	4.70	0.025	0.200	0.055	0.039	0.017	1.55	2.15
33	CA 24	S. Martino Sopr'Arno	Fosso Valiano	23/05/02	4826305	1729491	10.3	8.29	559	104	24.3	16.9	1.2	2.2	266	126.2	11.3	6.45	0.030	0.250	0.080	0.155	0.105	2.60	3.86
34	CA 25	Poggio Pino	Torrente Ritolo	23/05/02	4824328	1729300	14.5	7.74	562	94	23.3	13.7	1.3	1.3	384	25.4	12.4	6.90	0.028	0.115	0.006	0.065	0.017	0.99	0.19
35	CA 26	S. Margherita	Torrente Faltognano	23/05/02	4825888	1728113	15.2	8.40	490	94	17.3	15.2	1.2	3.4	274	64.8	14.2	5.55	<0.005	0.135	0.040	0.065	0.013	0.87	3.16
36	CA 27	Chiavereto	Torrente La Chiasa	23/05/02	4826115	1736833	14.3	8.24	454	78	20.3	14.1	2.0	2.0	270	47.5	13.1	7.75	0.020	0.085	0.127	0.013	0.017	1.43	3.48
37	CA 28	Ponte Alla Chiasa	Torrente La Chiasa	23/05/02	4804535	1732311	11.4	8.20	437	79	15.3	13.6	1.8	1.8	262	36.0	12.8	5.50	0.020	0.080	0.026	0.052	0.033	5.39	2.78
38	CA 30	Giuliano	Torrente Gravenna	23/05/02	4831558	1731622	15.0	8.54	282	56	7.8	6.5	1.3	3.1	183	16.8	7.8	4.90	0.028	0.048	0.019	0.077	0.017	0.62	0.56
39	CA 31	Giuliano	Torrente Rio Lendia	23/05/02	4811967	1732923	14.5	8.36	384	68	12.8	9.5	1.8	2.7	240	29.8	9.9	7.05	0.015	0.060	0.064	0.065	0.017	2.17	-0.51
40	CA 128	Gualdo	Torrente Vincena	23/01/03	4853400	1710180	n.d.	n.d.	309	62	9.0	5.5	1.2	1.85	33.0	8.7	3.70	<0.005	0.100	0.069	0.077	0.007	0.007	0.65	1.38
41	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	23/05/02	4820771	1726410	20.4	8.35	304	54	8.5	12.6	1.9	2.0	181	26.4	13.1	2.20	0.045	0.076	0.292	0.142	0.082	2.67	-0.10
42	CH 32N	Pratantico	Canale della Chiana	27/01/03	4817700	1729000	5.50	7.82	626	98	23.8	38.3	5.5	3.32	65.0	43.5	8.00	0.115	0.700	0.128	0.387	0.115	11.00	2.78	
43	CH 32L	Creti	Canale Montecchio	27/01/03	4793800	1731490	4.00	7.9	752	104	30.0	55.5	6.4	3.82	65.0	75.5	8.80	0.050	0.750	0.096	1.045	0.302	22.50	0.84	
44	CH 32M	Poggio Rosso	Rio di Vitiano	27/01/03	4803200	1730200	4.50	8.2	498	75	18.5	26.0	2.0	2.93	30.0	28.0	8.50	0.060	0.500	0.067	0.129	0.082	17.00	-0.37	

segue

N°	Sigla	Località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	t °C	pH	TDS	Ca	Mg	Na	K	CO ₃	HCO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂	Br	F	B	NH ₄	NO ₂	NO ₃	Err%	
45	CH 32A	Ponte a Buriano	Canale Maestro della Chiana	23/05/02	4820310	1726587	20.5	8.10	874	98	22.3	105.8	19.9		410	80.2	106.0	3.05	0.210	0.225	0.224	4.257	1.492	22.51	1.22	
46	CH 32B	San Leo	Torrente Castro	23/05/02	4817566	1730122	18.3	7.83	727	120	14.3	48.0	0.8		440	48.0	44.7	7.30	0.100	0.175	0.249	3.096	0.115	0.06	-0.36	
47	CH 32C	Frassineto	Canale Maestro della Chiana	23/05/02	4785375	1729747	17.0	7.94	862	97	26.5	103.5	19.4		421	67.7	114.1	5.35	0.250	0.350	0.633	0.516	0.932	5.52	1.72	
48	CH 32D	Foiano della Chiana	Canale Maestro della Chiana	23/05/02	4790879	1730284	17.3	8.21	1271	133	35.0	199.5	19.0		517	120.0	230.1	7.65	0.280	0.250	0.633	0.387	1.001	7.01	3.01	
49	CH 32E	Foiano della Chiana	Torrente Foenna	23/05/02	4786802	1729357	18.0	8.29	618	92	22.3	47.6	2.9		351	52.3	43.2	4.80	0.115	0.300	0.186	0.452	0.017	<0.01	3.13	
50	CH 32F	Foiano della Chiana	Torrente Esse	23/05/02	4790381	1729626	18.0	7.98	657	83	26.0	56.9	11.1		354	53.3	62.4	5.00	1.600	0.190	0.166	0.323	0.430	3.22	1.83	
51	CH 32I	Valiano	Canale Maestro della Chiana	05/06/02	4781859	1736028	16.4	7.7	990	124	36.0	102.0	8.5		553	64.8	92.5	7.45	0.390	0.425	0.318	0.864	0.131	0.25	3.07	
52	VAS 38	Buone	Torrente Ambra	05/06/02	4817919	1711771	20.0	8.22	783	98	25.0	88.6	6.4		372	90.2	85.1	8.55	0.115	0.125	4.388	0.335	0.128	4.28	2.47	
53	VAS XX	S. Giovanni Valdarno	Fiume Arno	18/02/02	4827489	1704380	23.9	7.8	377	61	11.0	27.1	4.3		207	30.2	27.3	2.10	0.100	0.125	0.110	0.103	0.187	6.01	3.57	
54	VAS XXV	Rosano	Fiume Arno	24/06/02	4849623	1694283	28.5	8.15	394	56	13.3	36.5	4.0		199	39.8	38.3	4.40	0.200	0.175	0.135	0.077	0.062	3.53	3.24	
55	VAS 129	Cinelli	Fosso Serrone	27/01/03	4821200	1724930	6.50	8	575	86	18.5	30.8	1.6		368	22.5	24.3	15.20	0.050	0.375	0.122	0.052	0.049	7.25	-0.64	
56	VAS 130	S. Giovanni Valdarno	Borro delle Ville	27/01/03	4828300	1704870	6.50	8	526	74	20.0	31.0	2.2		299	37.5	28.5	10.70	0.025	0.350	0.091	0.245	0.046	22.50	-0.69	
57	VAS XV	Il Molino	Fiume Arno	05/06/02	4819876	1719843	20.5	7.87	309	50	9.4	20.3	3.3		174	26.4	19.5	2.20	0.025	0.980	0.139	0.490	0.190	2.48	2.94	
58	VAS XVI	Ponte del Romito	Fiume Arno	05/06/02	4820181	1716304	21.0	7.70	330	52	10.3	22.1	3.3		188	26.9	20.6	1.80	0.035	0.980	0.181	0.361	0.210	3.47	2.52	
59	VAS XVII	La Casella	Fiume Arno	05/06/02	4839678	1712037	19.5	7.90	332	54	10.0	20.7	3.2		189	26.9	20.6	2.90	0.040	0.075	0.113	0.387	0.233	3.60	2.57	
60	VAS XVIIII	Tasso	Fiume Arno	05/06/02	4821597	1710894	20.5	7.99	337	55	9.8	20.3	3.0		199	26.4	18.4	2.95	0.045	0.080	0.148	0.245	0.210	3.41	1.61	
61	VAS 33	Laterina	Torrente Bregine	05/06/02	4821000	1720599	18.0	8.02	558	89	18.0	36.0	2.7		344	30.2	30.8	5.50	0.080	0.155	0.116	0.077	0.026	1.43	2.69	
62	VAS 34	Laterina	Torrente Oreno	05/06/02	4801976	1719023	17.5	7.69	522	82	16.5	31.5	2.5		326	25.9	26.9	4.65	0.035	0.110	0.024	1.419	0.391	4.77	1.64	
63	VAS 35	Laterina	Torrente Agna	05/06/02	4829981	1716125	18.5	8.08	396	68	10.5	18.3	1.8		253	16.8	19.1	6.25	0.020	0.075	0.100	0.103	0.036	2.42	0.48	
64	VAS 36	Santa Maria in Valle	Torrente SM in Valle	05/06/02	4819815	1719117	18.0	8.26	882	137	26.0	68.0	4.7		488	49.9	86.6	5.90	0.200	0.110	0.178	0.129	0.049	13.52	1.27	
65	VAS 37	Mandriole	Torrente Assone	05/06/02	4823174	1714396	18.5	8.19	659	85	30.5	52.4	2.7		378	49.4	46.1	7.70	0.080	0.245	0.065	0.426	0.597	6.01	2.72	
66	VAS 40	Badia a Riuoti	Torrente Ambra	05/06/02	4806256	1708042	16.5	7.89	1804	216	44.0	212.8	14.7		836	250.1	204.9	15.25	0.275	0.230	0.206	0.206	0.174	4.03	-1.53	
67	VAS 41	Levanella	Torrente Rio Caposaldi	05/06/02	4820459	1710566	19.0	8.55	439	69	14.0	23.8	2.5		4.6	26.0	26.4	24.1	8.10	0.160	0.400	0.070	0.090	0.128	4.77	-0.28
68	VAS XIX	Terranuova Bracciolini	Fiume Arno	18/06/02	4824191	1707327	22.3	7.9	412	64	12.2	34.5	4.4		217	35.0	36.5	1.80	0.175	0.200	0.291	0.116	0.213	5.52	3.56	
69	VAS XXI	Casanova	Fiume Arno	18/06/02	4830570	1701943	29.0	8.5	417	62	13.0	37.3	4.8		3.1	211	37.4	38.6	2.00	0.075	0.175	0.119	0.155	0.184	6.51	3.29
70	VAS XXII	Indaia	Fiume Arno	18/06/02	4837106	1697638	31.5	8.6	382	54	12.5	38.5	4.3		3.3	185	37.4	41.8	0.900	0.240	0.375	0.249	0.116	0.075	3.47	3.46
71	VAS 42	Loro Ciuffenna	Borro di S.Clemente	18/02/02	4831177	1712581	17.0	8.2	169	31	3.9	6.2	0.9		105	10.1	7.4	3.05	0.050	0.050	<0.001	0.103	0.010	0.99	0.15	
72	VAS 43	Pte Molinaccio	Torrente Loro Ciuffenna	18/06/02	4832019	1711973	16.5	8.2	157	28	3.9	6.3	0.9		95	7.7	7.1	5.75	<0.005	0.390	<0.001	0.077	0.010	1.24	2.10	
73	VAS 44	Terranuova Bracciolini	Borro Roviggiani	18/06/02	4825842	1709985	18.5	8.2	453	59	17.5	34.9	1.7		270	24.0	29.1	14.75	0.060	0.240	<0.001	0.116	0.026	2.67	1.31	
74	VAS 45	Terranuova Bracciolini	Torrente Loro Ciuffenna	18/02/02	4824812	1708327	21.5	8.3	277	45	7.2	16.7	1.9		1.7	159	14.9	18.1	6.45	0.040	0.065	<0.001	0.710	0.476	4.53	1.42
75	VAS 46	Il poggio	Borro delle Ville	18/06/02	4827060	1706131	22.0	7.9	1005	105	29.0	129.8	10.5		481	73.9	152.4	7.05	0.050	0.350	0.608	10.449	0.276	5.02	1.11	
76	VAS 47	Macharotti	Borro Cave	18/06/02	4828944	1708150	19.5	8.1	571	72	23.5	40.4	2.4		339	35.0	35.8	12.87	0.100	0.250	0.068	0.142	0.040	9.98	-0.91	
77	VAS 48	Badiola	Borro Riolfi	18/02/02	4828279	1704865	23.0	8.3	632	87	27.0	45.0	3.1		366	39.8	46.1	9.70	0.075	0.275	0.075	0.129	0.236	7.75	2.05	
78	VAS 49	Renacce	Borro Fornace	18/06/02	4829311	1704712	21.0	8.1	793	102	28.0	58.0	0.9		479	51.4	58.1	5.90	0.100	0.250	0.397	0.168	0.171	8.00	-3.59	
79	VAS 50	Montevarchi	Torrente Giglio	18/06/02	4822281	1707774	27.5	8.6	522	67	18.8	52.4	3.3		5.1	280	37.4	45.4	6.70	0.080	0.240	0.110	0.477	0.774	4.28	2.68
80	VAS 51	Montevarchi	Borro Giglio	18/02/02	4823050	1707184	25.5	8.5	454	70	18.8	28.0	1.7		4.1	265	35.0	23.8	3.60	0.050	0.300	0.105	0.103	0.023	2.48	3.17
81	VAS 52	S. Giovanni Valdarno	Torrente Borro dei Frati	18/06/02	4825928	1705131	27.5	7.9	597	73	13.5	83.2	4.7		220	50.9	75.2	2.95	0.115	0.225	0.183	0.219	0.400	72.50	3.32	
82	VAS 53	S. Giovanni Valdarno	Torrente Vacherecia	18/06/02	4828322	1703651	29.7	8.8	581	71	30.0	56.5	3.5		8.4	251	92.6	58.5	3.45	0.150	0.175	0.217	0.155	0.138	5.02	3.02
83	VAS 54	Faella	Borro Faella	18/02/02	4832000	1701092	29.0	8.9	458	67	16.8	37.1	3.2		9.9	251	25.0	34.7	7.40	0.075	0.725	0.178	0.116	0.243	4.53	3.33
84	VAS 55	Figline	Resco	18/06/02	4833278	1700166	32.0	9.7	219	42	7.0	12.5	2.0		25.2	95	12.5	14.9	5.90	0.020	0.225	0.005	0.103	0.253	1.49	2.24
85	VAS 56	Podere Prulli	Torrente	18/06/02	4835805	1698871	27.0	8.4	545	74	19.8	47.9	4.3		3.5	295	32.6	52.8	8.90	0.125	0.200	0.225	2.374	0.417	4.03	2.57
86	VAS 57	Figline Valdarno	Torrente Borro Cesto	18/02/02	4831705	1700423	26.5	8.4	406	65	15.0	22.0	1.8		3.1	235	35.0	20.2	5.90	0.060	0.185	<0.001	0.077	0.033	1.98	1.85
87	VAS XXXIII	Rignano Sull'Arno	Fiume Arno	24/06/02	4843954	1697701	29.0	8.63	364	34	15.0	47.4	5.3		2.8	135	62.4	57.4	1.85	0.525	0.225	0.330	0.090	0.033	2.23	-1.23
88	VAS XXIV	Pre confluenza Viano	Fiume Arno	24/06/02	4848502	1698324	28.5	8.00	373	44	13.2	43.2	4.7		1.66	166	47.5	47.9	2.75	0.500	0.250	0.262	0.090	0.040	2.67	1.76
89	VAS 58	Rignano Sull'Arno	Torrente Fosso d'd Saltero	24/06/02	4840767	1697594	22.5	8.05	594	101	10.3	51.2	3.6		303	32.6	74.1	9.40	0.100	0.200	0.213	0.129	0.322	7.94	2.22	
90	VAS 59	Chiligi	Torrente Chiligi	24/06/02	4838075	1698561	18.0	7.48	709	113	25.3	43.2	2.4		403	49.9	53.2	13.30	0.200	0.275	0.015	0.245	0.233	5.77	2.15	

segue

N°	Sigla	Località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	t °C	pH	TDS	Ca	Mg	Na	K	CO ₃	HCO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂	Br	F	B	NH ₄	NO ₂	NO ₃	Err%
91	VAS 60	S. Ellera	Torrente Ellera	24/06/02	4846003	1698987	19,3	8,21	293	51	7,0	12,1	1,8	183	12,5	13,5	6,10	0,100	0,115	0,065	0,052	0,017	5,77	-0,35	
92	VAS 61	Pelago	Torrente Viano	24/06/02	4848598	1698410	24,0	8,19	408	66	11,3	20,9	2,6	244	35,0	19,1	4,80	0,025	0,175	0,102	0,077	0,017	4,84	-1,67	
93	SI 62 A	S.Francesco	Fiume Sieve	24/06/02	4849926	1696646	28,5	8,04	451	69	13,0	32,1	3,2	250	37,4	30,8	9,30	0,325	0,175	0,049	0,116	0,125	6,20	1,02	
94	SI 62 B	Rufina	Torrente Rufina	24/06/02	4855776	1700313	25,5	8,16	375	56	16,0	18,8	2,4	207	47,5	16,3	7,10	0,025	0,125	0,103	0,090	0,013	3,97	0,56	
95	SI 62 C	Montebonello	Torrente Argomenna	24/06/02	4843072	1699953	29,9	8,09	359	60	11,3	16,6	2,1	207	32,6	15,6	8,30	0,125	0,137	0,103	0,026	0,103	4,84	0,97	
96	SI 62 D	Montebonello	Torrente Sieve	24/06/02	4855971	1700041	27,0	8,12	442	60	13,0	33,0	3,4	239	39,8	30,5	5,80	0,100	0,175	0,029	0,077	0,052	6,63	2,83	
97	SI 62 E	Contea	Torrente di Corna	24/06/02	4859851	1703415	26,5	8,52	351	61	12,3	11,9	2,2	3,5	21,2	25,0	13,8	4,10	0,050	0,175	0,040	0,065	0,026	4,40	0,55
98	SI 62 F	Diomano	Torrente S.Goldenno	24/06/02	4862768	1702795	23,8	8,40	362	60	14,0	12,3	2,2	2,6	21,4	35,0	12,4	5,75	<0,005	0,150	0,011	0,116	0,010	3,10	0,30
99	SI 62 G	Diomano	Fiume Sieve	24/06/02	4862619	1702543	27,0	8,37	456	69	12,3	39,4	4,1	2,8	23,9	42,7	34,0	5,35	0,100	0,225	0,148	0,090	0,046	7,50	2,35
100	SI 62 H	Sagginale	Fiume Sieve	24/06/02	4867502	1694335	27,0	7,87	400	63	10,5	29,4	3,6	227	30,7	18,8	5,85	0,240	0,087	0,065	0,033	0,033	7,50	3,44	
101	SI 62 I	S.Piero a Sieve	Torrente Carza	24/06/02	4870525	1686682	29,0	8,12	357	42	10,0	37,2	2,4	2,2	22,7	12,5	17,4	5,10	0,075	0,225	0,111	0,077	0,017	3,10	0,75
102	SI 62 M	Barberino del Mugello	Torrente Stura	24/06/02	4874236	1679532	28,8	8,31	379	60	13,3	19,5	2,8	2,1	20,9	35,0	24,5	8,30	0,075	0,130	0,075	0,065	0,020	3,53	0,30
103	SI 62 N	Barberino del Mugello	Fiume Sieve	24/06/02	4872961	1677264	24,2	8,17	379	72	11,0	8,3	1,6	244	22,6	11,3	5,45	0,010	0,180	0,005	0,052	0,013	2,67	0,72	
104	GR 70 H	Mantignano	Greve	01/10/02	4850008	1675586	28,5	8,77	743	90	18,3	93,6	10,0	6,8	31,9	55,2	125,1	0,50	0,350	0,410	0,441	0,142	1,017	22,20	-1,02
105	VAM 79	Ponte a Signa	Torrente Bisenzio	08/10/02	4848937	1668837	28,5	8,91	498	59	12,5	62,0	8,0	8,8	21,4	49,9	75,5	1,00	0,320	0,250	0,300	3,419	1,017	1,98	0,08
106	VAI 131	Cerreto Guidi	Torrente Sireda	12/02/03	4845200	1653020	6,00	7,82	708	98	31,3	54,2	2,1	309	130,0	61,0	7,80	0,175	0,500	0,042	0,452	0,059	13,80	0,88	
107	VAI 132	Empoli	Torrente Orme	12/02/03	4843400	1657800	6,00	8,1	940	123	45,8	68,4	2,7	477	120,0	81,0	7,80	0,150	0,060	0,108	0,452	0,085	15,00	0,42	
108	VAM XXXVI	Compiobbi	Fiume Arno	01/10/02	4850586	1690495	23,8	8,10	390	48	14,8	41,8	4,7	183	47,5	46,1	1,80	0,300	0,200	0,264	0,129	0,328	1,74	1,87	
109	VAM XXVII	Girone	Fiume Arno	01/10/02	4848633	1687843	24,3	8,24	366	42	14,5	41,1	4,6	168	47,5	46,8	0,80	0,200	0,200	0,252	0,348	0,197	<0,01	1,12	
110	VAM XXVIII	P.te San Nicolò Firenze	Fiume Arno	01/10/02	4848234	1682781	26,0	7,79	357	44	13,3	37,9	4,4	172	39,8	43,6	0,30	0,275	0,275	0,268	0,710	0,020	0,25	1,79	
111	VAM XXIX	Casene Firenze	Fiume Arno	01/10/02	4849915	1678488	26,2	7,78	336	46	12,8	30,2	4,4	173	32,6	34,0	0,80	0,135	0,300	0,170	0,142	0,040	1,74	2,64	
112	VAM XXX	Mantignano	Fiume Arno	01/10/02	4850382	1673758	27,0	8,42	534	69	14,8	55,0	7,0	3,4	26,4	41,3	72,7	1,00	0,210	0,175	0,261	3,302	0,423	1,24	0,27
113	VAM 63	Sieti	Fosso Fuglione	01/10/02	4851645	1692222	18,8	8,06	520	97	10,0	26,1	2,9	310	27,8	32,3	6,00	0,052	0,230	0,171	0,010	0,118	7,01	1,38	
114	VAM 64	Compiobbi	Borro Le Falle	01/10/02	4850921	1691293	17,2	7,90	480	92	11,5	15,0	2,0	298	19,2	22,0	9,40	0,040	0,140	0,056	0,129	0,302	10,73	1,15	
115	VAM 65	Firenze	Torrente Africo	01/10/02	4850941	1684570	16,5	7,75	770	119	21,3	62,5	4,6	389	62,9	90,0	12,20	0,200	0,300	0,154	0,103	0,043	7,75	0,71	
116	VAM 66	Rimaggio	Torrente Rimaggio	01/10/02	4847956	1687660	18,8	7,78	634	108	9,5	44,9	4,0	361	34,1	58,1	9,10	0,270	0,275	0,311	0,800	0,853	1,98	-0,23	
117	VAM 67	Ponte a Ema	Torrente Ema	01/10/02	4845672	1684138	23,0	7,68	531	70	13,3	58,0	8,1	224	42,7	81,9	3,70	0,190	0,175	0,297	1,084	1,050	25,98	0,26	
118	VAM 68	Capannuccia	Torrente Ema	01/10/02	4841249	1686032	19,3	8,00	600	95	23,8	26,0	2,4	373	37,4	32,3	7,90	0,075	0,200	0,081	0,116	0,029	1,24	0,39	
119	VAM 69	Grassano	Torrente Grassano	01/10/02	4843678	1684643	25,2	7,80	660	99	22,5	47,0	5,1	360	39,8	75,9	6,50	0,125	0,200	0,181	0,206	0,643	2,73	0,20	
120	GR 70 A	Iamolle	Torrente Greve	01/10/02	4824994	1691036	15,5	8,45	309	58	9,3	10,0	1,3	2,5	19,0	13,0	10,40	0,033	0,125	<0,001	0,065	0,017	1,24	2,70	
121	GR 70 C	Villa Galenaia	Fiume e Greve	01/10/02	4831169	1685830	22,8	8,55	648	97	16,5	59,2	7,0	5,6	32,3	40,3	74,1	4,90	0,120	0,200	0,370	1,135	1,476	17,55	1,51
122	GR 70 D	Ferrone	Fiume e Greve	01/10/02	4834896	1682767	22,0	8,41	695	90	13,3	24,6	2,6	3,5	27,9	36,0	36,2	6,00	0,110	0,190	0,070	0,090	0,026	3,22	1,52
123	GR 70 F	Terne di Firenze	Fiume e Greve	01/10/02	4840756	1678134	23,3	7,96	612	92	19,5	51,6	5,4	309	59,0	65,9	5,70	0,125	0,240	0,221	0,232	0,820	2,73	2,26	
124	GR 70 G	Galluzzo	Torrente Ema	01/10/02	4844776	1679167	24,5	8,46	577	78	15,3	70,4	8,5	3,3	24,9	47,5	100,0	0,50	0,150	0,145	0,411	0,284	0,564	2,48	2,30
125	VAM 71	Novoli Firenze	Torrente Terzolle	01/10/02	4850852	1679367	22,5	8,47	621	71	13,0	92,0	11,7	3,7	25,3	49,9	122,7	2,90	0,200	0,380	0,338	0,155	0,036	0,25	0,87
126	VAM 72	Careggi Firenze	Torrente Terzolle	01/10/02	4854286	1681301	17,8	7,79	520	94	15,5	22,0	1,7	299	39,8	30,8	12,70	0,100	0,275	0,119	0,065	0,010	3,72	2,35	
127	VAM XXXI	Ponte a Signa	Fiume Arno	08/10/02	4848860	1668702	31	9,10	454	55	15,4	58,2	7,8	12,0	18,7	47,5	64,9	1,20	0,200	0,140	0,365	1,496	0,292	1,92	3,93
128	VAM XXXII	Stazione Carmignano	Fiume Arno	08/10/02	4849195	1666206	30,0	8,52	615	66	14,0	91,5	8,9	4,1	24,4	70,1	108,1	2,40	0,300	0,400	0,249	3,870	0,528	0,62	1,20
129	VAM XXXIII	Camaiori	Fiume Arno	08/10/02	4848158	1663710	28,0	7,86	705	70	14,8	107,8	9,4	270	100,3	122,7	3,50	0,400	0,225	0,248	5,031	0,685	0,31	-0,57	
130	VAM 73	Lastra a Signa	B.ro Rimaggio	08/10/02	4847686	1669159	17,8	7,88	894	102	30,8	113,4	4,2	431	64,8	127,6	16,90	0,500	0,045	0,170	0,155	0,121	1,92	2,48	
131	VAM 76	Stazione Carmignano	Fiume e Ombrone	08/10/02	4849244	1666148	30,5	7,80	1147	81	13,5	261,0	14,0	300	187,7	263,7	9,60	0,750	0,300	0,335	3,935	3,378	8,74	1,76	
132	VAM 77	Cantagrillo	Torrente Stella	08/10/02	4860885	1654073	26,5	8,36	327	57	7,1	14,5	4,2	2,3	19,5	20,2	7,4	11,30	0,100	0,120	0,095	0,116	0,345	7,75	1,75
133	VAM 78	S. Angelo a Lecore	Torrente Ombrone	08/10/02	4853400	1665811	28,6	7,77	1004	77	14,0	210,8	14,1	309	134,9	209,9	13,00	0,350	0,250	0,384	4,902	7,282	7,65	2,45	
134	VAM 80	Poggio a Caiano	Fiume e Ombrone	23/07/02	4853876	1665614	25,3	7,95	656	62	11,8	107,3	10,8	269	70,1	106,4	7,30	0,250	0,400	0,641	0,942	5,478	4,53	-0,19	
135	VAM 81	Poggio a Caiano	Canale laterale al fiume e Ombrone	23/07/02	4853926	1665589	21,0	8,08	284	38	4,2	31,4	4,4	130	35,0	31,9	8,60	0,100	0,225	0,058	0,232	0,475	0,85	0,02	-0,57
136	VAM 82	Piato	Fiume Bisenzio	23/07/02	4859940	1669998	25,7	8,37	479	63	11,5	56,9	3,2	2,5	21,4	64,8	55,7	7,00	0,060	0,650	0,080	0,206	0,046	0,17	0,95
137	VAM 83	S. Ippolito Vernio	Fiume Bisenzio	23/07/02	487324	1669964	16,5	8,24	268	49	8,3	5,9	1,1	163	20,2	7,4	10,00	0,025	0,100	<0,001	0,077	0,020	0,020	2,05	0,99

segue

N°	Sigla	Località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	t °C	pH	TDS	Ca	Mg	Na	K	CO ₃	HCO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂	Br	F	B	NH ₄	NO ₂	NO ₃	Er%	
138	VAM 84	Usella	Affluente del Bisenzio	23/07/02	4872613	1670844	17.5	8.05	356	64	12.3	7.5	1.4		221	27.4	10.6	10.00	0.020	0.125	<0.001	0.206	0.056	1.49	0.53	
139	VAM 85	Vaiano	Fiume Ombrone	23/07/02	4869139	1670693	23.5	8.24	407	60	11.5	34.2	2.5		201	68.2	18.1	6.60	0.152	0.125	0.082	0.103	0.040	4.77	1.95	
140	VAM 86	Montemurlo	Torrente Aegna	23/07/02	4866293	1662622	24.5	8.06	417	65	9.3	33.1	3.8		221	37.4	30.1	5.70	0.100	0.100	0.056	1.742	0.853	8.49	2.11	
141	VAM 87	Ponte Nuovo	Torrente Bure	23/07/02	4867310	1656670	23.6	8.02	272	52	6.5	11.9	1.5	4.5	156	14.9	14.5	4.90	0.050	0.190	0.005	0.065	0.017	5.27	2.54	
142	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	08/10/02	4844503	1662471	26.0	7.58	791	74	14.5	146.0	10.0		281	100.8	150.0	7.20	0.300	0.340	0.262	4.386	1.968	0.12	3.40	
143	PE 75 A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	08/10/02	4843186	1663994	22.8	7.65	534	73	18.0	51.9	2.4		245	45.1	71.6	18.20	0.150	0.300	0.092	0.168	0.036	7.50	2.39	
144	VAI 88	Ponte a Egola	Torrente Egola	23/07/02	4838857	1645173	30.5	8.25	669	79	33.0	59.8	9.7		293	105.1	80.5	7.50	0.105	0.400	0.233	0.168	0.148	0.37	1.32	
145	VAI 89	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	23/07/02	4839849	1652795	25.9	7.91	1332	226	59.5	64.5	5.8		390	480.0	84.0	12.90	0.104	1.150	0.325	0.077	0.738	7.01	0.61	
146	VAI XXXVIII	Castelfranco di Sotto	Fiume Arno	30/07/02	4839481	1640886	26.8	7.94	885	84	18.5	162.5	9.0		262	137.3	190.0	9.30	0.500	0.975	0.443	0.735	1.968	7.50	1.48	
147	VAI 103	Pontedera	Fiume Era	30/07/02	4836246	1632089	27.1	6.62	821	99	40.5	69.8	7.9		264	240.0	83.7	11.80	0.600	0.500	0.200	2.154	1.312	0.37	-0.51	
148	VAI 105	Montecatini	Canale Usciana	30/07/02	4836271	1634218	26.5	7.98	4138	158	28.5	1243.8	21.0		264	674.9	1699.8	7.00	2.500	2.000	2.085	0.968	1.640	32.49	-1.54	
149	VAI XLVI	Pisa (ponte Solferino)	Fiume Arno	20/08/02	4841260	1612407	25.8	7.5	2216	73	81.3	602.5	2.8		179	175.2	1080.2	5.40	4.500	0.098	0.434	0.155	1.312	9.98	-0.87	
150	VAI XLIX	Arno Vecchio	Fiume Arno	20/08/02	4837216	1604162	27.0	7.8	8019	135	286.3	2335.0	91.5		176	575.0	4374.9	4.00	17.500	2.000	1.233	0.284	0.656	20.03	-1.63	
151	VAI 116	Nievole	Forra Buia	19/08/02	4866773	1643537	17.5	7.6	214	35	6.2	9.1	1.1		119	14.9	10.6	7.80	0.035	0.050	<0.001	0.077	0.131	9.98	-0.94	
152	VAI 133	Cald	Torrente Zambra	20/02/03	4834800	1603240	7.00	8.10	124	18	5.6	7.2	1.2		60	8.6	17.7	nd	0.060	0.060	0.032	0.052	0.020	4.75	-1.22	
153	PE 75 B	Turbone	Torrente Turbone	08/10/02	4841740	1663715	18.8	7.76	738	107	25.8	57.6	3.7		395	54.2	74.1	17.60	0.200	0.640	1.382	0.090	0.020	<0.01	1.83	
154	PE 75 C	Cerbaia	Fiume Pesa	08/10/02	4839046	1671249	24.0	7.62	423	75	9.5	25.2	2.0		232	25.0	42.5	11.70	0.150	0.400	0.037	0.103	0.023	0.25	1.13	
155	PE 75 D	Sambuca	Fiume Pesa	08/10/02	4826746	1678926	24.0	8.03	450	83	12.3	16.8	1.6		276	25.0	25.9	7.80	0.100	0.310	0.037	0.090	0.062	1.36	0.93	
156	PE 75 E	Piazza	Fiume Pesa	08/10/02	4821207	1685286	22.0	7.80	410	82	10.5	12.5	0.8		254	20.2	19.1	9.50	0.220	0.200	0.018	0.065	0.164	1.49	3.42	
157	PE 75 G	Volpaia	Fiume Pesa	08/10/02	4818546	1691598	16.0	7.93	502	101	12.5	13.2	0.8		319	22.1	20.6	12.30	0.200	0.250	<0.001	0.077	0.029	0.19	3.02	
158	PE 75 H	Cerbaia	Torrente Sugana	08/10/02	4839445	1673320	19.8	8.02	763	128	12.8	67.3	4.9		407	35.0	97.8	8.75	0.210	0.300	0.275	0.090	0.020	1.12	1.52	
159	PE 75 I	Bocciano	Torrente Virginio	08/10/02	4836277	1668012	25.7	7.76	737	121	14.8	69.1	5.4		319	73.9	105.6	13.80	0.150	0.250	0.203	1.071	0.446	12.52	2.29	
160	VAI XXXV	Empoli	Fiume Arno	23/07/02	4843168	1656740	28.5	8.91	562	59	12.0	89.5	6.8	7.9	192	85.0	98.6	3.50	0.190	0.260	0.149	0.219	0.696	6.01	-0.49	
161	VAI XXXVI	Colle Alberti	Fiume Arno	23/07/02	4842789	1651688	29.5	9.15	528	51	12.0	95.0	6.6	10.0	140	140	97.9	105.6	3.00	0.150	0.250	0.291	0.194	0.685	6.01	0.42
162	VAI XXXVII	Santa Croce Sull'Arno	Fiume Arno	23/07/02	4841097	1643802	28.6	8.37	549	67	16.0	68.0	6.3	2.3	192	105.1	80.5	3.40	0.200	0.400	0.136	0.245	0.882	6.01	-0.06	
163	VAI 90	Castelfiorentino	Fiume Elsa	23/07/02	4829881	1658869	25.5	8.02	1377	249	69.0	56.8	4.3		334	579.8	64.2	12.80	0.250	0.100	0.323	0.090	0.115	6.82	2.94	
164	VAI 91	Cerardo	Fiume Elsa	23/07/02	4823410	1664390	25.0	8.12	1410	256	66.0	52.5	4.4		363	585.1	64.2	12.00	0.104	0.800	0.212	0.129	0.118	5.52	1.39	
165	VAI 92	Colle Val d'Elsa	Fiume Elsa	23/07/02	4811224	1673200	23.0	8.04	1534	288	72.0	41.9	3.4		442	612.5	53.2	12.70	0.100	0.850	0.229	0.555	0.345	6.08	1.42	
166	VAI XXXIX	P.te Alla Navetta	Fiume Arno	30/07/02	4837548	1632185	27.5	7.92	793	78	17.0	140.8	8.5		242	124.8	161.3	6.50	0.875	0.875	0.442	1.161	1.082	9.98	1.58	
167	VAI XI	Caldina	Fiume Arno	30/07/02	4837884	1630275	27.5	7.87	949	79	17.5	194.5	9.5		229	150.2	245.0	9.90	1.375	0.875	0.380	0.529	0.919	10.23	0.53	
168	VAI 93	Poggibonsi	Fiume Staggia	30/07/02	4813285	1674110	19.5	7.68	997	139	21.3	116.3	9.7		410	85.0	185.0	14.80	1.750	0.875	0.320	0.387	2.624	10.48	0.21	
169	VAI 94	Mensanella	Torrente Mensanella	30/07/02	4806029	1670675	16.5	7.80	807	125	15.5	54.3	13.2		407	64.8	87.9	17.60	0.650	0.750	0.114	0.116	0.328	20.03	-2.86	
170	VAI 95	Pievescola	Fiume Elsa	30/07/02	4797148	1671776	17.5	7.69	489	93	8.5	16.3	1.1		301	21.1	23.4	14.20	0.210	0.400	0.069	0.116	0.984	7.81	-0.73	
171	VAI 96	Palagio D'Era	Fiume Era	30/07/02	4809630	1652002	20.1	7.54	1222	199	48.5	67.5	4.7		320	432.5	93.6	34.60	0.375	1.500	0.129	0.129	0.984	18.72	-0.70	
172	VAI 97	Malarampa	Fiume Era	30/07/02	4814476	1643702	20.7	7.50	1049	145	53.0	72.5	9.1		314	362.4	77.6	12.10	0.875	1.125	0.307	0.219	0.656	0.62	0.26	
173	VAI 98	Lajatico	Torrente Ragone	30/07/02	4814782	1643008	nd	7.27	883	119	41.8	61.0	4.6		337	240.0	58.1	18.70	0.300	0.550	0.296	0.142	0.984	0.37	-0.29	
174	VAI 99	La Sterza	Torrente Sterza	30/07/02	4817597	1639187	26.6	7.52	832	97	35.3	70.8	4.8		303	219.8	59.9	18.30	0.400	0.200	0.146	3.225	0.656	8.99	-1.26	
175	VAI 100	Peccoli	Torrente Roglio	30/07/02	4826865	1638874	27.3	8.23	836	85	50.3	67.0	8.3		419	109.9	85.4	9.50	0.300	0.400	0.243	0.258	0.656	0.25	-0.41	
176	VAI 101	Capannoli	Fiume Era	30/07/02	4826696	1636179	26.4	7.70	829	102	43.0	53.8	6.0		395	140.2	67.4	19.20	0.300	0.300	0.134	0.181	0.984	<0.01	-0.85	
177	VAI 102	Soianella	Torrente Casina	30/07/02	4823735	1631512	26.5	7.85	2419	471	99.0	78.3	6.6		359	1274.9	97.5	20.40	0.500	1.375	0.159	0.503	1.312	8.74	-0.17	
178	VAI 104	Caldina	Canale Caldina	30/07/02	4837732	1631463	26.7	7.73	670	72	17.5	94.0	5.4		317	20.2	122.7	18.90	0.850	0.450	0.090	0.464	0.984	0.25	0.83	
179	VAI 106	Cavallata	Canale Usciana	30/07/02	4848240	1645701	26.5	8.22	1288	88	13.8	299.0	15.0		295	87.4	467.6	9.50	1.125	0.095	0.487	6.321	0.984	3.72	-1.78	
180	VAI 107	Capanne	Torrente Chiccina	30/07/02	4837014	1639139	24.5	8.4	609	58	19.0	83.5	6.3	3.3	250	64.8	107.4	12.00	0.200	0.400	0.156	2.232	1.312	1.49	-1.67	
181	VAI XII	S. Giovanni Alla Vena	Fiume Arno	19/08/02	4837996	1627612	25.7	7.4	415	57	11.0	41.5	4.7		188											

segue

N°	Sigla	Località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	t °C	pH	TDS	Ca	Mg	Na	K	CO ₃	HCO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂	Br	F	B	NH ₄	NO ₂	NO ₃	Err%
182	VAI XLII	Cuegliana	Fiume Arno	19/08/02	4838018	1624571	26.5	7.6	408	56	11.3	41.3	4.6		185	41.3	48.9	5.50	0.250	0.400	0.112	0.232	4.920	7.50	1.35
183	VAI XLIII	Caprona	Fiume Arno	19/08/02	4840329	1620990	26.2	7.5	395	56	10.8	38.9	4.5		182	39.8	44.7	5.60	0.125	0.300	0.249	0.245	4.264	8.00	1.81
184	VAI XLIV	Mezzana	Fiume Arno	20/08/02	4841909	1618197	25.0	7.5	909	61	30.0	194.0	10.3		176	74.9	342.4	5.30	1.625	0.625	0.315	0.206	1.640	11.22	-0.28
185	VAI XLV	Pisa	Fiume Arno	20/08/02	4839325	1615688	26.4	7.5	1469	68	50.8	362.0	1.9		183	124.8	650.2	5.20	2.000	0.098	0.288	0.168	1.312	20.03	-1.99
186	VAI XLVII	S. Giovanni Al Gatano	Fiume Arno	20/08/02	4840418	1610833	26.5	7.6	2754	80	101.3	742.5	61.8		177	225.1	1345.0	5.80	5.875	0.875	0.495	0.181	0.984	7.50	0.58
187	VAI XLVIII	S. Piero a Grado	Fiume Arno	20/08/02	4838822	1609070	26.7	7.6	2616	78	93.8	702.5	59.0		173	187.7	1300.0	5.00	5.125	0.500	0.471	0.181	1.312	9.98	0.05
188	VAI L	oeca D'Arno Marina di Pisa	Fiume Arno	20/08/02	4837143	1602816	26.7	7.8	13272	187	490.0	3980.0	153.0		172	750.2	7500.2	4.00	27.500	0.500	1.990	0.194	0.164	5.02	-0.76
189	VAI 108	Altopascolo	Fosso Imperiale	19/08/02	4852498	1634174	20.5	7.5	518	52	9.5	74.0	3.4		248	15.4	87.6	15.90	0.550	0.400	0.201	0.181	0.754	9.98	-2.44
190	VAI 109	Stiappa	Torrente Pesca	19/08/02	4873305	1637155	14.6	7.7	134	24	2.8	4.6	0.7		82	7.7	5.7	5.30	0.040	0.035	0.066	0.181	0.098	0.50	0.12
191	VAI 111	Pietrabuona	Rio la Torbola	19/08/02	4866048	1635996	19.8	7.7	188	30	5.3	9.0	1.0		112	10.1	11.0	6.70	0.100	0.175	0.001	0.116	0.098	2.42	-0.71
192	VAI 112	Ponte a Sorana	Torrente Pesca di pesca	19/08/02	4868813	1637135	18.3	8	164	27	4.1	7.5	1.0		96	10.1	8.2	6.60	0.040	0.055	0.037	0.090	0.098	3.16	-0.79
193	VAI 114	Pesca	Torrente Pesca	19/08/02	4861595	1635710	24.2	8.8	197	33	4.6	8.8	1.4		114	12.5	10.3	4.60	0.100	0.125	0.053	0.103	0.131	3.47	-2.46
194	VAI 115	Ponte Buggianese	Torrente Pesca di pesca	19/08/02	4855677	1640584	25.4	7.3	216	34	5.6	12.2	2.2		127	16.8	13.8	2.20	0.065	0.065	0.087	0.090	0.164	1.12	-1.44
195	VAI 117	Nievole	Torrente Nievole	19/08/02	4866078	1643110	18.0	7.9	206	34	5.9	8.5	1.0		118	12.0	10.3	7.90	0.035	0.060	0.042	0.065	0.098	8.00	-0.18
196	VAI 119	Terzo	Torrente Nievole	19/08/02	4858091	1644199	26.5	8.1	307	51	7.5	16.1	2.4		187	14.9	21.3	5.90	0.100	0.175	0.007	0.219	0.328	0.31	-0.77
197	VAI 120	Vicopisano	Fosso Imperiale	19/08/02	4839870	1628140	25.6	7.5	626	99	12.0	51.9	4.7		277	77.3	69.8	5.70	0.175	0.200	0.254	0.206	11.480	16.49	-1.88
198	VAI 121	Visignano	Fosso Vecchio	19/08/02	4836920	1618769	23.8	7.6	923	85	18.8	136.0	11.6		447	45.1	147.5	15.70	0.400	0.250	0.200	2.258	4.100	8.99	-2.19
199	VAI 122	Vienello	Canale scollatore	20/08/02	4831370	1617900	25.0	7.7	754	71	15.5	129.0	11.0		265	74.9	172.6	7.80	0.600	0.350	1.394	0.258	0.164	5.02	-0.67
200	VAI 123	Amaccio	Canale Emissario	20/08/02	4833439	1616903	25.3	7.4	655	101	12.5	55.5	5.4		299	74.9	72.7	10.60	1.500	0.500	0.313	0.206	5.740	15.00	-1.39
201	VAI 124	Fornacette	Canale Emissario	20/08/02	4836572	1627542	24.3	7.4	603	97	14.3	50.0	4.9		279	70.1	64.9	11.00	0.020	0.250	0.209	0.194	8.200	2.48	1.51
202	VAI 125	Pontedera	Canale Scollatore	20/08/02	4836125	1630470	21.0	7.3	770	110	19.8	76.0	3.4		367	62.4	117.3	11.90	0.500	0.125	0.159	0.155	0.492	0.81	-0.60
203	VAI 126	Buti	Torrente	20/08/02	4842747	1627956	21.2	7.5	335	50	7.0	24.8	4.8		162	10.6	32.6	7.70	0.250	0.400	0.175	1.935	0.984	32.18	0.37

LEGENDA. - Le unità di misura delle specie in soluzione e del Total Dissolved Solids (TDS) sono tutte espresse in mg/L. Err% parametro di elettroneutralità calcolato secondo APPELO & POSTMA (1993). Coordinate Nord ed Est (UTM/Gauss-Boaga), nd = non determinato.

- TDS (Total Dissolved Solids) and analytical data are in mg/L. Electro neutrality parameter (Err%) by APPELO & POSTMA (1993). East and North coordinates are expressed in UTM/Gauss-Boaga. nd = not determined.

Tab. B - Concentrazione degli elementi maggiori, minori e specie azotate per le acque superficiali del Bacino dell'Arno campionate in Gennaio-Febraio 2003.
- Concentrations of main, minor and nitrogenated species of the Arno Basin collected in 2003, January-February.

N°	sigla	località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	t °C	pH	TDS	Ca	Mg	Na	K	CO ₃	HCO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂	Br	F	B	NH ₄	NO ₂	NO ₃	Err%	
204	CA II	La Casina	Fiume Arno	23/01/03	4857687	1713493	6.50	7.47	204	38	5.1	5.4	0.9	0.9	126	9.5	8.0	9.55	0.020	0.090	0.080	0.090	0.013	1.25	0.76	
205	CA IV	Pratovecchio	Fiume Arno	23/01/03	4851841	1718940	6.50	8.14	223	43	5.9	5.8	1.1	1.1	140	13.4	7.8	3.50	<0.005	0.090	0.088	0.155	0.016	2.25	1.63	
206	CA VI	Ponte a Poppi	Fiume Arno	23/01/03	4844842	1723598	6.00	8.24	182	34	4.7	4.9	1.2	1.2	111	11.0	6.4	6.70	0.005	0.095	0.114	0.103	0.020	1.50	2.14	
207	CA IX	Rassina	Fiume Arno	23/01/03	4837145	1728797	6.50	8.31	232	46	6.0	5.6	1.4	1.4	147	12.5	6.6	5.45	<0.005	0.088	0.072	0.155	0.033	1.75	2.80	
208	CA XI	Subbiano	Fiume Arno	23/01/03	4810051	1732275	7.00	8.21	225	43	5.7	5.5	1.8	1.8	143	12.2	6.5	5.40	<0.005	0.080	0.051	0.090	0.030	1.60	1.48	
209	CA XIII	Buon Riposo	Fiume Arno	23/01/03	4822514	1728625	7.00	8.13	230	43	6.0	5.6	1.2	1.2	143	13.5	7.1	7.55	<0.005	0.085	0.101	0.103	0.026	1.75	1.37	
210	CA 5	Papiano	Torrente Staggia	23/01/03	4854623	1718422	5.50	8.24	200	37	5.1	5.2	1.0	1.0	123	12.0	7.4	6.45	<0.005	0.065	0.037	0.065	0.013	3.50	-0.16	
211	CA 16	Corsalone	Torrente Corsalone	23/01/03	4840251	1728747	5.50	8.33	366	68	10.8	6.9	1.7	1.7	231	22.5	7.0	17.30	<0.005	0.110	0.077	0.090	0.020	0.85	2.12	
212	CA 19	La Montanina	Torrente Salutio	23/01/03	4834415	1728906	7.00	8.25	157	30	4.1	4.2	0.8	0.8	97	9.0	5.8	5.35	<0.005	0.040	0.064	0.077	0.010	0.60	2.04	
213	CA 28	Ponte alla Chiassa	Torrente La Chiassa	23/01/03	4804535	1732311	7.50	7.94	353	64	11.8	8.2	1.4	1.4	224	22.0	11.2	6.90	<0.005	0.126	0.060	0.065	0.010	2.45	0.70	
214	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	23/01/03	4820771	1726410	7.00	nd	230	40	6.2	5.8	1.2	1.2	147	13.5	7.1	6.60	<0.005	0.075	0.067	0.077	0.023	2.00	-1.95	
215	CH 32D	Foiano Della Chiana	Canale Maestro della Chiana	27/01/03	4790879	1730284	4.50	7.93	833	114	34.0	64.0	12.6	12.6	346	140.0	86.0	10.40	0.020	0.850	0.152	0.168	0.154	25.00	0.64	
216	VAS XXVI	Ponte del Romito	Fiume Arno	27/01/03	4820181	1716304	6.50	7.95	358	59	11.2	14.1	2.3	2.3	215	31.0	15.3	5.70	0.020	0.125	0.067	0.232	0.046	4.75	-1.45	
217	VAS XX	S.Giovanni Valdarno	Fiume Arno	27/01/03	4827489	1704380	7.00	8.00	363	60	11.2	14.4	2.3	2.3	209	30.5	15.2	15.70	0.030	0.130	0.061	0.181	0.052	4.75	0.19	
218	VAS XXII	Inoisa	Fiume Arno	27/01/03	4837106	1697638	6.50	8.13	350	58	11.2	14.8	2.3	2.3	208	25.0	16.3	8.70	0.030	0.065	0.045	0.219	0.062	5.00	0.65	
219	VAS XXV	Rosano	Fiume Arno	27/01/03	4849623	1694283	6.00	8.26	386	62	12.0	25.3	2.2	2.2	220	32.5	20.3	7.10	0.025	0.130	0.032	0.155	0.052	5.25	2.98	
220	VAS 38	Buone	Torrente Ambra	27/01/03	4817919	1711771	6.00	8.28	540	84	15.5	32.6	2.4	2.4	315	40.0	27.8	11.00	0.040	0.275	0.610	0.181	0.043	10.50	-0.49	
221	VAS 45	Terranova Bracciolini	Torrente Loro Ciuffenna	27/01/03	4824812	1708327	5.50	7.85	175	27	6.0	8.5	0.9	0.9	100	12.0	11.0	5.50	0.030	0.080	0.053	0.387	0.013	3.40	-0.43	
222	SI 62A	Pontassieve	Fiume Sieve	27/01/03	4849926	1696646	6.50	8.27	418	74	13.2	12.9	1.9	1.9	251	37.5	15.5	5.10	0.020	0.800	0.054	0.039	0.023	5.75	-0.21	
223	SI 62N	Barberino del Mugello	Torrente Sieve	27/01/03	4872961	1677264	6.50	8.02	369	81	4.4	6.4	0.6	0.6	248	9.5	10.0	7.95	0.020	0.105	0.024	0.013	0.010	1.17	1.16	
224	VAM XXXVIII	S.Niccolò	Fiume Arno	12/02/03	4848234	1682781	3.50	7.98	436	72	15.0	20.1	2.4	2.4	256	37.5	20.0	5.50	0.040	0.225	0.093	0.310	0.059	6.50	1.20	
225	VAM XXXI	Ponte a Signa	Fiume Arno	12/02/03	4848860	1668702	5.50	7.87	442	76	14.5	17.2	2.2	2.2	264	36.5	19.3	5.60	0.045	0.140	0.045	0.284	0.052	6.25	0.71	
226	VAM XXXIII	Camaioni	Fiume Arno	12/02/03	4848158	1663710	5.00	7.99	455	73	13.8	28.3	2.8	2.8	256	37.5	29.0	5.60	0.055	0.225	0.087	0.851	0.085	7.00	1.83	
227	VAM 67	Ponte a Ema	Torrente Ema	12/02/03	4845672	1684138	3.50	7.78	610	102	20.0	28.2	2.2	2.2	354	42.5	37.5	7.10	0.100	4.750	0.096	0.310	0.285	11.25	0.65	
228	VAM 76	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	12/02/03	4849244	1666148	7.00	7.69	658	66	12.0	106.0	5.2	5.2	256	85.0	108.0	7.20	0.150	0.240	0.117	1.638	0.315	10.25	-0.48	
229	VAM 79	Ponte a Signa	Fiume Bisenzio	12/02/03	4848937	1668837	5.00	7.74	443	72	11.5	24.3	2.7	2.7	256	35.0	28.5	5.50	0.050	0.200	0.060	1.600	0.131	5.25	-0.59	
230	GR 70 A	Iamolle	Fiume Greve	12/02/03	4824994	1691036	2.00	7.87	249	43	7.6	9.0	0.8	0.8	149	15.5	15.3	5.70	0.025	0.075	0.063	0.052	0.016	2.90	-0.89	
231	GR 70 H	Manigiano	Fiume Greve	12/02/03	4850008	1675586	4.50	7.90	613	102	19.3	28.8	2.4	2.4	362	42.5	37.3	6.50	0.065	0.375	0.120	0.761	0.180	10.75	-0.30	
232	VAM 83	S. Ippolito Vernio	Fiume Bisenzio	20/02/03	4877524	1669964	3.00	7.9	220	42	6.3	5.4	0.8	0.8	132	16.4	7.5	5.50	0.020	0.600	0.069	0.026	0.016	2.75	1.77	
233	VAM XXIX	Firenze Casine	Fiume Arno	12/02/03	4849915	1678488	4.00	8	403	69	13.6	16.3	2.3	2.3	247	30.2	17.4	5.20	0.025	0.350	0.066	0.257	0.046	0.62	1.64	
234	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	12/02/03	4844503	1662471	5.50	7.98	436	70	13.3	26.8	2.9	2.9	250	35.0	27.8	2.50	0.070	0.225	0.081	0.774	0.085	7.00	1.07	
235	VAI XXXV	Empoli	Fiume Arno	12/02/03	4843200	1656740	4.50	8.11	452	75	13.8	25.8	2.5	2.5	256	37.4	27.6	5.60	0.055	0.250	0.045	0.735	0.085	7.25	1.86	
236	PE 75 A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	12/02/03	4843186	1663994	5.50	7.98	569	105	13.3	22.7	1.2	1.2	344	35.0	29.8	6.50	0.075	0.375	0.075	0.077	0.043	10.75	-0.30	
237	PE 75 G	Volpaia (Mulino di Radda)	Fiume Pesa	12/02/03	4818546	1691598	3.50	7.22	445	85	11.3	10.8	0.8	0.8	293	20.0	15.5	6.00	0.100	0.175	0.250	0.072	0.026	0.013	2.50	-0.32
238	VAI XXXVI	Colle Alberici	Fiume Arno	20/02/03	4824789	1651688	5.50	7.84	561	85	15.3	45.0	3.4	3.4	295	52.5	47.5	6.40	0.170	0.225	0.141	1.380	0.151	8.75	1.47	
239	VAI XXXVIII	Castelfranco	Fiume Arno	20/02/03	4839481	1640886	9.00	7.73	582	93	16.8	43.0	3.2	3.2	297	63.5	48.0	6.70	0.100	0.300	0.176	1.135	0.157	9.00	2.07	
240	VAI XL	Caldana	Fiume Arno	20/02/03	4837884	1627612	7.50	7.83	601	90	16.5	53.5	3.5	3.5	285	70.0	65.5	4.60	0.175	0.375	0.167	1.084	0.154	10.50	1.14	
241	VAI XLI	S. Giovanni Alla Vena	Fiume Arno	20/02/03	4837996	1627612	7.50	7.70	602	89	16.3	54.7	3.4	3.4	285	70.0	65.5	8.20	0.100	0.275	0.161	1.084	0.144	8.75	1.12	
242	VAI XLIII	Caprona	Fiume Arno	20/02/03	4840329	1620990	8.00	7.7	610	93	17.5	53.2	3.5	3.5	285	77.0	64.5	5.40	0.100	0.325	0.221	1.161	0.184	9.25	1.87	

segue

N°	sigla	località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	t °C	pH	TDS	Ca	Mg	Na	K	CO ₃	HCO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂	Br	F	B	NH ₄	NO ₂	NO ₃	Err%
243	VAI 88	Ponte a Egola	Fiume Egola	20/02/03	4838857	1645173	9,00	7,63	1135	187	52,0	51,1	3,2	519	250,0	63,8	7,50	0,150	0,400	0,120	0,568	0,075	0,85	1,24	
244	VAI 89	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	20/02/03	4839849	1652795	5,50	7,92	1072	184	46,5	47,4	3,8	428	275,0	59,5	8,90	1,100	1,250	0,185	0,684	0,249	16,00	1,63	
245	VAI 95	Pievescola	Fiume Elsa	20/02/03	4797148	1671776	5,00	7,76	493	118	8,0	14,0	0,6	292	25,0	18,8	nd	0,100	0,225	<0,000	0,039	0,023	16,74	8,15	
246	VAI 96	Palagio D'Era	Fiume Era	20/02/03	4809630	1652002	6,00	7,93	1420	269	59,3	48,8	3,2	317	650,0	56,0	10,60	0,200	0,600	0,161	0,090	0,016	5,00	0,22	
247	VAI 103	Pontedera	Fiume Era	20/02/03	4836246	1632089	7,00	7,79	1160	181	58,3	56,0	3,9	436	345,0	61,5	8,70	0,250	0,700	0,224	0,452	0,115	8,50	0,49	
248	VAI 105	Montecalvoli	Canale Usciana	20/02/03	4838271	1634218	8,00	7,57	683	65	12,0	140,0	5,6	169	85,0	195,0	3,50	0,180	0,500	0,329	1,367	0,085	6,00	1,86	
249	VAI 112	Sorana	Torrente Pesca di Pesca	20/02/03	4868813	1637135	6,00	7,92	160	21	3,0	12,6	1,2	104	6,7	3,0	4,90	0,035	0,105	0,111	0,052	0,020	3,60	-2,48	
250	VAI XLVI	Pisa	Fiume Arno (ponte Solferino)	26/02/03	4841260	1612407	7,00	7,65	826	99	24,8	120,0	7,7	290	103,2	162,5	5,80	0,450	0,650	0,156	1,187	0,148	10,50	3,32	
251	VAI XLIX	Arno Vecchio	Fiume Arno	26/02/03	4837216	1604162	7,50	7,62	3879	125	136,0	1040,0	44,5	284	275,0	1873,5	6,20	7,500	0,500	0,589	0,980	0,164	85,00	-0,59	
252	VAI 133	Caldi	Torrente Zambra	20/02/03	4834800	1603240	7,00	8,10	124	18	5,6	7,2	1,2	60	8,6	17,7	nd	0,060	0,060	0,032	0,052	0,020	4,75	-1,22	
253	VAI 116	Forra Buia	Torrente Nievole	26/02/03	4866773	1643537	8,00	7,73	176	29	4,8	8,5	0,8	94	12,0	11,5	6,10	0,025	0,100	<0,000	0,052	0,010	8,50	-0,13	

LEGENDA - Le unità di misura delle specie in soluzione e del Total Dissolved Solids (TDS) sono tutte espresse in mg/L. Err% parametro di elettroneutralità calcolatose-condo APPELO & POSTIMA (1993). Coordinate Nord ed Est (UTM/Gauss-Boaga). nd = non determinato

- TDS (Total Dissolved Solids) and analytical data are in mg/L. Electro neutrality parameter (Err%) by APPELO & POSTIMA (1993). East and North coordinates are expressed in UTM/Gauss-Boaga. nd = not determined.

Tab. C - Concentrazione degli elementi maggiori, minori e specie azotate per le acque superficiali del Bacino dell'Arno campionate in Maggio 2003 - Concentrations of main, minor and nitrogenated species of the Arno Basin collected in 2003, May.

N°	sigla	località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	t °C	pH	TDS	Ca	Mg	Na	K	CO ₃	HCO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂	Br	F	B	NH ₄	NO ₂	NO ₃	Err%	
254	CA II	La Casina	Fiume Arno	20/05/03	4857687	1713493	11.00	8.01	315	58	8.0	7.2	1.6		201	16.5	9.9	11.50	<0.005	0.085	<0.001	0.065	0.010	0.60	-0.35	
255	CA IV	Patovecchio	Fiume Arno	20/05/03	4851841	1718940	14.50	8.07	273	51	7.0	6.8	1.5		172	17.0	9.5	6.40	<0.005	0.080	<0.001	0.077	0.030	1.75	-0.45	
256	CA VI	Ponte a Poppi	Fiume Arno	20/05/03	4844842	1723598	14.00	8.05	294	53	7.0	7.7	1.5		189	17.5	9.5	6.40	<0.005	0.075	<0.001	0.052	0.072	2.35	-2.22	
257	CA IX	Rassina	Fiume Arno	20/05/03	4837145	1728797	15.00	8.04	338	63	8.4	9.3	1.8		217	20.0	9.3	6.30	<0.005	0.250	<0.001	0.026	0.085	2.50	-0.10	
258	CA XI	Subbiano	Fiume Arno	20/05/03	4810051	1732275	17.00	8.12	345	60	8.5	10.1	1.9		215	24.0	7.8	15.00	0.010	0.090	<0.001	0.103	0.066	2.50	-1.05	
259	CA XIII	Buon Riposo	Fiume Arno	20/05/03	4822514	1728625	19.50	8.16	346	61	9.0	10.7	1.9		217	24.0	14.3	4.70	0.015	0.100	<0.001	0.065	0.128	3.65	-2.63	
260	CA 5	Papiano	Torrente Staggia	20/05/03	4854623	1718422	13.50	8.02	255	48	5.8	7.2	1.2		159	15.5	8.8	7.70	<0.005	0.080	<0.001	0.065	0.010	2.40	-0.33	
261	CA 16	Corsalone	Torrente Corsalone	20/05/03	4840251	1728747	14.50	8.06	392	65	12.5	10.3	2.0		249	36.0	9.7	5.80	<0.005	0.105	<0.001	0.039	0.020	1.00	-3.38	
262	CA 19	La Montagna	Torrente Saluto	20/05/03	4834415	1728906	14.00	7.85	296	57	9.5	7.2	1.3		188	18.0	9.0	4.90	<0.005	0.080	<0.001	0.026	0.026	2.10	2.63	
263	CA 28	Ponte alla Chiana	Torrente La Chiana	20/05/03	4804335	1732311	14.00	8.12	458	79	15.8	13.2	1.9		293	30.0	12.0	8.60	0.025	0.350	0.012	0.129	0.023	4.25	0.09	
264	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	20/05/03	4820771	1726410	20.00	8.16	363	60	9.0	15.9	2.0		216	25.4	11.0	8.90	0.005	0.110	<0.001	0.065	0.754	13.25	-1.23	
265	CH 32D	Foiano Della Chiana	Canale Maestro della Chiana	20/05/03	4790879	1730284	21.00	8.17	616	76	25.5	53.5	3.7		336	52.5	55.0	9.40	0.175	0.375	0.117	0.077	0.371	3.75	0.62	
266	CH 32N	Pratanico	Canale della Chiana	20/05/03	4817700	1729000	20.50	7.86	824	103	29.8	79.5	8.6		410	95.0	97.0	0.90	0.250	0.600	<0.001	0.116	0.036	<0.01	-0.78	
267	VAS XVI	Ponte del Romito	Fiume Arno	20/05/03	4820181	1716304	21.50	8.54	358	52	15.7	24.4	2.9		3.3	192	35.0	24.3	2.80	0.300	0.275	<0.001	0.077	0.361	4.50	2.92
268	VAS XX	S.Giovanni Valdarno	Fiume Arno	20/05/03	4827489	1704380	20.00	8.07	450	67	14.2	30.0	3.3		256	40.0	31.0	1.80	0.075	0.300	0.076	0.065	0.157	5.00	-0.57	
269	VAS XXII	Insa	Fiume Arno	20/05/03	4837106	1697638	22.00	8.39	483	75	17.0	38.8	3.8		3.0	244	55.0	39.5	2.50	0.100	0.225	0.145	0.077	0.243	4.00	3.66
270	VAS XXV	Rosano	Fiume Arno	26/05/03	4849623	1694283	19.50	8.27	452	65	15.8	34.6	3.1		244	47.5	32.0	5.00	0.075	0.225	0.051	0.335	0.082	4.25	1.46	
271	VAS 38	Bucine	Torrente Ambra	20/05/03	4817919	1711771	18.50	8.16	775	80	26.0	94.5	7.8		359	110.0	84.4	6.10	0.100	0.500	2.237	0.348	0.177	4.50	-0.92	
272	VAS 45	Ternanuova Bracciolini	Torrente Loro Ciuffenna	20/05/03	4824812	1708327	20.50	7.90	314	48	9.5	18.7	2.2		189	17.5	17.3	7.40	0.025	0.225	0.065	1.238	0.390	3.25	0.95	
273	SI 62A	Pontassieve	Fiume Sieve	26/05/03	4849926	1696646	18.00	8.22	461	79	14.5	26.5	2.6		265	40.0	23.0	6.00	0.040	0.225	0.028	0.116	0.112	4.60	3.60	
274	SI 62N	Barberino del Mugello	Torrente Sieve	26/05/03	4872961	1677264	12.00	7.98	366	76	4.5	6.9	0.7		250	9.0	10.0	7.50	0.015	0.110	<0.001	0.090	n.r.	1.30	-1.19	
275	VAM XXXVIII	S.Niccolò	Fiume Arno	26/05/03	4848234	1682781	21.50	8.42	371	48	15.3	33.8	3.4		2.3	178	47.5	33.3	6.60	0.075	0.220	0.028	0.503	0.128	1.75	2.58
276	VAM XXXI	Ponte a Signa	Fiume Arno	26/05/03	4848860	1668702	23.50	8.06	484	67	14.8	41.6	4.9		232	62.4	47.9	5.60	0.125	0.275	0.048	1.729	1.574	4.50	0.05	
277	VAM XXXIII	Camatoni	Fiume Arno	26/05/03	4848158	1663710	23.50	7.76	592	67	14.0	78.6	6.2		262	70.0	83.0	1.30	0.125	0.275	0.062	3.677	1.246	4.00	0.44	
278	VAM 67	Ponte a Ema	Torrente Ema	26/05/03	4845672	1684138	19.00	7.85	626	91	16.3	50.0	4.6		372	45.0	14.9	6.70	0.100	0.700	0.209	0.103	0.482	24.00	2.07	
279	VAM 76	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	26/05/03	4849244	1666148	24.50	7.72	1277	82	13.8	288.5	12.3		329	230.0	294.0	1.00	0.500	0.800	0.284	3.677	3.362	17.00	-1.47	
280	VAM 79	Ponte a Signa	Fiume Bisenzio	26/05/03	4848937	1668837	22.00	7.75	528	65	14.0	54.0	5.2		273	50.0	62.0	1.90	0.150	0.600	0.204	1.574	1.105	<0.01	-2.50	
281	GR 70 A	Iamolle	Fiume Greve	26/05/03	4824994	1691036	12.50	7.98	315	53	8.0	9.5	1.1		195	16.0	15.0	16.80	0.030	0.085	<0.001	0.039	n.r.	0.75	-3.04	
282	GR 70 H	Mantignano	Fiume Greve	26/05/03	4850008	1675586	19.50	8.06	660	97	17.3	60.1	5.1		336	49.0	79.0	1.80	0.150	0.650	0.240	0.129	0.531	13.50	0.18	
283	VAM 83	S. Ippolito Verrio	Fiume Bisenzio	27/05/03	4877500	1669970	15.50	8.13	248	44	6.8	5.6	1.1		153	18.5	8.2	8.70	<0.005	0.090	<0.001	0.052	0.003	2.30	-2.07	
284	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	26/05/03	4844503	1662471	24.00	7.75	654	74	14.8	93.4	6.4		256	80.0	108.0	8.30	0.150	0.650	0.078	3.161	1.181	7.50	1.33	
285	VAI XXXV	Empoli	Fiume Arno	27/05/03	4843200	1656740	23.00	8.04	629	69	14.3	89.6	5.9		260	75.0	101.0	3.50	0.150	0.660	0.081	3.251	1.378	5.50	0.30	
286	PE 75 A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	26/05/03	4843186	1663994	22.50	8.04	454	76	12.8	31.5	1.2		250	30.0	42.8	3.40	0.075	0.230	<0.001	0.052	0.020	5.75	1.70	
287	PE 75 G	Volpaia (Mulino di Radda)	Fiume Pesa	26/05/03	4818546	1691598	14.00	7.92	459	92	10.8	12.8	0.8		298	20.0	17.8	6.70	0.030	0.250	<0.001	0.065	n.r.	1.00	1.83	
288	VAI XXXVI	Colle Alberti	Fiume Arno	27/05/03	4842789	1651688	23.50	7.77	665	68	13.5	108.0	6.2		268	80.0	106.0	3.70	0.200	0.650	0.081	3.548	1.378	5.50	2.09	
289	VAI XXXVIII	Castelfranco	Fiume Arno	27/05/03	4839481	1640886	21.00	7.81	771	92	19.3	112.8	6.2		290	112.5	125.0	3.50	0.250	1.750	0.131	2.219	1.492	3.75	2.88	
290	VAI XL	Calcinai	Fiume Arno	27/05/03	4837884	1630275	21.50	7.82	806	100	21.0	101.5	5.7		317	125.0	118.8	6.00	0.175	2.250	0.087	1.819	1.640	5.13	0.46	
291	VAI XLI	S. Giovanni Alla Vena	Fiume Arno	27/05/03	4837996	1627612	20.50	7.81	767	97	20.5	101.5	6.1		305	112.5	113.8	6.40	0.200	0.500	0.092	1.703	1.607	0.88	2.61	
292	VAI XLIII	Caprona	Fiume Arno	27/05/03	4840329	1620990	20.50	7.93	750	98	19.8	90.3	5.9		309	110.0	101.3	5.90	0.250	1.450	0.076	0.619	0.499	7.50	1.30	

segue

N°	sigla	località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	t °C	pH	TDS	Ca	Mg	Na	K	CO ₃	HCO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂	Br	F	B	NH ₄	NO ₂	NO ₃	Err%
293	VAI 88	Ponte a Egola	Fiume Egola	27/05/03	4838900	1645170	20.50	7.98	978	139	47.0	55.9	3.5	451	200.2	72.0	6.20	6.20	0.150	0.400	0.078	0.117	0.023	1.98	-1.14
294	VAI 89	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	27/05/03	4839800	1652790	22.50	7.96	1275	208	52.8	59.8	4.6	427	430.0	79.5	10.00	10.00	0.200	0.950	0.229	0.142	0.672	2.00	-2.32
295	VAI 95	Pievescola	Fiume Elsa	26/05/03	4797148	1671776	16.00	7.62	548	101	14.0	16.6	1.2	337	30.0	23.0	8.80	8.80	0.100	0.250	<0.001	0.065	0.003	17.00	-1.04
296	VAI 96	Palagio D'Era	Fiume Era	26/05/03	4809630	1652002	17.00	7.75	1422	247	62.0	58.4	3.9	296	675.0	65.0	12.90	12.90	0.200	0.500	0.218	0.077	0.003	0.75	-1.74
297	VAI 103	Pontedera	Fiume Era	26/05/03	4836246	1632089	21.00	7.94	1014	143	50.5	57.5	5.1	376	305.0	62.5	8.80	8.80	0.020	0.750	0.137	0.142	0.030	4.50	-1.53
298	VAI 105	Montecalvoli	Canale Usciana	27/05/03	4838271	1634218	23.00	8.01	2143	105	17.3	589.0	13.1	256	300.0	835.0	1.00	0.050	7.750	1.063	1.922	1.164	1.164	15.25	-2.36
299	VAI 112	Sorana	Torrente Pesca di Pesca	27/05/03	4868813	1637135	18.50	8.13	178	27	3.9	12.2	1.0	101	17.0	10.5	5.10	5.10	0.035	0.075	<0.001	0.039	0.010	0.14	-1.86
300	VAI 133	Calci	Torrente Zambra	27/05/03	4834800	1603240	18.00	8.17	242	35	6.8	17.7	3.1	134	7.5	25.0	11.00	11.00	0.065	0.070	0.026	0.155	0.013	1.65	0.92
301	VAI XLVI	Pisa	F. Arno (ponte Solferino)	26/05/03	4841260	1612407	21.00	7.81	1992	112	65.0	485.0	19.0	311	200.0	780.0	3.70	2.250	2.000	2.000	0.209	0.735	1.230	10.00	1.67
302	VAI XLIX	Arno Vecchio	Fiume Arno	26/05/03	4837216	1604162	20.50	7.75	5344	156	182.0	1487.0	58.0	360	450.0	2625.0	3.20	9.250	2.000	0.649	0.542	0.542	0.754	10.00	-0.32
303	VAI 116	Forra Buia	Torrente Nievole	27/05/03	4866773	1643537	12.50	7.97	222	40	6.3	10.1	1.1	122	15.5	11.5	8.00	8.00	0.015	0.090	0.009	0.039	0.003	7.50	3.70

LEGENDA - Le unità di misura delle specie in soluzione e del Total Dissolved Solids (TDS) sono tutte espresse in mg/L. Err% parametro di elettroneutralità calcolato secondo APPELO & POSTMA (1993). Coordinate Nord ed Est (UTM/Gauss-Boaga), nd= non determinato
 - TDS (Total Dissolved Solids) and analytical data are in mg/L. Elektro neutrality parameter (Err%) by APPELO & POSTMA (1993). East and North coordinates are expressed in UTM/Gauss-Boaga. nd = not determined.

Tab. D - Concentrazione degli elementi maggiori, minori e specie azotate per le acque superficiali del Bacino dell'Arno campionate in Ottobre 2003. Sono riportate anche le concentrazioni delle acque prelevate a Settembre 2003 sulle quali è stato determinato il $\delta^{13}C$ (DIC) (Tabella L).
 - Concentrations of main, minor and nitrogenated species of the Arno Basin collected in 2003 October. The chemical composition of the water samples collected in 2003, September on which $\delta^{13}C$ (DIC) has been analysed (Table L).

N°	sigla	località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	t °C	pH	TDS	Ca	Mg	Na	K	CO ₂	HCO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂	Br	F	B	NH ₄	NO ₂	NO ₃	Err%
304	CA II	La Casina	Fiume Arno	24/10/03	4857687	1713493	9,00	8,32	215	41	5,8	7,4	1,1	1,1	131	14,0	8,2	5,50	<0,005	<0,001	<0,001	0,090	0,007	0,90	3,07
305	CA IV	Pratovecchio	Fiume Arno	24/10/03	4851841	1718940	9,50	8,36	299	57	7,8	10,0	1,6	1,6	187	17,5	11,0	4,25	<0,005	<0,001	<0,001	0,245	0,039	2,00	2,52
306	CA VI	Ponte a Poppi	Fiume Arno	24/10/03	4844842	1723598	10,50	8,26	284	54	6,6	9,4	1,5	1,5	172	17,5	11,3	9,00	0,010	0,075	<0,001	0,065	0,013	3,40	1,54
307	CA IX	Rassina	Fiume Arno	24/10/03	4837145	1728797	10,00	8,34	341	63	8,6	13,9	2,0	2,3	205	27,0	15,8	3,50	0,018	0,150	<0,001	0,103	0,023	0,35	0,43
308	CA XI	Subbiano	Fiume Arno	24/10/03	4837145	1728797	10,50	8,47	331	61	8,6	14,2	2,1	2,8	191	25,0	16,5	4,70	0,030	0,225	<0,001	0,374	0,023	3,75	2,12
309	CA 3	Papiano	Torrente Staggia	24/10/03	4854623	1718422	9,50	8,42	290	58	6,6	8,9	1,3	2,4	176	17,5	10,5	6,30	<0,005	0,200	<0,001	0,065	0,020	1,50	2,73
310	CA XIII	Buon Riposo	Fiume Arno	24/10/03	4822514	1728625	11,00	8,34	312	58	8,8	13,6	2,0	2,1	183	22,5	14,5	2,50	0,015	0,225	0,011	0,103	0,066	4,25	2,90
311	CA 16	Corsalone	Torrente Corsalone	24/10/03	4840251	1728747	10,00	8,35	423	79	14,8	11,2	2,3	2,9	254	40,0	10,3	6,25	0,010	0,250	<0,001	0,232	0,013	1,55	2,74
312	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	24/10/03	4820771	1726410	11,50	8,52	331	62	8,2	15,7	2,1	3,2	185	25,0	15,0	5,95	0,015	0,200	<0,001	0,155	0,499	8,25	3,05
313	CA 19	La Montanina	Torrente Saluto	24/10/03	4834415	1728906	9,00	8,37	260	52	6,5	7,7	1,2	1,9	157	15,0	10,0	5,25	<0,005	0,175	<0,001	0,077	0,013	3,00	3,34
314	CA 28	Ponte alla Chiassa	Torrente La Chiassa	24/10/03	4804535	1732311	11,00	8,19	456	79	15,0	18,5	2,5	2,8	284	27,5	16,8	5,75	0,030	0,250	<0,001	1,484	0,030	5,00	2,97
315	CH 32D	Foiano Della Chiana	Canale Maestro della Chiana	24/10/03	4790879	1730284	10,50	8,20	1167	118	31,5	180,0	21,2	4,3	433	100,0	228,8	46,00	0,250	0,650	0,428	0,219	0,013	7,50	3,31
316	CH 32N	Pratanico	Canale della Chiana	24/10/03	4817700	1729000	11,50	7,34	871	113	23,5	99,0	13,3	4,10	410	60,0	142,0	6,00	0,300	1,000	0,437	0,271	0,046	2,00	0,93
317	VAS XVI	Ponte del Romito	Fiume Arno	24/10/03	4820181	1716304	13,00	8,80	516	67	15,5	55,3	7,7	6,1	241	42,5	55,0	13,50	0,100	0,275	0,051	0,116	0,440	11,75	2,98
318	VAS XX	S.Giovanni Valdarno	Fiume Arno	24/10/03	4827489	1704380	11,50	7,88	449	55	13,8	50,2	5,6	2,01	201	42,5	58,0	13,80	0,150	0,065	0,131	1,006	0,177	12,50	3,07
319	VAS XXII	Inoisa	Fiume Arno	24/10/03	4837106	1697638	12,00	7,77	513	62	16,8	56,4	7,1	2,24	224	55,0	58,0	20,30	0,200	0,800	0,037	0,606	0,364	11,50	3,34
320	VAS 38	Buone	Torrente Ambra	24/10/03	4817919	1711771	11,50	8,57	1310	124	45,5	213,0	17,3	7,4	397	250,0	231,3	5,50	0,625	2,000	4,270	0,735	0,013	11,25	2,65
321	VAS XXV	Rosano	Fiume Arno	25/10/03	4849623	1694283	12,50	8,15	435	60	13,0	39,6	4,9	4,9	209	45,1	41,5	11,90	0,100	0,800	<0,001	0,271	0,171	8,50	2,12
322	VAS 45	Terranuova Bracciolini	Torrente Loro Ciuffenna	24/10/03	4824812	1708327	11,50	8,66	239	36	6,8	13,6	2,7	3,1	133	15,0	16,5	7,20	<0,005	0,250	<0,001	0,839	0,013	4,75	-1,27
323	SI 62A	Pontassieve	Fiume Sieve	25/10/03	4849926	1696646	11,50	8,16	458	68	12,8	36,0	3,4	3,4	233	42,5	35,5	18,50	0,125	2,125	<0,001	0,155	0,069	6,00	2,51
324	SI 62N	Barbino del Mugello	Torrente Sieve	25/10/03	4872961	1677264	11,00	8,19	471	102	7,8	12,4	1,3	2,79	279	30,0	27,5	5,95	0,018	0,200	<0,001	0,052	0,007	4,25	2,05
325	VAM XXVIII	S.Niccolò	Fiume Arno	24/10/03	4848234	1682781	13,50	7,79	590	76	18,3	59,1	7,0	2,58	258	60,0	64,0	17,70	0,150	0,550	0,059	0,271	0,223	28,50	2,03
326	VAM XXXI	Ponte a Signa	Fiume Arno	26/10/03	4848860	1668702	15,00	8,16	568	72	14,5	69,7	7,9	2,47	247	55,0	81,0	0,25	0,150	0,450	0,078	1,909	0,344	18,50	1,97
327	VAM XXXIII	Camaioni	Fiume Arno	26/10/03	4848158	1663710	14,00	8,18	631	65	11,8	101,0	7,4	2,27	227	75,0	103,8	17,40	0,250	0,550	0,140	1,974	0,512	19,00	2,22
328	VAM 67	Ponte a Erma	Torrente Erma	25/10/03	4845672	1684138	11,50	7,88	690	91	16,5	79,8	9,3	2,75	275	50,0	100,0	26,60	0,150	0,350	0,088	0,890	0,403	40,00	3,50
329	VAM 76	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	26/10/03	4849244	1666148	12,50	8,06	1159	68	12,0	274,0	11,4	2,59	259	237,5	265,0	6,00	0,500	2,375	0,011	2,915	0,827	18,75	-0,69
330	VAM 79	Ponte a Signa	Fiume Bisenzio	26/10/03	4848937	1668837	15,00	8,20	589	71	14,3	71,0	7,8	2,42	242	55,0	86,1	17,80	0,250	0,510	0,051	1,896	0,476	21,00	1,46
331	GR 70 A	Jamolle	Fiume Greve	25/10/03	4824994	1691036	7,50	8,06	332	59	10,0	10,0	1,1	2,01	201	22,5	17,0	7,00	0,010	3,250	<0,001	0,039	0,016	0,40	-0,14
332	GR 70 H	Mantignano	Fiume Greve	26/10/03	4850008	1675586	14,00	8,33	642	79	16,3	74,6	8,5	2,45	245	50,0	93,0	34,40	0,400	0,350	0,227	0,761	1,656	37,00	2,30
333	VAM 83	S. Ippolito Vernio	Fiume Bisenzio	25/10/03	4877524	1669964	8,00	8,34	270	52	9,0	7,2	1,1	1,6	149	25,5	12,0	5,50	<0,005	0,085	<0,001	0,052	0,013	6,50	3,01
334	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	26/10/03	4844503	1662471	13,00	8,14	714	68	13,3	122,0	8,1	2,45	245	75,0	125,0	14,00	0,200	0,800	0,032	3,006	0,587	40,00	1,98
335	VAI XXXV	Empoli	Fiume Arno	26/10/03	4843168	1656740	13,50	8,16	711	67	14,0	110,8	7,6	2,45	245	87,5	132,6	23,20	0,250	1,250	0,035	1,677	0,712	20,00	-1,59
336	PE 75 A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
337	VAI XXXVI	Colle Alberty	Fiume Arno	26/10/03	4842789	1651688	12,50	7,83	612	66	13,8	84,4	7,4	2,33	233	70,0	90,0	26,40	0,200	0,350	0,146	1,316	0,640	18,00	1,43
338	PE 75 G	Volpaia (Mulino di Radda)	Fiume Pesa	25/10/03	4818546	1691598	7,00	7,79	595	125	13,8	12,0	1,6	3,42	342	37,5	42,8	14,30	0,075	0,350	<0,001	0,090	0,026	6,50	1,54
339	VAI XXXVIII	Castelfranco	Fiume Arno	26/10/03	4839481	1640886	12,50	8,17	708	77	15,3	105,5	8,9	2,35	235	110,0	120,0	8,00	0,200	1,100	0,200	1,100	0,219	23,00	0,61
340	VAI 88	Ponte a Egola	Fiume Egola	26/10/03	4838857	1645173	10,50	8,35	516	66	18,2	54,1	7,4	2,7	243	45,0	65,0	14,00	0,100	0,550	0,110	0,194	0,059	0,50	3,31

segue

N°	sigla	località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	t °C	pH	TDS	Ca	Mg	Na	K	CO ₃	HCO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂	Br	F	B	NH ₄	NO ₂	NO ₃	Err%	
341	VAI XL	Caldinaia	Fiume Arno	26/10/03	4837884	1630275	11,00	8,02	908	80	17,8	161,5	11,4		289	130,0	180,0	5,00	0,500	0,600	0,326	2,786	1,089	28,00	-0,40	
342	VAI 89	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	26/10/03	4839849	1652795	12,50	8,20	1409	226	56,3	84,0	19,4		412	475,0	106,3	9,25	0,175	2,750	0,284	0,671	0,797	15,75	0,43	
343	VAI XLJ	S. Giovanni Alla Vena	Fiume Arno	26/10/03	4837996	1627612	13,00	8,03	964	97	18,3	174,5	11,3		299	125,0	195,0	11,50	0,500	1,250	0,311	2,399	1,069	27,25	3,09	
344	VAI 95	Pievescola	Fiume Elsa	25/10/03	4797148	1671776	8,50	6,97	298	58	5,0	12,2	1,9		167	15,0	17,5	10,75	0,100	3,150	<0,000	0,103	0,043	7,25	2,85	
345	VAI XLIII	Caprona	Fiume Arno	26/10/03	4840329	1620990	12,50	7,85	963	90	20,0	178,0	10,5		295	137,5	195,0	5,00	1,250	1,250	0,311	1,742	0,987	26,25	2,04	
346	VAI 96	Palagio D'Era	Fiume Era	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc		nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
347	VAI XLVI	Pisa	Fiume Arno (ponte Solferino)	26/10/03	4841260	1612407	11,00	7,78	4166	136	145,0	114,00	57,8		277	375,0	1975,0	34,00	6,750	1,750	0,763	1,522	0,932	15,00	1,10	
348	VAI 103	Pontedera	Fiume Era	26/10/03	4836246	1632089	11,50	8,04	1435	230	61,8	90,2	8,7		344	550,0	107,5	25,80	0,250	1,250	0,242	2,567	0,249	12,50	1,26	
349	VAI XLIX	Arno Vecchio	Fiume Arno	26/10/03	4837216	1604162	11,00	7,89	8764	192	324,0	265,00	101,5		262	745,0	4400,0	50,00	16,250	3,000	1,506	0,916	0,751	17,50	3,32	
350	VAI 105	Montecatoli	Canale Usciana	26/10/03	4838271	1634218	8,00	7,50	4866	213	30,8	147,00	24,5		228	850,0	1820,0	68,00	1,250	3,750	2,607	2,541	0,925	150,00	1,72	
351	VAI 112	Sorana	Torrente Pesca di Pesca	25/10/03	4868813	1637135	9,00	8,17	229	41	5,8	12,4	1,1		119	17,5	16,0	6,75	0,050	0,175	<0,000	0,090	0,016	9,00	2,80	
352	VAI 133	Caldi	Torrente Zambra	26/10/03	4834800	1603240	9,00	7,92	260	38	8,5	20,2	2,6		137	10,0	30,0	9,50	0,060	0,200	<0,000	0,052	0,013	3,50	2,80	
353	VAI 116	Forra Buia	Torrente Nievole	02/11/03	4866773	1643537	9,50	8,25	248	41	8,0	11,3	1,0		135	17,3	15,0	8,00	0,015	0,225	<0,000	0,052	0,010	10,50	1,01	
354	CA II	La Casina	Fiume Arno	02/09/03	4857687	1713493	11,50	7,32	208	40	4,8	7,5	1,1		127	12,5	7,6	6,00	0,015	0,100	<0,000	0,065	0,010	1,10	3,02	
355	GH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	02/09/03	4820771	1726410	17,00	7,83	354	58	11,3	18,4	2,6		214	25,0	18,8	2,75	0,025	0,325	0,036	0,065	0,023	3,75	0,72	
356	GH 32N	Pratamico	Canale della Chiana	02/09/03	4817700	1729000	19,00	7,84	1047	105	31,0	140,0	33,1		476	125,0	130,0	3,00	0,325	3,750	0,206	0,206	0,056	0,03	2,22	
357	SI 62A	Pontassieve	Fiume Sieve	02/09/03	4849926	1696646	17,00	8,08	389	66	10,8	22,3	2,4		224	25,0	20,8	13,80	0,050	0,350	0,027	0,116	0,036	3,75	3,42	
358	VAM 76 T	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	02/09/03	4849244	1666148	23,00	7,46	756	77	12,3	132,0	4,9		227	87,5	145,0	18,00	0,250	0,225	0,419	3,741	3,477	45,00	-0,98	
359	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	02/09/03	4844503	1662471	24,00	7,65	497	61	15,8	70,3	7,9		145	49,9	122,5	1,30	0,700	0,450	0,224	1,651	0,928	20,00	3,07	
360	VAI XLVI	Pisa	Fiume Arno (ponte Solferino)	02/09/03	4841260	1612407	25,00	8,01	3129	128	117,5	800,0	36,5		209	300,0	1500,0	32,00	4,750	0,160	0,646	nd	nd	0,03	-0,21	
361	PE 75 A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	02/09/03	4843186	1663994	22,50	7,25	610	105	15,3	40,0	2,9		335	50,0	47,0	8,95	0,100	0,400	0,128	0,116	0,033	5,00	2,31	
362	VAI 88 T	Ponte a Egola	Fiume Egola	02/09/03	4838857	1645173	25,00	7,57	767	103	33,5	54,2	17,7		400	62,5	80,0	14,75	0,250	1,375	0,227	0,684	0,020	0,01	2,93	
363	VAI 89 T	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	02/09/03	4839849	1652795	24,00	7,76	1319	263	64,8	13,7	5,2		387	500,0	75,0	8,00	0,130	1,750	0,359	0,181	0,069	<0,01	0,74	
364	VAI 103 T	Pontedera	Fiume Era	02/09/03	4836246	1632089	25,00	7,62	1108	132	55,5	88,4	9,6		396	260,0	115,0	42,60	0,200	0,550	0,350	2,503	0,026	6,00	0,36	
365	VAI 105 T	Montecatoli	Canale Usciana	02/09/03	4838271	1634218	25,00	8,25	2015	111	26,5	54,60	17,4		382	187,5	725,0	10,00	0,625	1,375	1,107	0,722	0,184	5,00	1,99	
366	VAI 133 T	Caldi	Torrente Zambra	02/09/03	4834800	1603240	19,00	8,10	240	34	8,3	19,2	1,4		136	6,0	24,5	10,30	0,090	0,100	0,003	0,077	0,007	<0,01	3,25	

LEGENDA - Le unità di misura delle specie in soluzione e del Total Dissolved Solids (TDS) sono tutte espresse in mg/L. Err% parametro di elettroneutralità calcolato secondo Appelo & Postma (1993). Coordinate Nord ed Est (UTM/Gauss-Boaga). nc = non campionato

- TDS (Total Dissolved Solids) and analytical data are in mg/L. Electro neutrality parameter (Err%) by Appelo & Postma (1993). East and North coordinates expressed in UTM/Gauss-Boaga. nc = not sampled.

Tab. E - Concentrazione degli elementi in traccia espressi in $\mu\text{g/L}$ per le acque superficiali del Bacino dell'Arno campionate in Maggio-Agosto 2002 - Trace element concentrations in $\mu\text{g/L}$, of the running water samples of the Arno Basin collected in 2002, May-August.

N°	Sigla	Località	Tipo	Data	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Rb	Se	Si	Sr	U	V	W	Y	Zn
2	CA II	La Casina	Fiume Arno	02/05/02	7	<0.5	26.4	<0.05	0.90	1.20	<10	1.1	1.0	0.30	<0.2	21	0.3	0.5	<0.5	2906	198.4	0.3	0.20	<0.02	0.03	1.60
29	CA XI	Subbiano	Fiume Arno	23/05/02	13	0.50	84.1	0.07	1.30	1.70	13	3.8	10.0	0.40	0.30	31	0.6	1.0	0.50	1625	443.7	0.6	<0.2	0.02	0.03	9.40
31	CA XIII	Buon Riposo	Fiume Arno	23/05/02	11	0.50	69.9	<0.05	0.50	1.70	<10	3.3	8.7	0.60	0.20	30	0.2	1.0	0.50	3347	385.5	0.6	0.30	0.26	0.03	3.60
41	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	23/05/02	17	0.60	83.5	<0.05	0.70	2.60	10	3.6	20.2	0.60	0.50	47	0.4	1.0	0.60	1599	446.9	0.7	0.50	0.29	0.05	7.90
42	CH 32N	Pratanico	Canale della Chiana	27/01/03	7	1.10	64.4	<0.05	0.50	3.00	95	6	107.2	0.40	0.90	107	0.1	3.2	0.80	8802	448.9	2.1	0.40	0.04	0.08	8.00
52	VAS 38	Bucine	torrente Ambra	05/06/02	8	1.20	67.4	<0.05	<0.5	2.70	<10	126	11.9	0.30	0.40	72	0.1	10.5	0.60	4612	881.5	1.3	1.40	0.03	0.06	4.50
53	VAS XX	S. Giovanni Valdarno	Fiume Arno	18/02/02	79	1.00	89.6	0.19	1.00	3.50	89	8.1	16.1	0.50	1.50	32	4.5	2.2	0.80	1303	422.3	0.8	0.90	0.05	0.23	18.90
54	VAS XXV	Rosano	Fiume Arno	24/06/02	27	1.30	111.2	0.06	0.70	3.90	<10	10.2	13.7	0.90	2.00	70	0.6	1.8	0.80	1219	472.0	0.9	1.60	0.07	0.09	7.70
93	SI 62A	S. Francesco	Fiume Sieve	24/06/02	32	1.10	131.6	<0.05	0.60	3.10	<10	8.8	32.5	1.00	2.50	168	0.8	1.7	0.90	2614	542.3	0.8	1.70	0.04	0.07	15.60
104	GR 70H	Mantignano	Greve	01/10/02	58	2.10	84.7	0.16	0.80	9.00	43	6.6	16.5	1.30	7.80	817	0.9	5.5	4.00	345	503.1	0.6	3.80	0.03	0.07	14.70
105	VAM 79	Ponte a Signa	Torrente Bisenzio	08/10/02	69	1.50	74.5	<0.05	0.90	3.70	105	7.5	15.2	1.10	3.70	441	0.7	4.6	1.30	743	396.6	0.6	2.00	0.06	0.07	8.40
142	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	08/10/02	66	1.80	77.5	0.17	4.70	4.30	60	11.5	138.2	1.20	5.50	897	0.9	6.3	1.20	2346	431.2	0.5	1.90	0.08	0.07	20.80
143	PE 75A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	08/10/02	7	1.40	134.9	0.06	<0.5	1.70	<10	3.7	55.0	0.40	1.00	42	0.1	0.2	0.60	3786	554.7	0.8	1.10	<0.02	0.05	1.60
144	VAI 88	Ponte a Egola	Torrente Egola	23/07/02	23	3.10	30.8	<0.05	0.80	2.40	<10	9.3	148.4	2.50	5.20	93	0.2	1.6	0.50	7486	542.4	2.7	2.20	0.02	0.07	9.20
145	VAI 89	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	23/07/02	17	3.70	64.1	<0.05	6.20	1.50	<10	29.8	197.5	1.80	3.90	151	0.2	3.2	0.70	8764	2900.0	1.7	3.50	0.31	0.06	189.70
146	VAI XXXVIII	Castelfranco di Sotto	Fiume Arno	30/07/02	43	2.40	79.6	<0.05	2.80	3.70	<10	10.5	11.5	2.20	8.20	435	0.9	5.5	1.40	480	651.5	0.8	3.20	3.28	0.11	12.40
147	VAI 103	Pontedera	F. Era	30/07/02	14	2.90	26.5	<0.05	0.60	2.10	<10	15.5	191.7	1.40	5.30	105	0.2	2.9	0.80	3148	1339.1	1.4	1.00	<0.02	0.04	6.70
148	VAI 105	Montecalvoli	Canale Usciana	30/07/02	94	4.80	84.2	<0.05	81.00	23.20	154	83.2	315.5	9.90	31.40	271	1.9	21.3	2.80	1849	645.1	1.2	5.80	0.6	0.31	352.70
149	VAI XLVI	Pisa (ponte Solferino)	Fiume Arno	20/08/02	12	4.30	61.8	<0.05	1.10	7.60	<10	12.7	7.8	1.40	2.10	199	0.2	5.6	3.40	3472	569.8	0.7	5.10	0.17	0.1	6.60
150	VAI XLIX	Arno Vecchio	Fiume Arno	20/08/02	15	13.70	52.0	<0.05	4.10	24.00	<10	34.7	34.7	2.70	<0.2	230	0.9	21.6	13.20	4680	1623.8	1.3	20.20	0.14	0.1	12.80
151	VAI 116	Nievole	Forra Buia	19/08/02	17	<0.5	18.6	<0.05	0.70	1.00	11	0.8	0.9	0.20	<0.2	23	0.1	0.9	<0.5	5821	148.3	0.4	1.20	<0.02	0.04	1.50
152	VAI 133	Calà	Torrente Zambra	20/02/03	13	0.70	16.0	0.15	0.70	2.80	13	1.4	1.2	0.10	<0.2	102	1.6	0.9	0.50	5845	39.6	0.1	<0.2	0.02	0.01	7.90

Tab. F - Concentrazione degli elementi in traccia espressi in $\mu\text{g/L}$ per le acque superficiali del Bacino dell'Arno campionate in Gennaio-Februio 2003
 - Trace element concentrations in $\mu\text{g/L}$, of the running water samples of the Arno Basin collected in 2003, January-February.

N°	Sigla	Località	Tipo	Data	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Rb	Se	Si	Sr	U	V	W	Y	Zn
204	CA II	La Casina	Fiume Arno	23/01/03	20	<0.5	42.4	<0.05	0.7	0.60	49	0.9	1.7	0.1	<0.2	<20	0.2	0.39	<0.5	503.1	212.8	0.25	<0.2	<0.02	0.09	0.70
208	CA XI	Subbiano	Fiume Arno	23/01/03	22	<0.5	41.8	<0.05	0.8	1.20	55	1.9	2.5	0.1	<0.2	37	0.2	0.7	<0.5	4920	256.8	0.29	<0.2	<0.02	0.08	0.90
209	CA XIII	Buon Riposo	Fiume Arno	23/01/03	16	<0.5	46.4	<0.05	0.7	1.10	17	1.9	2.3	0.2	0.20	28	<0.1	0.6	<0.5	4214	248.8	0.31	<0.2	<0.02	0.07	1.00
214	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	23/01/03	34	<0.5	55.8	0.09	0.9	2.50	86	2.7	3.2	0.2	0.30	42	4.3	0.57	<0.5	3648	256.8	0.40	0.4	0.03	0.08	4.20
217	VAS XX	S.Giovanni Valdarno	Fiume Arno	27/01/03	48	0.60	56.1	<0.05	0.9	2.40	73	4.7	20.7	0.2	0.20	57	0.4	1.33	<0.5	4719	340.3	0.79	0.2	0.02	0.13	14.80
219	VAS XXV	Rosano	Fiume Arno	27/01/03	11	0.60	67.4	<0.05	0.9	2.00	42	5.2	14.6	0.3	0.40	51	0.2	1.1	0.70	6329	347.4	0.76	<0.2	<0.02	0.06	2.20
220	VAS 38	Buone	Torrente Ambra	27/01/03	18	0.70	44.6	<0.05	0.6	2.00	49	41.9	17.3	0.1	<0.2	38	0.2	4.38	<0.5	6574	460.4	0.66	<0.2	<0.02	0.19	2.70
222	SI 62A	Pontassieve	Fiume Sieve	27/01/03	20	1.70	102.5	0.2	1.3	2.40	92	5.3	6.9	0.5	3.00	32	0.7	0.83	0.70	3957	514.2	0.75	<0.2	0.02	0.03	5.10
228	VAM 76	Stazione Camignano	Fiume Ombrone	12/02/03	114	0.80	50.2	<0.05	7.6	4.90	66	4.8	6.2	0.5	1.30	307	0.5	3.37	1.00	7420	302.2	0.59	0.4	0.03	0.06	16.90
229	VAM 79	Ponte a Signa	Fiume Bisenzio	12/02/03	46	0.50	133.6	<0.05	3.7	2.40	122	5.3	31.8	0.4	1.50	289	1.4	1.62	0.90	5595	433.7	0.51	<0.2	0.02	0.06	7.10
231	GR 70 H	Mantignano	Fiume Greve	12/02/03	18	1.30	89.7	<0.05	0.5	14.30	68	4.1	32.9	0.3	2.60	170	0.2	1.06	1.20	8095	499.3	0.74	<0.2	<0.02	0.06	2.80
234	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	12/02/03	20	<0.5	75.6	<0.05	1.2	1.80	35	5.7	20.9	0.3	0.60	128	0.4	1.45	0.50	7370	407.4	0.79	<0.2	0.02	0.06	3.20
236	PE 75 A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	12/02/03	14	0.50	116.8	<0.05	<0.5	1.20	125	2.5	13.6	0.1	<0.2	30	0.1	0.29	0.80	5708	534.1	0.61	<0.2	<0.02	0.03	1.40
239	VAI XXXVIII	Castelfranco	Fiume Arno	20/02/03	28	0.50	95.2	<0.05	1.6	2.70	156	7.9	51.7	0.5	1.20	189	0.4	1.96	0.80	5417	577.1	1.00	0.2	3.13	0.05	7.10
243	VAI 88	Ponte a Egola	Fiume Egola	20/02/03	3	0.80	44.2	<0.05	0.6	1.80	13	17	619.0	0.5	0.80	31	0.2	0.87	0.60	6083	964.0	4.35	<0.2	0.05	0.05	2.70
244	VAI 89	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	20/02/03	9	1.00	54.3	0.12	0.6	2.30	83	17.9	131.5	0.8	0.60	116	0.5	2.52	0.90	6716	1795.3	2.25	0.2	0.05	0.04	9.40
247	VAI 103	Pontedera	Fiume Era	20/02/03	6	0.80	39.9	<0.05	0.6	2.60	42	25.2	182.9	0.6	1.60	39	0.5	1.17	1.20	6069	1693.3	3.81	<0.2	0.02	0.03	5.00
248	VAI 105	Montecatoli	Canale Usdiana	20/02/03	30	1.30	29.4	0.09	5.3	6.90	62	25.3	107.0	0.9	4.70	78	0.5	5.07	0.50	1872	280.0	0.62	0.9	0.06	0.11	12.20
250	VAI XLVI	Pisa	Fiume Arno (ponte Solferino)	26/02/03	21	1.30	86.6	0.1	2.2	5.30	81	13.8	124.6	0.8	3.40	198	0.6	3.65	1.50	4281	662.8	1.13	0.8	0.05	0.07	9.10
251	VAI XLIX	Arno Vecchio	Fiume Arno	26/02/03	54	7.50	88.8	1.67	4.4	54.50	935	25.1	150.6	1.1	1849.20	270	29.3	14.1	12.70	4617	1379.0	1.29	2.8	0.28	0.08	43.30
252	VAI 133	Calci	Torrente Zambra	20/02/03	13	0.70	16.0	0.15	0.7	2.80	13	1.4	1.2	0.1	<0.2	102	1.6	0.86	0.50	5845	39.6	0.05	<0.2	0.02	0.01	7.90
253	VAI 116	Forra Buia	Torrente Nievole	26/02/03	12	<0.5	15.8	0.15	1.5	1.40	25	1.3	0.6	0.2	0.90	20	0.7	0.68	0.70	5655	122.0	0.37	0.2	<0.02	0.03	3.50

Tab. G - Concentrazione degli elementi in traccia espressi in $\mu\text{g/L}$ per le acque superficiali del Bacino dell'Arno campionate in Maggio 2003.
 - Trace element concentrations in $\mu\text{g/L}$, of the running water samples of the Arno Basin collected in 2003, May.

N°	Sigla	Località	Tipo	Data	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Rb	Se	Si	Sr	U	V	W	Y	Zn
254	CA II	La Casina	Fiume Arno	20/05/03	8.00	<0.5	69.2	0.21	0.5	0.60	49	2.10	3.8	0.20	<0.2	<20	0.10	0.53	<0.5	3991	448.6	0.65	<0.2	<0.02	0.11	0.70
258	CA XI	Subbiano	Fiume Arno	20/05/03	5.00	<0.5	89.1	0.1	0.7	1.50	40	3.10	14.4	0.30	<0.2	49	0.10	1.12	<0.5	2089	421.9	0.55	<0.2	0.02	0.04	2.00
259	CA XIII	Buon Riposo	Fiume Arno	20/05/03	4.00	<0.5	88.8	0.13	0.5	1.80	54	3.40	11.2	0.30	<0.2	52	0.30	1.11	<0.5	2596	445.3	0.61	<0.2	0.02	0.05	1.80
264	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	20/05/03	6.00	<0.5	90.1	<0.05	<0.5	1.80	56	3.00	8.2	0.40	<0.2	52	0.10	1.01	<0.5	2590	365.8	0.64	0.40	0.02	0.05	1.40
266	CH 32N	Pratanico	Canale della Chiana	20/05/03	5.00	2.20	113.0	0.08	0.7	4.00	72	17.20	112.0	1.60	4.30	44	0.30	5.77	1.00	59	697.7	1.60	0.70	0.12	0.13	2.20
268	VAS XX	S.Giovanni Valdarno	Fiume Arno	20/05/03	7.00	1.10	85.6	<0.05	<0.5	2.40	49	16.60	7.8	0.40	0.40	67	0.40	2.21	0.60	1429	497.3	1.00	0.60	0.03	0.15	1.60
270	VAS XXV	Rosano	Fiume Arno	26/05/03	9.00	1.10	97.5	0.13	0.6	2.50	50	16.60	4.1	0.70	1.20	59	0.70	1.65	0.60	1504	520.9	1.02	1.10	0.03	0.07	2.20
271	VAS 38	Buone	Torrente Ambra	20/05/03	4.00	1.10	57.2	<0.05	<0.5	3.30	52	178.10	6.5	0.20	<0.2	56	0.30	16.8	0.70	3444	929.9	1.00	0.80	0.03	0.04	2.70
273	SI 62A	Pontassieve	Fiume Sieve	26/05/03	20.00	0.80	113.5	<0.05	<0.5	3.40	25	6.10	17.0	0.70	1.80	138	0.60	0.94	0.70	3445	534.3	0.77	1.30	0.03	0.06	3.30
279	VAM 76	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	26/05/03	109.00	2.40	68.8	<0.05	8.6	7.40	86	10.20	292.8	0.90	6.00	627	1.20	7.85	1.80	5433	402.9	0.58	2.30	0.08	0.08	30.10
280	VAM 79	Ponte a Signa	Fiume Bisenzio	26/05/03	38.00	1.20	121.1	0.07	1.4	3.90	31	7.60	53.4	0.80	5.10	773	1.00	3.88	0.90	2064	487.6	0.60	1.30	0.05	0.07	9.80
282	GR 70 H	Mantignano	Fiume Greve	26/05/03	24.00	1.20	89.7	<0.05	<0.5	3.60	16	5.10	15.7	0.90	4.10	620	1.10	3.23	1.40	3270	527.8	0.65	1.70	<0.02	0.07	9.00
284	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	26/05/03	49.00	1.30	90.2	<0.05	2.8	4.20	24	8.50	13.3	0.80	5.80	521	0.70	4.08	1.40	575	462.6	0.66	1.40	0.04	0.07	13.00
286	PE 75 A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	26/05/03	5.00	<0.5	121.3	<0.05	<0.5	3.10	25	2.30	1.1	0.20	0.70	25	0.40	0.42	0.60	377	500.1	0.53	0.40	<0.02	0.03	3.30
289	VAI XXXVIII	Castelfranco	Fiume Arno	27/05/03	13.00	2.00	99.2	<0.05	2.7	4.00	57	9.50	17.4	1.30	4.10	442	0.70	4.52	1.30	1817	712.4	0.78	2.20	0.24	0.11	9.70
293	VAI 88	Ponte a Egola	Fiume Egola	27/05/03	5.00	1.50	51.2	<0.05	0.5	2.90	12	14.40	14.1	1.00	0.60	28	0.60	1.02	0.70	3412	854.4	3.05	0.60	<0.02	0.03	3.10
294	VAI 89	Ponte a Elisa	Fiume Elsa	27/05/03	6.00	2.20	64.7	<0.05	<0.5	1.70	<10	22.60	138.2	1.30	0.30	156	0.90	3.02	1.00	7549	2728.3	1.62	2.30	0.11	0.07	5.00
297	VAI 103	Pontedera	Fiume Era	26/05/03	4.00	1.30	50.7	<0.05	<0.5	2.40	27	23.20	130.0	1.20	1.00	32	1.00	1.71	1.10	10408	1527.9	2.81	0.70	<0.02	0.03	3.10
298	VAI 105	Montecalvoli	Canale Usciana	27/05/03	55.00	4.50	65.6	<0.05	2.2	10.90	102	94.50	241.7	3.90	12.10	227	1.00	19.6	1.50	647	636.6	0.65	6.20	0.86	0.20	21.40
300	VAI 133	Caldi	Torrente Zambra	27/05/03	10.00	1.10	38.6	0.14	<0.5	4.40	10	2.20	4.1	0.20	<0.2	264	0.60	2.54	0.80	7536	65.0	0.09	0.90	0.05	0.02	6.60
301	VAI XLVI	Pisa	Fiume Arno (ponte Solferino)	26/05/03	9.00	4.80	108.1	<0.05	1.6	7.20	77	12.70	9.0	1.60	2.70	252	2.20	7.48	5.00	2292	1034.0	0.97	4.50	0.48	0.16	6.10
302	VAI XLIX	Arno Vecchio	Fiume Arno	26/05/03	19.00	11.90	108.3	0.31	4.4	27.30	15	24.90	44.7	2.00	35.90	312	5.40	18.7	16.90	2565	1755.0	1.14	14.80	0.17	0.16	9.40
303	VAI 116	Forra Buia	Torrente Nicvole	27/05/03	7.00	<0.5	20.8	<0.05	0.8	0.60	<10	0.90	0.8	0.20	<0.2	30	0.40	0.91	0.50	6289	166.7	0.44	1.10	<0.02	0.02	1.80

Tab. H - Concentrazione degli elementi in traccia espressi in $\mu\text{g/L}$ per le acque superficiali del Bacino dell'Arno campionate in Ottobre 2003. Sono riportate anche le concentrazioni degli elementi in traccia delle acque prelevate a Settembre 2003 sulle quali è stato determinato il $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) (Tabella L). nc = non campionato
 - Trace element concentrations in $\mu\text{g/L}$, of the running water samples of the Arno Basin collected in 2003, October. The trace element of the water samples collected in 2003, September on which $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) has been analysed (Table L). nc =not sampled

N°	Sigla	Località	Tipo	Data	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Rb	Se	Si	Sr	U	V	W	Y	Zn
304	CA II	La Casina	Fiume Arno	24/10/03	8	5.40	35.44	<0.05	0.6	1.40	11	1.6	2.33	0.30	<0.2	<20	0.10	0.69	<0.5	3314	242.79	0.50	0.50	<0.02	0.02	3.70
308	CA XI	Subbiano	Fiume Arno	24/10/03	12	0.80	89.45	<0.05	0.5	2.10	32	2.8	14.7	0.50	<0.2	55	0.20	1.18	<0.5	2197	384.78	0.63	0.70	<0.02	0.07	4.20
310	CA XIII	Buon Riposo	Fiume Arno	24/10/03	15	1.00	87.2	0.19	<0.5	3.10	<10	2.9	9.47	1.30	0.30	51	0.20	1.01	<0.5	2607	367.08	0.65	0.80	1.34	0.08	11.40
312	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	24/10/03	13	0.90	93.17	<0.05	<0.5	1.80	<10	2.8	10.29	0.50	0.30	50	0.40	1.01	<0.5	2761	394.68	0.67	0.70	0.03	0.08	2.40
316	CH 32N	Pratanico	Canale della Chiana	24/10/03	10	2.70	142.51	<0.05	<0.5	3.60	121	23.2	618.9	5.80	3.40	54	0.30	6.84	1.00	648	469.08	0.98	0.70	4.19	0.11	9.60
318	VAS XX	S.Giovanni Valdarno	Fiume Arno	24/10/03	13	2.50	77.53	<0.05	0.5	3.60	40	15.4	19.17	1.90	1.70	142	0.40	1.92	0.50	1987	331.6	1.12	1.10	0.77	0.29	9.10
320	VAS 38	Buone	Torrente Ambra	24/10/03	10	2.10	100.03	<0.05	0.5	4.10	12	340	50.28	0.30	<0.2	119	0.20	18.6	0.70	3127	1255.2	1.75	2.30	0.04	0.11	4.10
321	VAS XXXV	Rosano	Fiume Arno	25/10/03	13	1.80	88.06	<0.05	<0.5	2.70	15	11.1	7.73	1.20	1.70	141	0.30	1.4	0.50	2733	363.99	1.18	1.20	0.11	0.19	17.30
323	SI 62A	Pontassieve	Fiume Sieve	25/10/03	23	1.20	106.53	<0.05	<0.5	2.40	23	7.4	17.64	1.10	2.10	162	0.20	1.24	<0.5	2828	448.12	0.78	1.10	0.03	0.07	4.30
329	VAM 76	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	26/10/03	235	1.90	57.5	<0.05	11	7.00	94	8.4	99.77	1.00	3.80	516	1.00	7.13	1.10	5201	313.82	0.51	3.20	0.04	0.1	39.30
330	VAM 79	Ponte a Signa	Fiume Bisenzio	26/10/03	33	1.50	82.05	<0.05	0.7	3.50	68	8.5	66.22	0.90	5.80	679	0.80	4.13	0.70	1068	382.86	0.68	2.00	0.03	0.06	19.40
332	GR 70 H	Manignano	Fiume Greve	26/10/03	21	1.90	69.18	0.06	0.6	4.10	45	6.9	24.84	2.20	9.50	767	0.80	4.97	8.60	2533	422.47	0.45	1.90	0.02	0.06	12.30
334	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	26/10/03	63	1.70	73.28	<0.05	3.3	5.30	44	8.2	57.14	1.40	7.00	619	0.70	5.18	0.80	2453	352.49	0.66	2.20	0.06	0.07	21.50
336	PE 75 A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
339	VAI XXXVIII	Castelfranco	Fiume Arno	26/10/03	14	1.70	80.13	<0.05	2.4	3.00	54	8.1	75.11	1.50	4.20	465	0.70	4.79	0.70	2184	584.03	0.72	2.40	6.52	0.09	13.40
340	VAI 88	Ponte a Egola	Fiume Egola	26/10/03	5	1.90	27.32	<0.05	<0.5	1.50	105	5.1	30.96	0.90	2.30	46	0.10	2.65	<0.5	3753	279.97	1.02	0.50	<0.02	0.05	2.10
342	VAI 89	Ponte a Elisa	Fiume Elsa	26/10/03	8	3.40	46.4	<0.05	<0.5	2.30	<10	32.3	65.65	1.50	0.40	229	0.60	11.9	0.90	6287	3048	1.49	2.10	0.27	0.06	7.00
346	VAI 96	Palagio D'Era	Fiume Era	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
347	VAI XLVI	Pisa	Fiume Arno (ponte Solfenno)	26/10/03	16	6.20	77.48	<0.05	3.2	9.90	28	20.7	45.19	2.30	2.60	545	1.10	13.2	2.80	752	1235.4	0.93	6.60	1.8	0.14	16.50
348	VAI 103	Pontedera	Fiume Era	26/10/03	7	2.30	64.73	<0.05	0.7	1.90	53	18.3	223.2	1.30	2.40	310	0.30	3.51	0.80	4151	2966.2	1.36	0.90	0.34	0.06	6.90
349	VAI XLIX	Arno Vecchio	Fiume Arno	26/10/03	11	13.80	63.55	<0.05	6.1	21.10	164	36.5	61.18	3.40	1.40	416	1.40	23.8	13.60	818	1778.1	1.27	13.90	0.73	0.1	20.50
350	VAI 105	Montecalvoli	Canale Usciana	26/10/03	73	4.70	66.38	0.34	7.6	33.40	592	29.8	357.1	6.40	30.50	187	1.40	20.3	2.20	5115	595.14	0.56	7.20	0.27	0.08	143.10
352	VAI 133	Cald	Torrente Zambra	26/10/03	5	1.40	38.45	<0.05	<0.5	4.10	34	2.5	3.98	0.20	0.30	249	0.40	1.66	<0.5	5958	66.52	0.13	0.40	0.04	0.01	8.20
353	VAI 116	Forra Buia	Torrente Nievole	02/11/03	5	0.60	24.53	<0.05	0.5	0.70	23	0.9	0.56	0.30	<0.2	<20	0.10	0.75	<0.5	5011	178.4	0.70	0.70	<0.02	0.02	3.20
354	CA II	La Casina	Fiume Arno	02/09/03	3	<0.5	32.50	<0.05	0.5	0.70	<10	1.2	1.76	0.30	3.10	25	0.10	0.64	<0.5	4011	218.19	0.46	0.60	0.02	0.01	2.80
355	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	02/09/03	10	0.90	90.13	<0.05	<0.5	2.60	30	3	26.2	0.60	0.60	33	0.10	0.63	<0.5	1888	423.87	0.74	0.90	0.04	0.09	2.20
356	CH 32N	Pratanico	Canale della Chiana	02/09/03	10	2.00	166.90	<0.05	<0.5	4.10	90	28.5	540.5	7.80	4.90	82	0.30	13.4	1.00	933	532.91	1.37	2.50	0.24	0.13	5.60
357	SI 62A	Pontassieve	Fiume Sieve	02/09/03	14	0.60	101.41	<0.05	<0.5	2.60	53	4.3	12.66	0.70	1.90	130	0.90	0.83	0.60	2981	384.61	0.60	1.30	0.02	0.05	38.80
358	VAM 76 T	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	02/09/03	28	1.60	83.94	<0.05	0.7	2.90	42	7.4	5.21	0.90	3.70	631	0.90	3.89	0.90	5097	315.28	0.62	2.60	0.15	0.12	12.70
359	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	02/09/03	75	2.10	62.61	0.07	8.3	17.00	103	6.8	113.5	1.50	4.80	785	1.30	7.39	0.80	1294	384.21	0.57	4.70	0.07	0.09	38.90
360	VAI XLVI	Pisa	Fiume Arno (ponte Solfenno)	02/09/03	3	0.70	156.54	<0.05	<0.5	3.50	<10	4.3	201.5	0.60	1.00	27	0.20	0.16	0.50	1414	1433.4	0.61	0.60	<0.02	0.07	2.60
361	PE 75 A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	02/09/03	6	8.20	28.21	<0.05	0.7	1.50	125	7.7	155.3	0.80	3.50	80	0.30	3.79	<0.5	5556	459.36	1.30	1.30	<0.02	0.08	2.40
362	VAI 88 T	Ponte a Egola	Fiume Egola	02/09/03	16	3.70	56.96	<0.05	<0.5	1.30	<10	29.6	134.9	1.60	<0.2	118	0.20	2.54	0.80	10124	518.53	1.75	3.40	0.33	0.05	2.80
363	VAI 89 T	Ponte a Elisa	Fiume Elsa	02/09/03	12	4.60	59.79	<0.05	0.5	2.00	59	22.5	205.2	1.90	<0.2	155	1.50	3.01	0.50	6371	3128.8	2.07	1.10	0.02	0.05	3.70
364	VAI 103 T	Pontedera	Fiume Era	02/09/03	31	6.90	56.88	<0.05	1.9	8.20	81	14.9	282.1	6.50	11.30	788	0.50	8.6	1.00	3580	1717.2	1.13	66.90	2.09	0.11	6.10
365	VAI 105 T	Montecalvoli	Canale Usciana	02/09/03	13	1.30	59.28	<0.05	<0.5	3.40	<10	3.6	5.97	0.30	<0.2	225	0.30	1.65	<0.5	2947	598.11	0.16	1.10	0.07	0.02	4.10
366	VAI 133 T	Cald	Torrente Zambra	02/09/03	15	6.70	99.62	0.13	3.2	11.50	<10	24.9	24.14	2.50	<0.2	411	1.30	10.7	6.10	6661	83.52	1.07	12.80	0.56	0.12	11.70

Tab. I - *Composizione isotopica di $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ e $\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ per le acque del Bacino dell'Arno campionate in Settembre-Ottobre 2003. Sor. = sorgente.*- Isotopic composition of $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ e $\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ of the water samples of the Arno Basin collected in 2003, September-October. Sor. =spring.

N°	sigla	Località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	$\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$	$\delta^2\text{H}(\text{H}_2\text{O})$
1	CA I	Capo Arno	Fiume Arno	02/05/02	4861250	1716250	-8.91	-53.2
2	CA II	La Casina	Fiume Arno	02/05/02	4857687	1713493	-8.30	-50.9
3	CA III	La Molina	Fiume Arno	02/05/02	4854236	1716051	-7.68	-46.4
4	CA IV	Pratovecchio	Fiume Arno	02/05/02	4851841	1718940	-7.88	-48.8
5	CA 2	Gravina	Torrente Gravina	02/05/02	4857460	1712647	-7.80	-46.7
6	CA 3	Vallucciole	Torrente Vallucciole	02/05/02	4856805	1714012	-7.84	-46.1
7	CA 5	Papiano	Torrente Staggia	02/05/02	4854623	1718422	-8.43	-48.8
8	CA 6	Pieve di Romena	Torrente delle Pillozze	02/05/02	4850315	1718701	-6.96	-40.5
9	CA 8	Fiumicello	Torrente Fiumicello	02/05/02	4851746	1719701	-7.94	-47.0
29	CA XI	Subbiano	Fiume Arno	23/05/02	4810051	1732275	-5.67	-49.6
41	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	23/05/02	4820771	1726410	-6.93	-49.3
42	CH 32N	Pratantico	Canale della Chiana	27/01/03	4817700	1729000	-6.26	-43.3
52	VAS 38	Bucine	Torrente Ambra	05/06/02	4817919	1711771	-5.85	-33.7
53	VAS XX	S. Giovanni Valdarno	Fiume Arno	18/02/02	4827489	1704380	-5.94	-45.4
54	VAS XXV	Rosano	Fiume Arno	24/06/02	4849623	1694283	-6.21	-44.4
93	SI 62 A	S.Francesco	Fiume Sieve	24/06/02	4849926	1696646	-6.39	-42.3
104	GR 70 H	Mantignano	Greve	01/10/02	4850008	1675586	-2.90	-37.8
105	VAM 79	Ponte a Signa	Torrente Bisenzio	08/10/02	4848937	1668837	-3.42	-31.5
131	VAM 76	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	08/10/02	4849244	1666148	-4.25	-32.6
142	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	08/10/02	4844503	1662471	-3.52	-33.3
143	PE 75 A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	08/10/02	4843186	1663994	-2.76	-30.0
144	VAI 88	Ponte a Egola	Torrente Egola	23/07/02	4838857	1645173	-3.77	-21.3
145	VAI 89	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	23/07/02	4839849	1652795	-5.86	-39.1
146	VAI XXXVIII	Castelfranco di Sotto	Fiume Arno	30/07/02	4839481	1640886	-6.27	-38.2
147	VAI 103	Pontedera	Fiume Era	30/07/02	4836246	1632089	-4.26	-32.5
148	VAI 105	Montecalvoli	Canale Usciana	30/07/02	4838271	1634218	-5.28	-33.0
149	VAI XLVI	Pisa (ponte Solferino)	Fiume Arno	20/08/02	4841260	1612407	-4.85	-41.0
150	VAI XLIX	Arno Vecchio	Fiume Arno	20/08/02	4837216	1604162	-4.94	-32.3
151	VAI 116	Nievole	Forra Buia	19/08/02	4866773	1643537	-5.84	-37.5
152	VAI 133	Calcé	Torrente Zambra	20/02/03	4841847	1621802	-5.99	-40.8
204	CA II	La Casina	Fiume Arno	23/01/03	4857687	1713493	-7.45	-54.2
208	CA XI	Subbiano	Fiume Arno	23/01/03	4810051	1732275	-7.61	-53.5
214	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	23/01/03	4820771	1726410	-7.54	-49.2
217	VAS XX	S.Giovanni Valdarno	Fiume Arno	27/01/03	4827489	1704380	-7.05	-48.0
219	VAS XXV	Rosano	Fiume Arno	27/01/03	4849623	1694283	-7.33	-48.3
220	VAS 38	Bucine	Torrente Ambra	27/01/03	4817919	1711771	-6.72	-48.0
222	SI 62A	Pontassieve	Fiume Sieve	27/01/03	4849926	1696646	-6.72	-44.4
228	VAM 76	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	12/02/03	4849244	1666148	-5.94	-38.7
229	VAM 79	Ponte a Signa	Fiume Bisenzio	12/02/03	4848937	1668837	-5.95	-40.4
231	GR 70 H	Mantignano	Fiume Greve	12/02/03	4850008	1675586	-6.62	45.3
234	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	12/02/03	4844503	1662471	-6.86	-48.6
236	PE 75 A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	12/02/03	4843186	1663994	-6.14	-41.1
239	VAI XXXVIII	Castelfranco	Fiume Arno	20/02/03	4839481	1640886	-6.25	-43.2
243	VAI 88	Ponte a Egola	Fiume Egola	20/02/03	4838857	1645173	-6.07	-42.1
244	VAI 89	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	20/02/03	4839849	1652795	-5.88	-43.1
247	VAI 103	Pontedera	Fiume Era	20/02/03	4836246	1632089	-5.86	-47.2
248	VAI 105	Montecalvoli	Canale Usciana	20/02/03	4838271	1634218	-5.18	-40.7
250	VAI XLVI	Pisa	F. Arno (ponte Solferino)	26/02/03	4841260	1612407	-5.96	-43.1
251	VAI XLIX	Arno Vecchio	Fiume Arno	26/02/03	4837216	1604162	-5.66	-39.6
252	VAI 133	Calcé	Torrente Zambra	20/02/03	4841847	1621802	-5.99	-40.8
253	VAI 116	Forra Buia	Torrente Nievole	26/02/03	4866773	1643537	-6.27	-43.0
254	CA II	La Casina	Fiume Arno	20/05/03	4857687	1713493	-6.97	-53.0
258	CA XI	Subbiano	Fiume Arno	20/05/03	4810051	1732275	-7.36	-47.4

segue

N°	sigla	Località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	$\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$	$\delta^2\text{H}(\text{H}_2\text{O})$
264	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	20/05/03	4820771	1726410	-6.58	-46.9
266	CH 32N	Pratantico	Canale della Chiana	20/05/03	4817700	1729000	-3.37	-36.4
268	VAS XX	S.Giovanni Valdarno	Fiume Arno	20/05/03	4827489	1704380	-6.67	-45.6
270	VAS XXV	Rosano	Fiume Arno	26/05/03	4849623	1694283	-4.78	-43.5
271	VAS 38	Bucine	Torrente Ambra	20/05/03	4817919	1711771	-6.14	-38.7
273	SI 62A	Pontassieve	Fiume Sieve	26/05/03	4849926	1696646	-4.46	-43.7
279	VAM 76	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	26/05/03	4849244	1666148	-4.32	-43.2
280	VAM 79	Ponte a Signa	Fiume Bisenzio	26/05/03	4848937	1668837	-4.51	-44.4
282	GR 70 H	Mantignano	Fiume Greve	26/05/03	4850008	1675586	-6.21	-42.0
284	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	26/05/03	4844503	1662471	-5.78	-44.7
286	PE 75 A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	26/05/03	4843186	1663994	-4.16	-42.3
289	VAI XXXVIII	Castelfranco	Fiume Arno	27/05/03	4839481	1640886	-5.95	-43.9
293	VAI 88	Ponte a Egola	Fiume Egola	27/05/03	4838900	1645170	-4.84	-41.1
294	VAI 89	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	27/05/03	4839800	1652790	-4.44	-44.3
297	VAI 103	Pontedera	Fiume Era	26/05/03	4836246	1632089	-5.52	-37.5
298	VAI 105	Montecalvoli	Canale Usciana	27/05/03	4838271	1634218	-3.62	-36.9
300	VAI 133	Calci	Torrente Zambra	27/05/03	4841847	1621802	-5.62	-42.7
301	VAI XLVI	Pisa	F. Arno (ponte Solferino)	26/05/03	4841260	1612407	-3.40	-41.7
302	VAI XLIX	Arno Vecchio	Fiume Arno	26/05/03	4837216	1604162	-3.76	-34.8
303	VAI 116	Forra Buia	Torrente Nievole	27/05/03	4866773	1643537	-5.54	-37.7
304	CA II	La Casina	Fiume Arno	24/10/03	4857687	1713493	-6.45	-51.5
308	CA XI	Subbiano	Fiume Arno	24/10/03	4837145	1728797	-1.14	-36.7
312	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	24/10/03	4820771	1726410	-3.51	-34.9
316	CH 32N	Pratantico	Canale della Chiana	24/10/03	4817700	1729000	-5.24	-35.6
318	VAS XX	S. Giovanni Valdarno	Fiume Arno	24/10/03	4827489	1704380	-4.74	-28.8
320	VAS 38	Bucine	Torrente Ambra	24/10/03	4817919	1711771	-5.72	-40.1
321	VAS XXV	Rosano	Fiume Arno	25/10/03	4849623	1694283	-5.01	-29.6
323	SI 62A	Pontassieve	Fiume Sieve	25/10/03	4849926	1696646	-3.38	-35.7
329	VAM 76	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	26/10/03	4849244	1666148	-0.23	-30.9
330	VAM 79	Ponte a Signa	Fiume Bisenzio	26/10/03	4848937	1668837	-4.29	-30.1
332	GR 70 H	Mantignano	Fiume Greve	26/10/03	4850008	1675586	-1.84	-26.3
334	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	26/10/03	4844503	1662471	-2.32	-31.5
338	PE 75 G	Volpaia (Mulino di Radda)	Fiume Pesa	25/10/03	4818546	1691598	-4.88	-35.8
339	VAI XXXVIII	Castelfranco	Fiume Arno	26/10/03	4839481	1640886	-4.24	-32.0
340	VAI 88	Ponte a Egola	Fiume Egola	26/10/03	4838857	1645173	-3.10	-32.2
342	VAI 89	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	26/10/03	4839849	1652795	-4.58	-32.5
344	VAI 95	Pievescola	Fiume Elsa	25/10/03	4797148	1671776	-4.98	-31.3
347	VAI XLVI	Pisa	F. Arno (ponte Solferino)	26/10/03	4841260	1612407	-0.10	-26.0
348	VAI 103	Pontedera	Fiume Era	26/10/03	4836246	1632089	-5.40	-30.3
349	VAI XLIX	Arno Vecchio	Fiume Arno	26/10/03	4837216	1604162	-0.49	-13.0
350	VAI 105	Montecalvoli	Canale Usciana	26/10/03	4838271	1634218	-0.8	-26.0
352	VAI 133	Calci	Torrente Zambra	26/10/03	4841847	1621802	-2.68	-33.9
353	VAI 116	Forra Buia	Torrente Nievole	02/11/03	4866773	1643537	-1.60	-28.5
Sor.	CA 1S	Vallucciole	Sorgente	02/05/02	4857135	1714854	-8.36	-49.9
Sor.	CA 4S	Passo della Calla	Sorgente	02/05/02	4857256	1721193	-8.28	-49.8
Sor.	CA 7S	Pieve di Romena	Sorgente	02/05/02	4851401	1718882	-7.25	-44.2
Sor.	CA 22 S	Poggio Carpineto	Sorgente	23/05/02	4832571	1730884	-6.66	-43.2
Sor.	CA 29S	Giovi	Sorgente	23/05/02	4823610	1731072	-6.84	-42.2
Sor.	VAS 39 S	Colonna del Grillo	Sorgente	05/06/02	4803068	1707889	-6.20	-45.9
Sor.	VAI 113 S	Calamari	Sorgente	19/08/02	4866679	1636810	-5.67	-46.5
Sor.	VAI 118 S	Serravalle Pistoiese	Sorgente	19/08/02	4860872	1645417	-6.11	-42.8
Sor.	SI 131 S	Piandrati	Sorgente	27/01/03	4861600	1703200	-6.55	-42.3
Sor.	VAM 74 S	Lastra a Signa	Sorgente	12/02/03	4847779	1669181	-5.81	-42.6
Sor.	GR S 70 B	Casole	Sorgente	12/02/03	4825788	1690787	-7.04	-43.9

Tab. L. - *Composizione isotopica di $\delta^{13}\text{C}$ -DIC per le acque superficiali del Bacino dell'Arno campionate in Settembre-Ottobre 2003. nc = non campionato.*- Isotopic composition of $\delta^{13}\text{C}$ -DIC of the running water samples of the Arno Basin collected in 2003, September-October. nc = not sampled.

N°	sigla	Località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	$\delta^{13}\text{C(DIC)}$
304	CAII	La Casina	Fiume Arno	24/10/03	4857687	1713493	-9.17
305	CAIV	Pratovechio	Fiume Arno	24/10/03	4851841	1718940	-10.11
306	CAVI	Ponte a Poppi	Fiume Arno	24/10/03	4844842	1723598	-10.26
307	CAIX	Rassina	Fiume Arno	24/10/03	4837145	1728797	-9.89
308	CAXI	Subbiano	Fiume Arno	24/10/03	4837145	1728797	-10.55
309	CA3	Papiano	Torrente Staggia	24/10/03	4854623	1718422	-10.41
310	CAXIII	Buon Riposo	Fiume Arno	24/10/03	4822514	1728625	-9.97
311	CA16	Corsalone	Torrente Corsalone	24/10/03	4840251	1728747	-10.34
312	CHXIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	24/10/03	4820771	1726410	-10.19
313	CA19	La Montanina	Torrente Salutio	24/10/03	4834415	1728906	-10.56
314	CA28	Ponte alla Chiassa	Torrente La Chiassa	24/10/03	4804535	1732311	-11.88
315	CH32D	Foiano Della Chiana	Canale Maestro della Chiana	24/10/03	4790879	1730284	-10.62
316	CH32N	Pratantico	Canale della Chiana	24/10/03	4817700	1729000	-4.82
317	VASXVI	Ponte del Romito	Fiume Arno	24/10/03	4820181	1716304	-6.72
318	VASXX	S.Giovanni Valdarno	Fiume Arno	24/10/03	4827489	1704380	-8.7
319	VASXXII	Incisa	Fiume Arno	24/10/03	4837106	1697638	-8.62
320	VAS38	Bucine	Torrente Ambra	24/10/03	4817919	1711771	-4.3
321	VASXXV	Rosano	Fiume Arno	25/10/03	4849623	1694283	-9.49
322	VAS45	Terranuova Bracciolini	Torrente Loro Ciuffenna	24/10/03	4824812	1708327	-11.61
323	SI62A	Pontassieve	Fiume Sieve	25/10/03	4849926	1696646	-10.07
324	SI62N	Barberino del Mugello	Torrente Sieve	25/10/03	4872961	1677264	-12.7
325	VAMXXXVIII	S.Niccolò	Fiume Arno	24/10/03	4848234	1682781	-8.23
326	VAMXXXI	Ponte a Signa	Fiume Arno	26/10/03	4848860	1668702	-9.99
327	VAMXXXIII	Camaioni	Fiume Arno	26/10/03	4848158	1663710	-11.35
328	VAM67	Ponte a Ema	Torrente Ema	25/10/03	4845672	1684138	-10.98
329	VAM76	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	26/10/03	4849244	1666148	-16.61
330	VAM79	Ponte a Signa	Fiume Bisenzio	26/10/03	4848937	1668837	-9.89
331	GR70A	Iamolle	Fiume Greve	25/10/03	4824994	1691036	-12.02
332	GR70H	Mantignano	Fiume Greve	26/10/03	4850008	1675586	-10.23
333	VAM83	S. Ippolito Vernio	Fiume Bisenzio	25/10/03	4877524	1669964	-9.17
334	VAIXXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	26/10/03	4844503	1662471	-12.47
335	VAIXXXV	Empoli	Fiume Arno	26/10/03	4843168	1656740	-11.77
336	PE75A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	nc	nc	nc	nc
337	VAIXXXVI	Colle Alberti	Fiume Arno	26/10/03	4842789	1651688	-10.17
338	PE75G	Volpaia (Mulino di Radda)	Fiume Pesa	25/10/03	4818546	1691598	-12.54
339	VAIXXXVIII	Castelfranco	Fiume Arno	26/10/03	4839481	1640886	-10.54
340	VAI88	Ponte a Egola	Fiume Egola	26/10/03	4838857	1645173	-10.91
341	VAIXL	Calcinai	Fiume Arno	26/10/03	4837884	1630275	-11.28
342	VAI89	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	26/10/03	4839849	1652795	-6.64
343	VAIXLI	S. Giovanni Alla Vena	Fiume Arno	26/10/03	4837996	1627612	-10.35
344	VAI95	Pievescola	Fiume Elsa	25/10/03	4797148	1671776	-11.79
345	VAIXLIII	Caprona	Fiume Arno	26/10/03	4840329	1620990	-10.21
346	VAI96	Palagio D'Era	Fiume Era	nc	nc	nc	nc
347	VAIXLVI	Pisa	F. Arno (ponte Solferino)	26/10/03	4841260	1612407	-9.58
348	VAI103	Pontedera	Fiume Era	26/10/03	4836246	1632089	-10.48
349	VAIXLIX	Arno Vecchio	Fiume Arno	26/10/03	4837216	1604162	-9.01
350	VAI105	Montecalvoli	Canale Usciana	26/10/03	4838271	1634218	-13.33
351	VAI112	Sorana	Torrente Pescia di Pescia	25/10/03	4868813	1637135	-9.09
352	VAI133	Calci	Torrente Zambra	26/10/03	4834800	1603240	-11.68
353	VAI116	Forra Buia	Torrente Nievole	02/11/03	4866773	1643537	-12.21
354	CAII	La Casina	Fiume Arno	02/09/03	4857687	1713493	-9.27
355	CHXIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	02/09/03	4820771	1726410	-10.11

segue

N°	sigla	Località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$
355	CHXIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	02/09/03	4820771	1726410	-10.11
356	CH32N	Pratantico	Canale della Chiana	02/09/03	4817700	1729000	-6.16
357	SI62A	Pontassieve	Fiume Sieve	02/09/03	4849926	1696646	-10.73
358	VAM76	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	02/09/03	4849244	1666148	-11.9
359	VAIXXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	02/09/03	4844503	1662471	-9.02
360	VAIXLVI	Pisa	F. Arno (ponte Solferino)	02/09/03	4841260	1612407	-7.47
361	PE75A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	02/09/03	4843186	1663994	-9.61
362	VAI88	Ponte a Egola	Fiume Egola	02/09/03	4838857	1645173	-10.91
363	VAI89	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	02/09/03	4839849	1652795	-6.2
364	VAI103	Pontedera	Fiume Era	02/09/03	4836246	1632089	-10.86
365	VAI105	Montecalvoli	Canale Usciana	02/09/03	4838271	1634218	-8.61
366	VAI133	Calci	Torrente Zambra	02/09/03	4834800	1603240	-11.47

Tab. M - Rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per le acque superficiali del Bacino dell'Arno campionate in Maggio 2003.
- Strontium isotopic ratio of the running water samples of the Arno Basin collected in 2003, May.

N°	Sigla	località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2sd
254	CA II	La Casina	Fiume Arno	20/05/03	4857687	1713493	0.709719	0.000006
258	CA XI	Subbiano	Fiume Arno	20/05/03	4810051	1732275	0.709308	0.000007
264	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	20/05/03	4820771	1726410	0.709309	0.000006
266	CH 32N	Pratantico	Canale della Chiana	20/05/03	4817700	1729000	0.709213	0.000008
268	VAS XX	S.Giovanni Valdarno	Fiume Arno	20/05/03	4827489	1704380	0.709300	0.000014
270	VAS XXV	Rosano	Fiume Arno	26/05/03	4849623	1694283	0.709225	0.000007
271	VAS 38	Bucine	Torrente Ambra	20/05/03	4817919	1711771	0.708612	0.000006
273	SI 62A	Pontassieve	Fiume Sieve	26/05/03	4849926	1696646	0.709193	0.000006
279	VAM 76	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	26/05/03	4849244	1666148	0.709242	0.000007
280	VAM 79	Ponte a Signa	Fiume Bisenzio	26/05/03	4848937	1668837	0.709032	0.000007
282	GR 70 H	Mantignano	Fiume Greve	26/05/03	4850008	1675586	0.709149	0.000009
284	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	26/05/03	4844503	1662471	0.709103	0.000007
286	PE 75 A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	26/05/03	4843186	1663994	0.708683	0.000011
289	VAI XXXVIII	Castelfranco	Fiume Arno	27/05/03	4839481	1640886	0.708682	0.000012
293	VAI 88	Ponte a Egola	Fiume Egola	27/05/03	4838900	1645170	0.709060	0.000006
294	VAI 89	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	27/05/03	4839800	1652790	0.708103	0.000008
297	VAI 103	Pontedera	Fiume Era	26/05/03	4836246	1632089	0.708674	0.000006
298	VAI 105	Montecalvoli	Canale Usciana	27/05/03	4838271	1634218	0.708990	0.000007
300	VAI 133	Calci	Torrente Zambra	27/05/03	4834800	1603240	0.712743	0.000006
301	VAI XLVI	Pisa	F. Arno (ponte Solferino)	26/05/03	4841260	1612407	0.708823	0.000007
302	VAI XLIX	Arno Vecchio	Fiume Arno	26/05/03	4837216	1604162	0.708978	0.000006
303	VAI 116	Forra Buia	Torrente Nievole	27/05/03	4866773	1643537	0.710265	0.000006

Tab. N - *Composizione isotopica di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{15}\text{N}$ in NO_3^- per le acque superficiali del Bacino dell'Arno campionate in Settembre 2003.*

- Isotopic composition of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ of the running water samples of the Arno Basin collected in 2003, September.

N°	Sigla	Località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	$\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$	$\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$
354	CA II	La Casina	Fiume Arno	02/09/03	4857687	1713493	1.46	5.70
355	CH XIV	Ponte a Buriano	Fiume Arno	02/09/03	4820771	1726410	9.40	3.10
356	CH 32N	Pratantico	Canale della Chiana	02/09/03	4817700	1729000	24.92	15.50
357	SI 62A	Pontassieve	Fiume Sieve	02/09/03	4849926	1696646	10.35	3.00
358	VAM 76	Stazione Carmignano	Fiume Ombrone	02/09/03	4849244	1666148	11.10	4.80
359	VAI XXXIV	Montelupo Fiorentino	Fiume Arno	02/09/03	4844503	1662471	8.40	0.50
360	VAI XLVI	Pisa	Fiume Arno (ponte Solferino)	02/09/03	4841260	1612407	14.30	3.10
361	PE 75 A	Montelupo Fiorentino	Fiume Pesa	02/09/03	4843186	1663994	8.30	6.90
362	VAI 103	Pontedera	Fiume Era	02/09/03	4836246	1632089	11.24	2.20
363	VAI 105	Montecalvoli	Canale Usciana	02/09/03	4838271	1634218	30.12	7.20
364	VAI 133	Caldi	Torrente Zambra	02/09/03	4834800	1603240	13.70	5.00

Tab. O - *Composizione isotopica di $\delta^{11}\text{B}$ per le acque superficiali del Bacino dell'Arno campionate in Ottobre 2003.*

- Isotopic composition of $\delta^{11}\text{B}$ of the running water samples of the Arno Basin collected in 2003, October.

N°	Sigla	Località	Tipo	Data	Nord UTM	Est UTM	$\delta^{11}\text{B}$	2sd
316	CH 32N	Pratantico	Canale della Chiana	24/10/03	4817700	1729000	1.1	0.0011
342	VAI 89	Ponte a Elsa	Fiume Elsa	26/10/03	4839849	1652795	4.1	0.0011
348	VAI 103	Pontedera	Fiume Era	26/10/03	4836246	1632089	7.7	0.0019
350	VAI 105	Montecalvoli	Canale Usciana	26/10/03	4838271	1634218	-2.6	0.0012

Tab. P - *Componenti estremi che caratterizzano le 345 acque analizzate (vedi testo per il significato dei componenti).*

- Extreme components characterizing the 345 surface waters collected from the Arno Basin (see text for the meaning of each component).

Località	n°	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
Capo Arno	1	28.75	13.89	11.81	11.30	12.85	21.39
La Casina	2	26.05	15.91	13.64	10.58	18.75	15.06
La Molina	3	23.99	16.80	12.93	12.37	22.66	11.25
Pratovecchio	4	24.88	14.90	17.26	9.89	22.42	10.64
Gravina	5	26.44	13.49	15.93	9.60	22.67	11.86
Valluciole	6	23.05	16.94	10.78	14.93	24.13	10.16
Papiano	7	33.11	14.70	12.48	9.27	13.31	17.14
Pieve di Romena	8	30.78	15.55	10.66	11.59	14.02	17.40
Fiumicello	9	28.81	16.96	15.81	7.21	13.09	18.12
Fosso delle gorghe	10	29.43	13.95	10.97	11.61	15.37	18.67
Castel S.Niccolò	11	31.99	18.08	13.98	7.16	12.06	16.72
Castel S.Niccolò	12	35.28	15.93	14.23	7.11	10.11	17.34
Ponte a Poppi	13	32.46	12.74	14.59	8.25	13.44	18.51
Lierna	14	29.88	15.69	10.90	9.95	11.09	22.49
Sodi	15	37.99	13.34	15.60	4.77	9.33	18.98
Bibbiena	16	31.16	16.55	16.74	6.94	12.45	16.16
Corsalone	17	31.80	17.51	12.51	8.92	12.59	16.67
Rassina	18	25.95	20.86	15.91	7.43	14.49	15.37
Socana	19	35.82	13.53	15.38	6.53	13.07	15.67
La Montanina	20	25.07	17.50	14.82	10.15	17.74	14.71

segue

Località	n°	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
La Montanina	20	25.07	17.50	14.82	10.15	17.74	14.71
Zenna	21	29.46	17.12	14.42	7.74	14.65	16.61
Calbenzano	22	21.04	30.59	12.79	7.24	12.78	15.56
Ponte Poderino	23	35.24	15.39	14.87	6.27	9.61	18.61
Ponte a Poppi	24	24.39	15.15	18.25	9.10	22.37	10.74
Ponte di Toppoli	25	23.59	15.85	14.56	11.08	23.48	11.45
Bibbiena	26	36.09	14.87	15.09	6.63	10.42	16.91
Rassina	27	34.39	15.98	14.29	7.54	11.53	16.28
Carpineto	28	25.18	15.91	18.53	8.80	22.12	9.46
Subbiano	29	30.59	15.51	14.69	10.96	11.98	16.27
Giovi	30	33.38	15.31	15.01	7.82	11.32	17.15
Buon Riposo	31	35.85	14.60	11.01	10.89	10.19	17.46
Capolona	32	26.67	15.42	12.30	9.83	14.53	21.25
S.Martino Sopr'Arno	33	29.40	15.72	15.94	7.97	13.91	17.07
Poggio Pino	34	25.56	16.70	11.67	11.44	20.20	14.44
S.Margherita	35	26.95	16.65	15.16	6.97	13.43	20.85
Chiaveretto	36	38.46	13.79	7.73	10.21	10.24	19.58
Ponte Alla Chiassa	37	25.12	13.33	14.39	9.02	19.19	18.95
Giuliano	38	28.65	17.21	11.89	10.67	15.57	16.01
Giuliano	39	34.92	14.04	11.21	8.63	11.96	19.24
Gualdo	40	24.86	16.42	15.17	6.17	12.25	25.14
Ponte a Buriano	41	34.42	14.73	14.81	9.40	10.16	16.48
Pratantico	42	23.72	14.09	16.29	11.20	16.76	17.94
Creti	43	24.92	13.33	21.25	9.57	16.69	14.23
Poggio Rosso	44	30.35	12.03	13.36	11.26	16.70	16.30
Ponte a Buriano	45	25.29	14.05	26.37	11.48	13.00	9.81
San Leo	46	14.15	30.29	21.65	7.31	13.15	13.46
Frassineto	47	28.03	16.32	16.07	15.76	13.93	9.88
Foiano della Chiana	48	32.67	15.75	13.97	16.14	10.75	10.72
Foiano della Chiana	49	9.78	34.14	14.20	9.64	13.98	18.26
Foiano della Chiana	50	25.08	16.60	11.17	21.40	14.94	10.80
Valiano	51	15.89	25.91	15.07	13.49	14.84	14.81
Buone	52	33.91	15.37	12.58	10.26	7.35	20.54
S. Giovanni Valdarno	53	33.81	13.47	13.94	13.83	12.61	12.35
Rosano	54	26.58	14.61	11.71	16.52	14.06	16.52
Cincelli	55	35.73	12.78	9.53	11.15	13.94	16.87
S.Giovanni Valdarno	56	29.84	11.53	15.32	8.82	14.91	19.58
Il Molino	57	20.84	16.61	24.33	7.64	15.19	15.39
Ponte del Romito	58	22.39	15.89	23.15	8.31	14.71	15.54
La Casella	59	33.43	15.04	17.79	10.04	11.79	11.91
Tasso	60	32.01	14.87	19.62	10.13	11.09	12.29
Laterina	61	26.99	16.75	11.30	12.96	13.85	18.16
Laterina	62	27.99	15.56	22.38	9.17	15.92	8.98
Laterina	63	35.49	14.68	12.40	9.63	11.82	15.99
Santa Maria in Valle	64	31.14	12.54	11.18	15.55	12.76	16.83
Mariole	65	31.78	15.26	16.17	11.94	15.09	9.76
Badia a Ruoti	66	33.48	16.31	10.42	12.27	7.41	20.12
Levanella	67	29.78	14.38	11.15	14.25	16.72	13.72
Terranuova Bracciolini	68	31.16	14.23	14.36	14.33	12.00	13.92
Casanuova	69	30.27	13.90	16.45	13.07	13.12	13.19
Incisa	70	20.90	15.29	16.44	15.18	14.15	18.04

segue

Località	n°	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
Loro Ciuffenna	71	18.39	14.99	13.55	14.34	26.19	12.53
P.te Molinaccio	72	17.66	14.38	16.22	9.00	28.42	14.33
Terranuova Bracciolini	73	18.37	14.09	11.41	15.85	29.66	10.61
Terranuova Bracciolini	74	26.28	13.68	18.14	12.79	23.65	5.46
Il poggio	75	17.85	17.64	29.91	7.15	11.86	15.59
Macinarotti	76	28.35	12.95	11.31	13.26	16.39	17.75
Badiola	77	34.60	13.70	12.15	13.12	14.67	11.76
Renacce	78	33.88	14.18	13.98	11.06	11.72	15.18
Montevarchi	79	32.06	15.99	16.74	11.87	13.81	9.54
Montevarchi	80	23.30	15.50	14.36	10.74	15.05	21.04
S. Giovanni Valdarno	81	35.34	9.85	16.45	13.84	12.29	12.24
S. Giovanni Valdarno	82	27.73	14.88	14.21	14.45	12.77	15.95
Faella	83	31.28	15.13	13.12	12.22	14.64	13.61
Figline	84	29.12	15.68	14.45	12.31	20.39	8.04
Podere Prulli	85	25.74	17.54	19.72	10.62	13.98	12.41
Figline Valdarno	86	18.99	14.49	12.65	15.53	27.89	10.45
Rignano Sull'Arno	87	18.16	15.35	11.93	19.23	13.55	21.78
Pre confluenza Vicano	88	20.37	15.23	11.42	18.56	14.23	20.18
Rignano Sull'Arno	89	38.06	13.45	11.88	13.37	11.90	11.34
Ciliegi	90	26.11	14.80	12.63	15.67	20.82	9.97
S. Ellera	91	30.96	12.31	9.48	13.51	14.85	18.89
Pelago	92	28.41	13.25	13.37	9.60	13.22	22.15
S.Francesco	93	29.41	13.65	10.34	17.24	16.68	12.67
Rufina	94	28.04	13.43	12.27	9.54	12.88	23.84
Montebonello	95	29.55	13.46	10.48	12.27	13.61	20.63
Montebonello	96	19.53	13.60	13.99	13.25	22.34	17.29
Contea	97	28.45	13.45	12.28	11.70	16.04	18.09
Dicomano	98	24.37	13.78	16.49	7.69	17.40	20.27
Dicomano	99	28.83	13.15	12.28	13.34	13.71	18.68
Sagginale	100	21.77	12.29	7.43	23.28	17.74	17.48
S.Piero a Sieve	101	26.34	14.39	11.39	13.00	14.76	20.13
Barberino dal Mugello	102	28.23	13.83	10.18	13.27	14.55	19.94
Barberino dal Mugello	103	26.14	13.84	13.71	9.57	20.43	16.31
Mantignano	104	30.02	12.32	18.69	17.07	11.50	10.40
Ponte a Signa	105	17.26	19.06	28.69	11.76	13.10	10.13
Cerreto Guidi	106	18.21	13.28	17.05	12.57	20.21	18.68
Empoli	107	29.77	13.15	14.69	13.34	13.23	15.83
Compiobbi	108	26.65	17.17	14.09	17.00	12.65	12.44
Girone	109	11.93	34.43	17.70	12.98	12.04	10.92
P.te San Niccolò Firenze	110	8.94	21.32	23.39	11.41	13.85	21.09
Cascine Firenze	111	18.28	16.53	17.59	13.62	14.55	19.43
Mantignano	112	16.48	20.10	28.12	10.88	12.98	11.45
Sicci	113	45.53	11.16	7.73	12.88	10.34	12.36
Compiobbi	114	43.40	11.92	11.75	10.23	12.90	9.81
Firenze	115	26.37	13.71	10.50	15.55	15.00	18.87
Rimaggio	116	29.24	19.02	16.05	12.26	13.25	10.17
Ponte a Ema	117	32.34	12.64	19.36	13.10	12.07	10.50
Capannuccia	118	24.85	17.61	11.83	12.12	15.45	18.15
Grassina	119	34.26	16.63	13.03	14.01	12.44	9.64
Lamolle	120	21.57	14.98	10.81	14.11	27.25	11.28
Villa Calinaia	121	35.64	13.50	19.14	10.98	11.14	9.60
Ferrone	122	25.13	14.87	11.81	13.61	15.93	18.65

segue

Località	n°	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
Terme di Firenze	123	33.21	16.83	14.42	13.34	12.21	9.99
Galluzzo	124	26.18	16.96	21.20	14.38	10.53	10.75
Novoli Firenze	125	15.20	22.67	13.85	15.87	13.63	18.78
Careggi Firenze	126	24.08	13.89	9.59	11.99	15.28	25.17
Ponte a Signa	127	19.67	18.51	23.67	12.46	12.17	13.51
Stazione Carmignano	128	13.28	22.72	26.38	11.59	14.63	11.40
Camaioni	129	13.51	25.39	24.71	12.25	13.86	10.29
Lastra a Signa	130	21.53	17.96	10.22	18.52	16.94	14.82
Stazione Carmignano	131	22.68	16.80	22.14	15.96	13.67	8.75
Cantagrillo	132	45.12	11.96	9.67	11.24	11.75	10.25
S. Angelo a Lecore	133	27.87	17.05	22.28	13.46	12.13	7.21
Poggio a Caiano	134	32.88	17.00	17.97	13.36	11.00	7.79
Poggio a Caiano	135	17.45	31.19	13.59	13.41	15.26	9.09
Prato	136	14.52	23.87	16.03	11.40	17.18	17.00
S. Ippolito Vernio	137	23.90	13.90	11.91	12.03	26.10	12.15
Usella	138	22.63	15.69	15.00	10.59	26.19	9.90
Vaiano	139	27.59	13.80	11.83	13.71	14.52	18.56
Montemurlo	140	30.34	14.53	21.06	10.75	14.45	8.86
Ponte Nuovo	141	23.09	12.53	12.57	13.68	22.96	15.16
Montelupo Fiorentino	142	14.77	29.28	22.51	12.11	13.47	7.86
Montelupo Fiorentino	143	24.09	13.72	11.10	14.94	16.96	19.19
Ponte a Egola	144	21.34	22.48	13.22	13.85	13.70	15.42
Ponte a Elsa	145	32.99	14.96	12.70	11.89	12.94	14.52
Castelfranco di Sotto	146	24.33	16.48	17.57	16.21	14.53	10.87
Pontedera	147	16.28	25.55	17.84	13.63	16.03	10.67
Montecalvoli	148	16.77	13.97	18.71	22.73	13.30	14.52
Pisa (ponte Solferino)	149	23.47	12.38	8.09	37.44	10.90	7.72
Arno Vecchio	150	9.78	11.48	8.43	44.55	13.26	12.50
Nievole	151	34.26	10.54	11.33	14.71	21.91	7.24
Turbone	153	13.74	33.68	8.01	11.66	11.10	21.82
Cerbaia	154	16.63	21.49	10.77	14.69	20.03	16.40
Sambuca	155	25.23	17.16	11.86	13.17	18.30	14.27
Piazza	156	29.65	16.14	9.62	15.71	19.09	9.80
Volpaia	157	14.54	19.97	9.37	16.29	30.76	9.07
Cerbaia	158	21.51	18.02	10.32	15.37	14.09	20.70
Boccaiano	159	28.93	14.64	17.52	12.03	14.07	12.81
Empoli	160	28.17	14.86	16.39	16.53	13.54	10.51
Colle Alberti	161	29.01	14.70	16.69	15.98	11.96	11.67
Santa Croce Sull'Arno	162	26.78	15.17	17.22	15.59	14.51	10.74
Castelfiorentino	163	32.95	13.73	9.58	14.13	10.82	18.78
Certaldo	164	24.01	15.32	13.76	10.79	14.59	21.52
Colle Val d'Elsa	165	23.63	16.42	18.42	8.51	14.77	18.25
P.te Alla Navetta	166	20.50	15.90	18.88	16.56	15.48	12.69
Calinaia	167	21.01	15.22	14.61	20.95	15.82	12.40
Poggibonsi	168	28.58	15.12	11.67	20.60	15.31	8.72
Mensanello	169	29.94	12.30	9.60	18.80	16.93	12.43
Pievescola	170	40.12	13.17	10.49	12.79	15.26	8.17
Palagio D'Era	171	30.29	13.21	10.95	15.36	17.21	12.99
Malarampa	172	19.41	22.35	11.92	16.78	15.82	13.73
Lajatico	173	27.13	23.12	10.79	14.52	13.31	11.13
La Sterza	174	23.70	16.25	18.83	12.36	15.75	13.12
Peccioli	175	22.88	24.91	12.13	15.72	13.77	10.59

segue

Località	n°	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
Capannoli	176	19.05	36.04	9.26	15.02	13.19	7.44
Soianella	177	23.22	16.46	15.58	13.12	17.50	14.12
Calcina	178	20.22	24.23	10.34	20.77	17.48	6.96
Cavallaia	179	19.97	18.97	19.65	18.72	12.73	9.96
Capanne	180	21.28	20.72	19.82	13.02	15.68	9.49
S.Giovanni Alla Vena	181	45.19	12.50	13.10	12.66	10.35	6.20
Cugigliana	182	36.58	13.95	14.01	15.48	13.62	6.37
Caprona	183	41.37	13.53	14.33	12.71	11.01	7.05
Mezzana	184	23.90	13.64	11.30	27.63	14.46	9.07
Pisa	185	28.07	11.55	9.66	31.19	11.59	7.94
S.Giovanni Al Gatano	186	15.03	13.41	8.32	39.77	13.63	9.84
S.Piero a Grado	187	17.48	12.68	8.27	40.25	12.56	8.75
Bocca D'Arno Marina di Pisa	188	7.96	12.00	5.64	51.01	9.89	13.50
Altopascio	189	34.05	13.32	9.71	19.45	14.45	9.02
Stiappa	190	34.64	17.92	12.81	10.18	12.46	12.00
Pietrabuona	191	21.32	13.67	12.12	16.37	28.61	7.92
Ponte a Sorana	192	38.74	13.16	11.22	11.67	13.51	11.71
Pescia	193	33.38	13.93	12.17	13.05	15.04	12.42
Ponte Buggianese	194	33.97	16.35	13.28	12.93	12.11	11.37
Nievole	195	43.10	11.10	10.01	11.39	12.62	11.78
Terzo	196	22.49	20.87	13.85	14.74	20.92	7.14
Vicopisano	197	48.50	11.53	13.01	12.53	9.25	5.18
Visignano	198	32.06	15.97	16.53	15.12	13.55	6.77
Vicarello	199	24.67	15.77	12.07	17.90	11.43	18.16
Amaccio	200	38.07	12.94	10.55	18.63	12.80	7.01
Fornacette	201	47.83	15.12	14.10	8.84	8.80	5.31
Pontedera	202	29.28	19.50	9.78	19.27	13.06	9.11
Buti	203	30.64	12.44	18.49	12.15	15.77	10.52
La Casina	204	30.58	15.29	11.08	8.91	13.46	20.68
Pratovecchio	205	30.33	14.04	16.86	6.18	11.74	20.85
Ponte a Poppi	206	33.97	14.47	13.68	6.44	11.19	20.26
Rassina	207	34.54	14.69	15.48	6.31	11.76	17.22
Subbiano	208	36.11	14.46	13.91	7.03	12.04	16.45
Buon Riposo	209	36.52	14.26	13.36	6.40	10.99	18.47
Papiano	210	35.64	12.36	12.79	7.41	12.71	19.09
Corsalone	211	35.14	16.16	11.40	6.26	11.73	19.31
La Montanina	212	32.48	15.98	12.76	7.22	11.47	20.09
Ponte alla Chiassa	213	31.28	13.70	13.05	6.89	12.70	22.39
Ponte a Buriano	214	37.05	13.76	12.98	6.87	11.45	17.89
Foiano Della Chiana	215	30.25	11.98	16.35	9.70	13.84	17.89
Ponte del Romito	216	30.11	13.96	16.13	8.54	13.74	17.52
S.Giovanni Valdarno	217	33.28	13.80	12.34	9.63	14.29	16.66
Indisa	218	34.55	13.62	13.42	10.20	13.75	14.46
Rosano	219	30.49	13.71	14.67	10.55	15.47	15.11
Buċine	220	32.86	12.60	12.78	8.36	10.64	22.77
Terranuova Bracciolini	221	23.28	14.10	15.99	9.29	15.62	21.72
Pontassieve	222	26.27	12.87	13.40	9.00	16.68	21.78
Barberino del Mugello	223	35.33	14.24	8.45	10.52	14.89	16.57
S.Niccolò	224	27.20	14.06	16.79	9.14	14.67	18.13
Ponte a Signa	225	27.77	13.92	16.00	10.01	15.76	16.52
Camaioni	226	23.70	14.68	20.05	9.28	15.59	16.70

segue

Località	n°	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
Ponte a Ema	227	20.88	14.35	18.78	9.60	20.95	15.44
Stazione Carmignano	228	21.91	14.95	22.04	12.52	15.52	13.07
Ponte a Signa	229	22.33	15.57	22.84	8.62	16.24	14.39
Iamolle	230	32.45	13.40	11.11	10.69	13.36	19.00
Mantignano	231	26.59	14.29	19.54	9.09	15.41	15.09
S. Ippolito Vernio	232	27.48	13.38	11.51	8.83	15.90	22.90
Firenze Casane	233	21.20	19.68	17.25	8.51	16.02	17.34
Montelupo Fiorentino	234	21.87	14.52	21.90	9.71	15.71	16.30
Empoli	235	22.85	14.47	19.94	9.67	17.43	15.63
Montelupo Fiorentino	236	29.16	12.56	12.75	11.31	16.11	18.12
Volpaia (Mulino di Radda)	237	26.71	14.10	8.59	13.64	16.35	20.61
Colle Alberti	238	23.55	14.96	20.79	10.04	14.96	15.70
Castelfranco	239	23.56	14.90	20.40	9.80	14.80	16.55
Calcinaia	240	20.66	14.66	21.00	11.23	15.81	16.63
S. Giovanni Alla Vena	241	23.20	15.00	19.81	10.51	14.99	16.49
Caprona	242	22.69	14.95	21.60	9.96	14.29	16.51
Ponte a Egola	243	16.60	20.95	17.31	10.36	16.22	18.57
Ponte a Elsa	244	18.60	14.41	16.03	13.45	19.06	18.45
Palagio D'Era	246	17.22	13.97	11.45	11.55	15.47	30.33
Pontedera	247	20.20	15.16	16.34	11.10	15.85	21.35
Montecalvoli	248	14.24	15.51	23.19	12.57	14.90	19.59
Sorana	249	36.01	12.38	10.59	9.95	12.13	18.93
Pisa	250	15.97	14.99	19.18	15.06	17.99	16.81
Arno Vecchio	251	13.00	10.35	11.22	33.79	14.87	16.77
Forra Buia	253	22.83	10.61	12.08	14.16	26.49	13.84
La Casina	254	23.98	16.56	12.87	9.77	23.82	13.00
Pratovecchio	255	27.89	14.23	15.07	9.69	22.52	10.61
Ponte a Poppi	256	34.04	13.26	13.80	10.02	20.56	8.31
Rassina	257	32.34	13.18	13.23	10.09	22.65	8.51
Subbiano	258	31.21	13.81	12.97	10.26	22.72	9.04
Buon Riposo	259	30.73	12.94	14.19	12.24	22.36	7.54
Papiano	260	25.76	13.25	14.19	9.69	23.49	13.62
Corsalone	261	26.22	15.42	13.98	10.04	22.50	11.84
La Montanina	262	31.77	13.16	12.58	10.69	21.33	10.48
Ponte alla Chiassa	263	24.07	14.01	14.26	9.48	20.72	17.46
Ponte a Buriano	264	45.17	9.81	13.39	9.31	17.52	4.80
Foiano Della Chiana	265	32.89	15.17	10.53	16.00	14.35	11.06
Pratantico	266	5.28	28.11	14.29	17.52	27.62	7.18
Ponte del Romito	267	20.30	12.66	12.09	21.26	27.66	6.02
S. Giovanni Valdarno	268	29.83	14.08	15.00	13.39	14.56	13.15
Incisa	269	31.96	14.76	13.89	13.93	12.76	12.70
Rosano	270	23.48	15.35	17.05	11.86	16.83	15.42
Bucine	271	27.09	16.20	16.03	10.22	9.71	20.74
Terranuova Bracciolini	272	28.63	16.32	21.25	7.98	14.93	10.89
Pontassieve	273	30.37	14.29	14.40	11.57	16.51	12.87
S. Niccolò	275	20.70	17.57	17.55	12.56	18.58	13.04
Ponte a Signa	276	24.53	16.61	22.53	11.50	16.60	8.22
Camaioni	277	17.10	16.64	32.36	10.42	15.30	8.18
Ponte a Ema	278	40.47	11.36	12.72	10.58	12.56	12.30
Stazione Carmignano	279	15.66	14.29	34.93	12.71	13.72	8.69
Ponte a Signa	280	10.95	36.89	22.31	9.42	13.04	7.40

segue

Località	n°	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
Mantignano	282	30.28	13.31	16.98	13.92	13.52	11.99
S. Ippolito Vernio	283	22.13	12.89	13.07	9.44	24.52	17.97
Montelupo Fiorentino	284	19.49	16.27	25.24	11.39	17.79	9.82
Empoli	285	17.52	16.61	28.84	10.84	17.04	9.15
Montelupo Fiorentino	286	17.46	12.07	13.09	17.31	28.83	11.24
Colle Alberti	288	16.98	16.75	28.48	11.41	17.30	9.08
Castelfranco	289	15.24	18.00	27.40	11.37	17.90	10.09
Calcinaia	290	16.63	17.29	26.01	10.94	19.26	9.87
S. Giovanni Alla Vena	291	18.48	22.01	22.15	12.57	16.36	8.42
Caprona	292	18.40	15.70	20.15	13.62	19.73	12.41
Ponte a Egola	293	17.68	16.78	13.13	13.31	17.00	22.10
Ponte a Elsa	294	26.04	18.75	14.08	12.77	14.64	13.71
Pievescola	295	16.16	9.91	10.56	14.48	31.08	17.81
Palagio D'Era	296	11.49	16.41	9.25	10.93	14.05	37.87
Pontedera	297	20.54	14.78	16.32	8.41	14.40	25.54
Montecalvoli	298	11.03	13.52	41.87	7.88	12.02	13.68
Sorana	299	16.67	19.20	11.32	15.63	25.47	11.70
Calci	300	24.66	15.44	10.44	15.29	17.53	16.65
Pisa	301	13.64	15.38	16.74	25.31	18.56	10.38
Arno Vecchio	302	10.51	14.54	12.25	35.21	15.58	11.90
Forra Buia	303	26.17	10.84	10.74	11.16	18.40	22.70
La Casina	304	19.06	15.34	16.05	9.16	25.41	14.98
Pratovecchio	305	19.95	14.70	21.27	8.02	25.43	10.63
Ponte a Poppi	306	26.46	12.73	12.83	11.45	23.90	12.64
Rassina	307	16.62	18.60	16.26	11.74	26.01	10.77
Subbiano	308	15.35	13.60	19.00	10.75	29.10	12.21
Buon Riposo	309	27.13	13.69	17.93	9.97	18.38	12.90
Papiano	310	23.03	14.64	15.77	9.33	25.19	12.03
Corsalone	311	16.17	15.29	18.28	8.45	27.41	14.39
La Montanina	312	22.52	13.08	16.41	9.16	25.40	13.43
Ponte alla Chiassa	313	13.46	13.70	22.63	8.86	29.62	11.73
Ponte a Buriano	314	30.86	11.94	17.04	11.05	23.15	5.96
Foiano Della Chiana	315	18.65	13.93	9.00	15.62	14.59	28.20
Pratantico	316	16.51	18.08	13.90	14.67	15.36	21.48
Ponte del Romito	317	36.08	12.43	11.03	15.72	14.99	9.74
S.Giovanni Valdarno	318	31.20	13.49	14.56	13.69	13.35	13.71
Incisa	319	22.95	14.15	14.97	14.80	21.14	11.99
Rosano	320	16.32	12.46	14.98	15.59	32.37	8.28
Bucine	321	10.43	12.84	14.47	10.66	11.16	40.43
Terranuova Bracciolini	322	14.49	12.82	23.26	7.66	27.69	14.09
Pontassieve	323	13.31	12.55	12.62	14.90	36.39	10.23
Barberino del Mugello	324	18.84	12.54	13.96	11.75	27.70	15.22
S.Niccolò	325	28.60	11.86	13.11	14.76	17.99	13.69
Ponte a Signa	326	14.12	12.40	36.10	10.54	15.40	11.44
Camaioni	327	22.72	14.13	19.38	13.33	17.27	13.17
Ponte a Ema	328	30.66	11.99	14.72	13.94	16.52	12.18
Stazione Carmignano	329	9.84	12.90	26.89	14.96	26.73	8.67
Ponte a Signa	330	22.26	13.64	18.39	14.04	20.05	11.63
Iamolle	331	11.89	17.15	14.61	9.21	33.83	13.31
Mantignano	332	36.98	11.95	11.88	15.72	13.93	9.55
S. Ippolito Vernio	333	27.10	11.38	14.69	10.06	23.02	13.75

segue

Località	n°	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
S. Ippolito Vernio	333	27.10	11.38	14.69	10.06	23.02	13.75
Montelupo Fiorentino	334	18.76	12.45	22.96	13.17	21.77	10.90
Empoli	335	19.01	13.80	19.29	14.40	22.76	10.73
Volpaia (Mulino di Radda)	337	18.76	12.41	11.56	14.36	31.22	11.69
Colle Alberti	338	28.47	13.90	16.17	13.62	15.76	12.09
Castelfranco	339	20.11	13.93	24.21	11.64	16.74	13.37
Calcinai	340	20.66	13.84	24.06	14.05	15.06	12.33
S. Giovanni Alla Vena	341	20.49	14.22	21.45	14.07	16.81	12.96
Caprona	342	17.95	14.00	21.07	16.80	17.29	12.90
Ponte a Egola	343	18.96	20.98	12.32	13.98	16.88	16.87
Ponte a Elsa	344	21.45	14.99	20.25	10.72	16.29	16.31
Pievesola	345	13.25	11.55	13.01	12.90	38.01	11.28
Pontedera	347	16.75	15.59	19.77	9.89	17.40	20.59
Montecalvoli	348	18.20	11.79	17.22	17.79	14.55	20.44
Sorana	349	19.45	11.05	13.01	14.70	28.94	12.85
Calci	350	18.45	12.31	9.70	18.92	29.08	11.54
Pisa	351	13.43	14.86	10.48	31.64	16.52	13.07
Arno Vecchio	352	11.08	13.49	7.56	38.49	15.16	14.22
Forra Buia	353	21.69	10.58	12.79	12.37	27.82	14.74

INDICE-INDEX

PREMESSA.....	Pag. 3
INTRODUZIONE - INTRODUCTION.....	» 5
INDAGINE GEOCHIMICA ED ISOTOPICA DEL CARICO DISCIOLTO NELLE ACQUE DI SCORRIMENTO SUPERFICIALE DELLA VALLE DELL'ARNO: VALUTAZIONE DEL CONTRIBUTO NATURALE ED ANTROPICO - <i>Geochemical and isotopic investigation of the dissolved load in the running waters from the Arno valley: evaluation of the natural and anthropogenic input</i>	» 7
1. - GEOCHIMICA DELLE ACQUE DI SCORRIMENTO SUPERFICIALE.....	» 9
2. - QUADRO CONOSCITIVO DELLA VALLE DELL'ARNO.....	» 13
2.1. - ASPETTI GENERALI.....	» 13
2.2. - SUDDIVISIONE IDROGRAFICA	» 14
2.3. - LINEAMENTI STRUTTURALI.....	» 17
2.4. - CARATTERISTICHE LITOLOGICHE DEL BACINO DELL'ARNO.....	» 19
2.5. - CARATTERISTICHE PLUVIOMETRICHE ED IDROGEOLOGICHE.....	» 22
2.6. - L'IMPATTO ANTROPICO NELLA VALLE DELL'ARNO.....	» 22
2.7. - LE PRINCIPALI FONTI DI INQUINAMENTO LUNGO IL CORSO DELL'ARNO.....	» 24
3. - CAMPIONAMENTO E METODOLOGIE ANALITICHE.....	» 27
3.1. - STRATEGIA E METODI DI CAMPIONAMENTO.....	» 27
3.2. - METODOLOGIE DI ANALISI.....	» 33
4. - ANALISI STATISTICA E DESCRITTIVA DEI DATI.....	» 35
4.1. - INTRODUZIONE.....	» 35
4.2. - ANALISI DELLA BASE DI DATI ORIGINARIA.....	» 35
4.3. - LE VARIAZIONI CHIMICHE TEMPORALI E SPAZIALI.....	» 38
4.4. - GLI ELEMENTI IN TRACCIA.....	» 41
5. - GEOCHIMICA DI BASE DELLE ACQUE DELLA VALLE DELL'ARNO.....	» 42
5.1. - STUDI PREGRESSI.....	» 42
5.2. - CLASSIFICAZIONE GEOCHIMICA DELLE ACQUE.....	» 44
5.3. - LE SPECIE IONICHE MAGGIORI.....	» 46
5.4. - LE SPECIE IONICHE MINORI ED AZOTATE.....	» 48
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.....	» 50
6. - GEOCHIMICA ISOTOPICA DELLE ACQUE DEL BACINO DELL'ARNO.....	» 52
6.1. - GLI ISOTOPHI DELL'OSSIGENO E DELL' IDROGENO.....	» 52
6.2. - GEOCHIMICA ISOTOPICA DEL CARBONIO INORGANICO DISCIOLTO (DIC).....	» 53
6.3. - COMPOSIZIONE ISOTOPICA DEI NITRATI NELLE ACQUE.....	» 55
6.4. - COMPOSIZIONE ISOTOPICA DEL BORO NELLE ACQUE.....	» 55
6.5. - GEOCHIMICA DELLO STRONZIO E RAPPORTO ISOTOPICO ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr.....	» 56
7. - L'ORIGINE DEI SOLUTI NELLE ACQUE SUPERFICIALI DEL BACINO DELL'ARNO.....	» 58
7.1. - PROCESSI DI INTERAZIONE ACQUA-ROCCIA.....	» 59
7.2. - L'INFLUENZA ANTROPICA SUL BACINO.....	» 65
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.....	» 72
7.4. - APPLICAZIONE DELLE TECNICHE DI MODELLIZZAZIONE INVERSA AI DATI DEL BACINO DELL'ARNO.....	» 73
7.4.1. - <i>Introduzione</i>	» 73
7.4.2. - <i>Caratterizzazione del modello per i dati dell'Arno</i>	» 75
7.4.3. - <i>Interpretazione geochimica dei gruppi naturali ottenuti dalla cluster analysis</i>	» 76
7.4.4. - <i>Risultati della modellizzazione inversa</i>	» 80
7.4.5. - <i>Implicazioni geochimiche e statistico-probabilistiche per la quantificazione dei contributi naturali ed antropici nei sistemi fluviali e prospettive future</i>	» 84
8. - CONCLUSIONI.....	» 85
BIBLIOGRAFIA.....	» 86
APPENDICE	
TAVOLE	» 95
TABELLE.....	» 131