

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 $0.45\ \mu\text{m}$ (*Sartorius*), applicati a siringhe di

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

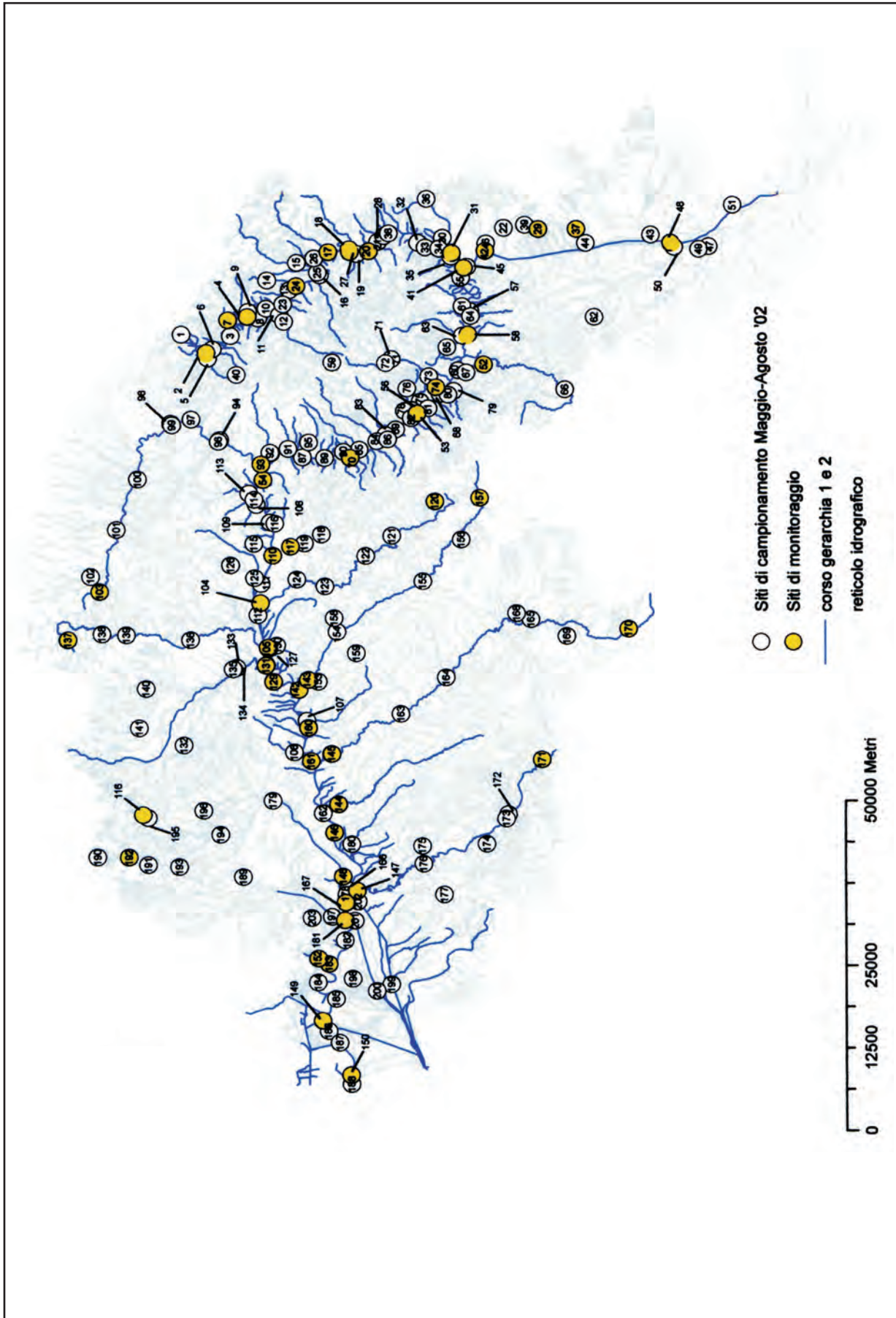


Fig. 13 - Siti di prelievo relativi al campionamento effettuato a maggio/agosto '02 e ai monitoraggi di gennaio-febbraio '03; maggio '03 e ottobre '03. - *Sampling sites of May-August 2002 and January-February, May and October 2003 monitoring campaigns.*

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	Maçinarotti	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	Peccioli	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	Pesca	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	Arnaccio	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:

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

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.