

6. - GEOCHIMICA ISOTOPICA DELLE ACQUE DEL BACINO DELL'ARNO

6.1. - GLI ISOTOPHI DELL'OSSIGENO E DELL'IDROGENO

I rapporti degli isotopi stabili dell'idrogeno ($^2\text{H}/^1\text{H}$) e dell'ossigeno ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) nelle acque di scorrimento superficiale sono comunemente utilizzati in molte indagini idrogeochimiche (e.g. HOEFS, 1997; FAURE, 1998), ad esempio per stabilirne l'origine, per riconoscere il ruolo dei processi di condensazione, evaporazione, per i processi di mixing e di interazione acqua-roccia (CLARK & FRITZ, 1997).

L'acqua dei sistemi fluviali è alimentata principalmente dalle precipitazioni meteoriche e dalle acque sotterranee; entrambe concorrono alla composizione isotopica di un fiume impartendo un imprinting che dipende dal loro contributo relativo e che però normalmente si modifica lungo il corso fluviale a causa dei processi di evaporazione. Nei climi temperati questi processi, pur tenendo conto delle variazioni stagionali dei contenuti in ^{18}O e ^2H delle precipitazioni, determinano nelle acque di ruscellamento tenori più elevati in isotopi pesanti durante i mesi estivi e più bassi in quelli invernali.

Le variazioni stagionali nella composizione isotopica delle acque dell'Arno sono state oggetto di studio già negli anni 1960 (GONFIANTINI *et alii*, 1963), limitatamente all'area di Pisa dove, differenze del 3‰ nel valore di $\delta^{18}\text{O}$, furono messe in relazione con i diversi regimi meteorologici estivo

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 risultano 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 includono 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 campioni 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 lungo gli affluenti, tendono a discostarsi dal flusso di base e dalla retta meteorica locale 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 la distanza dalla sorgente dei singoli fiumi, le acque in prossimità della foce mostrano effetti isotopici più spinti rispetto alle aree sorgive (NISI, 2005).

6.2. - GEOCHIMICA ISOTOPICA DEL CARBONIO INORGANICO DISCIOLTO (DIC)

La misura della composizione isotopica del carbonio in soluzione rappresenta un ottimo strumento per ottenere informazioni sull'interazione tra acqua e anidride carbonica e, quindi, sulle varie possibili sorgenti di quest'ultima. Infatti, nelle acque naturali non inquinate, il carbonio, presente in varie forme solute (HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 libera, (DIC) Carbonio Inorganico Disciolto), può derivare da: *i*) CO_2 atmosferica disciolta in base alla Legge di Henry, *ii*) CO_2 proveniente dal

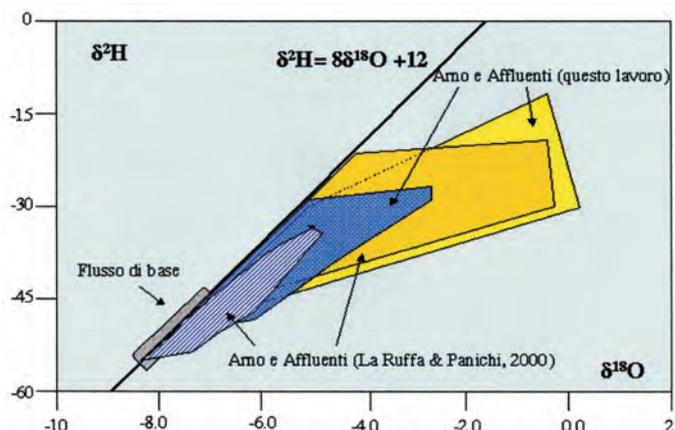


Fig. 30 - Composizione isotopica dell'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$) e dell'idrogeno ($\delta^2\text{H}$) delle acque del Fiume Arno e degli affluenti principali in vari periodi dell'anno. Nel grafico i dati di questo studio sono messi a confronto con quelli di LA RUFFA & PANICHI (2000). Retta meteorica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

suolo 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 solubilizzazione o metamorfismo di rocce carbonatiche, sia da attività endogena e associato al degassamento dei magmi, *v*) da semplice dissoluzione di materiali carbonatici superficiali, come ad esempio la lisciviazione di cementi carbonatici in rocce arenacee e/o l'alterazione dei feldspati.

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 & FRITZ, 1997; CHIODINI *et alii*, 1999; MINISSALE, 2004).

L'acqua meteorica, in cui parte della CO_2 atmosferica è solubilizzata 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 suolo scioglierà parte della 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 solubilizzazione, implicando una speciazione 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 solubilizza in acqua. Il fattore d'arricchi-

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

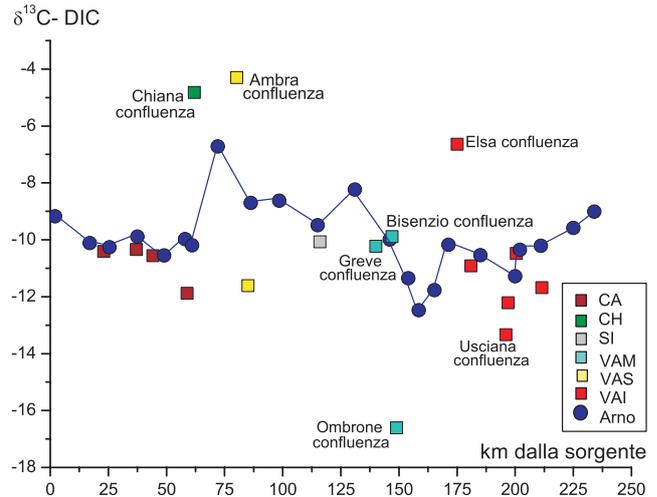


Fig. 31 - Composizione isotopica del carbonio ($\delta^{13}C$) nel DIC (Dissolved Inorganic Carbon) per le acque dell'Arno in funzione della distanza dalla sorgente. Simbologia di riferimento: cerchio blu, Arno; quadrato tributari: marrone, Casentino (CA); verde, Valdichiana (CH); azzurro, Valdarno Medio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

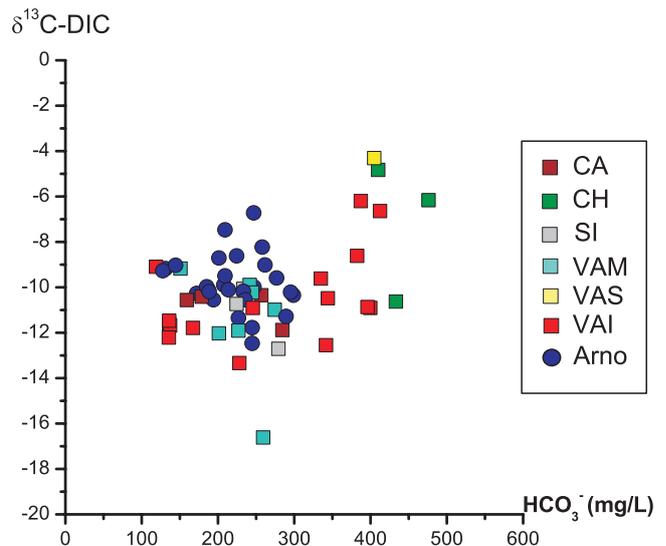


Fig. 32 - Diagramma binario $\delta^{13}C_{DIC}$ (in mg/L) HCO_3^- . Simboli come in figura 31.

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

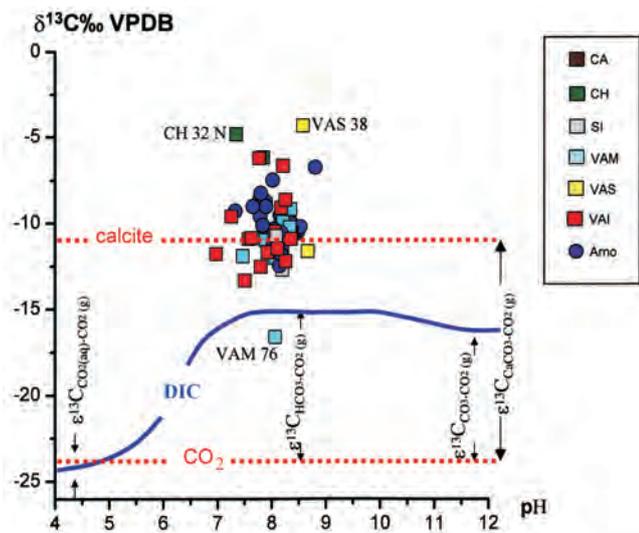


Fig. 33 - Diagramma binario $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -pH per le acque del Fiume Arno e per gli affluenti principali. Composizione $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in equilibrio con la CO_2 del suolo a 25 °C. La curva blu rappresenta il contributo relativo delle singole specie DIC. (da CLARK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

- Binary diagram of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ versus pH - for the Arno River and the main tributaries. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 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 solo parzialmente con i risultati presentati da LA RUFFA & PANICHI (2000), i quali avevano calcolato, con l'ausilio di programmi di modellizzazione geochimica (PHREEQC, SOLMINEQ88), valori di $\delta^{13}\text{C}$ - CO_2 relativamente costanti ($\delta^{13}\text{C} = -7 \pm 2\text{‰}$) su tutto il bacino, ed attribuibili 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 geochimici (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 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. 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 (capitolo 3) prelevati in siti selezionati lungo l'asta principale e, per gli affluenti più importanti, prima della confluenza (tabella N, appendice). I valori di $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ nelle acque considerate sono risultati essere sempre positivi, con un intervallo di variazione compreso fra +1.5‰ (Arno in prossimità della sorgente, CAII) e +30.1‰ (Usciana, VAI 105), mentre quelli di $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ si situano tra +0.5‰ (Arno a Montelupo Fiorentino, VAI XXXIV) e +15.5‰ (Chiana, CH 32 D). I valori medi di $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ e $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3^-)$, 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 anomali rispetto agli altri campioni analizzati.

Le relazioni NO_3^- vs. $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ e vs. $\delta^{18}\text{O}$, 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, $\text{NO}_3^- = 45$ mg/L) ed Arno a Montelupo Fiorentino (VAI XXXIV, $\text{NO}_3^- = 20$ mg/L), hanno valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{15}\text{N}$, 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 $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ è stato diagrammato in funzione del pH (fig. 34). Infatti, 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 ioni idrogeno, con conseguente innalzamento del pH (STUMM & MORGAN, 1981; KARR *et alii*, 2001). Nel caso delle acque dell'Arno è possibile osservare una correlazione, con valore di r pari a 0.66. I campioni Usciana (VAI 105T) e Chiana (CH 32N) mostrano i valori più positivi di $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ (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 (CAII), a cui corrisponde un pH di 7.32, ha un valore $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3^-)$ di +1.4‰.

6.4. - COMPOSIZIONE ISOTOPICA DEL BORO NELLE ACQUE

Il rapporto isotopico $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ nelle acque viene considerato un potenziale tracciante di processi geochimici naturali (e.g. BARTH, 1993; LEEMAN & SISSON, 1996; PALMER & SWIHART,

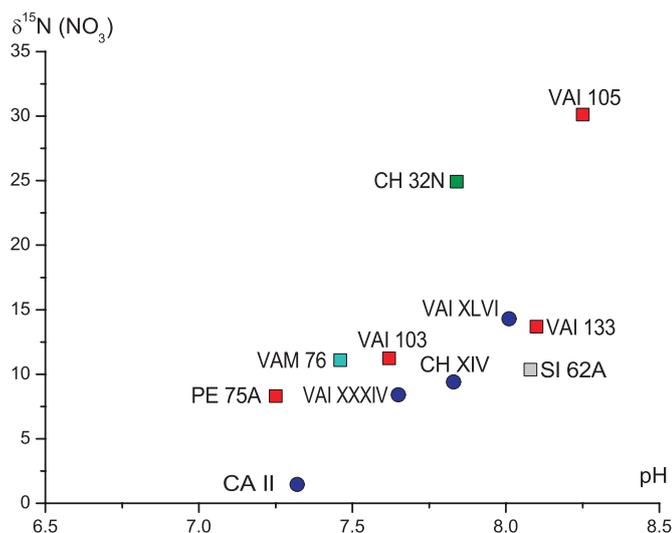


Fig. 34 - Diagramma binario $\delta^{15}\text{N}$ -pH. Simbologia di riferimento: cerchio pieno, Arno; quadrato, tributari: verde, Valdichiana, azzurro, Valdarno Medio, rosso, Valdarno Inferiore, grigio, Sieve.
- Binary diagram of $\delta^{15}\text{N}$ -pH. Symbols: full blue circle for the Arno River;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

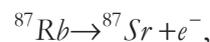
elevata concentrazione assoluta di B (2.6 mg/L). Il campione Era (VAI 103) presenta il più basso contenuto di boro (0.24 mg/L), cui fa riscontro il rapporto isotopico più elevato $\delta^{11}\text{B}$ (+7.7‰). Seppur si debba considerare il numero esiguo di dati, è possibile intravedere una tendenziale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

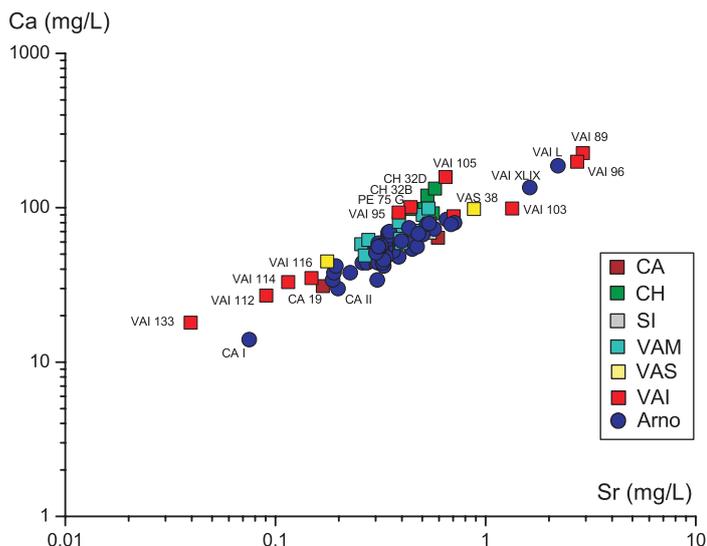


Fig. 35 - Diagramma binario Ca-Sr (in mg/L).
- Binary diagram of Ca versus Sr (in mg/L).

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 $\mu\text{g/L}$), 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 $\mu\text{g/L}$) e in parte della Pesa (PE75A, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70868$, Sr = 500 $\mu\text{g/L}$), ad abbassare

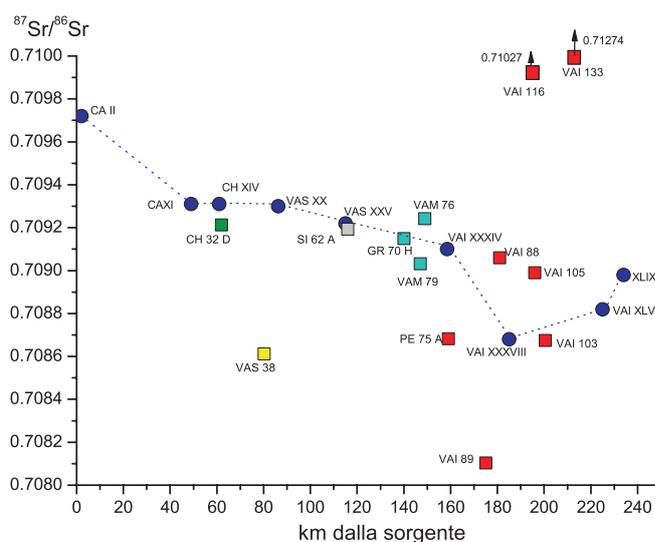


Fig. 36 - Profilo del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ lungo il corso dell'Arno.
Simboli come in figura 31
- Variation of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio along the Arno River from source to mouth. Symbols as in figure 31.

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 medi = 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.