

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 Σ(Ca²⁺+Mg²⁺) 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 δ¹⁸O e del δ²H compresi, rispettivamente, fra -9 ± 7‰ e -53 ± 40‰.

I valori del δ¹³C(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 geochemici 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 geochemiche 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; geochemica 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 & VAL, 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-zootechnical 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.