

Geochimica delle acque di scorrimento superficiale

Barbara Nisi

E-mail: barbara.nisi@unifi.it; b.nisi@igg.cnr.it





Il sistema “*Fiume*”:

Componenti principali

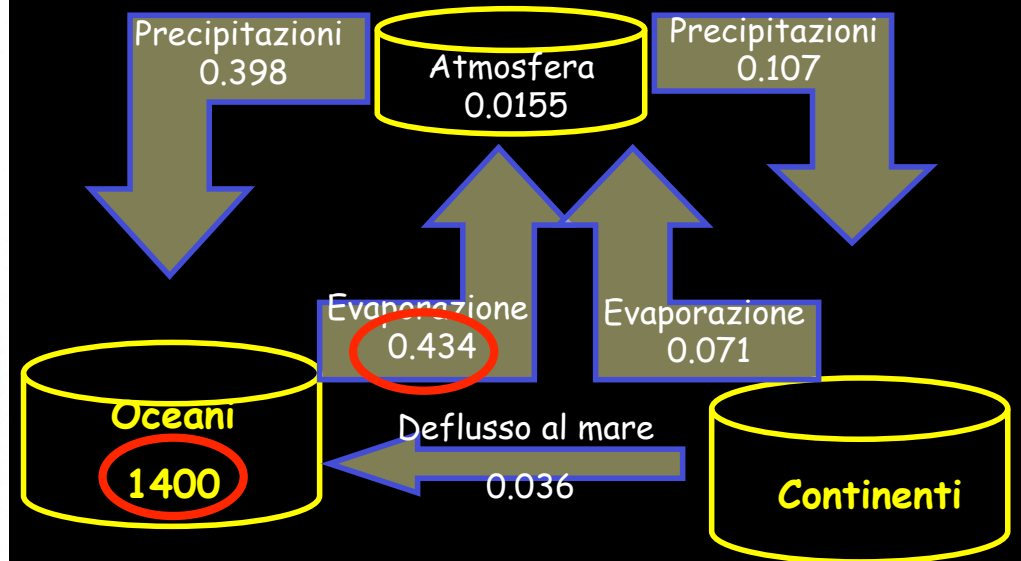
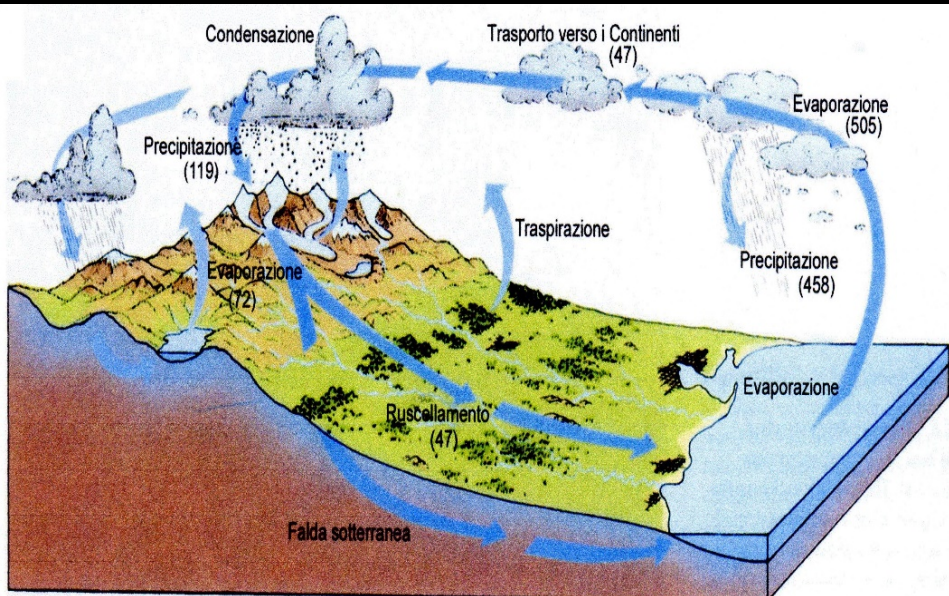
Composizione chimica

Origine degli elementi chimici principali

Classificazione chimica

Un esempio di studio: Le acque del Bacino Arno

Ciclo idrologico dell'acqua



Le masse d'acqua sono in 10^{21} g, mentre i flussi sono in 10^{21} g/anno

Il comportamento geochimico e le proprietà chimiche ed isotopiche delle acque naturali dipendono dalla loro posizione nella idrosfera

A stato stazionario, il tempo di residenza dell'acqua in ciascuno dei serbatoi è definito come il rapporto fra la massa d'acqua presente nel serbatoio ed il flusso che entra o esce dal serbatoio

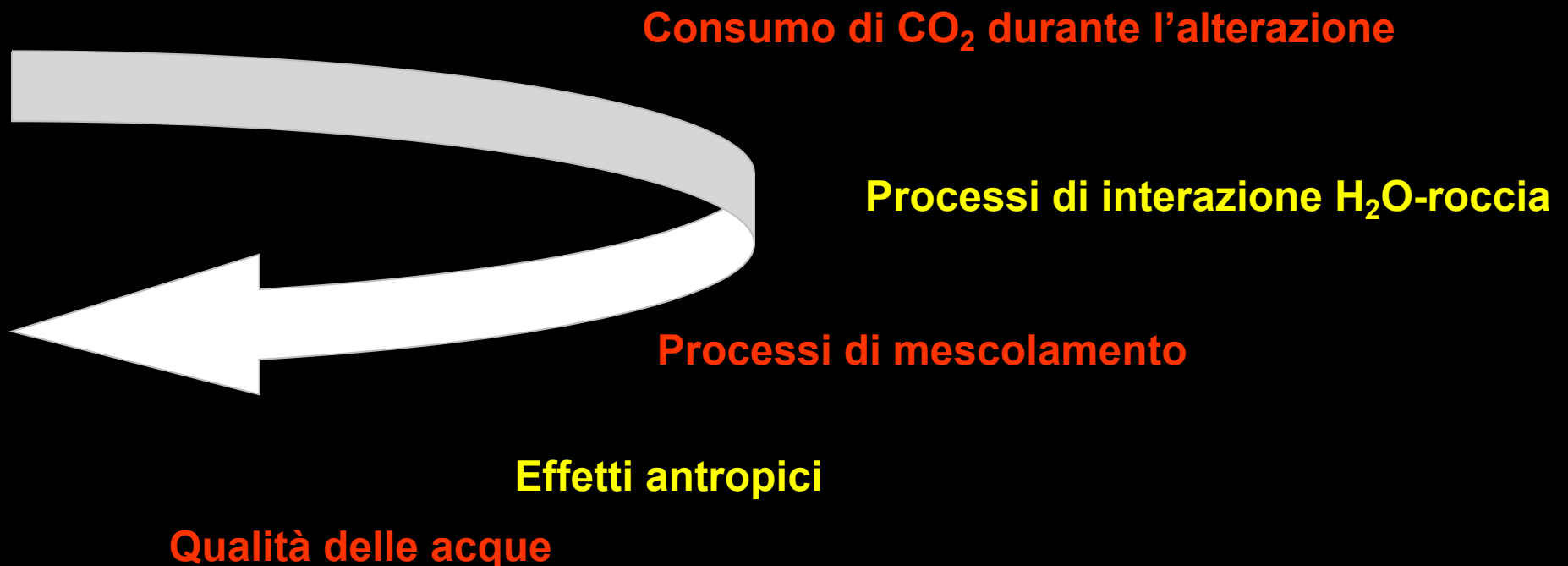
$$\tau = 1400 \times 10^{21} \text{ g} / 0.434 \times 10^{21} \text{ g/anno} = 3200 \text{ anni}$$

Continenti	
Ghiacciai	43.4
Falde sotterranee	15.3
Laghi	0.125
Fiumi	0.002

Il sistema “*Fiume*”

- **Contrasto fra volume (piccolo) ed azione (enorme) all'interno del ciclo idrologico:**
- **Trasporto di materiale eroso (sospeso): $>0.45 \mu\text{m}$**
- **Trasporto di sostanze chimiche e nutritive (disciolto) : $<0.45 \mu\text{m}$**

Tassi di alterazione: fisica e chimica



L'acqua disgrega e discioglie i minerali delle rocce attraverso processi di frammentazione meccanica e di dissoluzione chimica

FIUME	LOCALITA'	Portata	Solidi Disciolti	Solidi Sospesi	Rapporto Disciolti/Sospesi	Area Drenaggio
		(km ³ /anno)	(10 ¹² g/anno)	(10 ¹² g/anno)		(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
Missisipi	Nord America	580	125	210 (400)	0.6	3.27
Yenisei	Asia (Russia)	560	68	13	5.2	2.58
Lena	Asia	525	49	18	2.7	2.49
Mekong	Asia (Vietnam)	470	57	160	0.36	0.79
St. Lawrence	Nord America	447	45	4	11.3	1.03
Parana	Sud America	429	16	79	0.2	2.6
Irrawaddy	Asia (Burma)	428	92	265	0.35	0.43
Mackenzie	Nord America	306	64	42	1.5	1.81
Columbia	Nord America	251	35	10 (15)	3.5	0.67
Indus	Asia (India)	238	79	59 (250)	1.3	0.97

I valori tra parentesi si riferiscono al carico sospeso prima della realizzazione di dighe

Il carico totale dei sedimenti sospesi può essere utilizzato per valutare il tasso di erosione meccanica dei continenti che risulta essere pari all'abbassamento delle superfici emerse di circa 8.3 cm ogni 1000 anni.

Fattori naturali che controllano il carico totale dei sedimenti



Rilievo (altitudine)



Area di drenaggio



Portata



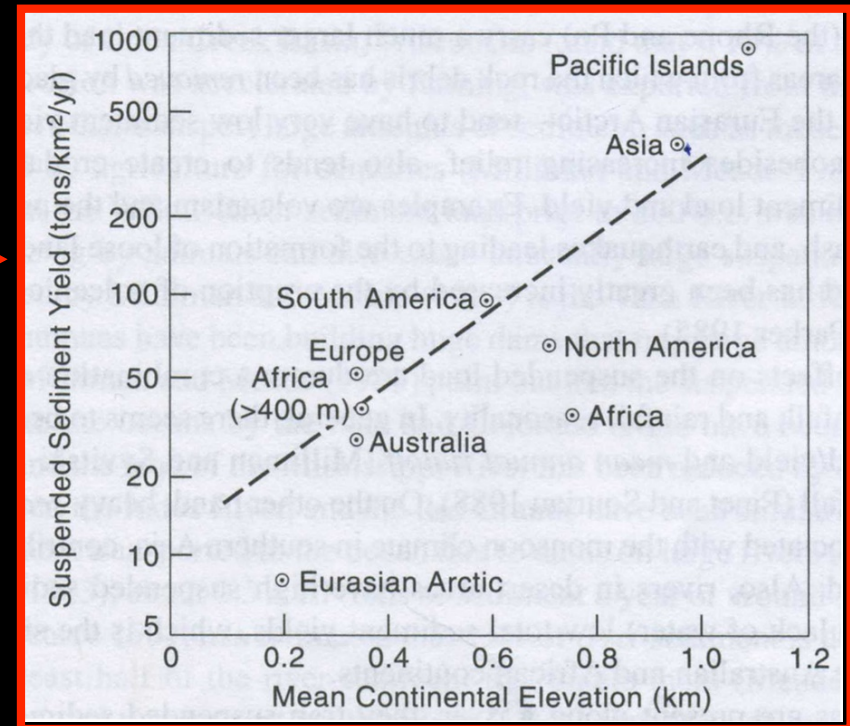
Clima



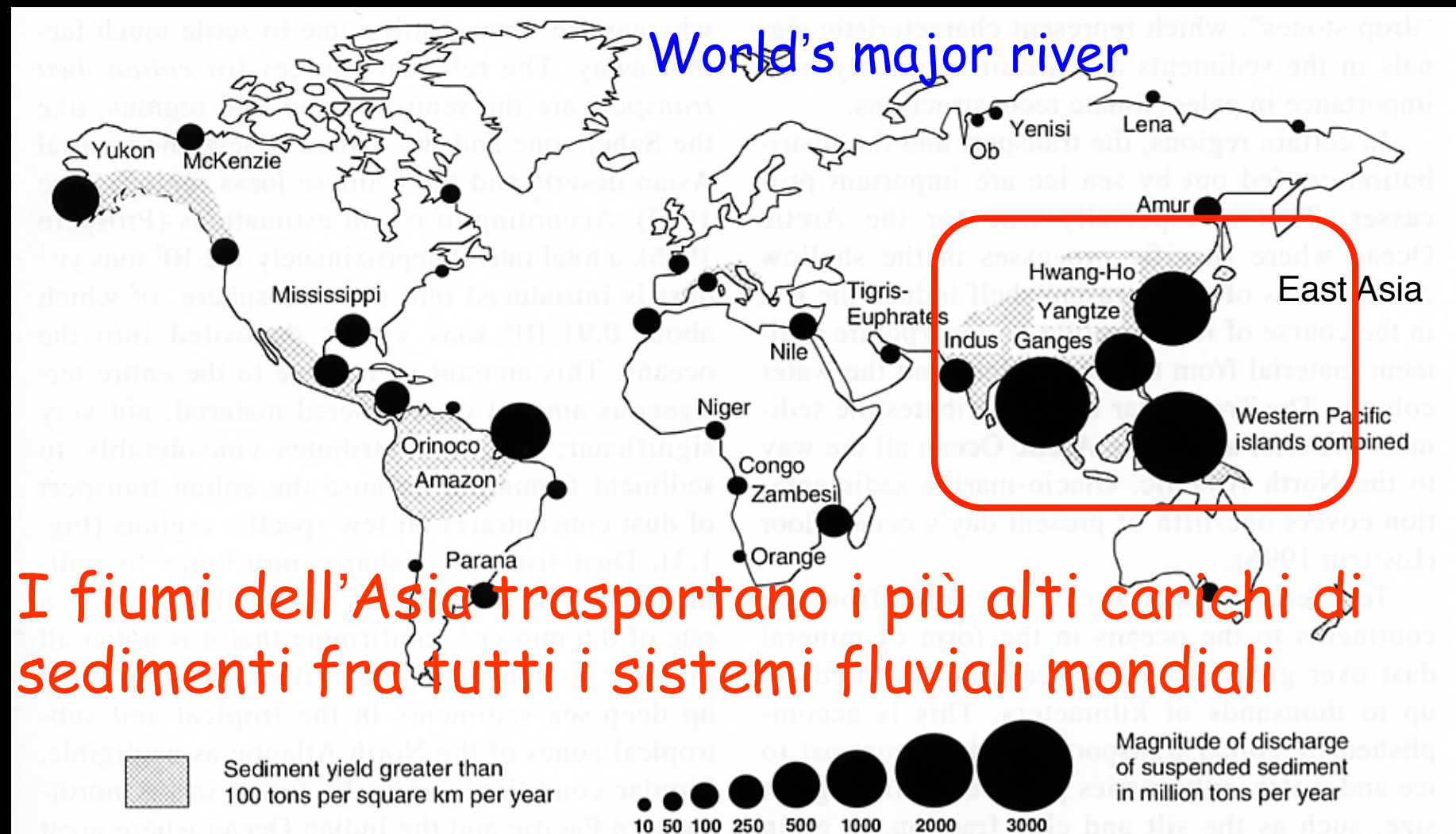
Geologia



Presenza di laghi o dighe lungo i corsi fluviali



Trasporto annuale di sedimento



I fiumi dell'Asia trasportano i più alti carichi di sedimenti fra tutti i sistemi fluviali mondiali

Fig. 1.2 Magnitude of annual particulate sediment discharge of the world's major rivers. The huge amount of sediment discharge in southeast Asia and the western Pacific islands is due to high relief, catchment, precipitation and human activity (Hillier 1995).

(Marine Geochemistry, 2000)

Aumento e diminuzione del carico solido sospeso dovuto all'azione antropica:

- ✦ Agricoltura
- ✦ Disboscamento
- ✦ Urbanizzazione

AUMENTO (diretto per immissione di carico solido sui fiumi)

- ✦ Costruzione dighe e invasi
- Opere di stabilizzazione dei fiumi
- ✦ Pratiche per la preservazione del suolo

DIMINUZIONE (indiretto dovuto all'intrappolamento dei sedimenti)

Componenti delle acque dei fiumi

- ☀ Materiale inorganico sospeso, gli elementi maggiori : Al, Fe, Si, Ca, K, Mg, Na e P
- ☀ Specie inorganiche disciolte, gli elementi maggiori: HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , H_4SiO_4 , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} e K^+
- ☀ Elementi nutrienti disciolti, P, N e Si
- ☀ Materiale organico disciolto e sospeso
- ☀ Metalli in tracce sia come materiale sospeso che disciolto

Materiale inorganico sospeso e disciolto

TABLE 5.5 Concentrations of Major Elements in Continental Rocks and Soils and in River Dissolved and Particulate Matter

Element	Continents		Rivers				Element Weight Ratio	
	Surficial Rock Concentration (mg/g)	Soil Concentration (mg/g)	Particulate Concentration (mg/g)	Dissolved Concentration (mg/l)	Particulate Load (10 ⁶ tons/yr)	Dissolved Load (10 ⁶ tons/yr)	River Particulate/Rock	Particulate/ (Particulate + Dissolved)
Al	69.3	71.0	94.0	0.05	1457	2	1.35	0.999
Ca	45.0	35.0	21.5	13.40	333	501	0.48	0.40
Fe	35.9	40.0	48.0	0.04	744	1.5	1.33	0.998
K	24.4	14.0	20.0	1.30	310	49	0.82	0.86
Mg	16.4	5.0	11.8	3.35	183	125	0.72	0.59
Na	14.2	5.0	7.1	5.15	110	193	0.50	0.36
Si	275.0	330.0	285.0	4.85	4418	181	1.04	0.96
P	0.61	0.8	1.15	0.025	18	1.0	1.89	0.96

Note: Elements with no gaseous phase only. Particulate and dissolved loads based, respectively, on the total loads, 15.5×10^9 tons solids/yr and $37,400 \text{ km}^3$ water/yr.

Sources: After Martin and Meybeck 1979; Martin and Whitfield 1981; Meybeck 1979, 1982.

Il **Materiale Inorganico Sospeso** è prevalentemente costituito da prodotti di alterazione chimica derivanti da processi di dissoluzione incongruente ed è generalmente costituito dagli elementi meno solubili. Gli elementi maggiori sono rappresentati da Al, Fe, Si, Ca, K, Mg, Na e P, dove Al e Fe rappresentano gli elementi meno solubili, mentre Na e Ca quelli più solubili.

Gli elementi che costituiscono il **materiale in sospensione** sono fortemente influenzati dalle variazioni climatiche

La composizione chimica dei fumi dipende:

- 1 Dalla composizione delle acque meteoriche
- 2 Dal substrato con cui le acque interagiscono
- 3 Da fenomeni di evaporazione superficiale
- 4 Uptake selettivo da parte della biomassa (e.g. K, P, N)
- 5 Decadimento della materia (e.g. CO₂)

La composizione chimica dei fumi dipende:

1

☀ **Dalla composizione delle acque meteoriche**

La composizione chimica delle particelle che costituiscono i nuclei di condensazione "aerosol" ($\leq 20 \mu\text{m}$)

Dissoluzione dei gas atmosferici

$\text{CO}_2, \text{SO}_2, \text{NO}_x$

1. sali marini	27%
2. polveri di suoli e minerali	41%
3. polveri vulcaniche	
4. prodotti combustibili	17%
5. sorgenti antropiche	
6. emissioni biogeniche	15%

Concentrazione tipiche (in mg/L) dei costituenti principali nelle piogge continentali e marine

Ion	Continental Rain	Marine and Coastal Rain
Na ⁺	0.2–1	1–5
Mg ⁺⁺	0.05–0.5	0.4–1.5
K ⁺	0.1–0.3 ^a	0.2–0.6
Ca ⁺⁺	0.1–3.0 ^a	0.2–1.5
NH ₄ ⁺	0.1–0.5 ^b	0.01–0.05
H ⁺	pH = 4–6	pH = 5–6
Cl ⁻	0.2–2	1–10
SO ₄ ⁻	1–3 ^{2,b}	1–3
NO ₃ ⁻	0.4–1.3 ^b	0.1–0.5

^aIn remote continental areas; K⁺ = 0.02–0.07; Ca⁺⁺ = 0.02–0.20; SO₄ = 0.2–0.8

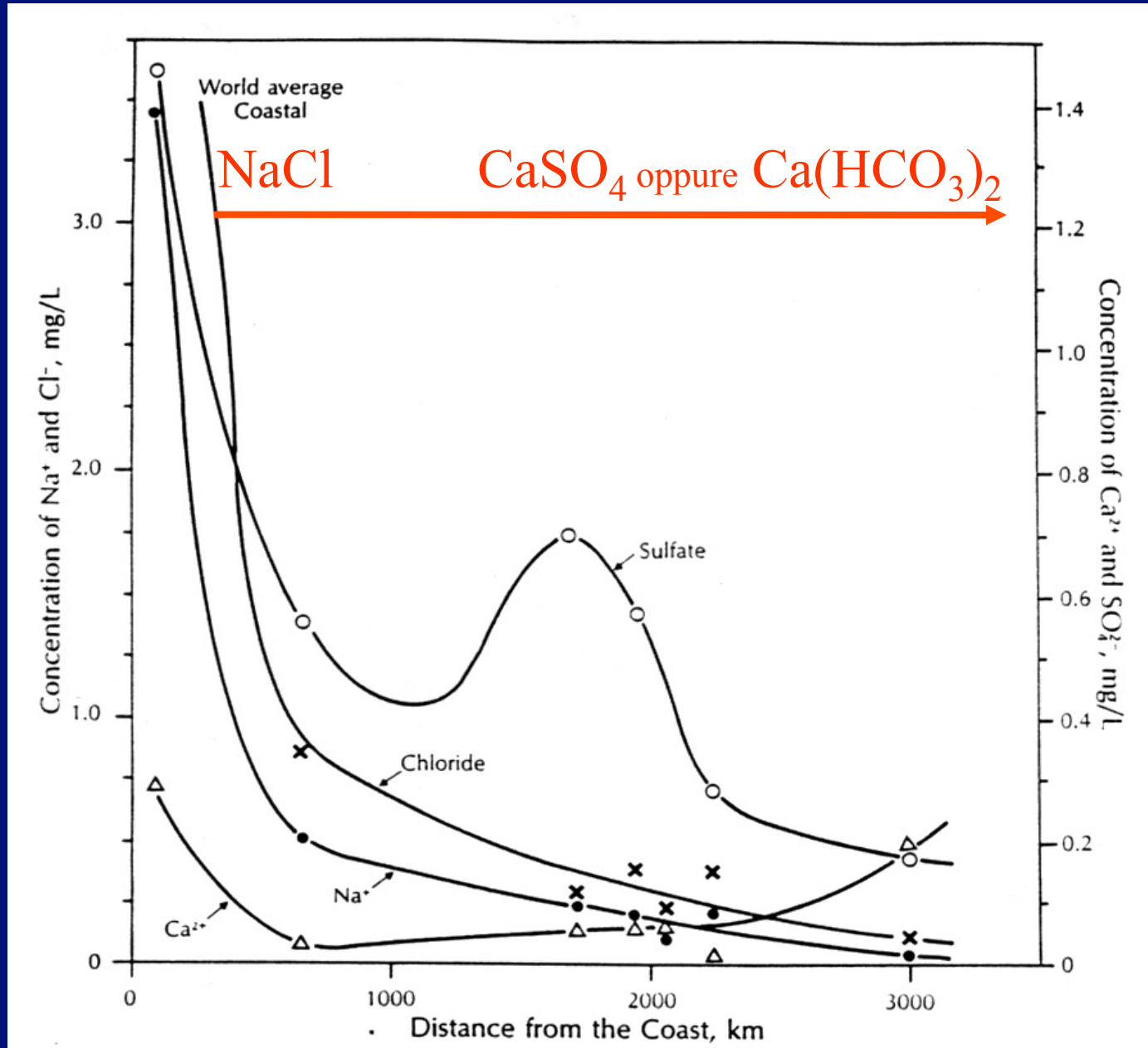
^bIn polluted areas; NH₄⁺ = 1–2; SO₄⁻⁻ = 3–8; NO₃⁻ = 1–3.

Sources of Ions in Rainwater

Ion	Origin		
	Marine Input	Terrestrial Inputs	Pollutive Inputs
Na ⁺	Sea salt	Soil dust	Biomass burning
Mg ⁺⁺	Sea salt	Soil dust	Biomass burning
K ⁺	Sea salt	Biogenic aerosols Soil dust	Biomass Burning Fertilizer
Ca ⁺⁺	Sea salt	Soil dust	Cement manufacture Fuel burning Biomass burning
H ⁺	Gas reaction	Gas reaction	Fuel burning
Cl ⁻	Sea salt	—	Industrial HCl
SO ₄ ²⁻	Sea salt DMS from biological decay	DMS, H ₂ S etc., from biological decay Volcanoes Soil dust	Fossil fuel burning Biomass burning
NO ₃ ⁻	N ₂ plus lightning	NO ₂ from biological decay N ₂ plus lightning	Auto emissions Fossil fuels Biomass burning Fertilizer
NH ₄ ⁺	NH ₃ from biological activity	NH ₃ from bacterial decay	NH ₃ fertilizers Human, animal waste decomposition (Combustion)
PO ₄ ³⁻	Biogenic aerosols adsorbed on seasalt	Soil dust	Biomass burning Fertilizer
HCO ₃ ⁻	CO ₂ in air	CO ₂ in air Soil dust	—
SiO ₂ , Al, Fe	—	Soil dust	Land clearing

Sources: Junge 1963; Mason 1971; Miller 1971; Granat et al. 1976; Stallard and Edmond, 1981.

Variations in Rain Composition Inland



Sorgente marina $Cl=Na>Mg>K>Ca>SO_4>NO_3=NH_4$ Sorgente continentale

La composizione chimica dei fumi dipende:

2

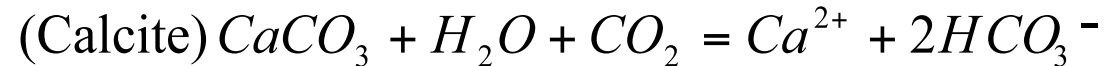
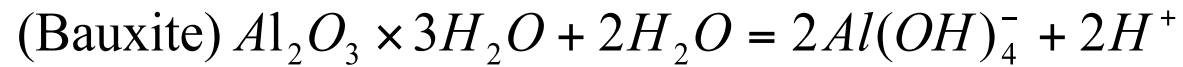
- ☀ Dal substrato con cui le acque interagiscono



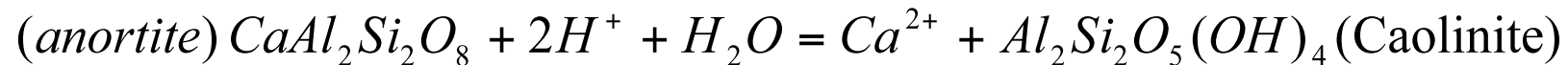
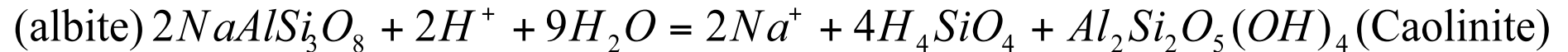
Interazione "acqua-roccia" reazioni tra:
1)acqua 2)gas 3)minerali (suolo)

Gli elementi chimici disciolti nelle acque superficiali provengono prevalentemente dall'alterazione della crosta terrestre la cui composizione, a prescindere da processi antropici, è data dall'insieme dei processi chimico-fisici che vanno sotto il nome di "interazione acqua-roccia"

Reazione di tipo congruente



Reazione di tipo incongruente



Reazione redox

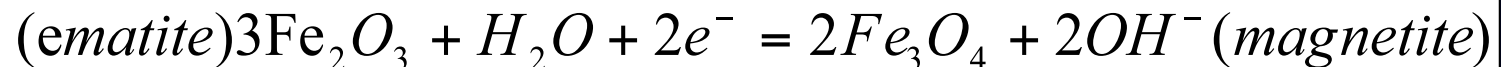
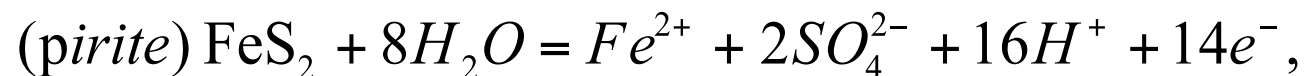


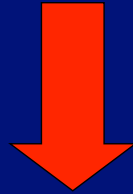
TABLE Common Primary Minerals That Undergo Weathering

Mineral	Generalized Composition	Weathering Rock Type(s)	Main Reaction
Olivine	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	Igneous	Oxid. of Fe Cong. diss. by acids
Pyroxenes	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ or $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$	Igneous	Oxid. of Fe Cong. diss. by acids
Amphiboles	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (also some Na and Al)	Igneous Metamorphic	Oxid. of Fe Cong. diss. by acids
Plagioclase feldspar	Solid solution between $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite) and $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anorthite)	Igneous Metamorphic	Incong. diss. by acids
K-feldspar	KAlSi_3O_8	Igneous Metamorphic Sedimentary	Incong. diss. by acids
Biotite	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	Metamorphic Igneous	Incong. diss. by acids Oxid. of Fe
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	Metamorphic	Incong. diss. by acids
Volcanic glass (not a mineral)	Ca,Mg,Na,K,Al,Fe-silicate	Igneous	Incong. diss. by acids and H_2O
Quartz	SiO_2	Igneous Metamorphic Sedimentary	Resistant to diss.
Calcite	CaCO_3	Sedimentary	Cong. diss. by acids
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Sedimentary	Cong. diss. by acids
Pyrite	FeS_2	Sedimentary	Oxid. of Fe and S
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sedimentary	Cong. diss. by H_2O
Anhydrite	CaSO_4	Sedimentary	Cong. diss. by H_2O
Halite	NaCl	Sedimentary	Cong. diss. by H_2O

Note: cong. = congruent; incong. = incongruent; diss. = dissolution; oxid. = oxidation.

Sources: Berner and Berner, 1996

Influenza delle rocce sulla mineralizzazione dell'acqua



Rocce ignee e metamorfiche

- 1) Dissoluzione dei silicati influenzata da CO_2
- 2) Lisciviazione di K^+ , Mg^{2+} , Na^+
- 3) Formazione di allumosilicati (argille)



Rocce sedimentarie

- 1) Metalli alcalini scarsi nei calcari, abbondanti nelle marne e nelle argille
- 2) Cl^- , SO_4^{2-} scarsi nei calcari, più abbondanti nei gessi, argille e marne

**Graniti,
Gneiss**

Contengono Quarzo (SiO_2),
Ortoclasi (SiO_2+K),
Plagioclasì ($\text{SiO}_2+\text{Na}+\text{Ca}$)

Rocce poco alterabili
acque povere di ferro.
Silice 40 mg/L

Rapporti tra gli ioni

$\text{Na}/\text{K} > \text{rocce}$

$\text{Mg}/\text{Ca} = 0.25 - 0.33$

$\text{Ca}/\text{Na} = \text{rocce}$

$\text{Fe}/\text{Ca} < \text{rocce}$

**Gabbri,
Basalti**

Rocce con minerali
ricchi di Ca e Mg.

Rapporto tra gli ioni

$$\text{Mg/Ca} = 1$$

$\text{Ca/Na} = \text{rocce}$

$\text{Na/K} > \text{rocce}$

$\text{Fe/Ca} < \text{rocce}$

Gli ioni alcalino terrosi
predominano sugli ioni
alcalini.

Silice 20-40 mg/l

Sabbie,
ghiaie



Grani calcarei:

concentrazione di Ca e HCO_3^-

maggiori concentrazione di
 SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}

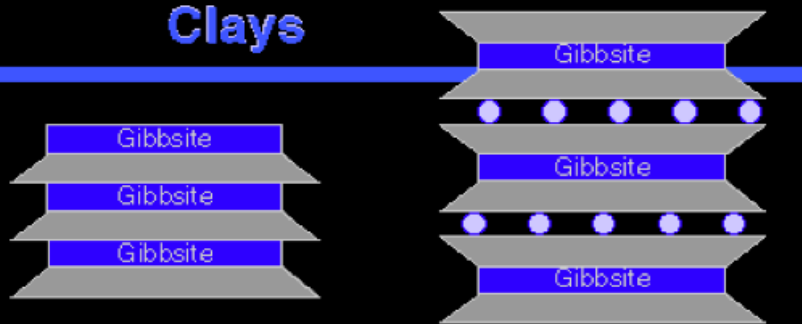
Grani silicei:

concentrazioni basse di
 SO_4^{2-} e Cl^-

più elevate di $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$

Minerali argillosi 1:1 e 2:1

Clays

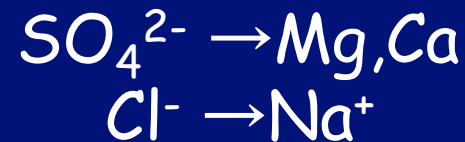


- Clay variety depends on bonding:
 - ◆ 1 sheet of SiO_4 tetrahedra — **Kaolinite**
 - ◆ 2 sheets of tetrahedra — **Montmorillonite**
- Usually products of **alteration** from original silicates

Argille,
marne e limi



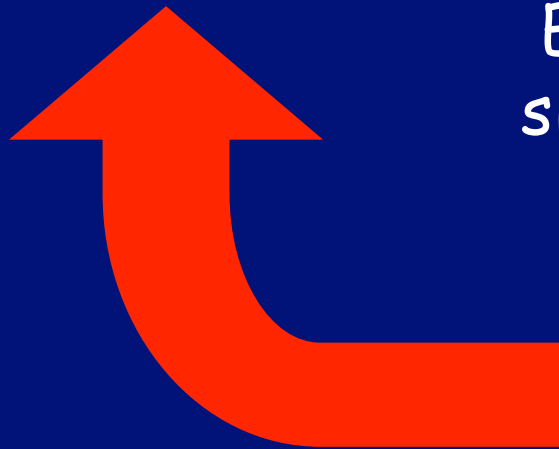
Elevata porosità, bassa permeabilità,
si arricchiscono di numerosi composti:



Reazioni di scambio ionico:

Argille sodiche: $\text{Na} \rightarrow \text{Ca, Mg}$

Argille calciche: $\text{Ca} \rightarrow \text{Na, Mg}$



La composizione chimica dei fumi dipende:

3

☀ Da fenomeni di evaporazione
superficiale



Variazione della composizione dei soluti:

1. clima
2. soluzione "iniziale"
3. precipitazione

Sostanze elettrolitiche a contatto con l'acqua tendono a formare idrati.

Solubilità:

massa di un minerale che si dissolve in un volume unitario di soluzione in determinate condizioni ambientali.

Minerali	Reazioni associative	Solubilità (g/m ³)
Silice amorfa	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4$	120
Idrossilapatite	$\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3 = 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	30
Fluorite	$\text{CaF}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	160
Calcite	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	100-500
Alite	$\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	360000

Depositi Evaporitici

- I depositi evaporitici si formano per evaporazione di acqua salmastra (mari o laghi)
- Come conseguenza degli effetti evaporativi si formano strati di sali di precipitazione
 - I sali di precipitazione comprendono carbonato di sodio (Na_2CO_3), solfato di sodio (Na_2SO_4), e borati ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

- Le evaporiti più importanti sono quelle marine formate per evaporazione di acqua marina
- I principali sali che precipitano dall'acqua marina sono:
 - Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
 - Halite (NaCl); Silvite (KCl)
 - Carnallite ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).



Utilizzo commerciale delle evaporiti marine:

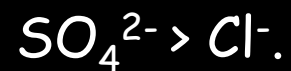
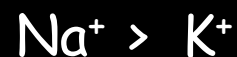
Gesso nell'edilizia.

Potassio nei fertilizzanti.

Composizione chimica media dei Maggiori Fiumi Mondiali

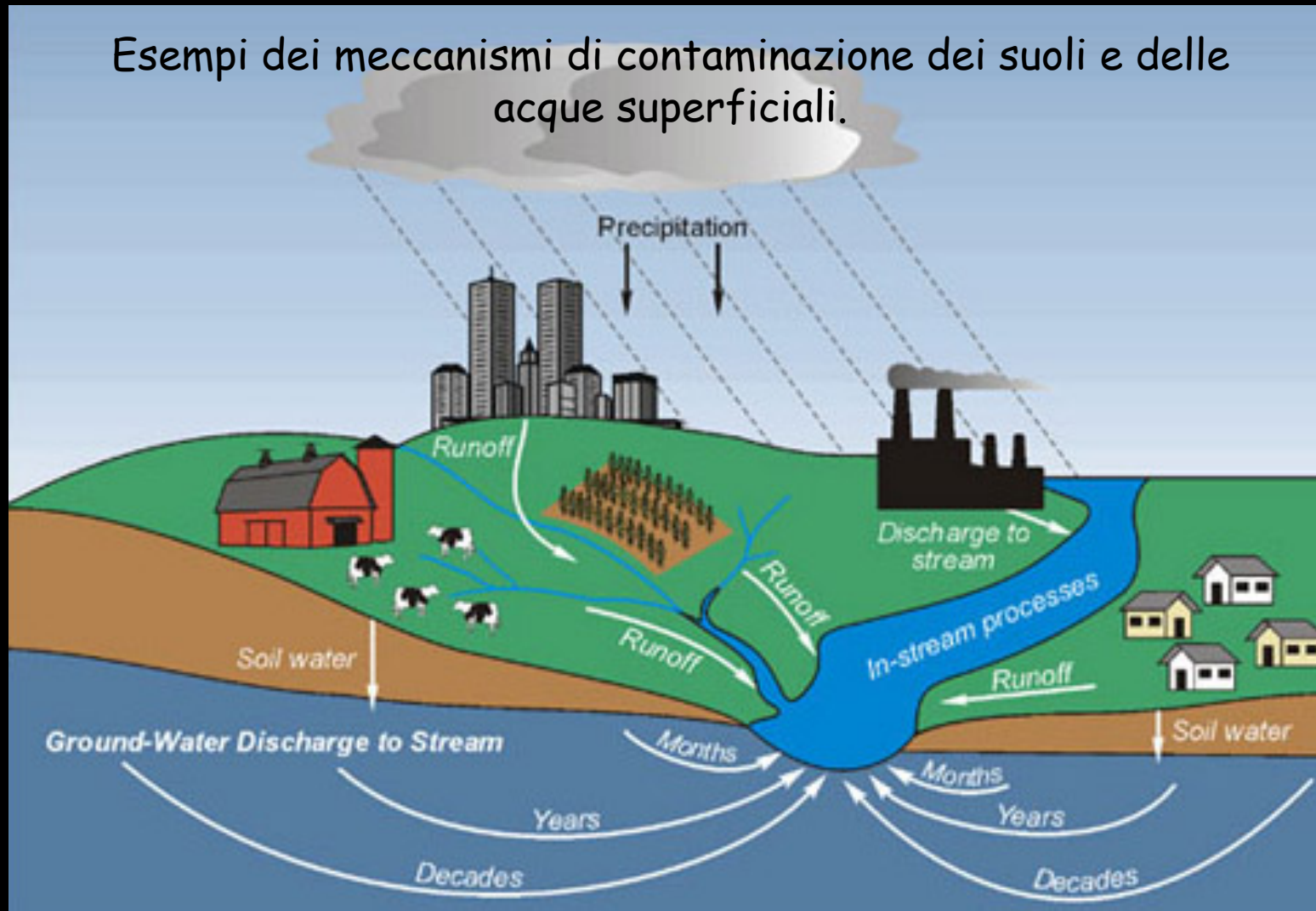
RIVER	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L	Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	Cl ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	SiO ₂ mg/L	Discharge Km ³ /y
North America									
Missisipi	34	8.9	11	2.8	10	26	116	7.6	580
Colorado	83	24	95	5.0	82	270	135	9.3	20
Rio Grande	109	24	117	6.7	171	238	183	30	2.4
Europe									
Danubio	49	9.0	9.0	1.0	20	24	190	5.0	203
South America									
Amazon (lower)	5.2	1.0	1.5	0.8	1.1	1.7	20	7.2	7245
Africa									
Congo (Zaire)	2.4	1.3	1.7	1.1	2.9	3.0	11	9.8	1230
Nile	25	7.0	17	4.0	7.7	9.0	134	21	83
Asia									
Ganges	25	5.0	4.9	3.1	3.4	8.5	105	13	450

Il 98% dei fiumi sono dominati da Ca²⁺ e HCO₃⁻ dovuti all'alterazione delle rocce carbonatiche



Sorgenti diffuse (agricoltura) Sorgenti puntiformi (scarichi industriali e civili).

Esempi dei meccanismi di contaminazione dei suoli e delle acque superficiali.



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

Aumento della concentrazione degli ioni maggiori dovuto all'azione antropica

Na ⁺ %	28
Ca ²⁺ %	9
Mg ²⁺ %	8
K ⁺ %	7
SO ₄ ²⁻ %	43 (54)
Cl ⁻ %	30
HCO ₃ ⁻	2

Origine inquinanti

- ☀ **Cl**: usi domestici, clorinizzazione delle acque pubbliche e industriali, fertilizzanti, sali per usi stradali, sali industriali, ecc.
- ☀ **K**: utilizzato prevalentemente nei fertilizzanti come KNO₃
- ☀ **SO₄**: piogge acide, fertilizzanti, ecc.
- ☀ **Na**: essendo associato al Cl ha le sue stesse origini, inoltre, è presente nei sali di Na₂CO₃, Na₂SO₄, e borato di sodio, e utilizzato nelle industrie per carta, saponi, detersivi, ecc.

Tipologie inquinanti

Possiamo fare anche una distinzione delle sorgenti di inquinamento separando le fonti antropiche da quelle naturali:

Sorgenti naturali:

- Natura chimica delle rocce su cui scorre l'acqua
- Percolato di urina di animali
- Feci di animali
- Frane e smottamenti
- Sorgenti vulcaniche

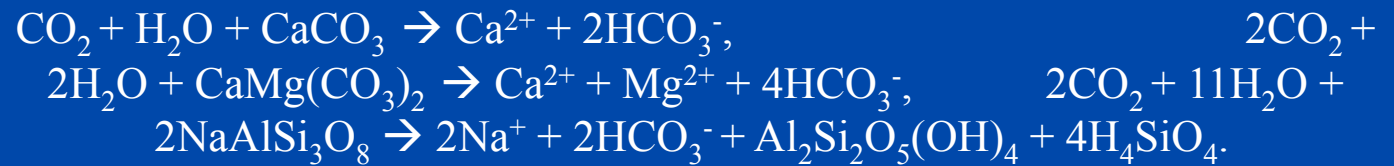
Sorgenti antropiche:

- Industrie chimiche
- Industrie conciarie
- Centrali elettriche a oli combustibili, a carbone, a gas.
- Industrie cartarie
- Industrie belliche
- Scarichi domestici
- Distributori di benzina
- Trasporti navali di sostanze chimiche e/o tossiche
- Scorie radioattive
- Discariche
- (Inceneritori)
- Liquidi fotografici

L'origine del bicarbonato (HCO₃)

In soluzione acquosa lo ione bicarbonato è dipendente dal pH del mezzo e rappresenta l'alcalinità totale espressa come HCO₃

98% naturale



Origine weathering	% di HCO ₃ ⁻ totale dovuto alla CO ₂ del suolo	% di HCO ₃ ⁻ totale dovuto dai minerali carbonatici
Calcite + Dolomite	27	34
Ca-silicati	13	-
Mg-silicati	15	-
Na-silicati	6	-
K-silicati	3	-
Totale	64	34

Percentuali di HCO₃⁻ derivante dai processi weathering delle rocce calcolato sulla base del contenuto medio delle acque dei fiumi mondiali (da Berner & Berner, 1996).

L'origine del Solfato (SO_4)

Origine	% di SO_4 totale
Evaporiti	22
Pirite	11
Atmosferico (piogge, vulcanismo, ecc)	13
Inquinamento	54 (43)?

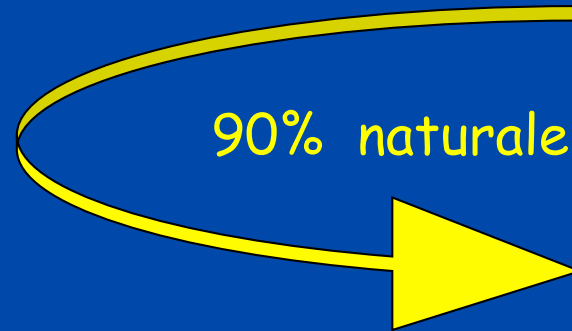
esempio ossidazione pirite:



dove H_2SO_4 , essendo un acido forte, sarà completamente dissociato:



L'origine del Calcio e Magnesio (Ca e Mg)



Origine weathering	% di Ca totale	% di Mg totale
Calcite, CaCO_3	52	-
Dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	13	36
Minerali CaSO_4	8	-
Ca-silicati	18	-
Mg-silicati	-	54

Percentuali di Ca e Mg derivante dai processi weathering delle rocce calcolato sulla base del contenuto medio delle acque dei fiumi mondiali (da Berner & Berner, 1996).

L'origine del Cloruro e Sodio (Cl e Na)

Cl

70% naturale
30% antropico

Origine

% di Cl totale

Evaporiti	57
Silicati	-
Atmosferico (Sali ciclici)	13
Inquinamento	30

Na

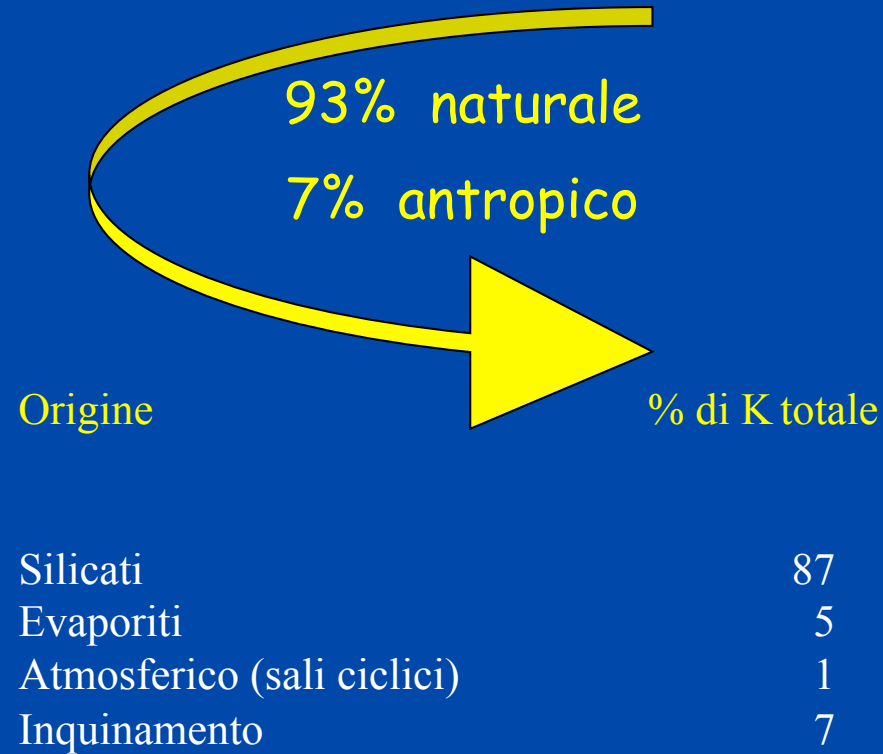
72% naturale
28% antropico

% di Na totale

Evaporiti	42
Silicati	22
Atmosferico (Sali ciclici)	8
Inquinamento	28

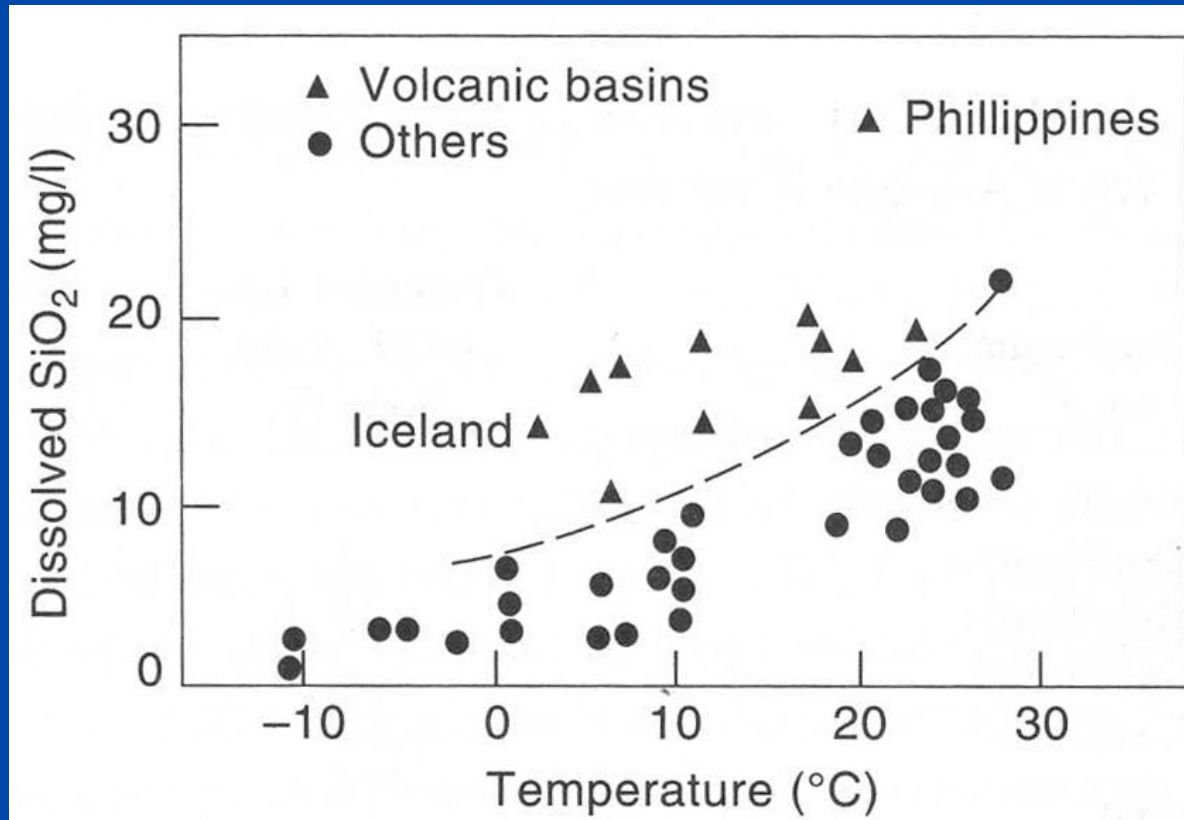
Percentuali di Cl e Na derivante dai processi naturali e antropici calcolato sulla base del contenuto medio delle acque dei fiumi mondiali (da Berner & Berner, 1996).

L'origine del Potassio (K)



Percentuali di K derivante dai processi naturali e antropici calcolato sulla base del contenuto medio delle acque dei fiumi mondiali (da Berner & Berner, 1996).

L'origine della $\text{SiO}_2(\text{aq.})$



100% naturale

La silice disciolta nelle acque dei fiumi è essenzialmente dovuta all'alterazione delle rocce silicatiche. Il tasso di dissoluzione dipende dalla temperatura e dalla litologia (da Berner & Berner, 1996).

TDS: Total Dissolved Solids

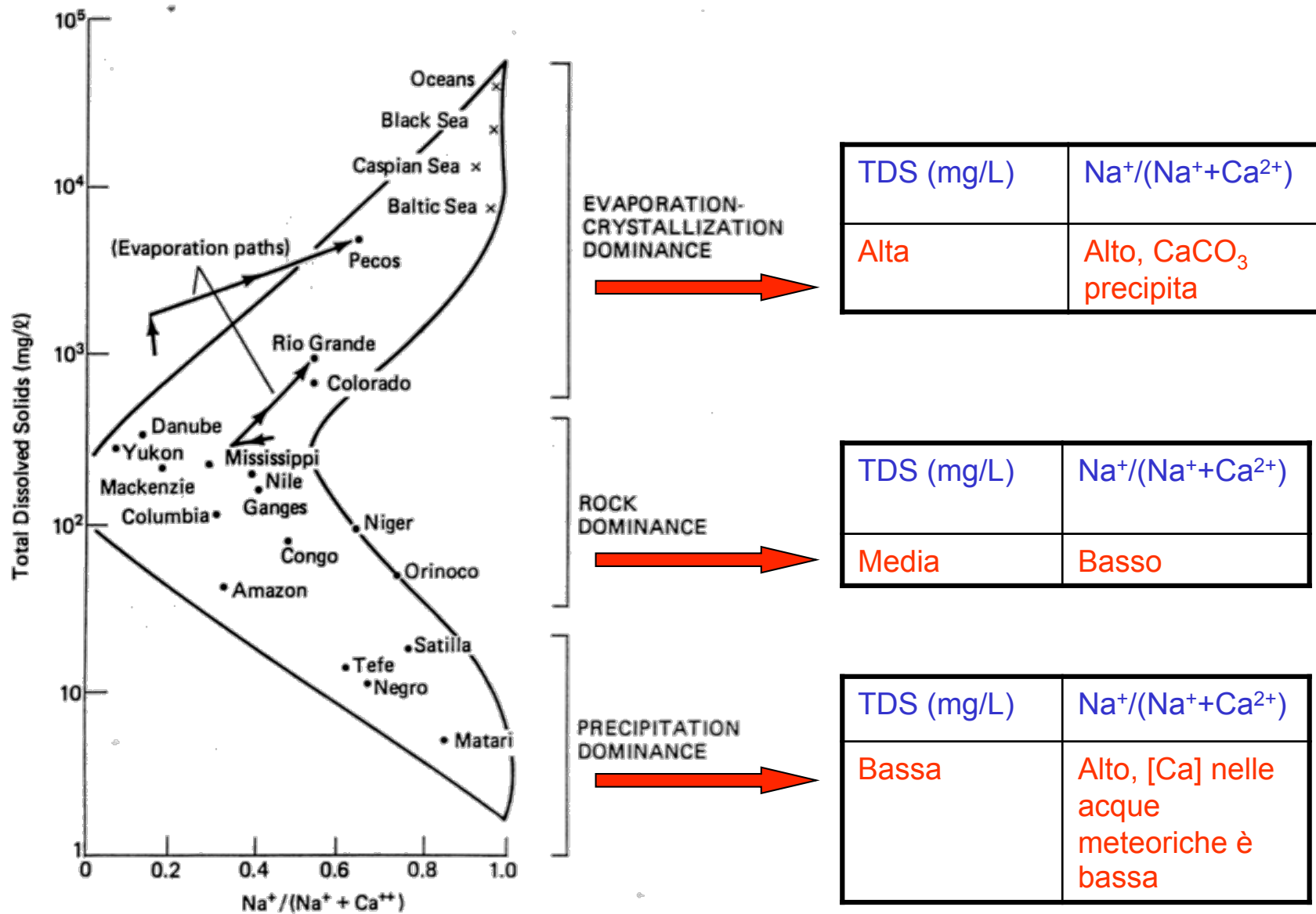
Somma delle concentrazioni degli ioni maggiori in soluzione

In base al valore di TDS, le acque possono essere classificate nel modo seguente:

TIPO	TDS (mg/L)
Acqua dolce (fresh water)	<1000
Acqua salmastra (brackish water)	1000-10000
Acqua salina (saline water)	10000-100000
Acqua molto salata (brine)	>100000

TDS media delle acque dei fiumi mondiali = 110 mg/L

Classificazione Chimica dei fiumi secondo Gibbs (1970)

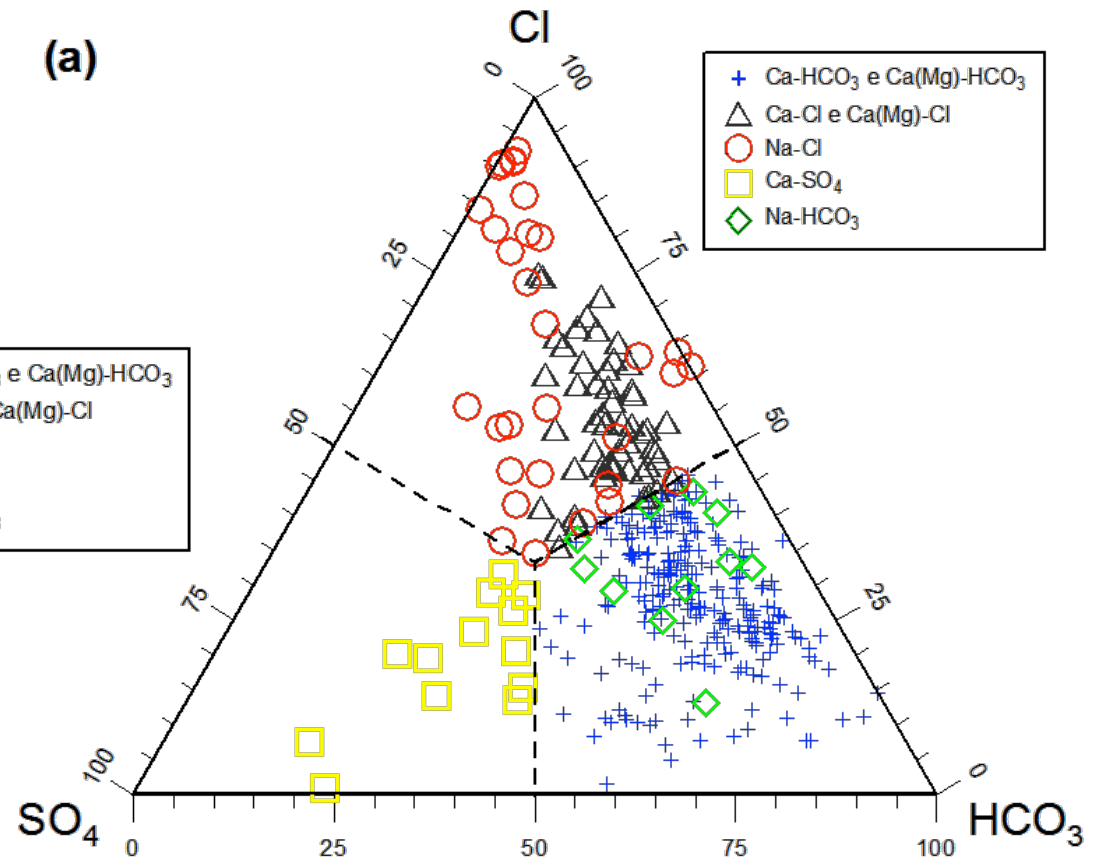


FACIES IDROCHIMICA

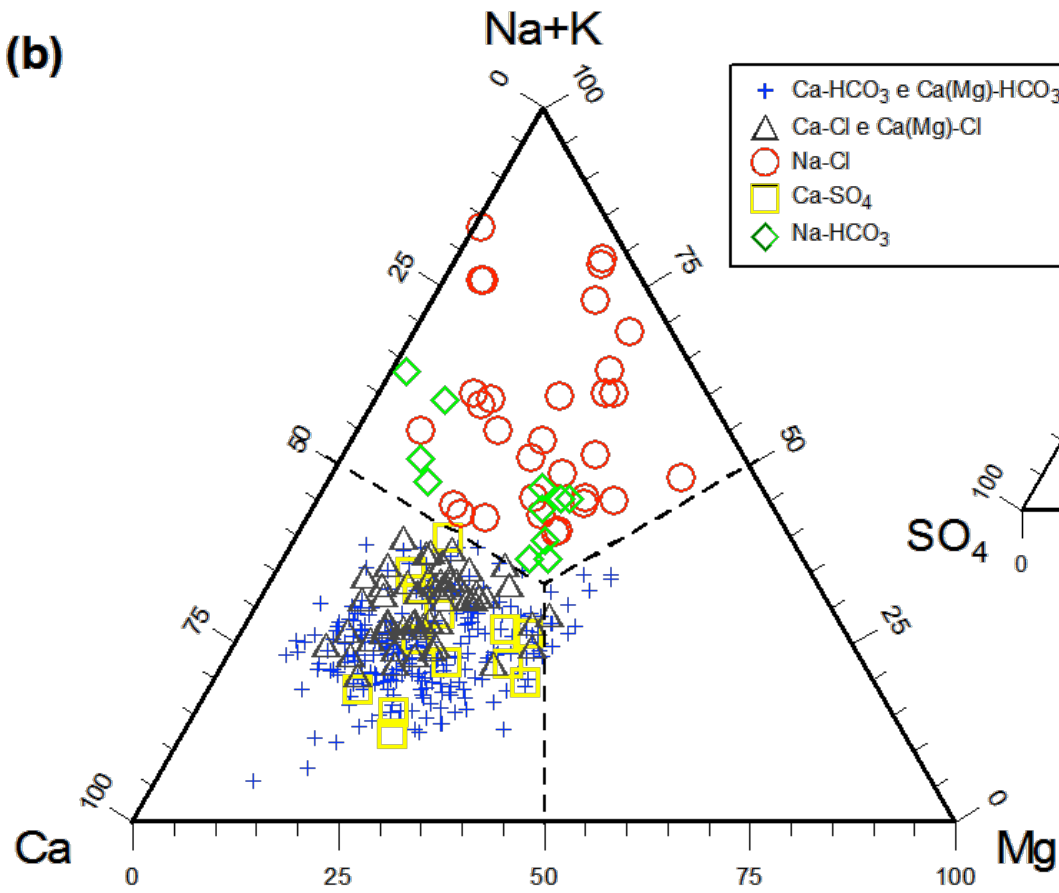
termine utilizzato per descrivere le caratteristiche chimiche acquisite da un corpo d'acqua a contatto con le rocce.

- L'acqua a contatto con le rocce che scorre superficialmente o che circola dentro un acquifero assume una composizione chimica particolare che dipende (anche) dal contesto litologico.
- I diagrammi classificativi aiutano a caratterizzare la facies idrochimica dei campioni di acqua raccolti.

(a)



(b)



classificare un'acqua con il diagramma di Langelier-Ludwig (LL)

Calcolo della sommatoria cationi ed anioni

Ricalcolo a 50 delle specie a coppie: valori di reazione

Inserimento punto nel diagramma e definizione del tipo di acqua

Calcolo della sommatoria cationi ed anioni: Cat=3.39; An=3.42

Calcolo della variazione spalla a coppia:

Na+K=1.17; Ca+Mg=2.22; HCO₃+CO₃=2.48; Cl+SO₄=0.99

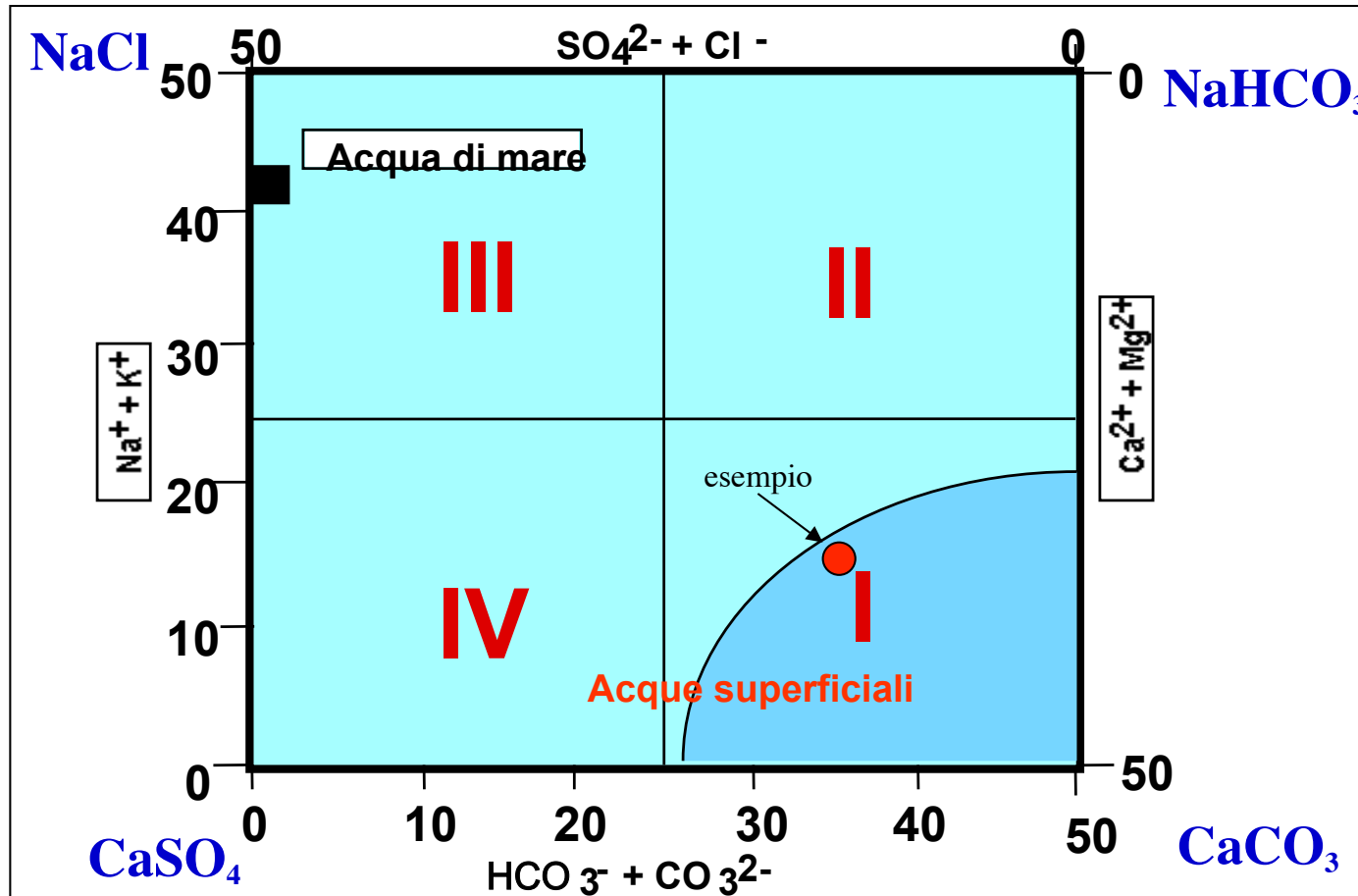
Ricalcolo a 50 delle specie a coppia: valori di reazione:

1.17 (Na+K) / 2.22 (Ca+Mg) = 0.527

2.48 (HCO₃+CO₃) / 2.48 (HCO₃+CO₃) = 1.0

0.99 (Cl+SO₄) / 2.48 (HCO₃+CO₃) = 0.4

Valori di reazione

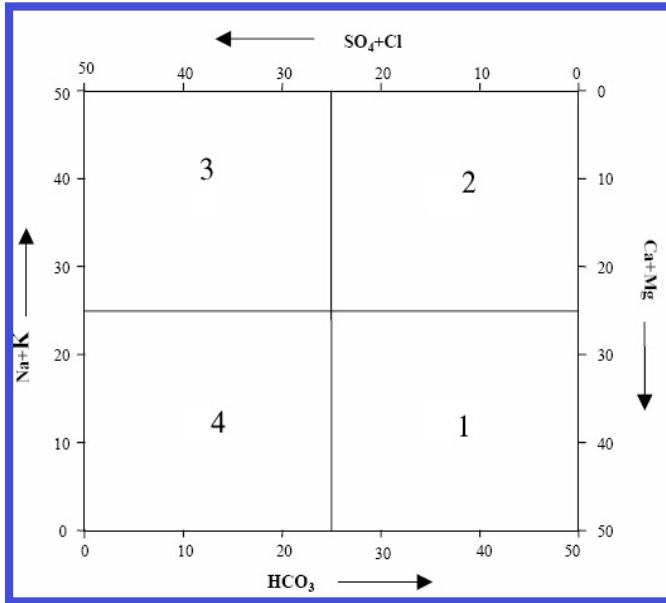


I Acque bicarbonato alcalino terrose

II Acque bicarbonato alcaline

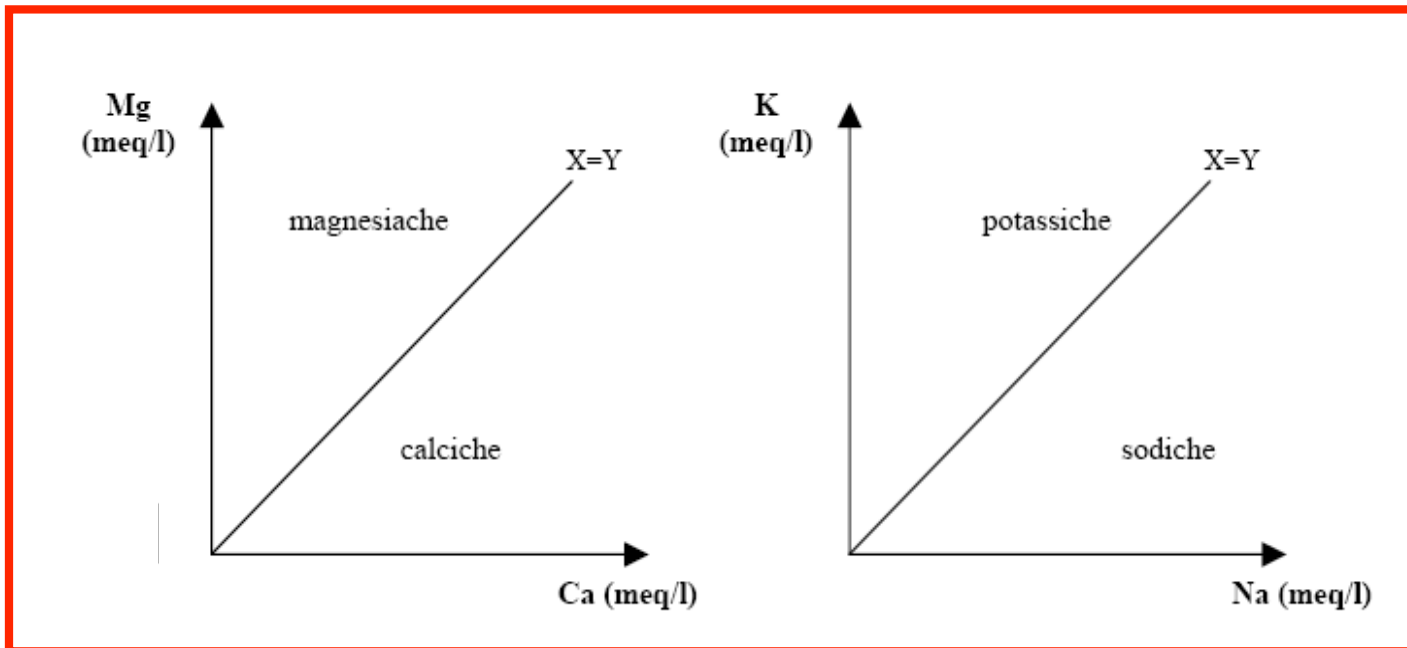
III Acque solfato-clorurato alcaline

IV Acque solfato alcalino terrose



Mantenendo costante i raggruppamenti dei cationi, si possono costruire gli altri due diagrammi LL (LLCl e LLSO4) che hanno cloro e solfato, rispettivamente, come anioni isolati. Questi due diagrammi permettono di distinguere, all'interno delle acque solfato-clorurate, quelle a cloruro o solfato dominante.

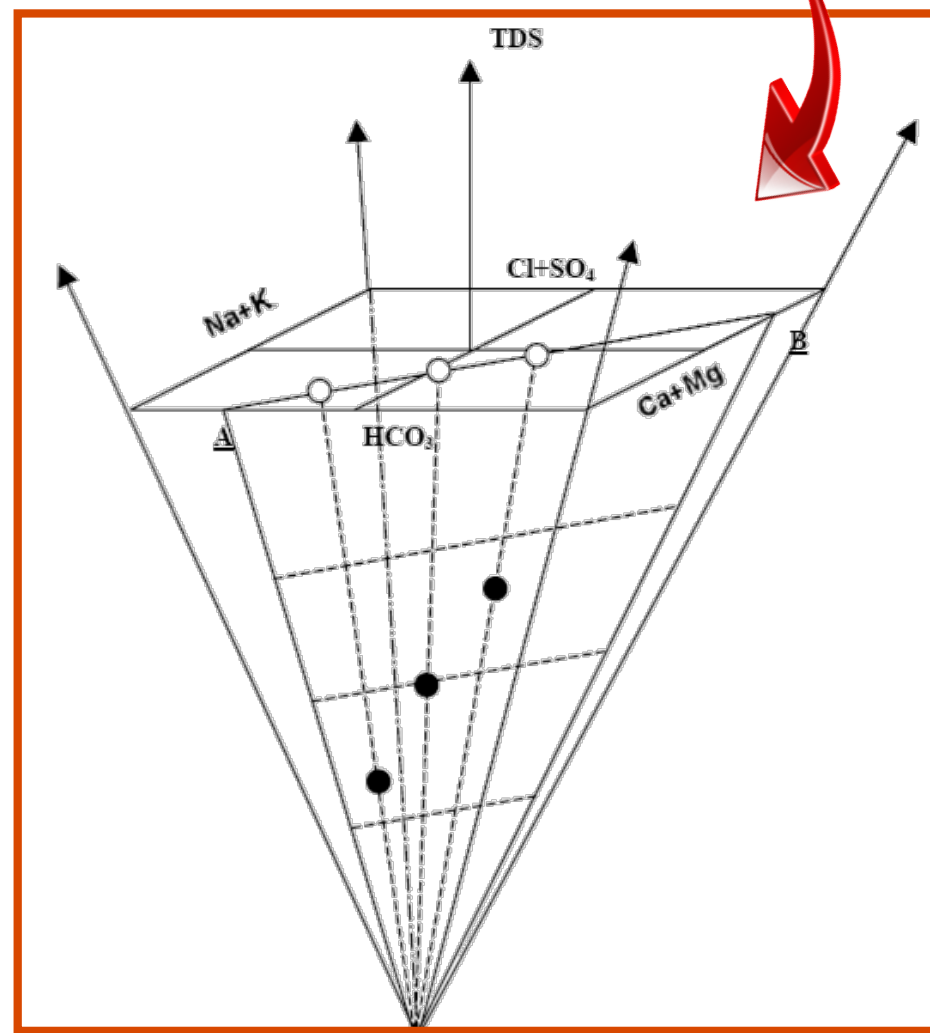
In aggiunta, i diagrammi binari K vs. Na e Mg vs Ca, permettono di affinare la classificazione distinguendo, all'interno delle acque alcaline, quelle a Na o K dominante e, all'interno delle acque alcalino terrose, quelle a calcio o magnesio dominante.



Nei diagrammi classificativi LL non sono considerate le concentrazioni assolute delle singole specie ioniche. Ne consegue che due o più campioni che occupano la stessa posizione potrebbero differire per la loro salinità ionica totale (SIT o TDS: Total Dissolved Solid).

La piramide di LL può pertanto permettere di individuare mescolamenti tra acque appartenenti a differenti famiglie. In tal caso, se non intervengono fenomeni di precipitazione nel processo di miscelazione, i punti rappresentativi delle acque devono cadere su uno stesso allineamento non solo sul diagramma quadrato (sezione basale della piramide LL) ma anche nelle sezioni triangolari.

Per avere un diagramma con una capacità discriminante in tal senso, bisogna interpretare il diagramma quadrato LL come la base di una piramide il cui asse rappresenta la SIT o TDS espressa in eq/L o meq/L.



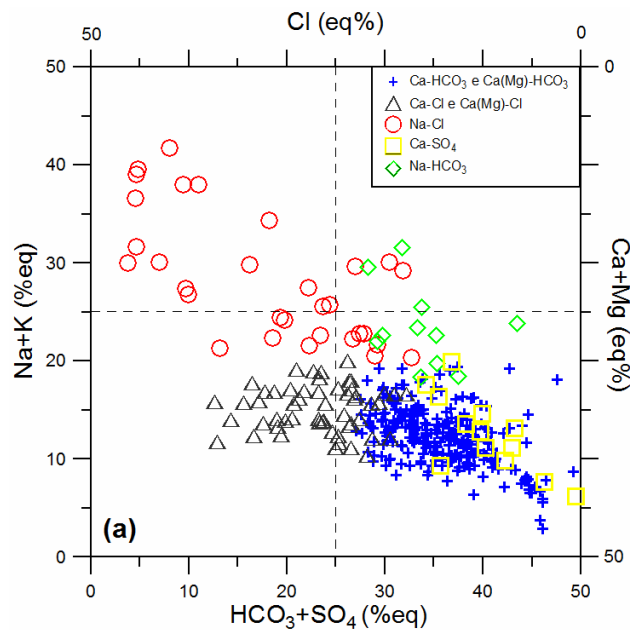
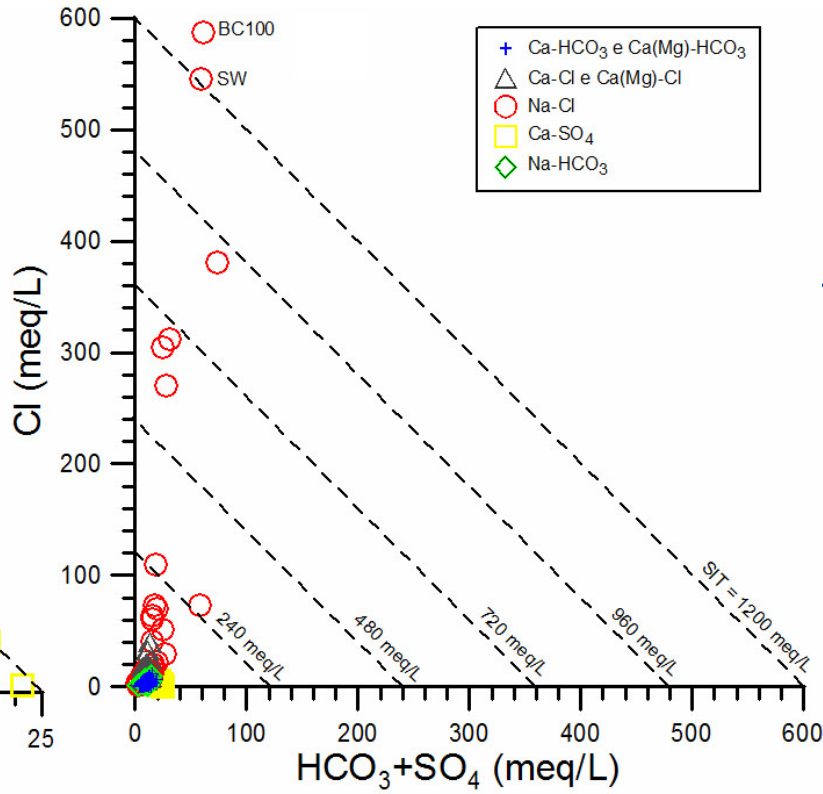
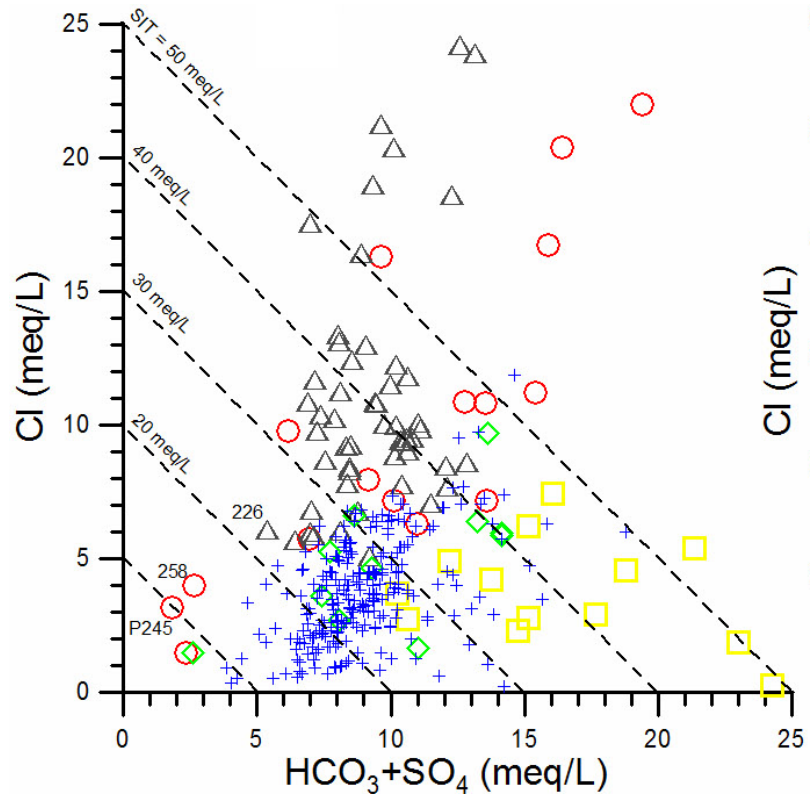
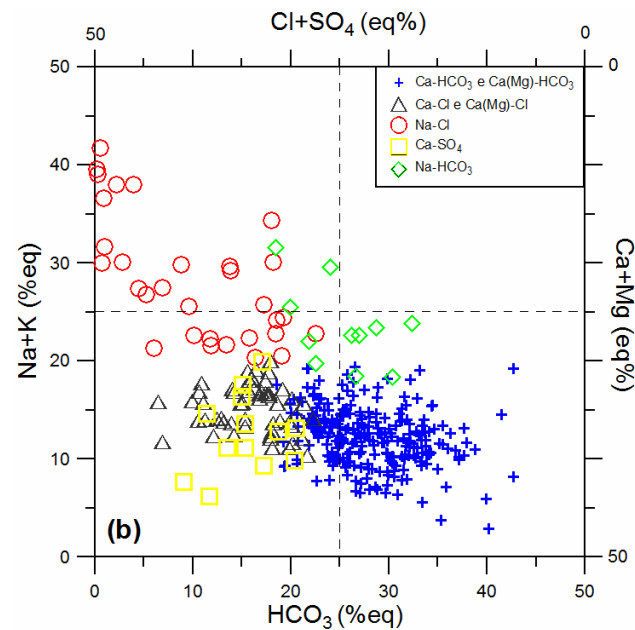


diagramma LL (Cl)

diagramma LL (Cl+SO4)



sezioni LL (Cl)

Peso equivalente:

Massa/valenza

Una mole é la quantità di una specie chimica e si riferisce al numero di Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23}$) di molecole rappresentate da una formula. La massa molare di una sostanza é la massa espressa in grammi di una mole di quella sostanza.

Esempio: 1 mole di HCl ha massa 36.453g.

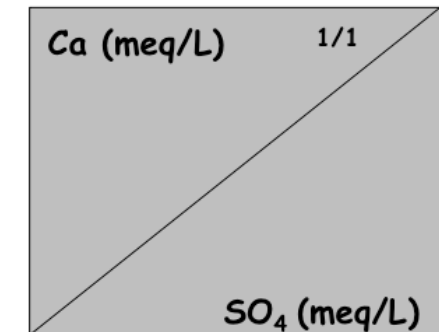
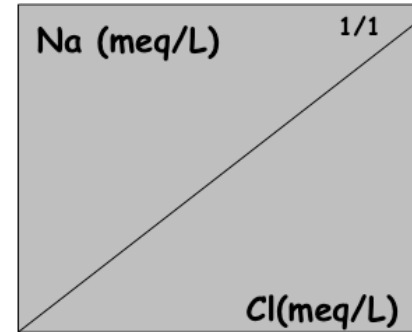


TABLE 5.9 Carbonate and Evaporite Weathering Reactions

Reaction	Molar Ratio of Products in solution
$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	$\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 1:1$
$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{++} + \text{SO}_4^{--}$	$(\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++})/(\frac{1}{2}\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{--}) = 1:1$
$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{++} + 2\text{HCO}_3^-$	$(\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++})/(\frac{1}{2}\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{--}) = 1:1$
$2\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Ca}^{++} + \text{SO}_4^{--} + 2\text{HCO}_3^-$	$(\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++})/(\frac{1}{2}\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{--}) = 1:1$
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} + 4\text{HCO}_3^-$	$(\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++})/(\frac{1}{2}\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{--}) = 1:1$
$2\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Ca}^{++} + 2\text{Mg}^{++} + 2\text{SO}_4^{--} + 4\text{HCO}_3^-$	$(\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++})/(\frac{1}{2}\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{--}) = 1:1$

Note: Mineral names are: NaCl is halite; CaSO₄ is anhydrite, CaCO₃ is calcite, CaMg(CO₃)₂ is dolomite.

L'utilizzo dei meq/L permette di rapportarci alla stechiometria ovvero sia ai processi di dissoluzione in particolare quelli congruenti



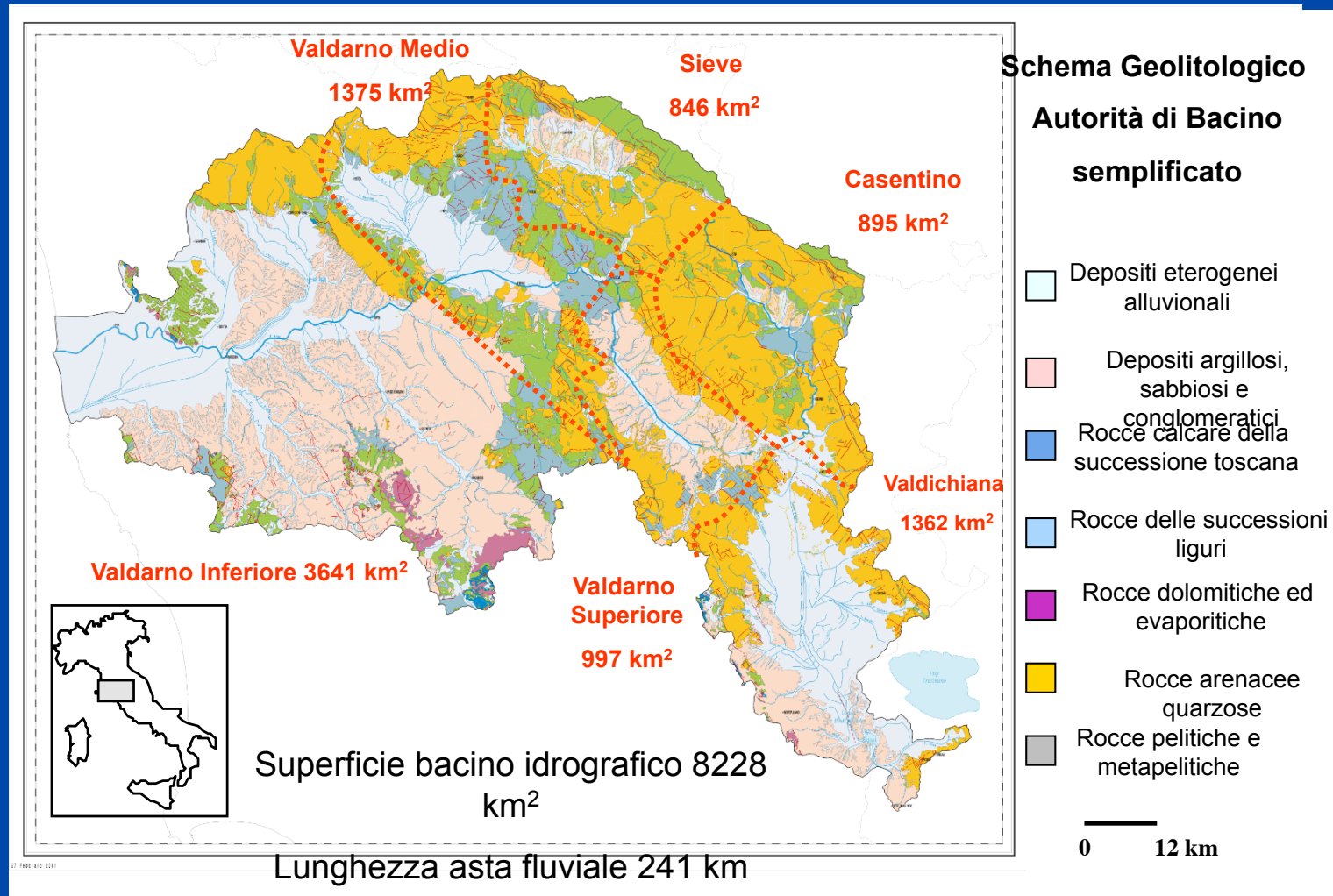
Le reazioni di alterazione,
alcuni esempi:



Rapporti molari di 1:1 per Na:Cl e Ca:SO₄,

mentre 1:2 per (Ca+Mg):(HCO₃⁻)

Caratteristiche geolitologiche



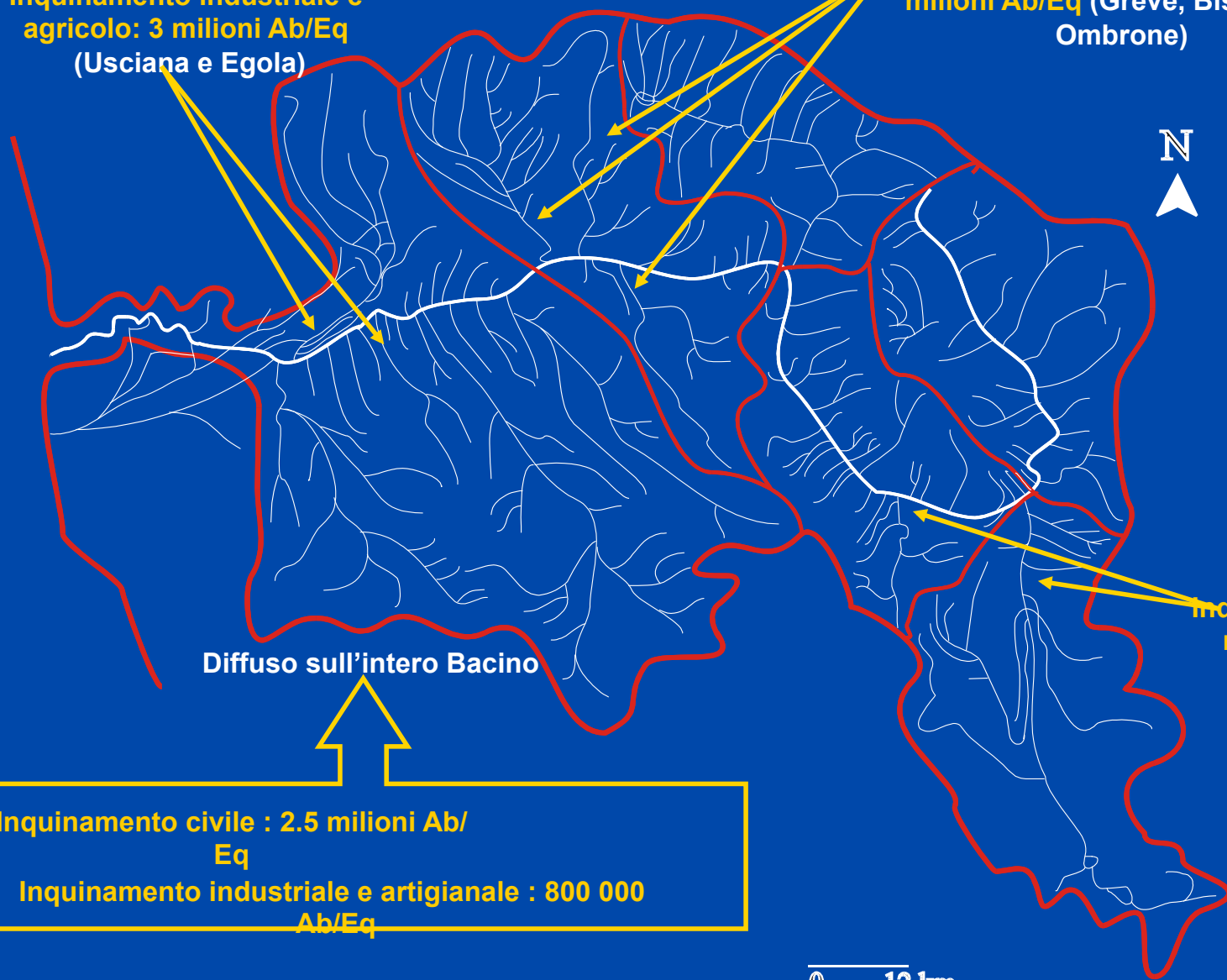
**Carico inquinante complessivo stimato nel Bacino Arno
(CIVILE, ZOOTECNICO, INDUSTRIALE E AGRICOLO)**



EQUIVALENTE A 8.5 MILIONI DI ABITANTI

Inquinamento industriale e agricolo: 3 milioni Ab/Eq (Usciana e Egola)

Inquinamento industriale: 1.2 milioni Ab/Eq (Greve, Bisenzio e Ombrone)



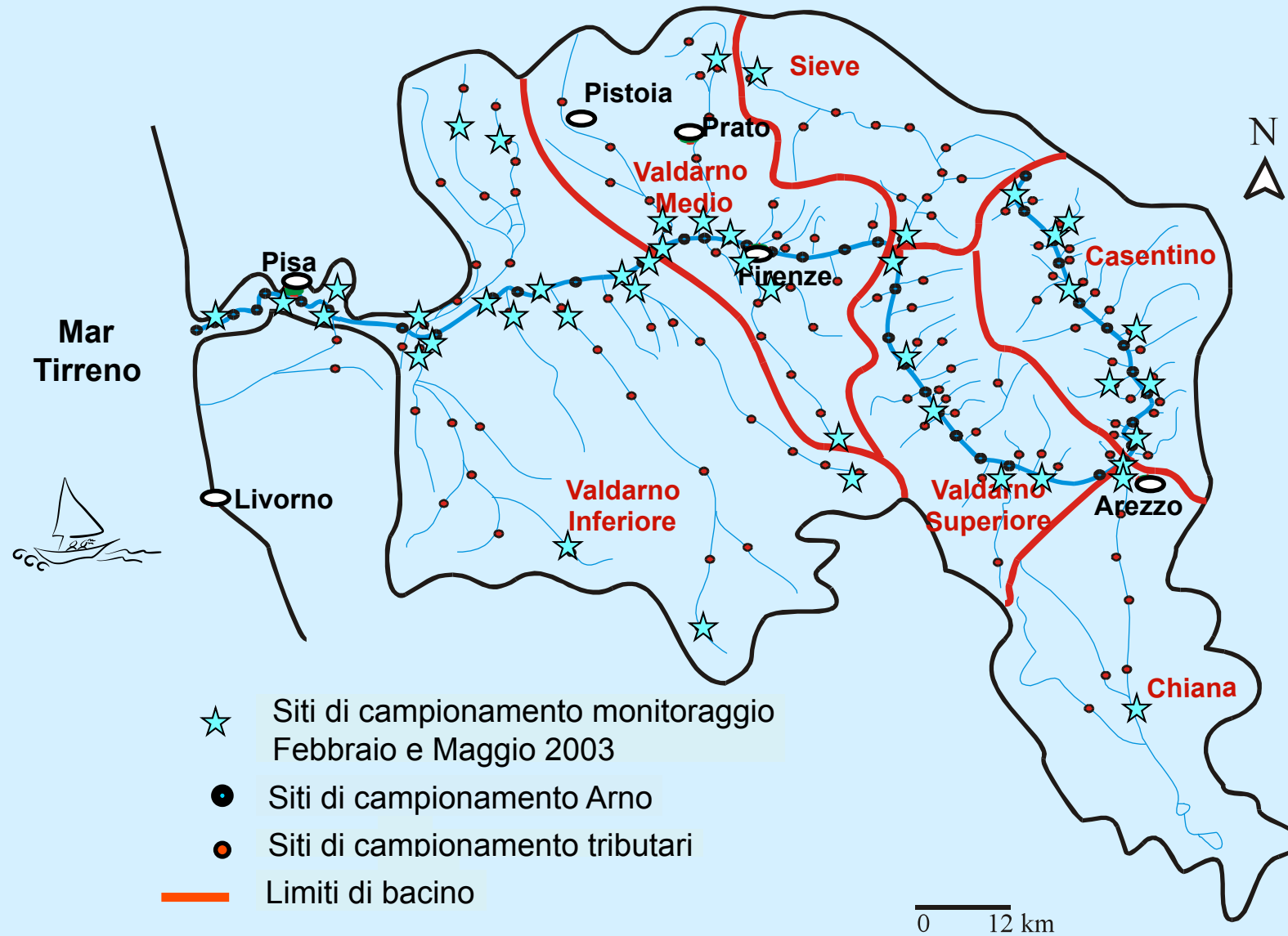
Inquinamento zootecnico: 1 milioni Ab/Eq (Ambra e Chiana)

Diffuso sull'intero Bacino

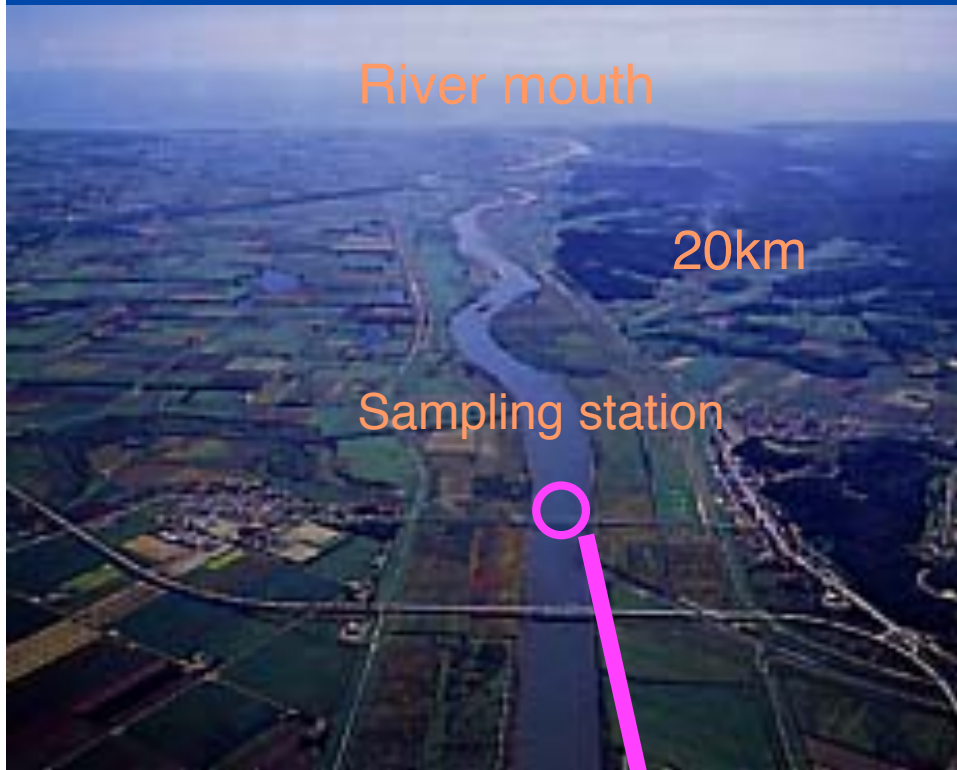
**Inquinamento civile : 2.5 milioni Ab/Eq
Inquinamento industriale e artigianale : 800 000 Ab/Eq**

0 12 km

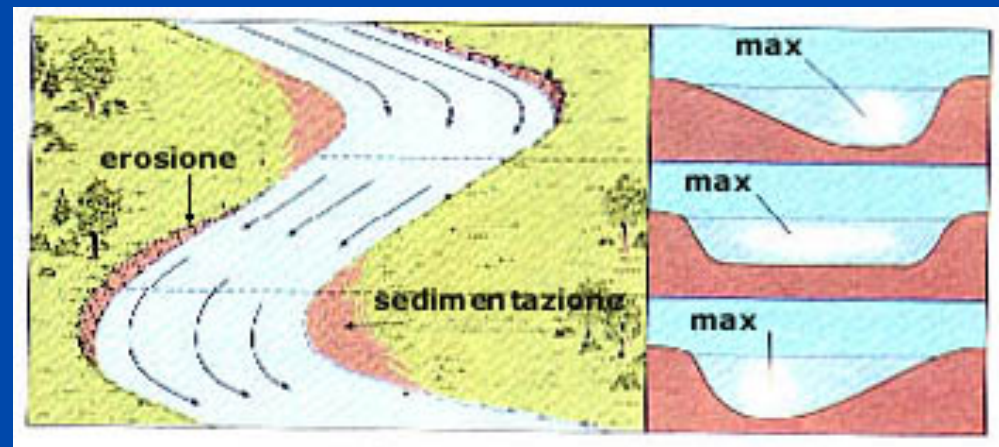
Reticolo idrografico e siti di campionamento

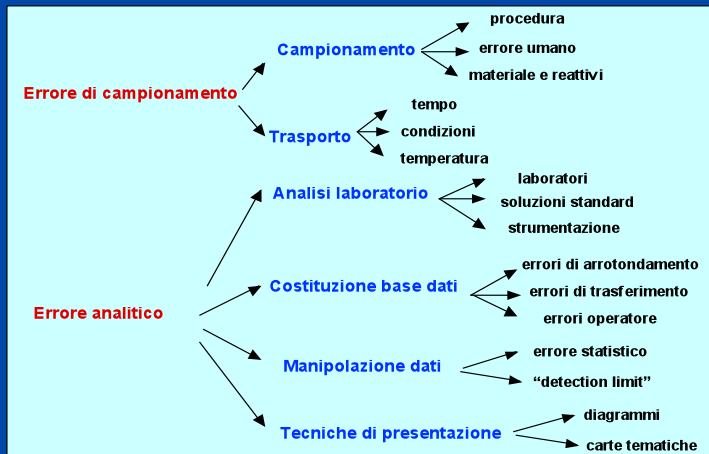


Campionamento dei fiumi



Effetti "sponda" e di "letto" dell'alveo fluviale





Verifica statistica

Variabile	Valore e	CV %
t campo	13.00±5	0.40
pH	6.85±1	1.90
cond.	0.0980±2	0.25
NO ₂	0.0020±5	25.8
NH ₄	0.0040±8	20.6
SiO ₂	7.7±3	4.27
HCO ₃	0.480±6	1.18
Ca	0.300±7	2.25
Mg	0.220±3	1.44
Cl	0.190±7	3.88
SO ₄	0.110±5	4.39
Na	0.240±6	2.64
K	0.030±1	0.01
Br	0.020±4	22.1
F	0.040±9	23.6

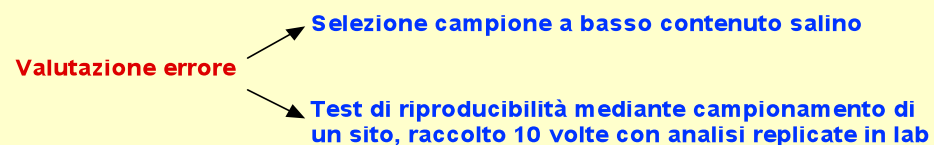
Parametro elettroneutralità (PE)

$$\Sigma cat + \Sigma an$$

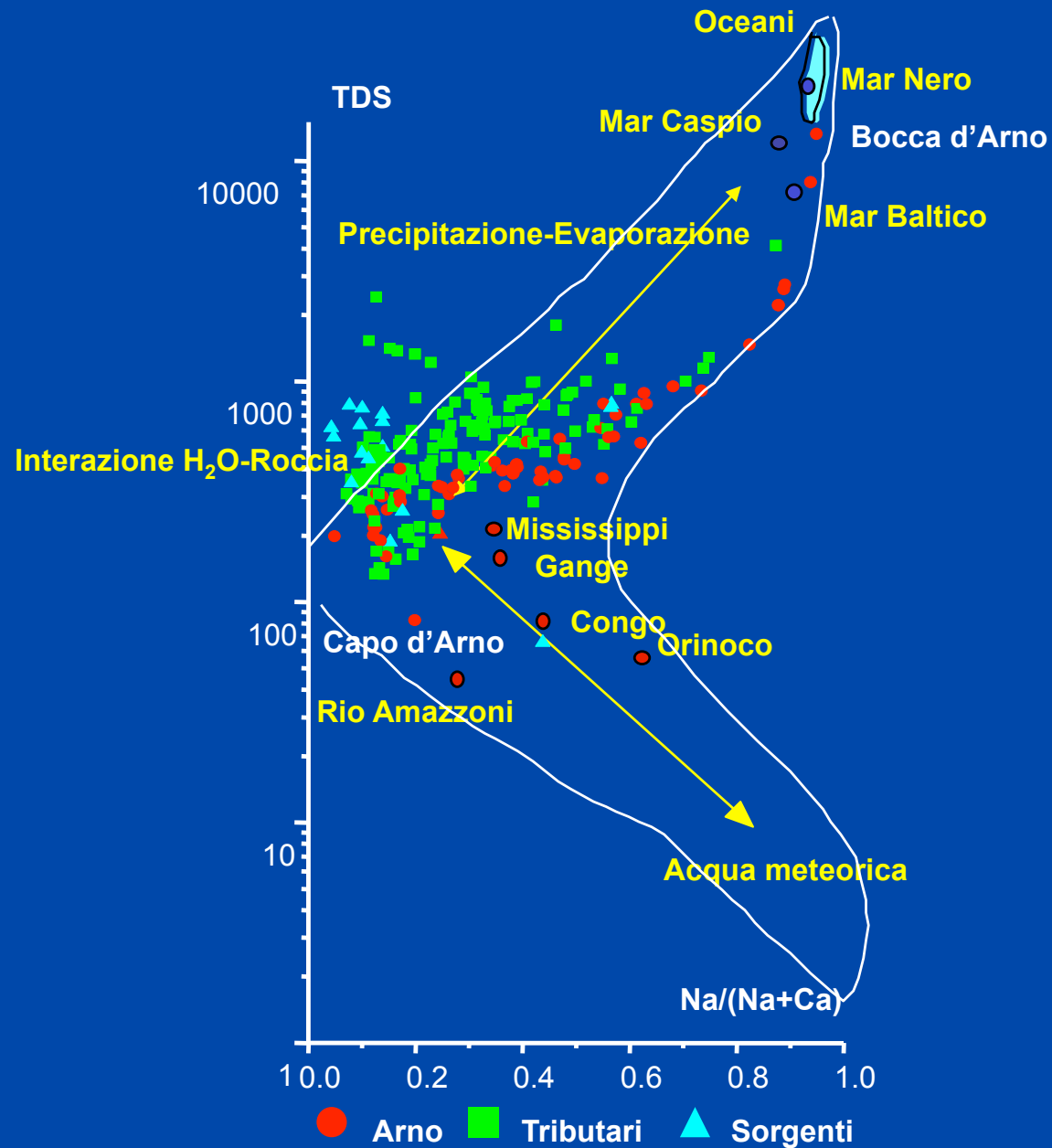
$$----- \times 100 < 5\%$$

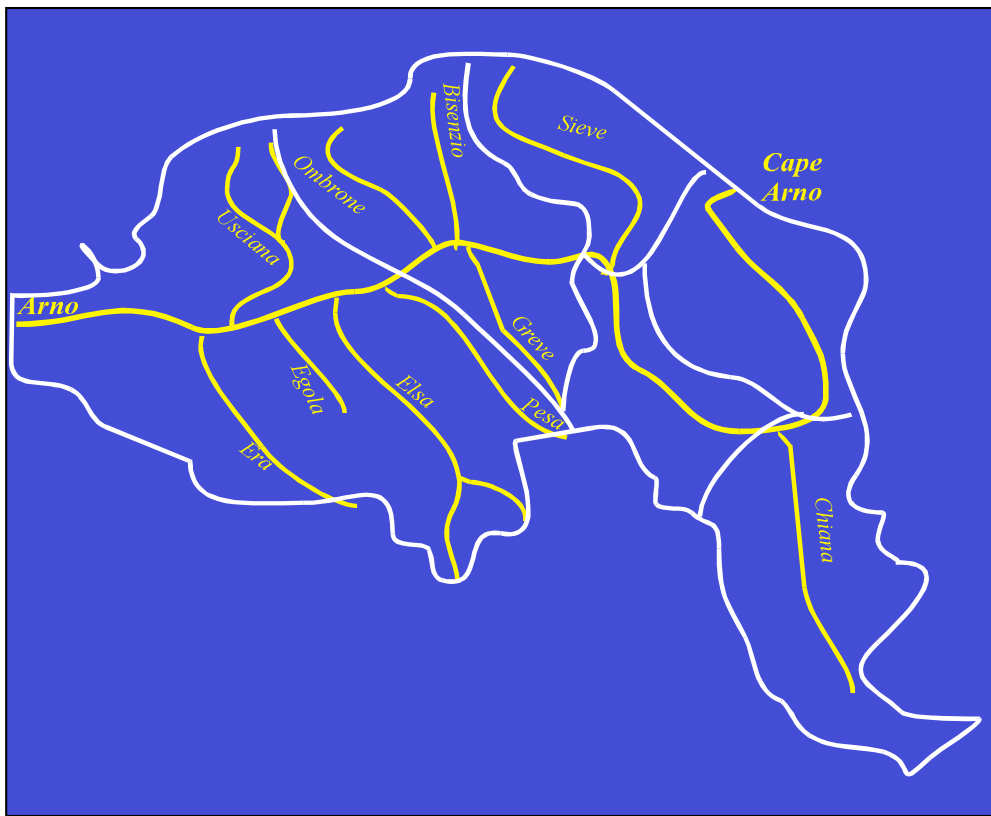
$$\Sigma cat - \Sigma an$$

Oltre il 70% dei campioni hanno PE < 2% ; ca. 20% < 3% e ca. 10% < 4%



Esempio acque del bacino Arno

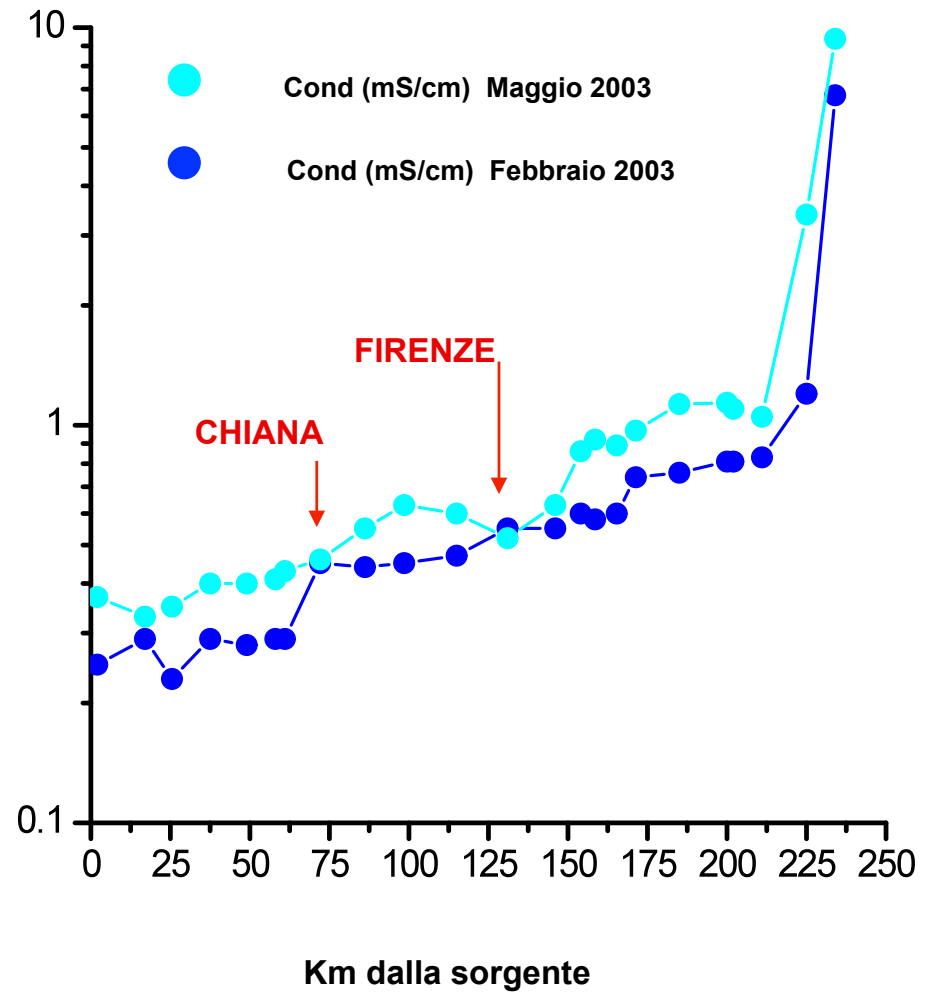




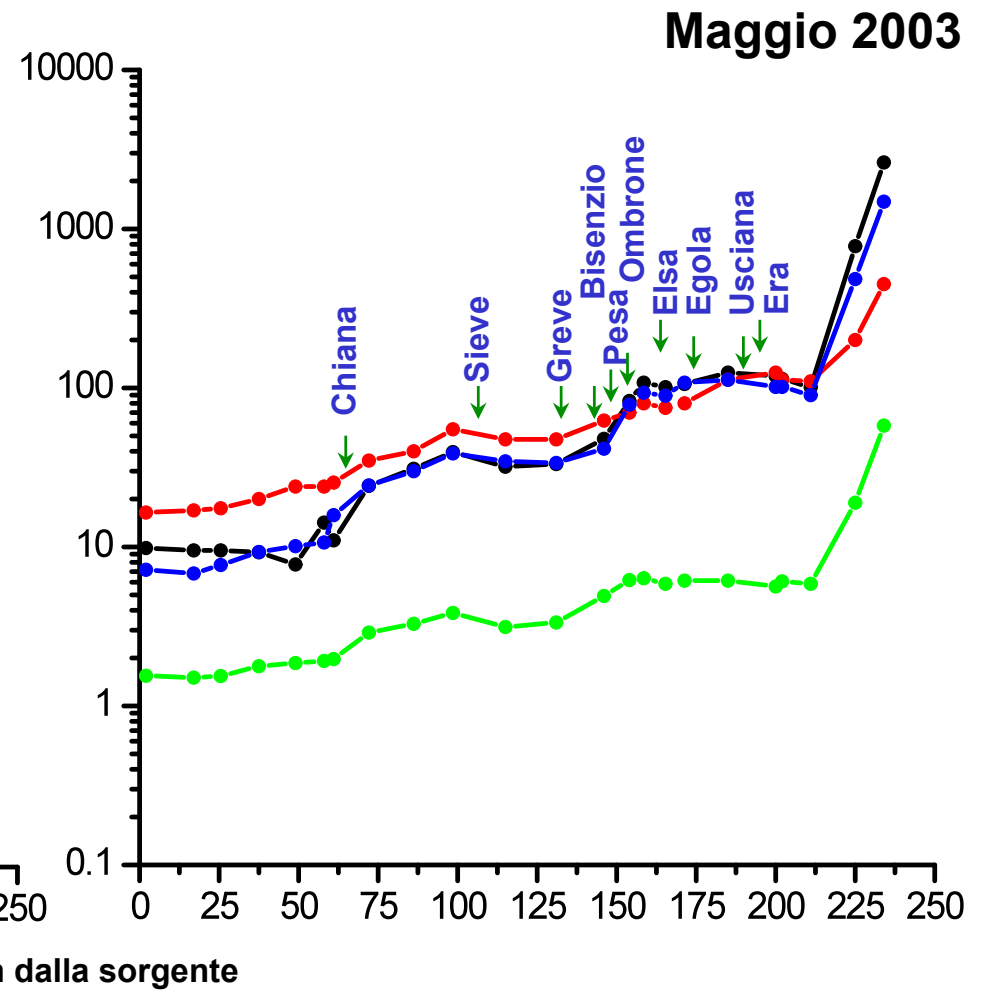
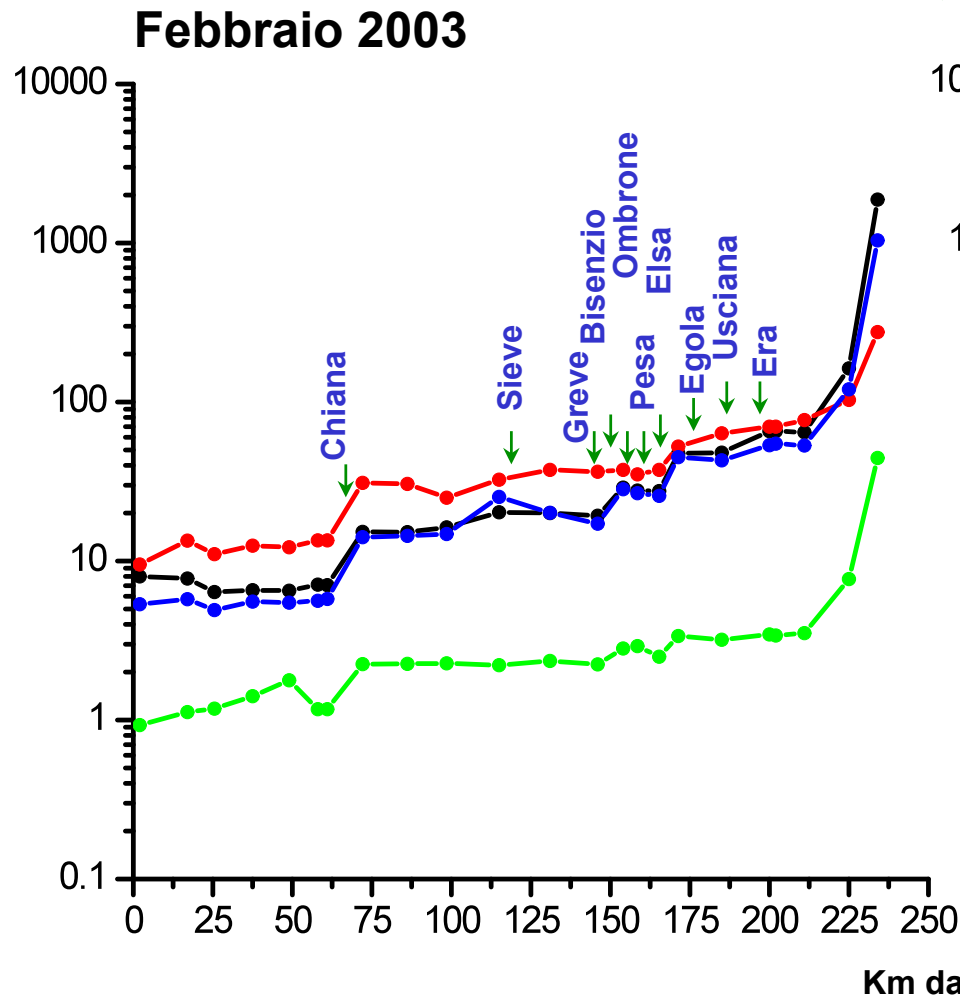
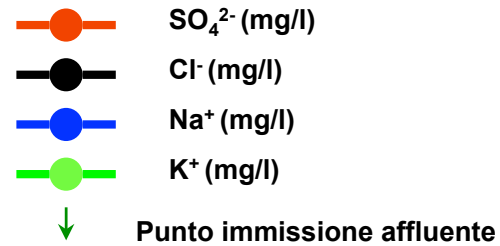
Per soluzioni a bassa salinità:

$$\sum \text{Cationi}(\text{meq} / \text{L}) = \sum \text{Anioni}(\text{meq} / \text{L}) = 10 \times \text{Cond.}(\text{mS} / \text{cm})$$

Conducibilità lungo il corso del Fiume Arno

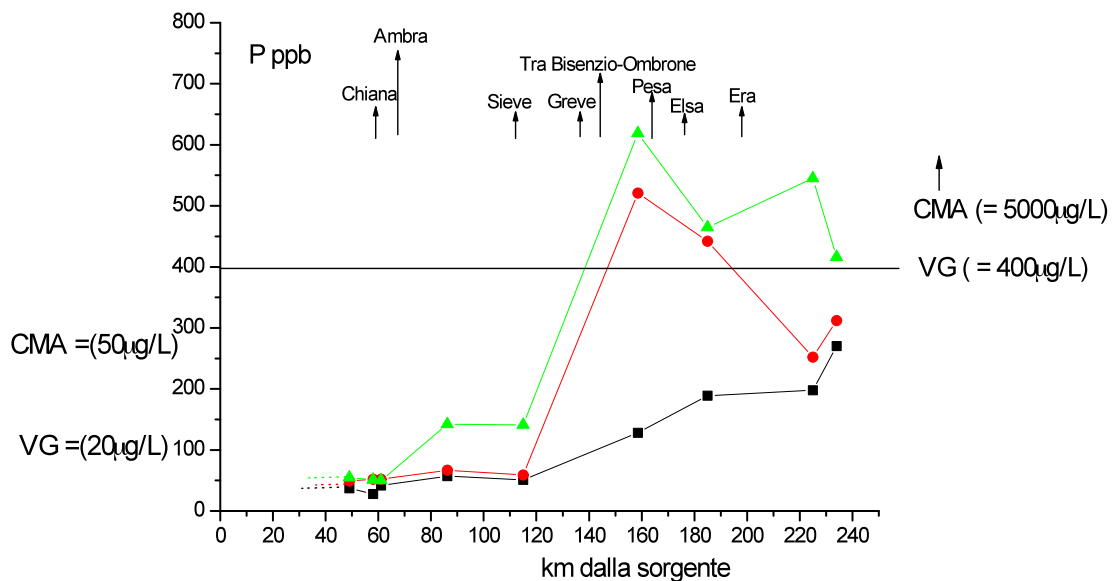
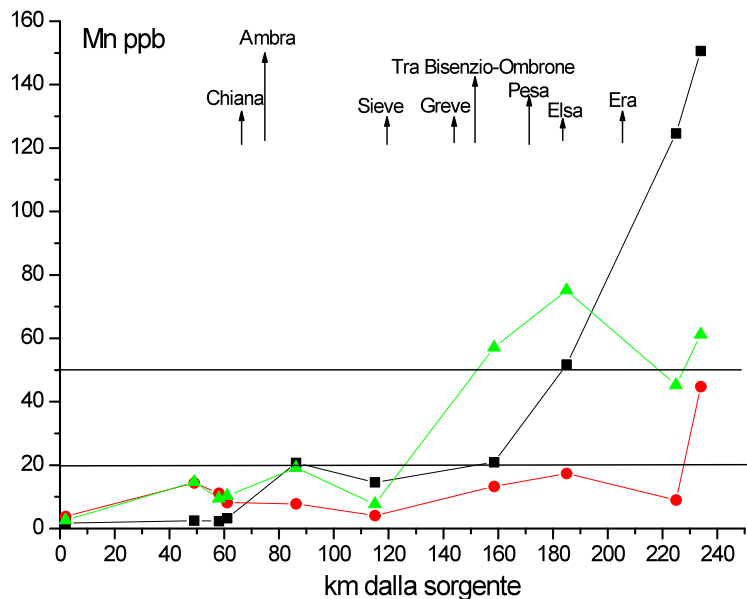
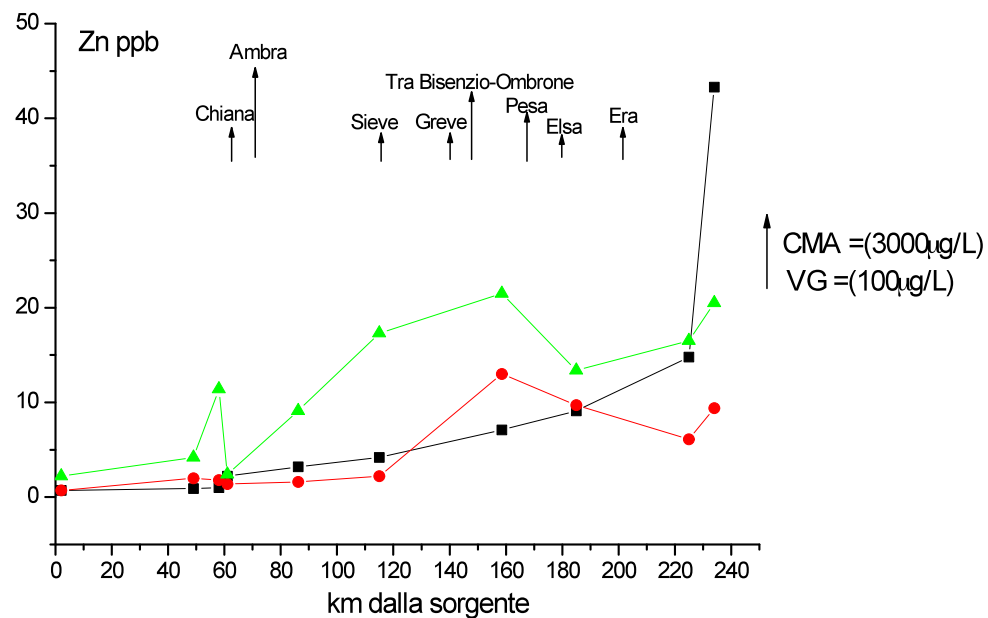
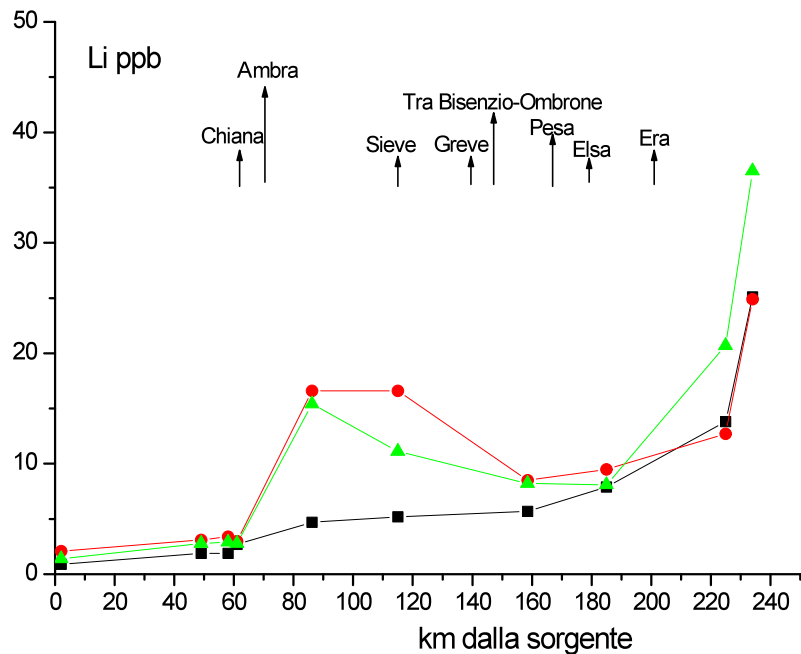


Monitoraggio specie ioniche Maggiori

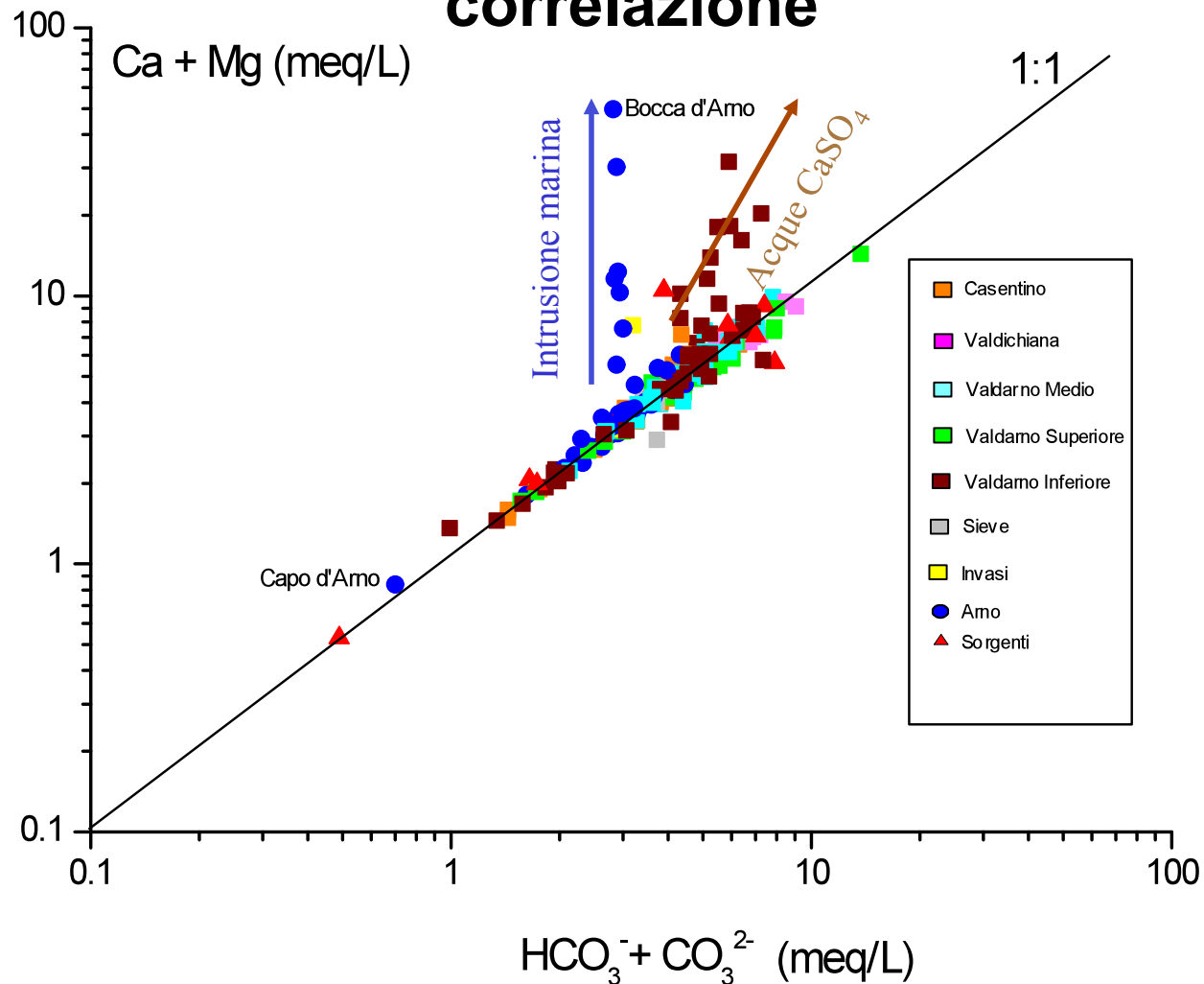


Monitoraggio elementi in tracce

■ 1 Gennaio-Febbraio 2003
 ● 2 Maggio 2003
 ▲ 5 Ottobre-Novembre 2003



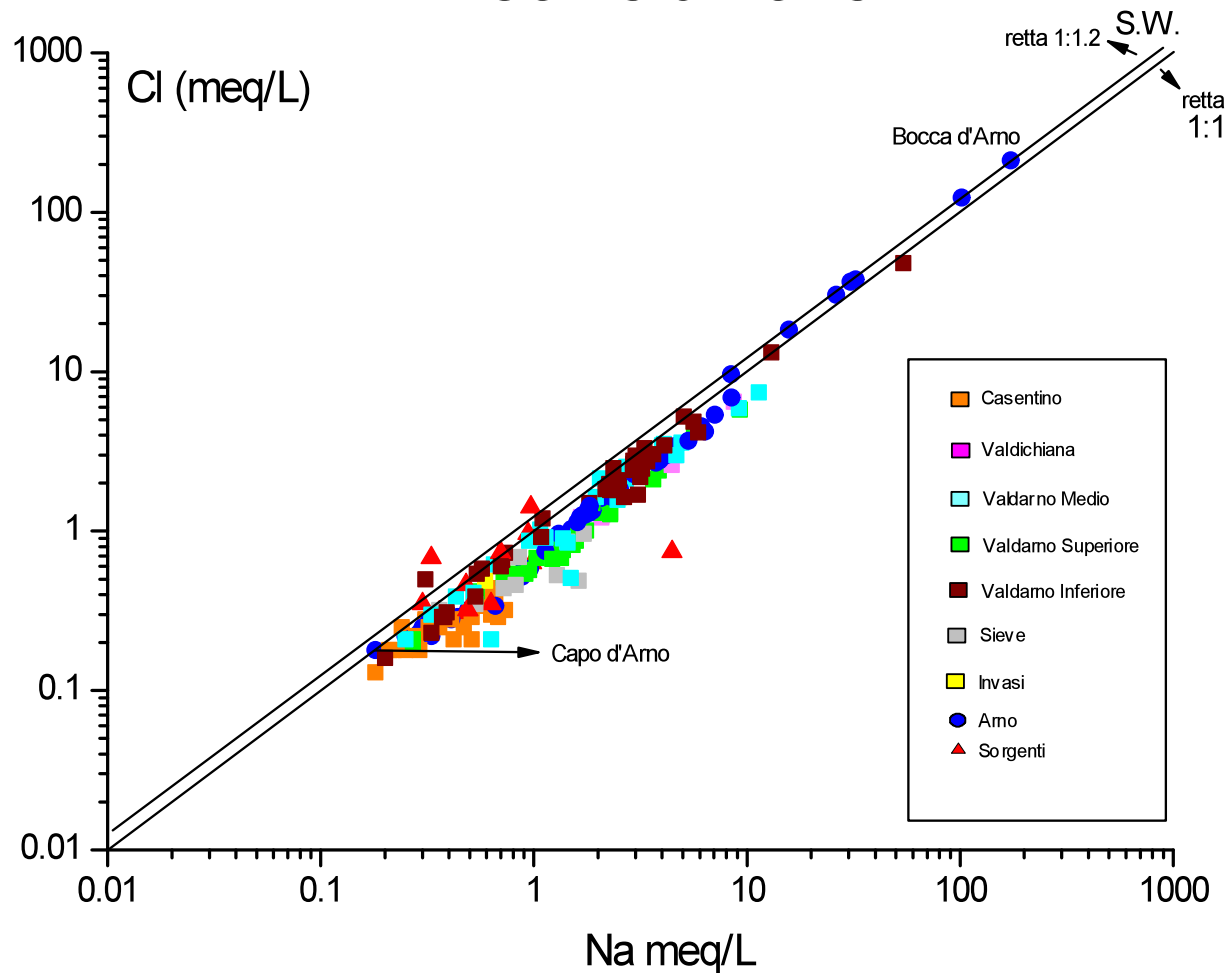
Geochimica delle acque: i diagrammi di correlazione



L'approssimazione alla retta indica la presenza di dissoluzione stechiometrica (completa dissoluzione del minerale) in acqua

Identificativo per l'origine degli elementi

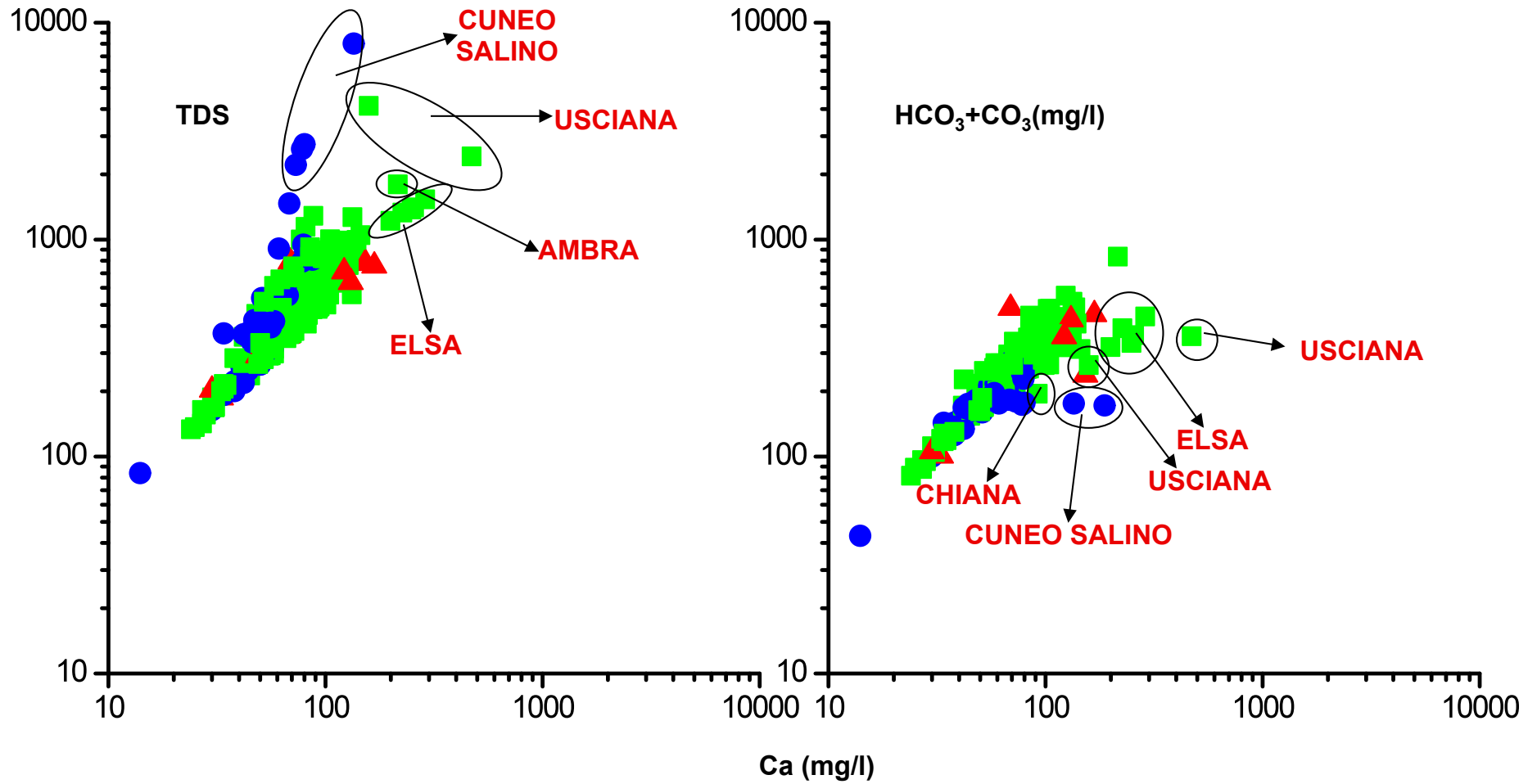
Geochimica delle acque: i diagrammi di correlazione



L'approssimazione alla retta indica la presenza di dissoluzione stechiometrica (completa dissoluzione del minerale) in acqua

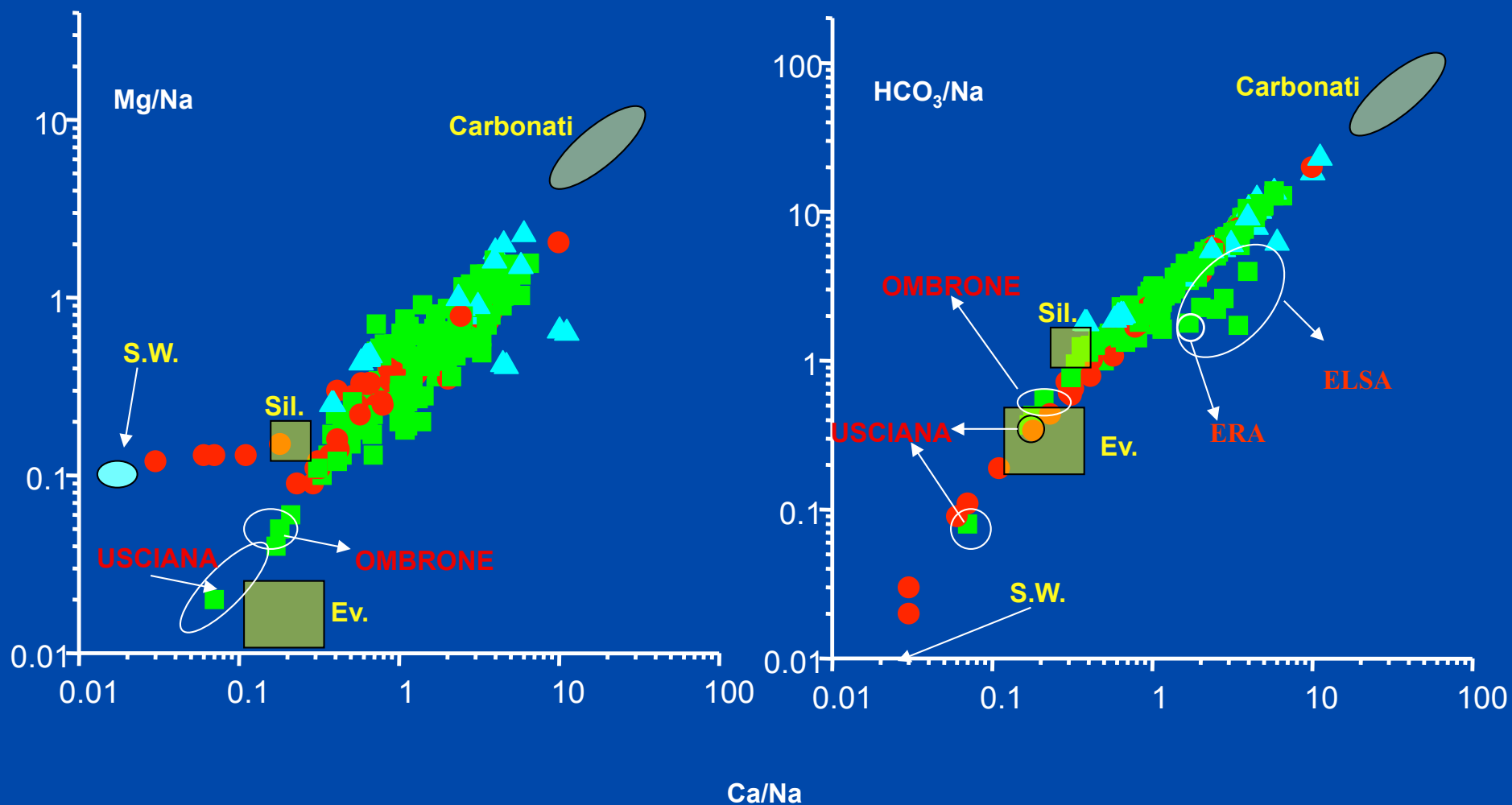
Identificativo per l'origine degli elementi

Componenti principali



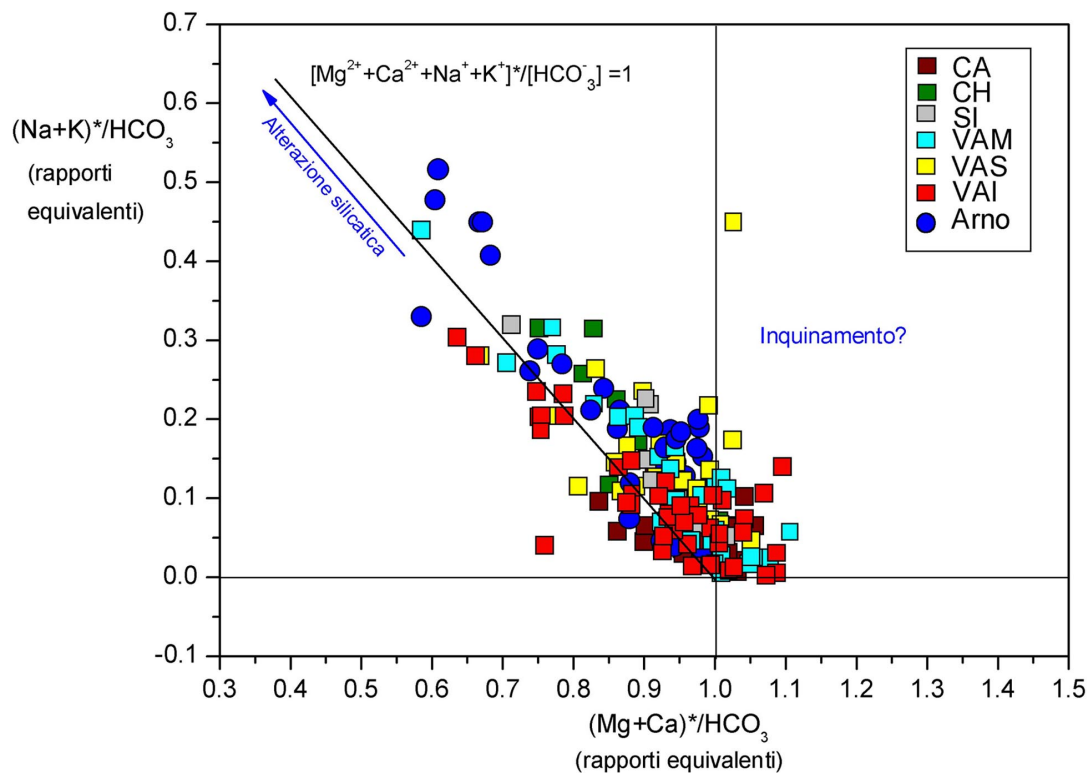
Le sorgenti dei componenti principali e i rapporti molari

● Arno ■ Tributari ▲ Sorgenti



Rapporti molari=concentrazione in mg/L/massa

Il contributo naturale ed antropico

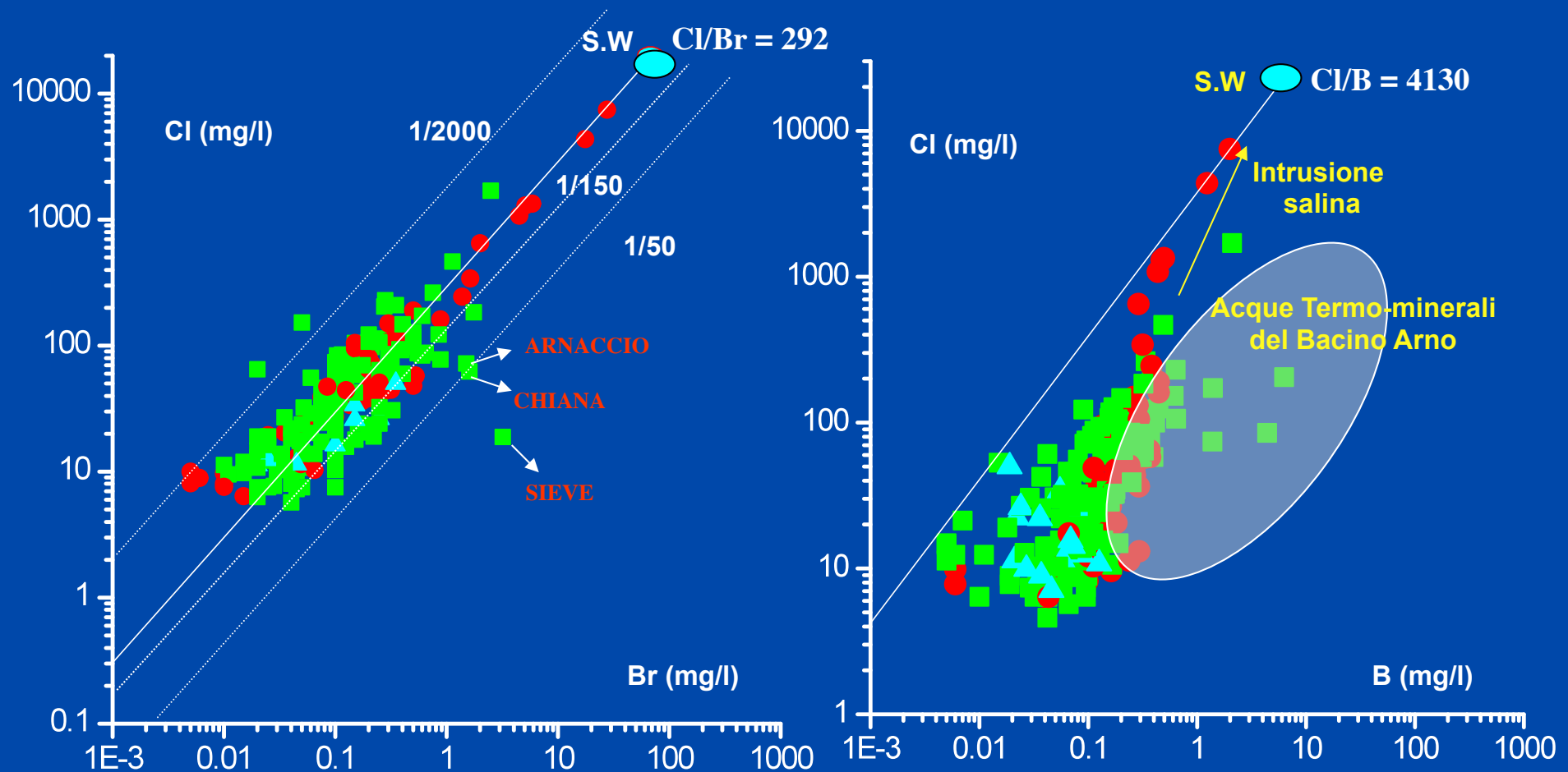


In tale diagramma per le acque campionate sono riportati i valori dei rapporti equivalenti di $[\text{Na}^+ + \text{K}^+] / [\text{HCO}_3^-]$ in funzione di quelli di $[\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}]^* / [\text{HCO}_3^-]$; con il simbolo $[\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}]^*$ si vuole indicare che alla 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 si può dedurre come le acque localizzate lungo le rette per le quali $[\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}]^* / [\text{HCO}_3^-] = 1$ e $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]^* / [\text{HCO}_3^-] = 0$ risentano essenzialmente della dissoluzione dei carbonati. Le acque che invece cadono lungo la linea dove il rapporto $[\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+]^* / [\text{HCO}_3^-] = 1$ sono dominate dall'alterazione dei minerali silicatici. Per le acque con eccesso sia di $\text{Ca} + \text{Mg}$ 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.

Elementi conservativi: Cl, Br, B

● Arno ■ Tributari ▲ Sorgenti Acque Termo-minerali tratte da Bencini et al. 1979
 Minissale et al. 1988, 2000, 2002



Gli elementi vengono chiamati conservativi perché il rapporto tra la loro concentrazione e quella dello ione cloruro, o anche i loro rapporti reciproci, sono costanti in ogni punto dell'oceano

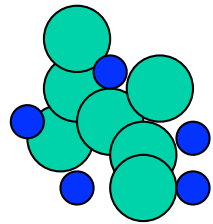
Tecniche isotopiche

L'abbondanza relativa degli isotopi naturalmente formanti la molecola dell'acqua, misurata dai rapporti $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^3\text{H}/\text{H}$, e di alcune sostanze disciolte, ad esempio il rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ nella CO_2 , rappresenta il tracciante naturale del ciclo idrologico, ricordando origine, storia ed anche interazione con le rocce dei corpi d'acqua.

Questi sono isotopi stabili, quindi non soggetti al fenomeno del decadimento radioattivo, ma che variano la loro distribuzione a causa dei processi fisici e chimici che interessano la massa d'acqua sia nella parte meteorica del ciclo che in quella superficiale ed ipogea.

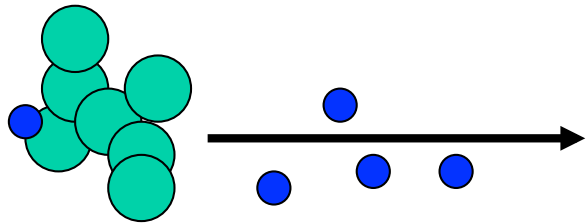
Isotopi Stabili

Il frazionamento isotopico è controllato dalle forze di legame e segue la regola generale per la quale gli isotopi leggeri tendono a formare legami più deboli di quelli pesanti.



● ^{16}O (*Leggero*)

● ^{18}O (*Pesante*)

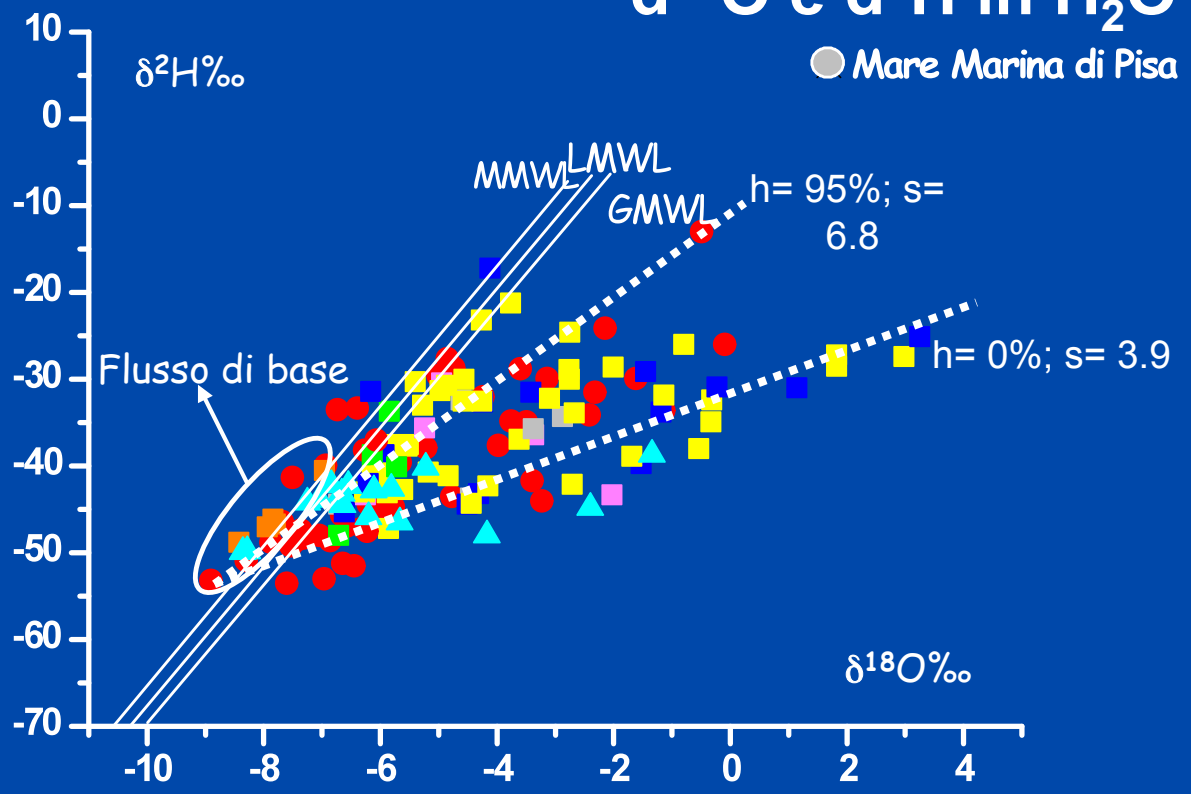


*Processi chimici e biologici
differenziano gli isotopi leggeri
da quelli pesanti*

Frazionamento

In idrogeologia, l'acqua può così essere tracciata a partire dalla sua area di infiltrazione, di cui resta memoria; anche i processi di mescolamento fra corpi d'acqua ed i tempi di percorrenza lasciano traccia nella sua composizione isotopica.

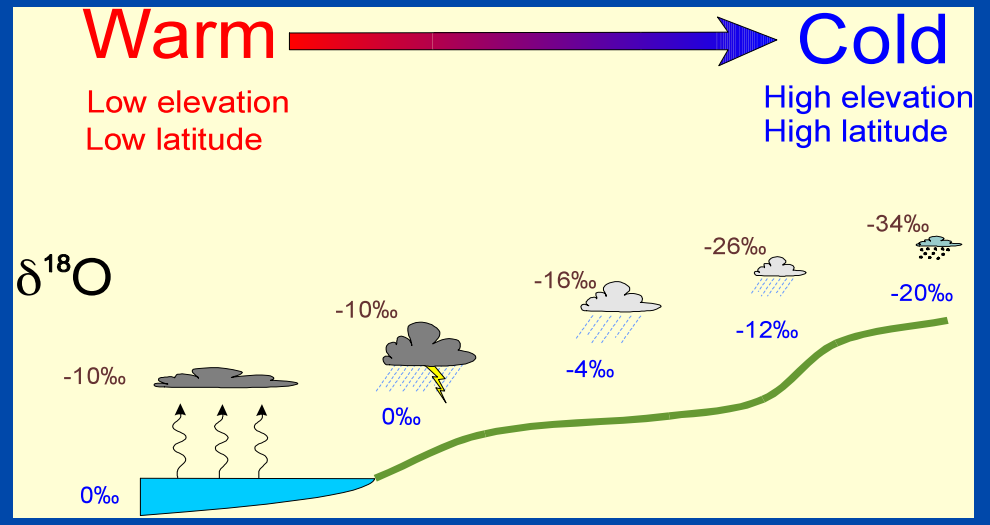
$d^{18}O$ e d^2H in H_2O

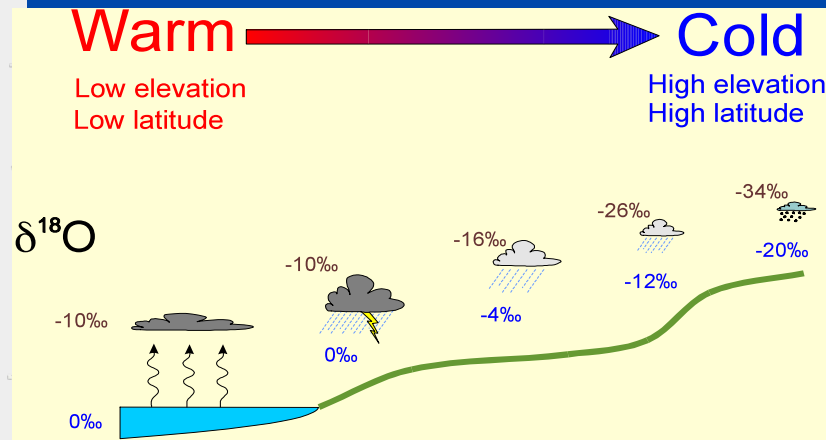
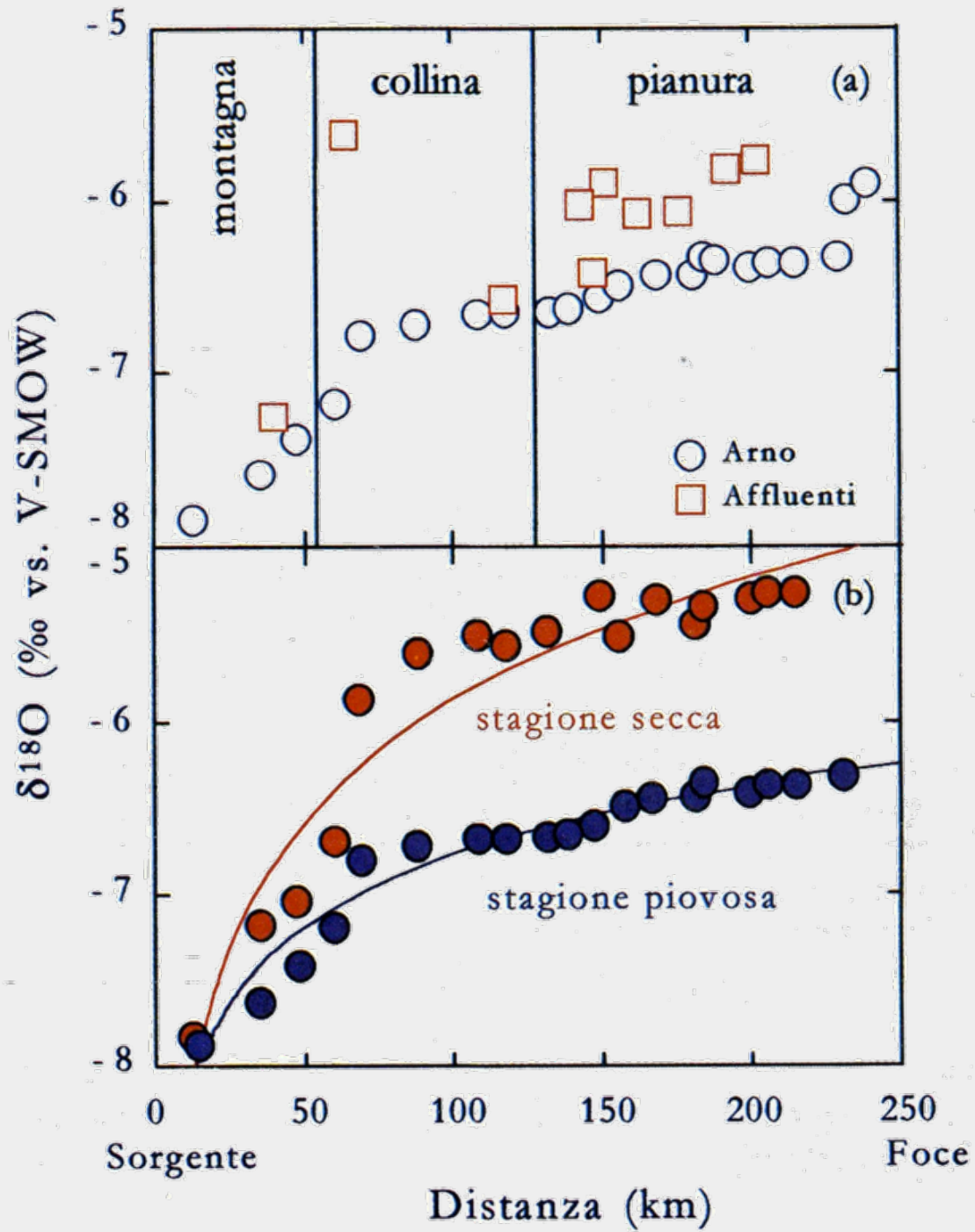


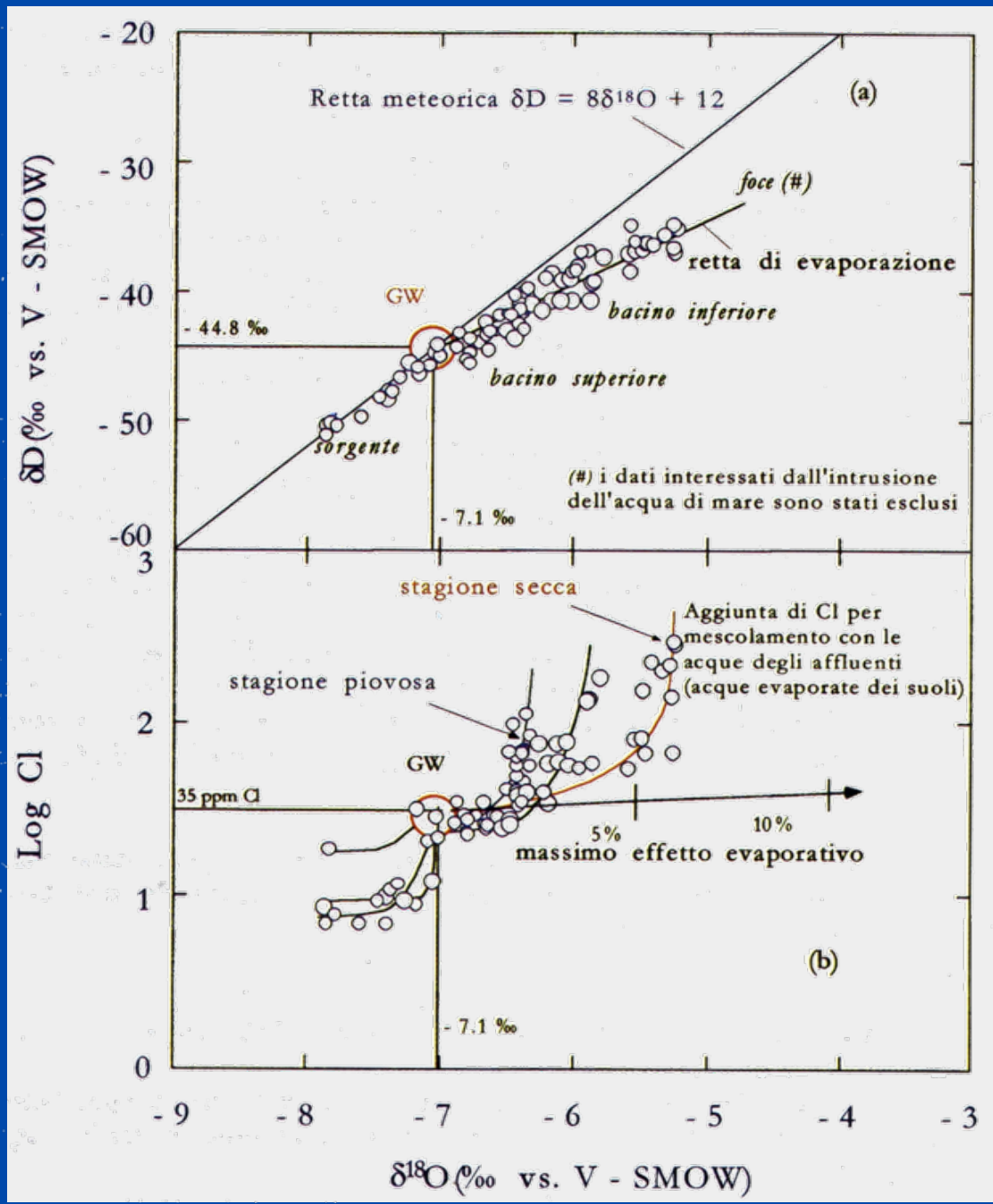
- Tributari:**
- Casentino
 - Valdichiana
 - Sieve
 - Valdarno Medio
 - Valdarno Superiore
 - Valdarno Inferiore
- ▲ Sorgenti
 ● Arno

Global Meteoric Water Line (GMWL)
 Local Meteoric Water Line (LMWL)
 Mediterranean Meteoric Water Line (MMWL)

Pendenza retta (s)
 Condizioni di umidità relativa (h)







Riassumendo

- ☀ Componenti principali delle acque dei fiumi
- ☀ Informazioni che si possono avere dal loro studio geochimico all'interno di un ciclo idrologico (tassi di erosione fisica, tassi di alterazione, ecc.)
- ☀ Composizione chimica di alcuni fiumi mondiali ed evoluzione delle caratteristiche chimiche delle acque superficiali (Gibbs)
- ☀ Come l'attività antropica alteri tali composizioni, incrementando la concentrazione degli ioni maggiori e minori (composti organici, inorganici, metalli pesanti)
- ☀ Il Bacino del Fiume Arno è soggetto ad una pressione antropica particolarmente "efficace" ed in grado di alterare la composizione "naturale" delle acque anche nei suoi componenti principali

La geochimica chimica dei fiumi

In conclusione, la storia naturale di un'acqua, e quella dell'impatto antropico, sta scritta nella sua composizione chimica... Ma, perché questa possa dire la verità, deve essere accompagnata da un insieme di osservazioni inerenti la geologia, geochimica, idrologia e l'uso del territorio interessato.