



Università degli Studi di Ferrara

Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra

Dipartimento di Matematica

“Caratterizzazione del sistema multi – acquifero della Pianura Padana”

Accordo di collaborazione tecnico-scientifica ai sensi dell’art. 15 L. N. 241/1990

D.D.G. ARPAV n. 256 del 26 ottobre 2017

Rapporto

Dicembre 2018

Prof. Guido Sciavicco e Prof.ssa Carmela Vaccaro

07 febbraio 2019

Prof. Guido Sciavicco

Dipartimento di Matematica - Università degli Studi di Ferrara

Responsabile dell'analisi statistica

Prof.ssa Carmela Vaccaro

Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra - Università degli Studi di Ferrara

Responsabile dell'inquadramento geologico-idrochimico e dell'interpretazione geochimico-isotopica dei dati

Dr.ssa Antonietta Rizzo

Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile (ENEA Bologna)

Dipartimento Fusione e tecnologie per la Sicurezza Nucleare, Divisione Sicurezza e Sostenibilità del Nucleare

Laboratorio Metodi e Tecniche Nucleari per la Sicurezza, il Monitoraggio e la Tracciabilità (Laboratorio Tracciabilità)

Responsabile delle analisi del Trizio

Hanno collaborato allo studio:

per *l'Università degli Studi di Ferrara*: Dr. Alan Bimbati, Dr. Antonella Di Roma, Dr. Elena Marrocchino, Dr. Salvatore Pepi, Dr. Estella Lucena, Dr. Marzia Rizzo, Dr. Renzo Tassinari

per *ENEA Laboratorio Tracciabilità*: Dr. Chiara Telloli, Stefano Slavi (ENEA Brasimone)

per *ARPAV*: Ing. Cinzia Boscolo e Dr. Lucio D'Alberto (Servizio Osservatorio Acque Interne), Dr. Alessandro Pozzobon (Dipartimento di Treviso)

Sommario

Sommario	3
Premessa	4
Inquadramento geografico e paleoambientale.....	7
Neotettonica e modello litostratigrafico del sottosuolo	9
1. Il sistema predittivo	13
2. Dati ed elaborazione.....	14
2.1 Origine e formato	14
2.2 Metodo applicato	14
2.2.1 Data set.....	14
2.2.2 Preparazione.....	15
2.2.3 Elaborazione: Scelta del modello	16
2.2.4 Elaborazione: Scelta dei marker	17
2.2.5 Elaborazione: grafici aggiuntivi utili per l'analisi	23
2.2.6 Elaborazione: confronto tra possibili acquiferi di origine	24
2.2.7 Elaborazione: correlazione	25
3. Gli isotopi stabili per la caratterizzazione della ricarica e delle interazioni acqua-roccia	27
3.1 Traccianti isotopici.....	27
3.2 Analisi dei risultati del monitoraggio isotopico	28
4. Il trizio per la stima della ricarica delle acque sotterranee e valutazione dei tempi di interazione acqua-roccia	30
4.1 Trizio	30
4.2 Limiti normativi nell'utilizzo del trizio come materiale radioluminescente.....	32
4.3 Campionamento	32
4.4 Risultati	34
4.5 Discussione	36
5. Conclusioni	40
6. Tabella degli allegati	41
Riferimenti bibliografici	42

Premessa

Nel febbraio 2010, il laboratorio dell'ARPAV di Treviso ha evidenziato la presenza di mercurio in concentrazione di 0,7 µg/l in un campione d'acqua prelevato da un terminale posto nel Comune di Preganziol, il quale afferisce al campo pozzi che si trova nel Comune di Preganziol e nel Comune di Treviso. Sebbene la concentrazione fosse sotto il limite previsto dalla normativa vigente (1 µg/l ai sensi D.lgs. 31/2001), l'Ente Gestore ha avviato opportune indagini a seguito delle quali si è svolta una valutazione congiunta della situazione con ARPAV.

In alcuni pozzi dell'acquedotto, ubicati in località San Trovaso, è stato riscontrato un aumento della concentrazione di mercurio. Si è così proceduto ad una verifica dei dati pregressi dalla quale è emerso che nei precedenti controlli effettuati presso i punti di approvvigionamento del campo pozzi suddetto non era stata mai rilevata una presenza anomala di tale elemento. Nei successivi monitoraggi, effettuati nella rete di distribuzione dell'acquedotto Veritas nei comuni di Preganziol e Mogliano, si è rilevato il mantenimento della concentrazione di mercurio attorno a 0,6-0,7 µg/l. Nel novembre 2010, nei comuni sopracitati, si era evidenziata ancora presenza di mercurio a concentrazioni oscillanti tra 0,7 µg/l e 0,9 µg/l. Nel febbraio 2011, in un campione di pozzo privato del Comune di Preganziol era risultata una concentrazione di 2,6 µg/l di mercurio. Ciò ha motivato un piano straordinario di caratterizzazione per il quale, nel mese di maggio 2011, personale dell'Asl 9, in collaborazione con i tecnici di ARPAV, hanno indagato circa 450 campioni di acqua di falda prelevati da pozzi privati nel territorio dei comuni sopra citati. La mappatura dei dati ottenuti dalle analisi ha permesso di individuare un plume inquinante esteso in direzione NW-SE per una lunghezza di circa 8,5 km ed una larghezza massima di 2,5 km (Fig. 1).

Le analisi effettuate fino a quel momento hanno interessato pozzi che, nel territorio comunale di Preganziol, intercettano il sistema multiacquifero a profondità compresa tra 190 m e 310 m, dove la letteratura individua tre corpi acquiferi chiamati acquifero VI, VII, e VIII. Essendo però stati riscontrati corpi idrici a profondità in cui il modello concettuale idrogeologico definito dalla letteratura colloca gli acquitardi, tale modello non è da considerarsi completamente affidabile alla luce dei nuovi dati basati su una elevata numerosità di pozzi. Le analisi eseguite nella campagna di caratterizzazione hanno mostrato che la presenza di mercurio riguarda prevalentemente l'acquifero VIII.

La Giunta Regionale Veneto, con delibera n. 962 del 05/07/2011, ha affidato ad ARPAV, ai sensi del D.M. 260/2010, un monitoraggio al fine di indagare l'estensione del *plume* inquinante e, se possibile, scoprire l'eventuale sorgente della contaminazione. ARPAV ha quindi istituito il progetto denominato "Me.Mo. - Monitoraggio di indagine del Mercurio nelle acque sotterranee in provincia di Treviso". Le campagne di prelievo di acqua hanno riguardato i pozzi della rete di monitoraggio ARPA ubicati nell'area a NW e W della provincia di Treviso (Fig 1). I risultati delle analisi nel mese di marzo 2013 hanno confermato che le anomalie di concentrazione di mercurio risultavano nell'area estesa in direzione NW-SE per una lunghezza di circa 8,5 km e una larghezza massima di 2,5 km, non variando forma e dimensioni.

I dati disponibili sulla distribuzione del mercurio in falda non hanno dato indicazioni utili ad orientare le indagini e non è stato possibile stabilire se si è trattato di una contaminazione di origine antropica o di un fenomeno naturale (ARPAV, 2013).

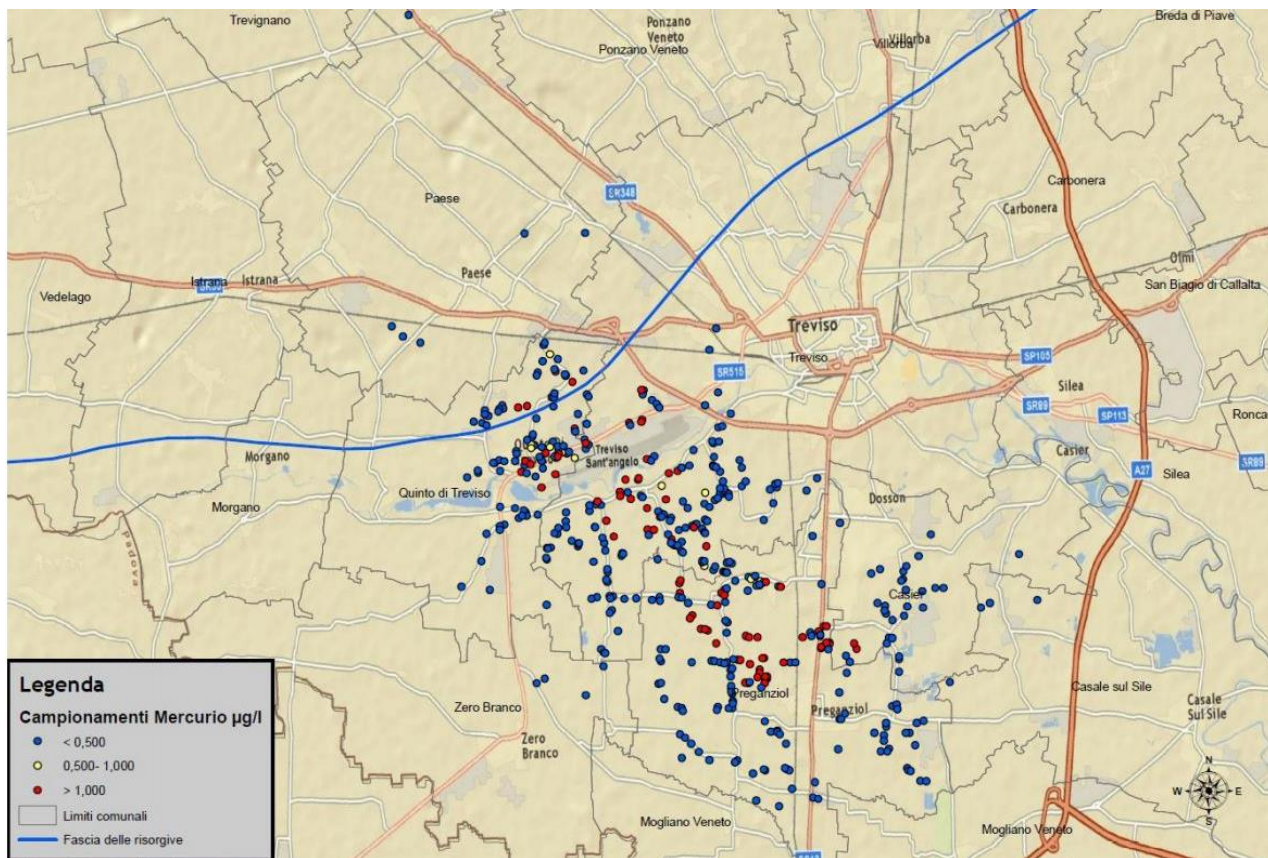


Fig. 1: Campionamenti del mese di maggio 2011.

L'Università degli Studi di Ferrara, tramite il Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra e il Dipartimento di Matematica, da decenni, si occupa, a scopo di ricerca, dello sviluppo di metodi innovativi per la caratterizzazione di corpi acquiferi e, in tale ambito, è stato abbinato ad un approccio classico di elaborazione di dati con modelli idrogeologici e geochimici, un nuovo metodo statistico "intelligente" (di seguito smart analysis), basato su tecniche di selezione delle variabili rilevanti e costruzione di modelli logistici predittivi. Inoltre, l'Università degli Studi di Ferrara ha expertise e facilitazioni analitiche per la caratterizzazione dei rapporti isotopici di ossigeno e idrogeno grazie alla collaborazione con il Laboratorio Tracciabilità dell'ENEA di Bologna, con il quale, grazie ad un arricchimento isotopico dei campioni, è possibile determinare la presenza di isotopi cosmogenici in acquiferi (Trizio), che la letteratura scientifica oramai consolidata indica come traccianti per definire e quantificare le interazioni fra acque superficiali e corpi idrici sotterranei (ricarica degli acquiferi) e per definire età, omogeneità e relazioni fra differenti corpi idrici sotterranei.

ARPAV, non disponendo di tali expertise per formulare un modello idrogeologico concettuale di maggior dettaglio, si è avvalsa della collaborazione dell'Università degli Studi di Ferrara e del Laboratorio Tracciabilità dell'ENEA di Bologna, che hanno individuato nell'Area di Treviso un "caso studio" ideale per la validazione dell'approccio multi analitico che hanno sviluppato.

La collaborazione, i cui risultati sono esposti in questo report, è stata finalizzata a migliorare le conoscenze sull'idrodinamica del sistema acquifero della pianura veneta, allo studio delle dinamiche delle falde interessate dal fenomeno della presenza di mercurio nell'area già delimitata dal Progetto Me.Mo. nell'ambito del quale sono stati effettuati da ARPAV campagne di monitoraggio negli anni 2014 - 2016 (circa 575 campioni). Nell'ambito di questa convenzione sono state affrontate le seguenti tematiche:

- a) età della/e falda/falde campionata/e;

- b) omogeneità e/o eterogeneità dell'impronta geochemica della/e falda/e in questione;
- c) indicazioni preliminari sulla quota di alimentazione della/e falda/e di interesse e definizione di un modello preliminare di ricarica;
- d) indicazioni sull'eventuale attraversamento di strati ricchi di materiale organico;
- e) modellazione della falda con tecniche di statistica descrittiva e predittiva/causale eseguita grazie alla enorme banca di dati analitici delle campagne di monitoraggio eseguite nell'area dal Progetto Me.Mo. ad oggi, resi disponibili da ARPAV nell'ambito della convenzione;
- f) valutazione del ruolo che il sovrasfruttamento degli acquiferi ha sulle dinamiche di contaminazione per induzione di plume di acque fossili indotte.

Inquadramento geografico e paleoambientale

L'area in esame è ubicata nella Pianura Padano-veneta, a sud delle Prealpi e a nord della Laguna di Venezia e limitata lateralmente tra Piave e Brenta. La delimitazione dell'area da sottoporre alla presente indagine si è basata sui risultati del progetto Me.Mo., nel quale si è verificato che le fluttuazioni temporali delle concentrazioni di mercurio non modificano forma e dimensioni del *plume* che risultava esteso in direzione NW-SE per una lunghezza di circa 8,5 km e una larghezza massima di 2,5 Km.

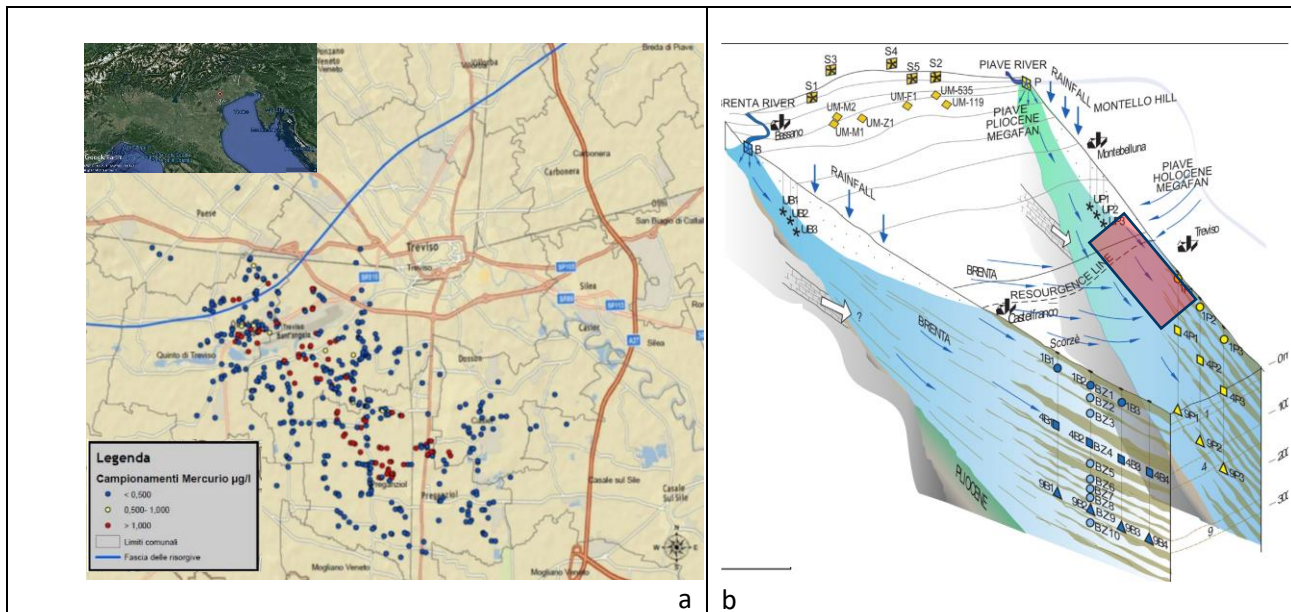


Fig. 2: a) ubicazione dei pozzi interessati dal monitoraggio ARPAV del maggio 2011 – e convalidata dalle analisi eseguite per il Progetto ME.MO. 2014-2016; b) collocazione dell'area di indagine rispetto al modello idrogeologico di letteratura (Mayer et al., 2014).

Tale area ricade nell'area della Pianura Veneziana, settore di transizione fra la Pianura Padana con la Pianura Friulana, il cui limite meridionale è definito dai fiumi che non si riversano nel Piave ma sfociano direttamente nel Mar Adriatico dopo un breve percorso che separa l'alta pianura dalla linea di costa, mentre il limite settentrionale è l'alveo del fiume Piave.

In questo settore il forte dislivello produce un'elevata variabilità tessiturale dei depositi alluvionali la cui granulometria varia da monte a valle in:

- sedimenti ghiaiosi non consolidati altamente permeabili, in cui si ha un acquifero indifferenziato e solo localmente semi-confinato per una lieve cementazione dei livelli meno grossolani nota come "fascia di alta pianura"; i sedimenti alluvionali molto permeabili coprono i conglomerati delle "facies continentali del Pontico" che costituiscono il substrato roccioso dei megafan connessi ai vari bacini dei fiumi veneto-friulani (Bortolami et al., 1973; Stefanini e Cucchi, 1977; Dal Prà e Stella, 1978; Martelli e Roda, 1998);
- sequenza terrigena a prevalenti litologie carbonatiche "sistema multiacquifero confinato" caratterizzato dall'alternanza di sedimenti sabbiosi o corpi acquiferi depositi nei periodi freddi di regressione marina, delimitati verticalmente da intercalazioni con sedimenti limoso-argillosi (acquitardi) depositati nei periodi caldi in cui l'innalzamento del livello medio marino ha prodotto la formazione di aree di laguna per ingressione marina. Queste progressive modifiche della permeabilità idraulica e delle caratteristiche idrogeologiche da NW a SE fanno evolvere l'acquifero indifferenziato non confinato dell'Alta Pianura Veneto - Friulana in un sistema di acquiferi confinati attraverso un'area

di transizione nota come “fascia delle risorgive”, in cui l’acquifero indifferenziato è direttamente collegato alla falda freatica emergente che si sviluppa in corrispondenza della riduzione della permeabilità idraulica. La riduzione di permeabilità produce l’emergenza dell’acquifero freatico generando i cosiddetti “fontanili”, fonti di acqua dolce di origine naturale. La quota e le portate delle risorgive evolvono stagionalmente; nei periodi particolarmente siccitosi si osservano anche crisi ecologiche negli habitat di area umida (Baruffi et al, 2012);

- depositi argillosi-limosi di ambiente di laguna dell’area costiera che ospitano intercalazioni di livelli torbosi e sabbie di barra e cordoni dunari (Carraro et al., 2015) in cui si hanno acquiferi di transizione salmastri.

Questa differenziazione tessiturale, che distingue l’alta pianura dalla bassa pianura, si è delineata alla fine dell’ultimo massimo glaciale (LGM), quando, in seguito allo scioglimento dei ghiacciai e al sollevamento isostatico dell’area, ha prodotto scaricatori glaciali non confinati che deponevano i materiali ghiaiosi a poche decine di km dalle fronti glaciali caratterizzate da una sequenza di lobi glaciali separati da colline spartighiaccio. Tali sequenze testimoniano le pulsazioni dei ghiacciai legati alla fase successiva del massimo avanzamento registrato 26.000 anni fa, che produsse un primo evento di ritiro e successivo massimo riavanzamento del fronte avvenuto 22.000 anni fa e il ritiro definitivo iniziato 18.000 anni fa. Questo fenomeno è oggi testimoniato dai cordoni morenici e piane inter-moreniche che affiorano lungo tutto il margine delle Prealpi. Tali depositi, composti da sedimenti mal classati, costituiscono le colline di anfiteatro morenico o aree di transizione fra le Prealpi e la pianura alluvionale.

La fase di arretramento dei ghiacciai durante la fase cataglaciale (età compresa fra 18.000 e 15.000 anni fa) produsse un’enorme quantità di acqua ad elevata capacità di trasporto solido che trasferì a valle i detriti grossolani intrappolati nei ghiacciai. L’estensione di questi detriti, nell’attuale sottosuolo della pianura Veneto-Friulana, è poco nota ed ospita acquiferi confinati profondi a rapida ricarica, nonostante la diminuzione della capacità di trasporto per le significative variazioni da monte a valle legate alla diminuzione dell’energia della corrente fluviale conseguente (Progetto LIFE CAMI). I sedimenti ghiaiosi della fase cataglaciale sono sovrastati da sequenze più classate e meno permeabili, in quanto la progressiva riduzione della capacità di trasporto solido connesse alle variazioni climatiche modificarono gradualmente e ciclicamente le dinamiche dei sistemi fluviali delineando i caratteri di variazioni di permeabilità che sono distintivi per l’alta e la bassa pianura con strutture e tessiture dei sedimenti che persistono ancora oggi (Mozzi, 1995; Fontana, 2002). Il processo di sedimentazione fu disattivato in seguito all’incisione degli alvei, che produsse, in tutto il margine alpino, la stabilizzazione morfologica di tutta l’alta pianura, il confinamento dell’attività fluviale entro profonde scarpate fluviali incise nelle alluvioni e lo spostamento dell’area di deposizione nelle zone più depresse (Marchetti, 1990; Bondesan et al., 2002).

Su scala regionale, il settore in esame ha una struttura coerente con il resto della pianura Veneto-Friulana, che, idrogeologicamente, ospita due unità principali denominate in letteratura come alta e bassa pianura alluvionale, separate da una fascia di transizione nota come linea delle risorgive.

Una serie di conoidi alluvionali di estensione regionale, denominati “megafan”, delimita infatti il confine con le prealpi Venete e, degradando verso il mare, si sviluppa con direzione perpendicolare alla linea di costa. Il confine della pianura alluvionale, che la letteratura scientifica ha suddiviso in base alla permeabilità dei terreni in alta e bassa pianura alluvionale, è definito dalla fascia delle risorgive. L’alta pianura, caratterizzata da sedimenti permeabili (depositi alluvionali e fluvioglaciali con ghiaie e sabbie prevalenti), ospita l’acquifero non confinato che evolve nella linea delle risorgive verso l’acquifero confinato (“acquifero” con alternanza di sabbie più o meno ghiaiose, “acquitardo” caratterizzato da argille limoso-argillose). La fascia delle risorgive segna questa diminuzione di permeabilità che fa emergere in superficie l’acquifero, le cui acque alimentano i corpi idrici superficiali attraverso una serie di sorgenti. La

quota delle sorgenti è direttamente connessa al livello piezometrico dell'acquifero semiconfinato per cui evolve nel tempo in relazione alle dinamiche di ricarica del sistema acquifero. Nei periodi di massima ricarica la quota si innalza mentre nei periodi siccitosi si osserva un abbassamento delle quote e delle portate. Prolungati periodi siccitosi possono deprimere l'acquifero fino a far momentaneamente estinguere alcune risorgive in quanto l'acquifero non più emergente non è in grado di alimentare la rete idrica superficiale con gravi danni agli habitat di risorgiva.

Neotettonica e modello litostratigrafico del sottosuolo

La pianura alluvionale con le caratteristiche morfologiche e idrogeologiche illustrate nel precedente capitolo hanno cominciato a strutturarsi con l'emersione dell'area indotta dal sollevamento delle aree alpine orientali. Questo sollevamento è indotto dalla migrazione verso Nord della "microplacca Adria", che è il frammento settentrionale della placca africana che è migrata verso Nord incuneandosi nel margine Europeo (Placca Euroasiatica) dove si inflette sotto le Alpi Friulane e Venete (Battaglia et al., 2004; Castellarin et al., 1992; D'Agostino et al., 2005; Serpelloni et al., 2005). La placca Adria sulla base dei dati GPS ha subito una rotazione in senso antiorario rispetto alla placca eurasiatica, attorno a un polo di rotazione ubicato nell'Italia nord-occidentale, con tassi di convergenza tra il dominio adriatico settentrionale e le Alpi che aumenta da ovest a est da 1,5 mm/anno fino a 2,0 mm/anno (D'Agostino et al., 2005; Danesi et al., 2015). La collisione ha prodotto importanti strutture neotettoniche rappresentate da sovrascorrimenti ad andamento ENE-OSO, che nell'area in esame ha prodotto il sovrascorrimento Montello-Conegliano e subordinate faglie inverse e faglie trascorrenti con immersione subverticali a prevalente andamento NO-SE.

Questo regime tensionale compressivo è quindi dominato da faglie inverse e faglie transpressive capaci di generare violenti terremoti (come quelli del Friuli del 1976).

La tettonica sinsedimentaria ha prodotto l'emersione della pianura e la sua evoluzione da ambiente marino ad ambiente continentale, controllando la strutturazione della pianura, con effetti sull'estensione dei sedimenti. Ha soprattutto condizionato le variazioni di spessore e caratteristiche sedimentologiche dei depositi per disarticolazione del Bacino Padano-veneto-friulano in sottobacini le cui geometrie sono ancora oggi poco note.

La morfologia dei vari bacini di sedimentazione, che hanno strutturato la pianura Veneto-Friulana, ha infatti risentito della presenza delle faglie transpressive. Le variazioni di spessore e sedimentologiche che si osservano sono attribuite, per assenza di modelli evolutivi di dettaglio, quasi esclusivamente alle fluttuazioni climatiche che hanno controllato l'evoluzione della pianura, mentre sarebbe interessante valutare gli effetti di una tettonica attiva che ha collaborato a controllare l'evoluzione dei singoli bacini sedimentari.

Risulta evidente che, nonostante l'area di interesse sia stata ampiamente indagata, il suo assetto idrostrutturale non è perfettamente definito e, di conseguenza, nella pianura trevigiana, non sono chiare le relazioni che esistono fra le caratteristiche qualitative del sistema multiacquifero e le variazioni delle proprietà petrofisiche e idrodinamiche, al fine di quantificare l'impatto delle variazioni del regime pluviometrico a causa dei cambiamenti climatici e la relativa capacità di garantire non solo il bilancio fra ricarica e sfruttamento dei corpi idrici, ma anche il mantenimento delle caratteristiche qualitative della risorsa.

Diversi studi stanno contribuendo a colmare la lacuna conoscitiva che riguarda le dinamiche di alimentazione degli acquiferi (Gattacceca et al., 2009; Baruffi et al., 2012; Mayer et al., 2014) e le possibili interazioni a scala regionale e locale fra acque dolci a bassa salinità e acque salmastre. Queste ultime

possono derivare da intrusione di acqua di mare in ambiente continentale o da *plume* di acque fossili profonde, che possono essere richiamate nei corpi acquiferi superficiali da dinamiche di sovrasfruttamento.

Le indagini geologico-strutturali segnalano la presenza di una serie di dislocazioni tettoniche nella pianura veneta. Queste importanti faglie litosferiche di estensione regionale a prevalente direzione NW-SE (Fig. 3) hanno agito sulla pianura per i seguenti aspetti fondamentali: 1) hanno suddiviso il basamento su cui si è strutturata la pianura alluvionale veneto-friulana in alti e bassi strutturali producendo forti eterogeneità laterali dell'assetto fisiografico della superficie pre-quadernaria; 2) hanno controllato la suddivisione dei bacini idrografici dei fiumi che, dall'area delle Prealpi Veneto-friulane, hanno alimentato la pianura; 3) hanno risentito degli alti tassi di convergenza che interessano il margine settentrionale della microplacca Adria, ed in particolare delle due fasi deformative tardorogene, di cui la più antica è riferibile al Pliocene medio e la seconda fase più recente che ha prodotto il sollevamento dell'area in esame provocando il sollevamento della collina del Montello, a cui è dovuta la deviazione del fiume Piave. L'anticlinale del Montello è ubicata a monte dell'area in esame e consiste di una grande piega al cui nucleo si riscontrano i conglomerati Mio-Plioceni ai margini di una serie di rampe su cui poggiano nel margine occidentale i depositi fluviali quadernari terrazzati del fiume Piave.

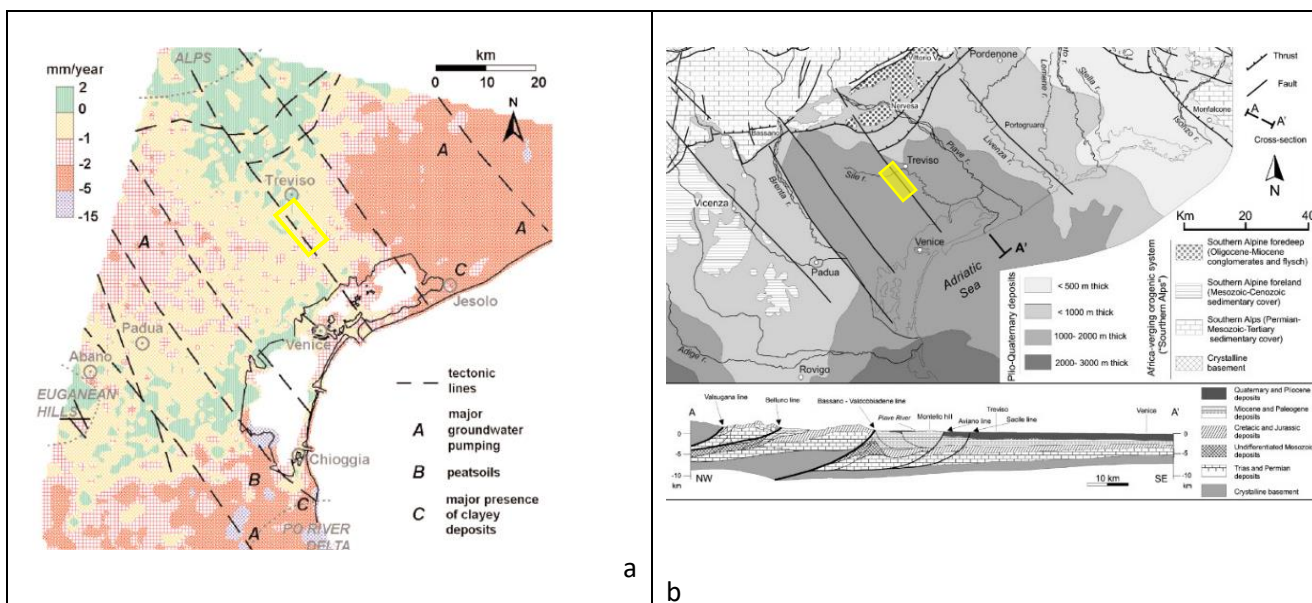


Fig. 3: Ubicazione dell'area in esame a) mappa dei movimenti verticali del suolo (mm) monitoraggio integrato SIMS 1992-2002 (Teatini et al., 2005), che mostra le differenze significative dei movimenti connessi a fattori geologico-strutturali e sedimentologici; b) mappa schematica dell'assetto geologico strutturale dell'area Veneto- Friulana (Fontana et al., 2008).

In questo dominio dell'Adriatico settentrionale ad elevata compressione tettonica è stato stimato un accorciamento di circa 3,33 mm all'anno, documentato dall'alta sismicità, dall'accostamento di settori a alto tasso di sollevamento quale la collina del Montello (stimato tra 0,5 mm/anno a 1,0 mm/anno) a settori ad elevata subsidenza come la pianura veneziana (Slejko et al., 1989; Castellarin et al., 1992; Valensise e Pantosti, 2001; Battaglia et al., 2004; Serpelloni et al., 2005; Basili et al., 2008; D'Agostino et al., 2005; Burrato et al., 2009; Caputo et al 2010; DISS Working Group, 2010). La collina del Montello è uno dei fronti attivi del Sud Alpino, oggetto di approfondimenti (Serpelloni e Cavaliere, 2010). L'area di transizione con le Prealpi è stata interessata da un'intensa compressione tettonica durante il tardo Neogene e Quaternario, che ha prodotto il sollevamento e la formazione dell'anticlinale del Montello influenzando le geometrie del reticolo idrografico del Fiume Piave che ha abbandonato le paleovalle di Biadene e Caerano (Fig. 4).

deviando il suo alveo verso l'attuale direzione (



Fig. 4: Immagine tratta da Google Earth nella quale si osservano i condizionamenti della neotettonica sul reticolo idrografico del fiume Piave.

L'alveo, da circa 30 mila anni fa fino al Pleistocene superiore, costruì il cosiddetto Montebelluna megafan (Mozzi, 1995). Successivamente il basamento carbonatico che costituiva il substrato su cui si era strutturata la pianura alluvionale del Fiume Piave si è sollevato costruendo una barriera che ha indotto una evoluzione del reticolo idrografico del Fiume Piave che ha modificato il suo percorso. Il sollevamento ha dato luogo infatti alla collina del Montello che ospita ai margini e nell'area sommitale ancora relitti dei sedimenti del bacino del Piave, che si erano depositi dal tardo glaciale all'Olocene (Zanferrari et al., 1982). Il fiume Piave deviò il suo percorso nell'attuale corso e diede luogo a una sequenza sedimentaria di depositi più recenti. L'area di interesse si colloca in un'area di transizione caratterizzata dai depositi recenti degli attuali fiumi Brenta e Piave (Bondesan et al., 2002), che si sovrappongono ai sedimentati dall'antico corso. L'elevata permeabilità del sistema carsico delle colline del Montello e dei depositi ghiaiosi dell'alta pianura possono contribuire alla ricarica con un'impronta geochemica distintiva rispetto a quella fornita dalla dispersione laterale del fiume Piave che, come tutti i fiumi Veneto-Friulani, rappresenta una delle principali aree di ricarica degli acquiferi. Fontana et al. (2008), sulla base di dati geomorfologici, hanno stimato per il megafan del Brenta un'età deposizionale più giovane rispetto al vecchio megafan di Montebelluna che è sovrastato dal megafan dell'attuale Piave.

I dati geofisici indicano che l'area in esame ricade in un settore di basso strutturale al margine settentrionale di una depressione che si approfondisce nel settore sud-est dell'area, come testimonia lo schema geologico del sottosuolo della pianura veneta estratto dal report del progetto SAMPAS (Sistema Attrezzato di Monitoraggio per la Protezione delle Acque Sotterranee del Veneto della Regione Veneto) (ARPAV, 2008a) riportato in Fig. 5 ed anche i dati stratigrafici dei numerosi pozzi che intercettano a vari livelli il sistema multiacquifero di interesse per il presente studio ed anche la carte della subsidenza.

Sulla base della elaborazione dei dati di pozzi profondi, consultabili dalla banca dati dell'Ufficio Nazionale Minerario per gli Idrocarburi e le Georisorse (UNMIG) del Ministero dello Sviluppo Economico, il progetto SAMPAS ha messo in evidenza la presenza di una depressione morfologica nell'area a sud di Treviso, settore in cui l'interfaccia acqua dolce - acqua salata è posta alla profondità di circa 1000 metri, livello superiore a quella delle aree limitrofe (Fig. 5). Questa depressione ha favorito, nei periodi di ingressione marina, la formazione di lagune a sedimentazione pelitica, a cui si intercalano sabbie riferibili a sistemi lagunari che evolvono con cordoni dunari verso condizioni marine (Bondesan e Meneghel, 2004) che possono ospitare acque salate fossili.

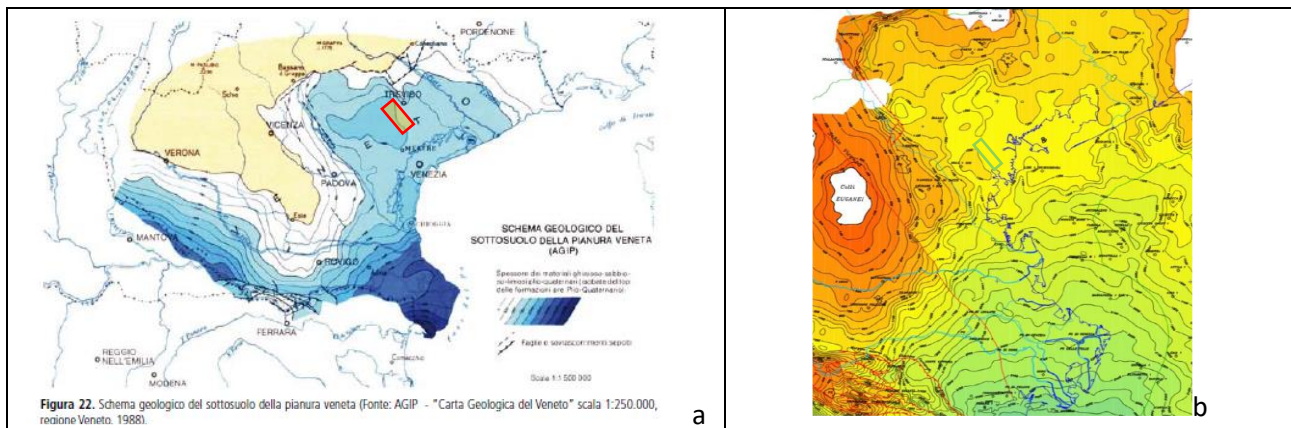


Fig. 5: a) Schema geologico del sottosuolo della pianura veneta estratto dal report del progetto SAMPAS (Area Tecnica Scientifica - Servizio Acque Interne, 2008); b) Mappa delle isobate della base del Pliocene (Pola et al., 2014).

Le relazioni laterali dei bacini di sedimentazione alimentati dal fiume Piave e dal fiume Brenta richiedono approfondimenti con indagini geologiche, idrogeologiche e idrogeochimiche per ricostruire l'evoluzione del corso del fiume Piave in relazione alla tettonica quaternaria sinsedimentaria, che ha prodotto la strutturazione tardo pliocenica-pleistocenica delle colline del Montello (Castellarin et al., 1992).

Un'interpretazione alternativa (Pettenati et al., 2003) ha proposto un movimento di slittamento inverso lungo quasi un piano orientato verso E-W (spinta S vergente) simile alla maggior parte dei meccanismi focali nella vicina area friulana (Slejko et al., 1989). Quest'ultima soluzione implica che il segmento Montello della spinta, come rappresentato nella sezione sismica TRANSALP, sia attivo.

L'elevata permeabilità dell'alta pianura consente alle acque superficiali di infiltrarsi, rappresentando in questo modo l'area di ricarica dei corpi idrici del sistema multi acquifero della Pianura Veneta. L'elevata permeabilità dei sedimenti ghiaiosi rende gli acquiferi freatici vulnerabili alla diffusione di inquinanti antropici che, dopo un breve tragitto, possono diffondersi a vari livelli nel sistema multi-acquifero. La vulnerabilità si trasferisce, infatti, al sistema semi-confinato e confinato alimentato prevalentemente da apporti di acque superficiali dell'alta pianura. La ricarica, oltre che dalle acque superficiali, può avvenire anche da apporti di acque profonde provenienti dal basamento carbonatico alimentato, a sua volta, dal sistema carbonatico delle Alpi e Prealpi Venete, in cui confluiscono anche le acque di scioglimento delle precipitazioni nevose. La ricarica di questa falda freatica avviene attraverso infiltrazioni fluviali (fiumi Brenta e Piave), piogge locali (800-1000 mm/a) e irrigazione (diversi milioni di m³/a). In linea di principio, non è stato possibile escludere un contributo più profondo dell'acqua dal substrato fratturato.

In conclusione, tutto il settore è fortemente vulnerabile a contaminazione di inquinanti che possono provenire da:

- 1) Aree di ricarica dell'Alta Pianura per interazione delle acque superficiali con acque contaminate da attività antropiche;
- 2) Apporti idrici del sistema carsico dovuti a lisciviazione dei contaminanti dai livelli mineralizzati con metalli potenzialmente tossico-nocivi e dalle aree minerarie che caratterizzano l'area montana delle Prealpi Venete. Livelli di sedimenti di ambiente lagunare recenti intercalati nella sequenza sedimentaria alluvionale, la cui deposizione è avvenuta nei periodi freddi di innalzamento eustatico. Questi sedimenti sono ricchi in acque salate che favoriscono la solubilizzazione dei metalli tossico-nocivi presenti nei sedimenti, quali il mercurio e in alcuni casi l'arsenico.

1. Il sistema predittivo

La problematica affrontata riguarda la formulazione del modello concettuale di contaminazione attraverso un approccio innovativo che integra l'analisi idrogeochimica convenzionale con un sistema predittivo basato sull'elaborazione dei dati con i moderni sistemi di trattamento intelligente dei dati. È stato constatato, inoltre, che alcuni pozzi sono interessati da una contaminazione saltuaria di mercurio. Per questo motivo un monitoraggio periodico non è sempre in grado di verificare la persistenza della contaminazione e il grado di esposizione. Si pone quindi il problema di procedere all'esatta identificazione dei pozzi realmente compromessi e nel contempo di sviluppare un sistema di monitoraggio che possa consentire di gestire le aree di approvvigionamento idrico in sicurezza.

Le attività sviluppate con il presente progetto hanno affrontato e cercato di trovare una soluzione ai seguenti quesiti:

- 1) Possibilità di individuare parametri predittivi fortemente correlati con la presenza e la concentrazione di mercurio che consentono di distinguere pozzi inquinati da quelli non inquinati. È fondamentale per una corretta gestione verificare quali pozzi sono realmente da ritenere inquinati sia per tutelare la popolazione, ma anche per evitare che risorse idriche di qualità per un'erronea attribuzione siano considerate compromesse. Questa attività permette di individuare parametri di facile acquisizione con cui proporre un sistema di monitoraggio intelligente in continuo che fornisca elementi utili a gestire in sicurezza tutta la rete dei pozzi destinati all'uso umano e di poter predisporre misure per interrompere l'approvvigionamento in caso in cui si riscontrino rischi. Ricadute di questa azione sono importanti dal punto di vista economico, ambientale e sociale.
- 2) Possibilità di correlare l'inquinamento con le sorgenti. Solo un'analisi statistica delle fluttuazioni stagionali consente di definire i *marker* di contaminazione e di associare l'impronta geochimica delle acque contaminate alle sorgenti. Esiste un dibattito sulla reale sorgente di contaminazione e senza una certezza è impossibile procedere alla mitigazione con misure efficaci e soprattutto individuare gli eventuali responsabili dell'inquinamento.
- 3) Validazione del modello concettuale con *marker* isotopici.
- 4) Possibilità di predisporre misure di mitigazione efficaci e sostenibili. Questo aspetto è considerato da UNIFE e ARPAV prioritario, in quanto solo il modello concettuale pone le basi per soluzioni efficaci e sostenibili sia economicamente che dal punto di vista ambientale.

ARPAV ha osservato che non tutti i 92 punti di prelievo possono essere caratterizzati con certezza come 'contaminato' oppure 'non contaminato'. Il primo problema ha, quindi, riguardato la determinazione di questa classificazione 'contaminato' o 'non contaminato', ed in particolare, la scelta tra tre diverse caratterizzazioni. In secondo luogo, avendo deciso una classificazione definitiva di ogni punto di prelievo, si è cercato di stabilire quali *marker* chimico-fisici predicono la contaminazione e con quale livello di accuratezza. In terzo luogo, si è cercato di stabilire se esiste e qual è la relazione numerica multi-variata tra lo spettro fisico-chimico e la presenza dell'inquinante.

2. Dati ed elaborazione

2.1 Origine e formato

A seguito del riscontro della presenza di mercurio nelle falde acquifere della zona indicata come “Treviso Sud” (Comuni di Treviso, Quinto di Treviso, Paese, Casier, Preganziol, Casale sul Sile, Mogliano Veneto), ARPAV ha iniziato nel 2010 una serie di monitoraggi al fine di definire l'estensione e l'intensità del fenomeno. Da questi monitoraggi sono stati ottenuti due file di dati grezzi che contengono i valori fisico-chimici rilevati nei pozzi nella cosiddetta rete Me.Mo. e in pozzi al di fuori della rete Me.Mo.. Le analisi sono relative a 6 anni (dal 16 gennaio 2012 al 19 settembre 2018) e riguardano 92 punti di prelievo ripartiti tra 53 pozzi appartenenti alla rete Me.Mo., e 39 non appartenenti alla stessa.

L'indagine ha riguardato 92 pozzi monitorati da ARPAV, di cui una parte risultano chiaramente inquinati e non inquinati, mentre altri non possono essere caratterizzati con certezza come 'contaminato' oppure 'non contaminato'.

Un primo problema affrontato con l'analisi statistica ha riguardato la determinazione di parametri indipendenti, che consentono, anche in assenza di dati sul mercurio, di classificare i pozzi in 'contaminato' o 'non contaminato' in modo da verificare la possibilità di utilizzare dati di più facile acquisizione per monitorare il sistema multi acquifero. Si è scelto di utilizzare, per l'analisi statistica, i dati relativi a una parte del campo pozzi suddividendoli in due gruppi 'contaminato' o 'non contaminato' e di utilizzare il restante sottogruppo come campioni non classificati al fine di verificare, una volta individuati i *marker* chimici identificativi dell'inquinamento da mercurio, se era possibile classificarli correttamente in 'contaminato' o 'non contaminato'. Su questa base sono stati individuati *marker* di riferimento e se ne è verificata l'affidabilità, dopo di che sono stati classificati con questo criterio tutti i pozzi per i quali non vi erano dati relativi alle concentrazioni di mercurio. Definiti i *marker*, si è cercato di stabilire per ogni *marker* chimico e chimico-fisico il livello di accuratezza della capacità predittiva per la contaminazione. Infine si è cercato di stabilire se esiste e qual è la relazione numerica multi-variata tra lo spettro fisico-chimico e la presenza dell'inquinante mercurio.

Riassumendo, ARPAV ha fornito una classificazione dei 92 pozzi in quattro categorie: contaminato, non contaminato, incerto, nascosto, questo ultimo gruppo funzionale a permettere una valutazione 'a posteriori' della validità del modello. In particolare, sono state fornite tre classificazioni, di seguito denominate A, B, e C, corrispondenti a tre diverse decisioni, per ogni punto, sul suo status *contaminato/non contaminato*; queste coincidono per la maggioranza dei punti, ma differiscono in alcuni punti specifici per ogni classificazione. Inoltre, per un piccolo numero di punti la cui classificazione era nota, questa è stata volutamente nascosta, per permettere un'ulteriore valutazione 'a posteriori' della validità del modello.

2.2 Metodo applicato

2.2.1 Data set

Il data set è stato ottenuto dall'unione dei dati riguardanti i campioni appartenenti alla rete Me.Mo. con quelli riguardanti i campioni non appartenenti alla rete Me.Mo. e della classificazione dei pozzi nelle quattro categorie.

I dati sono stati forniti in due archivi diversi. Il primo comprendente le tre possibili classificazioni di ogni punto di prelievo, mentre il secondo contenente il risultato dell'analisi chimico-fisica per ogni punto di

prelievo e per ogni data. L'insieme dei dati, normalizzati per unità di misura e riferiti unicamente a quei parametri chimico-fisici comuni a tutti i campioni, è allegato a questo report come:

Allegato1.xls

Le unità di misura utilizzate in tutti i data set (dopo la normalizzazione) sono *mg/l*, per tutti gli elementi (tranne il Ph), *micro Siemens/cm* per la conducibilità elettrica, e *gradi centigradi* per la temperatura.

2.2.2 Preparazione

Come da letteratura (Pyle, 1999), sono stati effettuati tre passaggi per la preparazione dei dati contenuti nell'allegato 1. Questi sono:

1. Eliminazione colonne che contengono troppi dati nulli. Il valore soglia scelto è stato 10%; si sono eliminate quelle colonne che contenevano almeno o più del 10% di valori nulli.
2. Eliminazione colonne i cui valori hanno varianza troppo bassa. A questo fine è stato effettuato il seguente controllo. Sia S il valore della deviazione standard (sperimentale) di una colonna, e sia M il valore della sua media; se

$$S < \frac{M}{10}$$

allora la colonna è stata eliminata. Da notare che questo valore soglia può essere soggetto a discussione, non esistendo, in letteratura, una posizione chiara su questo aspetto. Non ci sono, però, indicazioni che altri valori avrebbero generato risultati diversi a fine elaborazione.

3. Sostituzione dei valori nulli delle colonne che sono sopravvissute ai due precedenti passi. Questo punto, come quello precedente, è soggetto discussione. Nel data set in questione, un valore è stato considerato nullo in uno di due casi:
 - a. Valore non presente
 - b. Valore sotto la soglia di minimo rilevamento strumentale

Nel primo caso il valore nullo è stato sostituito con la media delle osservazioni della stessa colonna non nulle. Nel secondo caso è stato sostituito con il valore corrispondente alla metà del valore soglia, come indicato dal D.lgs. del 16 marzo 2009. Dati di letteratura indicano che non si ha una posizione determinata su questo punto. Helsel (2006), infatti, sembra indicare che la scelta della sostituzione non sia, in realtà, la migliore possibile. Di nuovo, crediamo che la stessa analisi possa essere rivisitata con dati trattati con scelte diverse, ma che il risultato, avendo valore statistico piuttosto forte, non ne risentirebbe in maniera rilevante.

Il risultato di questa preparazione è allegato al presente report, come:

Allegato2.xls

A valle di queste operazioni, si è proceduto ad associare ogni campione con la classificazione del suo punto di prelievo corrispondente, ottenendo tre diversi data set, allegati al presente report, come:

Allegato3X.xls

dove 'X' è sostituito per A, B, oppure C. In questa fase, il valore di mercurio di ogni campione è stato nascosto, al fine di evitare una associazione triviale tra un pozzo e la sua classificazione; in aggiunta, quei campioni la cui classificazione è incerta oppure volutamente nascosta, sono stati esclusi da questo allegato (si veda la sezione successiva). Inoltre, per completezza di analisi, sono state create nuove versioni di questo data set dove, ad ogni pozzo, è stato associato 'si' se esso appartiene ad una finestra di acquiferi specifica data la sua profondità dichiarata. In particolare sono state provate due diverse finestre: VI-VII-VIII e VII-VIII. È noto che questo modello geologico non è da considerarsi affidabile, e che le profondità dichiarate possono non essere reali; lo scopo di questa analisi aggiuntiva è verificare la (poco probabile) ipotesi che sia possibile legare in maniera statisticamente accettabile l'inquinamento dei campioni con la loro (supposta) provenienza da un certo acquifero specifico. Questi data set sono allegati al presente report, come:

Allegato3-678.xls

e come

Allegato3-78.xls

2.2.3 Elaborazione: Scelta del modello

Come riportato precedentemente, il primo sotto-problema affrontato consiste nello stabilire quale tra i tre modelli di classificazione (A, B, e C) forniti da ARPAV è più affidabile. Come vedremo, il risultato di questa analisi servirà poi per la soluzione del secondo sotto-problema, cioè quello di stabilire, se esistono, dei *marker* fisico-chimici che individuano chiaramente i campioni inquinati separandoli da quelli non inquinati. La procedura seguita per la preparazione del data set a questa fase è:

1. Dei 823 campioni disponibili sono stati selezionati tutti e soli quelli la cui classificazione è 'incerto' oppure nascosta, creando un archivio denominato **validazione**.
2. L'archivio dei campioni rimanenti è stato utilizzato interamente (**training**) ma in modalità **cross-validation** (10-folds), tecnica che permette di ottenere risultati affidabili anche in presenza di un numero di campioni non eccessivamente alto.

Pertanto, i data set sono così composti:

- Allegato3A: 653 campioni (64% contaminati)
- Allegato3B: 703 campioni (57% contaminati)
- Allegato3C: 660 campioni (64% contaminati)
- Data set(s) per la classificazione dell'acquifero: 823 campioni

Successivamente abbiamo eseguito, per ogni data set (5 in tutto), il seguente algoritmo sistematico di ricerca dei *marker*:

1. Per ogni possibile *marker* binario o ternario, è stato creato il data set proiettato (cioè dopo una fase di selezione di attributi) sul *marker* stesso (Guyon et al., 2003)
2. È stata computata la accuratezza di classificazione del data set risultante, in modalità cross-validation (10 folds), usando tre diversi algoritmi (Pal et al., 2011): Alberi di decisione (implementazione J48 della suite WEKA), Regressione logistica (suite WEKA), Foreste random (suite WEKA)
3. È stata prelevata la migliore coppia e la migliore tripla per ogni data set ed ogni algoritmo di classificazione.

Dal punto di vista qualitativo, questa analisi permette di ottenere i seguenti obiettivi:

1. Scelta dei *marker* per successiva discussione
2. Confronto, grazie alle medie di accuratezza, tra i diversi problemi di classificazione, permettendo l'individuazione della migliore classificazione (tra A, B e C)
3. Confronto, grazie alle medie ma anche ai *marker* scelti, tra il miglior modello di classificazione e i potenziali modelli basati su acquifero, consentendo di distinguere, primo, se un modello può essere basato su acquifero e, secondo, se le profondità dichiarate sono in effetti affidabili (e, in generale, il modello geologico proposto).

In questa fase siamo interessati all'obiettivo 2. Pertanto, senza specificare i *marker*, riportiamo in tabella 1 il risultato in termini di affidabilità media (coppie e triple) rispetto agli algoritmi di classificazione, per ogni modello (A, B, e C):

Modello	Alberi di decisione	Regressione	Foreste random	Media
A	98.23	94.48	98.31	97.01
B	94.80	91.60	95.44	93.95
C	98.40	97.72	98.48	98.20

Tabella 1: affidabilità media (coppie e triple) rispetto agli algoritmi di classificazione per i tre modelli A, B, e C.

Sebbene le differenze tra modelli siano risultate minime, il modello più affidabile è quello denominato C nella nostra nomenclatura.

Prima conclusione: Il modello C risulta più affidabile rispetto agli altri due modelli. Nel seguito, si assumerà che i campioni inquinati sono quelli etichettati 'si' nel modello C proposto da ARPAV.

2.2.4 Elaborazione: Scelta dei marker

Stabilito il modello più affidabile, con il passo precedente, la stessa elaborazione è stata utilizzata per ottenere una lista di *marker* possibili, con il loro grado di affidabilità. In questa fase, si è proceduto anche ad una possibile interpretazione dei *marker* stessi, per facilitare la quale abbiamo riportato i grafici corrispondenti ai *marker* (tabella 2).

Marker	Accuratezza alberi di decisione	Accuratezza regr. logistica	Accuratezza foreste random	Accuratezza media
Cl, HCO ₃	98.18	90.45	98.18	95.60
CE, Na	97.57	97.42	97.27	97.42
Cl, Na	97.87	96.81	98.18	97.62
Cl, HCO ₃ , Na	98.63	98.03	98.33	98.33

Tabella 2: accuratezza alberi di decisione, accuratezza di regressione logistica, accuratezza forest random e accuratezza media per i *marker* scelti.

Come si osserva da tabella 2, sono stati indicati solamente *marker* binari, tranne in un caso. Questo si deve al fatto che quelli ternari che sono emersi dall'analisi includevano già almeno uno di quelli binari sopra riportati; poiché il grado di interpretabilità di un *marker* è anche proporzionale all'inverso della sua cardinalità, la scelta effettuata è stata quella di riportare solo quelli di cardinalità inferiore. Nel caso specifico di Cl, HCO₃, Na, succede che il *marker* migliora il grado di affidabilità di ogni *marker* binario in esso contenuto, e pertanto si riporta come candidato possibile.

Per ognuno dei *marker* sopra riportati è stato creato il diagramma di separazione/variazione corrispondente. Consideriamo, ad esempio, il *marker* Cl, HCO₃: è stato realizzato un diagramma cumulativo

(Fig. 6), in cui sono rappresentati i rapporti tra i due elementi distribuiti su tutti i campioni. Nel diagramma i campioni colorati di rosso sono contaminati mentre quelli colorati di blu sono non contaminati.

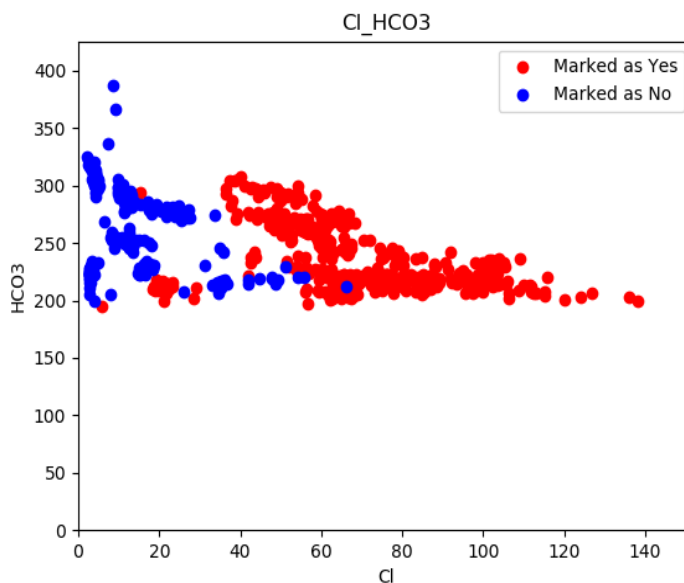


Fig. 6: Variazione delle concentrazioni di Cl e HCO₃ per tutti i campioni raccolti e analizzati da ARPAV.

Le acque più povere in Cl hanno concentrazioni significative in termini di HCO₃ per cui sono acque piovane che hanno interagito con rocce carbonatiche in sistemi privi di acque salate. Da queste rocce si diramano più linee evolutive di arricchimento in cloruri. La concentrazione di cloro varia da valori prossimi allo zero al valore massimo di 140 mg/l. Il diagramma consente di visualizzare che per concentrazioni di Cl > 70 mg/l i campioni sono tutti contaminati da mercurio mentre per valori < 40 mg/l solo pochi campioni hanno contaminazione a mercurio e questi ultimi campioni hanno una forte variabilità del HCO₃ le cui concentrazioni sono comprese fra 200 e 400 mg. Le variazioni della concentrazione di HCO₃ tendono a ridursi e a convergere a valori di 200 mg/l al crescere della concentrazione del cloro, il che implica un incremento di acque salate e riduzione di contributi da acque bicarbonato-calciche.

Lo stesso *marker* è stato analizzato cumulando i dati per ogni stagione con l'ordine, primavera, estate, autunno e inverno (Fig. 7). Si ha un incremento del HCO₃ nel periodo estivo (fino a 400 mg/l) per i campioni a bassa concentrazione di cloruri. Questo fenomeno è probabilmente dovuto al maggiore contributo di acque di circolazione profonda in contesti carbonatici favoriti dalla presenza di importanti faglie regionali che dislocano il basamento ed oltre a condizionare la morfologia della superficie del substrato roccioso e, di conseguenza, gli spessori dei depositi alluvionali creano condizioni di maggiore permeabilità in direzione perpendicolare alla linea di costa, consentendo così alimentazioni dell'acquifero da acque profonde anche in aree dominate da sedimenti di ambiente di laguna (cordoni dunari e barre). Questa ipotesi fa pensare che, nei momenti di maggior sfruttamento, si possa osservare un maggior contributo di acque profonde legate all'interazione delle acque dolci carsiche che possono mescolarsi alle acque salate fossili dei paleocordoni dunari. Ciò può giustificare un'impronta geochemica caratteristica di sistemi carsici salinizzati con acque ricche in cloro, ma, come vedremo, sono spesso anche povere in Na. Si osservano in accordo con questa ipotesi minori concentrazioni di cloro nel periodo invernale che si assestano a valori < 110 mg/l, mentre in estate e in autunno si osservano concentrazioni che arrivano fino a 140 mg/l.

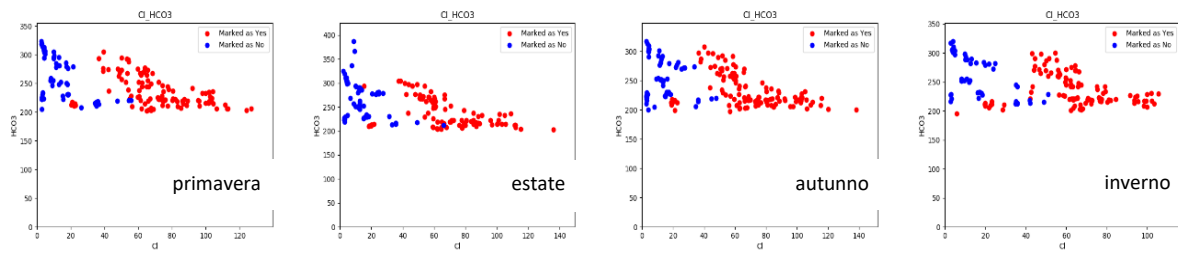


Fig. 7: Variazione delle concentrazioni di Cl e HCO₃ nelle diverse stagioni, per tutti i campioni raccolti e analizzati da ARPAV.

Sono risultati *marker* distintivi anche i parametri C.E. (conducibilità elettrica) e Na (Fig. 8).

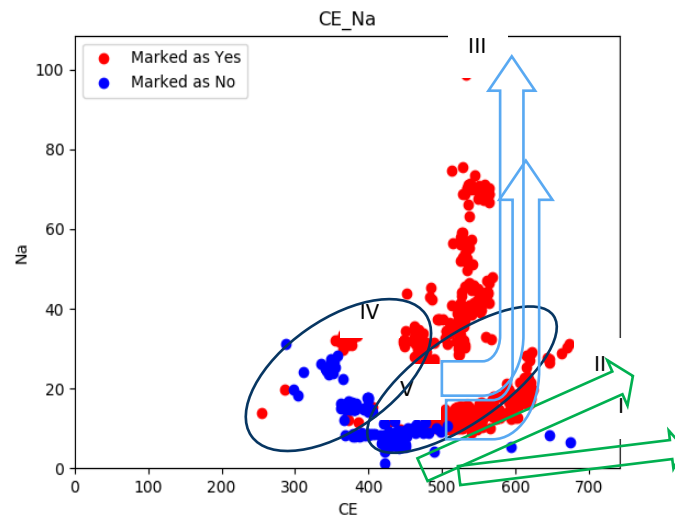


Fig. 8: Variazione delle concentrazioni di CE e Na per tutti i campioni raccolti e analizzati da ARPAV.

Le acque più povere in Na e C.E., pur essendo caratterizzate da basse concentrazioni, non corrispondono alle acque piovane, in quanto l'arricchimento in Na e C.E. rispetto alle piogge indica un arricchimento in anioni e cationi e il diagramma precedente ha messo in evidenza che si tratta di una interazione con rocce carbonatiche. I campioni a bassa C.E. sono caratterizzati da una forte variazione della concentrazione di Na; il che indica che le acque bicarbonato calciche sono di transizione con una facies idrochimica bicarbonato-sodica, che viene tipicamente originata per azione di reazioni di scambio cationico in acquiferi sedimentari a contatto con acque salate. L'impronta geochimica fa ipotizzare che acque dolci continentali abbiano modificato l'impronta geochimica degli acquiferi terrigeni depositati in ambiente marino in equilibrio con acque salate (Foster, 1950; Back, 1960; Blake, 1989; Chapelle, 1983; Appelo e Geirnaekt, 1983; Beekman, 1990; Gimenez e Fidelibus, 1994). I sedimenti terrigeni contengono ioni Na in elevata proporzione nei siti di scambio e quando tali sedimenti vengono a contatto con acque dolci contenenti ioni Ca possono scambiare questo ione modificando la natura delle acque da bicarbonato-calcica a bicarbonato-sodica. Queste interazioni hanno definito più linee evolutive caratterizzate da un incremento di sodio correlato con la concentrazione di C.E. (Gruppo I, II e IV). Mescolamenti con acque salate, invece, producono importanti modifiche nelle concentrazioni di Cl ma non producono un corrispondente incremento in C.E., per cui si osserva una diversa linea evolutiva (Gruppo III) che indica dinamiche di arricchimento geochimico per mescolamento con acque salate. Gli *endmember* finali, verso cui tendono le composizioni delle acque, sono rappresentativi dei diversi processi di interazione acqua-roccia che hanno prodotto l'arricchimento nei due parametri (Na e C.E). Questo diagramma oltre a fornire

un buon marker per la contaminazione in mercurio fornisce quindi una serie di informazioni sul sistema multi acquifero di seguito elencate:

i) Emerge una generale assenza di contaminazione per le acque a bassa concentrazione di Na e bassa conducibilità elettrica (GRUPPO I). Questi campioni hanno Cl <20 e si caratterizzano per assenza di contaminazione, sono acque bicarbonato calciche e di ottima qualità anche per la bassa concentrazione in Na anche ad elevati valori di C.E.. Queste acque si caratterizzano per l'elevata concentrazione di HCO_3^- , impronta geochimica riferibile a apporti da ambienti carsici bicarbonato calciche a basso sodio. Dato che queste acque hanno l'impronta geochimica tipica di sistemi a circolazione carsica profonda, si può affermare che gli apporti dal basamento carbonatico attraverso strutture tettoniche, che mettono in comunicazione idraulica le rocce del basamento con i depositi alluvionali, non apportano acque contaminate per cui la contaminazione è legata o ai depositi lacustri salati oppure ad apporti più superficiali. Sarebbe interessante eseguire analisi di trizio e analizzare le variazioni di temperatura di queste acque per definire se sono legate all'alimentazione di alta quota derivata dalle aree di innevamento, quindi acque più fredde.

ii) Si individua un gruppo evolutivo caratterizzato da un significativo ma basso arricchimento in Na al variare della C.E. (GRUPPO II). L'arricchimento in Na denota la miscelazione con acque salmastre ricche in Cl ma con bassa concentrazione di Na. Impronta geochimica che, come vedremo con gli altri diagrammi di variazione, è tipica di acque salate intrappolate in sedimenti terrigeni (argille) per tempi sufficientemente lunghi da produrre un impoverimento in sodio per scambio cationico.

iii) Un ulteriore gruppo (GRUPPO III) caratterizza i campioni che hanno un alto valore di Na ma relativamente basso valore di C.E.

iv) Il GRUPPO V rappresenta acque bicarbonato calciche a diverso grado di arricchimento in sodio per mescolamento con acque marine.

Anche per questi *markers* è stato analizzato cumulando i dati le variazioni per ogni stagione con l'ordine, primavera, estate, autunno e inverno (Fig. 9).

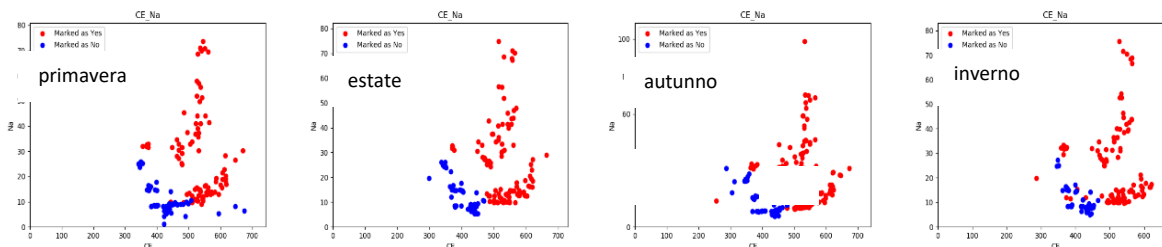


Fig. 9: Variazione delle concentrazioni di CE e Na nelle diverse stagioni, per tutti i campioni raccolti e analizzati da ARPAV.

Le linee evolutive del GRUPPO I per le acque a basso sodio e alta conducibilità di composizione bicarbonatica si osservano solo nel periodo primaverile. Questo indica che questa stagione riceve le acque di scioglimento della neve che si infila maggiormente nel periodo di scioglimento delle precipitazioni nevose. Questi pozzi sono, quindi, sensibili alla stagionalità ed interessati da probabile alta ricarica. L'apporto di queste acque ricche in bicarbonato fa incrementare la conducibilità elettrica in quasi tutti i campioni a basso sodio. Come vedremo dai diagrammi sulla stagionalità (Fig. 10) si osservano variazioni stagionali in tutti i gruppi, e non è chiaro se questo è dovuto alla ricarica stagionale o a dinamiche di contaminazione di acque fossili indotte da sovrasfruttamento.

Quanto precedentemente osservato viene confermato dai *marker* Cl e Na, che consentono di confermare le peculiarità dei gruppi geochimici caratterizzanti il sistema multi acquifero dell'area di

Treviso, soggetto a dinamiche di scambio ionico e mescolamento delle acque di ricarica con acque di varia origine i cui *endmembers* sono cinque principali tipologie di acque (Fig. 10): i) GRUPPO I acque dolci bicarbonato-calciche a basso Cl e Na legate a rapida ricarica da sistema carsico, ricarica rapida che può essere indotta dal fiume Piave e/o da circolazione profonda favorita dal carsismo e le interazione con gli acquiferi alluvionali dalle faglie regionali; ii) vario grado di mescolamento di acque bicarbonato calciche con acque fossili salate caratterizzate da lunghe interazioni con sedimenti terrigeni di ambiente marino; iii) forti arricchimenti in Na rispetto a Cl derivante dal mescolamento di salamoie fossili intrappolate nei sedimenti di laguna con acque bicarbonato-sodiche a diverso grado di salinizzazione; iv) acque bicarbonato-sodiche per apporti di acque dolci in acquiferi salati; v) acque salinizzate per interazione con acque marine. Le interazioni fra queste diverse tipologie di acqua danno luogo ad una rappresentazione complessa che richiede approfondimenti sia con elaborazione statistica che con campagne mirate a datare i vari gruppi geochimici individuati con l'analisi statistica ed interpretazione geochimica.

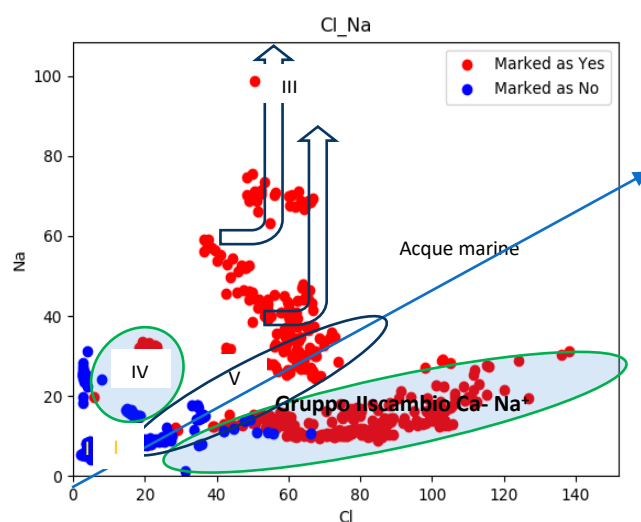


Fig. 10: Variazione delle concentrazioni di Cl e Na per tutti i campioni raccolti e analizzati da ARPAV.

Occorre segnalare che la contaminazione da mercurio viene confinata alle acque arricchite in Cl e Na, che hanno modificato la loro impronta geochimica per lunghe ed intense interazioni acqua-roccia con un meccanismo di scambio tra Na^+ presente in soluzione nelle acque e i minerali argillosi che rilasciano simultaneamente Ca^{2+} reso disponibile dall'idrolisi dei plagioclasti e dall'alterazione di minerali fessicchi ricchi in Ca. Questa reazione produce un forte deficit di contenuto di sodio nelle acque del GRUPPO II rispetto al contenuto di Cl (Edmunds et al., 2003; Capaccioni et al., 2005). Il *constrain* di questo gruppo è caratterizzato da un rapporto di circa $\text{Cl} : \text{Na} = 0,18$ che si allontana di un ordine di grandezza dal rapporto stechiometrico di $\text{Cl}/\text{Na} = 19000 / 10500 = 1.81$, tipico delle acque marine.

Il GRUPPO III è arricchito con ioni Na rispetto a ioni Cl; questi campioni quindi hanno una reazione inversa a quella osservata nei contributi di sedimenti terrigeni per interazioni di scambio cationico. Essi rivelano un deficit del rapporto Ca^{2+} rispetto a SO_4^{2-} il che indica un processo di addolcimento dell'acqua per scambio di cationi Ca con Na (Hidalgo et al., 1995).

Il GRUPPO I è caratterizzato da assenza di mescolamento con acque marine. Sono tutti campioni non contaminati da mercurio, quindi caratterizzati da acque di ricarica.

Infine i campioni di acque sotterranee arricchiti con ioni Na rispetto a ioni Cl rivelano anche un deficit di Ca^{2+} rispetto a SO_4^{2-} , che conferma il processo di scambio di cationi Ca-Na che porta ad un addolcimento dell'acqua (Hidalgo et al., 1995).

In merito alla stagionalità si osservano, anche se molto lievi, fluttuazioni delle concentrazioni di Na e Cl che inducono minore o maggiore contaminazione di mercurio (Fig. 11). Questa è una delle motivazioni per cui alcuni pozzi hanno contaminazioni non sempre presenti nei campioni di transizione fra acque arricchite con Na-Cl e acque dolci non salinizzate.

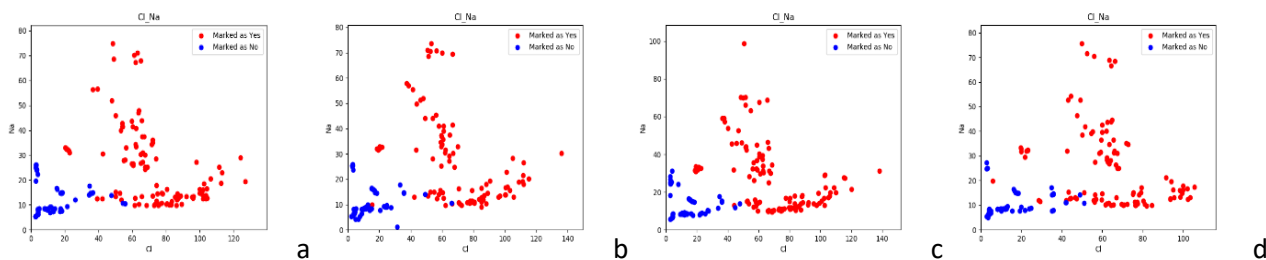


Fig. 11: Variazione delle concentrazioni di Cl e Na nelle diverse stagioni per tutti i campioni raccolti e analizzati da ARPAV a) primavera, b) estate, c) autunno, d) inverno.

Il diagramma ternario fornisce una sintesi di quanto esposto precedentemente (Fig. 12, Fig. 13).

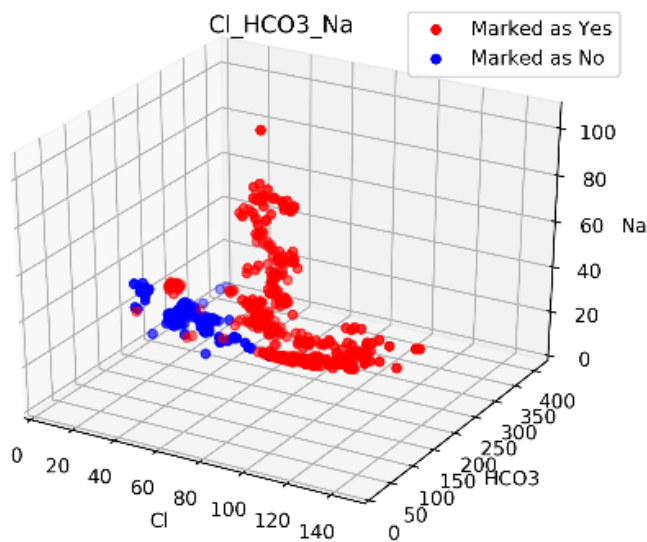


Fig. 12: Diagramma ternario riassuntivo delle variazioni delle concentrazioni di Cl, HCO₃ e Na per tutti i campioni raccolti e analizzati da ARPAV.

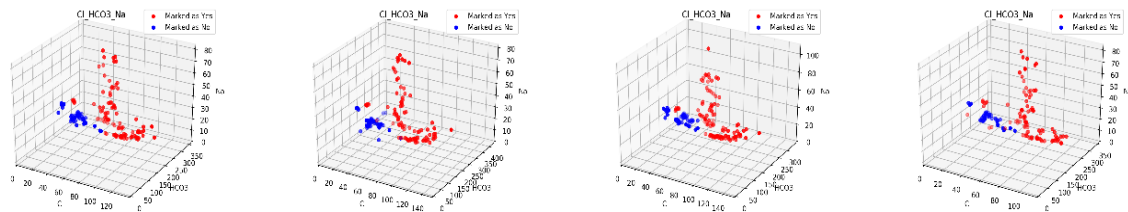


Fig. 13: Diagrammi ternari riassuntivi delle variazioni delle concentrazioni di Cl, HCO₃ e Na per tutti i campioni raccolti e analizzati da ARPAV.

Seconda conclusione: I *marker* individuati separano con un altissimo grado di affidabilità i campioni contaminati da quelli non contaminati, con minime variazioni stagionali.

2.2.5 Elaborazione: grafici aggiuntivi utili per l'analisi

Nella letteratura geochimica classica, si individuano rapporti tra elementi chimico-fisici che normalmente sono di interesse (Libera et al., 2017). Considerato il motore grafico sviluppato per questo lavoro, possiamo facilmente riportare in forma grafica questi rapporti, come segue.

Per la coppia Ca, Ca/Mg (Fig. 14, Fig. 15).

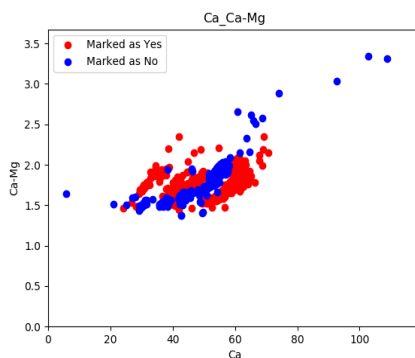


Fig. 14: Variazione delle concentrazioni di Ca e Ca-Mg per tutti i campioni raccolti e analizzati da ARPAV.

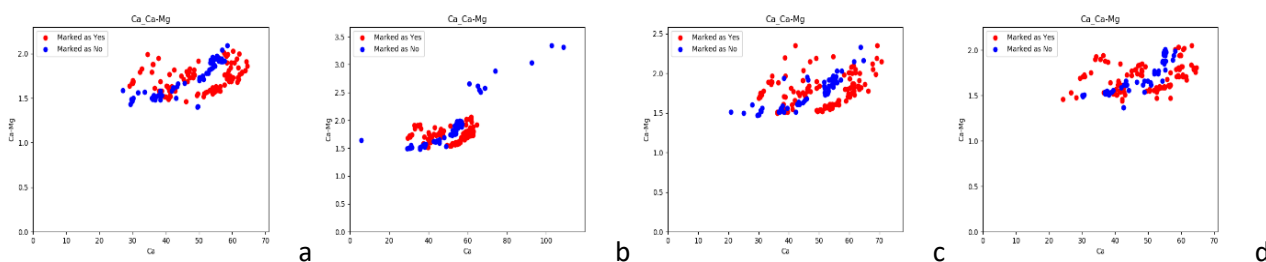


Fig. 15: Diagrammi ternari riassuntivi delle variazioni delle concentrazioni di Ca e Ca-Mg per tutti i campioni raccolti e analizzati da ARPAV a) primavera, b) estate, c) autunno, d) inverno.

Per la coppia SO₄, Ca/Mg (Fig. 16, Fig. 17).

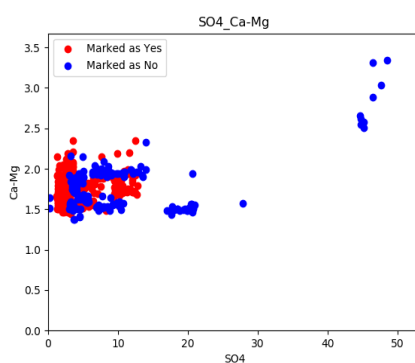


Fig. 16: Variazione delle concentrazioni di SO₄ e Ca-Mg per tutti i campioni raccolti e analizzati da ARPAV.

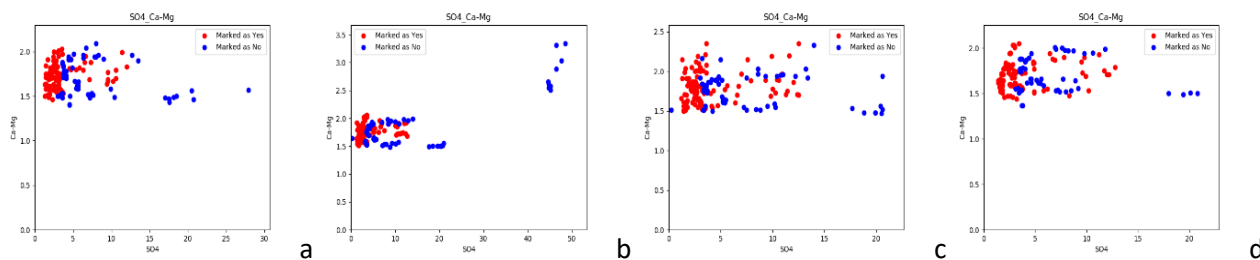


Fig. 17: Diagrammi ternari riassuntivi delle variazioni delle concentrazioni di SO₄ e Ca-Mg per tutti i campioni raccolti e analizzati da ARPAV a) primavera, b) estate, c) autunno, d) inverno.

Per confermare meglio lo scambio, viene utile il grafico di (Ca, Na, Cl vs SO₄²⁻). McLean et al. (2000) ha messo in evidenza che nel diagramma Ca²⁺ vs SO₄²⁻ i campioni vicino alla linea di equilibrio stechiometrica 1:1 hanno l'origine di Ca²⁺ e SO₄²⁻ da dissoluzione del gesso, i campioni che si collocano al di sotto della linea 1:1 hanno un deficit di Ca²⁺ rispetto a SO₄²⁻ che è compensato da un eccesso di ioni Na rispetto a ioni Cl. I campioni posizionati sopra la linea 1:1 hanno un eccesso più pronunciato di Ca²⁺ rispetto a SO₄²⁻ a causa della dissoluzione dei minerali carbonatici dagli abbondanti sedimenti calcarei.

Infine, per la coppia Ca, HCO₃ (Fig. 18, Fig. 19).

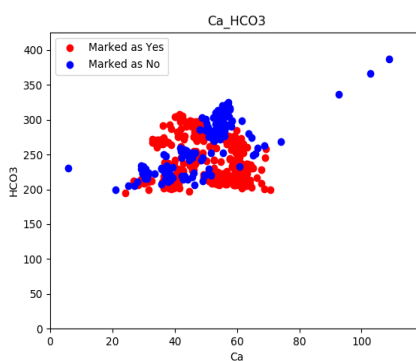


Fig. 18: Variazione delle concentrazioni di Ca e HCO₃ per tutti i campioni raccolti e analizzati da ARPAV.

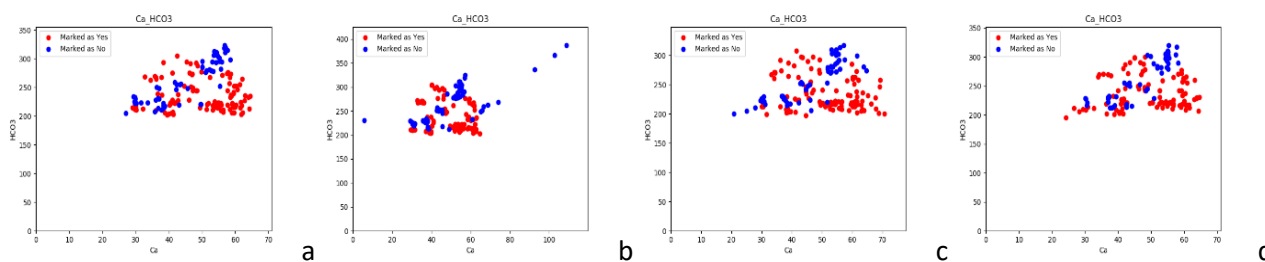


Fig. 19: Diagrammi ternari riassuntivi delle variazioni delle concentrazioni di Ca e HCO₃ per tutti i campioni raccolti e analizzati da ARPAV a) primavera, b) estate, c) autunno, d) inverno.

2.2.6 Elaborazione: confronto tra possibili acquiferi di origine

Abbiamo osservato che i campioni si riferiscono ad un modello geologico complesso. Per poter valutare la sua affidabilità si è proceduto come segue. Basandoci sul modello così come è stato fornito, si sono cercate delle finestre sufficientemente bilanciate tra le profondità. Due finestre emergono da questa pre-analisi:

- VII-VIII

- VI-VII-VIII

Questo va interpretato come segue: *se il modello fosse affidabile, allora* circa il 42% dei campioni è nella finestra VII-VIII, e circa il 55% nella finestra VI-VII-VIII. La domanda alla quale vogliamo rispondere è, quindi: esistono dei *marker* che permettono di distinguere l'appartenenza dalla non appartenenza? E, se sì, coincidono questi con i *marker* trovati precedentemente? Osserviamo che una risposta positiva alla prima domanda implica l'esistenza di un acquifero che *coinciderebbe* con (il gruppo di) quelli indicati dal modello, e una risposta positiva alla seconda direbbe che quel corpo è proprio quello contaminato. Si osservi, inoltre, che la stessa impostazione potrebbe essere usata per *trovare* un intervallo ottimo di profondità, indipendente dagli acquiferi indicati, se questo esiste, che individui un potenziale corpo acquifero definito. Il risultato si vede in tabella 3.

<i>Marker</i>	<i>Finestra</i>	<i>Massima accuratezza</i>
CE, Na	VI-VII-VIII	88.33
Cl, Na, SO4	VI-VII-VIII	92.04
Cl, I, Na	VII-VIII	92.83

Tabella 3: accuratezza dei *marker* selezionati nelle diverse finestre.

Poiché i *marker* che emergono sono diversi da quelli emersi precedentemente, questo mostra che, contrariamente a quanto detto, il corpo inquinato non sembra avere relazione con gli acquiferi indicati sul modello geologico, pur esistendo, apparentemente, un corpo acquifero abbastanza definito che corrisponde alla finestra VII-VIII.

Terza conclusione: il livello di associazione tra i corpi indicati dal modello geologico e il corpo contaminato è relativamente basso.

2.2.7 Elaborazione: correlazione

I dati normalizzati, se associati con i valori di mercurio, permettono, come ultimo passo, una associazione tra i valori fisico-chimici e quelli del mercurio. Nelle analisi precedenti questa associazione è stata fatta utilizzando tecniche classiche. In particolare, è stata effettuata una analisi di correlazione tra ogni elemento fisico-chimico ed il mercurio separatamente. Osserviamo che questa analisi dà luogo alla costruzione di una relazione lineare:

$$\text{Mercurio} = \text{Costante} + \text{Moltiplicatore} * \text{Elemento}$$

In questa analisi abbiamo generalizzato questo concetto, cercando una relazione lineare tra un gruppo di elementi ed il mercurio, cercando, come prima, il *marker* più piccolo e più significativo. Il data set utilizzato per questo esperimento è:

Allegato4.xls

Il *marker* meglio correlato con il mercurio è la **coppia Cl, Fe**, con un livello di correlazione di 71.83%. Il risultato è chiaramente mostrato nel seguente grafico, che tiene conto anche dei quattro comuni coinvolti nello studio (Fig. 20).

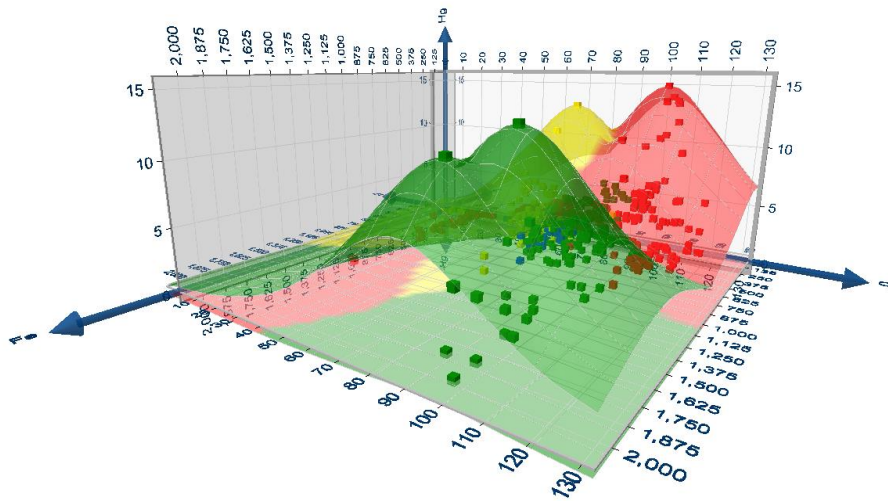


Fig. 20: Correlazione fra mercurio, cloro e ferro nei quattro comuni coinvolti nello studio.

In questo grafico, che risulta più chiaro nell'immagine seguente (Fig. 21), i colori sono stati scelti nel seguente modo:

- Rosso: Treviso
- Giallo: Quinto di Treviso
- Verde: Preganziol
- Blu: Casier

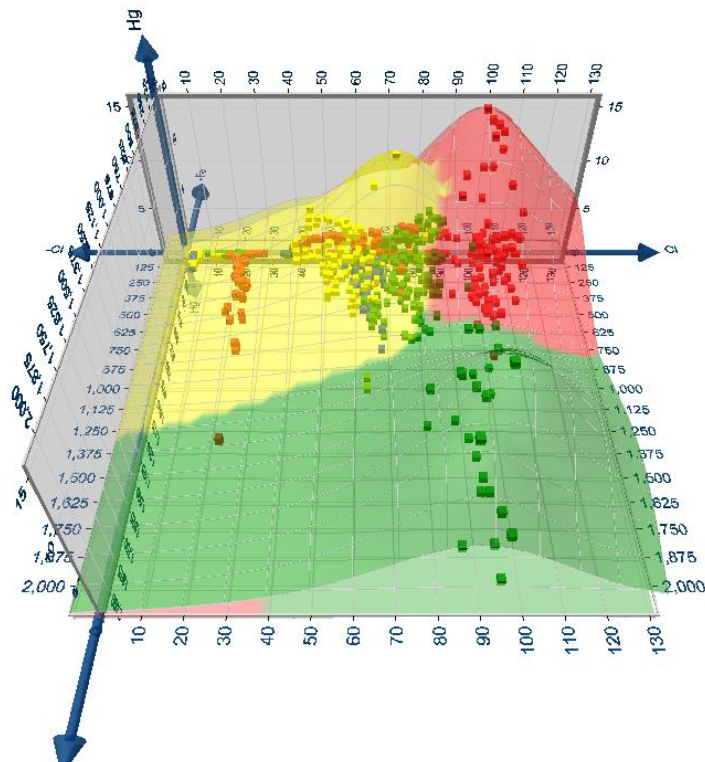


Fig. 21: Correlazione fra mercurio, cloro e ferro nei quattro comuni coinvolti nello studio.

3. Gli isotopi stabili per la caratterizzazione della ricarica e delle interazioni acqua-roccia

3.1 Traccianti isotopici

Gli elementi sono costituiti da uno o più "isotopi" (ἴσος τόπος "stesso posto") distinti dalla differenza delle masse che è dovuta a un diverso numero di neutroni presenti nel nucleo dell'atomo. Gli isotopi dello stesso elemento (caratterizzati da uguale numero atomico) possono essere stabili (meno di 300) o instabili. Questi ultimi tendono a raggiungere la stabilità con trasformazioni di decadimento radioattivo (circa 1200) che produce isotopi radiogenici in maniera diretta o mediante una catena di decadimento, con prodotto finale della catena costituito da un isotopo stabile. Un nuclide, generalmente, è considerato stabile se il rapporto A/Z si avvicina a 1, mentre la stabilità decresce all'aumentare del rapporto tra numero di neutroni e numero di protoni (A/Z). Ad eccezione degli isotopi generati dall'interazione con i raggi cosmici, gli isotopi con massa inferiore a 20 sono stabili. Questi isotopi leggeri si caratterizzano anche per variazioni dell'abbondanza degli isotopi dello stesso elemento che caratterizza varie matrici in relazione alle condizioni ambientali, in quanto possono essere soggetti a frazionamento isotopico pur avendo lo stesso comportamento dal punto di vista chimico. Gli isotopi stabili pesanti non radiogenici hanno abbondanza isotopica costante, in quanto costante è il rapporto tra il numero di atomi di un determinato isotopo di un elemento e il numero di atomi totali dell'elemento o per lo meno hanno variazioni non rilevabili con le attuali strumentazioni analitiche, invece gli elementi leggeri (massa inferiore a 20) sono caratterizzati da una significativa differenza di massa sulla massa totale dell'elemento. Durante i processi chimico-fisici non in equilibrio hanno cinetiche diverse dato che la massa può influenzare le velocità delle reazioni e cambiamenti di fase. I fattori ambientali quali temperatura e pressione possono produrre un frazionamento degli isotopi con elevato rapporto fra differenza di massa sulla massa dell'elemento di partenza, producendo una firma isotopica in grado di descrivere le cinetiche dei processi di evaporazione-condensazione isotopica in reazioni all'equilibrio (Fritz e Fontes, 1980). La provenienza delle perturbazioni, i contributi che le masse d'aria ricevono dall'evaporazione dell'acqua dei bacini marini oceanici o dei mari interni e i movimenti verticali e orizzontali delle masse d'aria comportano il progressivo arricchimento e/o impoverimento isotopico del sistema nuvoloso che si riflette sull'impronta isotopica delle precipitazioni (Dansgaard, 1964; Craig e Gordon, 1965). Questa impronta per infiltrazione efficace si rifletterà sulle caratteristiche idrogeochimiche dell'acquifero.

Dato che, normalmente, il rapporto di abbondanza ha valori molto bassi, si preferisce usare la grandezza:

$$\delta = \frac{R_{\text{campione}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}}$$

dove R_{campione} è il rapporto di abbondanza del campione mentre R_{standard} è il rapporto di abbondanza di un campione di riferimento. Questa grandezza viene normalmente espressa in unità ‰.

Convenzionalmente la composizione isotopica dell'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$) e del deuterio (δD), espresse in parti per mille vengono riferite alla composizione isotopica media oceanica SMOW (standard Mean Ocean Water). Si definisce "arricchito" un campione caratterizzato da una maggiore abbondanza di isotopo pesante mentre è "impoverito" un campione relativamente ricco in isotopo leggero. A scala globale per le acque meteoriche è stata osservata una relazione tra le abbondanze isotopiche di ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$) e

deuterio (δD) che definisce una retta nel diagramma di variazione di questi due elementi nota come RMM (Rozanski et al., 1993) la cui equazione è:

$$\delta D_{V_{SSMOW}} = 8.17 (\pm 0.006) * \delta^{18}O_{SSMOW} + 10,35 (\pm 0,65) \text{‰}$$

La definizione di questa retta viene da un percorso molto lungo iniziato dall'IAEA (International Atomic Energy Agency) e da WMO (World Meteorological Organization) negli anni sessanta, quando realizzarono una rete internazionale per il monitoraggio della composizione isotopica di ossigeno e idrogeno nelle precipitazioni nota in letteratura come GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation). La creazione del più grande database mondiale per la composizione isotopica delle acque meteoriche ha consentito di definire con grande dettaglio l'equazione di questa retta, che nel tempo viene ridefinita in relazione ai cambiamenti climatici che stanno interessando a livello globale il pianeta.

Le variazioni osservate a livello globale delle composizioni isotopiche di ossigeno e idrogeno (deuterio) riflettono variazioni di temperatura e umidità dell'aria, velocità del vento, evaporazione, origine e traiettoria delle masse d'aria (Rozanski et al., 1982, Clark e Fritz, 1997, Celle-Jeanton et al., 2001) e soprattutto latitudine e altitudine delle località in cui le precipitazioni sono analizzate, quindi si possono realizzare fattori locali che incidono sulla collocazione delle precipitazioni nelle aree indagate. Analisi delle variazioni dei rapporti $\delta^{18}O$ e δD nelle precipitazioni hanno consentito di definire un'impronta locale delle piogge e le variazioni legate alla fascia climatica, mentre sembra non essere influenzata dal regime pluviometrico in termini di entità delle precipitazioni e durata dell'evento.

Michelini (2012) ha ottenuto la LMWL o linea locale per le acque meteoriche per il Friuli Venezia Giulia per il deuterio:

$$\delta D = 7,98 * \delta^{18}O + 10,62$$

rilevando modeste deviazioni dalla linea relativa alle precipitazioni globali (Craig, 1961) ed a quella determinata per l'Italia del nord (Longinelli e Selmo, 2003). Inoltre, relativamente alla variazione della composizione isotopica all'aumentare della quota ha calcolato un gradiente isotopico verticale di -0.17‰ $\delta^{18}O$ ogni 100 m di quota.

3.2 Analisi dei risultati del monitoraggio isotopico

Per verificare le dinamiche di ricarica ed interazione acqua-roccia sono state eseguite cinque campagne di prelievo:

campagna I: 27/11/2017

campagna II: 27-28/02/2018

campagna III: 07-08/05/2018

campagna IV: 09-10/07/2018

campagna V: 08-09/10/2018

I valori delle analisi isotopiche per il periodo studiato sono compresi tra $-11,70 \div -7,2$ ($\delta^{18}O$), $-74,9 \div -53,4$ (δD) (Fig. 22). La variazione temporale di $\delta^{18}O$ e δD riflette limitatamente quelle che caratterizzano l'acqua piovana e le firme degli isotopi seguono il naturale ciclo governato dalle variazioni climatiche stagionali tipicamente osservate nell'area mediterranea che registra deviazioni verso valori più impoveriti nel periodo invernale e arricchito durante l'estate a causa del processo di distillazione Rayleigh, che controlla il frazionamento di $\delta^{18}O$ e δD (Dansgaard, 1964; Gat e Carmi, 1970). Si nota un significativo impoverimento in $\delta^{18}O$ non accoppiato con δD , per cui si ipotizza per alcuni campioni apporto di acque

fossili profonde caratterizzate da lunghe interazioni acqua-roccia. Mettendo in relazione le composizioni isotopiche di $\delta^{18}\text{O}$ e δD per gli acquiferi si è osservato che se la ricarica è veloce, essendo ossigeno e idrogeno elementi chimici generalmente a comportamento conservativo quasi ideale nel processo di interazione acqua-roccia, essi riflettono le caratteristiche isotopiche associate alle precipitazioni all'interno di un certo bacino tendendo ad essere mantenute dalle acque di falda fino all'emergenza. Questo accade a meno che non si abbiano periodi molto lunghi di interazione che possano favorire significative interazioni acqua roccia e/o mescolamento con acque fossili che riflettono l'impronta geochimica dell'ambiente di deposizione. Negli acquiferi carbonatici si hanno, invece, relazioni con le acque meteoriche solo se non si manifestano processi di solubilizzazione dei carbonati che possono modificare il rapporto isotopico dell'ossigeno e mantenere costante quello dell'idrogeno.

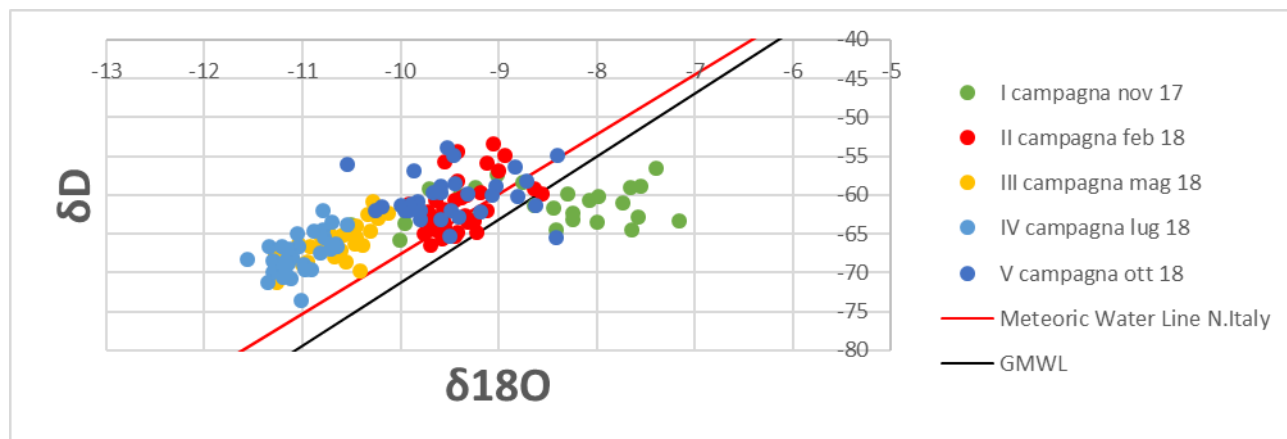


Fig. 22: Diagramma di correlazione $\delta^{18}\text{O}$ e δD di tutti i campioni prelevati nelle cinque campagne di misura.

L'impronta isotopica degli acquiferi può risentire di dinamiche di mescolamento tra acque con diversa composizione isotopica (Fritz e Fontes, 1980), per cui l'impronta geochimica può discostarsi dalla linea delle precipitazioni. Sulla base delle fluttuazioni e delle variazioni del rapporto isotopico, in relazione al ciclo stagionale, è possibile identificare le aree di ricarica delle falde anche in bacini idrografici complessi, individuare il ruolo che i corsi d'acqua superficiali hanno nella ricarica rispetto ad apporti di acque infiltrate ad alta quota e verificare eventuali contributi dovuti ad interazione con acque fossili profonde.

Nel caso in esame si osserva un importante contributo associato alle interazioni acqua-roccia in cui la dissoluzione dei carbonati ha giocato un ruolo importante, testimoniando un richiamo di queste acque soprattutto nei periodi siccitosi ad elevato sovrasfruttamento.

4. Il trizio per la stima della ricarica delle acque sotterranee e valutazione dei tempi di interazione acqua-roccia

4.1 Trizio

Il trizio (^3H) è un isotopo instabile dell'elemento idrogeno che per emissione di particelle β^- decade in un atomo di elio ^3He ($^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + \beta^- + \nu$). L'emivita corrispondente è di circa 4500 giorni (12.3 anni). È un elemento prevalentemente di origine cosmogenica, in quanto generato naturalmente nell'atmosfera per l'interazione tra la radiazione cosmica e l'azoto presente nella stratosfera e nell'alta troposfera. La concentrazione di trizio nell'acqua viene espressa come unità di trizio (TU), corrispondenti ad 1 atomo di trizio ogni 10^{18} atomi di idrogeno, ovvero a 0.118 Bq/litro d'acqua, ovvero 3.2 pCi/litro d'acqua, corrispondenti a 7.2 disintegrazioni per minuto per litro d'acqua. Il contenuto di trizio naturale nel vapore acqueo stratosferico è stato stimato da Ehhalt et al. (2002) e da Fourné et al. (2006) in $5 \div 9 \times 10^5$ TU, valore di diversi ordini di grandezza maggiore del livello di trizio naturale presente nelle precipitazioni (pochi TU).

Cauquoin et al. (2015) interpretano questa differenza come il risultato di un più alto tasso di produzione nella stratosfera ed un minore contenuto di acqua nella stessa.

L'unica fonte naturale di trizio nelle acque è rappresentata dall'apporto meteorico, i cui valori nell'atmosfera possono variare a livello mondiale da valori minimi di 2 TU (nel periodo invernale) a circa 25 TU nei mesi primaverili ed estivi. Nell'area del Mediterraneo Centrale, i valori medi annui si attestano a 5-8 TU variando per le nostre latitudini, da un minimo di 3-4 TU nei mesi invernali ad un massimo di 13-14 TU

Cauquoin et al. (2015) hanno formulato il modello di distribuzione della concentrazione media annuale di trizio nelle precipitazioni, confrontando i dati realmente misurati con la simulazione LMDZ-iso "0,2 TU_MB-30%". Il modello è stato formulato sulla base dei dati GNIP (quadrati), che sono i più abbondanti nell'area europea e su misurazioni di carote di ghiaccio. Da questa analisi è emerso che le precipitazioni nell'area di interesse hanno mediamente concentrazioni di trizio con valori massimi di 5-6 TU e che possono aumentare fino a 7 per apporti dalle aree montane.

Gli atomi di trizio prodotti nell'atmosfera, per combinazione con l'ossigeno presente nell'aria, formano acqua triziata nelle forme di HTO, DTO e T_2O che, avendo massa molecolare maggiore rispetto alla molecola H_2O ha un tempo di residenza più breve in atmosfera, per cui tende ad essere rimossa con le precipitazioni. I brevi periodi di residenza in atmosfera e il breve periodo di decadimento fanno sì che le concentrazioni di trizio nelle piogge siano basse e pressoché costanti, in quanto vi è un equilibrio tra la velocità di formazione, la rimozione da parte delle piogge e la quantità totale di trizio naturale nell'ambiente che è $\sim 70 \times 10^6$ Ci (U.S. Department of Energy, 2002). Le acque sotterranee con lungo tempo di permanenza nel sottosuolo, infiltratesi prima del 1950, sono sotto la soglia di rilevanza analitica per il trizio. Negli anni 1950 e 1960 stato rilasciato nell'atmosfera in grande quantità il trizio ^3H a seguito di test termonucleari atmosferici dagli eventi bellici e da esperimenti nucleari (esplosioni atomiche in atmosfera) che hanno immesso, dal 1952 al 1963, trizio antropogenico in atmosfera.

Questi eventi hanno modificato l'impronta geochemica delle precipitazioni meteoriche, con incrementi significativi che si sono interrotti a partire 1963, quando un accordo internazionale (PTBT) ha messo al bando tutti gli esperimenti nucleari in atmosfera. La curva temporale atmosferica di riferimento del trizio rilevata per il settore alpino italiano- Svizzero- Austriaco e Sloveno, pubblicata da IAEA (2005) (Fig. 23) consente il confronto dei dati isotopici del trizio rilevati nelle acque superficiali e di falda con

l'evoluzione temporale delle concentrazioni di trizio nelle precipitazioni al fine di definire l'età delle acque ed in alcuni casi dei prodotti agroalimentari come ad esempio il vino. Dalla Fig. 23 si osserva come l'interruzione della sperimentazione nucleare ha prodotto una graduale diminuzione delle concentrazioni di trizio in atmosfera e negli ultimi 25 anni si è ritornati alle precedenti condizioni di equilibrio che controllano i valori naturali di trizio.

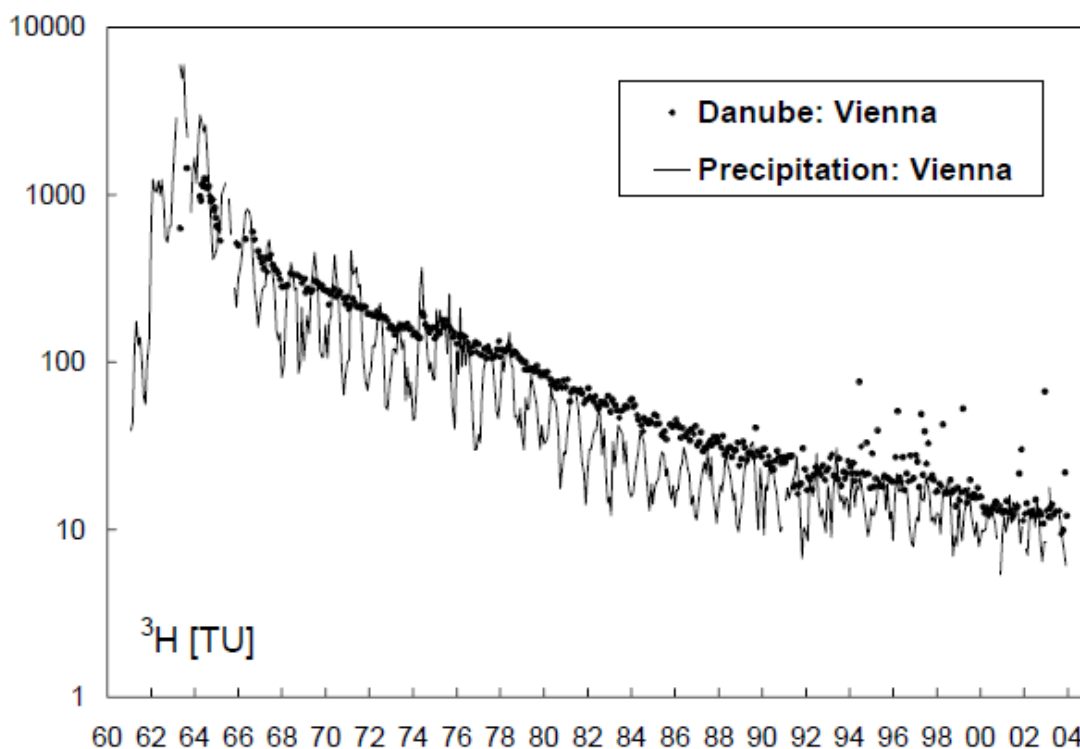


Fig. 23: Variazioni delle TU dal 1960 al 2004 rilevate da IAEA 2004. Dal picco di anomalia di UT corrispondente a un valore medio di 1000 UT del 1960 sono trascorsi 58 anni e considerato che il semiperiodo di decadimento è di anni 12,5 le concentrazioni sono decresciute circa 24 volte per cui se si ipotizzasse che l'acqua infiltrata non avesse avuto diluizione (condizione non realistica in quanto le acque nel sottosuolo si mescolano e diluiscono con le acque più antiche), oggi questa acqua avrebbe 41 unità di trizio. Dato che acque con circolazione superiore a 50 anni hanno in genere fattori di diluizione dalle 10 alle 20 volte con acqua fossile priva di trizio oggi ci aspettiamo, a causa del mescolamento, valori di unità di trizio rilevabili ma sicuramente inferiori a 4, per cui valori elevati in falda superiori a 9 UT sono da correlare con fattori antropici.

Per l'Italia la stazione di riferimento è la stazione di Locarno, che fa parte della rete Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP). Qui si osserva anche una variabilità stagionale del contenuto di trizio nelle acque meteoriche. I dati del decennio 2000-2009 evidenziano infatti un aumento nei mesi da gennaio a maggio a cui segue una diminuzione nei mesi da giugno a dicembre. I valori delle precipitazioni italiane si attestano mediamente su 4 TU a gennaio, ma possono raggiungere un picco di 9.5 TU in concomitanza di precipitazioni che provengono dalle aree artiche. La crescente influenza della produzione cosmogenica ai poli è interpretata come conseguenza delle iniezioni di masse d'aria stratosferiche con maggiore contenuto di trizio e al bassissimo contenuto di vapore acqueo di quest'aria molto fredda.

Nel sottosuolo il decadimento del trizio ne produce la sua continua perdita che, in assenza di ricarica di acque meteoriche, e quindi senza la compensazione di nuovi apporti atmosferici, ne causa una diminuzione. Nel caso di ricarica con acque meteoriche ricche in trizio, la concentrazione riflette l'equilibrio che si instaura fra la perdita per decadimento e l'apporto di acqua meteorica arricchita di trizio. Sulla base dell'abbondanza di trizio, in assenza di sorgenti di contaminazione antropica (es discariche) è possibile stabilire l'età media delle acque sotterranee con età inferiore a 50 anni. Clark e Fritz (1997) proposero di

classificare gli acquiferi in base all'età utilizzando le unità di trizio in relazione al semiperiodo di decadimento. In questo lavoro, contestualizzato alla data di rilevamento del dato e all'impronta geochimica dell'area la datazione dell'acquifero adottata ha tenuto conto oltre che del semiperiodo di decadimento del trizio anche delle anomale concentrazioni introdotte dagli eventi bellici degli anni sessanta.

4.2 Limiti normativi nell'utilizzo del trizio come materiale radioluminescente

La normativa di riferimento è il Decreto 2 agosto 2017, GU n. 212 del 11/09/2017, che ha uniformato sul territorio nazionale i requisiti di tutela della salute da presenza di sostanze radioattive nelle acque destinate al consumo umano definiti dal D. lgs. 28/2016, aggiornando il D.lgs. 2001 "Attuazione della Direttiva 98/83/CE relativa alle acque destinate al consumo umano" che disciplina la qualità delle acque destinate al consumo umano al fine di proteggere la salute umana e indica per le acque ad uso potabile, ad esclusione delle acque minerali naturali, la dose relativa all'ingestione (0,1 mSv/anno) al di sopra del quale prevedere valutazioni di approfondimento radioprotezionistiche. La presente convenzione ha voluto procedere con approfondimenti previsti dal D.lgs. 212 del 2017 in merito alle verifiche di conformità delle acque destinate a consumo umano per le concentrazioni di trizio che l'All. 1 parte C ed ha fissato a 100 Bq/L, ovvero circa 850 TU, la concentrazione limite di attività del trizio (una unità di trizio TU corrisponde a 1 atomo di trizio per 10^{18} atomi di idrogeno ed equivale a 0.118 Bq/L ovvero 3.2 pCi/litro d'acqua, corrispondenti a 7.2 disintegrazioni per minuto e per litro d'acqua).

Le analisi eseguite sui campioni dell'area di Treviso anche quelli caratterizzati da elevate TU hanno una bassa radioattività e quindi molto inferiore ai limiti previsti dalla normativa europea ed in particolare dalla "Landfill Directive". I valori di trizio per alcuni pozzi sono risultati superiori di poche Unità di Trizio (TU) a quelli che caratterizzano le acque meteoriche.

4.3 Campionamento

L'indagine isotopica sul trizio ha riguardato le acque sotterranee di 32 pozzi selezionati sulla base di anomalie di mercurio riscontrate nell'area, al fine di verificare la vulnerabilità degli acquiferi e stimare le eventuali correlazioni fra sorgenti superficiali e anomalie geochimiche. Per tale motivo, oltre alla campionatura per il trizio, si è proceduto a campionare le acque per la determinazione dei rapporti isotopici di idrogeno (H) e ossigeno (O). Le aliquote per l'analisi isotopica sono state campionate contestualmente alla campagna di monitoraggio chimico di ARPAV.

Le acque per la determinazione degli isotopi stabili sono state raccolte in contenitori in polietilene, con sottotappo di sicurezza e tappo a vite, di capacità massima 200 ml, mentre quelle per il trizio in contenitori di vetro ambrati da un litro, con tappo a vite.

Il trizio nei campioni di acqua sotterranea è stato determinato presso il Laboratorio di Radiometria Ambientale del Centro Ricerche ENEA del Brasimone mediante conteggio a scintillazione liquida (LSC), proceduto da una fase di arricchimento elettrolitico per poter raggiungere quantità misurabili nei campioni. Il laboratorio ENEA del Brasimone dispone di uno scintillatore a bassissimo fondo "LKB QUANTULUS" per la determinazione di ^3H in traccia (0.5 TU) e di un Laboratorio di distillazione e arricchimento di campioni acquosi per analisi di trizio, corredato da un sistema per elettrolisi composto da: 20 celle in acciaio, un sistema di raffreddamento, un alimentatore in corrente continua ed una centralina di regolazione

temperatura, tre batterie multiple di distillazione per i campioni di trizio, un essiccatore per asciugatura delle celle elettrolitiche e vetreria.

Si è proceduto all'arricchimento elettrolitico perché la letteratura ipotizzava, per i corpi acquiferi indagati, tempi di ricarica piuttosto lunghi e quindi valori di trizio sotto la soglia di rilevabilità per la maggior parte delle aree campionate. Tale ipotesi è stata poi smentita dai risultati (tabella 4). A causa dei bassi livelli di trizio ipotizzati originariamente per le acque sotterranee campionate, ogni aliquota è stata sottoposta ad un processo di arricchimento elettrolitico prima della misurazione. Il campione d'acqua dopo l'arricchimento è stato miscelato con un liquido scintillante omogeneo e stabile, per cui le molecole eccitate dalle emissioni radioattive, ritornando al livello stabile, emettono per fluorescenza una radiazione luminosa nel campo del visibile). Il liquido versato in un flaconcino trasparente (vial) viene inserito nello spettrofotometro di misura, che rivela la radiazione luminosa prodotta mediante un sistema di fotomoltiplicatori. Il numero di fotoni luminosi prodotti nel liquido scintillante per unità di energia depositata dalla radiazione incidente (resa di scintillazione) dipenderà dall'energia, dal tipo di radiazione incidente e dalla resa di scintillazione delle particelle alfa e beta. Le particelle emesse, essendo significativamente diversificate, consentono di identificare la natura della particella incidente (alfa o beta) e l'isotopo emettitore. Lo spettro viene quindi interpretato grazie alla comparazione con standard di riferimento, esprimendo l'intensità del segnale rilevato in concentrazione TU.

Tutti i campioni sono stati distillati e concentrati per arricchimento elettrolitico dell'acqua da un volume massimo di 260 ml a 10 ml circa. Per tutti i campioni, la miscela per il conteggio è stata preparata con 8 ml di campione e 12 ml di liquido scintillante (Ultimagold LLT, Packard), ed è stata effettuata la misura del campione tramite scintillazione liquida.

La precisione analitica media per il trizio è stimata in 0.5 TU (criterio 1σ / errori analitici), che varia per i campioni analizzati da ± 0.31 a ± 1.01 TU in base ai contenuti di trizio riscontrati.

4.4 Risultati


La Tabella mostra i risultati delle analisi del contenuto di trizio per i 32 campioni.

N.	Codice	Codice Pozzo	Bq/L (=TU*0.118)	TU	Err ± TU	Mercurio totale in µg/L
1	UFE18A01	MeMo6564	0,924	7,83	0,78	1
2	UFE18A02	MeMo6386	0,079	0,67	0,64	0,7
3	UFE18A03	MeMo6326	0,185	1,57	0,65	0,002
4	UFE18A04	MeMo6478	0,085	0,72	0,64	0,004
5	UFE18A05	MeMo6532	n.d.	-	-	0,5
6	UFE18A06	MeMo6027	0,055	0,47	0,63	1,5
7	UFE18A07	MeMo6187	0,971	8,23	0,78	1,3
8	UFE18A08	MeMo6085	0,47	3,98	0,71	0,108
9	UFE18A09	MeMo6573	0,267	2,26	0,67	0,4
10	UFE18A10	MeMo6332	0,072	0,61	0,64	1,7
11	UFE18A11	MeMo6438	n.d.	-	-	4,3
12	UFE18A12	MeMo6385	0,391	3,31	0,78	0,003
13	UFE18A13	MeMo6383	0,381	3,23	0,77	<0,002
14	UFE18A14	MeMo6563	0,07	0,59	0,7	1,5
15	UFE18A15	MeMo6488	0,076	0,64	0,7	0,8
16	UFE18A16	MeMo6516	n.d.	-	-	3,2
17	UFE18A17	MeMo6664	0,256	2,17	0,49	0,002
18	UFE18A18	MeMo6061	0,058	0,49	0,45	<0,002
19	UFE18A19	MeMo6132	0,983	8,33	0,62	1
20	UFE18A20	MeMo6001	0,195	1,65	0,48	3,9
21	UFE18A21	MeMo6257	0,238	2,02	0,49	2,9
22	UFE18A22	MeMo6598	0,175	1,48	0,47	1,9
23	UFE18A23	MeMo6606	0,119	1,01	0,46	0,004
24	UFE18A24	MeMo6036	0,089	0,75	0,46	<0,002
25	UFE18A25	MeMo6642	0,022	0,19	0,44	2,1
26	UFE18A26	MeMo6297	0,092	0,78	0,46	3,3
27	UFE18A27	MeMo6033	0,219	1,86	0,31	0,036
28	UFE18A28	MeMo6163	0,133	1,13	0,47	0,2
29	UFE18A29	MeMo6171	0,158	1,34	0,47	0,029
30	UFE18A30	MeMo6006	0,08	0,68	0,46	0,012
31	UFE18A31	MeMo6076	0,725	6,14	0,58	0,539
32	UFE18A32	MeMo6200	3,849	32,62	1,01	0,002

Tabella 4: Risultati delle analisi di trizio nei campioni di acqua di pozzo prelevati da ARPAV e delle analisi di Mercurio Totali. Campagna del 7 e 8 maggio 2018 (n.d. indica che la concentrazione è sotto il limite di rilevabilità).

Tutti i campioni evidenziano contenuti di trizio significativi ai fini della valutazione dei tempi di ricarica e di vulnerabilità.

Ai fini dell'analisi dei risultati sono stati identificati sei principali gruppi (Fig. 24, Fig. 25):

- 1)  Gruppo costituito da acque prive di trizio che rappresentano acque sotterranee con lungo tempo di permanenza nel sottosuolo. Il trizio nelle acque infiltrate prima del 1950 è sotto la soglia di

rilevabilità dato che il T1/2 è di 12,32 anni. Tali campioni caratterizzano acquiferi con tempi di ricarica superiori a 70 anni;

- 2) ■ Acque con trizio rilevato con valori inferiori a < 0.8 TU ma sopra la soglia di rilevabilità. Questi valori di TU di solito riguardano acque con età stimata intorno a 50 anni, ma considerato che dal 1952 al 1963 le precipitazioni hanno registrato un incremento di trizio, a causa degli eventi nucleari in atmosfera, è oggi possibile rilevare trizio anche in acque sotterranee con tempo di permanenza nel sottosuolo di 70 anni. Questi campioni caratterizzano quindi acquiferi a lunga ricarica con età stimate fra 50 e 70 anni (comprese fra il 1969 ed il 1952);
- 3) ■ Acque con $0.8 \text{ TU} < \text{trizio} < 5 \text{ TU}$, la cui età stimata è compresa fra 10 e 50 anni;
- 4) ■ Acque con $5 \text{ TU} < \text{trizio} < 7 \text{ TU}$, la cui età è stimata fra 1 e 10 anni (ricarica recente);
- 5) ■ Acque con $7 \text{ TU} < \text{trizio} < 15 \text{ TU}$, interessate da possibili fonti esterne di trizio. Va però ricordato che perturbazioni provenienti dall'area artica (bora) possono essere caratterizzate da una impronta isotopica che riflette l'iniezione di masse d'aria stratosferiche con maggiore contenuto di trizio (a causa della maggiore produzione cosmogenica ai poli) e con bassissimo contenuto di vapore acqueo di quest'aria molto fredda. Di conseguenza, l'innevamento può avere un arricchimento in trizio con ricadute sugli acquiferi da esso alimentati. La concentrazione di trizio, però, raramente supera, per il singolo evento di precipitazione, il valore di 9 TU. Considerato che la ricarica mescola acque di precipitazione di varia provenienza, questo produce un'impronta isotopica meno arricchita. Le acque in questo intervallo possono essere interessate da possibili fonti esterne di Trizio anche se è possibile che le elevate concentrazioni rilevate dipendano da forti contributi di ricarica interessati da fenomeni atmosferici che provocano l'arricchimento che si osserva. I valori misurati a Locarno possono essere spiegati con questa seconda possibilità per cui le misure di Trizio in questo intervallo possono non dipendere da fenomeni antropici.
- 6) ■ Acque con $>15 \text{ TU}$, interessate da possibili fonti esterne di trizio.

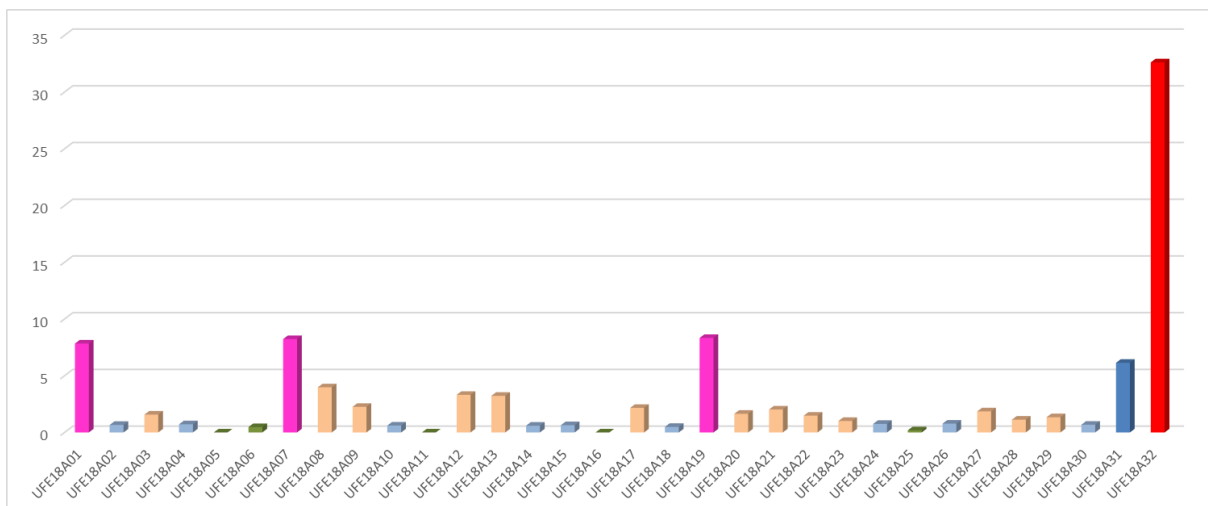


Fig. 24: distribuzione del trizio nei campioni di acqua di pozzo prelevati da ARPAV.

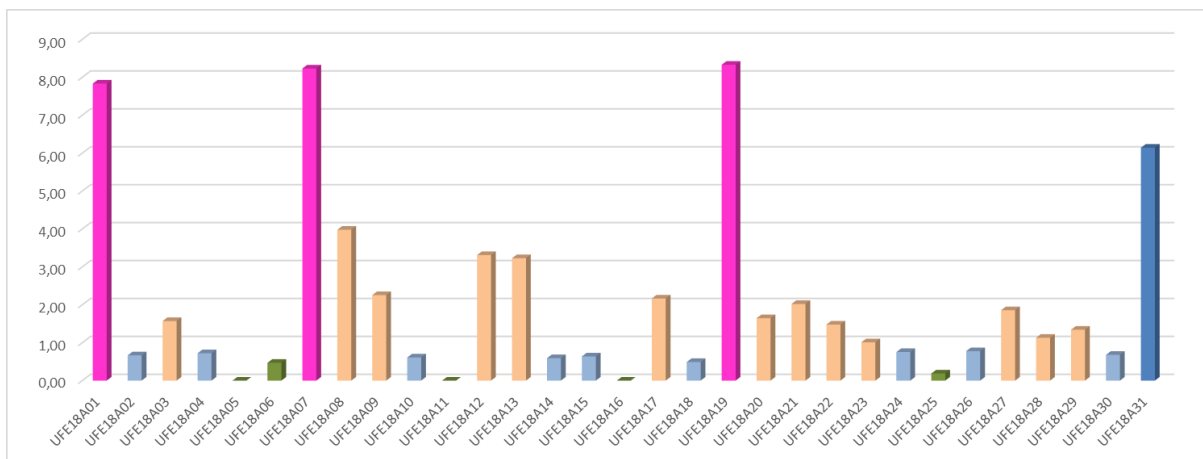


Fig. 25: distribuzione del trizio nei campioni di acqua di pozzo prelevati da ARPAV, senza il campione con trizio = 32,62.

4.5 Discussione

La stima delle età tiene conto del fatto che il contenuto di trizio nelle acque sotterranee è in genere paragonabile a quello nelle acque meteoriche. Per questo motivo, per il confronto sono stati presi in considerazione i dati medi ricavati dalla stazione di Locarno (rete GNIP) relativi al mese di marzo. Si è ritenuto opportuno procedere al confronto con i dati di precipitazione del mese di marzo in quanto nelle aree a maggiore permeabilità e velocità di ricarica i tempi minimi di infiltrazione e mescolamento fra acque meteoriche e acque sotterranee richiedono almeno un paio di mesi. I valori medi delle precipitazioni rilevati nel periodo 2000-2009 indicano nelle precipitazioni valori di trizio che variano da un minimo di circa 5 TU ad un massimo di circa 9 TU. Si può affermare che valori inferiori a 7 TU possono riflettere una ricarica molto rapida, mentre valori superiori a 9 TU denotano probabili apporti antropici.

È stato dimostrato che il trizio segue il flusso dell'acqua senza essere sottoposto a reazioni chimiche, ad assorbimenti o a processi di dissoluzione/precipitazione, per cui è conservativo dell'impronta geochimica della sorgente.

Possibili contributi antropici possono riguardare i campioni con TU > 9. In particolare, la presenza nel pozzo MeMo6200 di contenuti di trizio significativamente superiori a quelli che caratterizzano le acque naturali, fanno ipotizzare che questo pozzo possa aver subito l'interazione con acque superficiali. La situazione del pozzo MeMo6200 appare singolare perché nel pozzo non è mai stata trovata traccia di Mercurio e il chimismo delle acque captate appare abbastanza differente rispetto a quello dei pozzi interessati dall'inquinamento da Mercurio. La situazione richiede comunque un attento monitoraggio al fine di evidenziare eventuali evoluzioni.

Per meglio comprendere le relazioni fra concentrazioni di trizio, i dati stessi sono stati messi in correlazione con i risultati ottenuti negli stessi campioni per gli isotopi stabili e da questo confronto si è osservato che il campione con concentrazione più elevata in trizio è anche uno di quelli caratterizzati da un valore più impoverito di $\delta^{18}\text{O}$ e δD (Fig. 26).

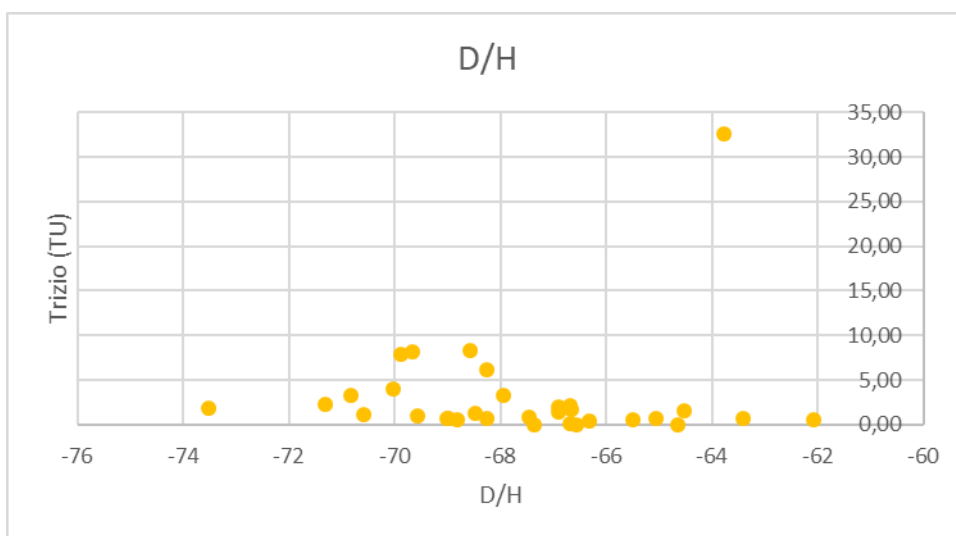
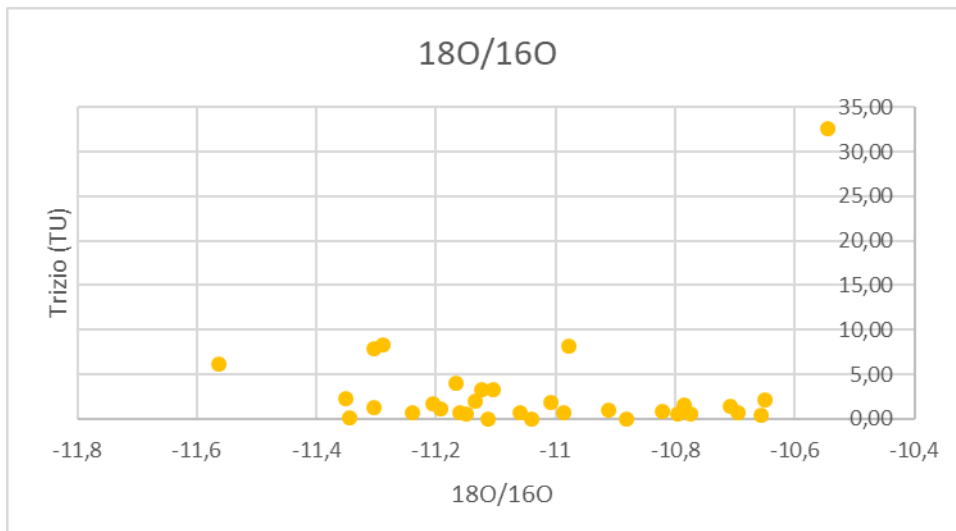


Fig. 26: Diagrammi di correlazione fra trizio e $\delta^{18}O$ (a) e δD (b) dei campioni analizzati.

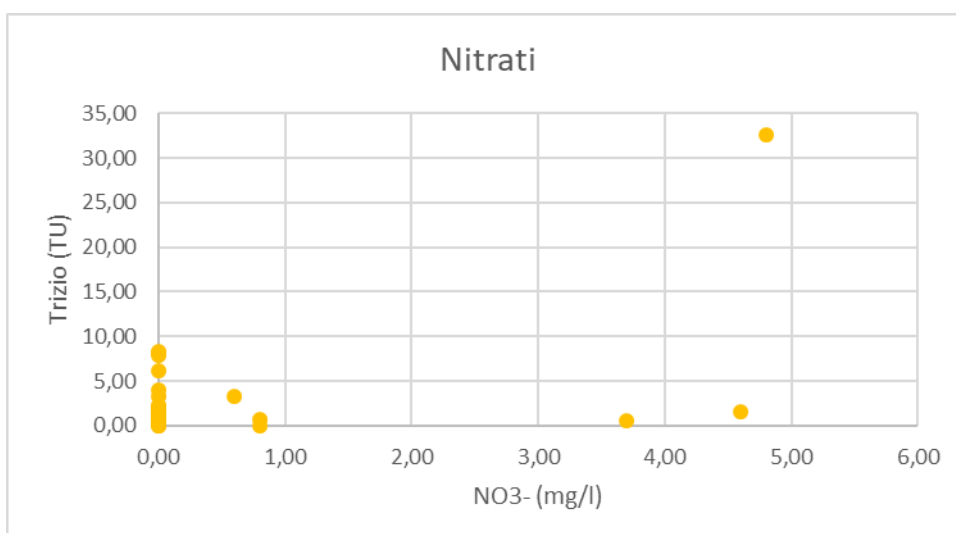


Fig. 27: Diagrammi di correlazione fra trizio e nitrati dei campioni analizzati.

Il campione con concentrazioni di trizio elevati ha anche elevate concentrazioni di nitrati (Fig. 27) in accordo con possibili apporti superficiali. Le concentrazioni di nitrati misurate, attorno a 4 mg/L, sono ben al di sotto delle concentrazioni misurate in Alta Pianura, anche superiori a 50 mg/L, per le quali è certo

l'apporto superficiale. Va comunque osservato che negli acquiferi della pianura Vento-Friulana i nitrati si rinvenivano anche in acquiferi profondi ad indicare l'elevata vulnerabilità degli acquiferi alla diffusione dei nitrati.

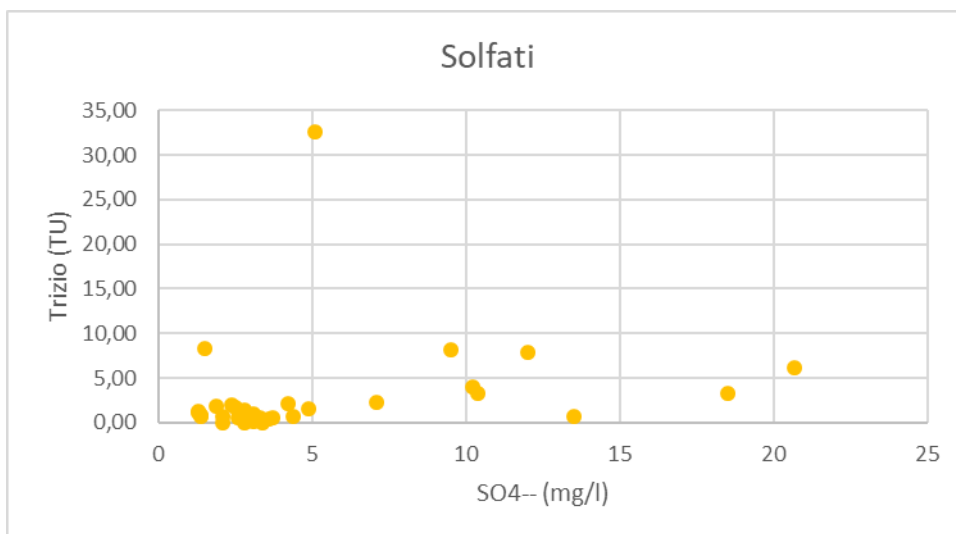


Fig. 28: Diagrammi di correlazione fra trizio e solfati dei campioni analizzati.

In merito ai solfati si osserva una assenza di correlazione con questo elemento (Fig. 28) e questo riguarda anche i cloruri (Fig. 29) ed anzi le acque ricche in cloruri sono acque fossili quasi prive di trizio e quindi a lunga ricarica. Quindi l'anomalia in trizio non è correlata all'anomalia di mercurio (Fig. 30).

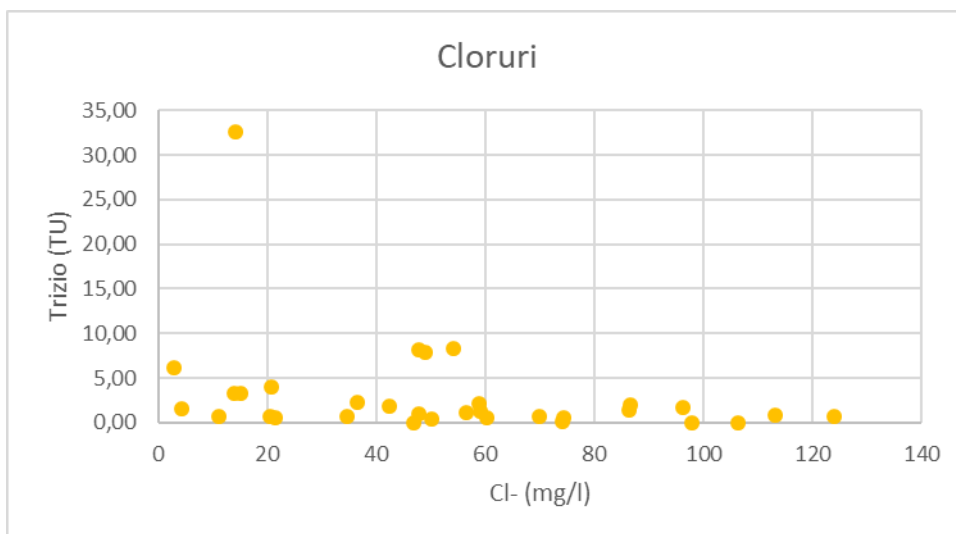


Fig. 29: Diagrammi di correlazione fra trizio e cloruri dei campioni analizzati.

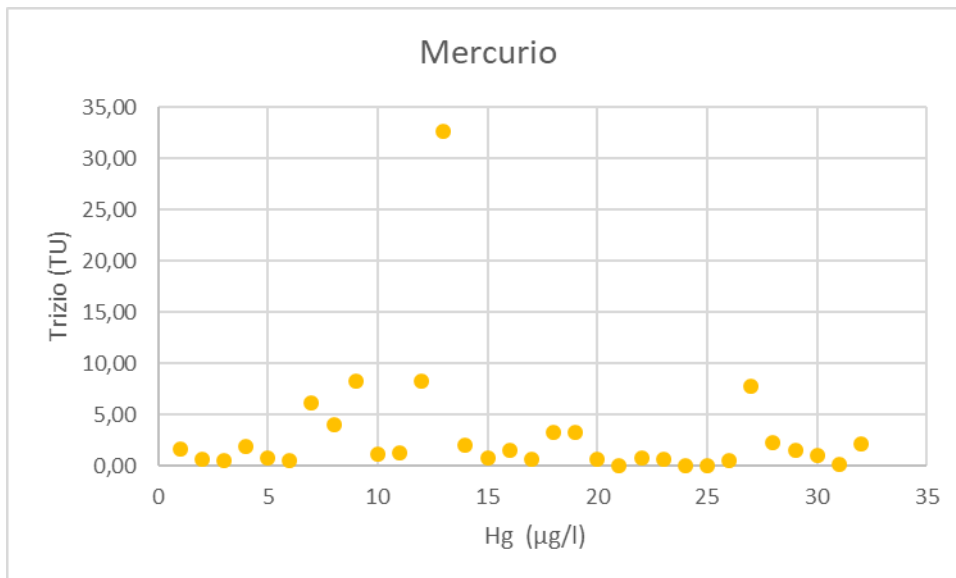


Fig. 30: Diagrammi di correlazione fra trizio e mercurio dei campioni analizzati.

5. Conclusioni

L'acquifero interessato dalla contaminazione di mercurio, che insiste nella provincia di Treviso, è stato caratterizzato con un approccio multidisciplinare che ha utilizzato metodi statistici predittivi e analisi geochimiche e isotopiche di elementi leggeri stabili (H e O) e radioattivi.

Su campioni selezionati sono state eseguite analisi delle concentrazioni di trizio, che è un radionuclide di origine cosmogenica a breve semiperiodo di decadimento, a cui si possono aggiungere, in alcuni contesti a elevato impatto antropico, contributi di trizio antropogenico. La presenza e la concentrazione di questo radionuclide viene correlata con la giovane età di ricarica delle acque.

Nel dettaglio l'approccio multidisciplinare utilizzato ha consentito di:

- **Caratterizzare per ogni pozzo l'impronta geochimica** che è definita dai contributi di ricarica e, per corpi idrici fossili, da marker geochimici derivati da lunghe interazioni tra acque e sedimento (quali cloro, sodio) e da elementi in traccia non comuni come ad esempio il mercurio che può essere presente in concentrazioni anomale. In alcuni contesti, a periodi di ricarica intermedi, si osservano composizioni meno marcate che possono essere correlate con i tempi di residenza delle acque nei sedimenti e con la composizione delle litologie dell'acquifero.

Le analisi hanno consentito di verificare che le acque a bassa concentrazione di cloruri non presentano contaminazione da mercurio e che l'incremento di cloruri e di conducibilità elettrica nelle acque sono accompagnati dalla presenza di significative concentrazioni di mercurio. Questo dato potrebbe indicare processi di salinizzazione che per l'impronta geochimica sono riferibili a contesti di acque fossili in ambienti acquiferi e non ad intrusione del cuneo salino, in quanto il rapporto sodio/cloro non è caratteristico dell'acqua di mare ed anche i trend evolutivi delle composizioni dei metalli in traccia non sono correlati con un trend di miscelazione.

I rapporti isotopici di ossigeno e deuterio, relativi alla I campagna eseguita a novembre del 2017 in condizioni di prolungata siccità (anno meno piovoso dell'ultimo secolo), hanno mostrato una deviazione dell'impronta isotopica dalla linea della GMWL (Global Meteoric Water Line), che rispecchia contributi di dissoluzione di carbonati non accoppiati ad apporti di acqua di ricarica. Ciò potrebbe indicare condizioni di pescaggio in acquiferi ad elevati contributi fossili, dato che supporta l'ipotesi che le dinamiche di contaminazione possano essere direttamente correlate al riscaldamento globale (cambiamenti climatici in atto), in quanto si innescano dinamiche di sovra-sfruttamento che favoriscono apporti da contributi fossili in assenza di apporti idrici superficiali. Tutta la pianura Veneto-Friulana è, infatti, soggetta a prelievi forzati nel sistema multi-acquifero, che produce un depauperamento delle risorse di acque dolci, particolarmente evidente negli anni caratterizzati da bassi apporti di ricarica. Naturalmente i tempi di ricarica sono lenti e nel momento in cui si ripristinano condizioni di sfruttamento normale, si osservano impronte geochimiche meno modificate dai contributi fossili e gli apporti di acqua di ricarica, comunque, derivano da piogge la cui età è correlata alla distanza dall'area di ricarica dal punto di prelievo (tramite pozzo) e dai tempi di deflusso definiti dai parametri idraulici ed idrogeologici dell'acquifero.

- **Verificare, grazie alle misure di unità di trizio, forti differenze nella ricarica da parte delle acque meteoriche recenti, che riflettono la variazione di permeabilità dei sedimenti ghiaiosi dell'Alta e Media Pianura rispetto ai sedimenti meno permeabili dell'area di transizione delle risorgive.** Si è osservato che esiste una forte variabilità nelle unità di trizio e che solo per pochi pozzi si hanno valori indicativi di ricarica recente. Questi contesti, altamente vulnerabili necessitano, quindi, di maggiore attenzione rispetto ai possibili apporti di acque superficiali che possono aver interagito con componenti antropogeniche

(inquinamento). Si sottolinea che le unità di trizio, come ampiamente illustrato nel testo, decadono esponenzialmente e le comuni tecniche di analisi non consentono di determinare il trizio in corpi idrici con età superiori a venti–trenta anni. Nei casi in cui si abbiano apporti di acque superficiali in acquiferi fossili, anche basse percentuali di ricarica modificano la concentrazione di unità di trizio; laddove inoltre si abbiano anche apporti antropogenici (legati all'inquinamento) si possono osservare valori di trizio superiori alle soglie naturali a causa di tali contributi.

Per datare gli acquiferi occorre, quindi, utilizzare strategie di arricchimento che consentano di determinare le unità di trizio anche quando il trizio è presente in bassissime concentrazioni. Per questo studio, essendo gli acquiferi indagati corpi profondi a bassa ricarica, si è utilizzata tale metodologia con successo e le analisi hanno messo in luce differenze nelle abbondanze, che riflettono possibili interazioni fra acque fossili e apporti superficiali di ricarica.

Solo su cinque campioni la concentrazione di Trizio è fortemente evidente, mentre in molti altri campioni si hanno valori bassi che possono indicare tempi più o meno lunghi di ricarica e/o bassi apporti di ricarica in acquiferi fossili, indotti dal sovra-sfruttamento. I dati limitati ad una sola campagna e non ad uno schema di monitoraggio forniscono una fotografia temporale e solo analisi ripetute nel tempo ed in varie condizioni di siccità possono consentire di discriminare quali delle due ipotesi sia realistica. In considerazione che anche volumi poco significativi di acque recenti ricche di trizio possono modificare l'impronta del trizio nel punto di prelievo da acquiferi fossili, un eventuale monitoraggio del contenuto di trizio può consentire di determinare la vulnerabilità con un'alta confidenza dei risultati. Questo fornirebbe uno strumento utile a correlare le sorgenti di inquinamento con le possibili anomalie geochimiche osservate, a definire piani di tutela mirati per preservare le risorse fossili strategiche di acqua dolce da potenziali rischi e ad individuare le migliori pratiche per la tutela degli acquiferi. In tale ottica si inserisce l'individuazione delle acque dolci non inquinate prive di trizio da proteggere per le future generazioni.

L'assenza di una correlazione fra unità di trizio e presenza di mercurio fa ritenere che le sorgenti di contaminazione da mercurio non siano da correlare con età recenti e, quindi, con contaminazioni da attività antropiche recenti. Inoltre, la presenza di mercurio in corpi idrici quasi privi di trizio, di conseguenza privi di apporti superficiali riferibili agli ultimi 60/70 anni, deve essere riferita ad eventi molto antichi e quindi compatibile anche con un modello che individua negli apporti di acque fossili la contaminazione stessa. In pochi casi è stato ritrovato mercurio anche in campioni con elevata presenza di trizio; questo non ci consente, sulla base dei dati attualmente disponibili, di escludere che possano esserci sorgenti più recenti.

- **Correlare le concentrazioni dei principali anioni e cationi con le variazioni stagionali osservate nei rapporti tra isotopi stabili.** La deviazione del rapporto isotopico dell'Ossigeno e dell'Idrogeno dalla curva meteorica del nord Italia è marcatamente evidente nella campionatura autunnale del 2017. Questa campionatura è stata effettuata a seguito di un lungo periodo siccitoso caratterizzato da emergenza idrica e prelievi non sostenibili rispetto al ciclo di ricarica dell'acquifero. Il sovra-sfruttamento sembra aver indotto risalite di acque fossili ricche in Cloruri e in cationi, le quali sono anche caratterizzate da forti variazioni nel rapporto isotopico dell'Ossigeno. La letteratura attribuisce queste variazioni non correlate con variazioni del rapporto isotopico dell'Idrogeno a contributi da solubilizzazione di rocce carbonatiche. L'impronta isotopica di questa campagna, infatti, devia da quella delle acque meteoriche, a differenza delle successive campagne condotte in periodi climaticamente più piovosi. Queste ultime, infatti, hanno un'impronta isotopica che si posiziona sulla retta meteorica in accordo con la giovane età delle acque di ricarica rilevata attraverso le analisi della concentrazione di trizio per la maggior parte dei pozzi. L'acquifero dell'area della pianura trevigiana è, quindi, estremamente vulnerabile ai cambiamenti climatici ed in particolare a prolungati periodi siccitosi, i quali possono indurre dinamiche di salinizzazione. La salinizzazione è dovuta a lunghi periodi di permanenza dell'acqua nell'acquifero che favorisce l'interazione acqua-roccia. Le interazioni

producono, infatti, un peggioramento della qualità dell'acqua limitando di conseguenza la disponibilità idrica.

Per meglio identificare l'origine del mercurio, sarebbe auspicabile eseguire una nuova campagna di monitoraggio geochimico isotopico e radiometrico con determinazione dei rapporti isotopici di Ossigeno, Idrogeno, Carbonio e Trizio effettuata su due campagne di prelievi eseguiti in tarda primavera e a fine agosto, in modo da verificare gli impatti che le dinamiche di sfruttamento producono sull'acquifero. Inoltre, in pozzi quotati rappresentativi dei marker distintivi dei corpi idrici e delle facies geochimiche individuati con l'analisi statistica (non salinizzati, salinizzati, con alto rapporto Sodio/Cloro e basso rapporto Sodio/Cloro, alto contenuto in bicarbonati e bassa concentrazione di Sodio) si suggerisce di eseguire prelievi mirati per migliorare il modello idro-geochimico del sistema multi-acquifero dell'area di Treviso, in modo da poter formulare ipotesi più validate sulle cause e dinamiche della contaminazione di mercurio. I prelievi devono essere riferiti a quote certe utili a correlare l'impronta geochimica, l'età del corpo idrico, la facies idrogeochimica alla classificazione dell'acquifero.

Nel caso si disponesse di campioni di sedimento prelevati con perforazioni dai singoli corpi acquiferi, si potrebbe procedere ad una analisi petrografiche del sedimento, a test di cessione utile a verificare se le litologie ospitano mineralizzazioni contenenti mercurio.

6. Tabella degli allegati

Nome allegato	Contenuto
Allegato1.xls	Campioni non classificati, valori normalizzati per tutte le colonne
Allegato2.xls	Dati pre-processati per varianza, valori nulli o sotto soglia, non classificati
Allegato3X.xls	Dati pre-processati per varianza, valori nulli o sotto soglia, classificati secondo il modello X (A, B o C)
Allegato3-AiAjAk.xls	Campioni pre-processati processati per varianza, valori nulli o sotto soglia, classificati secondo l'acquifero di provenienza
Allegato4.xls	Campioni pre-processati processati per varianza, valori nulli o sotto soglia, con valore di mercurio per la regressione

Riferimenti bibliografici

- Anderson M.P. e Woessner W.W (1992) "Applied Groundwater Modeling – Simulation of flow and advective transport", San Diego, Calif., Academic Press, 381 p.
- Antonelli R., Barbieri G., Dal Piaz G.V, Dal Prà A., De Zanche V., Grandesso P., Mietto P., Sedeà R., Zanferrari A. (1990) "Carta Geologica del Veneto scala 1:250.000", Regione del Veneto, SELCA, Firenze.
- Appelo C.A.J., Geirnaert W. (1983). "Processes accompanying the intrusion of salt water". Proc. of 8th Salt Water Intrusion Meeting, Geologia Applicata e Idrogeologia, vol. XVIII, p. II, 29-40.
- ARPAV (2008) "Modello idrogeologico degli acquiferi dell'Alto Padovano" 2° Rapporto tecnico, 30 settembre 2008.
- ARPAV (2008a) "Le acque sotterranee della Pianura Veneta, i risultati del progetto SAMPAS". Area Tecnico Scientifica - Servizio Acque Interne. Orientambiente, 1-104.
- ARPAV (2013) "MeMo Monitoraggio d'indagine delle acque sotterranee in alcuni comuni della provincia di Treviso per lo studio delle modalità di propagazione del plume di inquinamento da mercurio (Hg) - Relazione conclusiva". <http://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/acqua/file-e-allegati/documenti/acque-interne/acque-sotterranee/RelazioneFinaleMercurio.zip>.
- Back W. (1960). "Origin of hydrochemical facies of groundwater in the Atlantic Coastal Plain". Proc. Int. Geol. Cong. 21th. Copenhagen. vol. I, 87-95.
- Baruffi F., Cisotto A., Cimolino A., Ferri M., Monego M., Norbiato D., Cappelletto M., Bisaglia M., Pretner A., Galli A., Scarinci A., Marsala V., Panelli C., Gualdi S., Bucchignani E., Torresan S., Pasini S., Critto A., Marcomini A. (2012). "Climate change impact assessment on Veneto and Friuli plain groundwater. Part I: An integrated modelling approach for hazard scenario construction" Science of the Total Environment 440, 154-166.
- Basili, R., Valensise, G., Vannoli, P., Burrato, P., Fracassi, U., Mariano, S., Tiberti, M. M. and Boschi, E. (2008). "The Database of Individual Seismogenic Sources (DISS), version 3: summarizing 20 years of research on Italy's earthquake geology". Tectonophys., doi: 10.1016/j.tecto.2007.04.014
- Battaglia M., Murray M.H., Serpelloni E. and Buergermann R. (2004). "The Adriatic region: an independent microplate within the Africa-Eurasia collision zone". Geoph. Res. Lett., 31, L09605, doi: 10.1029/2004GL019723.
- Beekman H.E. (1990). "Ion chromatography of fresh- and seawater intrusion: multicomponent dispersive and diffusive transport in groundwater". Ph. D. Tesis, Vrije Universiteit te Amsterdam, 200 pp.
- Blake R. (1989). "The origin of high sodium bicarbonate waters in the Orway Basin, Victoria, Australia". Water-Rock Interaction, Miles (Ed.), Balkema, Rotterdam, 83- 85.
- Bondesan A., Calderoni G, Mozzi P. (2002). "L'assetto geomorfologico della pianura veneta centro-orientale: stato delle conoscenze e nuovi dati". In: Varotto M. & Zunica M. – Scritti in ricordo di Giovanna Brunetta. Dipartimento di Geografia, Università degli Studi di Padova pp.19-38.
- Bondesan, A., Meneghel, M. 2004. "Geomorfologia della provincia di Venezia". Pagine 516, Padova: Esedra, ISBN: 9788886413701
- Bortolami G., Fontes J.Ch., Panichi C. (1973). "Isotopes du milieu et circulations dans les aquifères du sous-sol Vénitien". Earth Planet. Sci. Letters 19, 154-167.
- Bullo P., Dal Prà A. (1994). "Lo sfruttamento ad uso acquedottistico delle acque sotterranee dell'Alta pianura alluvionale Veneta". Geologica Romana p. 371 – 380, Roma 1994.

- Burrato, P., De Martini, P.M., Poli, M. E. and Zanferrari, A. (2009). "Geometric and Kinematic modeling of the thrust fronts in the Montello-Cansiglio area from geologic and geodetic data (Eastern Southalpine Chain, NE Italy)". *Rendiconti online Soc. Geol. It.*, Vol. 5, 48-50, 2 ff.
- C.N.R, Regione Veneto, ULSS n. 5, ULSS n.19 (1988) "Difesa degli acquiferi dell'alta pianura veneta – stato d'inquinamento e vulnerabilità delle acque sotterranee del bacino del F. Brenta" Venezia 1988.
- Cambruzzi T., Conchetto E., Fabbri P., Zangheri P., Marcolongo E., Rosignoli A. (2010). "Risorse idriche e bilancio idrogeologico nell'ambito territoriale ottimale Laguna di Venezia". Venezia 2010, 191 p.
- Capaccioni B., Didero M., Paletta C., Didero L. (2005). "Saline intrusion and refreshing in a multilayer coastal aquifer in the Catania Plain (Sicily, Southern Italy): dynamics of degradation processes according to the hydrochemical characteristics of groundwaters". *Journal of Hydrology* 307 (2005) 1–16.
- Caputo R., Poli M., Zanferrari A. (2010). "Neogene–Quaternary tectonic stratigraphy of the eastern Southern Alps, NE Italy". *Journal of Structural Geology*. 32. 1009-1027. 10.1016/j.jsg.2010.06.004.
- Carbognin L., Rizzetto F., Teatini P., Tosi L., Strozzi T. (2006). "La subsidenza della pianura costiera veneta. Indagini e Risultati recenti". In: *Problemi di Geingegneria: estrazioni di fluidi e subsidenza*. Geofluid, Piacenza, 7 ottobre 2006
- Carraro A., Fabbri P., Giaretta A., Peruzzo L., Tateo F., Tellini F. (2015). "Effects of redox conditions on the control of arsenic mobility in shallow alluvial aquifers on the Venetian Plain (Italy)". *Science of The Total Environment*, 532: 581-594.
- Castellarin A., Cantelli L., Fesce A.M., Mercier J.L., Picotti V., Pini G.A., Prosser G., Selli L. (1992). "Alpine compressional tectonics in the southern Alps. Relationships with the N-Apennines". *Annales Tectonicae*, 6 (1) (1992), pp. 62-94.
- Cauquoin A., Jean-Baptiste P., Risi C., Fourré É., Stenni B., Landais A. (2015). "The global distribution of natural tritium in precipitation simulated with an Atmospheric General Circulation Model and comparison with observations". *Earth and Planetary Science Letters* 427, 160-170.
- Celle-Jeanton H., Travi Y., Blavoux B. (2001). "Isotopic typology of the precipitation in the Western Mediterranean region at three different time scales". *Geophysical Research Letters* 28, 1215–1218.
- Chapelle F.H. (1983). "Groundwater geochemistry and calcite cementation of the Aquia aquifer in Southern Maryland". *Water Resour. Res.*, vol. 19, 545-558.
- Clark I., Fritz P. (1997). "Environmental Isotopes in Hydrogeology" Lewis Book, Edition 1. ISBN 1-56670-249-6.
- Craig H. (1961). "Isotopic Variations in Meteoric Waters". *Science*: Vol. 133, Issue 3465, pp. 1702-1703.
- Craig H., Gordon L. (1965). "Deuterium and oxygen-18 variation in the ocean and the marine atmospheres". In: E. Tongiorgi (Editor), *Stable isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures – Spoleto 1965*. CNR, Pisa, pp. 9-13.
- D'Alpaos L., Dal Prà A. (1978). "Indagini sperimentali sull'alimentazione delle falde idriche nell'Alta pianura alluvionale del Piave". *Atti del XVI Convegno di Idraulica e Costruzioni idrauliche*, Torino, settembre 1978.
- D'Agostino N., Cheloni D., Mantenuto S., Selvaggi G., Michelini A., Zuliani, D. (2005). "Strain accumulation in the southern Alps (NE Italy) and deformation at the northeastern boundary of Adria observed by CGPS measurements". *Geophys. Res. Lett.*, 32, L19306, doi:10.1029/2005GL024266.
- Dal Prà A. (1971). "Risultati preliminari di ricerche idrogeologiche nella pianura alluvionale tra Astico e Brenta". *Tecnica Italiana*, 36, 9-10, Trieste.
- Dal Prà A. (1983). "Carta idrogeologica dell'Alta Pianura Veneta". C.N.R., MPI, Grafiche Erredici, Padova.
- Dal Prà A., Antonelli R. (1980). "Restituzione freatica ai fontanili nell'Alta pianura Veneta, tra il fiume Piave e i monti Lessini". *Quaderni CNRIRSA* 51 (I), Roma, 1980.

- Dal Prà A., Stella L. (1978). "Primo contributo alla conoscenza del termalismo idrico del sottosuolo della bassa pianura veneto-friulana, alle foci del fiume Tagliamento". *Quad. 1sl. Ric. sulle Acque*, Roma 34(15), 388-401.
- Danesi S., Pondrelli S., Salimbeni S., Cavaliere A., Serpelloni E., Danecek P., Lovati S., Massa M. (2015). "Active deformation and seismicity in the Southern Alps (Italy): The Montello hill as a case study". *Tectonophysics* 653 95–108
- Dansgaard W. (1964). "Stable isotopes in precipitation". *Tellus*, 16, 436.
- Deb K., Pratap A., Argawal S., Meyarivan T. (2002). "A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: NSGA-II". *IEEE Transactions on Evolutionary Computation* 6(2):182-197
- DISS Working Group (2010). "Database of Individual Seismogenic Sources".
<http://diss.rm.ingv.it/diss/index.php/component/chronofoms5/?chronofom=DISS311>
- Edmunds W.M., Guendouz A.H., Mamou A., Moula A., Shand P., Zouari K. (2003). "Groundwater evolution in the Continental Intercalaire aquifer of Southern Algeria and Tunisia: trace element and isotope indicators". *Appl Geochem J* 18:805–822.
- Ehhalt D.H., Rohrer F., Schauffler S., Pollock W. (2002). "Tritiated water vapor in the stratosphere: vertical profiles and residence time". *J. Geophys. Res.* 107, 4757. <http://dx.doi.org/10.1029/2001JD001343>.
- Fontana A. (2002). "La geomorfologia della bassa pianura friulana e le sue relazioni con le dinamiche insediative antiche". Tesi di dottorato. Dipartimento di Geografia. Università degli Studi di Padova, pp. 265.
- Fontana A., Mozzi P., Bondesan A. (2008). "Alluvial megafans in the Venetian - Friulian Plain (north-eastern Italy): evidence of sedimentary and erosive phases during Late Pleistocene and Holocene". *Quaternary International* 189, 71-90.
- Fontana A., Mozzi P., Bondesan A. (2010). "Late Pleistocene Evolution of the Venetian - Friulan Plain". *Rendiconti Lincei* 21 (1), p. 181 – 196.
- Foster M.D. (1950). "The origin of high sodium bicarbonate waters in the Atlantic and Gulf Coast Plains". *Geochim. e Cosmochim. Acta*, VOL. 1, 33-48.
- Fourré E., Jean-Baptiste P., Dapoigny A., Baumier D., Petit J.R., Jouzel J. (2006). "Past and recent tritium levels in Arctic and Antarctic polar caps". *Earth Planet. Sci. Lett.* 245, 56-64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2006.03.003>
- Fritz P., Fontes J. Ch. (1980). "Handbook of environmental isotope geochemistry". New York, Elsevier Scientific Publishing Company, p. 1-19.
- Gat J.R., Carmi H. (1970). "Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean sea area". *J. Geophys. Res.* 75, 3039–3040.
- Gattacceca J.C., Vallet-Coulomb C., Mayer A., Claude C., Radakovitch O., Conchetto E., Hamelin B. (2009). "Isotopic and geochemical characterization of salinization in the shallow aquifers of a reclaimed subsiding zone: The southern Venice Lagoon coastland". *Journal of Hydrology* 378, 46-61.
- Gherardi F., Panichi C., Caliro S., Magro G., Pennisi M. (2000). "Water and gas geochemistry of the Euganean and Berician thermal district (Italy)". *Applied Geochemistry* 15 (2000) 455-474.
- Giménez E., Fidelibus M.D. (1994). "Processi di salinizzazione delle acque sotterranee nell'acquifero della Piana di Oropesa (Castellon-Spagna)". IV Convegno dei Giovani Ricercatori in Geologia Applicata, Riccione.
- Guyon I., Elisseeff A. (2003). "An introduction to variable and feature selection". *The Journal of Machine Learning Research* 3: 1157-1182.

- Harbaugh A.W., Banta E.R., Hill M.C., McDonald G. (2000). "MODFLOW-2000, The U.S. Geological Survey modular ground-water model – User Guide to modularization concepts and the ground-water flow process". U.S. Geological Survey, Open – File Report 00 – 92.
- Helsel R.D. (2006). "Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it". *Chemosphere* 65: 2434-2439.
- Hidalgo M.C., Cruz-Sanjulian J., Sanroma A. (1995). "Evolucion geoquimica de las aguas subterranas en una cuenca sedimentaria semiarida (acuifero de Baza-Caniles, Granada, Espana)". *Tierra y Tecnol* 20:39–48.
- IAEA (2005). "Isotopic Composition of Precipitation in the Mediterranean Basin in Relation to Air Circulation Patterns and Climate". IAEA-TECDOC-1453. IAEA, Vienna. pp. 223.
- Kanellopoulos D.K., Pintelas P. (2006). "Handling imbalanced datasets: A review". *GESTS International Transactions on Computer Science and Engineering* 30 (1):25-36.
- Libera N. D., Fabbri P., Mason L., Piccinini L., Pola M. (2017). "Geostatistics as a tool to improve the natural background level denition: An application in groundwater". *Science of The Total Environment*, 598: 330-340.
- Longinelli A., Selmo E. (2003). "Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map". *J. Hydrol.* 270, 75-88.
- Marchetti M. (1990). "Cambiamenti idrologici nella Pianura Padana centrale a Nord del fiume Po: i casi di "Underfit streams" dei fiumi Mincio, Oglio e Adda". *Geogr. Fis. Dinam. Quat.* 13, 53-62.
- Martelli G., Roda C. (1998). "L'acquifero della Bassa Pianura Friulana in Comune di San Giorgio di Nogaro". *Quad. Geol. Applicata* 1, 1-15.
- Mayer A., Sültenfuß J., Travi Y., Rebeix R., Purtschert R., Claude C., Le Gal La Salle C., Miche H., Conchetto E. (2014). "A multi-tracer study of groundwater origin and transit-time in the aquifers of the Venice region (Italy)". *Applied Geochemistry* 50 177–198.
- McDonald M.G., Harbaugh A.W. (2003). "The history of MODFLOW". *Ground Water*. 41, no. 2: 280-283.
- McLean W., Jankowski J., Lavitt N. (2000). "Groundwater quality and sustainability in an alluvial aquifer, Australia". In: Sililo O et al (eds) *Groundwater, past achievements and future challenges*. A Balkema, Rotterdam, pp 567–573.
- Michelini M. (2013). "Studio Geochimico-isotopico Delle Precipitazioni Del Friuli-Venezia Giulia". PhD Thesis, Università degli Studi di Trieste.
- Mozzi P. (1995). "Evoluzione geomorfologica della Pianura veneta centrale". Tesi di dottorato. Dipartimento di Geografia. Università degli Studi di Padova.
- Pal C., Witten I., Frank E., Hall M. (2011). "Data mining: Practical machine learning tools and Techniques". Elsevier.
- Pettenati F., Sirovich L., Gentile F. (2003). "Validation of some transalp results (southern segment) by source inversion of the Cansiglio, 1936 earthquake". *Mem. Sci. Geol.* volume 54 pp.87-9.
- Pola M., Ricciato A., Fantoni R., Fabbri P., Zampieri D. (2014). "Architecture of the western margin of the North Adriatic foreland: the Schio - Vicenza fault system". *Ital. J. Geosci.*, vol. 133 n° 2, p. 223-234.
- Progetto LIFE CAMI,
http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=2767.
- PROGETTO TRUST (2009). "Acqua in cassaforte: una sperimentazione sulla ricarica artificiale della falda nel bacino del Piave".
- Pyle, D. (1999). "Data Preparation for Data Mining". Morgan Kaufmann Publishers.

- Rozanski K., Araguâs-Araguâs L., Gonfiantini R. (1993). "Isotopic patterns in modern global precipitation". In: *Climate Change in Continental Isotopic Records*, ed. by P. K. Swart, K. C. Lohmann, J. McKenzie & S. Savin, 1-37. Geophysical Monograph 78, American Geophysical Union.
- Rozanski K., Sonntag C., Munnich K.O. (1982). "Factors controlling stable isotope composition of European precipitation". *Tellus* 34, 142-150.
- Serpelloni E., Anzidei M., Baldi P., Casula G., Galvani A., (2005). "Crustal Velocity and Strain-Rate fields in Italy and Surrounding Regions: New Results from the Analysis of Permanent and Non- Permanent GPS Networks". *Geophys. J. Int.*, 161, 3, 861-880.
- Serpelloni E., Cavaliere A. (2010). "A complementary GPS survey mode for precise crustal deformation monitoring: the Conegliano-Montello active thrust semicontinuous GPS network". RT131, http://portale.ingv.it/produzione-scientifica/rapporti-tecnici-ingv/copy_of_numeri-pubblicati-2010.
- Slejko D., Carulli G., Nicolich R., Rebez A., Zanferrari A., Cavallin A. (1989). "Seismotectonics of the eastern Southern Alps: a review". *Bollettino di Geofisica Teorica E Applicata*, 122, 109-136.
- Stefanini S., Cucchi F. (1977). "Le ghiaie nel sottosuolo della pianura veneta ad oriente del fiume Piave". *Quad. 1sl. Ric. sulle Acque*, Roma 34(3),67-79.
- Tazioli A. (2011). "Experimental methods for river discharge measurements: comparison among tracers and current meter". *Hydrological Sciences Journal* 56 (7), 1314-1324.
- Tazioli A., Boschi G., Carlini A. (2002). "Monitoraggio dell'inquinamento da discariche: metodi isotopici per individuare la presenza di contaminazione delle acque sotterranee". *Giornale di geologia Applicata* 2, 130-136.
- Teatini P., Tosi L., Strozzi T., Carbognin L., Wegmüller U., Rizzetto F. (2005). "Mapping regional land displacements in the Venice coastland by an integrated monitoring system". *Remote Sensing of Environment*, 98, 403-413.
- Tomasino M., Zanchettin D., Traverso P. (2004). "Long-range forecasts of River Po discharges based on predictable solar activity and a fuzzy neural network model". *Hydrogeological Sciences Journal*, 49, 4, p. 673 – 684.
- Valensise G., Pantosti D. (2001). "Database of Potential Sources for Earthquakes Larger than M 5.5 in Italy (DISS version 2.0)". *Ann. Geofis.* 44, Suppl. 1, con CD-ROM.
- Zampieri D. (2005). "Elementi di Geologia" in Castiglioni B. (a cura di), *Montello, 3KCL - Karstic Cultural Landscapes. Architecture of a unique relationship people/territory*, Museo di Storia Naturale e Archeologia, Montebelluna, 21-25, 2005.
- Zanferrari A., Bollettinari G., Carobene L., Carton A., Carulli G., Castaldini D. (1982). "Evoluzione neotettonica dell'Italia nord-orientale". *Memorie di Scienze Geologiche*, 35, 355-376.
- Zannin A., Battagion P. (1999). "Sperimentazione sui rapporti tra derivazioni e utilizzazioni nell'ambito dei fiumi Piave, Sile, Brenta e Laguna di Venezia". Memoria presentata alla giornata mondiale dell'acqua, Roma 29 marzo 1999.