



Università degli Studi di Ferrara

DOTTORATO DI RICERCA IN
"SCIENZE DELLA TERRA"

CICLO XXVII

COORDINATORE Prof. Massimo Coltorti

*Idrogeochimica di sorgenti carsiche dell'area transfrontaliera
Italia – Slovenia (Monte Canin)*

Settore Scientifico Disciplinare GEO/09

Dottorando

Dott. Russo Sabrina

Tutore

Prof. Vaccaro Carmela

Anni 2012/2014

Indice

Indice	0
Introduzione.....	3
CAPITOLO 1	5
INQUADRAMENTO GEOLOGICO E IDROGEOLOGICO DELL'AREA DI STUDIO .	5
1.1 Descrizione generale dell' area di studio, il Bacino del fiume Isonzo.....	5
1.2 Inquadramento geologico dell'area studio, le Alpi Giulie Occidentali	10
1.1.2 Note stratigrafiche delle Alpi Giulie Occidentali	11
1.3 Il gruppo del Monte Canin.....	20
1.3.1 Note speleologiche del massiccio Monte Canin	23
1.4 Caratteristiche idrogeologiche dell'area di studio	25
1.4.1 Le sorgenti	28
Capitolo 2	29
INQUADRAMENTO METEO – CLIMATICO GENERALE DELL'AREA DI STUDIO	
.....	29
2.1 Introduzione	29
2.2 Analisi statistica del dato climatologico	30
2.2.1 Temperature.....	31
2.2.2 Precipitazioni totali.....	33
2.2.3 Nivometria	36
2.3 Analisi Meteoclimatica del periodo 2011-2014.....	38
2.4 Caratterizzazione climatologica – dinamica	41
CAPITOLO 3	44
LA GEOCHIMICA DELLE ACQUE.....	44
3.1 Introduzione	44
3.2 Geochimica del ciclo idrologico	46
3.3 L'interazione acqua-roccia.....	47
3.4 La dissoluzione dei carbonati	50
3.5 Chimismo delle acque.....	52
3.6 Elemento minori ed in tracce nelle acque	54

3.6.1	Il Ferro	54
3.6.2	L'arsenico	55
CAPITOLO 4		59
LA NORMATIVA DI TUTELA DELLE ACQUE		59
4.1	La normativa europea: La Direttiva Quadro sulle Acque direttiva 2000/60/CE ..	59
4.2	Direttiva sulla Protezione delle Acque Sotterranee: direttiva 2006/118/CE	59
4.3	Direttiva concernente la Qualità delle Acque Destinate al Consumo Umano: direttiva 98/83/CE	60
4.4	La normativa italiana	61
CAPITOLO 5		63
ASPETTI METODOLOGICI DELLA RICERCA: STRATEGIE DI CAMPIONAMENTO E METODOLOGIE ANALITICHE		63
5.1	Campionamento e determinazione parametri chimico-fisici in campo	63
5.2	Caratterizzazione chimica delle acque in laboratorio	65
5.3	Analisi degli anioni mediante tecnica di Cromatografia Ionica.....	66
5.4	Analisi di cationi ed elementi in traccia mediante ICP-MS.....	67
5.5	Preparazione dei campioni per analisi ICP-MS e procedure di analisi.....	70
CAPITOLO 6		72
RISULTATI E DISCUSSIONI		72
6.1	Caratterizzazione chimica generale e classificazione idrochimica delle acque....	72
6.2	Valutazioni sul rapporto caratteristico delle acque Mg^{2+}/Ca^{2+}	77
6.3	Stima degli indici di saturazione.....	81
6.4	Risultati ed evidenze geochemiche degli elementi in tracce	83
6.5	Speciazione dell'arsenico e del ferro	84
6.6	Determinazione degli isotopi stabili delle acque $\delta^{18}O$ e δD	86
6.7	Analisi delle interazioni acqua-roccia.....	89
6.7.1	Confronto dell'interazione acqua-roccia del Monte Canin con altri sistemi carsici.....	94
6.8	Analisi critica del dato meteo-climatico in relazione al comportamento geochemico	96

6.9	Approcci di statistica multivariata	100
	CONCLUSIONI.....	102
	RINGRAZIAMENTI	105
	BIBLIOGRAFIA	106

Introduzione

Circa il 25% delle risorse idriche mondiali a scopo idro potabile provengono dai sistemi acquiferi carsici (Drew e Hoetzl, 1999). A questo si aggiunge che essi sono anche aree di abbondanti risorse di materie prime, come cave di materiali edilizi, minerali, gas ecc.

Per le loro particolari strutture, gli acquiferi carsici sono anche le aree più vulnerabili alle variazioni ambientali (Veni, et al., 2001). Nel corso del ventesimo secolo si è assistito ad un progressivo *global change* che ha interessato soprattutto i parametri climatici e quelli ambientali. I cambiamenti globali hanno interessato la comunità scientifica al fine di comprendere gli effetti che provocano sulle risorse ambientali, come ad esempio il riscaldamento globale, che è una delle conseguenze del cambiamento climatico. L'effetto diretto dell'aumento della temperatura media globale ha come causa principale quello di ridistribuire le risorse d'acqua sulla terra (Waggoner, 1990). Come componenti importanti del ciclo idrologico, le acque naturali contengono non solo informazioni sui cambiamenti in atto, ma sono, a loro volta fortemente influenzati da tali fattori. Studi isotopici e idrochimici hanno cercato di mettere in evidenza quali possono essere gli indicatori sensibili di questi cambiamenti. Edmunds (1996), ha cercato di definire degli indicatori di possibili cambiamenti climatici nelle acque sotterranee; Grasso et al., (1998) hanno sviluppato un particolare approccio statistico dell'impatto climatico sulle variazioni chimiche in sorgenti di tipo carsico ed infine Plummer et al., (1999) hanno calcolato il tempo di residenza delle acque sotterranee e le variazioni dei deflussi delle sorgenti in Virginia, mettendo in relazione questi due fattori con le variazioni climatiche.

I problemi ambientali possono provocare la riduzione dei livelli piezometrici delle acque sotterranee, il degrado della qualità delle acque, la cessazione del deflusso nelle sorgenti, l'essiccazione progressiva di laghi e fiumi, la riduzione significativa delle aree di oasi e la desertificazione di terre coltivabili.

In questo quadro, bisogna rivolgere particolare attenzione alle aree carsiche, in quanto ambienti molto fragili e fortemente influenzabili dai cambiamenti climatici.

Questo studio coinvolge l'area transfrontaliera Italia - Slovenia, caratterizzata da risorse idriche di elevata qualità idonee per l'uso idropotabile considerate come risorse strategiche a livello europeo. Il Monte Canin, per l'assetto geologico ed idrogeologico, ospita un importante sistema acquifero che alimenta sorgenti di eccezionale qualità e portata. Le caratteristiche qualitative e quantitative delle acque dipendono dall'innervamento, dal regime pluviometrico e dal quadro termico, in particolare nei mesi primaverili ed estivi (la

velocità di fusione della neve incide fortemente sulla ricarica degli acquiferi). Questi parametri microclimatici subiscono continue variazioni ed hanno favorito l'apporto di acque di ricarica arricchite con specifici elementi chimici con possibili effetti negativi sulla qualità delle acque.

Nel presente lavoro di tesi si vuole soffermare l'attenzione sullo studio geochemico delle acque afferenti all'area transfrontaliera Italia – Slovenia, appartenenti al Bacino dell'Isonzo. La tesi si inserisce nell'ambito delle attività di caratterizzazione degli acquiferi transfrontalieri del bacino Isonzo/Soca sviluppati con il Progetto ASTIS (Programma per la Cooperazione transfrontaliera Italia – Slovenia 2007-2013), e si focalizza sull'idrochimica del sistema acquifero appartenente all'area del gruppo del Monte Canin.

All'interno del Programma di Cooperazione transfrontaliera Italia – Slovenia il progetto ASTIS ha svolto attività di monitoraggio di tipo idrogeologico implementando le informazioni ottenute da studi precedenti anche se non di tipo prettamente geochemico. Sono poco numerosi gli studi geochemici in quest'area per cui è risultato di particolare importanza focalizzare l'attenzione su tale indirizzo di ricerca.

Il presente studio si pone come obiettivo principale quello di caratterizzare dal punto di vista geochemico le acque appartenenti all'acquifero carsico del Monte Canin, mediante lo studio delle possibili interazioni acqua-roccia; verificando la mobilità geochemica di alcuni elementi, in modo da identificare, attraverso uno studio climatico dell'area, i possibili indicatori geochemici che influenzati da tali variabili, facendo particolare attenzione alle fluttuazioni annuali ed/o intra annuali.

CAPITOLO 1

INQUADRAMENTO GEOLOGICO E IDROGEOLOGICO DELL'AREA DI STUDIO

1.1 Descrizione generale dell' area di studio, il Bacino del fiume Isonzo.

Il fiume Isonzo nasce in Val di Trenta dalle sorgenti localizzate a quota 935 m s.m.m. ai fianchi del Monte San Lorenzo (Alpi Giulie - Slovenia). Il suo bacino imbrifero ha un'estensione complessiva di circa 3.400 km² di cui un terzo sono in territorio italiano, mentre il resto in territorio sloveno. Il corso del fiume Isonzo ha una lunghezza complessivo di circa 140 km di cui ben 100 km in territorio sloveno; sfocia nell'Adriatico nelle vicinanze di Monfalcone dove la foce del fiume Isonzo separa, a sud ovest l'ambiente lagunare a costa bassa e sabbiosa (laguna di Grado, Marano Lagunare) dalle scogliere dell'altopiano del Carso Triestino. Gli affluenti principali di destra sono il Coritenza, in territorio sloveno, mentre sono quasi totalmente in territorio italiano il Torre ed i sub-affluenti Malina, Natisone, Judrio e Versa. Gli affluenti di sinistra sono l'Idria e il Vipacco, i cui rispettivi bacini sono compresi totalmente, o quasi totalmente, in territorio sloveno. Il fiume Isonzo raccoglie e scarica le acque del versante meridionale delle Alpi Giulie ed il suo regime è prettamente torrentizio. Grazie ai cospicui apporti del Vipacco nel tratto italiano il fiume Isonzo ha portate medie che si attestano intorno ai 100 m³/s e valori di minima media attorno ai 25 m³/s per cui rappresenta il fiume con le maggiori portate del Friuli-Venezia Giulia, mentre in Slovenia l'Isonzo, nel suo tratto intermedio, ha forti variazioni dei valori medi di portata (sbarramento di Solcano). I valori minimi di portata media si registrano presso il comune di Canale d'Isonzo in Slovenia dove il fiume alimenta l'acquifero carsico. I massimi valori medi di portata (circa 150 m³/s) sono raggiunti in prossimità della foce per i cospicui apporti degli affluenti Torre, Natisone e delle risorgive, le cui acque, attraversando una diffusa rete di canali irrigui, confluiscono nell'alveo principale. Durante la stagione piovosa l'Isonzo è soggetto ad imponenti piene e ricorrenti eventi localizzati di straripamento. I tratti più critici sono i settori dove il fiume ha un tracciato unicursale, come ad esempio il segmento fluviale che si estende da Solcano a Ponte 8 Agosto (Gorizia), nel quale l'Isonzo è confinato in un alveo leggermente sinuoso la cui larghezza varia da circa 70 m a monte fino ad arrivare a 170-180 m in prossimità del Ponte 8 Agosto. Nei tratti prossimali alla pianura più volte all'anno si verificano importanti

incrementi delle portate con valori medi intorno a 400 m³/s durante gli eventi piovosi intensi ma non eccezionali. Le portate massime superiori a 800 m³/s (875 - 1400 m³/s), identificabili come eventi straordinari, sono state stimate con tempo di ritorno piuttosto ridotto (1-10 anni). Negli ultimi anni, la frequenza di questi eventi eccezionali si è intensificata, infatti sono stati numerosi i superamenti dei valori critici di portata durante le punte di piena. Di particolare rilievo sono le portate massime di piena registrate nel 2004, quando il fiume ha raggiunto portate di 1472 m³/s, nel 2009, quando il fiume ha raggiunto portate di 2280 m³/s e nel novembre 2012 quando sono state raggiunte punte di piena con portate medie di 2353 m³/s. La portata massima di 2.500 m³/s è stata registrata nel 1924 a Solcano (Frank, 2013). Durante il mese di dicembre del 2009, grazie alle attività del progetto "SIMIS Integrated monitoring system Isonzo-Soca" (Interreg IIIA ITA-SLO), sono stati registrati i valori di portata durante le piene e si sono stati rilevati i dati di diverse sezioni del fiume Isonzo e dei suoi affluenti. I dati ottenuti sono stati utilizzati per costruire degli idrogrammi di piena. L'elaborazione dei dati ottenuti con il progetto "SIMIS" ha permesso all'Autorità di Bacino di determinare degli idrogrammi di piena unitari nelle diverse sezioni, che sono stati utilizzati per determinare gli idrogrammi di piena per le opere di messa in sicurezza idraulica.

I valori di portata ottenuti dal progetto "SIMIS" relativi all'Isonzo, al Vipacco e al Torre, a monte della confluenza con l'Isonzo, sono stati analizzati in funzione dei tempi di ritorno (TR) a 50, 100 e 200 anni sono (fig. 1). L'Autorità di Bacino ha quindi predisposto dei piani di intervento, con estensione delle aree a rischio di allagamento e dei franchi arginali per la messa in sicurezza idraulica dei segmenti fluviali del Bacino dell'Isonzo sulla base delle previsioni a 50, 100 e 200 anni definite nell'ambito del progetto "SIMIS", utilizzando come riferimento l'evento di piena del dicembre 2009 (fig.2).

Le caratteristiche della rete superficiale, la risposta idraulica ed idrogeologica alle condizioni climatiche sono fortemente influenzate dalla geomorfologia e dalla geologia in termini di litologie affioranti e contesto tettonico.

La ridotta ampiezza delle valli, la presenza di litologie con elevata permeabilità, i forti apporti degli affluenti che si immettono con una forte pendenza del profilo idrologico e l'elevata piovosità (oltre 3000 mm di media annuale delle precipitazioni che in alcuni settori del bacino toccano fino a 4000 mm di pioggia annua) fanno sì che le risorse idriche sotterranee del bacino del fiume Isonzo rivestono per qualità e volumi un'importanza

fondamentale nella definizione delle strategie di salvaguardia delle risorse idriche di interesse comunitario.

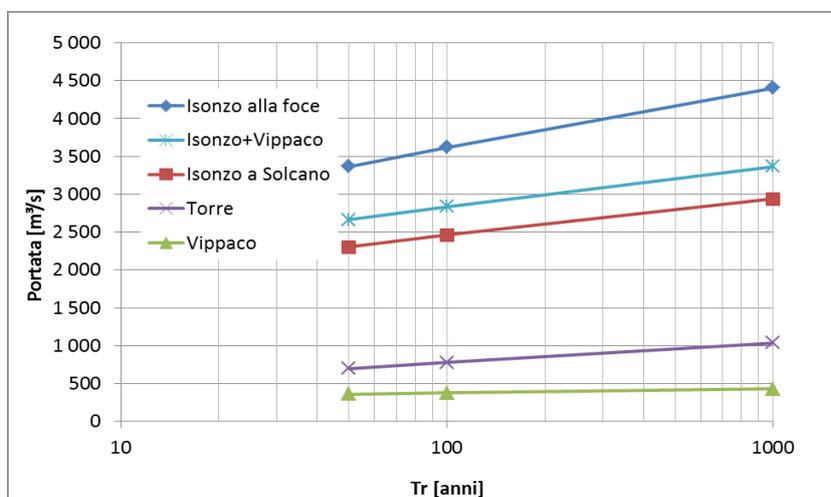


Figura 1 Portate al colmo del fiume Isonzo e dei suoi affluenti principali stimati dall'Autorità di Bacino per periodi di ritorno Tr (Tempo di Ritorno) pari a 50, 100, 200 anni.

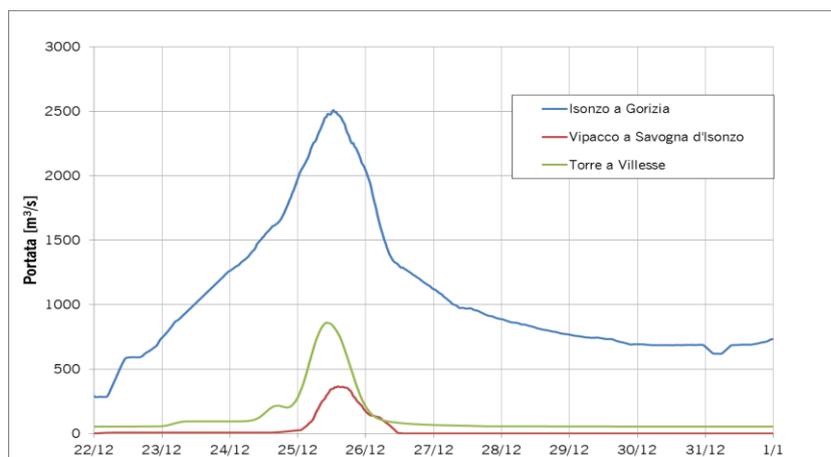


Figura 2 Idrogrammi con Tr 100 anni di piena stimati dall'Autorità di Bacino per il Fiume Isonzo ed i suoi affluenti (Progetto SIMIS)

La sequenza terrigena alluvionale del fiume Isonzo poggia su importanti successioni carbonatiche che ospitano acquiferi fessurati e/o carsici. In particolare la parte settentrionale del bacino è costituita da calcari e dolomie giurassiche e da calcari cretacei spesso cristallini o brecciati appartenenti alla “piattaforma carbonatica del Carso Goriziano” margine nord deformato della Placca Adria.

Alla sequenza carbonatica mesozoica nell'area di Bovec (parte settentrionale del bacino del fiume Isonzo) si sovrappongono sedimenti terrigeni del flysch del Cretaceo (72-65 Ma). Nel settore centrale del bacino, la sequenza mesozoica sovrasta tettonicamente la successione torbidityca del Maastrichtiano superiore – Eocene Medio (Flysch del Grivò datato 65-53 Ma e Flysch di Cormons datato 53-40 Ma) con scaglie tettoniche i cui sovrascorrimenti della successione carbonatica sul flysch eocenico sono di limitata estensione nell'area italiana mentre diventano più imponenti e numerosi a SE in territorio sloveno e proseguono in Croazia (Cucchi et al.,1987).

Le sequenze litostratigrafiche carbonatiche rappresentano serbatoi idrici di grande estensione caratterizzati da un complesso sistema idrico sotterraneo che, è costituito da litologie altamente permeabili per fratturazione e carsismo i cui spartiacque sotterranei spesso non coincidono con quelli superficiali. L'acquitarzo delle sequenze carbonatiche è rappresentato dai sopraelencati depositi torbidityci marnoso-arenacei in facies di flysch a permeabilità molto bassa, che si estendono verso ovest nelle colline del Collio. L'alternanza dei livelli marnoso-arenacei eocenici nella fascia di pianura sono ricoperti da depositi eluvio-colluviali argillosi i cui spessori sono connessi ai fenomeni di ruscellamento diffuso o incanalato. Le aree di fondovalle dell'alta pianura, fino alla confluenza con il Vipacco sono interessate dalla deposizione di alluvioni fluvio-glaciali del Quaternario, i cui componenti litici sono prevalentemente calcarei. La confluenza con il Vipacco suddivide il territorio del bacino dell'Isonzo in due ambienti geomorfologici caratterizzati nella sponda sinistra dall'altopiano carsico. Nella sponda destra si hanno depositi terrigeni di ambiente fluviale dell'Isonzo e del Torre. Il settore prossimale alla foce dell'Isonzo è caratterizzato da depositi alluvionali sabbiosi ed argillosi di origine recente poco permeabili, delimitati dalle lagune e dai cordoni dunari costieri. Molti studiosi hanno rilevato che parte delle acque ipogee della piana isontina si insinuano nel Carso (settore di Doberdò), mentre altre si suddividono in un complesso sistema multiacquifero defluendo attraverso la rete carsica verso il mare. L'area montana dell'Isonzo è dominata da imponente valle glaciale che, all'altezza di Caporetto, si suddivide in due rami. Il versante occidentale, che scende lungo la valle del Natisone, presenta esclusivamente sedimenti calcarei e dolomie biancastre che affiorano nella parte montana del bacino. Il versante orientale si sviluppa lungo l'attuale valle principale dell'Isonzo fino a S. Lucia di Tolmino, ove dominano le litologie costituite prevalentemente da calcari grigi. In tutto il suo sviluppo il fiume Isonzo ha un modesto trasporto solido che si è ridotto per la presenza

di invasi artificiali che fungono da aree di decantazione. Questa riduzione del trasporto solido si riflette sull'evoluzione della conoide. Il tratto di alveo che scorre nel conoide tra Gorizia e Pieris, è costituito da alluvioni ghiaiose molto permeabili per cui nei periodi di magra l'Isonzo può presentarsi quasi asciutto ed è mediamente caratterizzato da minori portate. Dopo la confluenza con il Vipacco, a valle di Gorizia, l'Isonzo lambisce il monte S. Michele e le estreme propaggini occidentali del Carso. A sud di Pieris, in corrispondenza della linea delle risorgive, il corso del fiume ridiventa ricco di acque, essendo alimentato dalle risorgive stesse, e sfocia nel mare con un apparato deltizio rivolto verso sud-est. Dalla fine delle glaciazioni i depositi glaciali hanno subito una fase di erosione e rimodellamento la cui risposta geomorfologica sono gli attuali terrazzi fluvio-glaciali. Si tratta pianure sospese di limitata estensione che sono raccordate fra di loro da gradini morfologici di origine neotettonica con sviluppo trasversale alle valli, responsabili della significativa fase erosiva di incisione dei terrazzi quaternari ed in molte aree delle sottostanti litologie che definiscono l'attuale contesto geomorfologico ed idrologico. Il corso del Fiume Isonzo è interessato, infatti, da importanti strutture tettoniche regionali che sono la risposta alla complessa tettonica cenozoica la cui evoluzione è stata fortemente condizionata dalle preesistenti strutture mesozoiche. Nel bacino dell'Isonzo si osservano imponenti strutture compressive dominate da importanti sovrascorrimenti W e SW vergenti della fase tettonica dinarica di età paleogenica (Mlakar, 1969), ed interessate da una successiva fase neogenico – quaternaria che, nel bacino dell'Isonzo ha per lo più carattere transpressivo (Del Ben, et al. 1991).

A scala regionale una serie di faglie trascorrenti destrose, a direzione NW-SE (a cui appartengono le faglie regionali di Idrija, di Branik, di Postojna, di Bled-Mojstrana ecc...) dal Miocene medio ad oggi sono sede di importanti deformazioni che hanno dislocato la catena sudalpina orientale. Si è così costituito un complesso sistema di strutture fragili ancora oggi attive, su cui si sono impostati degli elementi geologici regionali (Doglioni e Bosellini, 1987; Castellarin, et al., 1992).



Figura 3 Bacino idrografico del fiume Isonzo (Autorità di Bacino dei Fiumi Isonzo, Tagliamento, Livenza, Piave, Brenta, Bacchiglione, 2010)

1.2 Inquadramento geologico dell'area studio, le Alpi Giulie Occidentali

Le Alpi Giulie si trovano in corrispondenza della giunzione tra le Alpi e le Dinaridi; dal punto di vista geologico-strutturale costituiscono il lembo più orientale delle Alpi Meridionali, esteso dalla Val Rendena alla pianura di Ljubljana (Carulli, 2013).

L'area di indagine di questa tesi si trova nelle Alpi Giulie Occidentali, dove il limite settentrionale è definito da uno dei più imponenti disturbi tettonici regionali rappresentato dalla linea Fella – Sava. Essa è una faglia trascorrente sub-verticale destra che, con il suo rigetto di circa 700 metri, mette in contatto le unità permiane (250 Ma) con le dolomie medio - triassiche (235 Ma). Lo studio dell'area delle Alpi Giulie Occidentali permette un'accurata indagine delle sue sequenze carbonatiche, ai fini delle ricostruzioni geologico-strutturali che hanno interessato l'area. Pochi studi si sono occupati di questo settore delle Alpi, infatti, è poco sviluppata la cartografia geologica che attualmente dispone dei fogli geologici su scala 1:100.000 per l'Italia, ossia Pontebba (Gortani e Desio, 1925; 1927), e Tarvisio (Assereto, et al., 1967), (Assereto, et al., 1968), Tolmin in Videm (Buser, 1986) e Belijak in Ponteba (Jurkovsek, 1987). Fra gli altri lavori disponibili ricordiamo (Selli, 1963), (Cousin, 1981), (Ciarapica e Passeri, 1990), (Chiappini, et al., 1994), (Smuc, 2005). Per i lavori di sintesi regionale ricordiamo (Frascardi, et al., 1981), (Venturini, 1991), (Bressan, et al., 1998), (Ponton e Venturini, 2002), che inseriscono l'area in una zona d'interferenza cinematica con prevalente taglio destro.

L'area delle Alpi Giulie è indagata strutturalmente anche in profondità dal lavoro di Merlini, et al. (2002) e in quello di sintesi regionale di Ponton, (2010).

Infine, per una consultazione di carattere generale si rimanda alla Carta Geologica del Friuli Venezia Giulia di Carulli, (2006). Generalmente le rocce che qui affiorano sono per la quasi totalità rocce di natura sedimentaria (calcari, dolomie, sedimenti terrigeni) oltre ad alcuni livelli caratterizzati da vulcaniti, tutti depositi in ambienti marini di media e bassa profondità, prevalentemente durante l'Età Mesozoica e sollevati successivamente da movimenti orogenici frutto delle fasi tettoniche alpine.

1.1.2 Note stratigrafiche delle Alpi Giulie Occidentali

La successione stratigrafica affiorante nel settore occidentale delle Alpi Giulie comprende unità litostratigrafiche che vanno dal Permiano superiore fino al Cretaceo superiore e presentano notevoli variazioni nelle litologie e negli spessori. Lo spessore complessivo della successione affiorante è pari a 5000 metri.

L'unità più antica del Permiano superiore è la Formazione a Bellerophon affiorante solo nel versante sud della Val Canale fra Pontebba e Tarvisio. Qui si osservano, in

affioramento, solo i calcari dolomitici grigi che costituiscono i termini medio-alti dell'unità, con spessori fino a 200 metri. Si tratta di sedimenti transgressivi lagunari di piattaforma le cui caratteristiche sedimentologiche sono definite da un evento di ingressione marina da sud-est (Bosellini e Harcie, 1973; Venturini, 1986; Cassinis, et al, 1997). Nel Permiano medio – superiore, la progressione verso sud-est di una sequenza diacrona è il risultato dell'istaurarsi di un nuovo ciclo sedimentario marino in seguito allo sviluppo di un regime tettonico estensionale che, disarticola i bacini di sedimentazione facendoli evolvere rapidamente da ambienti continentali (Breccia di Tarvisio, Conglomerato di Sesto e Arenaria di Val Gardena), a condizioni di mare sempre più profonde (Paleotetide) (Posenato e Prinoth, 2004). Le dinamiche deposizionali delle piattaforme carbonatiche Triassiche dell'area Dolomiti – Alpi Giulie sono state fortemente condizionate dalle rapide modificazioni fisiografiche indotte dall'intensa tettonica distensiva e transtensiva e da veloci ed intense fluttuazioni climatiche che alcuni autori associano ad un rapido spostamento longitudinale oltre che a significative oscillazioni climatiche a scala globale (Preto, et al., 2010). A queste sono legate almeno cinque brevi periodi a clima più umido che, si sono alternati a periodi aridi dall' Olenekiano inferiore al tardo Norico (Stefani, et al., 2010; Rigo, et al., 2007). Le variazioni climatiche hanno fatto sì che, alla lunga fase arida, che ha caratterizzato il Triassico dalla fine del Permiano, si siano alternati ambienti umidi con sviluppo di foreste e ambienti deltizio - fluviali.

Stefani, et al., (2010), infatti, segnalano una massiccia copertura vegetale continentale, associata a degli episodi transgressivi umidi come evidenziano i rapporti isotopici dei componenti organici che caratterizzano i sedimenti terrigeni.

I sedimenti del Triassico inferiore nell'area di studio, con i loro notevoli spessori in affioramento che superano i 500 metri (Formazione di Werfen), rappresentano una delle sequenze più complete su cui approfondire in futuro le relazioni fra successioni terrigeno-carbonato e cambiamenti climatici. La Formazione di Werfen che si sovrappone in discordanza sulla sequenza permiana è costituita da una successione sedimentaria di acque basse di depositi di micriti pure a marnose, calcareniti oolitiche e bioclastiche, talora dolomitizzate, calciruditi bio- ed intraclastiche, peliti, arenarie, calcari arenacei e dolomie siltose ed arenacee, affioranti nel Sudalpino orientale i cui caratteri litologici, sedimentologici e paleontologici sono comuni a gran parte delle coeve successioni dell'Europa alpina a testimonianza di un contesto di estesa piattaforma continentale a bassi fondali con bassissimi apporti terrigeni.

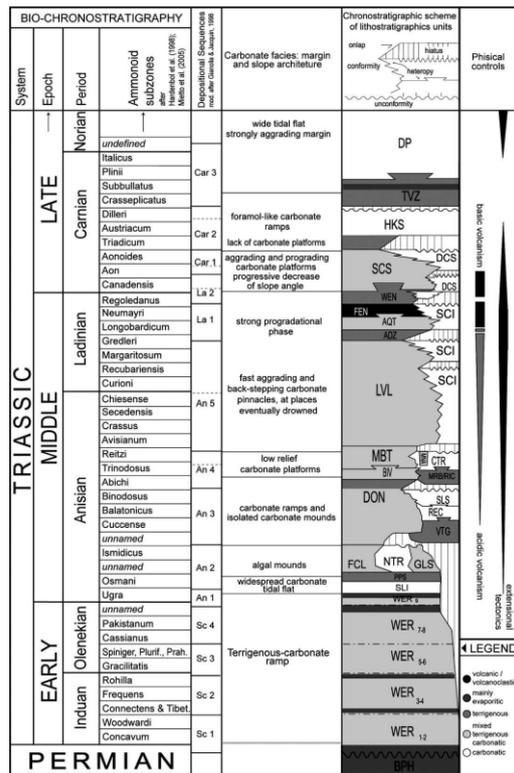


Figura 4 Schema delle litologie Triassiche e quadro bio-cronostratigrafico in affioramento nell'area dolomitica (Stefani, et al., 2010)

Localmente durante tutto il Triassico inferiore e nell'Anisico si osservano frequenti episodi di emersione parziale, con l'istaurarsi di aree lagunari a basso fondale interessate da apporti idrici dal mare in cui si realizzavano condizioni ipersaline (salinità superiore al 38‰) in cui si sono depositi sedimenti evaporitici alternati a biocalcarenti caratterizzati da specie di fondale poco profondo resistenti a condizioni ipersaline (Neri e Posenato, 1988).

Queste condizioni sono tipiche degli ambienti a clima secco con temperature elevate essendo collocate, sulla base delle ricostruzioni paleo climatiche, a latitudini nord intertropicali compresi fra circa 16 - 18 ° (Muttoni, et al. 2004; Stefani, et al., 2010).

Le aree con affioramenti della Formazione di Werfen sono caratterizzate da forti azioni erosive essendo le litologie arenacee, le siltiti e i mudstone e orizzonti evaporitici poco coerenti rispetto alle litologie circostanti di piattaforma carbonatica. L'attivazione tettonica nell'Anisico della regione è stata associata con la anossia bacinale che portò alla annegamento delle piattaforme, dove la sopravvivenza di biocostruzioni organogene fornirono i nuclei per lo sviluppo delle successive grandi piattaforme carbonatiche che dominano attualmente il paesaggio transfrontaliero Italia- Slovenia.

Durante il Triassico inferiore la tettonica e le variazioni climatiche a scala globale hanno fatto evolvere l'ambiente da continentale verso una generalizzata sequenza transgressiva, segnata da un graduale aumento della profondità del bacino deposizionale generato dall'istaurarsi di un regime tettonico transtensivo (Bosellini, et al., 2003).

Nel Triassico medio si passa infatti dalla omogenea fisiografia piatta del Permiano superiore ad un articolato contesto geomorfologico per la formazione di stretti bacini tettonico – distensivi, caratterizzati da aree sollevate ed emerse in cui si istaurano ambienti

deltizi e lagunari. Nell'area di tesi il Triassico medio è caratterizzato dalle unità dell'Asinico della Formazione del Serla (Pia, 1937; Pisa, et al., 1979). La Formazione del Serla è costituita da dolomie afanitiche (derivate da originarie micriti) dal bianco al grigio chiaro, ben stratificate (con ritmi da centimetrici a decimetrici) e da packstone-wackestone dolomitici, e più raramente da bioclasti. L'evoluzione dell'attività tettonica sin-sedimentaria anisica, secondo vari autori, ha innescato processi di disgregazione di materiale proveniente dalle unità sottostanti e la loro risedimentazione in ambienti fluvio-deltizi, come testimoniato dai depositi clastici connessi con la Breccia di Ugovizza e le Arenarie di Rio Gelovitz (Farabegoli, et al., 1985; Carulli, et al., 1987).

Su tali depositi si sono depositate le unità del Ladinico (Triassico medio) che sono molto potenti in termini di spessori, e ben sviluppate nell'area nord occidentale delle Alpi Giulie. Si è così instaurato un paleo ambiente in facies di piattaforma carbonatica, come per la Dolomia dello Scillar, alla cui base giacciono successioni che si sono depositati in bacini mediamente profondi quali la Formazione di Buchestein. Questa formazione è composta da calcari selciferi, areniti e siltiti verdi e dalle Vulcaniti di Rio Freddo, costituite alla base da tufi grossolani e cineritici, seguiti da depositi ignimbrici rosso violacei (Jadoul e Nicora, 2002; Gianolla, 1992) depositati in seguito all'attività vulcanica del Ladinico inferiore (Spadea, 1970; Gianolla, 1992).

L'attività magmatica ha dato luogo a rocce piroclastiche con tessiture variabili, suddivise in letteratura in una sequenza inferiore caratterizzata da breccie, tufi e cineriti di ambiente subaereo e prodotti ialoclastitici e tufiti verdastre depositati di ambiente subacqueo. La sequenza superiore è caratterizzata da ignimbrici riolitiche di colore rosso e tufi rinsaldati di ambiente subaereo e da prodotti calcalcalini più basici. Spadea (1970) ha messo in evidenza un'evoluzione del chimismo da riolitico a riodacitico - dacitico.

Nella sequenza in prossimità dei bordi dei rift, le cui faglie ospitano i condotti eruttivi (attività fessurale), si osservano alternanze di litotipi vulcanici e breccie miste, dove le vulcanoclastiti ospitano anche blocchi di calcari a foraminiferi che testimoniano un significativo smantellamento delle sequenze sedimentarie depositate sugli alti strutturali. I livelli in cui le breccie hanno un maggiore apporto di blocchi carbonatici testimoniano un'alternanza tra le fasi di parossismo vulcanico e le fasi di stasi, caratterizzate anche da eventi di transgressione marina (Cassinis, et al., 1998).

L'ambiente geodinamico che caratterizza la messa in posto dei prodotti vulcanoclastici è anorogenico, essendo dominato da una tettonica estensionale che produce una importante

frammentazione crostale. I depositi triassici nell'area di interesse, mostrano un natura bimodale, con presenza di depositi magmatici più o meno differenziati ad affinità calc-alcalina e delle litologie riolitiche di origine anatettica. Il chimismo e il grado di differenziazione dei prodotti ad affinità calc-alcalina (meno evoluti man mano che si va verso i livelli più recenti) testimoniano gli apporti, per fusione parziale, da un mantello superiore, profondamente contaminato da materiale di origine continentale nel corso dell'orogenesi ercinica (Crisci, et al., 1984). L'impronta geochemica del magmatismo e la sua evoluzione temporale è coerente con una diacronia nell'apertura della Pangea, che si riflette nelle differenze del chimismo dei prodotti vulcanici triassici, caratterizzati da aree a vulcanismo alcalino anorogenico, dove la frammentazione della Pangea nel triassico è stata più imponente, ed da aree in cui la minore distensione crostale non ha consentito la rigenerazione del mantello litosferico (Vaccaro, 1990; Beccaluva, et al., 2009). Le ignimbriti riolitiche per i chiari contributi anatettici derivano dalla fusione parziale della crosta, probabilmente indotta dalla risalita adiabatica connessa al rapido assottigliamento crostale. Nell'area di interesse questi depositi vulcanoclastici affiorano nella zona del Monte Lussari e lungo il Rio Freddo.

Cessata l'attività tettonica e vulcanica, il parziale smantellamento dei rilievi vulcanici, originarono sui bordi delle scarpate di faglia, dei conglomerati che evolvevano verso le aree distali in arenarie e argille. Alla fine del Ladinico (229-230 Ma), l'area dolomitica risultava ad ovest, una regione prevalentemente emersa, mentre ad est si era strutturato un ampio bacino marino. Nell'area continentale emersa la copertura di materiale vulcanico risultava quasi completamente smantellata per erosione e si avevano lacune stratigrafiche, nelle quali i depositi del triassico superiore (Dolomia Principale) si sovrapponevano alle piattaforme pre-vulcaniche, per cui i margini delle aree emerse a maggiore tasso di erosione sono caratterizzate da ripide scarpate in cui i sedimenti inglobavano i grossi blocchi carbonatici provenienti dall'erosione del margine di piattaforma ladinica. Inoltre, questa esposizione prolungata consentì lo sviluppo di importanti fenomeni carsici nelle piattaforme carbonatiche pre-vulcaniche. Le cavità carsiche nella porzione superiore della piattaforma ladinica hanno favorito la successiva deposizione di mineralizzazioni a solfuri di ferro, zinco e piombo (Di Cortebaldo, 1948; Brigo e Omenetto, 1976; Zucchini, 1998; Pohar, 2000). Nell'area di studio lo sfruttamento di queste mineralizzazioni è testimoniato dalle Cave del Predil (Raibl) oggi sede di un museo che ospita una collezione di grande rilevanza. Nella Triassico Superiore, è segnalata la successione calcareo – dolomitica

Norico - Retico rappresentata dalla Dolomia Principale e dal Calcarea del Dachstein. La Dolomia Principale, unità litostratigrafica di rilievo per estensione e spessore, è costituita da dolomie e calcari dolomitici microcristallini in facies di piattaforma carbonatica, d'aspetto massiccio ed organizzata in banchi (Berra, et al., 2007).

Questi banchi carbonatici biancastri cristallini rappresentano cicli regressivi composti da una breccia fine basale, da una porzione inferiore cristallina, massiccia e fossilifera (Megalodon), organizzata in banconi di spessore mediamente intorno al metro e da una porzione superiore a lamine millimetriche stromatolitiche (Ponton, 2011). La Dolomia Principale rappresenta una vasta piattaforma (Bosellini, 1967), (Bosellini e Hardie, 1988), che era costituita da un'enorme piana tidale regolata da maree e bordata verso nord da margini biocostruiti e da scarpate che passavano ad ambienti di bacino anossico (Carulli, et al., 1998).

Sono segnalati spessori variabili da 200 fino a 1700 m. Nelle Alpi Giulie occidentali in cui ricade l'attività di questa tesi, la Dolomia Principale è composta in gran parte da una successione di cicli peritidali con spessori intorno a 700-800 m (Ponton, 2011).

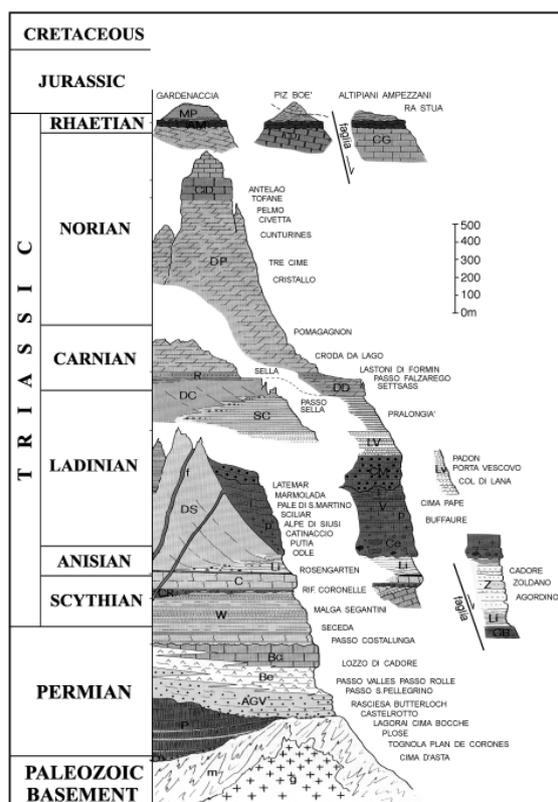


Figura 5 Stratigrafia delle Dolomiti (Bosellini, et al., 2003)

Il Calcarea del Dachstein (Retico) chiude la successione triassica affiorando generalmente sopra la Dolomia Principale. Tale unità litostratigrafica è stata identificata da Hauer, (1853), poi descritta da Sander (1936) e Fischer (1964) in Austria. Nelle Alpi Meridionali del Friuli, il Calcarea del Dachstein affiora nelle sue facies più caratteristiche, presentando i massimi spessori nelle Alpi Giulie. Nel settore sloveno si osserva tutta la successione di piattaforma norico – retica, mentre in Italia nei Gruppi del M. Canin e del Montasio è presente solo il Norico medio e il Retico (Ciarapica e Passeri, 1990), (Cozzi e Ponton, 2000).

La successione del Dachstein è dominante nel paesaggio delle Alpi Giulie ed è costituita da calcari e calcari-dolomitici grigio-chiari a grana fine, caratterizzati da grossi lamellibranchi

(*Megalodon* sp.) e Gasteropodi (Cozzi e Ponton, 2000). Dal contatto con la Dolomia Principale, nel Calcarea del Dachstein si susseguono bancate i cui spessori variabili sono correlati a cicli deposizionali peritidali regressivi caratterizzati da un decremento progressivo verso l'alto dei livelli dolomitizzati, essendo graduale la transizione fra le due formazioni. La transizione è riconoscibile per la presenza di una brecciola basale e per l'aspetto meno diagenizzato. Nel Monte Canin il limite fra le due formazioni si attesta intorno ai 1000-1200 m di quota (Sella Nevea) e può innalzarsi fino a 2000 m a causa delle dislocazioni tettoniche (Sella Prevala) (Velicogna, et al., 2011).

La porzione subtidale è caratterizzata da micriti, bioclasti, alghe calcaree con frequenti conchiglie di Megalodonti. Alla sommità della sequenza si osservano fanghi a peloidi con finestre tabulari ed irregolari. Queste facies sedimentarie testimoniano ambienti deposizionali di piana di marea favorevoli all'accumulo di fanghi carbonatici. Spesso nei livelli sommitali, le superfici di strato sono irregolari e contengono sottili lenti di paleosuoli che testimoniano eventi di emersione accompagnati da processi di dissoluzione e pedogenesi.

In alcuni livelli si osservano filoni sedimentari verticali con spessore intorno a 2 metri riempiti da materiale sin o post deposizionale (strutture paleocarsiche) che vengono interpretati come fratture tensionali da tettonica sin sedimentaria (Casale e Vaia, 1972; Ponton, 2006, 2011; Velicogna et al., 2011). Le diffuse strutture paleocarsiche hanno incrementato la propensione di questa formazione a sviluppare reticoli carsici ipogei di grande estensione.

Le rocce di età giurassica affiorano nelle Alpi Giulie occidentali in maniera discontinua e con successioni di spessori variabili, ma spesso ridotti a pochissimi metri (Cousin, 1981; Smuc, 2005; Selli, 1953; Pernarcic, 2000).

Nel Monte Mangart, nella conca di Bovec e nel massiccio del M. Canin i termini del Giurassico inferiore sono rappresentati dai Calcari Grigi, con liste e noduli di selce che marcano ulteriormente la netta stratificazione (Bosellini e Sarti, 1978; Avanzini, et al., 2007). Inoltre, in alcune aree i Calcari Grigi evolvono verso l'alto in calcari bruni con interstratificazioni marnose. Nelle Alpi Giulie i massimi spessori della sequenza giurassica si osservano sul massiccio del Monte Canin, dove affiorano per uno spessore massimo di 140 m dei quali oltre 130 m sono rappresentati dai calcari del Giurassico inferiore ampiamente carsificati (Pernarcic 2000, 2001; Ponton 2011).

Nel Monte Canin e nei pressi di Tolmin, affiora una successione bacinale estremamente condensata e lacunosa del Giurassico superiore (Gnaccolini e Martini, 1974; Winterer e Bosellini, 1981; Cousin 1981). Questa è in continuità con i sedimenti marnosi della Scaglia Rossa del Cretaceo superiore che affiorano sul Mangart, in Val Ucea e nel Complesso del Monte Canin presso località Forchia di Terra Rossa. Quest'area è caratterizzata da una macropiegia sinclinale asimmetrica e da una faglia trascorrente destra orientata WNW-ESE.

Creta sup.	Flysch		
	Scaglia		
Creta inf.	Maiolica (Biancone)		
Giura sup.	Rosso Ammonitico Superiore		
Giura m.	Calcarei pelagici ad ooliti e radiolari		
	Calcarei rossi ad encriniti e ammoniti	Calcarei scuri seliferi	
	Calcarei bioclastici ed colitici		
Giura inf.	Calcare del Dachstein		
	Dolomia Principale		
TRIASSICO superiore	Neritico	Fm. del Monticello	
		Fm. di Carnizza	
	Carnico sup.	Fm. di Travenanzes (Fm. di Rabi)	dolome carlate gessi argille siltose varicolori dolomia stratificata e massiccia calcari e marne arenarie violate dolomia massiccia
		Fm. di Halligkreuz o Santa Croce (Fm. di Durnstein)	Fm. di S. Cassiano
	Carnico inf.	Fm. di Val Degano (Calcarei scuri stratificati)	Fm. di S. Cassiano
		Dolomia Cassiana	Fm. di S. Cassiano
	TRIASSICO medio	Ladinico	Dolomia dello Sciliar (Dolomia dello Schiern)
			Fm. dell'Acquatona
		Anisico	Vulcaniti di Rio Freddo
			Fm. di Livinallongo (Buchenstein)
Fm. di Contrin			
Fm. dell'Ambata			
Fm. del M. Bivera			
Fm. di Dont			
Fm. del Serla			
TRIASSICO inferiore	Sclavo	Fm. di Werfen	
		Dolomia del Serla inf. Membro di Lusizza	
PERMIANO superiore	Tartaroso	Fm. a Bellerophon	
		calcarei neri dolome carlate gessi	

Figura 6 Schema delle unità litostratigrafiche delle Alpi Giulie occidentali. Lo schema non è in Scala (Ponton, 2011)

Questa faglia fa parte di un sistema di faglie simili e sintetiche orientate NW-SE che interessano tutta l'area del M. Canin ed in particolare il Foran del Muss. Gli strati giurassici si presentano sempre intensamente piegati perché coinvolti in strutture di trascinamento tettonico delle rigide masse dolomitiche e carbonatiche sovrastanti (Ponton, 2011; Mocchiutti, 2011; Casagrande, et al., 2011).

La deposizione della Scaglia Rossa del Cretaceo inferiore (145-100 Ma) testimonia condizioni di mare profondo, in cui i sedimenti derivano dall'annegamento della piattaforma carbonatica.

Nel versante sloveno del monte Canin sono presenti, in frammenti residuali, i depositi torbiditici arenacei e marnosi del Maastrichtiano (Kuscer, et al. 1974; Cousin, 1981) affioranti in maniera più estesa nella conca di Bovec.

Durante il Cretaceo superiore il quadro paleogeografico delle Prealpi Giulie presenta, nel settore meridionale, una piattaforma carbonatica (Piattaforma Friulana) con caratteri costanti di ambiente neritico, mentre nella zona settentrionale, si istaurano condizioni pelagiche e

pelagico - terrigene. La zona in esame si trova infatti nell'area di transizione tra l'incavo friulano di mare poco profondo, caratterizzata nel Maastrichtiano da livelli lagunari interni, ed il solco sloveno nei pressi di Tolmin (Cousin, 1970). Questo interessa un vasto settore della Slovenia occidentale la cui situazione paleogeografica degrada verso un ambiente pelagico (Fourcade e Cousin, 1982). Si tratta di un solco con direzione est-ovest che, nell'area del Friuli orientale è stato denominato Bacino Giulio (Aubouin, 1963), mentre in territorio sloveno è chiamato Solco di Tolmin (Cousin, 1970) o Bacino Sloveno (Buser, 1987).

Nella zona centrale del Bacino Sloveno la deposizione del flysch (criptoflysch) ha inizio durante il Senoniano, con la presenza di calcilutiti, calcareniti e calciruditi selcifere (Ogorelec et al., 1976). Successivamente, durante il Santoniano-Campaniano (Tunis e Venturini, 1987), la deposizione del flysch continua nella zona di Kobarid (Caporetto) e Tolmin in Slovenia. Qui il flysch si presenta come una successione marnoso-arenaceo-conglomeratica (Kuscer, et al., 1974). Lo spessore di questi ultimi depositi supera i 3000 metri (Kuscer, et al., 1974).

Già dal Maastrichtiano le spinte orogenetiche dovute alla fase tettonica laramica causarono la migrazione del Bacino Sloveno verso sud-ovest e l'arretramento della Piattaforma Friulana (Buser, 1987). Questo movimento causò l'emersione del Bacino Sloveno e delle aree settentrionali dell'Istria e del Carso. Alla fine del Maastrichtiano si ebbe una nuova ingressione marina (Buser, 1987). Come conseguenza di questi movimenti si ebbe un restringimento del bacino che si chiuse nell'Eocene medio (Tunis e Venturini, 1987). La chiusura del solco nella zona del Collio, è testimoniata dalla presenza di apparati deltizi (Tunis e Venturini, 1989). Una progressiva diminuzione della batimetria portò alla deposizione finale di sedimenti molassici, riscontrabili anche nel bacino del Brkini (Tunis e Venturini, 1996) e nelle isole del Quarnaro. Kuscer et al., (1974) esaminarono la zona di Bovec (Slovenia), e descrissero i sedimenti flyschoidi cretacei, costituiti da una porzione basale di sottili strati arenacei o di calcareniti (torbiditi distali).

Le intercalazioni arenacee (grovacche e subgrovacche) diventano sempre più numerose e più spesse procedendo dal basso verso l'alto della sequenza. La parte sommitale è rappresentata da torbiditi prossimali e da olistostromi.

All'interno delle sequenze flyschoidi del Maastrichtiano dell'area di Bovec sono segnalati, clasti di rocce vulcaniche leggermente interessate da un basso grado metamorfico. Lo studio geochimico e petrologico di questi basalti condotto da De Min, et al. (2007) mostra

che si tratta di basalti toleitici di ambiente di arco vulcanico e che probabilmente possono essere riconducibili ad un processo di obduzione che ha interessato le serie ofiolitiche delle Dinaridi interne.

Il settore a sud ovest del Monte Canin e la parte centro settentrionale del Fiume Isonzo sono caratterizzate dalla sequenza sedimentaria del terziario e, consiste nelle seguenti unità litostratigrafiche (Tunis e Venturini, 1987):

- il Flysch di Grivò (Paleocene Superiore-Eocene Inferiore) presenta un'associazione di facies che comprende torbiditi silicoclastiche da marnoso-arenacee fino a arenaceo-marnose, oltre a breccie calcaree o paraconglomerati in megastrati corrispondenti a grandi frane sottomarine.
- Il Flysch di Cormons (Eocene Medio-Eocene Superiore) è invece contraddistinto da un ambiente bacinale che vede la diminuzione delle facies carbonatiche a vantaggio di quelle silicoclastiche. Le caratteristiche sedimentologiche e paleoambientali hanno permesso di ipotizzare un trend evolutivo contraddistinto dal passaggio da un ambiente marino profondo (flysch prevalentemente argilloso) ad uno di prodelta (flysch prevalentemente arenaceo e microconglomeratico) evidenziando una riduzione batimetrica (Tunis e Venturini, 1989). Con il sollevamento e erosione dell'area termina la deposizione di depositi pre quaternari.

1.3 Il gruppo del Monte Canin

Nel presente lavoro di tesi, si vuole soffermare l'attenzione sullo studio geochimico delle acque afferenti all'area transfrontaliera Italia – Slovenia delle acque appartenenti al Bacino dell'Isonzo. La tesi si inserisce nell'ambito delle attività di caratterizzazione degli acquiferi transfrontalieri del bacino Isonzo sviluppati con il Progetto ASTIS (Programma per la Cooperazione transfrontaliera Italia – Slovenia 2007-2013), e si focalizza sull'idrochimica del sistema acquifero appartenente all'area del gruppo del Monte Canin.

Il Massiccio del Monte Canin, si sviluppa con una serie di altopiani, ubicati a quote comprese tra 1800 e 2000 m circa ed, ha una forma arcuata molto articolata. E' delimitato nel settore meridionale ed orientale dai corsi d'acqua del Fiume Isonzo, dai Torrenti Mogenza e Resia e nella parte settentrionale e occidentale dal Torrente Raccolana e dal Rio del Lago. La morfologia superficiale molto articolata è il risultato di diverse fasi erosive e

glaciocarsiche, nell'ambito di un'area dotata di notevole attività tettonica (Mocchiutti, 2011).

Nell'altopiano si riconoscono morfologie glaciocarsiche superficiali, ben evidenti grazie all'assenza di suolo e di vegetazione. Le forme carsiche più ricorrenti sono: doline spesso evolute in estese cavità, campi carreggiati, solchi, crepacci, scannellature e più o meno estese fratture beanti, fori di dissoluzione, pozzi da neve ed inghiottitoi.

Lungo le valli ed i fianchi delle montagne e nelle aree meno soleggiate sono ancora presenti residui dei ghiacciai perenni così come anche le morfologie glaciali sono ben visibili.

Più fasi erosive glaciocarsiche spesso impostate su elementi tettonici (fitto reticolo di faglie e fratture ad alto angolo o verticali) hanno prodotto una delle più importanti zone speleologiche d'Europa caratterizzata da una complessa rete ipogea, le cui cavità carsiche sono connesse con la parte sommitale del monte Canin mediante numerosi accessi nei pianori di Col delle Erbe, Piano del Prevala, Kaninski Podi, Goricica, M. Bila Pec, Pic Majot, M. Poviz, Cucila e Kopa. I suggestivi ambienti carsici subaerei ed ipogei formano un paesaggio riconosciuto dall'UNESCO come Patrimonio Mondiale dell'Umanità (Cucchi, Casagrande e Manca 2000, Progetto GEOSITI della Regione Friuli Venezia Giulia). La reale estensione del fenomeno carsico non è ancora stata completamente definita e, grazie ai progetti di censimento delle grotte e sorgenti, vengono spesso segnalate nuove emergenze e ambienti ipogei. In circa cento anni di esplorazione ipogea sono state censite migliaia di cavità carsiche alcune fra di loro interconnesse. Come già detto in precedenza, tale territorio appartiene alle Alpi Giulie ed è caratterizzato da successioni geologiche appartenenti al Triassico, in particolare al Norico-Retico, che nel complesso mostrano una variabilità litologica molto bassa, come mostra la carta geologica del massiccio del monte Canin a scala 1:50.000 (Ponton, 2011) (fig. 7). Le morfologie glaciocarsiche nell'altopiano tagliano la struttura monoclinale che dal basso verso l'alto è costituita:

- dalla parte sommitale della formazione della Dolomia Principale (Norico), costituita calcari dolomitici biancastri cristallini, con frattura scheggiata che si presentano stratificati in banconi di spessore mediamente intorno al metro e che a causa della minore solubilità rappresentano l'acquitrando e sono poco interessati da sviluppo di cavità carsiche. Lo spessore di questa formazione non è conosciuto in quanto è affiorante solo la parte sommitale della sequenza;

- dai Calcari del Dachstein (Retico) calcari bianchi, grigio chiari o nocciola a grana fine. Queste è la litologia più intensamente carsificata ed interessata dal complesso intreccio di cavità (gallerie, forre, pozzi, cunicoli, sale di crollo) che alimentano il sistema carsico ipogeo. La potenza di questa Unità nel Monte Canin si aggira sui 1000 metri;
- dai Calcari del Lias-Dogger che presentano caratteristiche macroscopiche simili a quelle dell'unità sottostante, risultando da esse ben distinguibili solo all'esame delle sezioni sottili. La potenza è di circa 120 metri. Nel monte Canin è assente il Giurassico medio e superiore.
- dai Calcari del Malm che sono costituiti da calcari grigio-rosati a grana fine, molto compatti, brecciati. La stratificazione è distinta, con spessori di 30-100 centimetri. La potenza complessiva dell'unità è nell'ordine dei 50 metri.
- dalla Scaglia Rossa (Cretacico sup.). Si tratta di calcari più o meno marnosi, di colore rosso mattone, o verdastro o nocciola, a frattura concoide, con noduli ed interstratificazioni di selce. Lo spessore degli strati è di 3-15 cm. La potenza complessiva non è rilevabile in quanto nell'area sono presenti solo limitati affioramenti dislocati da importanti faglie.

Da un punto di vista tettonico – strutturale l'area fa parte del settore compreso tra la faglia inversa della Val di Resia, che ha piano immergente a nord di circa 30⁰, e la linea Fella – Sava (Ponton, 2002), (Ponton, 2010). La risposta degli ammassi rocciosi alle sollecitazioni tettoniche ha generato nell'area sistemi di fratture e faglie dirette, in genere sub verticali, con direzioni prevalenti intorno a ESE-WNW e intorno a N-S (Venturini, 1990).

Queste conoscenze geologiche - strutturali dell'area carsica e della pianura alluvionale in cui scorre il fiume Isonzo ha supportato l'interpretazione dei dati idrogeochimici esposti nella presente tesi.

Il sistema carsico d'alta montagna del M. Canin studiato da Cucchi et al., (2002) in cui sono presenti sistemi ipogei con sviluppi fino a 30 km di lunghezza e profondità oltre i 1000 m, rappresenta un importante contesto in cui lo studio di superficie con indagini geofisiche permette di estendere tali conoscenze anche a territori nei quali non è possibile effettuare un'indagine diretta del sistema ipogeo e le strutture tettoniche che condizionano il carsismo e quindi la geometria e le caratteristiche dei corpi acquiferi.

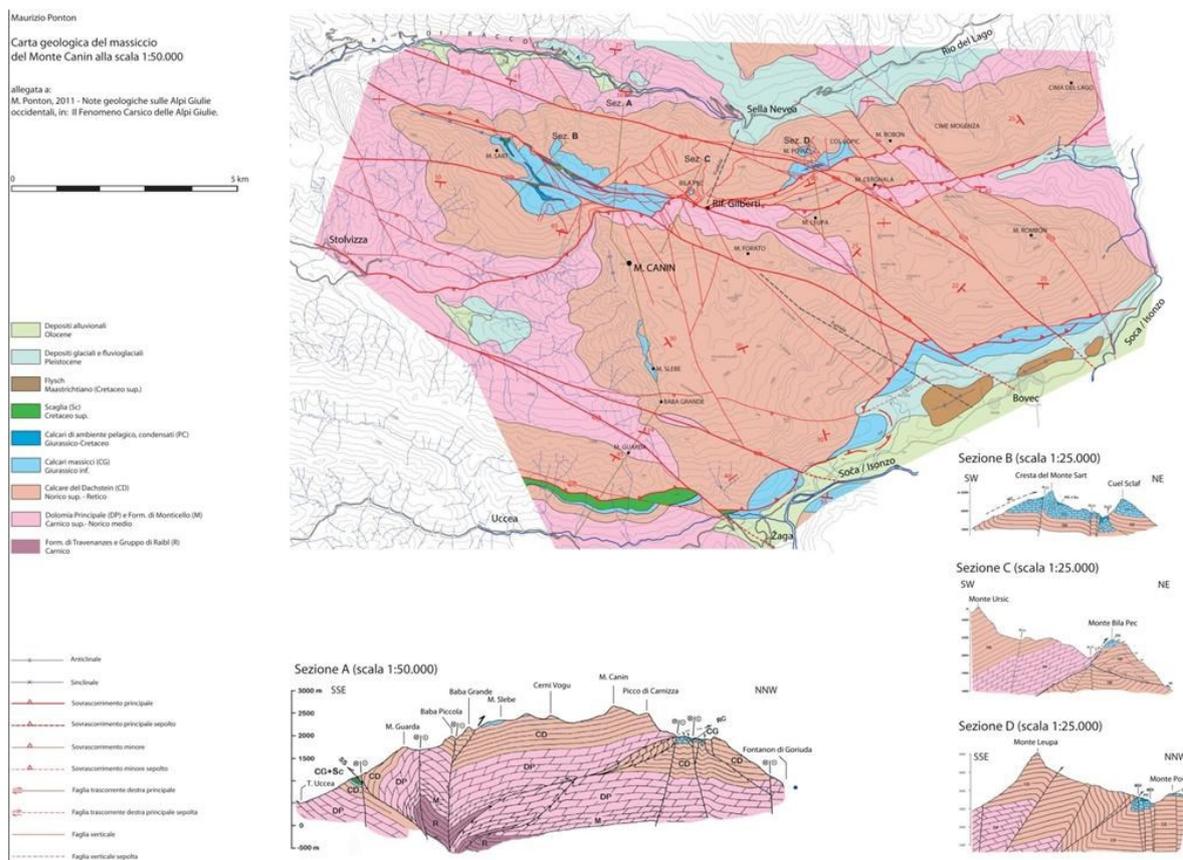


Figura 7 Carta geologica del massiccio del Monte Canin a scala 1:50.000 (Ponton, 2011)

1.3.1 Note speleologiche del massiccio Monte Canin

In circa cento anni di esplorazione ipogea sono state censite migliaia di cavità carsiche alcune fra di loro interconnesse. Uno dei primi esempi di raccolta organizzata di dati su cavità conosciute: si deve ad Edoardo Taucer che nel 1893 segnala nella rivista "Atti e memorie" cinque nuove grotte fornendone posizione degli ingressi in una carta topografica in cui erano censite anche venti cavità note del Carso triestino. Da semplici segnalazioni nel 1896 sulla rivista della Società Alpina delle Giulie "Alpi Giulie" Eugenio Boegan propose i criteri del Catasto Fondiario e Immobiliare della Trieste asburgica per realizzare il censimento degli ambienti ipogeo e su questa base oltre 300 cavità furono numerate in successione crescente ed identificate con coordinate polari gli ingressi delle grotte restituite anche in una carta topografica. L'edizione del 1911 della rivista "Mondo sotterraneo" - Circolo Speleologico e Idrologico Friulano pubblica il censimento di 153 cavità nel "Catalogo delle grotte del Friuli" con autore G.B. De Gasperi. Prima dell'inizio della prima Guerra Mondiale erano stati catastati ben 430 ambienti ipogei nel territorio della Venezia Giulia. Durante la prima guerra mondiale l'ingegner Bock nel valutare l'utilizzo delle

cavità carsiche a fini bellici identificò nuovi ambienti e fornì geometrie e volumi delle cavità note e di nuova scoperta e così ben duemila nuove grotte furono inserite nel catasto ipogeo.

Nel 1926, il volume “Duemila grotte”, edito dal Touring Club Italiano, redatto da L.V. Bertarelli fornì grande diffusione ai risultati del censimento oltre 2000 cavità conosciute nella Venezia Giulia ed alle soglie della II guerra mondiale circa 3000 cavità erano conosciute e censite. Le esplorazioni e l’attività di catalogazione riprendono negli anni ’50 quando si procede alla cancellazione dagli archivi delle cavità del territorio sloveno e si procede a scala provinciale. Negli anni ’60 la L.R. 27/66 riunisce i preesistenti catasti in un unico archivio regionale aggiornando la numerazione e solo negli ultimi anni i dati e cartografie sono stati informatizzati nel Catasto Grotte della Regione Friuli (www.catastogrotte.fvg.it).

Area	Cavità censite:	Cavità più profonda	Cavità più estesa:
Friuli	7742	960 metri <u>Abisso dei Led Zeppelin</u>	8323 metri <u>Abisso Michele Gortani</u>
Venezia Giulia	4566	960 metri <u>Abisso dei Led Zeppelin</u>	8323 metri <u>Abisso Michele Gortani</u>
FVG	3176	378 metri <u>Grotta Claudio Skilan</u>	6400 metri <u>Grotta Claudio Skilan</u>
Gorizia	435	110 metri <u>Abisso Samar di Riky</u>	320 metri <u>Grotta Regina del Carso</u>
Pordenone	1002	796 metri <u>Abisso del Col della Rizza</u>	4322 metri <u>Landri Scur</u>
Trieste	2753	378 metri <u>Grotta Claudio Skilan</u>	6400 metri <u>Grotta Claudio Skilan</u>
Udine	3552	960 metri <u>Abisso dei Led Zeppelin</u>	8323 metri <u>Abisso Michele Gortani</u>

Anche in area slovena si sta realizzando un catasto unifica fruibile in rete <http://speleologija.hr/publikacije>.

Le cavità carsiche del Monte Canin sono state ampiamente descritte e censite nel progetto Geositi da cui è estratta la seguente sintetica elencazione delle cavità che presentano

maggior sviluppo planimetrico: Abisso Michele Gortani (8323 m); Abisso Giovanni Mornig (3465 m); Abisso Marino Vianello (3145 m); Abisso Enrico Davanzo (1500 m); Abisso Carlo Seppenhofer (1500); Abisso Emilio Comici (1500 m).

Nella parte Nord-orientale si apre il Complesso del Col delle Erbe; la successione di gallerie e di pozzi verticali supera i 30 km di sviluppo ed è prossima ai 1000 metri di profondità. Le grotte principali che costituiscono il complesso sono: Abisso Michele Gortani; Abisso Enrico Davanzo; Abisso Marino Vianello; Abisso Gianni Venturi; Meandro del Plucia; Pozzo del Chiodo; L 33; Abisso U2.

Nella parte centrale si sviluppa il Complesso del Foran del Muss; le grotte principali che lo costituiscono sono: Abisso Carlo Seppenhofer; Abisso Giovanni Mornig; Abisso Emilio Comici.

1.4 Caratteristiche idrogeologiche dell'area di studio

Il Monte Canin viene considerato dal punto di vista idrogeologico una struttura unica (Casagrande e Cucchi, 2007), che si inserisce con le sue specificità e peculiarità nell'ambito delle Alpi Giulie. Il Monte Canin rappresenta uno dei più importanti acquiferi delle Alpi Giulie ed alimenta da tutti i suoi versanti importanti sorgenti. L'idrostruttura del Monte Canin rimane ben confinata da contatti con litologie impermeabili, come il Flysch, o meno carsificati come la Dolomia Principale. Nei versanti che guardano verso il Rio del Lago l'idrostruttura non presenta un limite nettamente definito, sfumando in aree di assorbimento poco estese (Casagrande e Cucchi, 2007).

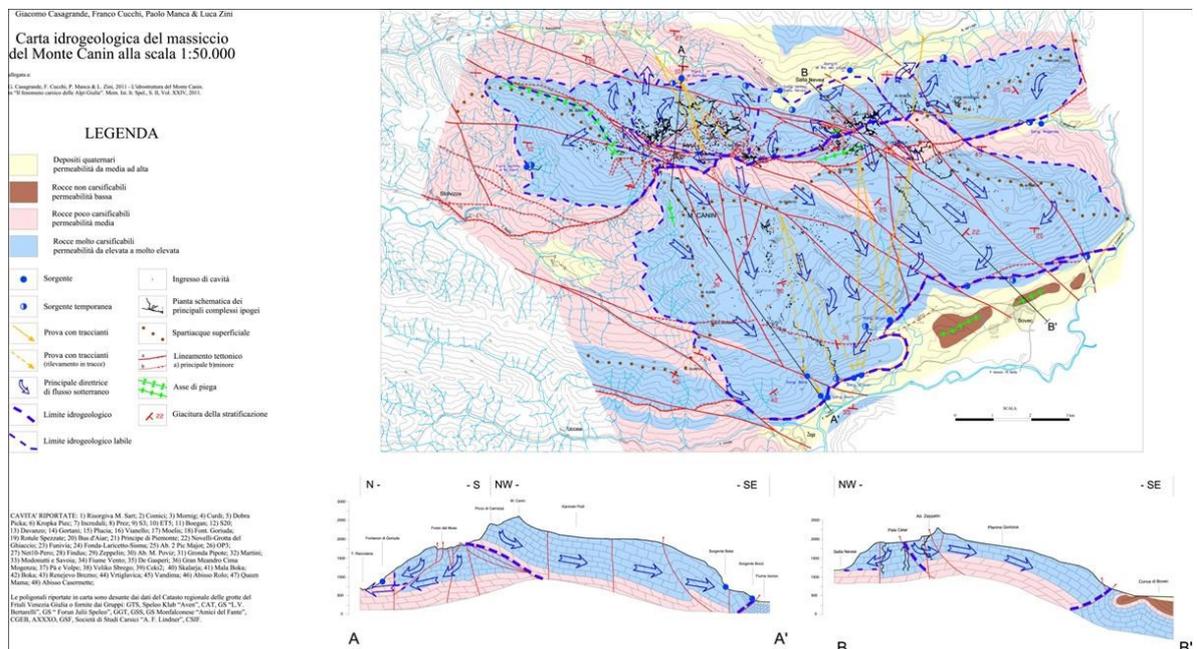
L'idrogeologia del massiccio è anche fortemente vincolata da fattori geologici e tettonico-strutturali: infatti, molti autori (Gasparo, 1983), (Ponton, 2002) sottolineano l'imponenza del reticolo di fratture, considerate come vie di drenaggio, a loro volta confinate da importanti lineamenti strutturali, che costituiscono la nervatura che condiziona l'intero sistema idrogeologico.

Agli effetti idrogeologici, i condizionamenti litologici giocano un ruolo predominante e significativo. Il principale è dato dalla geometria del contatto tra Calcari del Dachstein e la Dolomia Principale. Quest'ultima affiora con continuità alle quote più basse del versante settentrionale ed in alcuni lembi del versante meridionale e, costituisce nella maggior parte dei casi, una soglia di permeabilità per gli acquiferi carsici.

Il Calcarea del Dachstein è la roccia che caratterizza la quasi totalità del massiccio ed in cui si sviluppano i più imponenti fenomeni carsici ipogei. I calcari Giurassici (noti come Calcari Grigi) stratificamente sovrastanti, non costituiscono un limite di carsificabilità e per gli effetti idrogeologici sono del tutto assimilabili ai Calcari del Dachstein.

Per quanto riguarda i condizionamenti strutturali, vi è la presenza di singole discontinuità molto persistenti che, se dal punto di vista morfologico hanno consentito la genesi di profondi pozzi verticali, dal punto di vista idrogeologico hanno un ruolo primario nel contribuire all'elevata permeabilità e conducibilità idraulica della zona non satura.

Il retro scorrimento della Dolomia Principale sul Calcarea del Dachstein contribuisce alla formazione di uno spartiacque sotterraneo generale che si sviluppa in direzione est-ovest, immediatamente a nord delle linee di cresta e scompone l'idrostruttura in due sub-unità distinte, formanti due motivi monoclinali a giacitura opposta ed interessati, nelle zone di maggior disturbo tettonico, da strette pieghe anticlinali e sinclinali. L'unità settentrionale (gran parte nel versante italiano) immerge verso nord, quella meridionale (versante italiano e sloveno) immerge verso sud con dirette conseguenze sulle direzioni di deflusso sotterraneo, come i condotti profondi attualmente attivi.



nelle dinamiche degli acquiferi carsici (Placer, 1999) con un controllo importante sulle portate delle sorgenti, testimoniato da forti variazioni anche in aree di emergenze idriche prossimali. Queste eterogeneità hanno indotto alcuni autori a ipotizzare, all'interno del sistema carsico, lo sviluppo di strutture idrogeologiche semi indipendenti.

Nonostante la fratturazione interessa tutta la sequenza carbonatica, la minore solubilità della sequenza dolomitica fa sì che la Dolomia Principale risulti meno carsificata. La diminuzione della permeabilità viene interpretata dagli idrogeologi, come soglia di permeabilità poco conosciuta dell'acquifero carsico.

Nel massiccio del Canin sono segnalate numerosi sorgenti sia di tipo perenne sia temporanee che, riflettono un complesso sviluppo del sistema carsico legato alla eterogeneità nelle dinamiche di dissoluzione e al flusso delle acque sotterranee in relazione al grado di fratturazione e litologie interessate (Kovac, 2001). Alcune sorgenti sono identificate in cavità ben precise (come Boka, Fontanon De Goriuda, Bocic, Sart), mentre in altre l'acqua esce da fratture beanti, da interstrati o da coperture quaternarie (Ford e Williams, 1989). Queste ultime tre tipologie nei periodi più piovosi, rivelano a quote ben definite, una vera e propria fascia sorgiva controllata da due fattori principali:

- Limite di permeabilità generalmente controllato dal passaggio tra la Dolomia Principale e il Calcere del Dachstein;
- Soglia di permeabilità condizionata da fattori tettonici e litologici. E' rilevante nel versante meridionale il sovrascorrimento della sequenza mesozoica, dove la presenza di sedimenti flyschoidi crea una soglia di permeabilità dell'acquifero carsico del Canin.

Nell'idrostruttura del monte Canin è stata stimata, in fase di magra, una portata media di circa $8 \text{ m}^3/\text{s}$ d'acqua (anche se alcune sorgenti perenni hanno portate medie di alcuni ordini di grandezza maggiori) e, un aumento notevole delle portate durante le fasi di massima piena, stimato dell'ordine di $500 - 1000 \text{ m}^3/\text{s}$ (Cucchi, et al., 2002).

L'insieme di questi fattori caratterizzano il chimismo dei sistemi sorgivi determinando, in prima approssimazione, una certa omogeneità dei valori chimici fra le emergenze (Casagrande, et al., 2011).

Da un punto di vista idrodinamico il massiccio del Monte Canin è caratterizzato quasi ovunque da una circolazione idrica breve e veloce verso le sorgenti che confinano con le rispettive zone di assorbimento, individuabili già sulla base di studi di tipo strutturale. Un esempio è sicuramente il Fontanon De Goriuda che è collegato da dreni diretti alle aree di

ricarica che rispondono in poche ore all'impulso delle precipitazioni. In alcuni casi, come nella sorgente Gljun, le minori variazioni di portata hanno indotto gli autori a ritenere che il drenaggio più lento fosse attribuibile a reti interdipendenti di condotti e a fratture che giustificano l'accumulo di acque e quindi riserve idriche di maggiore entità (Casagrande, et al., 2011).

1.4.1 Le sorgenti

Nei piani di protezione degli acquiferi carsici le sorgenti rivestono un ruolo fondamentale non solo per le cospicue portate ma anche per le specifiche caratteristiche geochemiche e comportamenti idrodinamici che riflettono le complessità del sistema idrico sotterraneo. Le sorgenti sono delle finestre su acquiferi complessi di difficile monitoraggio per cui il loro monitoraggio fornisce anche indicazioni sull'impatto antropico e climatico e di rilevare l'insorgere di criticità e potenziali rischi di depauperamento quantitativo e qualitativo di queste risorse strategiche transfrontaliere. La tesi si inserisce in un programma di censimento delle sorgenti dell'area transfrontaliera in cui la loro caratterizzazione avviene attraverso schede classificative interrogabili attraverso un sistema GIS. Il geodatabase interrogato fornisce i seguenti attributi:

- nome e tipologia della sorgente di sorgente sulla base della classificazione di Civita;
- quota ed ubicazione espressa in coordinate metriche WGS 84;
- portata media massima e minima, principali parametri chimico-fisici (temperatura, conducibilità elettrica e pH).

Capitolo 2

INQUADRAMENTO METEO – CLIMATICO GENERALE DELL'AREA DI STUDIO

2.1 Introduzione

L'area oggetto dello studio, ubicata in prossimità della testata della valle dell'Isonzo, presenta caratteri climatici del tutto particolari relativi alla propria morfologia. Si tratta di regioni climatiche piuttosto distinte dalla maggior parte delle corrispondenti aree montane del comparto alpino, in particolare per ciò che riguarda le abbondanti precipitazioni. Tali peculiarità derivano dal fatto che il bacino dell'Isonzo è effettivamente definibile come un vero e proprio "crocevia" meteo-climatico. Esso si trova tra il dominio climatico padano veneto a sud-ovest, quello alpino ad ovest e nord, quello continentale - danubiano da nord-est a sud-est e quello sub-mediterraneo adriatico nei quadranti meridionali. Di conseguenza, il clima medio presenta notevoli peculiarità, derivanti da diversi fattori tra i quali i principali sono la sua collocazione geografica nella fascia temperata boreale, con latitudine fra il 45° ed il 47° parallelo. I rilievi alpini e prealpini ad andamento prevalentemente parallelo, pur non raggiungendo quote notevoli (altitudine massime 2893 m, del Triglav) e non costituendo lo spartiacque principale alpino, si dispongono con andamento prevalente W-E, costituendo una barriera climatica efficace nei confronti delle masse d'aria che arrivano dal nord Europa. Esse però tendono spesso ad aggirare ostacolo, provenendo dal bassopiano panonico e presentandosi come masse d'aria fredde e secche. Allo stesso modo, è importante la presenza del Mare Adriatico, dal quale provengono masse di aria calda e umida. Tali fattori determinano differenze climatiche anche rilevanti in alcune aree della regione. L'altitudine e la conformazione orografica danno origine a variazioni termiche e pluviometriche anche notevoli: e tali da determinare frequenti condizioni microclimatiche. Le Alpi Giulie presentano notevole complessità orografica, con cime che superano frequentemente i 2500 metri e clima continentale-alpino, mentre le Prealpi Giulie, situate più ad ovest e scarsamente elevate sono caratterizzate da caratteri climatici di transizione tra quelli alpini continentali e quelli sub – mediterranei. La catena prealpina, inoltre, rappresenta il primo importante baluardo orografico rispetto alle già citate correnti meridionali e vi si ritrovano i poli della piovosità regionale e dell'intera catena alpina. Dal punto di vista pluvio - nivometrico l'area è caratterizzata da estremi non comuni, con cumulate annue medie che toccano i 3000 millimetri e punte superiori ai 6000

mm e nivometriche stagionali che si attestano generalmente sui 10 metri annui, con punte di 17-18 metri come avvenuto nell'ultima stagione invernale. Di seguito verranno presentati gli andamenti termo-pluvio-nivometrici caratteristici degli ambienti sommitali del gruppo del Canin, considerando le serie storiche della stazione meteorologica di vetta di Kredarica. La caratterizzazione meteo-climatologica viene completata con un'analisi dei dati giornalieri, relativi agli ultimi tre anni.

2.2 Analisi statistica del dato climatologico

Per cercare di meglio caratterizzare il clima dell'area di studio sono stati analizzati i dati mensili di lunghe serie storiche, omogenee e complete per i due ambienti di alta montagna e di pianura goriziana. Ad una prima parte dello studio incentrata sulla climatologia generale, segue una seconda parte, basata su dati giornalieri, che evidenzia le caratteristiche meteo-climatiche del periodo 2011- ottobre 2014, nel quale sono stati effettuati periodicamente i campionamenti delle acque.

Per definire il clima dell'area oggetto dello studio, è stata selezionata una stazione meteorologica termo-pluvio - nivometrica di riferimento, che dispone di dati continui a partire dal 1961 e sino ai giorni nostri.



Figura 9 Veduta della stazione meteorologica di Kredarica

Relativamente alla zona di alta montagna, non essendovi delle serie storiche complete ed estese per oltre due decenni nel massiccio del Canin, si è selezionata la stazione meteorologica di Kredarica a circa 15 km ad est e situata sulla spalla orientale del Triglav

alla testata della valle del Soca ad una quota di 2515 metri (fig. 9). Essa ben descrive il clima delle aree più elevate del massiccio del Canin, vista la quota equivalente e la morfologia molto simile.

2.2.1 Temperature

Il clima termico è evidentemente di tipo alpino freddo, classificabile secondo la proposta di Koppen e Geiger (1957) come Ef (clima alpino della Tundra) in cui neppure nel mese più caldo si toccano temperature medie di 10°C. La media annua è di circa -1°C, quella di febbraio, mese più freddo, di -8,1°C, quella di luglio, mese più caldo, di 6,9°C. Di conseguenza l'escursione termica annua si attesta sui 15°C circa. Le temperature minime possono risultare negative in ogni mese dell'anno ma, sino alla metà di maggio esse sono costantemente sotto il punto di congelamento. Anche le massime rimangono generalmente negative sino alla metà di marzo e anche esse possono essere negative in tutti i mesi dell'anno. Di tali peculiarità termometriche ne risente il comportamento e soprattutto la fusione dell'abbondante manto nevoso presente mediamente tra novembre e luglio e di cui si parlerà nel paragrafo 2.2.3. Da calcoli effettuati con le vicine stazioni di Ratece, ubicata alla testata del fiume Sava ad 850 m s.l.m. di quota e di Bovec, situata nella alta valle del Soca ad una quota di 403 ms.l.m. si evince e che il gradiente termico medio verticale è di circa 0.58°C/100 m, più elevato in estate (sino a 0.8°C/100 m), meno in inverno in virtù dei frequenti fenomeni di inversione termica nei fondivalle.

La tendenza media trentennale annua e stagionale mostra (segnale comune a tutto il versante meridionale della catena alpina) una notevole variabilità intrannuale, ma con valori medi annui mai superiori alla soglia di 0°C, con un significativo incremento dei valori (figg.11 e 12), di circa 0,23°C per decennio e dunque di circa 0.7°C nel trentennio oggetto dell'analisi statistica.

Se si estende l'analisi all'intero periodo di dati disponibile 1961-2013, si osserva che un effettivo deciso aumento delle temperature si osserva negli anni '80 e che nel 2011 si è verificato il primo anno con temperature medie annue positive da quando esistono misurazioni ufficiali a norma WMO.

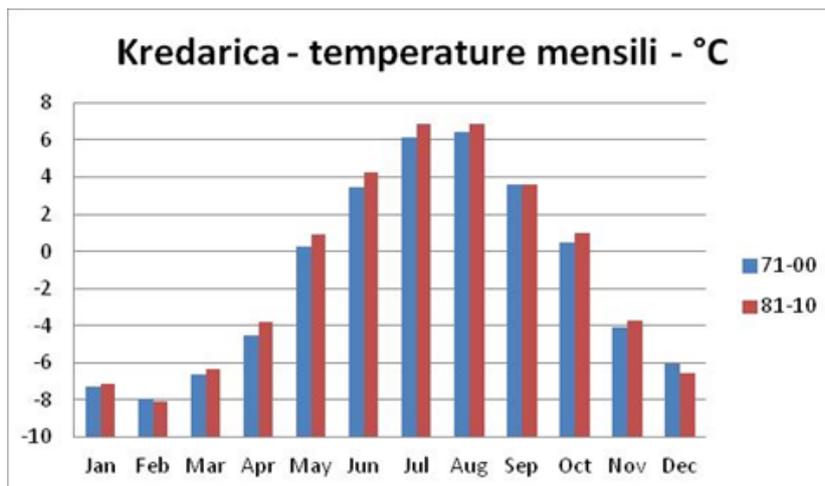


Figura 10 Medie mensili delle temperature: a confronto quelle del trentennio 1981-2010 in blu e quelle del 1971-2000 in rosso

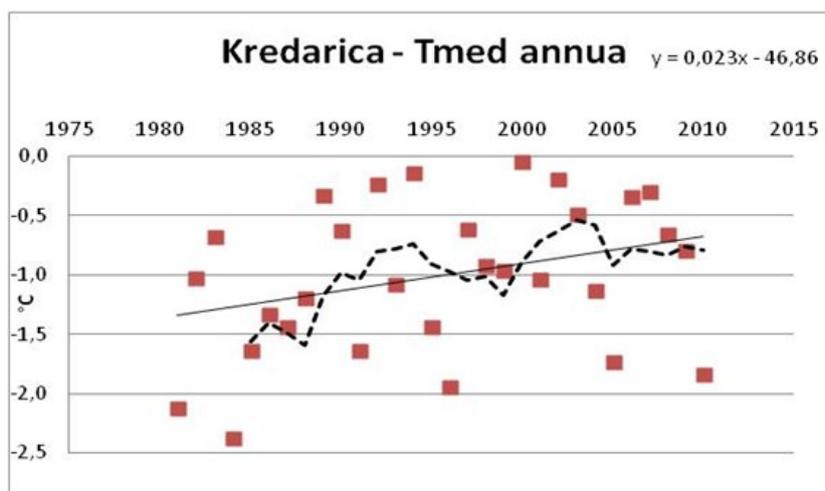


Figura 11 Andamento termico medio annuo del trentennio 1981-2010

A livello stagionale, si osserva una rilevazione ambigua: mentre nel semestre “caldo” (primavera ed estate) si osservano aumento più marcati rispetto alla media annua, in inverno tale incremento è molto modesto ed in autunno si osserva addirittura un lievissimo calo dei valori medi. Il numero dei giorni di gelo (con $T_{min} < 0^{\circ}C$) è di circa 300 mentre quello dei giorni di ghiaccio (sempre al di sotto di $0^{\circ}C$) è di circa 125.

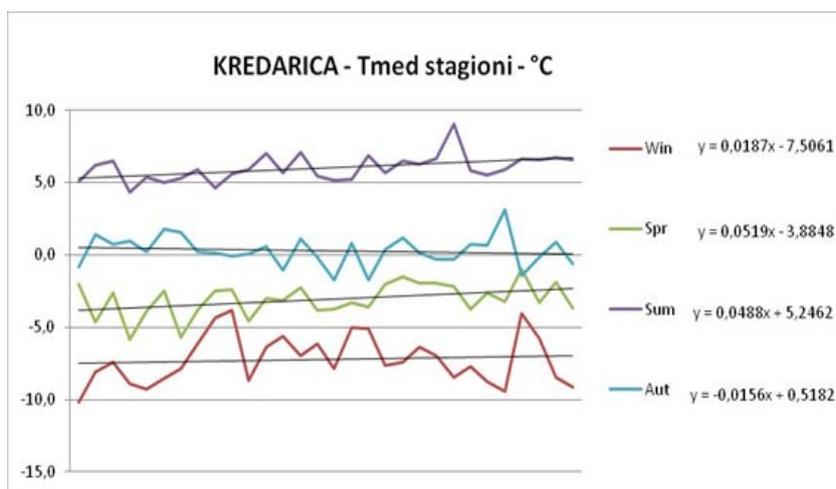


Figura 12 Andamento termico medio stagionale del trentennio 1981-2010

2.2.2 Precipitazioni totali

La misura delle precipitazioni in ambienti alto montani rimane un problema di difficile soluzione, in virtù dei forti venti che in generale accompagnano i fenomeni meteorici solidi o liquidi, ne determinano una notevole sottostima (Fazzini et al., 2006).

In generale, nell'area di cresta del Canin cadono annualmente poco oltre i 2000 mm di precipitazioni totali (liquide più equivalente in acqua delle neviccate). Questo dato è evidentemente sottostimato, dato che nei sottostanti fondi valle afferenti al bacino del Soca, i totali tendono localmente a sfiorare i 3000 mm.

Il regime meteorico è di tipo sub continentale, con due distinti periodi: uno invernale caratterizzato da un relativo minimo assoluto mensile e stagionale ed uno più esteso temporalmente da giugno a novembre, più piovoso. Essi sono intervallati dalla stagione primaverile, caratterizzata da precipitazioni in aumento (fig. 13).

Evidentemente, se in autunno prevalgono i fenomeni precipitativi (pioggia o neve) di tipo frontale, dunque di debole o moderata intensità, nella stagione estiva - tra luglio e settembre (fig. 15) sono molto frequenti i fenomeni temporaleschi di tipo convettivo, apportatori di precipitazioni molto intense. L'analisi del trend per il trentennio più recente (fig. 14) evidenzia un segnale pluviometrico con variabilità intrannuale e valori totali compresi tra 1500 e 2900 mm. Si osserva altresì un accenno di periodicità di circa 15 anni (massimi nel 1987 e nel 2001, con tendenza a nuovo massimo nell'anno corrente 2014 (oltre 3300 mm al 1 novembre).

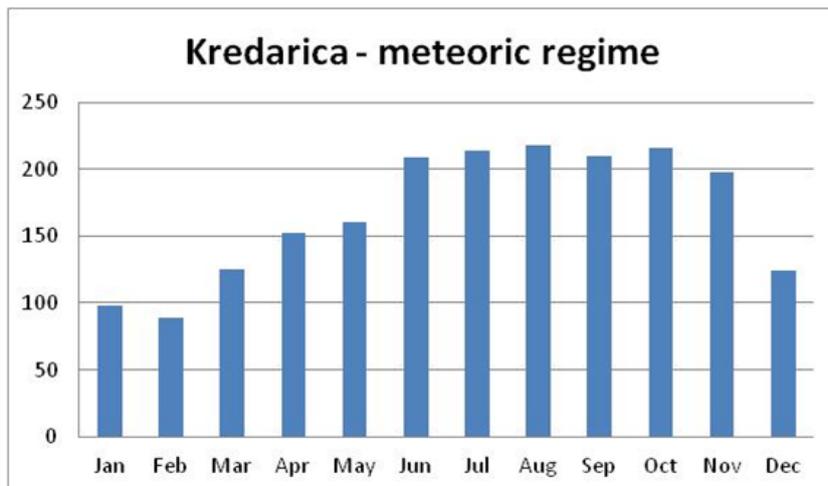


Figura 13 Regime meteorico delle precipitazioni

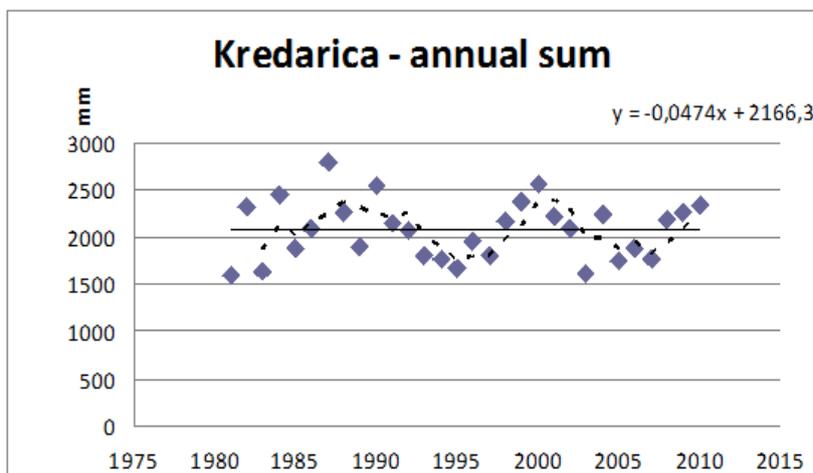


Figura 14 Trend meteorico annuo relativo al trentennio 1981-2010

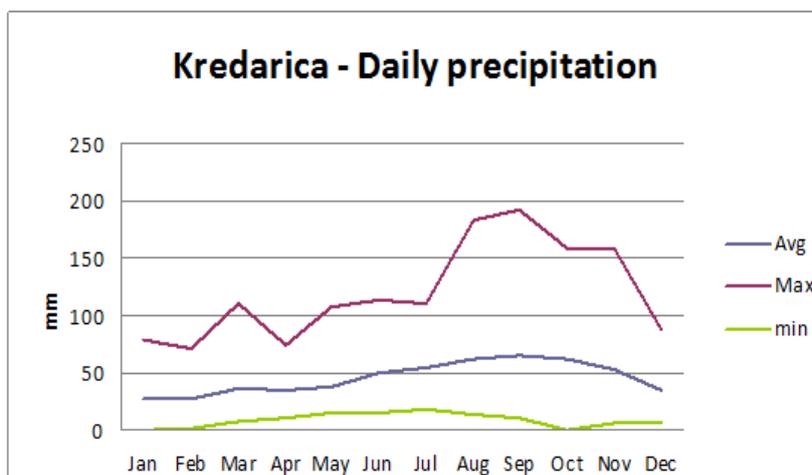


Figura 15 Distribuzioni mensile delle precipitazioni giornaliere

Anche il segnale giornaliero (fig.16) non sembra mostrare variazioni significative nel corso del trentennio oggetto dello studio; si assiste ad un lievissimo incremento evidenziato dalla retta interpolante; tale evidenza è però giustificabile con alcuni outliers che portano il coefficiente angolare della retta verso l'alto, negativi all'inizio della serie (53 e 54 mm nel 1982 e 1986) e positivi negli anni più recenti 194 mm nel 2008, 202 mm a gennaio 2014. Quanto al numero di giorni con precipitazioni occorre fare una scontata ma evidente precisazione: alle quote sommitali del massiccio del Canin, prevalgono le precipitazioni di tipo nevoso, per cui è necessario distinguere il segnale pluviometrico da quello nivometrico. In media sono 76 i giorni con precipitazioni liquide o misti a neve (fig. 17).

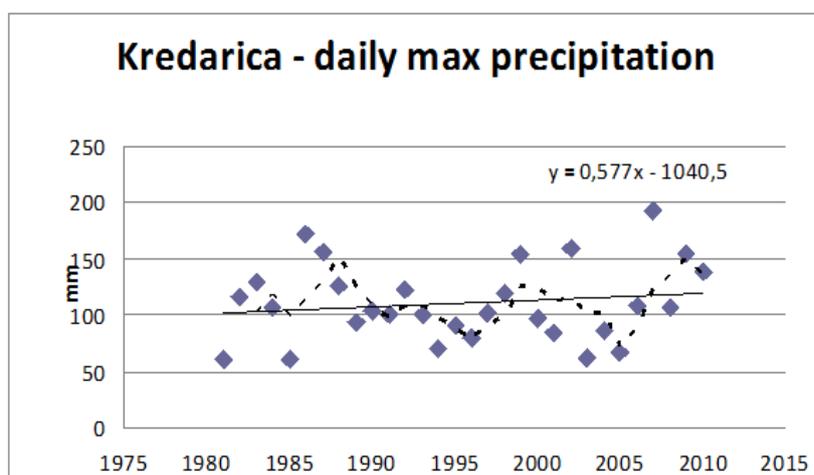


Figura 16 Distribuzione trentennale dei massimi giornalieri annuali di precipitazione

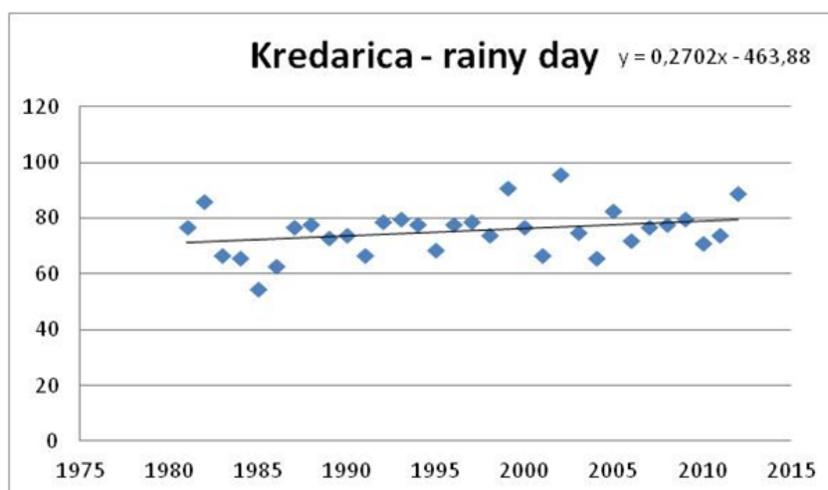


Figura 17 Trend trentennale relativo ai giorni di pioggia (> 1mm)

La distribuzione mensile delle precipitazioni vede un segnale di tipo gaussiano, con un forte massimo tra giugno ed agosto (14-16 giorni) e valori in rapida decrescita verso primavera ed autunno (nei quali prevalgono i giorni “nevosi” la tendenza recente è improntata ad un lieve incremento, derivante da una maggiore frequenza di giorni piovosi non solo nel trimestre estivo ma anche in settembre ed in ottobre).

2.2.3 Nivometria

Alle quote sommitali dei massicci friulani e sloveni che delimitano il bacino del Soca - Isonzo, la neve è il fenomeno meteorologico senza dubbio più ricorrente ed importante anche ai fini dell'evoluzione geomorfologica e dell'aspetto idrogeologico e geochimico degli acquiferi. A causa delle peculiarità evidenziate nell'introduzione al capitolo, l'area oggetto dello studio presenta un quadro nivometrico notevole, con precipitazioni costanti e particolarmente abbondanti a partire dai 1500 metri circa. La stazione nivometrica automatica di Livinal ubicata a 1835 metri in prossimità del rifugio Gilberti, sul versante friulano del massiccio rappresenta di fatto il polo della nevosità delle Alpi centro - orientali (Fazzini et al., 2009).

Cadute di neve significative si osservano tra la fine di ottobre e la prima metà di giugno ma, in ogni mese dell'anno, si possono verificare neviccate con attecchimento al suolo. Sempre riferendoci al trentennio di riferimento 1981-2010 per la stazione di Kredarica, possiamo affermare che le cumulate medie annue si attestano sui 1026 cm, distribuiti in circa 118 giorni. Tale valore, come per le precipitazioni liquide, è notevolmente sottostimato, in virtù non solo dei forti venti che accompagnano le precipitazioni solide, ridistribuendo la neve fresca, ma anche del meccanismo di assestamento del manto nevoso nelle 24 ore che trascorrono tra due rilevamenti successivi.

Il regime nivometrico (fig. 18) è tipicamente alpino di alta quota, di tipo bimodale con un massimo principale in primavera, un secondo massimo tra fine autunno ed inizio inverno ed un “minimo” nel cuore dell'inverno. E' importante evidenziare che neviccate significative si osservano anche all'inizio dell'estate e ciò influisce non poco sulle caratteristiche geochimiche delle acque di falda.

Considerando anche gli apporti nevosi che si verificano nel mese di giugno, le cumulate medie stagionali ammontano a circa di 1000 cm (circa 10 metri), distribuite in circa 115 giorni.

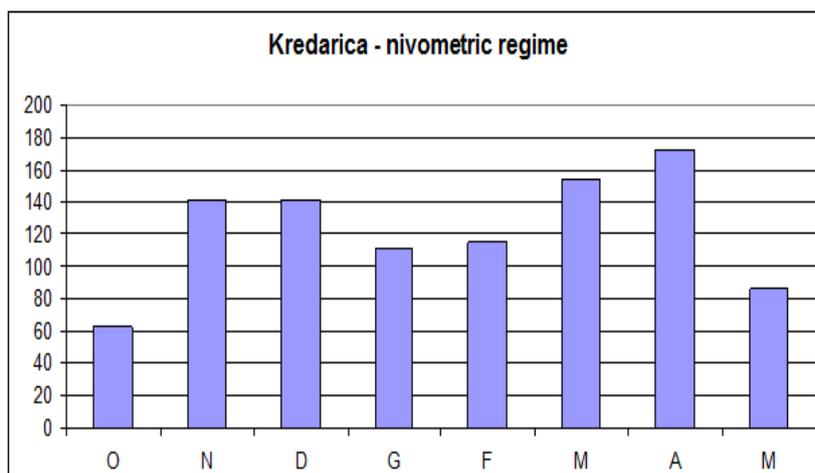


Figura 18 Regime nivometrico medio per il periodo 1981-2010 alla stazione di Kredarica

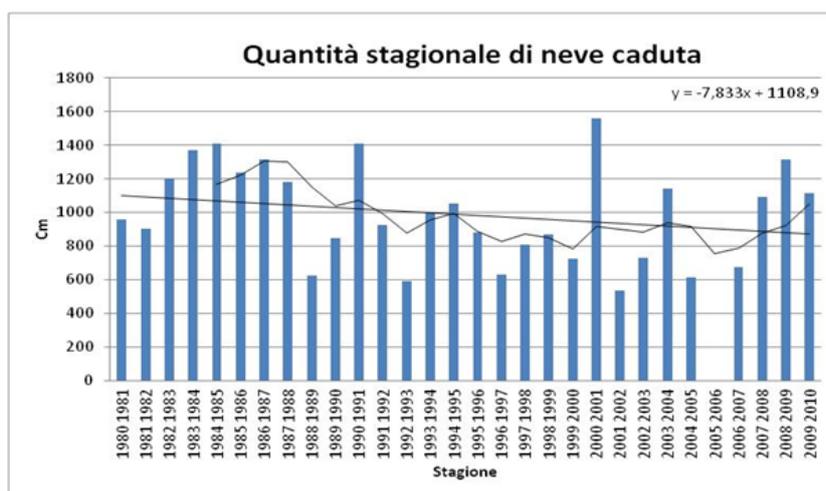


Figura 19 Trend nivometrico medio per il periodo 1981-2010. Stazione di Kredarica

In perfetta relazione con la quantità di neve caduta, il mese di aprile risulta essere quello con più giorni nevosi (circa 18). La tendenza media del fenomeno mostra un evidente calo delle precipitazioni, stimabile per il periodo di studio in circa 8 cm/anno probabilmente derivante da una maggiore scarsità di apporti solidi nel trimestre autunnale.

E' da rimarcare che, con gli eccezionali apporti nevosi registrati nella stagioni 2012-13 e 2013-14 (oltre 17 metri), il bilancio risulta essere decisamente meno negativo.

I giorni di permanenza della neve al suolo sono in numero molto abbondanti. Mediamente la neve rimane al suolo dalla prima decade di novembre sino alla metà di luglio per un totale di circa 260 giorni. Il trend trentennale non mostra variazioni significative, con un calo nell'ultimo trentennio di dieci giorni di meno (fig.20).

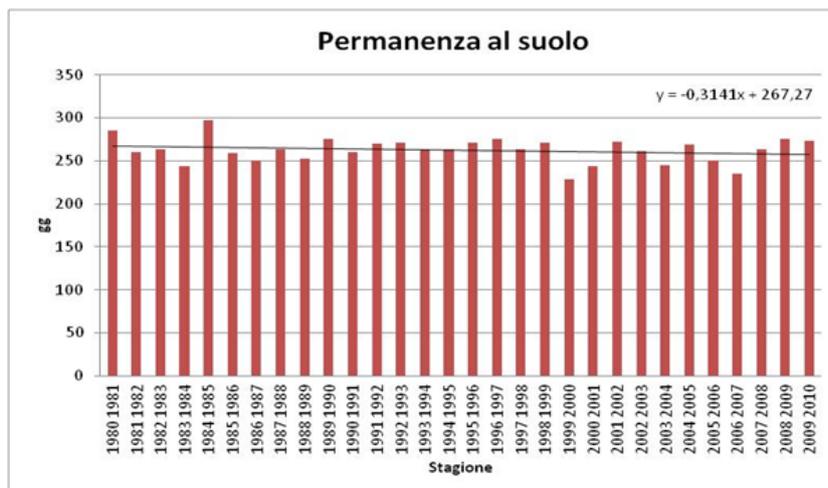


Figura 20 Numero di giorni con permanenza della neve al suolo per il periodo 1981-2010 stazione Kredarica

2.3 Analisi Meteo climatica del periodo 2011-2014

L'analisi statistica meteo climatica effettuata su dati giornalieri, relativamente al periodo di svolgimento del presente studio di dottorato, ha come obiettivo quello di evidenziare eventuali peculiarità tematiche rispetto alle appena evidenziate medie trentennali, con possibili risvolti sulla geochimica delle acque analizzate.

Relativamente alle temperature medie annue, non si osservano variazioni medie e picchi estremi rispetto al periodo climatologico analizzato, i valori medi degli anni 2013 e 2013 (fig. 21) sono equivalenti rispettivamente di 0,1 e 0,2°C dunque di circa 1°C al di sopra delle medie climatiche. Si osserva un segnale decisamente sotto media nella seconda parte dell'inverno 2012 (febbraio storicamente noto per la lunga irruzione di aria artica continentale), con primavera in linea con le medie ed estati particolarmente miti in relazione alla quota del sito di rilevamento.

L'inverno 2014 si contraddistingue per la relativa "mitezza" degli estremi (T min mai inferiore ai -15°C) mentre l'estate si è delineata come decisamente fresca, con numerosi giorni di gelo anche in luglio ed agosto.

Per ciò che concerne le precipitazioni, dopo un autunno 2011 e un inverno 2012 freddi, ma piuttosto secchi, si è assistito a lunghe fasi estremamente perturbate con abbondantissime precipitazioni per lo più a carattere nevoso. Spiccano il semestre invernale 2012-2013 con alcune cumulate giornaliere superiori a 100 mm nel novembre 2012 e soprattutto l'intero

anno idrologico 2014, caratterizzato da precipitazioni record nei mesi di gennaio, febbraio, aprile, maggio e luglio (fig. 22).

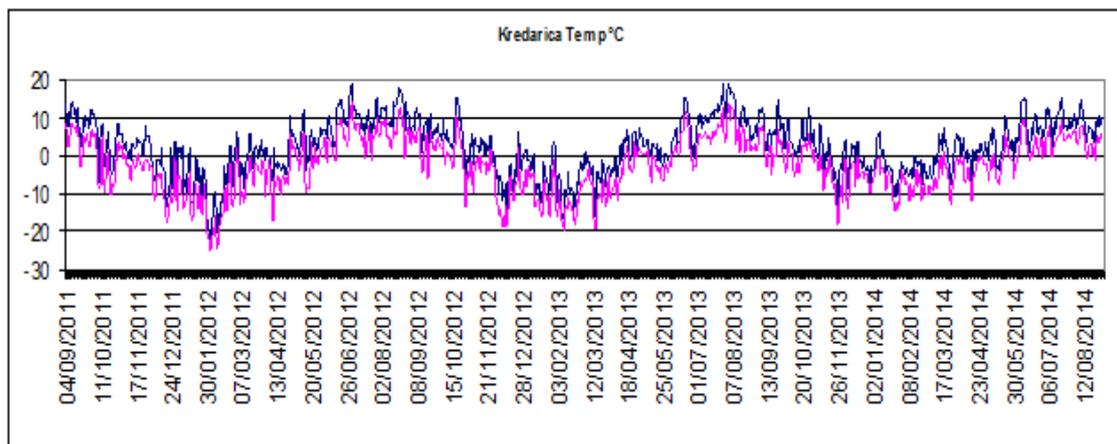


Figura 21 Andamento termico giornaliero alla stazione Kredarica per il periodo settembre 2011-settembre 2014

Il segnale nivometrico non è particolarmente uniforme, con l'inverno 2011-2012 rigido ma con nevicate complessivamente inferiori alle medie (circa 700 cm totali) ed i successivi due inverni eccezionalmente lunghi e nevosi nonostante le temperature complessivamente miti (figg. 15 e 16). Più in particolare, nel 2012-13 sono caduti circa 14 metri di neve mentre nell'ultima stagione 2013-2014 si sono superati i 17 metri, a fronte di una media di circa 10 metri nell'ultimo trentennio.

Le cadute di neve verificatesi nel mese di ottobre sono state presto rimpinguate da notevoli apporti nel mese di novembre. Dall'esame della fig. 22, risulta inoltre evidente come a fronte di un'elevatissima frequenza di fenomeni nevosi, anche le cumulate giornaliere sono state più abbondanti negli ultimi due inverni. Ciò in relazione al fatto che, mentre nell'inverno 2011-2012 sono prevalsi i flussi nord-occidentali che, normalmente apportano nell'area nevicate di moderata intensità perché più "secchi" e "freddi"; nelle ultime due stagioni il pattern meteorologico prevalente è stato quello "classico" (Fazzini, 2009), con la formazione di una depressione ben strutturata a tutte le quote sul golfo di Genova, in movimento verso levante che richiama masse d'aria mediterranee prefrontali che si destabilizzano per il sollevamento orografico al quale sono sottoposte. Esse apportano di conseguenza precipitazioni intense ed estese nel tempo. A livello di persistenza della neve al suolo (fig. 24), il segnale ha risentito in maniera netta dell'eccezionale innevamento

verificatosi nelle ultime due stagioni e del quadro termico rigido che ha caratterizzato l'inverno e la primavera 2012.

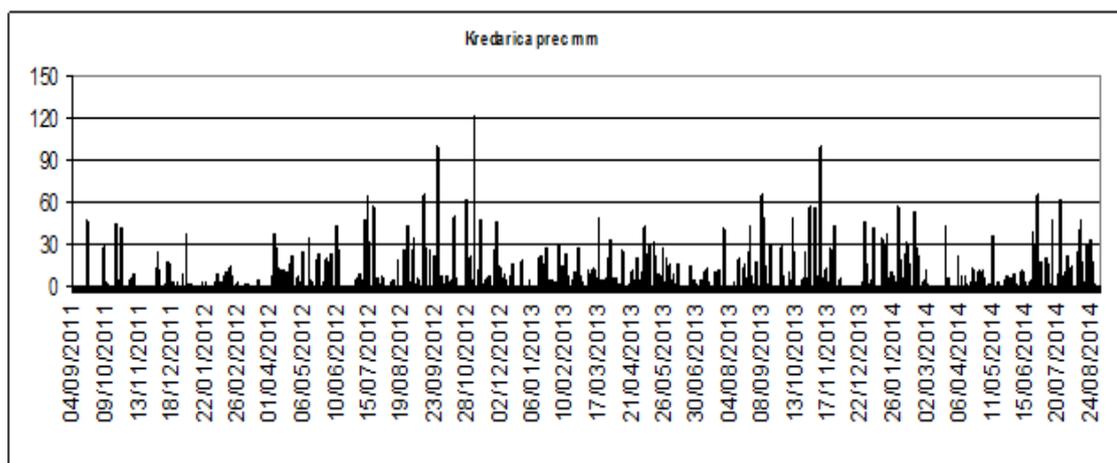


Figura 22 Precipitazioni totali giornaliere alla stazione di Kredarica. Per i fenomeni nevosi, sono stati riportati gli equivalenti della neve in acqua

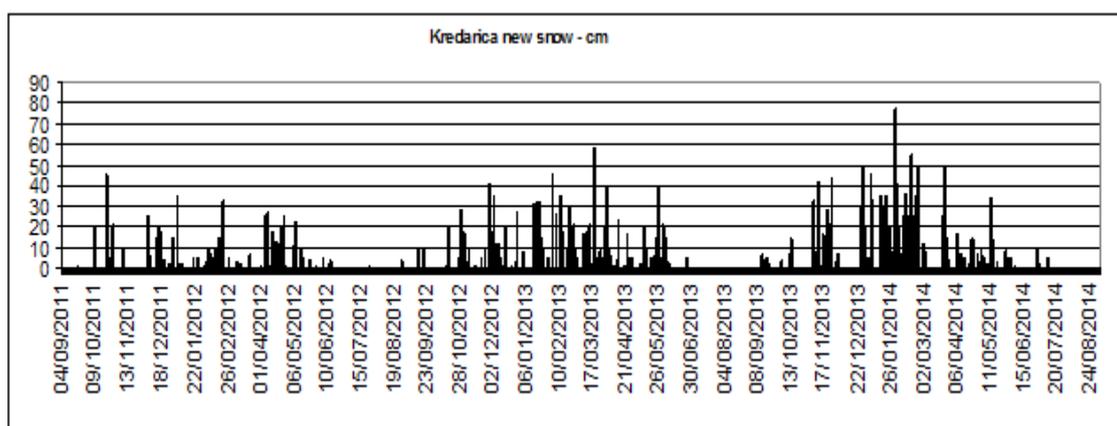


Figura 23 Andamento nivometrico giornaliero alla stazione di Kredarica

Nella stagione 2011-2012, nonostante il manto sia risultato essere poco abbondante (con spessori massimi inferiori ai 250 cm), esso è persistito al suolo per circa 235 giorni, evidenziando una forte ablazione solo nella terza decade di maggio e scomparendo del tutto intorno al 20 giugno. Nelle due stagioni successive in cui il manto nevoso al suolo ha rispettivamente toccato i 490 ed i 570 cm. Il manto è rimasto al suolo per circa 250 giorni avendo esordito più tardi, alla fine di ottobre, ma rimanendo al suolo sin oltre la metà di luglio, con una fusione graduale a partire dalla fine di maggio.

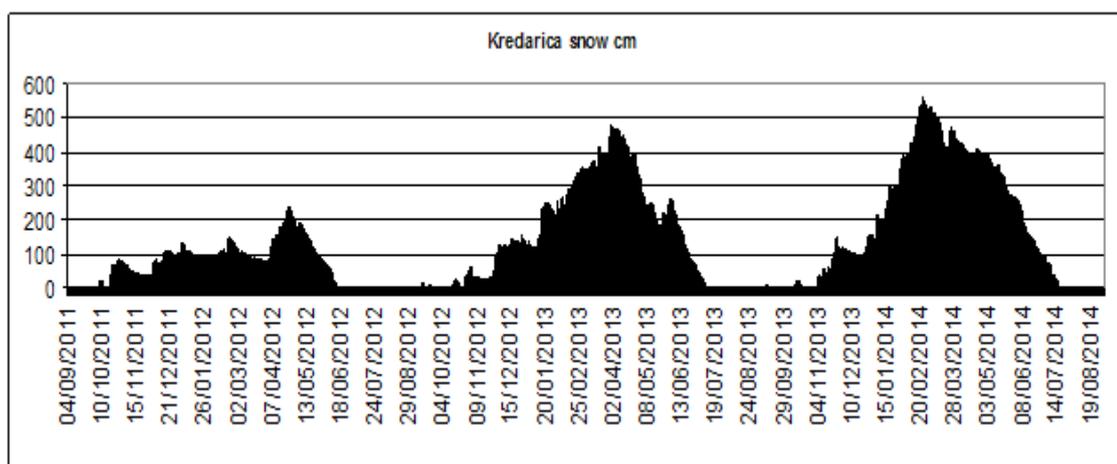


Figura 24 Andamento dell'altezza totale manto nevoso al suolo nelle ultime tre stagioni alla stazione di Kredarica

2.4 Caratterizzazione climatologica – dinamica

Essendo l'area oggetto di studio situata in prossimità dello spartiacque principale tra Mare Adriatico (bacino Mediterraneo) e Mar Nero, essa risente di passaggi perturbati provenienti da differenti aree climatologico - dinamiche del continente europeo e delle acque che lo circondano. Evidentemente, le caratteristiche fisiche di queste ultime determinano precipitazioni di diversa intensità e/o abbondanza.

Assumendo come punto di riferimento la classificazione dei tipi di tempo creata da Fazzini (2007), valida in particolare per le alpi orientali, ed incrociando tale classificazione con i quantitativi di neve fresca caduti nella stazioni di misura di riferimento di Kredarica (2514 m) Log Pod Mangrtom (670 m) e Rifugio Gilberti (1836 m), si può affermare che le situazioni sinottiche che apportano in assoluto maggiore nevosità, oltre ad essere molto frequenti nel periodo analizzato 2011-2014, sono quelle legate ad avvezioni di aria mediterranea, intesa come prefrontale rispetto alla formazione ed all'approfondimento di un minimo dinamico tra il Golfo del Leone, il Golfo di Genova e l'alto Tirreno (situazione *deprgg* e *SW*) (figg. 25(a) e 25(b)).

Nella figura 25(a) è evidente la disposizione dei centri di pressione al suolo ed in quota, oltre che il movimento dei fronti associati ai sistemi depressionari: in bianco sono riportate le isobare al suolo mentre i differenti colori si riferiscono all'altezza geo potenziale in quota; a colori dal verde verso il violetto corrispondono basse pressioni equivalenti, mentre procedendo verso il rosso, si hanno alte pressioni equivalenti. Si nota la presenza di una depressione al suolo sul Golfo ligure alla quale è associata una saccatura fredda in quota

avente asse esteso dalle Isole Britanniche alle Isole Baleari, ne consegue un flusso di correnti da sud - est al suolo e da sud - ovest in quota.

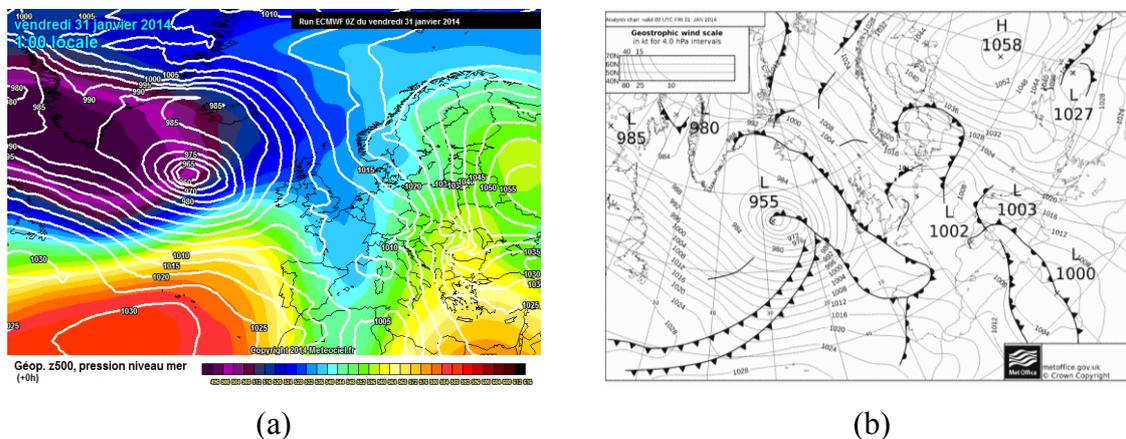


Figura 25 (a): campi di pressione e geopotenziale a 500 Hpa riferite alle ore 00 UTC del 31 gennaio 2014. Nel cerchio è contenuta l'area oggetto dello studio; (b) Carta al suolo con fronti relativa alle 00 del 31 gennaio 2014

In figura 25(b) viene confermato come la massa d'aria foriera di abbondanti precipitazioni sia di origine mediterranea e spinga verso nord un fronte caldo che apporta precipitazioni abbondanti anche grazie alla particolare complessità orografica del versante meridionale (sopravento) del massiccio del Canin.

Con circolazione atmosferica di tipo occidentale derivante da forti contrasti barici e termici tra anticiclone delle Azzorre e depressione d'Islanda, l'area oggetto di studio riceve fenomeni piovosi o nevosi non particolarmente abbondanti, specie se le ondulazioni ad essa connessa sono blande, ma essi possono essere estesi temporalmente (fig. 26(a)) ed è da escludere con elevata probabilità qualsiasi fenomeno temporalesco, visto lo scarso *shear* verticale del vento. Le cumulate nivometriche massime rilevate nelle 24 ore non superano mai i 30 centimetri o i 60 millimetri di pioggia; i fenomeni sono più abbondanti in caso di passaggio di fronti caldi piuttosto che di fronti freddi.

Con correnti mediamente settentrionali legate sinteticamente al passaggio di una saccatura fredda o di una goccia fredda in quota che trasporta masse d'aria di origine polare marittima o intermedia, provenienti dal Mare del Nord o dall'Oceano Atlantico settentrionale (figure 26(b) e 27), le precipitazioni sono a prevalente carattere temporalesco in ogni periodo dell'anno; le nevicate sono generalmente poco abbondanti, mai superiori ai 20 cm/24 ore e a bassa massa volumica.

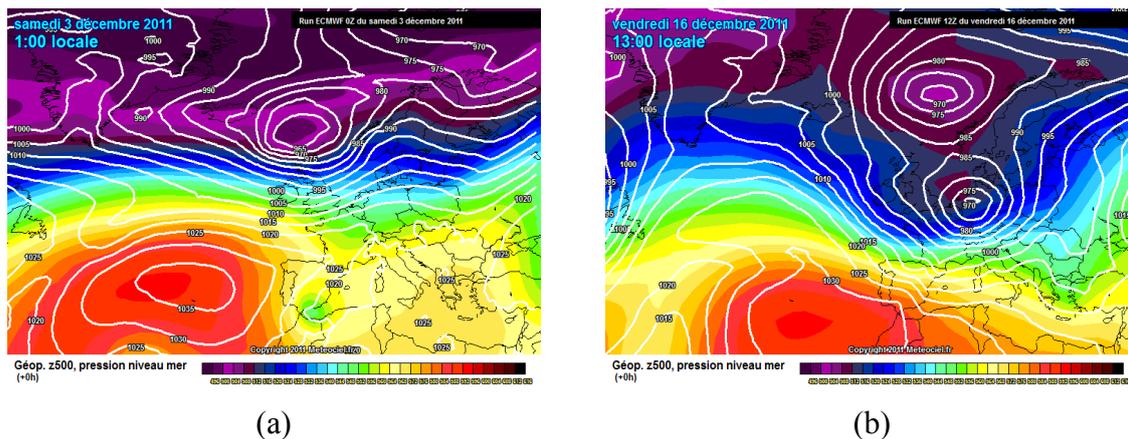


Figura 26 (a) Carta al suolo e geopotenziale a 500 hPa relativa alle 00 UTC di sabato 3 dicembre 2011; (b) Carta al suolo e geopotenziale a 500 hPa relativa alle 00 UTC di sabato 3 dicembre 2011

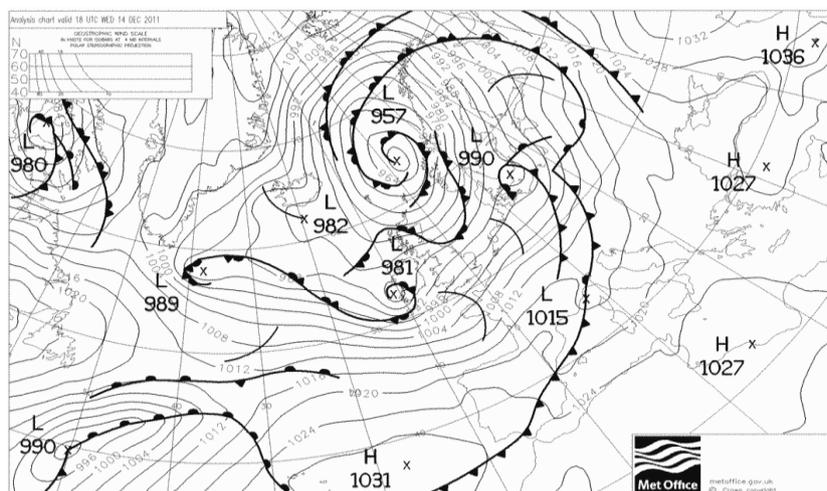


Figura 27 Carta al suolo con fronti relativa alle 18 del 14 dicembre 2011

In occorrenza di altre tipologie di circolazione non si hanno precipitazioni degne di nota, vista la relativa eventuale lontananza dal centro depressionario piuttosto che dal richiamo di masse d'aria fredde e secche coinvolte nel tipo di tempo perturbato.

CAPITOLO 3

LA GEOCHIMICA DELLE ACQUE

3.1 Introduzione

Nel presente capitolo viene illustrato brevemente il comportamento geochimico delle acque del sistema Carsico in relazione alle condizioni microclimatiche, geomorfologiche e geologiche. I sistemi carsici, pur ospitando risorse idriche di elevate qualità idonee per l'uso idropotabile (risorse strategiche) sono poco conosciuti per il complesso sviluppo di fratture che condizionano flusso e tempi di interazione acqua-roccia. Alcuni modelli geochimici sono stati formulati per analizzare le funzioni idrologiche degli acquiferi carsici e in pochi casi sono disponibili modelli sul flusso e stime quantitative delle variazioni di portata (Atkinson, 1977; Larocque et al., 1998). I numerosi metodi proposti sono tematici e raramente l'approccio è stato multidisciplinare. In questo lavoro per decifrare e descrivere il funzionamento del sistema acquifero carsico del Monte Canin si è utilizzato sulla base della letteratura e integrazioni fornite dal progetto ASTIS le seguenti informazioni:

- Osservazioni geologiche e geomorfologiche, quali prove di pompaggio ((McConnell 1993; Trailkill, 1988) prove con traccianti (Goldscheider, et al. 2008; Kass, 1998; Kogovsek, et al. 2003)
- L'analisi spettrale e correlazione, analisi wavelet (Angelini, 1997; Jukic' e Denic'-Jukic', 2011; Labat et al, 2000; Larocque, 1997; Mangin, 1975; Panagopoulos e Lambrakis, 2006; Rahnamaei et al., 2005),
- Indagini geofisiche per definire le geometrie e le caratteristiche petrofisiche (permeabilità) dei corpi acquiferi (Jacob et al, 2008),
- Analisi statistiche quali curve di regressione (Atkinson, 1977; Birk e Hergarten, 2010; Kovács e Perrochet, 2008; Mangin, 1984; Milanovic, 1981; Shevenell, 1996);

Tale approccio è stato integrato ai fini della tesi da:

- Analisi geochimiche ed isotopici (Aquilina et al, 2005;. Emblanch et al, 2003);
- Per le analisi statistiche è risultato utile il metodo della statistica in analisi multivariata delle componenti principali (PCA).

Le indagini geochemiche condotte hanno supportato la ricostruzione del modello concettuale del sistema acquifero prodotto per l'area transfrontaliera Italia - Slovenia. Nello specifico la tesi ha definito le relazioni fra variazioni dei parametri chimico-fisici e geochemici e ciclo stagionale meteo-climatico ed ha analizzato e le derive indotte dai cambiamenti climatici.

Le indagini sulle morfologie carsiche disponibili in letteratura, aggiornate con lo studio idrogeologico del Progetto ASTIS ed integrati con i dati geochemici della presente tesi hanno definito un modello concettuale di base del sistema carsico del Monte Canin che individuano i seguenti settori: a) insaturo o di infiltrazione collocato a quote al di sopra del limite di innevamento che consente grazie alla morfologia a catino dei pianori di convogliare le precipitazioni nevose verso l'acquifero; b) zona satura o freatica ad elevato grado di carsificazione di composizione calcarea c) acquitardo (dolomia triassica a basso grado di carsificazione) che controlla quota, ubicazione e portata delle sorgenti.

La zona infiltrazioni consiste di due parti: la epicarso e zona di transizione. L' epicarso è la zona superiore delle formazioni carbonatiche particolarmente corrose e fratturati, a causa dello stress tettonico, di strutture sin-sedimentarie (superfici di dissoluzione e filoni sedimentari) e dell'azione glacio carsica che nel quaternario hanno modificato il paesaggio del Monte Canin. Strutture carsiche di superficie che per il particolare assetto geologico, ed idrogeologico del complesso montuoso del Canin ha portato allo sviluppo di pianori che consentono l'accumulo e lento scioglimento della neve e di convogliare l'acqua di fusione verso uno dei più imponenti sistemi carsici europei. Le caratteristiche qualitative e quantitative delle acque dipendono dall'innnevamento, regime pluviometrico e quadro termico nei mesi primaverili ed estivi (il principale parametro che sembra incidere maggiormente sulla ricarica degli acquiferi è la velocità di fusione della neve). Questi parametri microclimatici hanno subito importanti cambiamenti e il deficit di apporto idrico ha favorito apporti di acque profonde con effetti negative sulla qualità delle acque. Le acque di circolazione profonda che possono interagire con gli acquiferi più superficiali in concomitanza con periodi di bassa apporti idrici hanno un'impronta chimica riconoscibile derivate da lunghe interazioni acqua-roccia. Arricchimenti in specifici elementi chimici consentono di identificare le aree di provenienza e la composizione delle rocce che ospitano le acque.

Forti scambi tra acque superficiali e sotterranee caratterizzano l'alveo del fiume Isonzo che è estremamente vulnerabile all'impatto climatico e/o eventuali pressioni antropiche, per cui

i piani di mitigazione dei rischi di *pollution* per l'acquifero richiedono interventi di messa in sicurezza della rete idrica superficiale. da un punto di vista generale, mediante le modalità con cui l'acqua interagisce con i diversi sistemi geologici è possibile determinare sia l'evoluzione ambientale del sistema che valutare i possibili rischi di vulnerabilità del sistema stesso.

Per tale motivo è importante determinare i parametri chimico-fisici delle acque come temperatura, pH e conducibilità elettrica, la composizione chimica degli elementi maggiori ed in tracce, la composizione isotopica delle acque. Questi sono i componenti che vengono misurati in laboratorio, e che servono a risalire ai vari processi geochimici, come i processi di scambio ionico, la formazione e dissoluzione dei carbonati, i processi redox e alterazione chimica.

In particolare, viene di seguito descritto tutti i processi geochimici che coinvolgono le acque continentali, in quanto esse sono oggetto di studio nel presente lavoro.

3.2 Geochimica del ciclo idrologico

Gli elementi chimici disciolti nelle acque continentali provengono dall'alterazione della crosta terrestre e dalla natura e composizione dei fluidi di origine endogena. Infatti, l'acqua erode e mediante processi di dissoluzione dei minerali (*weathering*) si avvale del contributo dei gas presenti sia in atmosfera sia nel sottosuolo. Le acque continentali sono notevolmente meno saline delle acque degli oceani, così come le acque dei fiumi contengono meno sali disciolti generalmente delle acque sotterranee in quanto i tempi di residenza sono significativamente più brevi (Berner et al., 1996; Dongarrà e Varrica, 2008). Nelle acque continentali spesso prevalgono gli elementi alcalino terrosi sugli alcali e lo ione bicarbonato riveste un ruolo predominante. Means et al., (1981) e Stallard ed Edmond, (1981) stabilirono la "gerarchia degli ioni", in base alla importanza relativa delle sorgenti marina e continentale (naturali e da inquinamento):



La distribuzione di frequenza in ordine di abbondanza degli elementi chimici nelle acque naturali viene mostrata in figura 25. Altri elementi sono poco presenti nelle rocce e quindi sono anche poco abbondanti nelle acque e queste vengono definiti elementi in traccia (Mn,

Fe, Al, U, Sr, Ba, Ni, Cr ecc.). Tali elementi risultano essere più o meno presenti in quantità apprezzabili e il tutto dipende dalla loro disponibilità di tali elementi nelle rocce alla loro affinità per la fase liquida ed alla capacità di accumularsi nelle acque senza che la formazione di una fase solida ne limita la presenza (Dongarra' e Varrica, 2008).

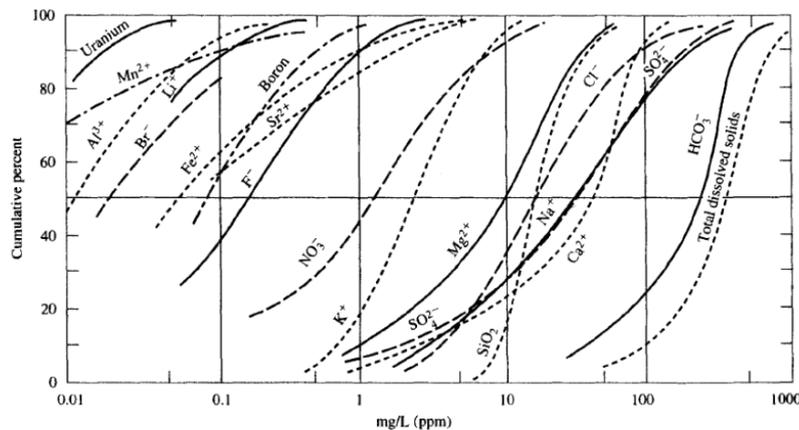


Figura 25 Frequenza cumulata delle specie ioniche presenti nelle acque naturali (Langmuir, 1997)

Quindi in termini di abbondanza vediamo che, per le acque continentali, le specie chimiche maggiori sono per i cationi $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K}$, mentre per gli anioni sono $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ (Langmuir, 1997).

3.3 L'interazione acqua-roccia

La composizione chimica della acque naturali è il risultato di un insieme di processi chimico-fisici che vanno dalle modificazioni indotte dalla solubilizzazione nei copri idrici delle anidridi (interazioni acqua – atmosfera) e quelle che derivano dalle interazioni *acqua-roccia* (Dongarrà e Varrica, 2008). Il passaggio in soluzione degli elementi chimici presenti nelle rocce *mobilità geochimica* la cui entità dipende dalle proprietà chimiche degli elementi stessi, dalla natura e concentrazione delle fasi solide in sospensione, dalla presenza di fasi gassose in soluzione, dalle condizioni fisiche e chimiche dell'ambiente in cui avviene il processo di interazione e dal tempo di interazione che è rilevante per sistemi idrici profondi a bassa dinamica. In base all'ambiente geo - litologico e geochimico le interazioni acqua roccia comprendono i seguenti processi chimico-fisici. La mobilità dei vari elementi dipende:

a) dissoluzione di silicati per idrolisi o weathering, processo lento ma ad elevato impatto sul chimismo delle acque superficiali che fornisce circa il 45% del carico totale disciolto delle acque fluviali (Stumm e Wollast, 1990). L'interazione acqua rocce silicatiche avviene in maniera incongruente in quanto produce fasi residuali o minerali secondari quali argille, ossidi ed idrossidi di Al_2O_3 e Fe_2O_3 che inoltre tendono a formare complessi insolubili con gli anioni e gli acidi organici. Il chimismo delle acque continentali è modificato profondamente per weathering in acquiferi silicatici profondi a basa ricarica (salinità e metalli tossico – nocivi) e per descrivere l'evoluzione dei sistemi (Appelo e Postma, 1999) proposero una sequenza empirica di weathering che individua nei minerali di più alta temperatura le fasi meno stabili;

b) solubilizzazione dei carbonati che è un processo in congruente in cui l'acido carbonico e gli acidi organici hanno un ruolo importante alle cinetiche di dissoluzione. La solubilità dei carbonati aumenta al diminuire della temperature cui valori di Ca^{2+} , Mg^{2+} ed anioni (HCO_3) elevati si trovano in acque di sistemi carsici a bassa temperatura. Due modelli descrivono la dissoluzione (Garrels et al., 1965, Langmuir, 1971): (1) sistema chiuso: la soluzione acquosa non riceve CO_2 dall'esterno e, sciogliendo la calcite, consuma progressivamente la CO_2 inizialmente presente nel sistema; (2) sistema aperto: la soluzione acquosa è in contatto con un serbatoio esterno di CO_2 che rifornisce continuamente la fase acquosa, mantenendo la $p\text{CO}_2$ ad un valore costante.

c) dissoluzione ossidativa della pirite La pirite (FeS_2) e gli altri solfuri metallici a contatto con acque ricche di O_2 disciolto vengono ossidati e decomposti.

Tutte queste interazioni fra acqua-roccie e atmosfera definiscono il “sistema geochimico” che sarà modellizzato per definire gli scenari di qualità del sistema acquifero al variare dei parametri chimico-fisici ed ambientali.

La mobilità dei vari elementi dipende:

1. Dal potenziale ionico dell'elemento (rapporto carica/raggio di uno ione);
2. Dalla concentrazione degli ioni idrogeno (pH);
3. Dal potenziale di ossido-riduzione;
4. Dalla natura dei gas disciolti (O_2 , CO_2 , NO_2 , SO_2 , Gas Nobili ecc.);
5. Fenomeni colloidali.

Determinante nella mobilità geochimica è la ricarica degli acquiferi in quanto oltre ad immettere acque a bassa concentrazione di cationi modifica lo stato di ossidazione dei metalli in quanto ricche in ossigeno disciolto e questo impatta notevolmente sul potenziale

ionico. Particolarmente sensibili alle variazioni delle condizioni chimico-fisiche ed in particolare della concentrazione dell'ossigeno disciolto sono gli elementi di transizione in quanto possono cambiare il loro stato di ossidazione. Questi elementi, pur essendo in bassissime concentrazioni. Possono essere tossico-nocivi per cui anche piccole variazioni nella loro concentrazione ha ricadute importanti sulla qualità ed idoneità delle risorse idriche a fini dell'uso irriguo ed idropotabile. Mentre particolarmente sensibili a lunghi tempi di interazione sono gli elementi molto mobili a basso potenziale in quanto tendono a arricchirsi nelle soluzione con ricadute anche sui fenomeni di dissoluzione dei carbonati. In letteratura a condizioni di pH compresi fra 6 e 8 viene descritta la mobilità geochemica attraverso il grafico del potenziale ionico che confina gli elementi insolubili che nel range di potenziale ionico compreso tra 2,5 e 10 mentre sono solubili gli elementi con potenziale ionico inferiore a 2,5 mentre quelli con potenziale ionico > 10 tendono a formare ioni complessi solubili (fig. 26). Oltre al potenziale ionico incidono sull'attività degli elementi nella soluzione il pH e la Temperatura in termini di mobilità. Anche piccole variazioni del potenziale di ossido-riduzione condizionano la mobilità geochemica di specifiche componenti per particolari soglie di pH con ricadute sull'impronta geochemica sulla base della quale i vari corpi idrici possono essere classificati e riferiti ad un determinato ambiente geochemico.

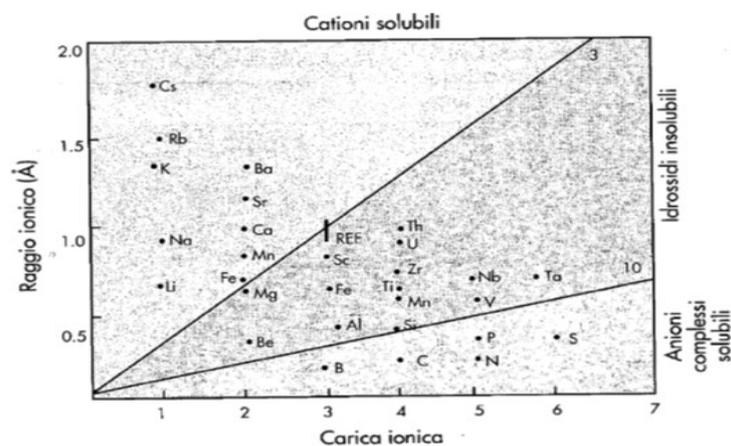


Figura 26 Distribuzione degli elementi in funzione della carica ionica e del raggio ionico (Dongarrà e Varrica, 2008)

Poco considerato ma egualmente rilevante sono i caratteri petrografici strutturali, tessiturali e composizionali) dei corpi acquiferi in termini di proprietà idrogeologiche in quanto condizionano ed influiscono sul grado di interazione acqua-roccia.

Per i sistemi carsici e egualmente per i depositi alluvionali di alta pianura (area di transizione fra pianura alluvionale e ambiente montano) le condizioni di elevata

permeabilità producono un elevata velocità di flusso delle acque che limitano i tempi di interazione e di conseguenza la dissoluzione ed idrolisi delle rocce acquifere (Langmuir, 1997).

3.4 La dissoluzione dei carbonati

La solubilità della calcite è fortemente influenzata dalla quantità di acido carbonico presente nella soluzione (CaCO_3 solubilità aumenta con concentrazione di CO_2).

Nel presente lavoro di tesi le analisi geochimiche sono finalizzate anche a capire e studiare i processi geochimici che coinvolgono in maniera particolare gli ambienti carsici. Questo tema è stato sviluppato in letteratura e sono noti i principali processi di dissoluzione dei carbonati che si sviluppano in ambiente sub-aereo, nel suolo e nel sistema acquifero con dinamiche che incidono significativamente sulle caratteristiche morfologiche del paesaggio oltre che sulle caratteristiche geochimiche e idrogeologiche dell'ambiente carbonatico.

Il processo di interazione acqua-carbonati è uno dei più importanti fattori che regolano la composizione chimica delle acque naturali attraverso fenomeni di solubilizzazione e scambio ionico. L'entità della dissoluzione viene controllata, intensificando o inibendo il processo, dalla CO_2 presente nell'acqua, nell'atmosfera, nel suolo (attività biologica e pedologica) e nel sottosuolo. L'acqua arricchita in CO_2 a contatto con il carbonato di calcio (CaCO_3) genera una reazione chimica (Plummer, Wigley e Parkhurst 1978) all'equilibrio del tipo:



Tale reazione può avvenire sia destra (dissoluzione del carbonato di calcio) sia verso sinistra (precipitazione del carbonato di calcio). In particolare, la reazione sopra descritta è il frutto di 6 reazioni che avvengono contemporaneamente:

- Dissoluzione dell'anidride carbonica $\text{CO}_2(\text{gas}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{aq})$
- Formazione dell'acido carbonico $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$;
- La dissociazione dell'acido carbonico in: $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ e $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$;
- La dissociazione dell'acqua $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$;
- La dissoluzione del carbonato di calcio $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$

Tutte queste reazioni vengono controllate dalla pressione parziale della CO_2 , dalla temperatura, dal pH ed in parte dalla presenza o meno di fasi silicatiche interessate da alterazione per idrolisi.

La correlazione fra concentrazione della CO_2 e pH determina a specifiche condizioni di temperatura i campi di stabilità delle fasi presenti, controllando anche la velocità della dissoluzione dei carbonati (fig. 27). La pressione parziale della CO_2 incide sul contenuto di moli delle specie dissolte e coinvolte nelle reazioni chimiche descritte nel diagramma di Langmuir, 1984 (fig. 27(a)) considerando un'acqua pura, temperatura di 25°C e la soluzione satura. Le variazioni di concentrazione della CO_2 possono essere influenzate dall'altitudine (effetto quota), dalla maturità del suolo e dal grado di copertura forestale. Rispetto al sistema superficiale, anche quando poco sviluppato il suolo svolge un controllo sulla capacità di infiltrazione e ricarica degli acquiferi, sul pH in quanto grazie all'attività biologica può modificare nei periodi primaverili ed estivi i valori di pH delle acque di infiltrazione con ricadute sui processi di solubilizzazione. Da questo fattore, quindi, si può facilmente riconoscere le varie tipologie di provenienza delle acque e se ci sono fenomeno di mixing dalla pressione antropica

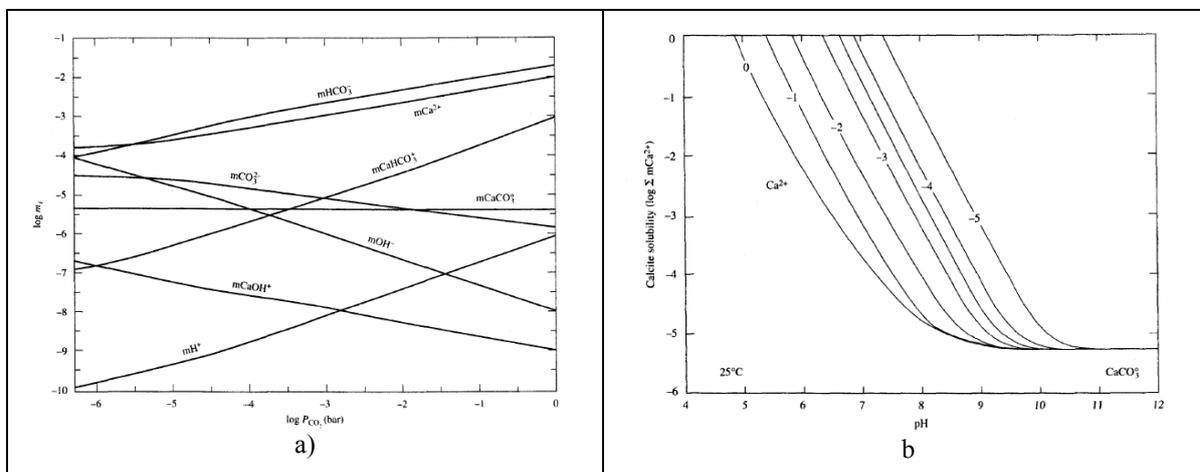


Figura 27 (a)rispetto alla CO_2 presente le specie chimiche che si trovano in soluzione; b) solubilità della calcite in base ai valori di pH

Langmuir, (1984) digramma l'andamento della solubilità della calcite a varie condizioni dei principali parametri chimico-fisici (pH) (fig. 27(b), senza affrontare l'influenza sulla solubilità della dolomite.

Naturalmente, tutti i testi di geochimica che mostrano le varie condizioni in cui si sviluppa il fenomeno della dissoluzione dei carbonati, mettono in chiaro il sistema e l'ambiente in cui avvengono tali reazioni, e precisamente, se si tratta di sistemi chiusi o aperti e/o misti.

3.5 Chimismo delle acque

Un aspetto molto importante nella definizione e comprensione dei possibili sviluppi geochimici di un determinato sistema geologico e idrogeologico riguardanti le acque è dato dalla composizione chimica delle acque.

Gli elementi che costituiscono tali acque vengono distinti in *elementi maggiori, minori ed in tracce*. Alla caratterizzazione delle acque dal punto di vista chimico si aggiungono la valutazione di alcuni *rapporti caratteristici* e la *composizione isotopica*.

Tra gli elementi maggiori presenti nelle acque si distinguono tra cationi ed anioni.

I cationi principali sono Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , mentre tra gli anioni principali vi sono HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{4-} .

Tra i cationi sicuramente il più frequente è il Ca^{++} ed esso proviene in genere dalla dissoluzione dei carbonati e di solfati di calcio. Si può trovare nelle acque anche in quantità importanti con tenori fino a 1200 meq/l (Schoeller, 1958). Ad esso si accompagna lo ione Mg^{++} che proviene anch'esso dalla dissoluzione dei carbonati e dai cloruri di magnesio. Da notare che la presenza di magnesio nelle acque viene messa in relazione con quella del calcio anche per provenienza di magnesio da rocce dolomitiche, seppur esse con solubilità molto bassa rispetto ad una roccia carbonatica vera e propria.

Il Na^+ viene associato generalmente alla presenza di cloruri, ma anche di solfati e carbonati. In presenza però di rocce che presentano ad esempio, plagioclasio si innesca il processo di seriticizzazione in cui si ha la trasformazione del feldspato sodico in mica potassica liberando Na^+ (Castany, 1966); ad esso si accompagna lo ione K^+ che si trova anch'esso sotto forma di solfati, carbonati e cloruri ed è molto diffuso nelle acque termominerali con tempi di residenza nell'acquifero abbastanza lunghi.

Tra gli anioni quello sicuramente più diffuso è il HCO_3^- (ione bicarbonato), in quanto esso è strettamente legato alla dissoluzione dei carbonati ed insieme a calcio e magnesio contribuisce nella determinazione di una facies idrochimica ben precisa. Naturalmente, essendo lo ione più diffuso, ha tenori nelle acque abbastanza elevati specialmente se le acque attraversano acquiferi carbonatici, mentre il tenore si abbassa notevolmente se le acque attraversano rocce di natura cristallina, arenarie o rocce silicee in genere.

Bisogna, inoltre, segnalare che il crollo del contenuto in bicarbonati nelle acque può essere dovuto ai casi in cui si ha un rapido smaltimento di acque di ricarica che non consente un prolungato scambio acqua-roccia specialmente durante le fasi di piena e in circuiti veloci.

La presenza dello ione SO_4^{2-} è legata in primo luogo alla dissoluzione del gesso, ma generalmente può essere dovuto all'attraversamento delle acque in terreni argillosi da cui ne deriva un arricchimento in tale ione. Un fattore molto importante da rivelare, è che l'aumento in contenuti in solfati (verificatosi in sorgenti) avviene durante le fasi di piena. Probabilmente l'aumento è collegato a valori di solfato nelle acque piovane di alcune precipitazioni, le cui acque entrano rapidamente nel circuito di base. In ogni caso si è visto che il picco rappresenta un marker dell'arrivo di acque di neoinfiltrazione e dove è meno marcato potrebbe essere indice di un effetto di miscelazione con le riserve del sistema idrico (Casagrande e Cucchi, 2007).

L'origine dello ione nitrato NO_3^- nelle acque è generalmente collegato alla presenza di attività di natura antropica come ad esempio l'utilizzo di pesticidi in agricoltura che favoriscono i processi di nitrificazione dell'azoto organico. Per tale motivo, risulta essere in valori elevati fonte di vulnerabilità degli acquiferi, per cui nelle acque per l'uso idropotabile è fissato un limite di 50 mg/L (Direttiva UE con il D.Lgs.31/01).

Inoltre, esso come lo ione solfato, durante le fasi di piena si ha un innalzamento del tenore anche in contesti ambientali di valori molto bassi, per cui molto probabilmente anch'esso può essere legato alla natura delle precipitazioni e quindi può essere un marker di arrivo delle fasi di piena.

Infine tra gli ioni più comuni vi è il Cl^- che deriva generalmente dalla dissoluzione di halite e cloruri di potassio. Può indicare la presenza di acque marine o di origine marina. Inoltre, la presenza di questo ioni in tenori abbastanza rilevanti può indicare la presenza di acque fossili o di acque che hanno subito un processo di concentrazione di dissoluzione o evaporazione. In alcuni casi, può anche essere sintomo di inquinamento sotto forma di scarichi industriali. Il limite di tale ione nelle acque a scopo idropotabile, secondo la Direttiva UE con il D.Lgs.31/01, è di 200 mg/L.

In generale si può riconoscere che il tenore in cloruri aumenta in circolazioni idriche lente e percorsi lunghi con tempi di interazione acqua-roccia abbastanza lunghi, viceversa bassi tenori è indice di circolazione sotterranea delle acque piuttosto attiva.

3.6 Elemento minori ed in tracce nelle acque

Ai fini di una completa caratterizzazione delle acque naturali, risulta essere molto importante definire gli elementi minori ed in tracce presenti per la stima della qualità dell'acqua e sulle informazioni geochimiche in termini di interazione acqua-roccia e di vulnerabilità dei corpi acquiferi che ospitano le risorse idriche.

Essi vengono definiti in traccia in quanto la loro quantità presente nelle acque viene espressa in termini di $\mu\text{g/L}$. Per definire lo stato in cui un elemento chimico può avere ricadute a livello ambientale e di salute è molto importante definirne la *speciazione* dell'elemento chimico. Classico è l'esempio, infatti, del cromo che nella forma esavalente è nocivo e altamente tossico mentre se si trova nello stato di ossidazione 3+ non è nocivo e quindi sotto un valore limite di concentrazione ai fini della qualità delle acque non è necessario alcun trattamento.

In questo paragrafo vengono illustrati il comportamento geochimico delle specie chimiche di elementi in tracce rilevate nei campioni di acque, oggetto della presente tesi i quali hanno conseguenze dirette sul comportamento geochimico delle acque e su cui si è focalizzata la ricerca della tesi di dottorato.

3.6.1 Il Ferro

La fonte primaria del ferro nell'idrosfera è data dalla presenza di minerali presenti in rocce ignee e metamorfiche. Tra i minerali silicati e allumo-silicatici quelli più importanti sono olivina, pirosseni, anfiboli e biotite (Deer, Howie e Zussman, 1992). A questi si aggiungono minerali come pirite (FeS_2) e magnetite (Fe_3O_4) che sono i componenti minori più comuni. Il ferro risulta essere mobilizzato e ridistribuito durante i processi di alterazione chimica di rocce ignee e metamorfiche. La mobilizzazione principale del ferro avviene sotto forma di Fe(II) in condizioni riducenti e sotto forma di particolato, cioè idrossidi di Fe(III) in condizioni ambientali ossidanti. Nelle rocce sedimentarie e nei suoli esposti agli agenti atmosferici, il ferro si presenta essenzialmente sotto forma di idrossido di Fe(III), mentre in condizioni anaerobici, diminuendo il potenziale redox Eh del sistema, il ferro si riduce nella forma Fe(II) andando a formare minerali come siderite (carbonato di ferro) e solfuri di ferro.

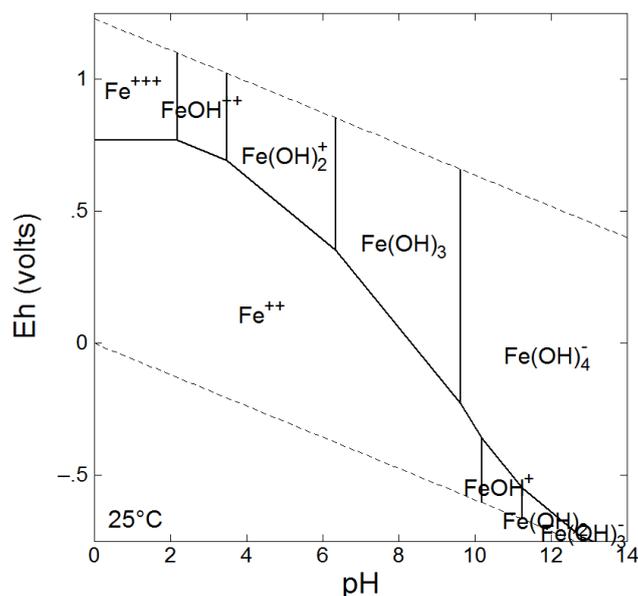


Figura 28 Diagramma Eh-Ph a 25° C delle specie acquose nel sistema Fe-O₂-H₂O elaborato mediante software GWB (Naoto, 2005)

In acque superficiali e in sedimenti (condizioni ossidanti), il ferro disciolto è mobile a pH che vanno da 3 a 4 sotto forma di Fe³⁺ e composti inorganici di Fe(III). Il Fe(III) è anche molto mobile in suoli, acque superficiali e sotterranee sotto forma di complessi organici di ferro a pH superiori a circa 5-6 e come particelle colloidali di idrossido di Fe(III) a pH che vanno da 3 a 8. In condizioni riducenti il ferro è mobile e solubile come Fe(II) con valori di pH inferiori da 7 a 8, dove generalmente si torva nella forma ionica di Fe²⁺. Tuttavia, se sono presenti solfuri che permettono in condizioni sufficientemente anaerobici la riduzione dei solfati, il Fe(II) precipita sotto forma di solfuri (fig. 28)

3.6.2 L'arsenico

Le concentrazioni dell'arsenico nelle acque naturali variano di quattro ordini di grandezza e dipendono dalla sorgente da cui può provenire l'arsenico e dalle condizioni geochemiche locali (Smedley e Kinniburgh, 2002). La grande varietà e la concentrazioni più alte di arsenico si osservano nelle acque sotterranee, in soluzioni di suoli e in acque che attraversano sedimenti molto permeabili che ne favoriscono le condizioni di rilascio e di accumulo. La mobilità dell'arsenico nelle acque dipende strettamente dal pH e quindi può

essere mobilizzato sia in condizioni riducenti sia ossidanti (Dissanayake e Chandrajith, 2009).

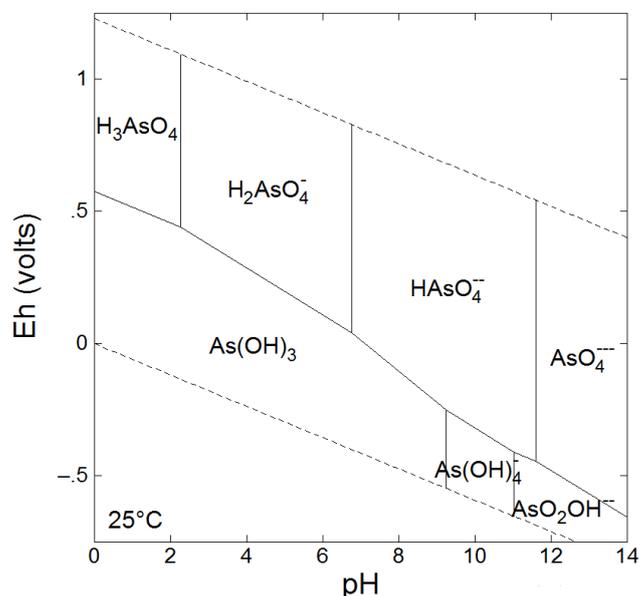


Figura 29 Ripartizione delle specie chimiche dell'arsenico secondo i valori di Eh-Ph in condizioni di temperatura di 25° C e pressione di 1atm elaborato mediante software GWB (Naoto, 2005)

La speciazione di arsenico nelle acque naturali (fig. 29) è controllato da reazioni di riduzione, ossidazione e di metilazione che influenzano la sua solubilità, i trasporti, la biodisponibilità e la tossicità (Hering e Kneebone, 2002). La relativa piccola quantità di arsenico che viene rilasciata durante i processi di weathering risulta essere mobile se i valori di pH ed Eh sono sufficientemente bassi per favorire la persistenza nella forma trivalente dell'arsenico (AsIII).

Viceversa, l'arsenico che viene dissolto viene rapidamente ossidato nella forma insolubile As(V) e inizia ad essere adsorbito come ione arsenato (AsO_4^{3-}) da idrossidi di ferro, ossidi di manganese, argille e materia organica (Cheng, et al., 2009).

Il potenziale redox (Eh) e il Ph sono i più importanti fattori che governano la speciazione della componente inorganica dell'arsenico. Il comportamento di queste specie inorganiche in particolari condizioni redox viene regolato da reazioni chimiche come lo scambio ionico, precipitazione con ferro e solfuri, adsorbimento di argille e metalli, e reazioni di ossido-riduzione di ambienti biotico e abiotico (Cullen e Reimer, 1989) (Ferguson e Gavis, 1972) (Fischer, et al., 2007).

In condizioni ossidanti e con valori di pH inferiori a circa 6.9, l' H_2AsO_4^- è la specie dominante, mentre a più alti valori di pH è presente la specie HAsO_4^- . Le altre specie come H_3AsO_4 e AsO_4^{3-} possono essere presente rispettivamente in estreme condizioni di acidità e alcalinità (fig. 29) (Nordstrom e Archer, 2003) (Yang, et al., 2000). In condizioni fortemente riducenti dove il pH è inferiore a 9.2 predomina la specie dell'arsenito (H_3AsO_3); mentre l'arsenico nativo è stabile in condizioni fortemente riducenti.

In acque molto alcaline le specie di arsenico As(III) sono molto solubili e potrebbero persistere alte concentrazioni di arsenico dissolto. Ci sono alcune evidenze dell'esistenza di alcune specie di As(V) – carbonati (Kim, et al., 2000), ma il loro significato ambientale non è ancora conosciuto. La speciazione di arsenico nelle acque naturali (fig. 29) è controllato da reazioni di riduzione, ossidazione e di metilazione che influenzano la sua solubilità, i trasporti, la biodisponibilità e la tossicità (Hering e Kneebone, 2002). La relativa piccola quantità di arsenico che viene rilasciata durante i processi di weathering risulta essere mobile se i valori di pH ed Eh sono sufficientemente bassi per favorire la persistenza nella forma trivalente dell'arsenico (AsIII).

L'arsenico entra in atmosfera come il risultato di erosione del vento, emissioni vulcaniche, basse temperature di volatilizzazione di suoli, spray marino e inquinamento. Esso ritorna nella superficie terrestre sotto forma di deposizione umida e secca.

La più importante forma di inquinamento è data da operazioni di fonderia ed emissioni di combustibili fossili. Da un'analisi effettuata sui valori dell'arsenico condotta da diversi ricercatori americani nei vari sistemi ambientali (precipitazioni, fiumi, laghi ecc.) (Plant, et al., 2014), si evince che uno delle più importanti veicoli con cui l'arsenico entra nel sistema ambientale è proprio l'atmosfera mediante vari mezzi veicolanti.

I dati ottenuti su valori medi nelle diversi parti del mondo, hanno evidenziato che concentrazioni superiori di arsenico si hanno in aree altamente inquinate e industrializzate e a livello di precipitazioni atmosferiche l'arsenico si trova più concentrato nelle piogge nelle zone più continentali e nella neve. Naturalmente tale valore si attesta a valori molto bassi ($0.003 \mu\text{g/L}$) nei casi di precipitazioni atmosferiche nelle zone rurali e aumenta significativamente nel caso di zone in cui vi è la presenza di attività industriali come fonderie, raffinerie di petrolio ed emissioni vulcaniche (Andreae, 1980).

Le concentrazioni dell'arsenico nella maggior parte delle acque sotterranee è inferiore ai $10 \mu\text{g/L}$, limite previsto dalla Direttiva UE con il D.Lgs.31/0 per le acque destinate al consumo umano (Edmunds, et al., 1982) (Welch, et al., 2000), e generalmente il contenuto

in arsenico risulta essere al di sotto del limite di rilevabilità nei metodi analitici di routine. Come, si è detto in precedenza, valori elevati di arsenico possono essere interpretati come causa di vari fattori, sia naturali che antropici.

Naturalmente vi è un'attenzione particolare nel controllo della speciazione e mobilità di tale elemento per le ormai riconosciute ripercussioni sulla salute umana, ed è proprio per questo motivo che vi sono interessi nell'ambito della ricerca geochimica a cui si volge particolare attenzione.

CAPITOLO 4

LA NORMATIVA DI TUTELA DELLE ACQUE

4.1 La normativa europea: La Direttiva Quadro sulle Acque direttiva 2000/60/CE

La Direttiva 2000/60/CE istituisce un quadro legislativo comunitario in materia di acque indirizzando la politica dell'Unione Europea verso un più marcato utilizzo ecosostenibile delle risorse idriche.

In particolare sulla tematica delle acque destinate all'uso umano ricorda che *“Gli Stati membri dovrebbero designare le acque usate per la produzione di acqua potabile, garantendo il rispetto della direttiva 80/778/CEE del Consiglio, del 15 luglio 1980, relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano (s.m. dalla direttiva 98/83/CE).”*

Per quanto riguarda la protezione di tali acque destinate all'uso potabile, la direttiva dichiara, nell'art.7, che *“Gli Stati membri provvedono alla necessaria protezione dei corpi idrici individuati al fine di impedire il peggioramento della loro qualità per ridurre il livello della depurazione necessaria alla produzione di acqua potabile. Gli Stati membri possono definire zone di salvaguardia per tali corpi idrici.”*

4.2 Direttiva sulla Protezione delle Acque Sotterranee: direttiva 2006/118/CE

Successivamente alla Direttiva 2000/60/CE, la Direttiva relativa alla Protezione delle Acque Sotterranee dall'Inquinamento e dal Deterioramento ha meglio definito gli obiettivi di qualità delle acque sotterranee. A tal fine la direttiva stabilisce criteri per la valutazione dello stato chimico delle acque sotterranee, criteri per l'individuazione di tendenze significative e durature riguardanti l'aumento dei livelli di inquinamento nelle acque sotterranee, nonché misure per prevenire o limitare le immissioni di inquinanti nelle acque sotterranee.

Tra le premesse iniziali della direttiva, a proposito delle misure per prevenire o limitare le immissioni di inquinanti, si dichiara che *“Tali misure possono altresì includere, conformemente all'articolo 7, paragrafo 3 della direttiva 2000/60/CE, la fissazione da*

parte degli Stati membri di zone di salvaguardia delle dimensioni che l'autorità nazionale competente ritenga necessarie per la protezione degli approvvigionamenti di acque potabili. Tali zone di salvaguardia possono estendersi all'intero territorio dello Stato membro."

4.3 Direttiva concernente la Qualità delle Acque Destinate al Consumo Umano: direttiva 98/83/CE

Tale direttiva affronta la qualità delle acque destinate al consumo umano e ha lo scopo di proteggere la salute umana dagli effetti negativi derivanti dalla contaminazione delle acque destinate al consumo umano, garantendone la salubrità e la pulizia.

In particolare, risulta essere fondamentale nella presente normativa il valori limiti accettabili per acque destinate al consumo umano, dei parametri chimici presenti in esse.

Nella tabella 1 sottostante vengono elencate i valori limiti degli elementi chimici nelle acque predisposte dalla presente normativa.

Tabella 1 Parametri chimici e valori limiti di elementi metallici e di transizione

Parametro	Valore di parametro	Unità di misura
Antimonio	5,0	µg/l
Arsenico	10,0	µg/l
Boro	1,0	mg/l
Cadmio	5,0	µg/l
Cromo	50	µg/l
Rame	2,0	mg/l
Piombo	10	µg/l
Mercurio	1,0	µg/l
Nichel	20,0	µg/l
Nitrati	50,0	mg/l
Nitriti	0,50	mg/l
Selenio	10	µg/l

All'interno della stessa normativa vengono elencati anche i valori limiti dei cosiddetti "parametri indicatori" elencato nella tabella 2 seguente:

Tabella 2 Valori limiti dei parametri indicatori

Parametri	Valori di parametro	Unità di misura
Alluminio	200	µg/l
Cloruro	250	mg/l
Conduttività	2500	µS cm ⁻¹
Conc. Ioni idrogeno	≥ 6,5 e ≤ 9,5	Unità pH
Ferro	200	µg/l
Manganese	50	µg/l
Solfato	250	mg/l
Sodio	200	mg/l

4.4 La normativa italiana

Le aree di salvaguardia destinate al consumo umano: D.P.R. 24 maggio 1988 n°236; Accordo Stato – Regioni 12 dicembre 2002; D. Lgs. 152/2006.

E' con il *Decreto del Presidente della Repubblica del 24 maggio 1988 n°236* che vengono introdotti per la prima volta a livello legislativo i concetti di aree di salvaguardia delle risorse idriche destinate al consumo umano, con indicazioni delle attività o insediamenti da regolamentare all'interno della zona di rispetto. Già in quella fase si demandava alle regioni (art. 9, comma f) il compito di individuare le aree di salvaguardia e disciplinare gli usi del territorio all'interno di esse.

L'*Accordo tra Stato e Regioni del 12 Dicembre 2002* sancisce il concetto che "la delimitazione delle aree di salvaguardia rappresenta una delle misure che consente la tutela dei corpi idrici" attraverso la prevenzione e la riduzione dell'inquinamento e il perseguimento degli usi sostenibili e durevoli delle risorse idriche, prima di tutto di quelle destinate al consumo umano, erogate mediante acquedotto di pubblico interesse.

Inoltre l'Accordo fornisce criteri e modalità di riferimento a supporto dell'attività necessaria alla delimitazione delle aree di salvaguardia dando modo alle Regioni e Province Autonome di stabilire le proprie linee guida per la tutela della qualità delle acque

destinate al consumo umano e i criteri generali per l'individuazione delle aree di salvaguardia delle risorse idriche.

Il Decreto Legislativo 152/ 2006, all'art. 94, disciplina l'individuazione e la definizione di Aree di Salvaguardia delle risorse idriche, attribuendo alle Autorità d'ambito il compito di proporre la perimetrazione e delegando le Regioni e alle Province Autonome la approvazione e la definizione delle direttive e delle linee guida per la perimetrazione delle stesse.

Per quanto riguarda il monitoraggio e lo stato quali-quantitativo dei corpi idrici sotterranei, nel 2009 è entrata in vigore la nuova normativa nazionale (D.Lgs. 30/09) in materia di protezione e monitoraggio delle acque sotterranee, che recepisce due importanti direttive europee (Direttiva Europea Quadro sulle Acque - nota anche come direttiva 2000/60/CE - e Direttiva 2006/118/CE). Restano sostanzialmente invariati, rispetto alla preesistente normativa (D.Lgs. 152/99), i criteri di effettuazione del monitoraggio (qualitativo e quantitativo); cambiano invece i criteri di classificazione dello stato delle acque sotterranee, che si riducono a "buono" o a "scadente".

CAPITOLO 5

ASPETTI METODOLOGICI DELLA RICERCA: STRATEGIE DI CAMPIONAMENTO E METODOLOGIE ANALITICHE

Il presente progetto di ricerca è stato svolto mediante un approccio sperimentale ed analitico che ha integrato la ricerca bibliografica di base, con lo studio delle caratteristiche geologiche, tettonico - strutturali ed idrogeologici delle aree di studio, attività di campionamento in situ, analisi di laboratorio ed elaborazioni dei dati con analisi statistiche. In accordo con le aree pilota scelte nell'ambito del Progetto ASTIS il primo approccio è stato quello di individuare gli acquiferi transfrontalieri di maggiore interesse scientifico e attraverso una rete di monitoraggio integrare i dati pregressi con quelli esistenti e soprattutto di produrre nuovi dati. E' da sottolineare come la mancanza di studi geochimici di dettaglio nelle aree di studio considerate ha permesso di rilevare in modo innovativo caratteristiche geochimiche degli acquiferi che nei pochi lavori scientifici sviluppati in precedenza non erano emersi.

5.1 Campionamento e determinazione parametri chimico-fisici in campo

Le attività di campionamento sono state svolte nell'area test dell'acquifero carsico del Monte Canin con lo scopo di verificarne le caratteristiche geochimiche delle acque in un'area poco studiata in questo senso. Come si evince dal Progetto ASTIS, quest'area ha un interesse strategico nell'ambito delle risorse idriche. Il campionamento delle acque è stato eseguito in modo omogeneo nel territorio considerato, in modo da avere una maggiore rappresentatività nei campioni in relazione all'accessibilità dei siti di campionamento.

Obiettivo del progetto di ricerca è stato quello di eseguire un monitoraggio delle acque per un periodo di tre anni dal 2012 al 2014, con cadenza stagionale (primavera, estate, autunno). Questi periodi corrispondono alle fasi di ricarica e scarica degli acquiferi per evidenziare i possibili cambiamenti delle caratteristiche geochimiche delle acque legati alle fluttuazioni intrannuali o annuali dei parametri meteo climatici.

In particolare i punti di campionamento sono dieci sorgenti relativi all'acquifero carsico del Monte Canin (fig. 30). Di tali sorgenti sono state misurate le quote e i valori di portata

minima e massima durante le fasi di campionamento, anche da precedenti studi idrogeologici (Casagrande, Cucchi e Manca, et al. 2011).

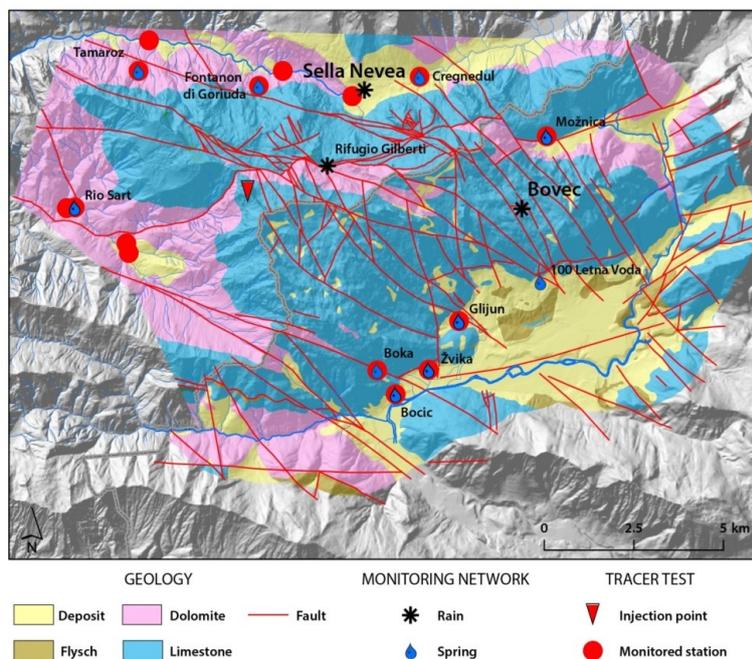


Figura 30 Aree di campionamento e di monitoraggio delle acque: Punti di monitoraggio del Monte Canin; (La salvaguardia degli acquiferi - Linee guida 2014 – Progetto ASTIS)

Sorgente	Quota	Q min (l/s)	Q max (l/s)
Sart	810 m	30	10.000
F. di Goriuda	841 m	10	10.000
Tamaroz	833 m	30	1.000
Cragnedul	1100 m	0,5	200
Boka	800 m	25	40.000
Zvika	350 m	150	800
Glijun	410 m	250	80.000
Moznica	740 m	250	25.000
Bocic	350 m	200	500
Stoletna Voda	1050 m	10	2.000

Tabella 3 Valori di quota e portata minima e massima delle sorgenti oggetto di studio (Progetto ASTIS)

I campioni sono stati collezionati in bottigliette di polietilene, opportunamente filtrati con filtri monouso di 0,45 μm , da cui sono stati divisi in tre aliquote: la prima aliquota di acqua

è stata acidificata a $\text{pH} < 2$ utilizzando acido nitrico Merk Suprapur per eseguire le analisi di cationi ed elementi in tracce. L'acidificazione garantisce la stabilità chimica del campione, evitando la precipitazione dei metalli come idrossidi e il loro adsorbimento sulle pareti del contenitore ospitante il campione. Le altre due aliquote sono servite per l'analisi degli anioni e per l'analisi degli isotopi δO^{18} e δD . Per l'analisi degli ioni, l'acqua non viene acidificata per esigenze analitiche in quanto l'utilizzo dell'acido nitrico potrebbe interferire e mascherare il reale contenuto di nitrati presente nel campione.

Dopo il prelievamento dei campioni essi vengono mantenuti ad una temperatura media di 4°C fino all'esecuzione delle analisi.

Durante le fasi di campionamento sono stati rilevati i parametri chimico-fisici delle acque come temperatura (T), pH, conducibilità elettrica (Ec) e potenziale redox (Eh). Per la rilevazione di tali parametri è stata utilizzata una sonda multiparametrica HI9828 Hanna Instruments dotata di tre sensori per Ec, pH e DO (Ossigeno disciolto). In particolare, la misura del pH è stata eseguita utilizzando un'altra sonda associata con elettrodo di vetro combinato (Ag/AgCl) calibrato con due soluzioni a differente pH: una a $\text{pH}=4$ e l'altra a $\text{pH}=7$. Per la determinazione dell'Eh è stata utilizzata la stessa sonda di misura del pH associata ad un elettrodo Pt-Ag/AgCl calibrato con soluzione di potassio, ferro e ferrocianuro.

5.2 Caratterizzazione chimica delle acque in laboratorio

Le analisi chimiche riguardanti soprattutto gli anioni sono state eseguite nel più breve tempo possibile al fine di evitare eventuali variazioni della composizione chimica dei campioni.

I principali anioni (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) sono stati determinati mediante cromatografia ionica, utilizzando il cromatografo Shodex IC SI-90 4E presso i Laboratori di Ricerca Ambientale dell'Università di Nova Gorica (Slovenia); mentre la quantità presente di ione bicarbonato HCO_3^- è stata determinata mediante il metodo standard di titolazione, utilizzando una soluzione di HCl 0,1M. Nel nostro caso è stata utilizzata una aliquota di 50 mL di campione a cui vengono aggiunti 500 μL di metilarancio che funge come indicatore colorimetrico di pH a cui viene aggiunto HCl 0,1M come titolante. Quindi il calcolo della concentrazione di HCO_3^- viene calcolata secondo l'equazione:

$$n \text{ HCO}_3^- = \frac{n(\text{HCl})}{2};$$

$$C(\text{HCO}_3^-) \times V(\text{HCO}_3^-) = \frac{C(\text{HCl}) \times V(\text{HCl})}{2};$$

$$C(\text{HCO}_3^-) = \frac{C(\text{HCl}) \times V(\text{HCl})}{V(\text{campione}) \times 2}$$

dove C (HCl) è la concentrazione dell'acido cloridrico (0,1M), e V (campione) è il volume del campione (50 mL).

Il valore ottenuto viene ripetuto due volte in modo da valutare la riproducibilità delle misure eseguite e naturalmente i risultati vengono espressi mediante \pm DS (Deviazione standard).

Infine i cationi maggiori (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) e gli elementi in tracce sono stati rilevati mediante spettroscopia di massa associata a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) modello X Series CCTED Thermo Electron Corporation.

5.3 Analisi degli anioni mediante tecnica di Cromatografia Ionica

La cromatografia ionica ha come principio di funzionamento la separazione e la successiva quantificazione dei soluti ionici presenti nel campione, quindi è una tecnica analitica separativa. Più precisamente, i soluti vengono partizionati selettivamente durante il passaggio del campione liquido all'interno di un'apposita colonna di separazione (detta "fase stazionaria"). Il flusso del campione nella colonna cromatografica viene mediato da una soluzione denominata "eluente" (detta "fase mobile"), che ovviamente ha una composizione ionica non interferente con gli analiti da determinare.

La fase stazionaria è il cuore di un sistema IC, in quanto da essa dipende la tipologia di ioni determinabili (cationi o anioni). Infatti, la colonna cromatografica di un sistema IC è riempita di resina polimerica microporosa (generalmente fatta di divinilbenzene) su cui sono legati in modo covalente gruppi funzionali ionici (gruppi carichi positivamente, per le colonne destinate all'analisi di anioni, e gruppi carichi negativamente, per le colonne deputate all'analisi di cationi). Quando il campione fluisce all'interno della colonna cromatografica, i gruppi funzionali interagiscono elettrostaticamente con gli ioni di carica opposta (controioni) presenti in soluzione, rallentando il loro cammino verso l'uscita della colonna stessa (si parla, più precisamente, di "ritenzione"); in questo modo, i soluti ionici nel campione, entrati contemporaneamente all'ingresso della fase stazionaria, usciranno dalla colonna in tempi diversi e potranno così essere identificati da un apposito rivelatore e quindi quantificati. Il grado di ritenzione ionica, cioè il grado d'intensità dell'interazione

elettrostatica tra gruppi funzionali della fase stazionaria e soluti del campione, dipende prevalentemente dalla carica (quindi ioni con carica maggiore sono ritenuti più fortemente e tendono ad uscire dalla colonna più tardivamente) e dal raggio ionico idrato (a parità di carica, gli ioni con minore raggio idrato vengono ritenuti più fortemente). Per gli anioni analizzati in cromatografia durante questo progetto di ricerca, il grado generale di ritenzione è, andando da quello ritenuto più fortemente (l'ultimo che esce dalla colonna) a quello ritenuto più debolmente (il primo che esce dalla colonna): $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$. Il prodotto di un'analisi in IC è un cromatogramma, cioè un grafico bidimensionale tempo/conducibilità, che riporta dei picchi aventi area proporzionale alla quantità di soluto presente e posizionati lungo l'asse temporale in base ai tempi di ritenzione (tempi di uscita dalla colonna).

L'analisi quantitativa in IC viene effettuata analizzando preventivamente delle soluzioni standard contenenti i soluti ionici in concentrazioni note. In questo modo, è possibile ricavare cromatogrammi di riferimento, aventi i tempi di ritenzione caratteristici degli analiti e le intensità di segnale relative alle concentrazioni note, attraverso cui ricavare curve di calibrazione.

Per le analisi degli anioni per il presente progetto di ricerca è stato sono stati utilizzati i seguenti parametri strumentali (tabella 4)

Modello Iono Cromatografo: Shodex IC SI-90 4E

Colonna cromatografica:	4.0mm I.D.x250mm
Eluente:	1.8mM Na_2CO_3 + 1.7mM NaHCO_3 aq.
Flusso:	1.0 mL/min
Volume di campione in ingresso:	50 μL
Detector:	Conducibilità soppressa
Temperatura della colonna	25 $^\circ\text{C}$

Tabella 4 Parametri strumentali per l'analisi in ione cromatografia

5.4 Analisi di cationi ed elementi in traccia mediante ICP-MS

L'ICP-MS è una delle più moderne tecniche analitiche attualmente a disposizione nel laboratorio chimico, che si distingue soprattutto per le sue prestazioni (in un sistema convenzionale il limite di rilevabilità per la maggior parte degli elementi corrisponde a

frazioni di ppb, parti per bilione, e per alcuni arriva a frazioni di ppt, parti per trilione), per la sua versatilità (è possibile eseguire analisi multi elementari ed isotopiche) e per la sua predisposizione all'impiego interdisciplinare (utilizzo in indagini geologiche, ambientali, biologiche, mediche).

L'architettura tipica di un sistema ICP-MS è riportata in figura 6.2, ed il relativo principio di funzionamento può essere così riassunto: il campione da analizzare in forma liquida, è nebulizzato attraverso un apposito sistema di introduzione (di tipo pneumatico o ad ultrasuoni); l'aerosol ottenuto viene mandato all'interno di un plasma (gas ionizzato avente temperatura compresa tra i 6000°K ed i 10000°K) originato grazie ad un campo magnetico indotto da radiofrequenze; l'elevata energia termica, unita all'ambiente ricco in elettroni dell'ICP, stimola la decomposizione e l'eccitamento della sostanza immessa con conseguente ionizzazione; gli ioni così generati vengono quindi estratti dal plasma ed inviati ad uno spettrometro di massa, tramite un adeguato impianto d'interfaccia che sfrutta come forza motrice il sistema di vuoto ed un potenziale elettrico, dove vengono poi discriminati in base al rapporto massa/carica; infine avviene la quantificazione degli ioni, in altre parole la loro misurazione effettiva in concentrazione, con l'ausilio di un rivelatore (che in genere è un elettromoltiplicatore).

Anche in questo caso, come in tutte le tecniche analitiche quantitative, l'analisi preliminare di soluzioni standard a concentrazione nota permette di costruire rette di calibrazione per gli analiti ricercati. Tuttavia, è importante ricordare che la qualità del dato analitico, in un sistema ICP-MS, può essere sensibilmente compromessa da interferenze.

L'ICP-MS è infatti potenzialmente soggetto a numerose interferenze, suddivisibili in "interferenze spettrali" (ovvero specie ioniche, monoatomiche o poliatomiche, generate nel plasma, che avendo un rapporto massa/carica simile a quello dell'analita ricercato tendono a generare un segnale sovrapposto a quello dell'analita stesso) e "interferenze fisiche" (alterazione della risposta dello strumento, a causa di differenze tra le caratteristiche chimico-fisiche della matrice del campione e quelle delle soluzioni standard di calibrazione). Le interferenze spettrali possono essere risolte principalmente utilizzando spettrometri ad alta risoluzione (cioè spettrometri in grado di distinguere differenza di massa a livello di terza o quarta cifra decimale) o ricorrendo ad equazioni di correzione. Le interferenze fisiche, invece, possono essere efficacemente contrastate utilizzando uno standard interno (vale a dire un elemento di riferimento che, appositamente inserito nelle

soluzioni di calibrazione e del campione, consente di rivelare e correggere le derive connesse alle interferenze fisiche di matrice).

Nel caso dell'analisi dell'arsenico una possibile interferenza è quella causata dal cloro. Il cloro, infatti, può combinarsi nel plasma con l'argon (quest'ultimo sicuramente presente in un sistema ICP-MS poiché il plasma è generato da gas argon) producendo la coppia $[(Ar_{40}Cl_{35})^+]$. Quindi, poiché il rapporto massa/carica della coppia argon-cloro è circa 75, così come per l'arsenico (As^{75}), può sussistere in questo caso una potenziale interferenza. In realtà, il reale rapporto massa carica dell'arsenico è 74,92160 mentre quello della coppia argon-cloro è 74,93123; di conseguenza, l'interferenza può essere risolta avendo a disposizione uno spettrometro di massa capace di distinguere differenze di massa almeno a livello della seconda cifra decimale.

Gli spettrometri di massa più comuni riescono a distinguere differenze di massa unitario a livello della prima cifra decimale, per cui, in caso di interferenza da cloro nella determinazione dell'arsenico, è necessario ricorrere ad equazioni di correzione. E' comunque importante notare che significative interferenze da cloro si manifestano per concentrazioni simili a quelle riscontrabili nelle acque di mare, mentre per i comuni range di concentrazione delle acque naturali non si hanno interferenze apprezzabili.

Nel nostro caso specifico, la modalità di rivelazione della quantità degli elementi presenti nel campione avviene attraverso la cella di collisione con una miscela di idrogeno e elio, oppure attraverso la cella di collisione che discrimina l'energia cinetica.

La tabella sottostante (tabella 5) riporta come per ogni isotopo degli elementi che vengono rilevati, la modalità di determinazione della concentrazione.

Tabella 5 Determinazione modalità degli isotopi in spettrometria ICP-MS

Elemento	Isotopo	H2	KED	Elemento	Isotopo	H2	KED
Li	7			Cd	111		
Be	9			Sb	121		
B	11			Te	125		
Na	23	X		Ba	137		
Mg	24	X		La	139		
Al	24			Ce	140		
K	39		X	Pr	141		
Ca	40	X		Nd	146		

Ca	44		Sm	147
V	51		Eu	153
Cr	52		Gd	157
Mn	55		Tb	159
Fe	56		Dy	163
Co	59		Ho	165
Ni	60		Er	166
Cu	65		Tm	169
Zn	68		Yb	172
Ga	69		Lu	175
As	75		Hf	178
Se	78	X	Lu	181
Rb	85		Hg	202
Sr	88		Tl	205
Zr	90		Pb	208
Nb	93		Bi	209
Mo	95		Th	232
Ag	107		U	238

5.5 Preparazione dei campioni per analisi ICP-MS e procedure di analisi

Per l'analisi dei cationi ed elementi in traccia mediante ICP-MS, occorre naturalmente diluire il campione secondo la metodologia richiesta di analisi dalla strumentazione.

In particolare, ai campioni è stata applicata una diluizione 1/10, con 1mL di campione, 1mL di standard Rh/Re 100ppb, 8mL di acqua acidificata con acido nitrico. La scelta della diluizione 1/10 è avvenuta dopo una accurata ricerca della diluizione ideale in relazione alla sensibilità dello strumento e al numero di misure eseguibili. Per arrivare a questo risultato finale (1/10) si è testato un ampio range di diluizioni (dall'1/5 all'1/25), verificando sperimentalmente l'esattezza della scelta. I campioni di acqua presentano dei valori di conducibilità elettrica molto bassi e quindi una diluizione maggiore poteva interferire con la rilevabilità di quegli elementi che si trovano soprattutto in tracce (ppm o ppb), mentre una bassa diluizione (es. 1/5) sovrastimava troppo il valore di concentrazione di cationi come il calcio.

Lo standard interno Rh/Re 100 ppb viene aggiunto per controllare e correggere la deriva strumentale. L'accuratezza dei dati è controllata dalla ripetizione di 3 run consecutivi di due standard di acque certificate.

Nel nostro caso sono stati utilizzati gli standard certificati: 1) EU-L-1 Waste water, 2) ES-L-1 Groundwater. Infine, durante ogni run di analisi sono stati inseriti due bianchi preparati con la stessa diluizione dei campioni d'acqua analizzati inserendo anziché 1mL di campione 1mL di acqua pura bi distillata MilliQ (18.2 MΩXcm). Per l'analisi in ICP-MS sono stati utilizzati dei contenitori in PET sterile con un volume pari a 10 mL.

Per l'analisi degli isotopi stabili dell'acqua $\delta^{18}\text{O}$ e δD ci si avvalsi di un confronto tra la strumentazione Los Gatos LWIA 24d in dotazione presso il Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra, e la strumentazione IRMS e CRDS i cui dati sono stati forniti dall'Istituto Geologico Sloveno di Ljubljana.

CAPITOLO 6

RISULTATI E DISCUSSIONI

Nel presente capitolo vengono esposti i risultati delle analisi chimiche, i parametri chimico-fisici e l'elaborazione dei dati eseguiti al fine di ottenere l'interpretazione dell'impronta geochemica e per stimare quanto può incidere la variabilità climatica sul comportamento geochemico delle acque, scopo principale di questo progetto di ricerca.

6.1 Caratterizzazione chimica generale e classificazione idrochimica delle acque

Per la valutazione delle caratteristiche chimiche generali delle acque vengono qui esposti i valori secondo l'elaborazione dei dati utilizzando la statistica descrittiva di base (valori medi, mediana, dev.std). Da un punto di vista statistico, i campioni vengono trattati complessivamente in quanto nessun campione presenta particolari valori di outliers. La scelta di trattare i campioni in maniera complessiva è giustificata dal fatto che solo una analisi dell'insieme dei caratteri chimici e chimico-fisici delle acque ci consente una distinzione del comportamento delle acque entro lo stesso sistema idrodinamico e valutare le interazioni esistenti all'interno di tutta la popolazione dei campioni.

Nelle tabelle n. 6 vengono elencati i risultati della statistica descrittiva dei parametri chimico-fisici, mentre le concentrazioni degli elementi maggiori (cationi e anioni) vengono descritte nella tabella 7.

Dal punto di vista dei parametri chimico-fisici, le acque presentano caratteri di temperature medie diverse nell'arco dei tre anni di campionamento con valori medi più alti nell'anno 2012 (T medie di 7.90 C°) mentre negli anni 2013 e 2014 le temperature sono rispettivamente più basse con variazioni minime fra gli anni 2013 e 2014 (T medie 2013 6.99 e T medie 2014 6.75). Lo stesso comportamento si evidenzia anche nel caso dei valori di pH dove nel 2012 abbiamo valori più elevati con media pari a 8.38, mentre negli altri anni i valori risultano più bassi con valori medi di 8.12 per il 2013 e 8.17 per il 2014.

Per quanto riguarda i valori di conducibilità elettrica si notano poche variazioni relative ai valori medi negli anni di riferimento, mentre si differenziano nei valori minimi e massimi, in particolare nel 2013 il valore massimo è pari a 373 ($\mu\text{S}/\text{cm}$), mentre nel 2014 si è avuto un valore massimo di 230 ($\mu\text{S}/\text{cm}$), più basso rispetto agli altri anni.

Da un punto di vista statistico descrittivo, i valori dei parametri chimico-fisici mostrano poca variazione nei valori per quanto riguarda il pH (fig. 32) in tutti gli anni di riferimento.

I valori di temperatura e conducibilità elettrica mostrano variazioni per quanto riguarda gli anni 2012 e 2013, mentre per il 2014 è caratterizzato da una bassa variabilità (figg. 31 e 33).

<i>Analita</i>	<i>Unità</i>	<i>Anno</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>Media</i>	<i>Mediana</i>	<i>Quartile inferiore</i>	<i>Quartile superiore</i>	<i>Dev. Standard</i>
T	C°	2012	5.1	14.2	7.90	6.95	5.9	8.9	2.68
pH		2012	7.78	8.98	8.38	8.23	8.14	8.71	0.37
EC	[μS/cm]	2012	134	265	182.4	174.5	150.5	186.12	43.33
Eh	mV	2012	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
T	C°	2013	4.8	12.8	6.99	6.2	5.40	7.95	2.17
pH		2013	7.32	8.95	8.12	8.14	7.96	8.20	0.38
EC	[μS/cm]	2013	137	343	189.56	163.2	155.5	199	59.85
Eh	mV	2013	111	264	183	154	146	217	53.69
T	C°	2014	4.2	9.7	6.75	7.00	5.4	7.95	1.54
pH		2014	7.93	8.4	8.17	8.2	8.07	8.24	0.14
EC	[μS/cm]	2014	124	230	189,56	160	139	178	30.62
Eh	mV	2014	153	294,5	218,7	216,9	206,6	232,1	35,23

Tabella 6 Statistica descrittiva dei parametri chimico-fisici delle acque

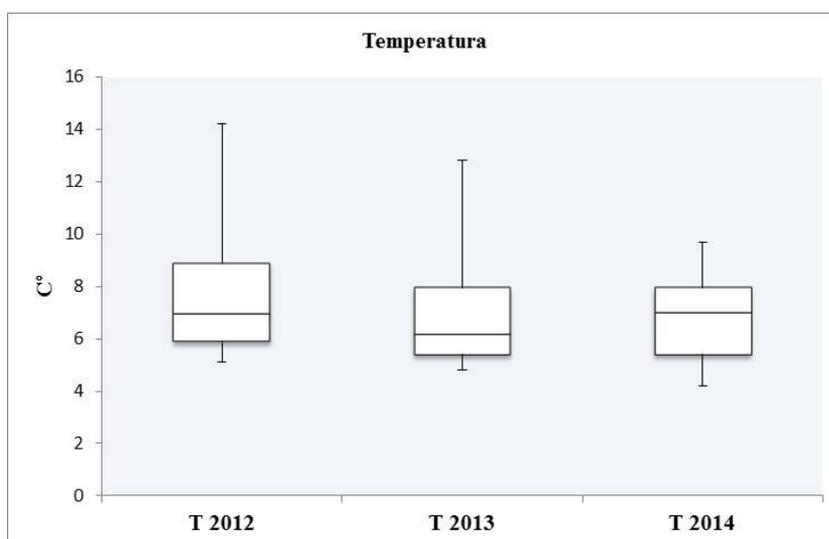


Figura 31 Box Plot dei valori di temperatura relativi agli anni di riferimento dello studio delle acque

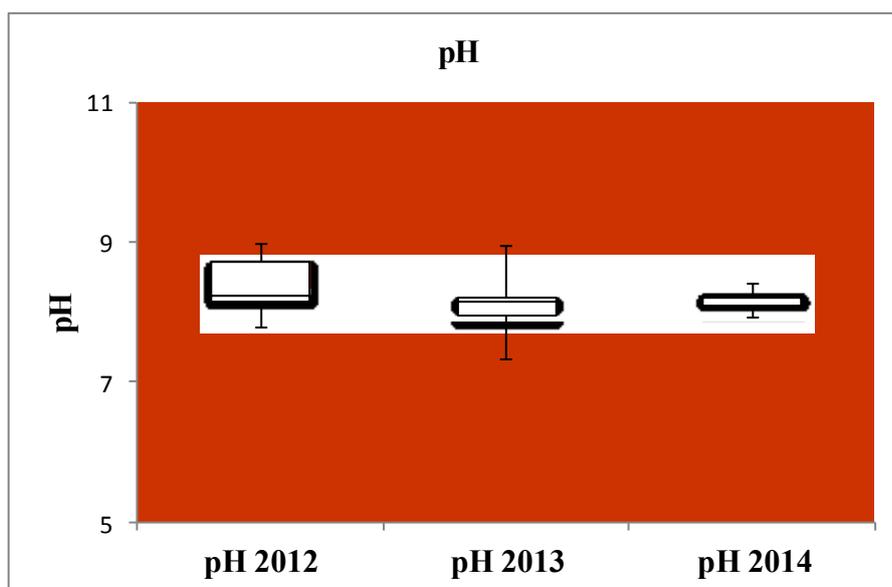


Figura 32 Box Plot dei valori di pH relativi agli anni di riferimento dello studio delle acque

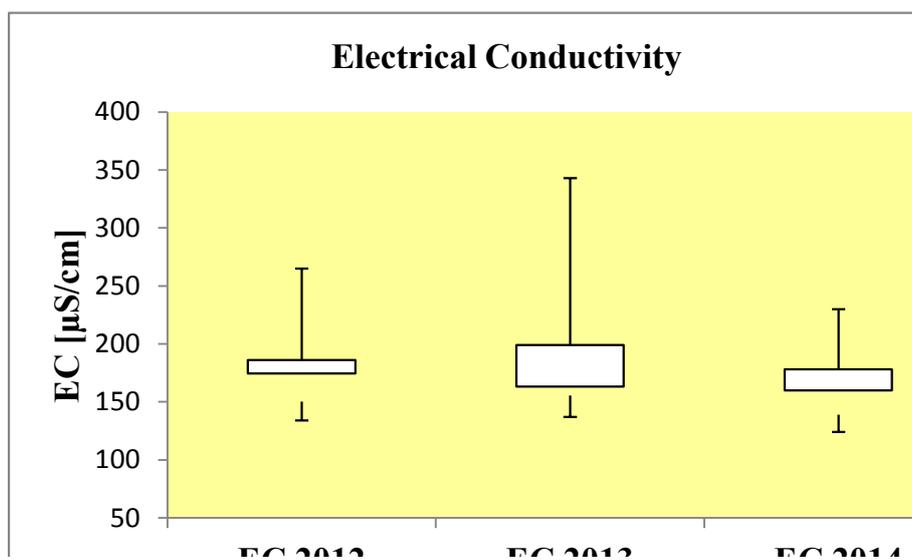


Figura 33 Box Plot dei valori di temperatura relativi agli anni di riferimento dello studio delle acque

Da un punto di vista delle analisi chimiche degli elementi maggiori, in termini di cationi e anioni (vedi tabella 7), le acque sono caratterizzate essenzialmente dalla presenza di Ca^{2+} e Mg^{2+} tra i cationi, con valori estremamente bassi di Na^+ e K^+ . In particolare, considerando i valori medi delle concentrazioni degli elementi, si nota che le acque sono caratterizzate da una facies idrochimica chiaramente bicarbonato-calcica, come si può vedere nel

Diagramma di Piper in figura 35 con concentrazioni degli ioni pressoché costanti durante il periodo di campionamento nell'arco dei tre anni (fig. 34).

<i>Analita</i>	<i>Unità</i>	<i>Anno</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>Media</i>	<i>Mediana</i>	<i>Quartile inferiore</i>	<i>Quartile superiore</i>	<i>Dev. Std</i>
Ca²⁺	mg/L	2012	27.70	42.26	32.46	30.10	28.38	33.67	5.15
Mg²⁺	mg/L	2012	0.73	4.53	2.56	2.09	1.79	3.78	1.39
Na⁺	mg/L	2012	0.29	6.88	1.01	0.37	0.30	0.44	1.81
K⁺	mg/L	2012	0.08	0.40	0.24	0.26	0.16	0.29	0.11
HCO₃⁻	mg/L	2012	90.13	169.25	115.02	113.50	97.99	117.91	22.79
SO₄²⁻	mg/L	2012	0.32	2.14	1.34	1.36	1.10	1.67	0.50
Cl⁻	mg/L	2012	0.54	2.00	0.97	0.73	0.56	1.18	0.50
NO₃⁻	mg/L	2012	0.01	3.23	1.40	1.50	1.10	1.65	0.99
Ca²⁺	mg/L	2013	23.89	50.29	33.74	33.22	30.09	35.19	5.96
Mg²⁺	mg/L	2013	0.58	6.49	3.03	3.19	1.69	4.20	1.49
Na⁺	mg/L	2013	0.02	3.12	0.46	0.14	0.08	0.33	0.82
K⁺	mg/L	2013	0.01	5.82	1.09	0.06	0.02	0.45	2.33
HCO₃⁻	mg/L	2013	62.00	237.90	112.05	104.86	84.34	127.07	36.74
SO₄²⁻	mg/L	2013	0.01	4.44	1.53	1.35	0.92	1.72	1.11
Cl⁻	mg/L	2013	0.16	5.91	1.33	0.50	0.32	2.07	1.46
NO₃⁻	mg/L	2013	0.01	6.86	2.13	1.61	0.99	3.59	1.75
Ca²⁺	mg/L	2014	21.75	41.92	28.17	26.29	24.59	30.20	5.35
Mg²⁺	mg/L	2014	0.55	4.78	2.68	2.82	1.94	3.32	1.18
Na⁺	mg/L	2014	0.02	0.62	0.20	0.16	0.13	0.21	0.17
K⁺	mg/L	2014	0.03	0.37	0.13	0.10	0.05	0.15	0.11
HCO₃⁻	mg/L	2014	91.5	152.5	115.56	115.90	103.70	122.10	16.28
SO₄²⁻	mg/L	2014	0.40	4.44	2.19	2.98	0.70	3.45	1.49
Cl⁻	mg/L	2014	0.10	3.90	1.55	1.98	0.18	2.33	1.21
NO₃⁻	mg/L	2014	0.60	2.08	1.16	1.17	0.90	1.30	0.37

Tabella 7 Statistica descrittiva degli elementi maggiori (cationi e anioni) presente nelle acque rispettivamente negli anni di riferimento 2012, 2013, 2014

Da un punto di vista statistico descrittivo i valori dei dati risultano abbastanza omogenei nell'arco dei tre anni di campionamento. Tale analogia di dati permette di definire anche la omogeneità delle concentrazione degli elementi chimici maggiori presenti nelle acque. Gli

studi precedenti delle acque nella stessa area hanno rilevato il medesimo comportamento dal punto di vista chimico alle emergenze nelle sorgenti (Casagrande, Cucchi e Manca, et al. 2011).

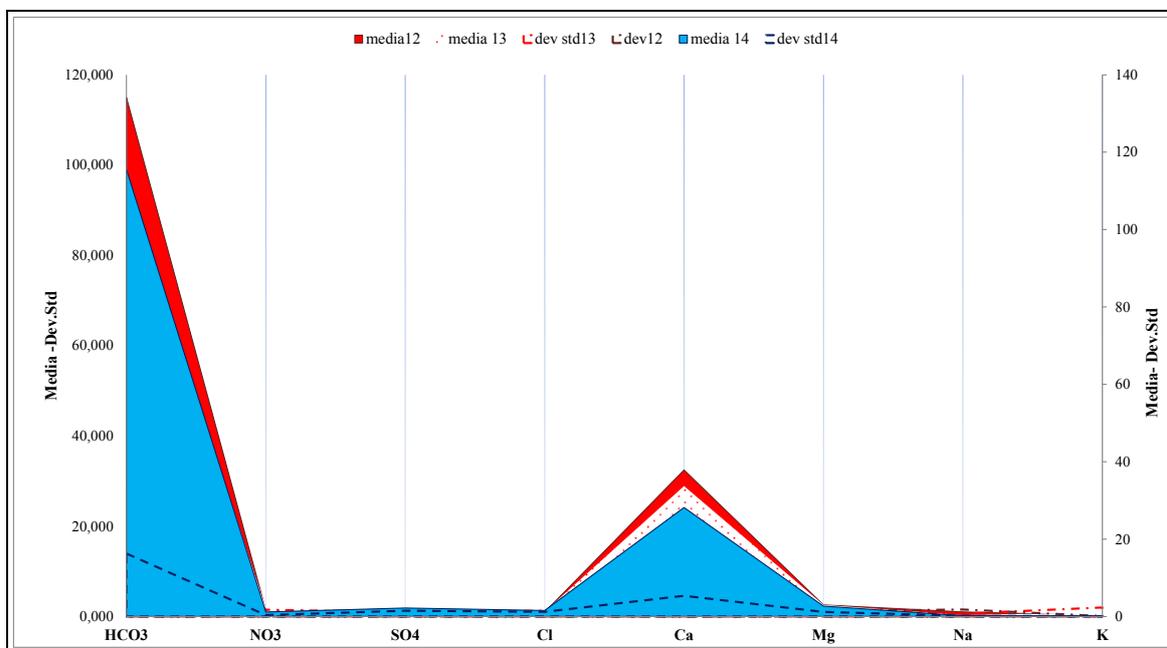


Figura 34 Confronto valori medi e deviazione standard di concentrazione degli elementi maggiori presenti nelle acque in riferimento agli anni 2012, 2013, 2014

Un altro elemento importante per definire le caratteristiche idro chimiche delle acque è il Mg^{2+} , con valori medi nei tre anni rispettivamente di 2.56 nel 2012, 3.03 nel 2013 e 2.68 nel 2014. Tale elemento risulta molto importante nel sistema geo chimico considerato, soprattutto riguardo alle considerazioni di interazione acqua-roccia tra le litologie presenti nel gruppo del Monte Canin fra calcari e dolomie. Tale caratteristica risulterà più evidente in termini di rapporto Mg/Ca il quale permette di capire le possibili interazione acqua-roccia e di valutare gli indici di saturazione.

Per quanto riguarda le concentrazioni degli altri ioni, considerati maggiori nelle acque, si trovano in concentrazioni molto basse o addirittura quasi non presenti come nel caso del K^+ e del Na^+ , e tenori medi molto bassi degli anioni SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- che quindi permettono di ribadire la netta composizione bicarbonato-calcica delle acque.

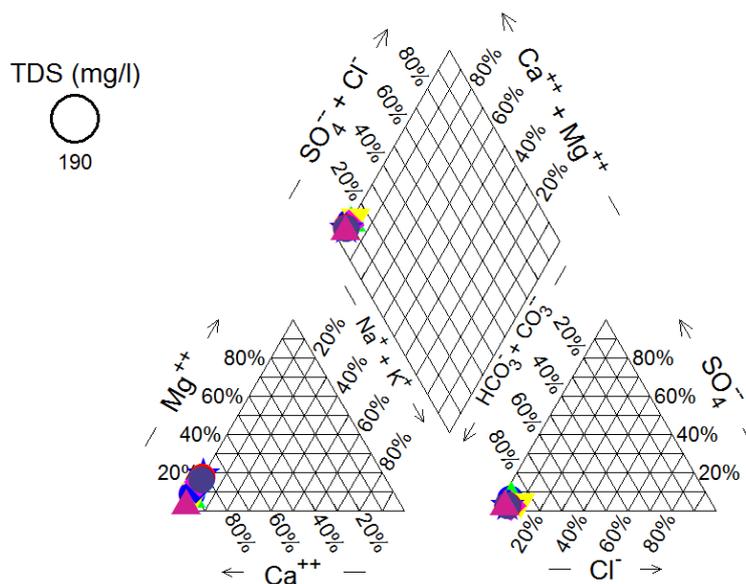


Figura 35 Diagramma di Piper e classificazione facies idrochimica delle acque

6.2 Valutazioni sul rapporto caratteristico delle acque Mg^{2+}/Ca^{2+}

Come si è detto in precedenza, in acquiferi ben lisciviati il chimismo delle acque rispecchia le caratteristiche litologiche dell'acquifero in cui scorrono. Oltre alla valutazione del solo chimismo delle acque, è possibile studiare ed interpretare l'interazione acqua-roccia anche attraverso i rapporti caratteristici tra alcuni elementi significativamente presenti nelle acque. Questi rapporti possono essere considerati dei veri e propri traccianti naturali (Schoeller, 1975). Nel nostro caso, il rapporto caratteristico più importante è senz'altro quello Mg^{2+}/Ca^{2+} .

Dalle figure 36 e 37 si può vedere che le acque hanno un rapporto Mg^{2+}/Ca^{2+} caratterizzato da valori molto bassi che non superano i 0,300 come valore massimo e con valori minimi minori a 0,1. Tali valori sono coerenti con i dati di letteratura, i quali hanno evidenziato che i valori minimi del rapporto Mg^{2+}/Ca^{2+} si hanno in acque di scorrimento superficiale ed in quelle sotterranee a deflusso veloce come nei condotti carsici (Yalkowsky e He, 2006).

Come dimostrato da tali autori il valore del rapporto Mg^{2+}/Ca^{2+} della dolomia pura è di 0,606 (Burger, 1975), mentre se nella roccia è presente anche calcite tale valore diminuisce. Nel caso delle nostre acque, come si può vedere nella fig. 37, vengono evidenziati i diversi valori del rapporto Mg/Ca.

In particolare, si può notare come il rapporto Mg^{2+}/Ca^{2+} (fig. 38(a)) mostra una correlazione positiva con $R^2=0,98$ per l'anno 2012, $R^2=0,99$ nel 2013 e $R^2=0,92$ nel 2014.

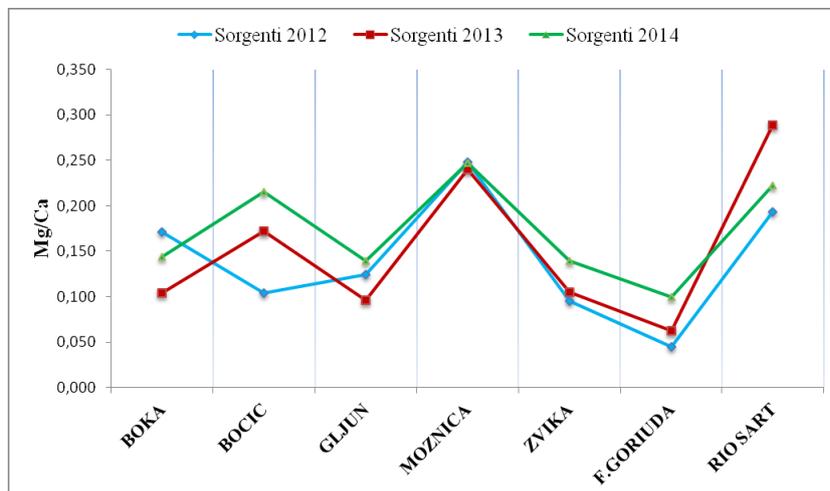


Figura 36 Andamento del rapporto Mg^{2+}/Ca^{2+} nei tre anni di campionamento delle rispettive sorgenti

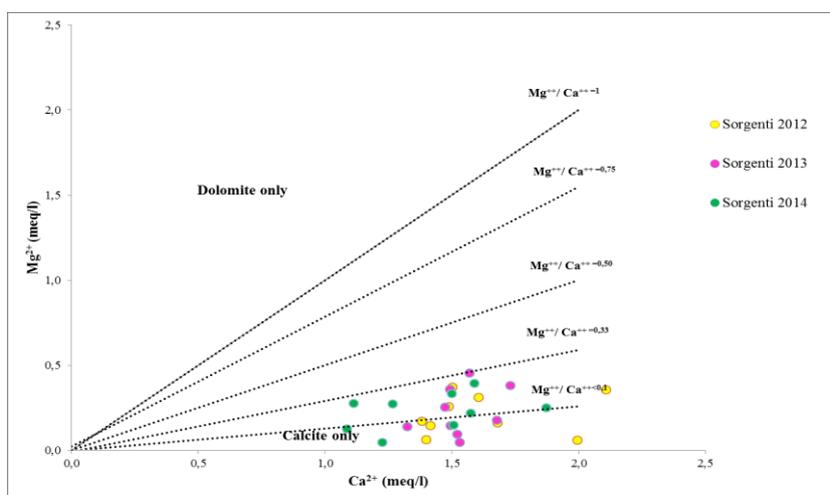


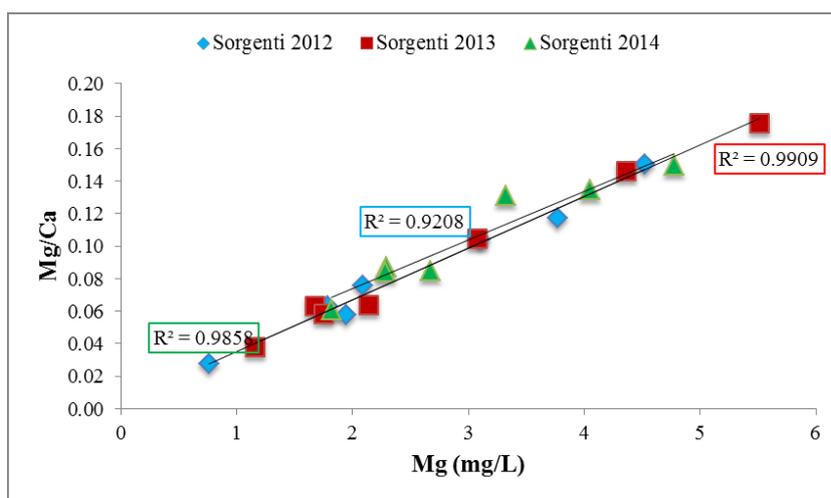
Figura 37 Rapporto Mg^{2+}/Ca^{2+} delle sorgenti rispetto agli anni 2012, 2013, 2014

Viceversa, questo non si osserva per la correlazione tra Mg^{2+}/Ca^{2+} dove si osserva nessuna correlazione con il Ca^{2+} con valori di $R^2=0,06$ per i campione del 2012, $R^2=0,01$ nel 2013 e $R^2=0,01$ nel 2014 (fig. 38(b)).

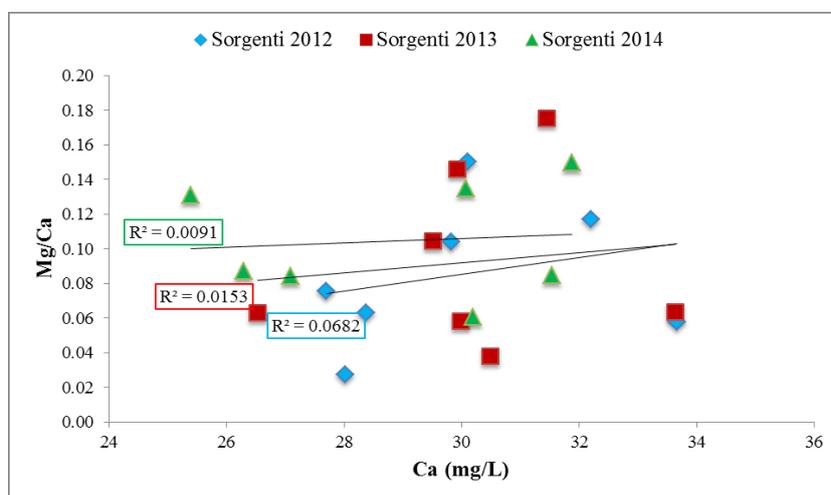
Un importante aspetto viene determinato mettendo in relazione il rapporto Mg^{2+}/Ca^{2+} con il pH (fig. 39). E' opportuno precisare che i valori che sono stati inseriti sono cumulativi di

tutti i valori medi di ogni campioni senza fare una distinzione annuale come è stato fatto fino adesso.

Ciò ha permesso di distinguere che i valori di pH compresi tra 7,3 e 8 sono caratterizzati da rapporti Mg^{2+}/Ca^{2+} bassissimi, mentre per valori di pH compresi tra 8,1 e 8,5 si assiste ad una fase di transizione dove vi è una progressiva tendenza all'aumento. Superato il valore di pH di 8,5 si nota che il rapporto Mg^{2+}/Ca^{2+} ha tendenza a decrescere.



(a)



(b)

Figura 38 Rappresentazione di correlazione del rapporto Mg^{2+}/Ca^{2+} rispetto a Mg (a) e Ca (b)

I dati dell'indice di saturazione ottenuti mediante l'utilizzo del software GWB (vedi parag. 6.3), sono stati confrontati con il pH e poi messi in relazione con il rapporto Mg^{2+}/Ca^{2+} . Da questo confronto è emerso che l'indice di saturazione della dolomite e della calcite influisce sul rapporto Mg^{2+}/Ca^{2+} solo per pH che non ricadono nel range compreso tra 8.0 e

8.5; mentre per $\text{pH} < 8$ e $\text{pH} > 8.5$ per valori bassi di rapporto $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ corrispondono valori di indice di saturazione della dolomite più alti, evidenziando il fatto che nel campo di $\text{pH} < 8$ le acque rimangono sottosature in dolomite, mentre per $\text{pH} > 8.5$ le acque invece risultano soprassature in dolomite (fig. 40).

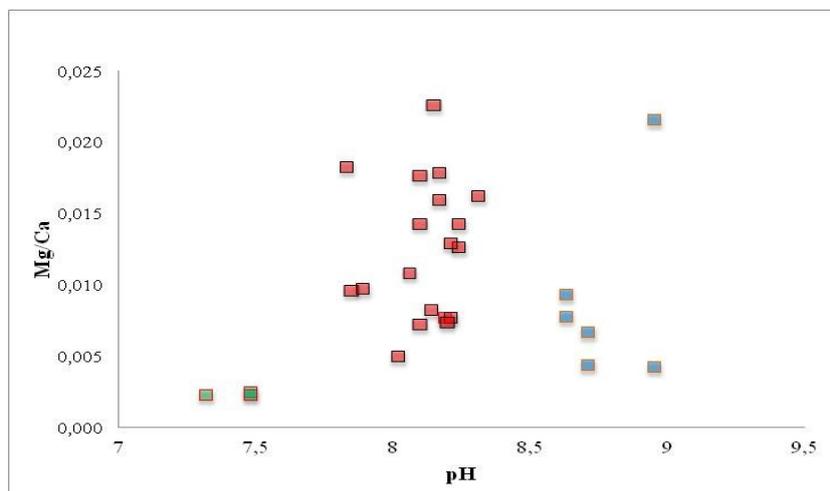


Figura 39 Relazione tra rapporto $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ e pH

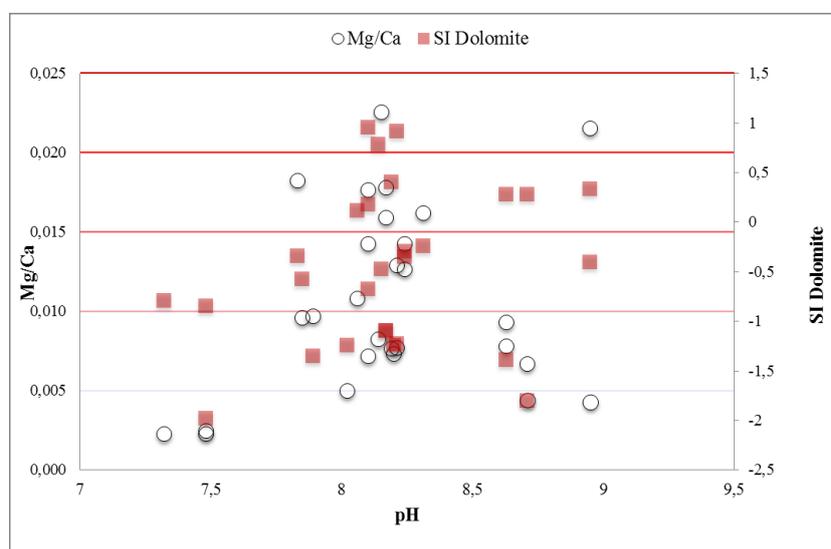


Figura 40 Confronto rapporto Mg/Ca – pH – Indice di saturazione dolomite

Lo stesso si può notare mettendo in relazione anche l'indice di saturazione della calcite, ma a differenza le acque tendono ad essere soprassature in calcite per tutti i range di pH (fig. 41).

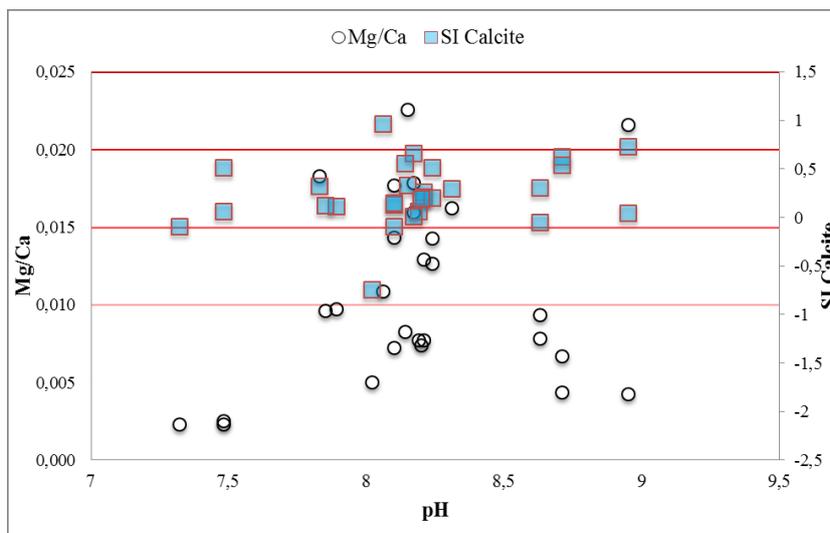


Figura 41 Confronto rapporto Mg/Ca – pH – Indice di saturazione calcite

6.3 Stima degli indici di saturazione

Ai fini dell'interpretazione delle interazioni acqua-roccia sono stati calcolati gli indici di saturazione della calcite e della dolomite, in quanto come sappiamo, le acque risiedono e percorrono un acquifero dato da rocce carbonatiche. Da un lato le rocce dolomitiche sottostanti rappresentano soglie di permeabilità anche se non nette (Casagrande, et al., 2011), dall'altro la presenza di formazioni flyschoidi determinano una soglia di permeabilità più netta.

E' importante sottolineare il fatto che la stima degli indici di saturazione della calcite e dolomite permette anche di poter definire, insieme al rapporto caratteristico Mg/Ca, la possibile diversa interazione acqua-roccia.

La stima degli indici di saturazione è stata calcolata utilizzando il software GWB (Geochemist's Workbench). Un indice di saturazione mostra come una determinata fase minerale risulta soprassatura ($SI > 0$), sottosatura ($SI < 0$) o in equilibrio ($SI = 0$) rispetto al campione di acqua in esame.

Se la fase minerale è soprassatura significa che la fase può precipitare a partire dalla soluzione; viceversa la condizione di sottosaturazione significa che la fase minerale tende a disciogliersi in soluzione, quindi arricchendo la soluzione acquosa con i suoi costituenti. Una condizione di equilibrio si verifica quando la precipitazione e la dissoluzione sono da

un punto di vista termodinamico bilanciate. Ciò non significa che la soluzione sia inerte, ma solamente che la dissoluzione e la precipitazione si equivalgono.

Per quanto riguarda l'indice di saturazione della calcite e della dolomite è stato fatto un confronto di tipo annuale, vista la bassa variabilità chimica. Per tale motivo nella figura 42 vengono mostrati i valori degli indici di saturazione medi della calcite e dolomite relativi ai rispettivi anni di campionamento delle acque.

Inoltre, sono stati calcolati gli indici di saturazione anche su base stagionale le cui evidenze geochemiche sono ampiamente descritte nel paragrafo 6.7.

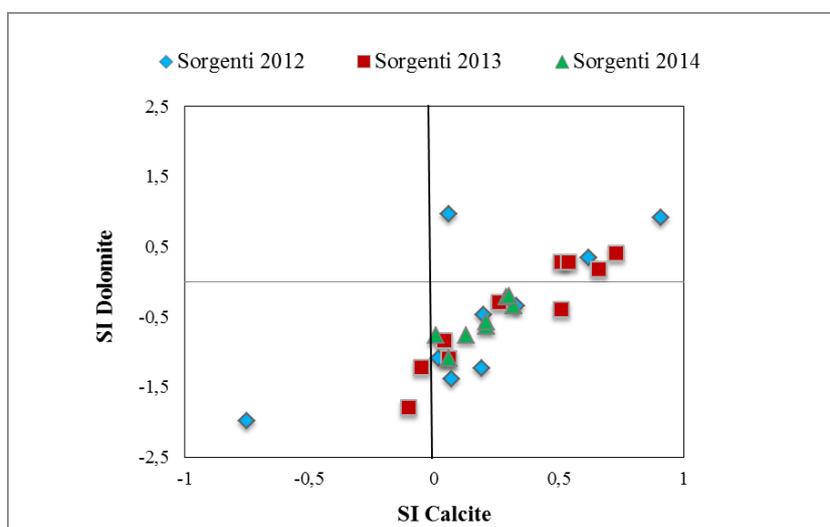


Figura 42 Rapporto degli indici di saturazione di dolomite e calcite

Come si può vedere, nel corso dei tre anni di campionamento, le acque mostrano di avere in generale una soprassaturazione in calcite e una sottosaturazione in dolomite. Ci sono alcuni casi in cui le acque sono soprassature di entrambe le fasi minerali e questo si verifica nelle sorgenti Sart, Tamaroz, Cragnedul e Goriuda, Solamente in alcuni casi come le sorgenti Bocic, Zvika e Moznica sono sottosature sia in calcite che in dolomite. Da segnalare che nel caso di queste sorgenti la soglia di permeabilità è data dal sovrascorrimento tettonico che mette in contatto i calcari con le formazioni flyschoidi che rappresentano le litologie meno permeabili, quindi, molto probabilmente i valori degli indici di saturazione risentono di tali fattori geologici.

6.4 Risultati ed evidenze geochimiche degli elementi in tracce

Da un punto di vista geochimico, la parte più caratterizzante è come la variabilità climatica possa influire sia sulle caratteristiche geochimiche sia sulla vulnerabilità delle risorse idriche destinate ad uso idropotabile, vedi la presenza di elementi in traccia come l'arsenico. Dai risultati delle analisi chimiche degli elementi in tracce oltre l'arsenico, si è rilevato la presenza di ferro e stronzio. Di altri elementi non vi è stata nessuna rivelazione durante le analisi.

Dalle osservazione dei dati risulta evidente che l'arsenico è presente in maniera discontinua nelle acque, ciò è dovuto al fatto che la presenza di questo elemento ha un variabilità stagionale e non annuale. In termini quantitativi, l'arsenico che viene rilevato dalle analisi risulta avere valori medi, considerando in maniera unitaria le sorgenti, di 21 $\mu\text{g/L}$ nelle stagioni estive, quindi superiori ai limite consentiti dalla Direttiva 98/83/CE che fissa il limite dell'arsenico in acque destinate al consumo umano di 10 $\mu\text{g/L}$ (fig. 43). Mentre, negli altri periodi stagionali come primavera ed autunno i valori medi si attestano ai 8 $\mu\text{g/L}$ quindi al di sotto della soglia dei 10 $\mu\text{g/L}$ fissati dalla direttiva sulle acque.

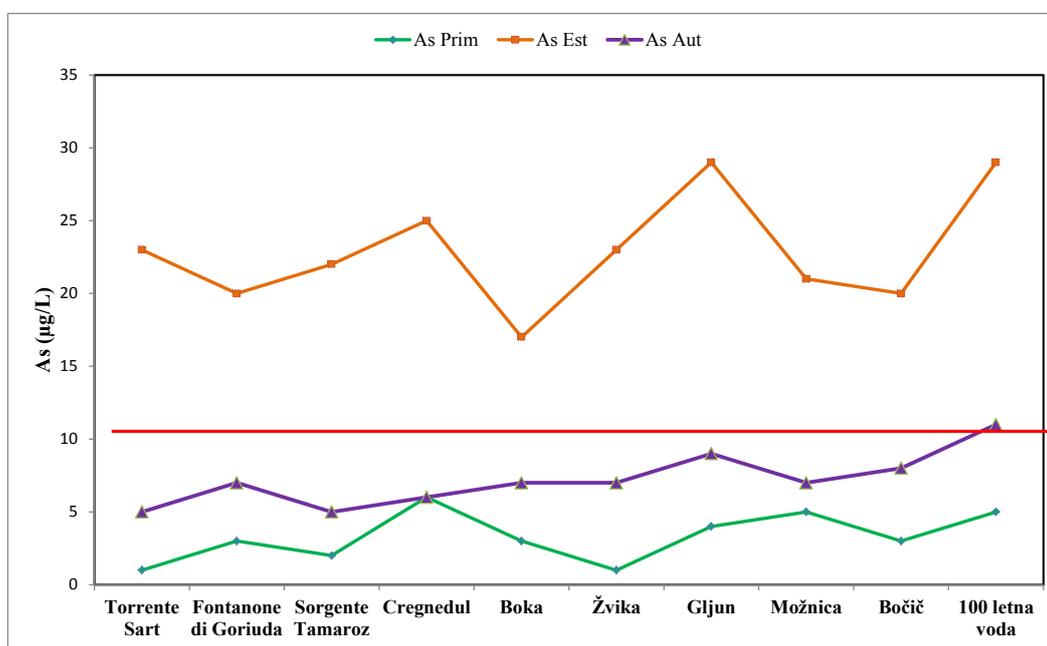


Figura 43 Valori medi di arsenico per ogni sorgente su base stagionale

E' da notare che l'arsenico nell'arco dei tre anni di campionamento stagionale non sia sempre stato rilevato nelle analisi chimiche. Come si può vedere nella fig. 44 esso è

strettamente legato dalla presenza del ferro nelle acque. Infatti, quando il ferro arriva a valori significativi medi di 230 $\mu\text{g/L}$ vi è la totale assenza dell'arsenico.

Viceversa, quando l'arsenico si trova a valori elevati con media di 21 $\mu\text{g/L}$ vi è la totale assenza di ferro. Invece, quando i valori medi di arsenico e ferro sono rispettivamente di 8 e 18 $\mu\text{g/L}$ si ha la coesistenza nelle acque di entrambi gli elementi. Ciò permette di confermare che, dal punto di vista geochimico, i due elementi sono collegati e che le condizioni di pH e potenziale redox influiscono sulla speciazione di tali elementi nelle soluzioni acquose.

Nella figura 44 si evince come il ferro abbia un comportamento stagionale opposto a quello dell'arsenico con valori che in primavera superano il valore soglia dei 0,200 mg/L della direttiva delle acque.

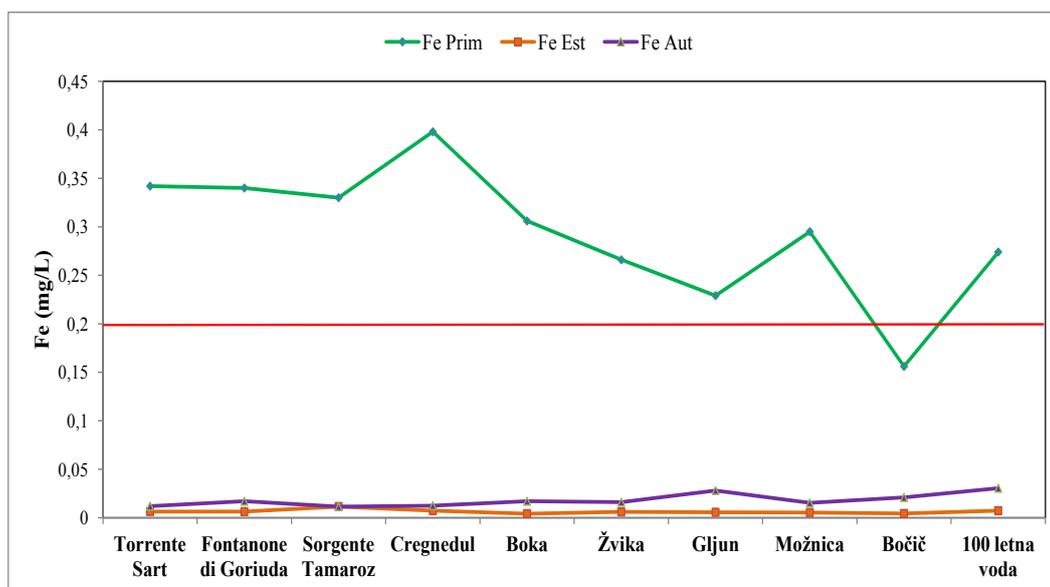


Figura 44 Valori medi di ferro di ogni sorgente su base stagionale

6.5 Speciazione dell'arsenico e del ferro

Sebbene le analisi di laboratorio non hanno incluso analisi relative alla determinazione della speciazione dell'arsenico, una stima sulla ripartizione delle specie chimiche dell'arsenico e del ferro presenti nei campioni può essere effettuata attraverso l'uso del diagramma Eh-pH illustrato nelle figure 45 e 46 del presente paragrafo. Tale stima è stata ottenuta, utilizzando il software di modellizzazione geochimica GWB (The Geochemist's Workbench) versione 10.0 con il sottoprogramma ACT2 che permette di plottare i dati dei

valori reali di Eh e pH su un diagramma Eh-pH a condizioni standard di 25 C° di temperatura e a pressione di 1 atm. Per poter plottare i dati relativi alla concentrazione di arsenico presenti nelle acque, il software non permette di inserire i dati sotto forma di concentrazione (ad esempio in µg/L), ma in termini di attività che l'elemento ha all'interno della soluzione in base alla concentrazione presente nelle acque. La stessa operazione è stata eseguita per determinare la speciazione del ferro.

Il motivo di inserire la speciazione degli elementi come l'arsenico e il ferro deriva dal fatto che risulta essere molto significativo capire in che stato di ossidazione si trovano gli elementi considerati, in quanto potrebbero fornire indicazioni sul tipo di ambiente geochimico in cui risiedono le acque e la possibile provenienza dell'arsenico.

In particolare, in base ai valori di Eh e pH è possibile determinare se l'elemento si trova in una condizione ossidanti e/o riducenti e questo fattore può permettere di definire se la provenienza dell'elemento sia di origine profonda (condizioni riducenti) o superficiale (condizioni ossidanti).

Lo stato di ossidazione dell'arsenico sarebbe un fattore importante da capire in quanto, se l'elemento si trova nella stato di ossidazione As^{3+} , porta a problematiche relative alla salute umana e quindi ne determina maggiormente il grado di vulnerabilità dell'acquifero ospitante tali acque.

Dal diagramma espositivo dei dati sulla speciazione dell'arsenico (fig. 45) si evince che le acque appartengono al dominio della specie arsenato $HAsO_4^{2-}$, quindi in questo caso si può dedurre che nelle acque non sussistono specie dell'arsenico trivalente che, come detto precedentemente, sono quelle maggiormente responsabili degli effetti sulla salute umana.

Inoltre, dal punto di vista geochimico, permette di escludere che la provenienza dell'elemento sia di origine profonda nel quale ci si può aspettare un ambiente poco ossigenato e quindi condizioni riducenti, che possono, invece, permettere la mobilitazione dell'arsenico nella specie chimica dell'arsenito (H_3AsO_3). Resta da chiarire l'origine dell'arsenato (As^{5+}) riscontrato nelle nostre acque

Nel caso della speciazione del ferro (fig. 46) risulta evidente che i campioni di acque ricadono nel campo del $Fe(OH)_3$, specie del ferro tipica di condizioni ossidanti.

Dunque, gli elementi come l'arsenico e il ferro ricadono nei campi di specie chimiche tipiche delle condizioni ossidanti, quindi questo fattore ci induce ad ipotizzare che l'apporto di questi elementi nelle acque, e di conseguenza all'interno dell'acquifero carsico, derivi da apporti idrici superficiali che sono la principale forma di ricarica.

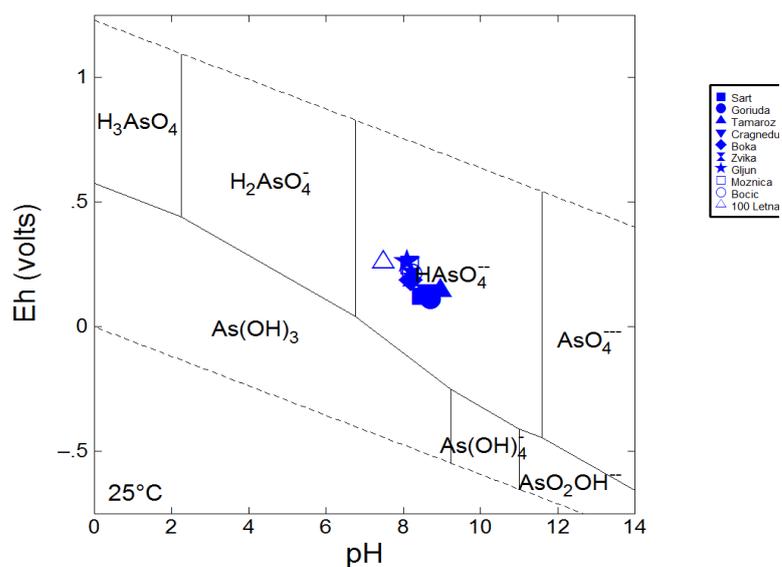


Figura 45 Distribuzione dei campioni di acque sul diagramma Eh-pH ai fini della speciazione dell'arsenico

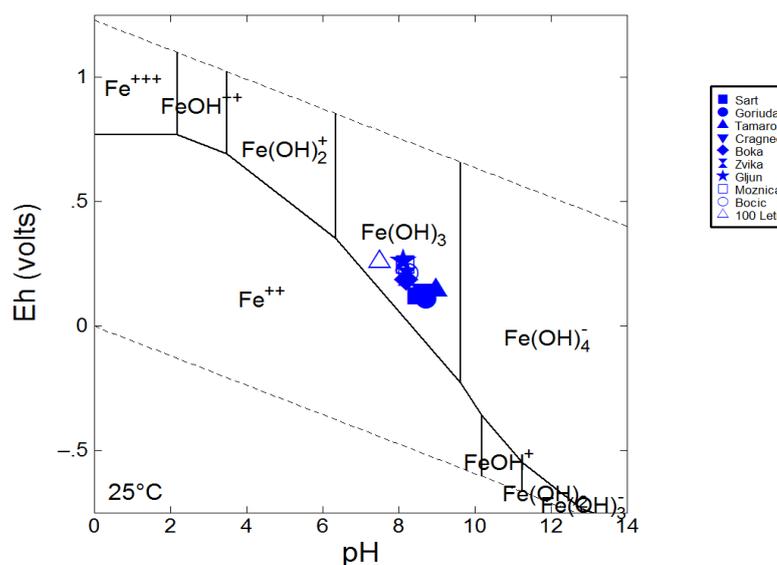


Figura 46 Distribuzione dei campioni di acque sul diagramma pH-Eh ai fini della speciazione del ferro

6.6 Determinazione degli isotopi stabili delle acque $\delta^{18}O$ e δD

Per poter fornire un quadro generale di tutte le componenti geochimiche nelle acque e per poter stimare se la variabilità climatica incide sulle caratteristiche geochimiche delle acque è stato necessario analizzare e studiare anche il comportamento degli isotopi stabili delle acque $\delta^{18}O$ e δD , che come sappiamo risultano essere degli ottimi traccianti delle acque e sicuramente degli ottimi indicatori di variabilità climatica.

Nelle figure 47 e 48 vengono mostrati rispettivamente i rapporti isotopici del $\delta^{18}\text{O}$ e δD degli anni 2012, 2013 e 2014, considerando i valori medi annuali, e la variazione stagionale $\delta^{18}\text{O}$ considerando come periodo di riferimento estate, autunno, e primavera, dove si notano contemporaneamente la maggiore variabilità delle componenti geochimiche delle acque.

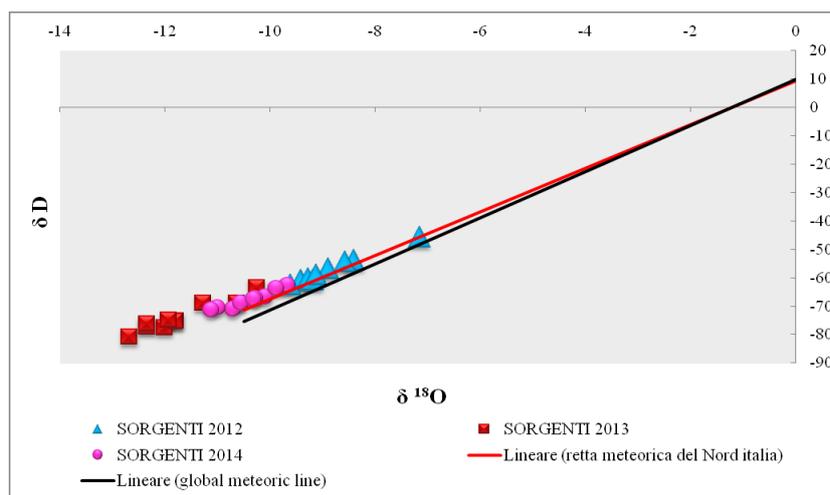


Figura 47 Variazione annuale degli isotopi $\delta^{18}\text{O}$ e δD

Come si può vedere in figura 47, i valori degli isotopi mostrano una variazione relativa nei tre anni di riferimento, avendo per ogni anno dei valori diversi. In particolare, i valori degli isotopi nell'anno 2012 sono quelli che risultano meno impoveriti dal $\delta^{18}\text{O}$ e δD a differenza dell'anno 2013 che mostrano valori fortemente impoveriti degli isotopi considerati ($\delta^{18}\text{O} = -11,89$; $\delta\text{D} = -80,12$). Nel 2014, le acque mostrano una compagine intermedia tra i valori del 2013 e 2012. La variabilità degli isotopi a livello annuale, si assiste anche a livello stagionale, dove troviamo valori diversi nelle rispettive stagioni di campionamento. I valori degli isotopi della stagione estiva, sono quelle che risultano più impoverite rispetto agli isotopi più pesanti, rispetto a primavera ed autunno. Questo, da un lato risulta coerente con i meccanismi tipici del frazionamento isotopico (come effetto quota), dall'altro risulta essere coerente con il fatto che nei periodi estivi iniziano i processi di fusione della neve e quindi, per frazionamento isotopico, le acque derivanti dallo scioglimento della neve risultano più arricchite negli isotopi leggeri. Questo dato ci fornisce informazioni utili sulla provenienza delle acque di ricarica degli acquiferi in esame.

Un altro importante dato è segnalato dai valori isotopici nel caso dell'autunno, in cui i valori degli isotopi si distaccano da quelli primaverili ed estivi e risultano più arricchiti negli isotopi più pesanti, tipici delle acque di pioggia. Per evidenziare meglio questo fenomeno si è confrontato i valori misurati dei campioni prelevati con quelli provenienti dalle piogge e della neve. I dati sono stati forniti dal Dipartimento di Matematica e Geoscienze dell'Università di Trieste che durante gli anni effettua un monitoraggio isotopico delle piogge e della neve utilizzando i pluviometri nell'area del Monte Canin come quello del Rifugio Gilberti e Sella Nevea (fig. 50).

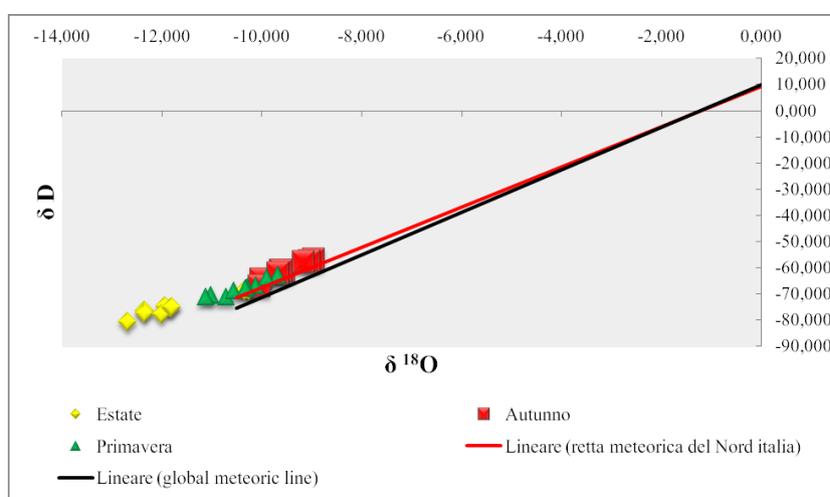


Figura 48 Rapporto isotopi stabili $\delta^{18}\text{O}$ e δD su base stagionale

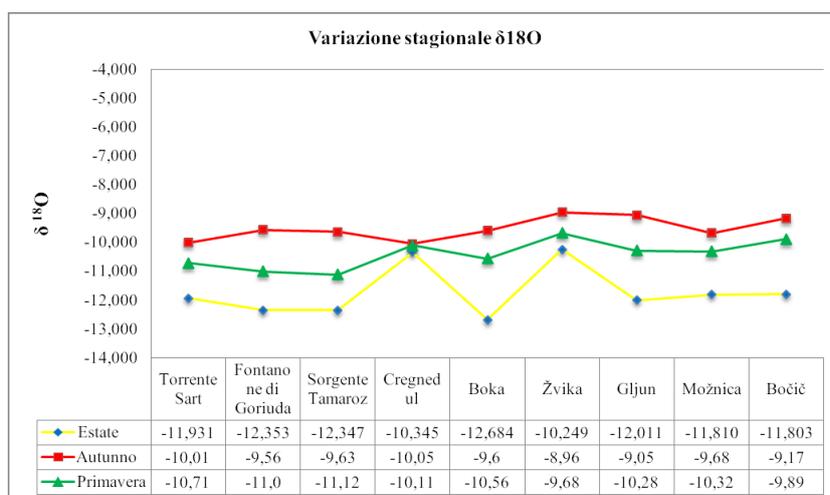


Figura 49 Variazione stagionale del $\delta^{18}\text{O}$ a livello stagionale dove si assistono maggiori variazioni delle caratteristiche geochimiche delle acque

Dalla figura in basso, si evidenzia come gli isotopi delle acque nelle stagioni primaverili ed estivi si avvicinano ai valori degli isotopi misurati sulla neve, mentre quelli della stagione autunnale si avvicinano con i valori degli isotopi misurati nelle piogge.

Per queste ragioni, si può confermare che l'acquifero carsico del Monte Canin ha una precipitazione efficace sicuramente alta, e che il contributo di ricarica viene dato da fusione della neve e pioggia, coerentemente con i dati climatici che già ci offrono caratteristiche di precipitazioni in termini di neve e piogge molto elevate.

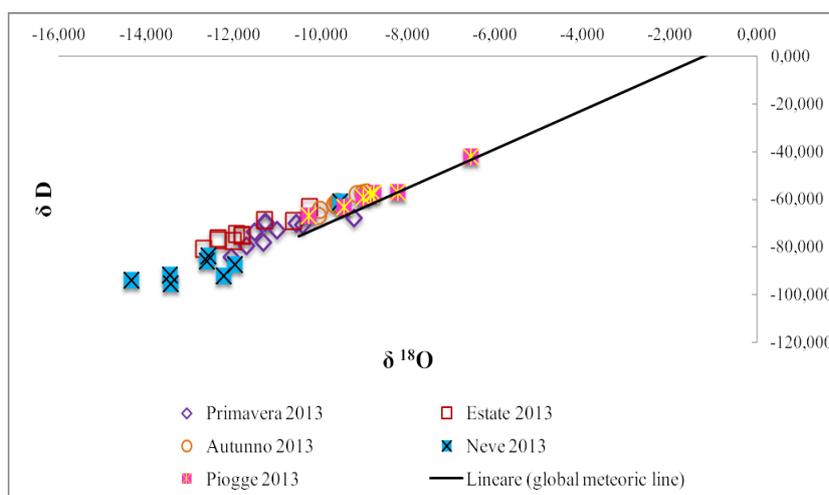


Figura 50 Confronto dati isotopici delle sorgenti con isotopi della neve e pioggia anno di riferimento 2013

6.7 Analisi delle interazioni acqua-roccia

Nel presente lavoro di tesi è stato affrontato un approccio di valutazione sui possibili meccanismi dell'interazione acqua-roccia. Dall'analisi dei risultati è stato evidenziato che i fattori che controllano tali processi si possono ricondurre a parametri come il pH, l'indice di saturazione della calcite e della dolomite e il rapporto Mg^{2+}/Ca^{2+} .

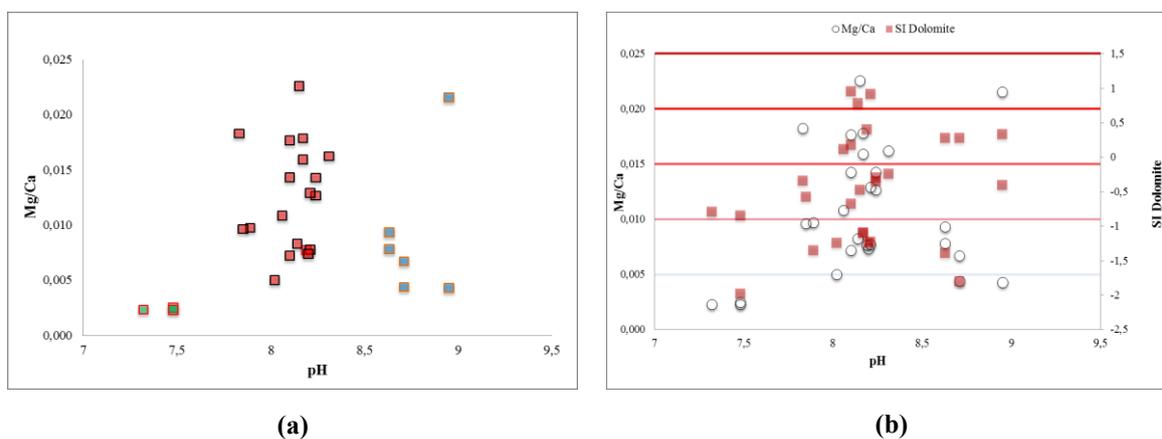
L'area del Monte Canin, come è stato ampiamente discusso nei capitoli precedenti, è caratterizzata da una predominanza di litologie carbonatiche, in cui avvengono generalmente i fenomeni di dissoluzione dei carbonati. Per definire quali litologie sono coinvolte nei processi di interazione acqua-roccia, il rapporto Mg^{2+}/Ca^{2+} si è rilevato un elemento caratterizzante, in quanto mette in evidenza le proporzioni di calcite e/o dolomite coinvolte nei processi di weathering. Rapporti inferiori a 0,1 indicano il campo esclusivo della calcite, vicino a 1 indica la netta dominanza del campo della dolomite. I rapporti che si avvicinano a 0,33 indicano una uguale dissoluzione di calcite e dolomite (fig. 37).

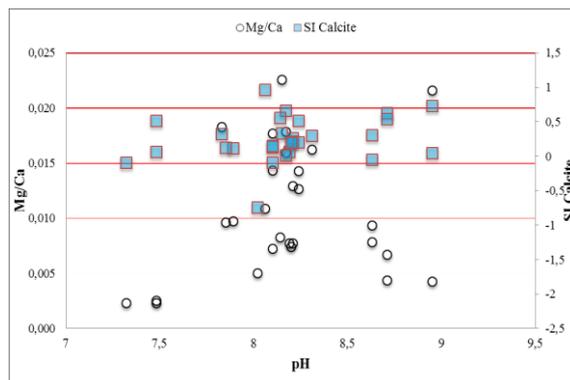
Come si può notare dalla fig. 37 i campioni analizzati in questa ricerca mostrano valori di Mg/Ca sia $<0,1$ sia del campo 0,33. Questo permette di discriminare quelle sorgenti che possono avere tempi di interazione con la roccia più o meno lunghi prima che l'acqua venga espulsa dalle sorgenti. I casi più eclatanti di rapporto $<0,1$ vengono espressi dalle sorgenti Boka e Fontanon De Goriuda, in cui l'emergenza delle acque dalle sorgenti avviene in fratture beanti dove il fenomeno carsico si è ampiamente sviluppato coinvolgendo principalmente le litologie carbonatiche. Altre sorgenti come Moznica, Zvica, Bocic, Rio Sart mostrano un rapporto Mg/Ca che si avvicina al campo 0,33. Questo fattore mette in risalto, in questo caso, che nei processi di dissoluzione vengono coinvolte anche litologie dolomitiche, quindi, si può ipotizzare flussi meno veloci con tempi di contatto acqua-roccia più lunghi. Inoltre, il flusso delle acque potrebbe non essere ai livelli più superficiali della zona carsica e coinvolgere anche livelli più profondi.

La solubilità della calcite e della dolomite è direttamente proporzionale alla pCO_2 e inversamente proporzionale alla temperatura. In questo caso la fonte principale di CO_2 è di natura atmosferica, introdotta nelle acque dal contributo delle precipitazioni. Naturalmente, come si evince dall'analisi meteo climatica dell'area di studio, la zona del Monte Canin è caratterizzata da elevate precipitazioni sia solide che liquide, quindi la quantità di CO_2 che viene introdotta nelle acque è sicuramente elevata.

A questo si aggiunge anche i valori di temperatura che abbiamo visto nelle acque sono molto basse, e ciò favorisce una maggiore dissoluzione dei carbonati. L'intensità di tale dissoluzione viene quantificata dal HCO_3^- che a sua volta proviene dalla dissoluzione di minerali con quantità di CO_2 normalizzata all'area di drenaggio.

Un fattore che è in grado di determinare la speciazione dei carbonati è il pH (fig. 51) che, insieme a temperatura e CO_2 , controllano la concentrazione di HCO_3^- che si può formare.





(c)

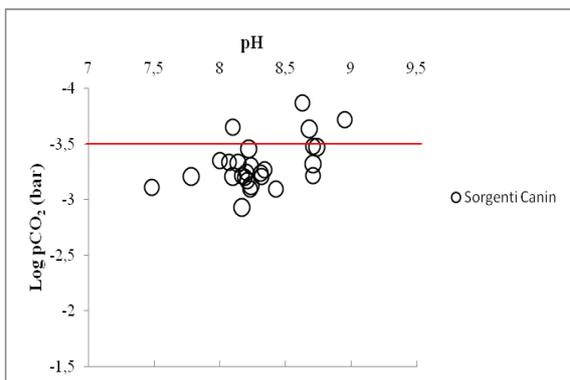
Figura 51 Diagrammi di confronto del pH rispetto al rapporto Mg/Ca (a); (b) relazione tra pH-Mg/Ca-SI dolomite; (c) relazione tra pH-Mg/Ca-SI Calcite

Dalla correlazione della $p\text{CO}_2$ con l'indice di saturazione della calcite, si osserva come le acque delle sorgenti sono generalmente sovrassature in calcite a $p\text{CO}_2$ in un range di valori logaritmici compresi tra -3 e -4 bar, ad eccezione di sorgenti come Stoletna Voda che invece risulta sottosatura in calcite. In accordo con i valori logaritmici della $p\text{CO}_2$ atmosferica (-3,5 bar), il contributo della CO_2 nella dissoluzione dei carbonati è di natura atmosferica.

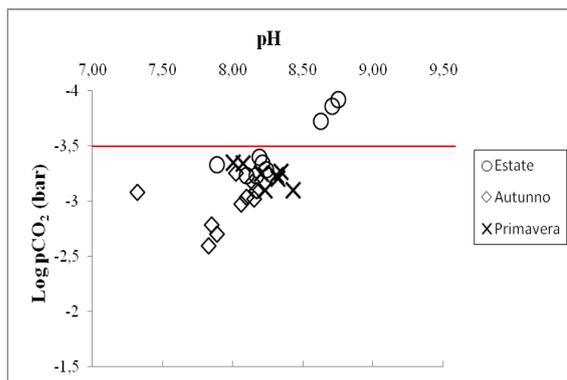
Analogamente, l'indice di saturazione della dolomite permette di suddividere i campioni in due gruppi: uno sottosaturo e uno soprassaturo. Il contributo della CO_2 atmosferica (valori logaritmici -3,5 bar) nella dissoluzione della dolomite è anch'essa di natura atmosferica per il gruppo di campioni soprassaturo (fig. 52(e)). In particolare, se analizziamo lo stesso rapporto riferito ai valori stagionali medi, possiamo notare che le acque sono sottosature in dolomite, eccetto le sorgenti Tamaroz, Rio Sart e Cragnedul le quali sono soprassature in dolomite con valori della $p\text{CO}_2$ che aumentano verso quelli riconducibili a sistema chiuso. Questo ci dà indicazione su come molto probabilmente, il deflusso delle sorgenti si abbassa fino ad interessare i livelli dolomitici.

Mettendo in relazione il pH con l'indice di saturazione della calcite si osserva che le sorgenti per la maggior parte dei campioni si ha una soprassaturazione in calcite, viceversa, mostrano una tendenza alla sotto saturazione in dolomite.

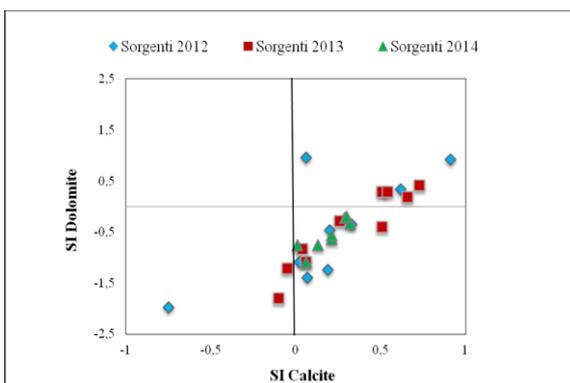
In particolare a valori di pH 8 si ha una mescolanza in entrambi i casi di contributi di dissoluzione sia della calcite che della dolomite. A valori di $\text{pH} < 8$ le acque risultano soprassature in calcite e sottosature in dolomite, in cui probabilmente a questi valori di pH vengono coinvolte solo i livelli carbonatici.



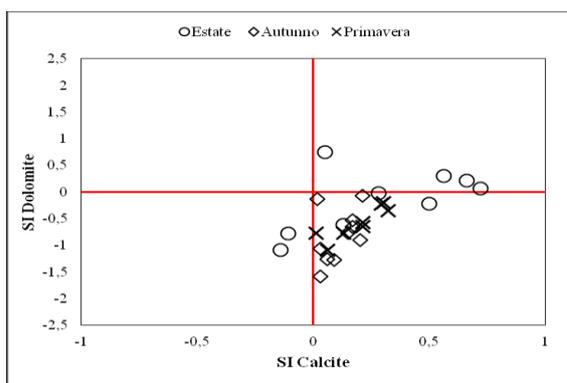
(a)



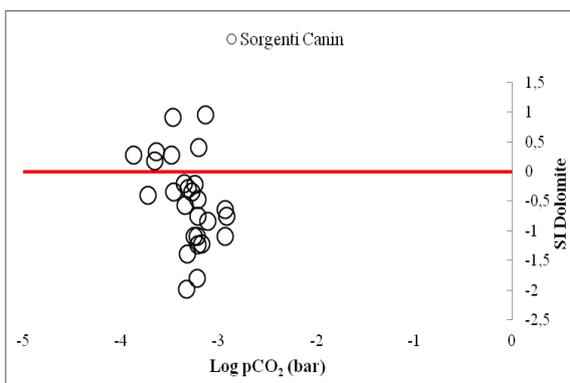
(b)



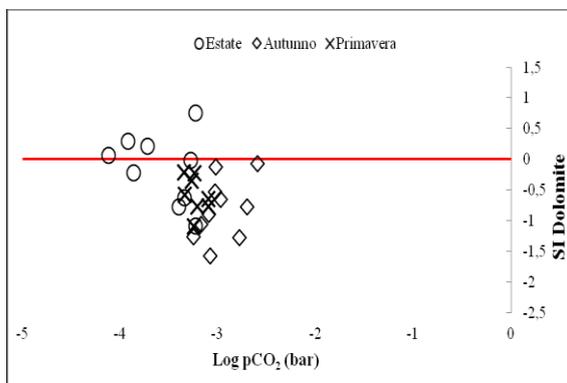
(c)



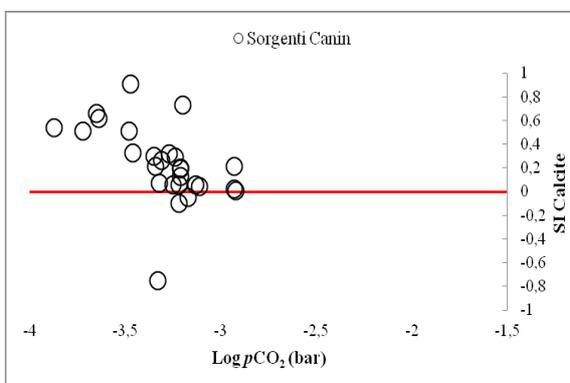
(d)



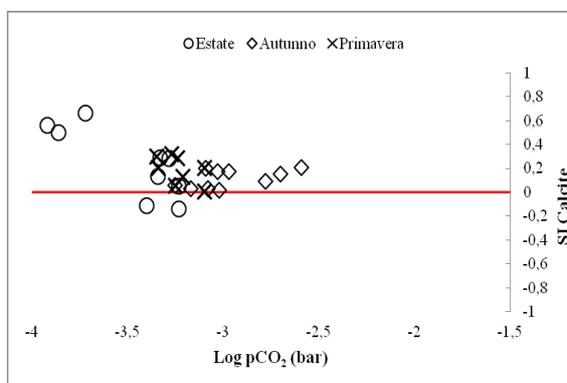
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 52 Diagrammi di confronto dei valori medi annuali e stagionali (a);(b) $pCO_2 - pH$ annuale;(c) e (d) SI Dolomite/ SI Calcite; (e) e (f) $pCO_2 - SI$ Dolomite; (h) e (i) $pCO_2 - SI$ Calcite

A valori di $pH > 8,5$ le acque risultano mescolate a causa di apporti superficiali che producono uno squilibrio nella dolomite.

Se consideriamo invece i valori medi stagionali, si nota che quando aumenta il pH nelle acque (notato generalmente nel periodo estivo) esse tendono ad essere sottosature in dolomite, mentre i valori per la calcite tendono ad essere sempre soprassature.

Le acque, dunque, hanno valori che si avvicinano alla pressione atmosferica di CO_2 , e relazionati sia agli indici di saturazione che al pH , generalmente nei periodi autunnali e primaverili; mentre durante il periodo estivo (generalmente periodo di ricarica) le acque tendono ad avere pH più basici, pCO_2 più alte e soprassature in dolomite in alcuni casi.

Il fatto che, in un primo momento, ci si può aspettare che nel periodo estivo le acque dovrebbero comportarsi in maniera simile all'autunno come periodo di ricarica.

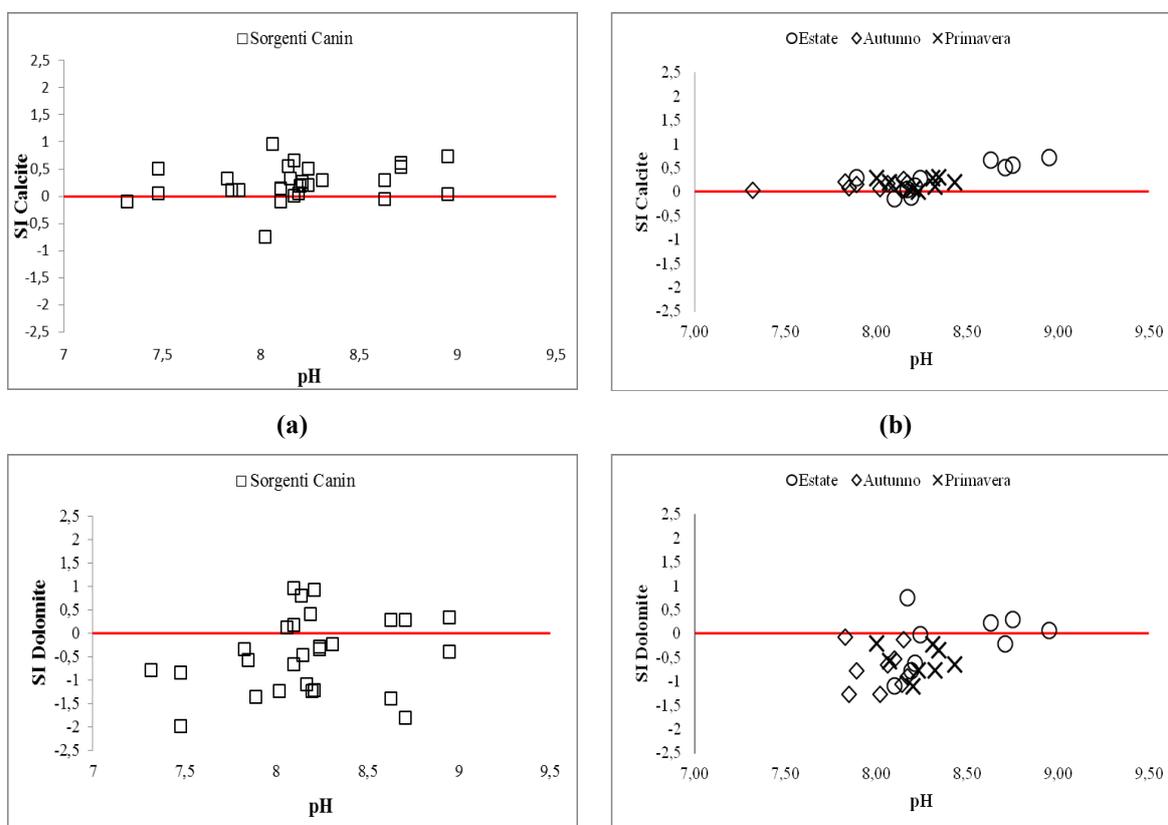


Figura 53 Diagramma pH rispetto all'indice di saturazione della calcite (a) e indice di saturazione della dolomite (b)

Questo fattore può essere ipotizzato considerando che negli acquiferi carsici, si genera il cosiddetto “effetto pistone”. Quando si ha un evento piovoso o inizio fusione della neve, l’acqua passa dalla zona epicarsica e vadosa prima di arrivare nella zona di saturazione. Arrivando in questa zona, si genera un altissima pressione, generando un istantaneo aumento del flusso d’acqua. Se all’incremento di questo flusso si aggiunge ulteriormente acqua di infiltrazione, la pressione aumenta sempre di più arrivando al punto limite di essere espulsa. Durante questo fenomeno, quando l’acqua viene espulsa, richiama per effetto pistone anche le acque più profonde, generando il fenomeno di mixing delle acque. Queste, avendo avuto tempi di residenza più lunghi, le interazioni acqua-roccia hanno interessato i livelli più profondi che in questo caso possono essere ricondotte alle litologie dolomitiche, che tra l’altro ne determinano una soglia di permeabilità a livello idrogeologico, a causa della diversa solubilità di queste rocce rispetto a quelle carbonatiche.

Questo potrebbe essere quello che può avvenire durante i mesi estivi in cui si notano i maggiori fenomeni di mixing e soprassaturazione della dolomite.

6.7.1 Confronto dell’interazione acqua-roccia del Monte Canin con altri sistemi carsici

Gli acquiferi carsici per loro natura sono dei sistemi di non facile interpretazione in quanto risentono fortemente sia delle litologie coinvolte in tale processo, sia delle condizioni ambientali locali. Per tale motivo è necessario confrontare il sistema carsico analizzato in questa tesi di dottorato con altre aree carsiche in cui sono stati effettuati studi precedenti relativi ai processi di interazione acqua-roccia che coinvolgono i sistemi carsici.

Dallo studio effettuato da Szramek, et al., (2007), gli autori hanno messo in relazione come più variare la dissoluzione della calcite e della dolomite a grande scala in aree a clima temperato. All’interno dello studio fanno riferimento come avvengono i processi di dissoluzione e le interazioni acqua-roccia in sistemi carsici sloveni di natura alpina, dinarica e del M. Sava. Questo ci permette di fare un confronto rispetto ad aree vicine al nostro sistema carsico considerato.

Dal confronto è stato osservato che le sorgenti appartenenti all’area del Monte Canin si discostano dalla linea di equilibrio della reazione $2\text{HCO}_3^- = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, □ cioè il contributo

di due moli di HCO_3^- per ogni mole di $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, rientrando nel campo di cationi $\text{Ca}+\text{Mg}$ in eccesso dalla dissoluzione dei carbonati rispetto all' HCO_3^- (fig. 54)

Ciò dimostra il fatto che le sorgenti afferenti al sistema carsico del Monte Canin evidenziano un eccesso di cationi bivalenti come calcio e magnesio rispetto alle aree di confronto, eccetto alcuni casi (Gljun, Boka e Moznica) dove si avvicinano al comportamento delle sorgenti alpine dell'area di confronto; una sorgente (Cragnedul), invece, si avvicina alle sorgenti del Monte Sava.

In tutti gli altri casi a livello annuale, le sorgenti hanno una correlazione positiva, ma si discostano dalla retta principale di equilibrio. Questo conferma come i valori ottenuti dalle sorgenti presentano una maggiore capacità del sistema di avere in eccesso i cationi Ca e Mg rispetto al HCO_3^- .

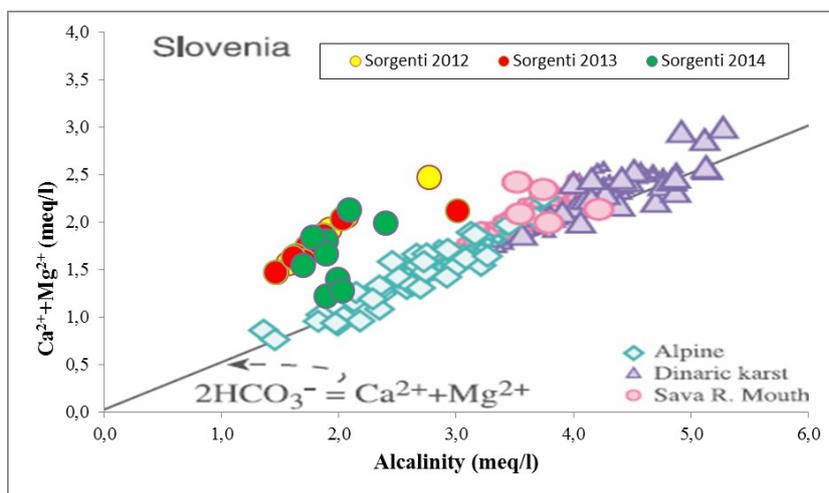


Figura 54 Confronto Alcalinità con $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ tra sorgenti Canin e sorgenti area alpina, dinarica e M. Sava

L'apporto di CO_2 all'interno del sistema carsico è favorito dalle condizioni meteo climatiche dell'area, soprattutto riguardanti il contenuto di precipitazioni media che aumentano considerevolmente la quantità di CO_2 . Infatti, come abbiamo potuto constatare, le acque sono soprassature in calcite rispetto alla dolomite quindi i livelli coinvolti dalla dissoluzione sono principalmente le litologie carbonatiche, che determinano l'impronta geochemica dell'area.

6.8 Analisi critica del dato meteo-climatico in relazione al comportamento geochimico

Dall'analisi del regime meteo-climatico dell'area (cap. 2), si è evidenziato che l'area oggetto dello studio presenta caratteristiche molto particolari, soprattutto a livello stagionale. Più in particolare, l'interazione tra clima e caratteristiche idrochimiche è influenzata dal lungo periodo di innevamento al suolo che dipende a sua volta, in maniera direttamente proporzionale, alle variazioni termiche medie ed estreme che avvengono tra la metà della primavera e l'inizio dell'estate.

Importanza non secondaria presenta il regime delle precipitazioni liquide, sempre molto abbondanti nel quadrimestre a cavallo tra estate ed autunno ma che, quantitativamente, non differiscono da quelle rilevate a quote più basse e nei sottostanti fondo valli.

Il presente progetto di ricerca ha cercato di definire quale potrebbe essere l'incisività climatica sul comportamento geochimico delle acque.

L'indicatore che ha suscitato motivo di interesse nella ricerca è stato senz'altro la presenza dell'arsenico che, in particolari periodi stagionali, si trova in concentrazioni superiori rispetto al limite fissato dalla Direttiva delle acque destinate al consumo umano.

Per tale motivo, la sua variabilità nelle concentrazioni è stata elaborata relazionando il suo contenuto nelle acque con i possibili indicatori geochimici che possono essere dipendenti dalle variazioni climatiche.

Da quanto viene confermato dall'analisi del regime meteorico dell'area oggetto di studio, il periodo tra la tarda primavera e l'inizio dell'estate identifica il debutto della ricarica degli acquiferi, il cui contributo proviene dalle precipitazioni nevose invernali. L'autunno, invece, si distingue per il contributo delle piogge e, nella sua parte finale, per l'inizio delle precipitazioni nevose che possono essere significative ai fini della variabilità idroclimatica. Infine, la primavera è caratterizzata da una quasi totale assenza di ricarica, visto l'abbondante innevamento che impedisce qualsiasi forma di percolazione delle eventuali acque di fusione del manto nevoso.

Inoltre, la scelta del periodo di riferimento sopra citato, nel quale vengono interpretati i dati geochimici, è legata al fatto che proprio in questi periodi si è rilevata la maggiore variabilità degli indicatori geochimici.

Nella figura 55 vengono mostrati i risultati delle relazioni tra l'arsenico e gli indicatori geochimici di stagionalità. L'arsenico è fortemente influenzato dal pH e dall'Eh come si

evidenza nella figura 55(a) e (b), dove a variazioni di pH e potenziale redox risulta una diversa concentrazione dell'arsenico nelle acque. E' evidente che a più elevati valori di pH, aumenta la concentrazione dell'arsenico e viceversa.

Tale fenomeno si verifica anche per il resto delle variabili considerate con l'arsenico che mostrano caratteristiche diverse in base alla stagione considerata.

Tale risultato si evince in maniera chiara ed evidente nel rapporto tra arsenico e gli isotopi stabili dell'acqua $\delta^{18}\text{O}$ e δD . Nella figura 55(c) si nota che le più elevate concentrazioni di arsenico si hanno nella stagione estiva, dove i valori degli isotopi misurati risultano impoveriti degli isotopi più pesanti (fig. 48). I valori degli isotopi nell'estate 2013 si avvicinano, dunque, ai valori degli isotopi della neve. Pertanto, si può ipotizzare che il contributo dell'arsenico nelle acque possa provenire dalla deposizione atmosferica di tale elemento, concentrandosi in questo caso nel manto nevoso. Naturalmente, una determinazione del contenuto di arsenico nella deposizione atmosferica, sia liquida che solida, avrebbe certamente potuto confermare meglio questa ipotesi, che nel presente studio non è stata affrontata.

L'ipotesi che l'arsenico possa provenire dalla deposizione atmosferica è stato riscontrato anche in numerosi studi in letteratura che definiscono la presenza di arsenico in atmosfera, legata alla presenza di aerosol di particelle inferiori a $2.5\ \mu\text{m}$, che possono essere trasportate per lunghe distanze (Cullen et al., 1989) anche se il meccanismo di trasporto e di tempo di residenza delle specie di arsenico in atmosfera non sono ancora ben conosciuti (González et al., 1997). Si è, inoltre, riscontrato che, relativamente all'alta superficie specifica di queste particelle, esse possono essere più concentrate nella pioggia o nella neve all'interno di una stessa località (Rattigan et al., 2002; Sladkovic et al., 1986). Infine, Doušová et al., (2007) dimostrano come la concentrazione delle specie dell'arsenico si concentri maggiormente nelle neve rispetto alla pioggia, come riscontrato nel presente studio. Nei campioni analizzati, infatti, le concentrazioni maggiori di arsenico si ritrovano nei mesi estivi, quando le acque di ricarica sono caratterizzate dai processi di fusione del manto nevoso, mentre concentrazioni minori si hanno in autunno caratterizzato da precipitazioni. Nei mesi primaverili, caratterizzati ancora da abbondanti spessori di neve in quota e da temperature stagionali che non consentono l'estensione dei processi di fusione nei suoi strati inferiori, si ha una quasi totale assenza di arsenico.

Una ulteriore prova a sostegno dell'ipotesi che l'arsenico potrebbe provenire per deposizione atmosferica, viene fornita sempre dagli stessi autori (Doušová et al., 2007), i

quali affermano che le concentrazioni di arsenico nella neve sono maggiori quando la precipitazione che provoca l'evento nevoso proviene da masse d'aria di origine meridionale (provenienza mediterranea), mentre tali valori diminuiscono fortemente se le masse d'aria provengono dalle aree mitteleuropee o balcaniche.

Secondo l'analisi climatologico - dinamica descritta nel paragrafo 2.4, si può notare che le perturbazioni che hanno caratterizzato gli eventi di precipitazione nevose negli anni 2013 e 2014 sono riconducibili a masse d'aria prevalentemente provenienti da SW, dove si ha la corrispondenza delle concentrazioni maggiori di arsenico nelle acque; mentre le precipitazioni significative che hanno caratterizzato l'anno 2012 sono da imputare a masse d'aria provenienti dal primo e quarto quadrante; in questo caso sono stati osservati valori non rilevabili nelle acque analizzate.

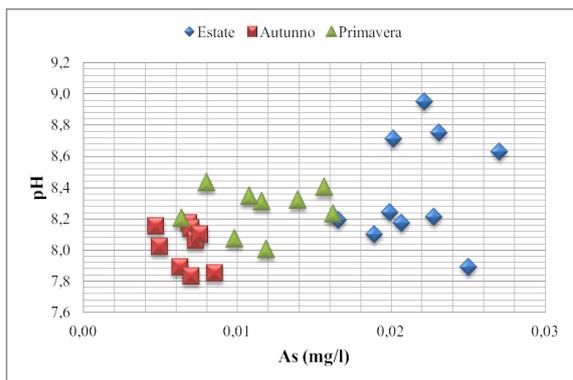
Nella figura 55 (e) risulta evidente come l'arsenico e il ferro siano geochimicamente dipendenti; ad elevati valori di arsenico corrispondono valori molto bassi di ferro, addirittura praticamente assenti in alcune circostanze e viceversa. Nella stagione autunnale si ha una coesistenza di entrambi gli elementi nelle acque, seppur in concentrazioni al di sotto dei limiti di legge.

Anche per i parametri chimico-fisici, come conducibilità elettrica e temperatura rispetto all'arsenico, si riscontra una variabilità stagionale evidente.

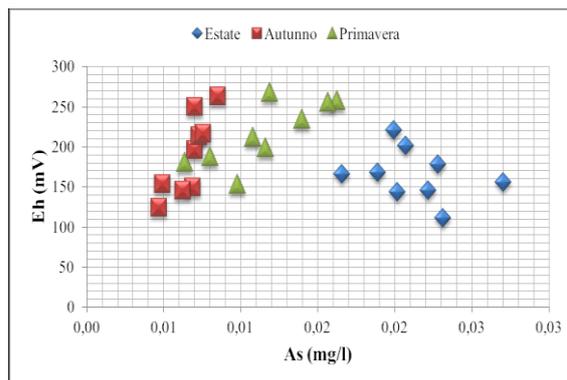
Considerando poi un elemento come l'arsenico, associato insieme agli altri componenti geochimici che stanno nel sistema, si può ipotizzare come tale elemento risulta assolutamente interessante dal punto di vista sia della vulnerabilità dell'acquifero del Monte Canin, sia dal punto di vista geochimico, in quanto potrebbe come possibile tracciante nelle acque afferenti a tale sistema multi acquifero.

Inoltre, la presenza di tale elemento nelle acque risente fortemente dalla variabilità climatica, soprattutto di tipo stagionale, la quale ne determina una evidente impronta geochimica delle acque stesse.

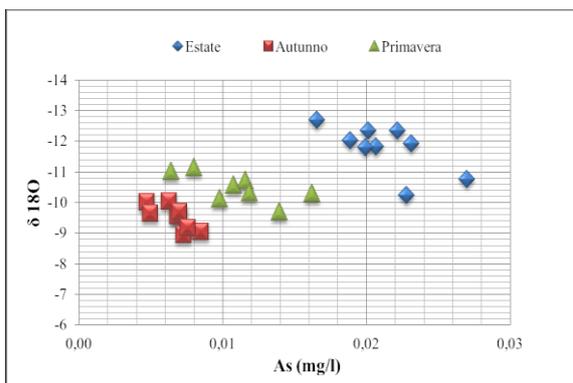
Infine, la bassissima pressione antropica nell'area oggetto di studio consente di attribuire le fluttuazioni della qualità delle acque a cause naturali.



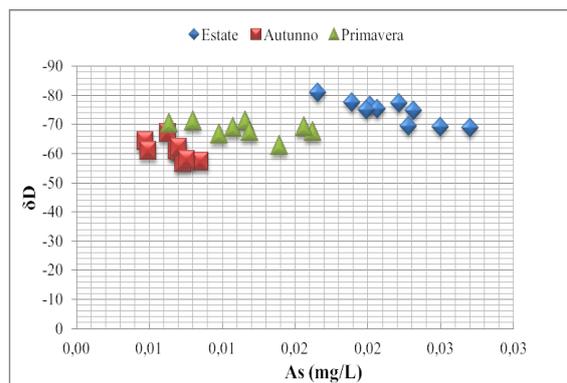
(a)



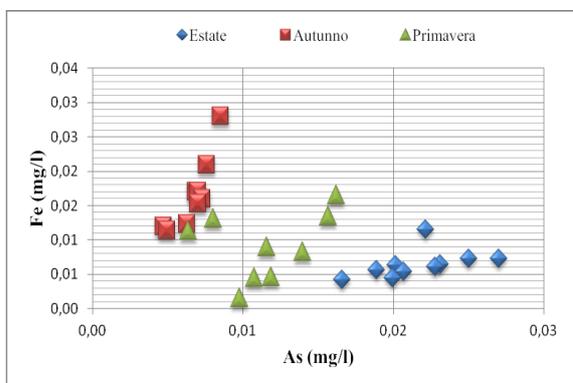
(b)



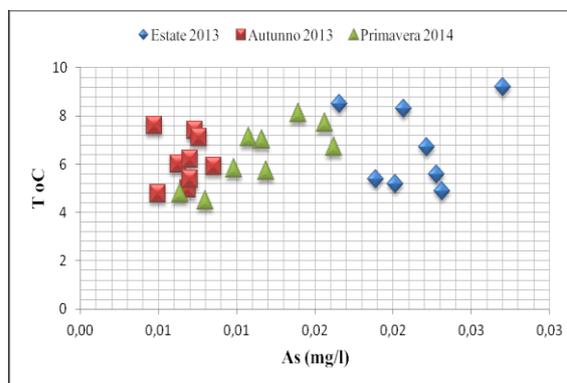
(c)



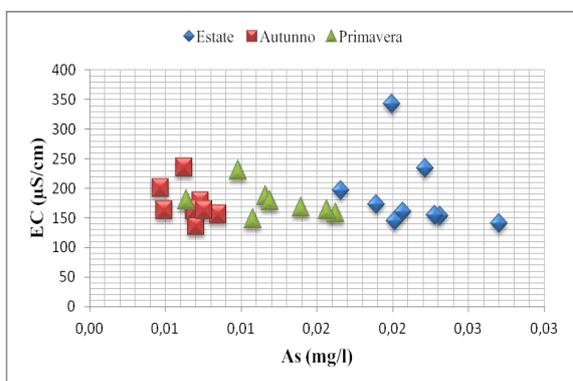
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 51: a) As-pH; b) As-Eh; c) As- $\delta^{18}O$; d) As- δD ; e) As-Fe; f) As-T; g) As-EC;

6.9 Approcci di statistica multivariata

L'analisi della statistica multivariata è una tecnica ampiamente utilizzata negli studi geochimici delle acque sotterranee per mostrare le relazioni esistenti tra i diversi elementi; esempi di applicazione di tale analisi nello studio statistico di elementi in tracce vengono forniti da Farnham, (2000) e Farnham, (2003).

In questo studio, al fine di una migliore interpretazione e valutazione dei dati è stata usata un'analisi delle componenti principali (PCA). La PCA è una tecnica statistica usata per visualizzare un modello all'interno di una matrice di dati (Wold et al., 1987; Farnham et al., 2003). Le componenti principali non sono altro che gli autovettori di varianza e/o covarianza o una matrice di correlazione, determinati da una matrice originale dei dati. I risultati dell'analisi PCA possono variare in maniera considerevole se la covarianza o la matrice di correlazione usata mostrano una notevole differenza nella deviazione standard delle variabili considerati (Davis, 1986); infatti, in questo progetto di ricerca, le variabili considerati mostrano basse differenze nella deviazione standard (vedi paragrafo 6.1).

Di seguito verranno descritte l'analisi delle componenti principali (PCA), sull'intero set di campioni delle acque delle sorgenti. Nell'elaborazione dei dati statistici sono stati considerati i valori medi annuali delle variabili. Per poter dare un significato al peso statistico delle componenti principali delle acque è stato necessario distinguere i dati sia dal punto di vista annuale, sia dal punto di vista stagionale. Dall'analisi in PCA, si è ottenuto che i primi due fattori F1 e F2 riescono a spiegare complessivamente l'83.95% della varianza dei campioni considerando la variabilità stagionale. La componente principale F1 spiega il 56.06% della varianza rappresentata dalle variabili ferro e arsenico, mentre la componente principale F2 è rappresentata dalla variabile pH che spiega il 32.18% della varianza dei campioni (fig. 56). La scelta di inserire come variabili per l'analisi in PCA ferro, arsenico e pH, è data dal fatto che queste ultime permettono di spiegare la massima varianza del set di campioni, in quanto inserendo anche il contributo degli elementi maggiori delle acque come cationi ed anioni, non si riesce a spiegare una varianza dei campioni statisticamente valida, in quanto come si evince dalla fig. 34 del paragrafo 6.1 le acque sono caratterizzate da una omogeneità chimica degli elementi maggiori per cui inducono ad una scarsa varianza tra i campioni.

Dalla prima analisi in PCA si può notare come tale tecnica statistica è riuscita a classificare in modo evidente tre gruppi che corrispondono alle tre fasi stagionali di campionamento e analisi dei campioni.

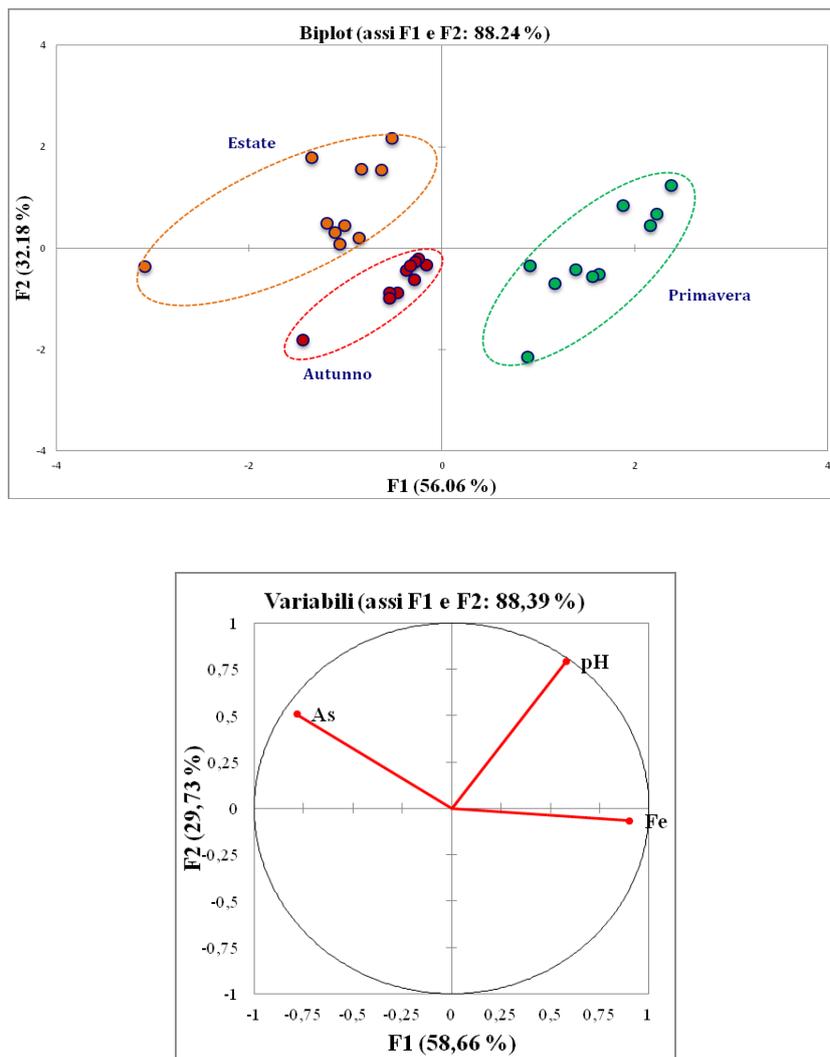


Figura 56 Analisi statistica multivariata delle componenti principali (PCA)

Attraverso l'utilizzo delle componenti principali è stato possibile, dunque, confermare ciò che i dati geochimici avevano già evidenziato (fig. 51). Infatti, la componente principale F1 rappresentata dalle variabili di arsenico e ferro caratterizzano il periodo estivo per l'arsenico e quello primaverile per il ferro; mentre la stagione autunnale è spiegata dalla componente F2 rappresentata dalla variabile pH.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi di dottorato si è voluto analizzare l'effetto della variabilità climatica stagionale sul comportamento geochemico delle acque. In particolare, lo studio ha analizzato le acque di sorgenti ubicate nel massiccio del Monte Canin, situato nell'area transfrontaliera Italia – Slovenia. L'area alto montana oggetto dello studio è caratterizzata da affioramenti rocciosi riconducibili al Triassico superiore (Norico-Retico), rappresentati da litologie dolomitiche (Dolomia Principale) e carbonatiche (Calcari del Dachstein), con affioramenti nel versante meridionale - area di Bovec - di formazioni flyschoidi (Cretaceo Superiore) e depositi quaternari. A questi si aggiungono grandi sistemi tettonici che sono determinanti sia ai fini del comportamento idrogeologico del flusso sotterraneo delle acque sia a livello geomorfologico, inducendo un sistema sotterraneo molto fratturato in cui si innescano i fenomeni carsici. Infatti, l'insieme delle caratteristiche litologiche e tettoniche ha consentito la formazione di un sistema carsico di non facile interpretazione, sia a livello idrogeologico che geochemico.

Nell'area di studio sono stati eseguiti generalmente studi di natura idrogeologica per capire le modalità di flusso sotterraneo delle acque mediante prove di traccianti, ma è sempre mancato un approfondito studio geochemico.

Per poter analizzare l'area dal punto di vista geochemico, è stato necessario eseguire un'analisi meteo climatica dell'area, in cui sono stati evidenziati i grandi apporti sia di precipitazioni liquide che solide, soffermando l'attenzione della variabilità climatica dell'area a livello intrannuale. Infatti, questo fattore, legato con il prelievo dei campioni stagionalmente (primavera, estate, autunno), ha permesso di mostrare la variabilità del comportamento geochemico anche delle acque.

Il periodo di campionamento e monitoraggio è avvenuto negli anni 2012, 2013 e 2014, focalizzando l'attenzione su dieci sorgenti localizzate sia sul versante settentrionale che in quello meridionale del massiccio. Sono stati rilevati *in situ* i parametri chimico-fisici delle acque (temperatura, pH, Conducibilità elettrica, Eh). Per l'analisi chimica sono stati analizzati i cationi ed elementi in traccia mediante la strumentazione ICP-MS, mentre gli anioni sono stati analizzati mediante tecnica Iono Cromatografia presso il Laboratorio di Scienze Ambientali dell'Università di Nova Gorica. Infine, sui campioni di acqua, sono stati rilevati gli isotopi stabili dell'acqua, in quanto elementi utilissimi ai fini della comprensione della variabilità meteo - climatica sul comportamento geochemico delle acque.

Dalle analisi eseguite è emerso che le acque delle sorgenti appartenenti al massiccio del Monte Canin sono caratterizzati da una facies idrochimica bicarbonato-calcica (Diagramma di Piper, fig. 35), con una presenza spiccata negli elementi maggiori di calcio e ione bicarbonato. In contenuti minori si trova anche il magnesio, con piccolissime quantità negli altri elementi chimici.

Sebbene le acque mostrano una evidente omogeneità delle componenti chimiche maggiori, una certa variabilità è stata riscontrata negli elementi in tracce. Infatti, le acque hanno mostrato di avere un contenuto di elementi come l'arsenico che nei periodi estivi supera il limite di 10 µg/l previsto dalla Direttiva delle acque. Lo stesso si osserva anche nelle altre stagioni ma il suo contenuto si abbassa notevolmente, venendo sostituito dalla presenza del ferro.

Per meglio comprendere la provenienza dell'arsenico, si è proceduto nel calcolo della speciazione mediante l'utilizzo del software GWB (Geochemist's Workbench) che ha permesso di rilevare, mediante i valori di pH ed Eh, la specie predominante presente nelle acque. Da questo si è ottenuto che la presenza dell'arsenico si trova come arsenato (AsV) mentre il ferro si trova sotto forma di idrossido di ferro (III). Ciò ci induce a pensare che innanzitutto si è in presenza di condizioni ossidanti e quindi si esclude la provenienza della acque di origini profonde (condizioni riducenti). Inoltre, mettendo in relazione gli indicatori geochimici che risentono fortemente della variabilità climatica rispetto all'arsenico si è constatato che ogni stagione ha un'impronta geochimica. Tale fattore è stato anche rilevato mediante un approccio di statistica multivariata delle componenti principali (PCA) che ha mostrato l'evidenza di tre gruppi distinti (cluster) che corrispondono ai periodi stagionali.

Il confronto con i dati isotopici e l'arsenico rispetto agli studi di letteratura sulla stessa tematica, ha evidenziato la possibile provenienza dell'arsenico per deposizione atmosferica e che la concentrazione maggiore di tale elemento sia maggiore nel manto nevoso che nelle precipitazioni liquide, come si evidenzia nei campioni analizzati.

Infine, per definire quali possono essere i meccanismi di interazione acqua-roccia è risultato un elemento "chiave" per tale approccio il rapporto caratteristico Mg^{2+}/Ca^{2+} , correlato alla stima degli indici di saturazione della calcite e dolomite, il pH e la pCO_2 .

La relazione multifattoriale ha evidenziato come il fenomeno carsico molto spinto nell'area del Monte Canin è data dalla disponibilità continua della CO_2 , in cui uno dei contributi più rilevanti è dato dalle cumulate meteoriche medie, decisamente abbondanti in

ogni periodo dell'anno ed in particolare in autunno, con valori annuali prossimi ai 3000 millimetri, che permette alle acque di essere generalmente soprassature in calcite e scarse in dolomite (tranne che in alcuni casi), con eccessi di cationi bivalenti come Ca e Mg nelle acque rispetto allo ione HCO_3^- . Tale risultato si discosta dal confronto con le aree carsiche limitrofe (Szramek, et al., 2007), rilevando il fatto che i processi di dissoluzione dei carbonati che avvengono nel sistema carsico del Monte Canin sono da associare alle tipologie di reazioni a sistema aperto, dove il valore della $p\text{CO}_2$ è quella atmosferica.

Infine, il contributo combinato delle caratteristiche geo-strutturali dell'area con il comportamento geochimico fa sì che l'acquifero del Monte Canin possa risentire, a causa dei fenomeni di variabilità climatica, di un maggiore grado di vulnerabilità, stante l'elevato grado di conduttività idraulica del sistema, con riflessi sulla qualità delle acque. I fenomeni di dissoluzione dei carbonati molto spinti inducono al continuo sviluppo del processo di carsificazione interessando le litologie carbonatiche.

RINGRAZIAMENTI

Ritengo doveroso esprimere la mia gratitudine a tutti coloro che mi hanno sostenuto durante gli anni che hanno coinvolto questo progetto di ricerca.

Ringrazio in maniera particolare il mio tutor, Prof. Carmela Vaccaro, per la guida e il sostegno che mi ha dato durante questi anni.

Un ringraziamento particolare va al Prof. Franco Cucchi e al suo gruppo di ricerca per i preziosi suggerimenti che mi hanno fornito durante le fasi di svolgimento della ricerca e a tutti i partner del progetto ASTIS.

Un grandissimo ringraziamento va a mio marito Fabio per l'amore con cui mi è stato vicino ogni momento durante questi anni.

Una stima infinita va al mio collega, nonché amico, Salvo Pepi per aver condiviso tutti i traguardi di studio insieme.

Ringrazio sempre i miei genitori e tutta la mia famiglia che mi ha sempre sostenuto durante il mio percorso universitario.

Ringrazio le mie colleghe e amiche Lisa, Carmelisa, Antonella, Elettra e Chiara per il prezioso supporto morale durante questi anni.

Esprimo la mia profonda gratitudine per la Dr Elena Vandini per i preziosissimi suggerimenti che mi ha fornito durante le fasi di correzione della tesi.

Infine ringrazio il Dr Massimiliano Fazzini per l'indispensabile aiuto che mi ha fornito per l'analisi meteo climatica.

BIBLIOGRAFIA

- AA., VV. «Alpi e Prealpi Carniche e Giulie.» *Guide Geologiche Italiane*, 2002.
- ANDREAE, MO. «Arsenic rain and the atmospheric mass balance of arsenic.» *Journal of Geophysical Research* 85 (1980): 1452-1458.
- APPELO, C.A.J, POSTMA, D. «Variable dispersivity in a column experiment containing MnO₂ and FeOOH-coated sand.» *Journal of Contaminant Hydrology* 40 (1999): 95-106.
- ASSERETO, R., A. DESIO, D. DI COBERTALDO, e L. PASSERI. «Note illustrative della Carta Geologica d'Italia al 100.000 Foglio Tarvisio N.14A.» *Servizio Geologico d'Italia*, 1968: 1-86.
- ASSERETO, R., A. DESIO, G. COMIZZOLI, e L. PASSERI. «Carta Geologica d'Italia al 100.000 Foglio Tarvisio N. 14A.» *Servizio Geologico d'Italia*, 1967.
- ATKINSON, T.C. «Diffuse flow and conduit flow in limestone terrain in the Mendip Hills, Somerset (Great Britain).» *Journal of Hydrology*, 1977: 93-113.
- AUTORITA' DI BACINO DEI FIUMI ISONZO, TAGLIAMENTO, LIVENZA, PIAVE, BRENTA, BACCHIGLIONE «Piano di gestione dei bacini idrografici delle Alpi Orientali - Bacino dell'Isonzo.» 2010.
- AVANZINI, M., D. MASETTI, R. ROMANO, F. PODDA, e M. PONTON. «Calcari Grigi In: catalogo delle Formazioni Geologiche Italiane - Unità Tradizionali (II parte).» *Quaderni Serv. Geol. It., s. III 7 (VII)*, 2007: 125-135.
- BECCALUVA, L., G. BIANCHINI, C. NATALI, e F. SIENA. «Continental Flood Basalts and Mantle Plumes: a Case Study of the Northern Ethiopian Plateau.» *JOURNAL OF PETROLOGY*, 2009: 1377-1403.
- BERLASSO, G., e F. CUCCHI. «Caratteristiche geologiche e strutturali della Bassa Pianura Isontina (Friuli Venezia Giulia).» *Ren. Soc. Geol. It.*, 14, 1991: 13-16.
- BERNER E.K., BERNER R.A. «Global environment: Water, air, and geochemical cycles.» *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (1996): 5157-5158.
- BERRA, F., L. DELFRATI, e M. PONTON. «Dolomia Principale. in: Catalogo delle Formazioni Geologiche Italiane - Unità tradizionali (I parte).» *Quaderni Serv. Geol. It., s. III, 7 (VI)*, 2007: 63-72.
- BOSELLINI, A. «La tematica deposizionale della Dolomia Principale (Dolomiti e Prealpi Venete).» *Bollettino Società Geologica Italiana*, 86, 1967: 133-169.
- BOSELLINI, A., e L.A. HARDIE. «Facies e cicli della Dolomia Principale delle Alpi Venete.» *Memorie della Società Geologica Italiana*, 30, 1988: 245-266.

- BOSELLINI, A., e M. SARTI. «Geologia del Gruppo M.Cuar - M.Covria (Prealpi Carniche).» *Giorn. Geol.*, 43, 1978: 47-88.
- BOSELLINI, A., P. GIANOLLA, e M. STEFANI. «The Permian/Triassic boundary in the Westen Dolomites, Italy. Geology of the Dolomites.» *Episodes* 26, n. 3 (2003): 31-45.
- BRESSAN, G., A. SNIDARCIC, e VENTURINIC. «Present state of stress in the eastern Southern Alps.» *Tectonophysics*, 1998: 211-227.
- BRIGO, L., e P. OMENETTO. «Le mineralizzazioni piombo-zincifere della zona di Raibl. Nuovi aspetti giacimentologici.» *Rassegna "L'industria mineraria"*, 1976: 49-56.
- BURGER, H.R. «"Pressure solution" or indentation? Comment e reply.» *Geology* 3 (1975): 292-293.
- BUSER, S. «Basic geological map of SFRJ, scale 1:100.000 - sheet tolmin and Udine, With Comment to Sheet Tolmin and Udine.» *Zvezni geoloski zavod*, 1986: 103.
- CAGGIATI, M., P. GIANOLLA, M. RIGO, G. ROGHI, J. DAL CORSO, e P. MIETTO. «Basinal inlets in a wide carbonate platform system: a case history from the Late Triassic of northeastern Dolomites (Southern Alps, NE Italy).» *19th ISC 2014. Geneva Abstract book*, 2014. 111.
- CARULLI, G.B. «Carta Geologica del Friuli Venezia Giulia (scala 1:150.000 con note ill.).» *Servizio Geologico della regione Friuli Venezia Giulia*, 2006.
- CARULLI, G.B., et al. «Analisi di facies e proposta di revisione stratigrafica del Triassico superiore del Sudalpino orientale.» *Atti Ticin. Sc. Terra*. Pavia, 1998.
- CARULLI, G.B., P. FRIZZO, G. LONGO SALVADOR, F. MANTOVANI, e G. MAZZACASA. «L geologia della zona tra il T. Chiarzò e il F. Fella (Alpi Carniche).» *Giorn. Geol.*, s. 3, 49/1, 1987: 1-32.
- CASAGRANDE, G., e F. CUCCHI. «L'acquifero carsico del Monte canin, spartiacque tra Adriatico e Mar Nero.» *L'acqua nelle aree carsiche in Italia - Mem. Ist. It. Spel., serie II, Vol. XIX*. Bologna, 2007. 57-64.
- CASAGRANDE, G., F. CUCCHI, P. MANCA, e L. ZINI. «Carta idrogeologica del massiccio del Monte Canin alla scala 1:50.000 allegata a G. Casagrande, F. Cucchi, P. Manca, L. Zini, 2011 - L'Idrostruttura del Monte Canin.» *Il fenomeno carsico delle Alpi Giulie - Mem. Ist. It. Spel., S. II, Vol. XXIV*, 2011.
- CASSINIS, G., et al. «Synthetic Upper Palaeozoic correlation charts of selected Italian areas.» *Atti Ticin. Sc. Terra*. 1998. 65-120.
- CASTANY, 1966. *Traité pratique dea eaux souterraines*. 1966.
- CASTIGLIONI, G.B. *Geomorfologia*. Torino: UTET, 1986.

- CHENG, H., Y. HU, J. LUO, B. XU, e J. ZHAO. «Geochemical processes controlling fate and trasport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems.» *Journal of Hazardous Materials*, 165, 2009: 13-26.
- CHIAPPINI, R., E. PAULATTO, e F. VAIA. «Rapporti fra tettonica ed evoluzione ambientale nell'area M. Canin - M. Montasio.» *Gortania - Atti Mus Fr. St. Nat.*, 1994: 16, 25-39.
- CIARAPICA, G., e L. PASSERI. «The Dachstein Limestone of the M. Canin (Julian Alps) and its paleogeographic meaning.» *Boll. Soc. Geol. It.*, 1990: 109, 239-247.
- CLAASSEN, H.C., e J.S. DOWNEJ. «A model for deuterium and oxygen-18 isotope changes during evergreen interception of snowfall.» *Water Resource* 31, n. 3 (1995): 601-618.
- COUSIN, M. «Les rapports Alpes-Dinarides. Les confins de l'Italie et de la Yougoslavie.» *Società Geolog. Nord, Pubbl. n. 5 (I-II)*, 1981: 1-521.
- COZZI, A., e M. PONTON. «La progradazione della piattaforma carnico-norica.» *Guida alle escursioni 80 Riunione Estiva S.G.I.*, 2000: 111-114.
- CRAIG, H. «Isotopic variations in meteoric waters.» *Science* 133 (1961(a)): 1702-1703.
- CRAIG, H. «Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters.» *Science* 133 (1961 (b)): 1833.
- CRISCI C. M., FERRARA G., MAZZUOLI R. & ROSSI P.M. «Note Illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000, Foglio 099 Iseo.» *NUOVA CARTA GEOLOGICA D'ITALIA ALLA SCALA 1:50.000*, 1984.
- CUCCHI, F., F. VAIA, e F. FINOCCHIARO. «The geology of the T. Rosandra Valley (Karst of Trieste, Italy) .» *Mem. Soc. Geol. Ital.* 40 (1987): 67-72.
- CUCCHI, F., G. CASAGRANDE, e P. MANCA. «Contribution of spleleology to geological and hydrogeological knowledge of the Canin Mountain (Julian Alps, ITA-SLO).» *Atti della 80a Riunione Estiva della Società Geologica Italiana*. 2002.
- CUCCHI, F., G. MASSARI, e S. OBERTI. «Fluttuazione della falda freatica nell'Alta Pianura Friulana.» *Gortania - Atti Museo Friul. di Storia Nat.*, 21. Udine, 1999. 39-51.
- CUCCHI, F., G. MASSARI, S. OBERTI, e C. PIANO. «La vulnerabilità integrata delle falde acquifere della pianura isontina.» *Mem. Soc. Geol. It.* , 57, 2002: 551-560.
- CUCCHI, G., G. CASAGRANDE, e P. MANCA. «Le forme glacio carsiche .» *Guida alle escursioni - Riunione estiva Società Geologica Italiana*, 2000.
- CULLEN, W.R, REIMER K.J. «Arsenic speciation in the enviroment.» *Chemical Review*, 89, 1989: 713-764.

- DE MIN, A., A. ROSSET, G. TUNIS, A. TOSONE, C. KOCHMANN, e D. LENAŽ. «Igneous rock clasts from the Bovec Maastrichtian flysch (Slovenia): petrology and geodynamic aspects.» *Geologica Carpathica* 58 (2007): 169-179.
- DEER., W.A., R.A. HOWIE, e J. ZUSSMAN. «An introduction to the rock-forming minerals.» New York: John Wiles & Sons, 1992.
- DEL BEN, A., I. FINETTI, A. REBEZ, e D. SLEJKO. «Seismicity and Seismotectonics at the Alps- Dinarides contact.» *Boll. Geol. Teor.Appl.* 33 (1991): 155-177.
- DESIO, A. «L'evoluzione morfologica del bacino del Fella.» *Atti Soc. It. Sc. Nat.* Pavia, 1926. 66.
- DI COBERTALDO, D. «Il giacimento piombo-zincifero di Raibl in Friuli (Italia).» *Rend. Soc. Min. It., Anno V*, 1948: 103-112.
- DISSANAYAKE, C.B, e R. CHANDRAJITH. «Medical geology of arsenic.» *Introduction of Medical Geology*, 2009: 157-189.
- DOGLIONI, C., BOSELLINI A. «Eoalpine and Mesoalpine tectonics in the Southern Alps.» *Geologische Rundschau* 76, n. 3 (1987): 735-754.
- DONGARRA', G., e D. VARRICA. *Geochimica ed ambiente*. Napoli: EdiSES, 2008.
- DOUSOVA, B., ERBANOVA L., NOVAK M. «Arsenic in atmospheric deposition at the Czech–Polish border: Two sampling campaigns 20 years apart.» *Science of the Total Environment* 387 (2007): 185–193.
- DREVER, J.J. *The Geochemistry of Natural Waters*. New Jersey: Prentice - Hall, 1988.
- DREW, D., HOETZL H. «Karst hydrogeology and human activities. Impacts, consequences and implications.» *IAH-International contributions to hydrogeology*. Rotterdam, 1999. 322.
- DUKER, A.A, CARRANZA E.J.M., HALE M. «Arsenic geochemistry and health.» *Environment International* 31 (2005): 631-641.
- EDMUNDS, W.M. «Indicators in the ground water environment of rapid environmental change.» *Geoindicators: Assessing Rapid Environmental Changes in Earth Systems*. Balkema, Rotterdam, Netherlands, 1996. 135 – 150.
- EDMUNDS, W.M., COOK J.M, KINNIMBURG D.G, MILES D.L, e TRAFFORD J.M. «Trace-elements occurrence in British groundwater.» *British Geological Survey Research Report SD/83/3*, 1982.
- FARABEGOLI, E., F. JADOUL, e M. MARTINES. «Stratigrafia e paleogeografia anisiche delle Alpi Giulie Occidentali (Alpi MeridionLi, Italia).» *Riv. It. Paleon. Strat.*, 91, 1985: 147-196.

FARNHAMIM, JOHANNESONKH, SINGH AK, HODGE VF, STETZENBACH KJ. «Factor analytical approaches for evaluating groundwater trace element chemistry data.» *Analytica Chimica Acta* 490 (2003): 123-138.

FARNHAM IM, STETZENBACH KJ, SINGH AK, JOHANNESON KH. «Deciphering groundwater flow systems in Oasis Valley, Nevada, using trace element chemistry, multivariate statistics, and geographical information system.» *Mathematical Geology* 32 (2000): 943-968.

FAZZINI , M., D. MORO, e L. STEFANUTO. «Les extremes nivometriques dans les Alpes italiennes:analyse des données de deux stations de Mont Canin (Alpes Juliennes Frioul) et situations synoptiques responsables des chutes de neige Studia Crescent, Geographia tecnica.» *Extrêmes climatiques : genèse, modélisation et impacts, Special Number*, 2009: 169-175.

FAZZINI, M., CECILI A., CINNIRELLA A., GADDO M., e BOLLI P. «Une nouvelle méthode pour la réalisation d'une carte dynamique de l'enneigement du territoire du Trentino (Italie Nord -Orientale).» *Actes XIX Colloque International de Climatologie*. Epernay, 2006. 249-254.

FERGUSON, JF, e GAVIS J. «A review of arsenic cycle in natural waters.» *Water Research* 6(11), 1972: 1259-1274.

FISCHER, A.G. «The lofer cyclothem of th Alpine Triassic.» *Kansas State Geological Survey Bull. 169 (I)*, 1964: 107-149.

FISCHER, JC, WALLSCHLAGER D., PLANER- FRIEDRICH B., e HOLLIBAUGH J.T. «A new role for sulfur in arsenic cycling.» *Enviromental Science & Technology* 42(1), 2007: 81-85.

FONTANA, A. *Evoluzione geomorfologica della bassa pianura friulana e le sue relazioni con le dinamiche insediative antiche*. Udine: Museo Friulano, 2006.

FORD, D.C., e WILLIAMS P.. «Karst Geomorphology and Hydrology.» *Hunwin Hyman*. London, 1989.

FRANK, E. *Studio per la definizione di un piano di manutenzione del Fiume Isonzo*. Rapporto finale relativo alla Consulta d'ambito territoriale ottimale orientale goriziano, Studio Edoardo Insalaco, 2013.

FRASCARI, F., SPALLETTA C., VAI G.B., e VENTURINI C.. «Foglio 14 pontebba. in CASTELLARIN A. (a cura di)- Carta tettonica delle Alpi Meridionali (alla scala 1:200.000).» *Prog. Fin. Geodinamica CNR, pub.*, 1981: 441, 23-30.

GASPARO, F. «Note sul fenomeno carsico nel massiccio del Monte Canin (Alpi Giulie Occidentali, Italia).» *Atti Convegno Internazionale sul Carso e Alta Montagna*. Imperia - 30 Aprile - 4 Maggio 1982, 1983. 427-435.

- GEBRANDE, H., CASTELLARIN A., LUESCHEN E., MILLAHN K., NEUBAUER F., e NICOLICH R.. «TRANSALP: a transect through a young collisional orogen.» *Tectonophysics Special Issues*, 141, 2006: 1-4, 282.
- GEIGER, R. «Landolt-Börnstein – Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, alte Serie.» *Ch. Klassifikation der Klimate nach W. Köppen* (Springer) 3 (1954): 603–607.
- GIANOLLA, P. «Evoluzione medio triassica del vulcanismo di Rio Freddo (Alpi Giulie, Italia).» *Mem. Sci.Geol.*, 44, 1992: 193-209.
- GOLDSCHIEDER, N., MEIMAN J., PRONK M., SMART C.C. «Tracer tests in karst hydrogeology and speleology.» *International Journal of Speleology*, 2008: 27-40.
- GONZALES E.B, GONZALES-SOTO E., LOPEZ-MAHIA P., PRADA-RODRIGUEZ . «Total arsenic and selenium levels in atmospheric particulate matter of La Coruña (Spain).» *Science of the Total Environment* 387 (1997): 185–193.
- GORTANI, M., e DESIO A. «Carta geologica delle tre Venezie. Foglio Pontebba.» *Uff. Idrogr.R. Magistr. Acque, Venezia*, 1925.
- GORTANI, M., e DESIO A.. «Note illustrative della Carta geologica delle Tre Venezie. foglio "Pontebba".» *Uff. drogr. R. Magistr. Acque*, 1927: 86.
- GRASSO, D.A., JEANNIN, P.Y. «Statistical approach to the impact of climatic variations on karst spring chemical response.» *Bulletin d'Hydrogeologie*, 1998: 59 – 74.
- GUTIERREZ, M., NEILL H., e GRAND R.V. «Metals in sediments of springs and cave streams as environmental indicators in karst areas.» *Environmental Geology* 46 (2004): 1079-1085.
- HANSHAW, B.B., e BACK W. «Major geochemical processes in the evolution of carbonate - aquifer systems.» *Journal of Hydrology* 43 (1979): 287-312.
- HAUER, F.V. «Über die gliederung der Trias, Lias - und Juragebilde in den nordöstlichen Alpen.» *Jb. K. K. Geol. Reichsanst.*, 4, 1853: 715-784.
- HERING, J., e E KNEEBONE P. «Biogeochemical controls on arsenic occurrence and mobility in water supplies.» In *Environmental Chemistry of Arsenic Capitolo 7*, 155-181. New York: Frankeberger Ed., 2002.
- JADOUL, F., e NICORA A. «La discontinuità stratigrafica del Ladinico sommitale del Rio di Terra Rossa (Dogna, Alpi Giulie).» *80 Riun. Est. Soc.Geol. It. - Mem. Soc. Geol. It.*, 57. Trieste, 2002. 29-43.
- JEMCOV, I. «Water supply potential and optimal exploitation capacity of karst aquifer systems.» *Environmental Geology* 51, n. 5 (2007): 767-773.

- JEMCOV, I., e PETRIC M. «Measured precipitation vs. effective infiltration and their influence on the assessment of karst systems based on results of the time series analysis.» *Journal of Hydrology* 379 (2009): 304-314.
- JURKOVSEK, B. «Basic geological map of SFRY, sheet Beljak and Pontebba, 1:100.000.» *Federal Geological Survey*, 1987.
- JURKOVSEK, B., TOMAN M., OGOROLEC B., SRIBAR L., DROBNE K., e POLJAK M. «Geological map of the Southern part of the Trieste Komen Plateau. Scale 1: 50000.» *Institute of Geology Geotechnics and Geophysics*, 1996: 143 pp.
- KASS, W. *Tracing Technique in Geohydrology*. Balkema, Rotterdam, 1998.
- KENDALL, C., e DOCTOR D.H. *Stable Isotope Applications in Hydrologic Studies*. Vol. 5, in *Treatise on Geochemistry*, di D. HEINRICH e H. and K. TUREKIAN, 319-364. 2003.
- KIM, MJ, NRIAGU J., e HAACK S. «Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater.» *Environmental Science & Technology*, 34, 2000: 3094-3100.
- KOGOVSEK, J., PETRIC M. «Tracing test as a tool for the estimation of possible impacts of human activities on karst water-examples from Slovenia.» *Material Geoenviromental*, 2003: 161-164.
- KÖPPEN, W. «Versuch einer Klassifikation der Klimate, vorzugsweise nach ihren Beziehungen zur Pflanzenwelt.» *Geogr. Zeitschr* 6 (1900): 593–611, 657–679.
- KOVAC, B. «The Karst springs of the Kanin Massif.» *Geograski zbornik*, 22, 2001: 197-234.
- KUSCER, D., GRAD K., NOSAN A., e OGOROLEC B. «Geoloske raziskave soske doline med Bovcem in Kobaridom.» *Geologija*, 17, 1974: 425-476.
- La salvaguardia degli acquiferi - Linee guida*. PROGETTO ASTIS, Autorità di Bacino Alto Adriatico, 2014.
- LANGMUIR, D. *Aqueous Environmental Geochemistry*. 1997.
- LANGMUIR, D. «Physical and chemical characteristics of carbonate water.» In *Guide to the hydrology of carbonate rocks*, di P.E. LAMOREAUX, B.M. WILSON e B.A. MEMEON. 1984.
- LAROQUE, M., MANGIN, A., RACKS, M., BANTON, O. «Contribution of correlation and spectral analyses to the regional study of a large karst aquifer (Charente, France).» *Journal of Hydrology*, 1998: 217-231.
- MCCONNELL, CL. «Double porositywell testing in the fractured carbonate rocks of the Ozarks.» *Groundwater*, 1993: 75-83.

- MERLINI, S., DOGLIONI C., FANTONI R., e PONTON M. «Analisi strutturale lungo un profilo geologico tra la linea Fella Sava e l'avampaese adraitico (Friuli Venezia-Giulia - Italia).» *mem. Soc. Geol. It.*, 57, 2002: 293-300.
- MLAKAR, I. «Krovna zgradba idrijsko zirovskega ozemlja Nappe structure of the Idrija.» *Geologija* 12 (1969): 5-72.
- MOCCHIUTTI, A. «Morfologie superficiali: Forme carsiche nell'area del Monte Canin.» *Il fenomeno carsico delle Alpi Giulie (Friuli)*, 2011: 81-92.
- MOORE, P.J., MARTIN B.J, e SCREATON E.J. «Geochemical and statistical evidence of recharge, mixing, and controls on spring discharge in an eogenetic karst aquifer.» *Journal of Hydrology*, 2009: 443-455.
- MUSGROVE, M., STERN L.A., e BANNER J.L.. «Springwater geochemistry at Honey Creek State Natural Area, central Texas: Implications for surface water and groundwater interaction in a karst aquifer.» *Journal of Hydrology* 388 (2010): 144-156.
- MUTTONI, G., KENT D.V., GARZANTI E., BRACK P., ABRAHAMSEN N., e GAETANI M. «Erratum to Early Permian Pangea "B" to Late Permian Pangea "A" [Earth Planet Sci.Lett. 215, 2003, 379-394.].» *Earth and Planetary Science Letter* 218 (2004): 539-540.
- NAOTO, Takeno. *Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases*. Open File Report No.419, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Geological Survey of Japan, 2005.
- NERI, C. «CARTA CARTA GEOLOGICA D'ITALIA 1:50.000 - CATALOGO DELLE FORMAZIONI.» *QUADERNI serie III - Volume 7 - Fascicolo VI*.
- NERI, C., e POSENATO R. «New biostratigraphical data on uppermost Werfen Formation of Western Dolomites (Trento, Italy) , 14 (3) , , Innsbruck).» *Geol. Paleont. Mitt. Innsbruck* (1985). Innsbruck, 1988. 83-107.
- NICOLICH, R., DELLA VEDOVA B., GIUSTINIANI M., e FANTONI R. «Carta del sottosuolo della Pianura Friulana.» *Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia - Università degli studi di Trieste*, 2004.
- NICOLL, K.A., SCHWARCZ, H.P., KLEINDIENST, M., WISEMAN, M. «U-series geochronology of middle-Pleistocene spring activity and human occupation, Refuf Pass, Egypt.» *Geological Society of America, 1997 Annual Meeting*. Geological Society of America, 1997. 319 – 320.
- NORDSTROM, DK, e ARCHER D.G. «Arsenic thermodynamic data and enviromental geochemistry.» In *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence*, di KG STOLLENWERK, 1-25. Boston, 2003.

- PANDEY, P.K., YADAV S., NAIR S., e BHUI A. «Arsenic contamination of the environment A new perspective from central-east India.» *Environment International* 28 (2002): 235-245.
- PERNARCIC, E. «La successione giurassico-cretacica .» *Giuda alle escursioni 80 Riunione Estiva S.G.I.*, 2000: 82-85.
- PIA, J. «Stratigraphie und Tektonik der Pragser Dolomitten in SudTirol.» *Selbstverlag*, 1937: 248.
- PISA, G., FARABEGOLI E., e OTT E. «Stratigrafia e paleogeografia dei terreni anisici della conca di Agordo e dell'alta Val di Zoldo (Dolomiti sudorientali).» *Mem. Soc. Geol. It.* 18 (1979): 63-92.
- PLACER, L. «Contribution to the macrotectonic subdivision of the border region between Southern Alps and External Dinarides.» *Geologija*, 41, 1999: 223-255.
- PLANT, J.A, BONE J., VOULVOULIS DG., SMEDLEY PL., FORDYCE FM., e KLINCK B. *Arsenic and Selenium*. Vol. 11, in *Treatise on geochemistry Second Edition V*, di D. HEINRICH, HOLLAND e K. TUREKIAN, 13-57. 2014.
- PLUMMERL.N., NELMS, D.L., BUSEMBERG, E., BOHLKE, J.K., SCHLOSSER, P. «Residence times of ground water and spring discharge in Shenandoah National Park, Virginia.» *Geological Society of America, 1999 Annual Meeting*. 1999. 331.
- PLUMMER, N.L., WIGLEY T.M.L., e PARKHURST D.L. «The kinetics of calcite dissolution in CO₂ - water system at 5 to 60 C and 0.0 to 1 atm CO₂.» *American Journal of Science*, 278, 1978: 179-216.
- POHAR, C. «Le mineralizzazioni piombo-zincifere nella dolomia ladino-carnica.» *Ed. Univ. Trieste*, 2000: 101-102.
- POLI, M.E., e RENNER G. «Meccanismi focali distensivi e tettonica a strike-slip duplex estensionali nelle prealpi Giulie.» *GNGTS – Atti del 17° Convegno Nazionale*. 2012.
- PONTON, M. «Architettura delle Alpi Friulane.» *Mus. Friul. St. Nat.*, 52, 2010: 9.
- PONTON, M. «La tettonica del gruppo del Monte Canin e la linea Val Resia - Val Coritenza (Alpi Giulie Occidentali).» *Mem.Soc. Geol. It.*, 57, 2002: 283-292.
- PONTON, M. «Note geologiche delle Alpi Giulie Occidentali.» *Il fenomeno carsico delle Alpi Giulie*, 2011: 57-79.
- PONTON, M., e VENTURINI C. «Il Ciclo Alpino. In: VAI G.B., VENTURINI C., CARULLI G.B. & ZANFERRARI A. - Aèli e Prealpi Carniche e Giulie.» *Giude Geol. Reg., Soc. Geol. It., BE-MA*, 2002: 76-81.

- POSENATO, R., e PRINOTH H. «Orizzonti a nautiloidi e a brachiopodi della Formazione a Bellerophon (Permiano Superiore) in Val Gardena (Dolomiti).» *Geo-Alp* 1 (2004): 71-85.
- PRETO, N., KUSTATSCHER E., e WIGNALL P.B. «Triassic climates - State of the art and perspectives.» *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 290 (2010): 1-10.
- RAMESH KUMAR, A., e RIYAZZUDIN P. «Seasonal variation of redox species and redox potentials in shallow groundwater: A comparison of measured and calculated redox potentials.» *Journal of Hydrology*, 2012: 187-198.
- RATTIGAN O.V, ISHAQ MIRZA M., GHOURI B.M, KHAN A.R, SWAMI K., YANG «Aerosol sulfate and trace elements in urban fog.» *Energy Fuels* 16 (2002): 640-646.
- REDDY, M.M., SCHUSTER P., KENDALL C., e REDDY M.B. «Characterization of surface and ground water d18O seasonal variation and its use for estimating groundwater residence times.» *Hydrological Processes* 20 (2006): 1753-1772.
- REGIONE FRIULI VENEZIA - GIULIA. www.catastogrotte.fvg.it.
<http://www.catastogrotte.fvg.it>.
- RIGO, M., PRETO N., ROGHI G., TATEO F., e MIETTO P. «A rise in the Carbonate Compensation Depth of western Tethys in the Carnian: deep-water evidence for the Carnian Pluvial Event.» *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 246 (2007): 188-205.
- SANDER, B. «Beitrage zur Kenntins der Anlagerrungsgefuge (Rhythmische Kalke und Dolomite aus der Trias.» *Miner Petrograph. Mitt.*, 48, 1936: 27-139; 141-209.
- SCHOELLER, H. «Les euax souterraines.» *Symposium UNESCO*. Parigi, 1958.
- SCHOELLER, H «Les problemes thermiques et chimiques des eaux thermals (Thermal and chemical problems of thermal water).» *Proceeding of the 119 Association Internationale des Sciences Hydrologiques Symposium of Grenoble*. Grenoble, 1975. 1-8.
- SELLI, R. «La geologia dell'alto Bacino dell'Isonzo.» *Giorn. Geol.*, s. 2,19, 1953: 1-153.
- SELLI, R. «Schema geologico delle Apli Carniche e Giulie occidentali.» *Giorn. Geol.*, s. 2, 30, 1963: 121.
- SILVA, S.R., KENDALL C., WILKINSON D.H., ZIEGLER A.C., CHANG C.C., e AVANZINO R.J. «A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios.» *Journal of Hydrology* 228 (2000): 22-36.
- SLADKOVIC, R., REITER R., POTZL, K. «Chemical composition of atmospheric aerosol at a high mountain station as a function of temporal trend and meteorological parameters.» *Journal of Aereosol Science* 17 (1986): 231-239.

- SMEDLEY, P.L, e KINNIBURG D.G. «A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters.» *Applied Geochemistry*, 17, 2002: 517-568.
- SMUC, A. «Jurassic and cretaceous stratigraphy and sedimentary evolution of the Julian Alps, NW Slovenia.» *založba ZRC, ZRC SAZU. Littera picta*, 2005.
- SPADEA, P. «Le ignimbriti riolitiche del membro superiore delle Vulcaniti di Rio Freddo nel Trias medio della regione di Tarvisio (Alpi Giulie Occidentali).» *St. Trentini Sc. Nat.*, 47, 1970: 287-358.
- STEFANI, M., FURIN S., e GIANOLLA P. «The changing climate framework and depositional dynamics of the Triassic carbonate platforms from the Dolomites.» *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 290 (2010): 43-57.
- STEFANINI, S., e CUCCHI F. *Gli acquiferi nel sottosuolo della Provincia di Gorizia (Friuli Venezia Giulia)*. Roma: Volume 28 - Istituto di ricerca sulle acque, 1976 .
- STUMM, W, e WOLLAST R. «Coordination chemistry of weathering: kinetics of the surface-controlled dissolution of oxide minerals.» *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts* 28 (1990): A64.
- SZRAMEK, K., MCINTOSH J.C., WILLIAMS E.L., KANDUC T., OGRINC N., e WALTER L.M. «Relative weathering intensity of calcite versus dolomite in carbonate-bearing temperate zone watersheds: Carbonate geochemistry and fluxes from catchments within the St. Lawrence and Danube river basins.» *Geochemistry Geophysics Geosystems: AN ELECTRONIC JOURNAL OF THE EARTH SCIENCES* 8, n. 4 (2007): 1-26.
- THOMAS, R. *Practical guide to ICP-MS*. Marcell Dekker, 2003.
- TRAILKILL, J. «Drawdown interval analysis: A method of determining the parameters of shallow conduit flow carbonate aquifers from pumping tests.» *Water Resources Research*, 1988: 1423-1428.
- TREU, F., ZAVAGNO E., ZINI L., BIOLCHI S., CUCCHI F., ZUECCO G., FERJAN T., RUSSO S. «The freatic aquifer of the Isonzo Plain (NE Italy): Hydrodynamic and Vulnerability.» *FlowPath 2014, National Meeting on Hydrogeology*. Viterbo, 2014. 88-89.
- TUNIS, G., e VENTURINI S. «L'Eocene delle Prealpi Carniche, dell'altipiano di Brkini e dell'Istria: precisazioni biostratigrafiche e paleoambientali.» *Natura Nascosta* 13 (1996): 40-49.
- TUNIS, G., e VENTURINI S. «Stratigrafia e sedimentologia del flysch maastrichtiano - paleocenico del Friuli orientale.» *Gortania - Atti Mus. Friul. St. Nat.* 6 (1984): 5-58.
- VACCARO, C. «Magmatismo filoniano carbonifero-permiano della Sardegna: considerazioni geologiche, petrologiche e geocronologiche.» *Tesi di Dottorato* (Università degli studi di Catania), 1990: 132 pp.

VATTA, A. *Risorse idropotabili sostitutive e di emergenza nelle province di Trieste e Gorizia*. Trieste: Università degli Studi di Trieste, 1992.

VELICOGNA, M., PONTON M., e LENZA D. «Depositi di riempimento di cavità presso Sella Prevala (Monte Canin, Alpi Giulie, NE Italia) .» *GORTANIA. Geologia, Paleontologia, Paleontologia* 33 (2011): 51 – 62.

VENI, G., et al. *Living with Karst*. AGI Environmental Awareness, 2001.

VENTURINI, C. «Cinematica neogenico-quadernaria del sudalpino orientale (settore friulano).» *Studi GEOL. Camerti, vol.spec.(1990)*, 1991: 109-113.

VENTURINI, C. «Geologia delle Alpi Carniche centro-orientali.» *Ed. Mus. Friul. St. Nat.*, 36, 1990: 220.

WAGGONER, P.E. *Climate Change and US Water Resources*. New York: Wiley, 1990.

WELCH, A.H, WESTJOHN D.B, HELSEL D.R, e WANTY R.B. «Arsenic in ground water of the United States: Occurrence and geochemistry.» *Ground Water* 38 (2000): 589-604.

WHITE, W. «Karst hydrology: recent developments and open questions.» *Engineering Geology* 65 (2002): 85-105.

www.protezionecivile.fvg.it.

YALKOWSKY, S.H., e Y. HE. *Handbook of Aqueous Solubility Data*. CRC Press, 2006.

YANG, XP, KERRICH R., e HENDRY M.J. «Distribution of arsenic (III), arsenic (V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence Saskatchewan, Canada.» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2000: 2637-2648.

ZINI, L., CALLIGARIS C., TREU F., ZAVAGNO E., IERVOLINO D., e LIPPI F. «Groundwater sustainability in the Friuli Plain.» *Aqua Mundi*, 2013: 41-54.

ZUCCHINI, R. «Miniere e mineralizzazioni nella provincia di Udine.» *Ed.Mus.Friul.St.Nat., pubbl. 40*, 1998: 148.