

CARATTERIZZAZIONE DELLA QUALITÀ E ORIGINE DELLE ACQUE SOTTERRANEE DEL LODIGIANO MEDIANTE METODI IDROCHIMICI ED ISOTOPICI

CHARACTERIZATION OF THE QUALITY AND ORIGIN OF GROUNDWATER OF LODIGIANO (NORTHERN ITALY) WITH HYDROCHEMICAL AND ISOTOPIC INSTRUMENTS

SILVIA GUFFANTI (*), GIORGIO PILLA (*), ELISA SACCHI (**), & STEFANIA UGHINI (***)

(*) Università degli Studi di Pavia - Dipartimento di Scienze della Terra - Via A. Ferrata, 1 - 27100 Pavia (Italy)
e-mail: silvia.guffanti@dst.unipv.it - tel. +39-0382-985840 - fax +39-0382-985890

(**) CNR-IGG - Sezione di Pavia - Via A. Ferrata, 1 - 27100 Pavia (Italy)

(***) ARPA Lombardia - Dipartimento di Lodi - Via San Francesco, 13 - 26900 Lodi (Italy)

Il presente lavoro delinea le differenze esistenti tra la falda freatica e le falde confinate profonde nel territorio della Provincia di Lodi, attraverso la ricostruzione dell'assetto idrogeologico del sottosuolo e con l'ausilio delle tecniche proprie dell'idrochimica e della geochimica isotopica.

In primo luogo è emersa l'importanza di un substrato di origine marina prossimo al piano di campagna nella determinazione del chimismo delle acque in alcuni settori del territorio.

In secondo luogo, la valutazione della distribuzione dei macrocostituenti chimici e di alcuni elementi minori con la profondità di campionamento ha mostrato che la falda freatica, con idrofacies bicarbonato-calcica, presenta una mineralizzazione medio-bassa, tendente a diminuire con l'aumentare della profondità.

I risultati isotopici ottenuti dall'analisi dell'azoto-15 e dell'ossigeno-18 della molecola del nitrato hanno permesso di accertare l'origine di questi ultimi (prevalentemente agricola) e il verificarsi di fenomeni di denitrificazione, grazie anche all'instaurarsi di un ambiente riducente a profondità relativamente modeste, a testimonianza di una capacità auto-depurativa dell'acquifero freatico nei confronti di questo contaminante.

Infine, l'indagine isotopica condotta sull'ossigeno-18 della molecola dell'acqua ha permesso di identificare le differenti aree di ricarica e quindi l'origine dei corpi idrici presi in considerazione.

TERMINI CHIAVE: acquiferi alluvionali, idrochimica, isotopi stabili, Pianura Padana, Pianura Lodigiana

INTRODUZIONE

Le attività agricole e industriali e, più in generale, tutte le attività antropiche, determinano spesso l'immissione nell'ambiente di sostanze inquinanti, che possono più o meno facilmente raggiungere i corpi idrici sotterranei, determinando un peggioramento delle loro caratteristiche qualitative.

Al fine di una corretta gestione delle acque sotterranee, diviene pertanto necessario disporre di adeguate informazioni sulla risorsa idrica stessa. Oltre alla conoscenza dell'assetto idrogeologico del sottosuolo e dell'idrodinamica sotterranea, si impone la necessità di valutare le caratteristiche qualitative dei corpi idrici sotterranei utilizzando come strumento la geochimica delle acque. Assieme alle indagini idrochimiche, le indagini di natura isotopica permettono di

This paper describes the differences between the phreatic aquifer and the deep confined aquifers in the territory of Lodi Province (Northern Italy), derived by the reconstruction of the hydrogeological structure of the subsoil and with the aid of hydrochemical and isotopic techniques.

Firstly, the presence of a substrate with a marine origin near to the topographic surface influences the chemical characteristics of groundwater in some parts of the territory.

Secondly, the distribution of the most important chemical parameters, and of some minor chemical parameters with sampling depth, shows that the phreatic aquifer, with a calcium-bicarbonate facies, has a medium-low mineralization, with a decreasing trend in relation to the increase in depth.

The isotopic results obtained from the analysis of nitrogen-15 and oxygen-18 in the nitrate molecule permit us to verify the origin of this compound (essentially agricultural), and the occurrence of denitrification phenomena, due to the establishment of a reducing environment at relatively moderate depths, thus testifying to the self-purifying capacity of the phreatic aquifer with respect to nitrates.

Finally, the isotopic investigation on oxygen-18 in the water molecule allows for the identification of different recharge areas and, therefore, the origin of the different aquifers.

KEY WORDS: alluvial aquifers, hydrochemistry, stable isotopes, Po Plain, Lodi Plain

INTRODUCTION

Agricultural and industrial activities and, generally, all anthropic activities, often determine the diffusion of contaminants in the environment, which can, more or less easily, reach the aquifers, and worsen their qualitative characteristics.

Consequently, to manage groundwater correctly, an adequate knowledge of the water resource itself is necessary. In addition to the knowledge of the hydrogeological structure of the subsoil, and the underground hydrodynamics, it is important to evaluate the qualitative characteristics of the aquifers using hydrochemistry as an investigation tool. Coupled with hydrochemical investigations, isotopic techniques permit us to identify the most important

individuare meglio le caratteristiche salienti delle diverse tipologie di acque riscontrate nel sottosuolo e di acquisire preziose informazioni per la valutazione della loro maggiore o minore vulnerabilità nei confronti di sostanze inquinanti provenienti dalla superficie.

Nel presente studio sono discusse le risultanze di uno studio finalizzato all'individuazione della qualità e dell'origine delle acque sotterranee del territorio della pianura lodigiana tramite l'interpretazione congiunta sia di dati idrogeologici che di dati idrochimici ed isotopici.

ASSETTO GEOLOGICO E IDROGEOLOGICO

La Pianura Lodigiana si localizza nel settore centro meridionale della Pianura Lombarda (Fig. 1). Il sottosuolo risulta costituito da sedimenti appartenenti al sistema deposizionale continentale padano di età plio-pleistocenica (I.R.S.A.-C.N.R., 1981; REGIONE LOMBARDIA & ENI DIVISIONE AGIP, 2002) (Fig. 1).

Questo sistema è sostenuto a letto da sedimenti di origine marina, costituiti prevalentemente da marne argilloso-siltose e da argille siltose. Esso risulta articolato in due fondamentali sequenze litostratigrafiche sovrapposte di origine continentale: la sequenza inferiore del "Villafranchiano" *Autoctorum* e la sequenza superiore alluvionale pleistocenica medio-superiore. La prima, di origine palustre-lacustre, risulta litologicamente costituita da un complesso limo-argilloso al cui interno si rinvengono ricorrenti livelli sabbiosi, mentre la seconda, che accoglie i principali acquiferi della zona, è contraddistinta da sedimenti depositati in ambiente francamente fluviale (Pleistocene medio-superiore), per lo più costituiti

characteristics of the different aquifers found in the subsoil, and to acquire vital information for the evaluation of their vulnerability to surface contamination.

In the present paper, we discuss the results of an investigation aimed at recognizing the quality and the origin of groundwater in the territory of the Lodi Plain, using hydrogeological, hydrochemical and isotopic data.

GEOLOGICAL AND HYDROGEOLOGICAL SETTING

The Lodi Plain is located in the Middle-Southern Po Plain (Northern Italy) (Fig. 1). The subsoil is composed of sediments belonging to the Plio-Pleistocenic continental depositional system of the Po Plain (I.R.S.A.-C.N.R., 1981; REGIONE LOMBARDIA & ENI DIVISIONE AGIP, 2002) (Fig. 1).

This system overlies sediments with a marine origin, mainly composed of clayey-silty marls and silty clays. It is subdivided into two important litostratigraphic sequences with a continental origin: the lower sequence of the Villafranchiano *Autoctorum* and the higher alluvial sequence of the medium-upper Pleistocenic age. The former, with a marshy-lacustrine origin, is litologically composed of a silty-clayey complex with frequent sandy layers, while the latter, containing the most important aquifers of the area, is characterized by the presence of sediments deposited in a frankly fluvial environment

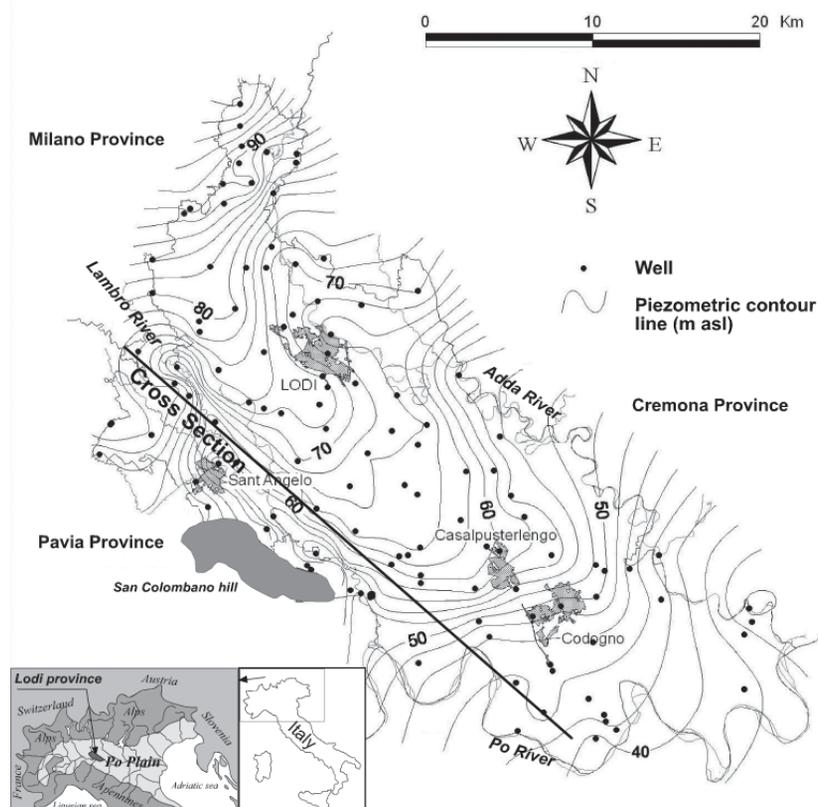
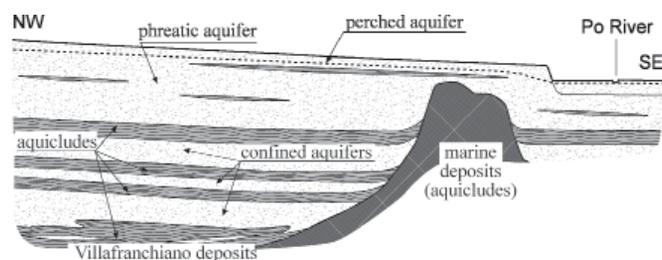


Fig. 1 - Inquadramento geografico e carta piezometrica della falda freatica della pianura lodigiana (ottobre 2004). Viene riportata anche la traccia della sezione di Fig. 2 - Geographic setting and piezometric chart of the phreatic aquifer of the Lodi Plain (October 2004). The trace of the cross section of Fig. 2 is pointed out

Fig. 2 - Sezione idrogeologica schematica del sottosuolo della pianura lodigiana
- Schematic hydrogeological cross section of the subsoil of the Lodi Plain



da ghiaie e sabbie, a cui si intercalano orizzonti limosi ed argillosi. Su tali depositi è impostato il piano generale della pianura. Lungo il fondo delle locali incisioni fluviali (Fiume Lambro, Fiume Adda e Fiume Po) si ritrovano, infine, orizzonti costituiti prevalentemente da ghiaie, sabbie e limi (alluvioni antiche e recenti oloceniche) di modesto sviluppo verticale.

Nel sottosuolo lombardo sud-occidentale l'intera sequenza continentale assume spessori variabili in funzione della presenza di morfostutture sepolte, modellate nel basamento marino e localizzate in corrispondenza dei fronti di sovrascorrimento appenninici (BRAGA & CERRO, 1988; REGIONE LOMBARDIA & ENI DIVISIONE AGIP, 2002).

Localmente il substrato di origine marina tende ad innalzarsi a livelli prossimi al piano di campagna (Pianalto di Casalpusterlengo) o ad innalzarsi al di sopra del piano generale della pianura (Colle di San Colombano) (DESIO, 1937; DESIO, 1952; DESIO, 1965; PIERI & GROPPI, 1981), determinando il progressivo assottigliamento dei depositi alluvionali (ARIATI *et alii*, 1988) (Fig. 2).

La presenza di due alti strutturali, quali appunto il Colle di San Colombano al Lambro e il Pianalto di Casalpusterlengo, condiziona fortemente il comportamento delle falde, sia dal punto di vista idrodinamico, sia dal punto di vista idrochimico.

Proseguendo verso nord e verso sud rispetto ai due alti strutturali, tale substrato marino torna ad approfondirsi, fino a non essere più rintracciabile nelle stratigrafie dei pozzi presenti sul territorio. Infatti, in tutto il resto della pianura lodigiana il materasso alluvionale assume spessori di qualche centinaio di metri, permettendo lo svilupparsi di più sistemi acquiferi sovrapposti.

All'interno della sequenza alluvionale pleistocenica, nelle prime decine di metri di sottosuolo, le litologie dominanti sono essenzialmente sabbie più o meno gradate che si alternano a sabbie grossolane, a sabbie con ghiaia e a ghiaie vere e proprie. Nei primi 50-60 m di sottosuolo le argille sono presenti solo localmente e in generale hanno un'estensione areale limitata e uno spessore modesto, variabile da pochi metri ad una decina di metri. In questo contesto si ha una netta predominanza di litofacies ghiaiose e sabbiose, che costituiscono il sistema acquifero entro il quale si sviluppa la falda freatica. In molti settori della pianura lodigiana, la falda freatica risulta scarsamente protetta nei confronti di eventuali sostanze inquinanti provenienti dalla superficie a causa dell'assenza di significativi orizzonti argillosi impermeabili a tetto.

Localmente, nei settori centro-meridionali del territorio lodigiano (Fig. 2), è possibile individuare nel sottosuolo, a pochi metri di profondità, orizzonti argilloso-limosi che permettono la formazione di alcune falde sospese, le quali traggono la propria alimentazione

(medium-upper Pleistocene), composed mainly of gravels and sands, with interbedded silty and clayey layers. These deposits are the base level of the Po Plain. Locally, in the fluvial incisions (Lambro River, Adda River and Po River) layers composed mainly of gravels, sands and silts (ancient and recent Olocenic alluvial sediments) with a reduced vertical development are present.

In the subsoil of South-Western Lombardy, the complete continental sequence shows a thickness determined by the presence of buried structures of the marine basement, located near to the Apennine thrusts (BRAGA & CERRO, 1988; REGIONE LOMBARDIA & ENI DIVISIONE AGIP, 2002).

Locally, the marine basement rises close to the topographic surface (Pianalto di Casalpusterlengo) or over the general layer of the Po Plain (Colle di San Colombano) (DESIO, 1937; DESIO, 1952; DESIO, 1965; PIERI & GROPPI, 1981), determining the progressive thinning of the alluvial deposits (ARIATI *et alii*, 1988) (Fig. 2).

The presence of two structural reliefs, namely the Colle di San Colombano and the Pianalto di Casalpusterlengo, influences the behaviour of the aquifers, both from hydrodynamic and hydrochemical points of view.

Northwards and southwards, with respect to the two structural reliefs, this marine basement lowers and cannot be found in the boreholes scattered in the territory. Indeed, in all the Lodi Plain, the alluvial sediments show a thickness of some hundred metres, permitting the development of a multilayer aquifer system.

In detail, the sediments mostly present in the first tens of metres of the subsoil are constituted by more or less selected sands, coarse sands, sands with gravel, and gravels. Down to a depth of 50-60 m, the clays are present only occasionally, have a limited areal extension and a reduced thickness, varying from a few metres to tens of metres. In this situation, the pebbly and sandy lithofacies are dominant in the depositional system constituting the phreatic aquifer. In some parts of the Lodi Plain, the phreatic aquifer is poorly protected against pollutants coming from the topographic surface, because of the absence of important impermeable clayey layers at the top.

Locally, especially in the Mid-Southern Lodi Plain (Fig. 2), some clayey-silty layers are found in the subsoil, at low depths, allowing the development of shallow aquifers, mainly recharged by superficial infiltration (rain and, in late spring, irrigation water). Such layers, characterized by a low permeability near the topographic surface, act as an element of protection with respect to the more important and

principalmente dall'infiltrazione superficiale (acque di precipitazione e, nel periodo tardo primaverile, acque irrigue). La presenza di tali orizzonti a bassa permeabilità nelle zone prossime al piano di campagna costituisce un elemento di protezione nei confronti della ben più potente e sviluppata falda freatica sottostante.

In corrispondenza di una profondità tra 70 e 80 m, variabile a seconda della zona presa in considerazione, gli orizzonti argillosi assumono una certa continuità spaziale, determinando l'isolamento delle falde sottostanti rispetto a quella freatica superficiale. Le falde confinate in pressione, contenute negli acquiferi che si sviluppano a maggiori profondità, risultano, di conseguenza, maggiormente protette.

Per quanto riguarda la falda freatica, essa è caratterizzata da una superficie piezometrica che si attesta a pochi metri di profondità dalla superficie topografica. Il suo campo di moto ha direzione NW-SE, riflettendo in tal modo la direttrice lungo la quale si sviluppa il territorio provinciale, e risente fortemente dell'azione drenante operata dalle incisioni dei Fiumi Lambro, Adda e Po (Fig. 1).

INDAGINE IDROCHIMICA

L'indagine idrochimica è stata condotta su 111 acque di falda monitorate semestralmente o annualmente dall'ASL di Lodi e dall'ARPA della Provincia di Lodi, per il periodo che va dal 1989 al 2004. Per quanto riguarda lo studio idrochimico, sono stati analizzati, in questo ambito, i macrocostituenti (Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{--}) e alcuni elementi minori (Fe, Mn, As).

Per quanto riguarda i metodi di analisi, i macrocostituenti e gli elementi minori sono stati determinati seguendo le procedure standard di analisi per la caratterizzazione fisica e chimica delle acque, fissati dalla normativa e dai manuali vigenti, in relazione a quanto stabilito dal D.Lgs n. 152 del 11 maggio 1999.

Considerando complessivamente l'andamento generale delle concentrazioni dei differenti parametri chimici per ogni singolo punto di prelievo per tutto il periodo considerato, non si osservano variazioni di rilievo. La conducibilità elettrica rimane pressoché costante durante l'intervallo di tempo esaminato (salvo locali diminuzioni dei valori nel periodo tardo estivo-autunnale) e lo stesso vale per la maggior parte dei macrocostituenti. In particolare, una maggiore variabilità dei valori di concentrazione si osserva per i nitrati, che, a livello locale, possono far registrare degli incrementi oppure dei picchi. Da ultimo, una certa variabilità si riscontra anche nelle concentrazioni di ferro, manganese e arsenico.

Le elaborazioni effettuate hanno permesso innanzitutto di verificare che le acque del sottosuolo lodigiano sono prevalentemente di tipo bicarbonato-calcico (Fig. 3) con un grado di mineralizzazione medio-basso, decrescente con la profondità di campionamento (conducibilità elettriche comprese tra 200 e 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ per la falda freatica e conducibilità elettriche comprese tra 200 e 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ per le falde confinate più profonde) (Fig. 4).

Nel settore meridionale e sud-occidentale della pianura lodigiana, laddove il substrato di origine marina viene a localizzarsi a modeste profondità (San Colombano al Lambro e Casalpusterlengo), sono state evi-

developed unconfined aquifer.

At a depth of 70-80 m, the clayey layers show, with respect to the phreatic aquifer, some spatial continuity determining the isolation of the lower aquifers. As a consequence, the confined aquifers, located at greater depths, are more protected.

The phreatic aquifer is characterized by a piezometric surface located a few metres below the topographic surface, with a northwest-southeast directional flow, therefore reflecting the depositional direction of the Lodi Plain, and strongly influenced by the draining action of the Lambro, Adda and Po Rivers (Fig. 1).

HYDROCHEMICAL INVESTIGATION

The hydrochemical investigation was conducted on 111 samples belonging to the aquifers, monitored once or twice per year by ASL and by ARPA of Lodi, between 1989 and 2004. The most important chemical parameters (Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{--}), and some minor chemical parameters (Fe, Mn, As), are taken into account.

With regard to the methods of analysis, the macro-constituents and the minor elements have been determined following the standard procedures of analysis for the physical and chemical characterization of water resources, indicated by the national regulation, in relation to D.Lgs. n. 152 of 11 May 1999.

If we consider the general trend of the concentrations of the different chemical parameters for any point of sampling along the considered period, meaningful variations are not observed. Electric conductivity remains constant during the period (with the exception of local decreases of the values in late summer and autumn) and the same trend is noticed for the other macro-constituents. In detail, certain variability in the concentrations is verified for nitrates. In fact, they show, locally, an increasing trend or peak of concentration. Lastly, certain variability can be noticed also in the concentrations of iron, manganese and arsenic.

Results of the chemical analysis indicate that the groundwater from the Lodi Plain is characterized mainly by a calcium-bicarbonate facies (Fig. 3), with a medium-low mineralization, decreasing with sampling depth (conductivity ranging from 200 to 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ for the phreatic aquifer and from 200 to 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ for the confined aquifers) (Fig. 4).

In the Southern and South-Western Lodi Plain, where the marine basement is located at lower depth (San Colombano al Lambro and Casalpusterlengo), groundwater, characterized by a higher mineralization (conductivity ranging from 600 to 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$), is found. The higher mineralization of groundwater, also sampled from fairly superficial wells (approximately 20 m of depth), is determined by

Fig. 3 - Diagramma di Piper riferito alle acque di falda monitorate nel periodo 1989-2004
 - Piper diagram referred to the groundwater samples monitored in the period 1989-2004

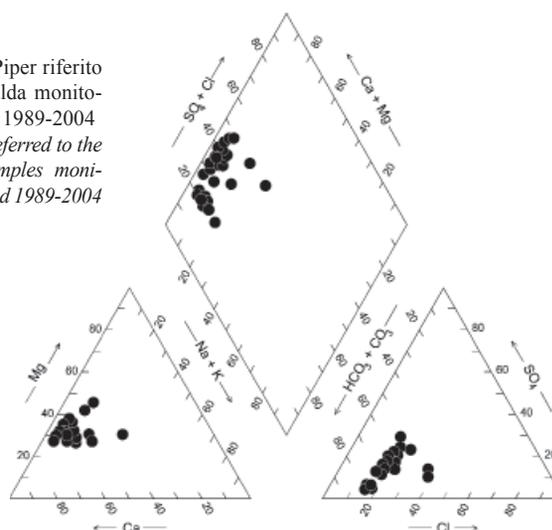
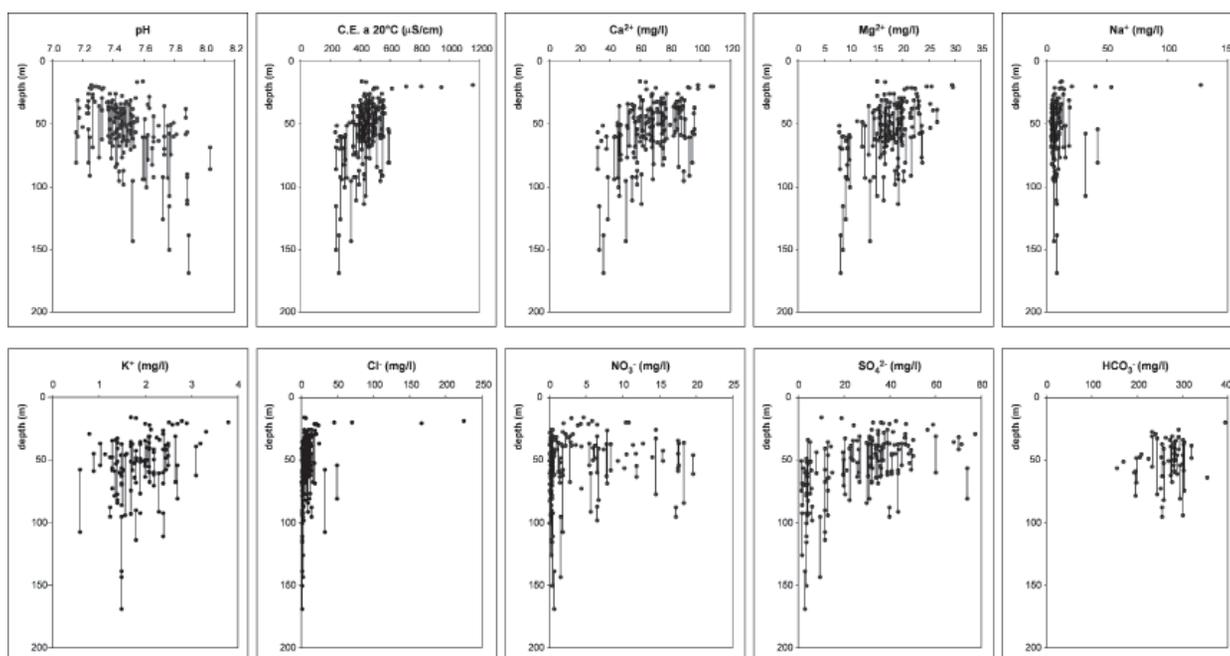


Fig. 4 - Andamento dei principali parametri chimici con la profondità di campionamento. Valori medi per il periodo 1989-2004. Il tratto continuo indica l'intervallo filtrato per i pozzi multifiltro
 - Variation of the most important chemical parameters with sampling depth. Mean values for the period 1989-2004. The continuous line represents the screen gap for multifilter wells



denziate invece acque con una mineralizzazione più elevata (valori della conducibilità elettrica compresi tra 600 e 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$). L'elevata mineralizzazione di tali acque, prelevate anche da pozzi abbastanza superficiali (20 m di profondità circa), è determinata da un aumento sostanziale della componente clorurato-sodica. Generalmente i valori di concentrazione in cloruri nelle acque del sottosuolo lodigiano sono, infatti, piuttosto bassi (valori compresi tra 1 e 25 mg/L), mentre per le suddette acque, maggiormente mineralizzate, le concentrazioni in cloruri raggiungono a volte valori anche superiori a 220 mg/L. L'aumento della componente clorurato-sodica è da ricondursi ad una contaminazione naturale da parte di acque ad elevata salinità provenienti dai sottostanti terreni di origine marina, che ospitano al loro interno le salamoie profonde della Pianura Padana

an important increase of the sodium-chloride component. Generally, the chloride concentration in groundwater from the Lodi Plain is fairly low (values between 1 and 25 mg/L), while in these highly mineralized samples it may sometimes reach values exceeding 220 mg/L. The increase of the sodium-chloride component is caused by a natural contamination from groundwater with higher salinity coming from the marine basement, hosting the Po Plain brines (CONTI *et alii*, 2000). As in other parts of the Po Plain, for example the Oltrepò Pavese (PILLA *et alii*, 2007) and the Reggio-Emilia Plain (BONORI *et alii*, 2000), this phenomenon in the Lodi Plain is related to the uplift of the marine basement towards the topographic surface (Southern Lodi Plain, between the Colle di San Colombano and the Pianalto

(CONTI *et alii*, 2000). Così come accade in altri territori della pianura padana quali l'Oltrepò Pavese (PILLA *et alii*, 2007) e la pianura reggiana (BONORI *et alii*, 2000), anche nel territorio lodigiano questo fenomeno si registra in maggior misura laddove il substrato di origine marina tende ad avvicinarsi maggiormente verso la superficie topografica (settore meridionale della provincia di Lodi tra il Colle di San Colombano e il Pianalto di Casalpusterlengo). In questi settori, dove il substrato di origine marina è molto superficiale o localmente affiorante, si verifica un contestuale assottigliamento dell'acquifero (tanto da non poter più essere considerato multistrato) e un innalzamento verso la superficie topografica dell'interfaccia acqua dolce-acqua salata (REGIONE LOMBARDIA & ENI DIVISIONE AGIP, 2002). È proprio in contesti di questo tipo che si rileva la presenza di acque con una predominante componente clorurato-sodica anche a modeste profondità (20 m circa). Considerando poi i settori di pianura lodigiana via via più distanti dalle zone caratterizzate dalla presenza degli alti strutturali di San Colombano e di Casalpusterlengo, il substrato di origine marina torna ad approfondirsi al di sotto dei sedimenti pleistocenici, unitamente all'interfaccia acqua dolce-acqua salata, che, di conseguenza, non viene più intercettato dai pozzi presenti sul territorio.

In generale, per comprendere meglio il chimismo delle acque di falda del territorio lodigiano sfruttando al meglio tutti i dati raccolti, sono state effettuate delle elaborazioni e delle rappresentazioni grafiche di tipo statistico. In primo luogo, per ogni punto di campionamento e relativamente ad ogni parametro fisico-chimico preso in considerazione, sono stati calcolati i valori minimi, i valori massimi, la media, la media troncata e la deviazione standard per il periodo 1989-2004. In secondo luogo, tali dati sono stati rappresentati mediante Box & Whisker Plot (Fig. 5), che permettono di sottolineare le differenze di chimismo tra le acque della falda freatica e quelle delle falde confinate. Le acque della falda freatica sono caratterizzate da una variabilità dei valori di concentrazione di alcuni parametri chimici decisamente maggiore rispetto a quella dei sottostanti acquiferi confinati. Per esempio il sodio varia tra 4 mg/L e 130 mg/L nella falda freatica e tra 6 mg/L e 33 mg/L nelle falde confinate; i cloruri variano tra 1.4 mg/L e 225 mg/L nella falda freatica e tra 1.5 mg/L e 34 mg/L nelle falde confinate. Questo dato giustifica ancora una volta l'aumento della componente clorurato-sodica nelle acque campionate per la risalita di acque caratterizzate da una elevata salinità provenienti dal sottostante basamento di origine marina. Inoltre, i nitrati variano tra 0.1 mg/L e 20 mg/L nella falda freatica e tra 0.1 mg/L e 1.8 mg/L nelle falde confinate; i solfati variano tra 1.5 mg/L e 77 mg/L nella falda freatica e tra 1.8 mg/L e 12 mg/L nelle falde confinate. Questi dati invece testimoniano l'influenza nelle acque di falda di sostanze di origine antropica provenienti dalla superficie.

Fig. 5 - Box & Whisker Plot (periodo 1989-2004). Gli estremi del rettangolo rappresentano il primo e il terzo quartile e la linea centrale la mediana. Le linee al di sopra e al sotto del rettangolo corrispondono ai valori distanti 1.5 volte la distanza interquartile a partire rispettivamente dal primo e dal terzo quartile. Gli asterischi rappresentano gli outliers (punti che cadono al di fuori della distribuzione descritta)

- Box & Whisker Plot (period 1989-2004). The smallest observations represent the lower quartile, the median and the upper quartile. The largest observations represent 1.5 times the interquartile distance from respectively the lower and the upper quartile. The asterisks represent the outliers (points out from the distribution)

di Casalpusterlengo). In these sectors, where the marine basement is very superficial or appearing locally on the surface, there is a contemporaneous thinning of the aquifer (it can no longer be considered a multilayer aquifer) and an uplift towards the topographic surface of the interface between fresh water and salt water (REGIONE LOMBARDIA & ENI DIVISIONE AGIP, 2002). In this context, waters with a predominant sodium-chloride hydrofacies can be found also in shallow groundwater (approximately 20 m depth). If we consider sectors of the plain far from the structural reliefs of San Colombano and Casalpusterlengo, the marine basement deepens under the Pleistocenic sediments, together with the interface between fresh water and salt water. As a consequence, it cannot be intercepted by the wells of the territory.

To understand the chemical characteristics of the groundwater of the Lodi Plain better, some statistical elaborations and graphic representations were produced. For each sampling point, minimum, maximum, mean, truncated mean and standard deviation values were calculated for each chemical and physical parameter, for the period 1989-2004. The data were then used to obtain Box & Whisker Plots (Fig. 5), allowing us to find evidence of the chemical differences between the phreatic aquifer and the confined aquifers. The phreatic aquifer is characterized by a greater variability in the concentration of some chemicals, compared with the confined aquifers; e.g. sodium ranges from 4 mg/L to 130 mg/L in the phreatic aquifer and from 6 mg/L to 33 mg/L in the confined aquifers, and chloride ranges from 1.4 mg/L to 225 mg/L in the phreatic aquifer and from 1.5 mg/L to 34 mg/L in the confined aquifers. These data account for the increase in the sodium-chloride component in groundwater, due to the rise of waters with a high salinity coming from the marine basement. Moreover, nitrates range from 0.1 mg/L to 20 mg/L in the phreatic aquifer and from 0.1 mg/L to 1.8 mg/L in the confined aquifers; sulphates range from 1.5 mg/L to 77 mg/L in the phreatic aquifer and from 1.8 mg/L to 12 mg/L in the confined aquifers. These data, in contrast, testify to the influence of anthropogenic substances coming from surface to groundwater.

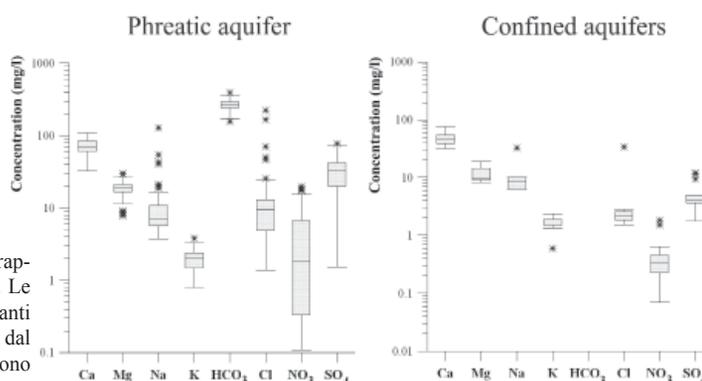
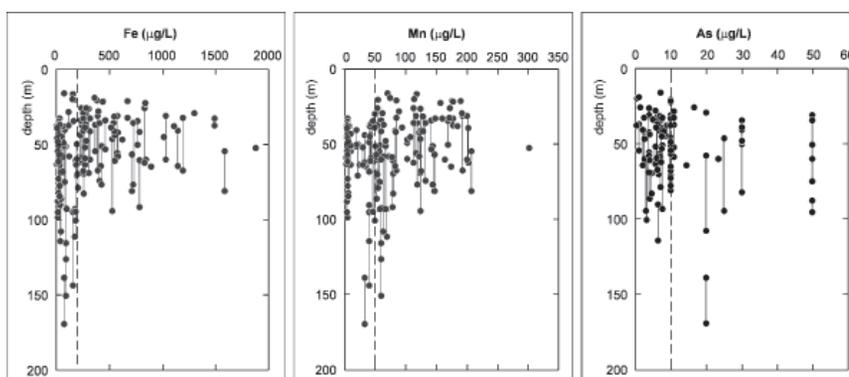


Fig. 6 - Andamento della concentrazione di ferro, manganese e arsenico con la profondità di campionamento. Valori medi per il periodo 1989-2004. Il tratto continuo indica l'intervallo filtrato per i pozzi multifiltro. La linea tratteggiata rappresenta il limite massimo di concentrazione secondo il D.Lgs. n. 31 del 2 febbraio 2001

- Variation of iron, manganese and arsenic with sampling depth. Mean values for the period 1989-2004. The continuous line represents the screen gap for multifilter wells. The dashed line represents the maximum limits of concentration according to the D.Lgs. n. 31 of 2 February 2001



Inoltre si assiste anche ad una diminuzione dei valori di concentrazione all'aumentare della profondità di campionamento (Fig. 4-5), questo a sottolineare come ad una media mineralizzazione delle acque contenute nell'acquifero superficiale si contrapponga una bassa mineralizzazione delle acque contenute negli acquiferi che si sviluppano a maggiore profondità, contraddistinte, come in altri settori della pianura padana (PILLA *et alii*, 2003; PILLA *et alii*, 2006) da un carico salino inferiore. Osservando la variazione del pH si può comunque riscontrare che esso si porta verso valori più elevati nelle falde confinate più profonde. Questa evoluzione corrisponde al naturale fenomeno di equilibratura con la matrice dell'acquifero, costituita essenzialmente da silicati.

Dall'analisi dei diagrammi di Fig. 4 emerge, inoltre, come le acque della falda freatica siano contraddistinte dalla presenza di alcuni macrocostituenti (nitrati, solfati e cloruri, quest'ultimi se non di origine profonda) la cui concentrazione è da attribuirsi verosimilmente ad apporti superficiali di origine antropica, determinati anche dalle pratiche agricole che si svolgono sul territorio. Le concentrazioni di tali macrocostituenti risultano, inoltre, decisamente superiori a quelle che invece si registrano per le falde confinate più profonde, che presentano, pertanto, *standards* qualitativi piuttosto elevati.

La falda freatica risulta, inoltre, contraddistinta anche da concentrazioni decisamente elevate ed anomale in ferro, manganese ed arsenico (anche se la scarsità di dati in quest'ultimo caso non permette di individuare una vera e propria relazione con la profondità, ma solo gli elevati valori di concentrazione nella falda più superficiale), spesso superiori al limite di potabilità (D.Lgs. n. 31 del 2 febbraio 2001) (Fig. 6), fissato rispettivamente a 200 µg/L, 50 µg/L e 10 µg/L. Il ferro varia tra 6 µg/L e 1880 µg/L nella falda freatica e tra 42 µg/L e 265 µg/L nelle falde confinate; il manganese varia tra 3 µg/L e 302 µg/L nella falda freatica e tra 33 µg/L e 80 µg/L nelle falde confinate; l'arsenico varia tra 0.3 µg/L e 50 µg/L nella falda freatica e tra 3 µg/L e 20 µg/L nelle falde confinate.

La presenza di ferro e manganese può verosimilmente essere giustificata dalla riduzione, in ambiente anaerobio, di ossidi ed idrossidi di ferro e manganese. L'arsenico può essere invece legato anch'esso alla presenza di idrossidi di ferro o di materia organica nella matrice dell'acquifero. Anche il passaggio da solfuri a solfati può essere responsabile della presenza di quest'ultimo elemento nelle acque, anche se non sempre ad alte

Moreover, a decrease of the concentrations with the sampling depth is observed (Fig. 4-5) and this provides evidence of how the phreatic aquifer is characterized by a medium mineralization, while confined aquifers are characterized by a low mineralization. Such lower salinity deep aquifers are found in other parts of the Po Plain (PILLA *et alii*, 2003; PILLA *et alii*, 2006). At the same time, pH increases with the depth of sampling, as a consequence of the progressive equilibration of the system with respect to the silicate matrix.

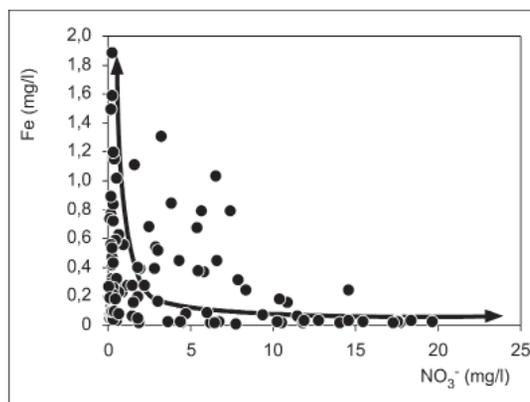
Fig. 4 shows how the phreatic aquifer is characterized by the presence of some parameters (nitrates, sulphates and chlorides, when their origin is not from the deep marine basement) coming from anthropogenic sources. Moreover the concentration of such parameters is sensibly higher than that of the confined aquifers, therefore characterized by high qualitative *standards*.

The phreatic aquifer is also distinguished by a rather high and anomalous concentration of iron, manganese and arsenic (even if the lack of data in this last case does not permit us to establish a relationship between the concentrations and the depth, but only to observe the high values in shallow groundwater); these often exceed the drinking water limit (D.Lgs. n. 31 of 2 February 2001) (Fig. 6), fixed respectively at 200 µg/L, 50 µg/L and 10 µg/L. Iron ranges from 6 µg/L to 1880 µg/L in the phreatic aquifer and from 42 µg/L to 265 µg/L in the confined aquifers, while manganese ranges from 3 µg/L to 302 µg/L in the phreatic aquifer and from 33 µg/L to 80 µg/L in the confined aquifers, and arsenic ranges from 0.3 µg/L to 50 µg/L in the phreatic aquifer and from 3 µg/L to 20 µg/L in the confined aquifers.

The presence of iron and manganese can possibly be explained by the reduction, in an anaerobic environment, of iron and manganese oxy-hydroxides. On the other hand, the presence of arsenic can be due both to iron oxy-hydroxides and to organic matter in the aquifer matrix. Even the transformation from sulphides to sulphates can be responsible for the presence of this element in groundwater, although high sulphate concentrations do not always correspond to high arsenic concentrations.

Moreover, an inverse relationship is found between these metals

Fig. 7 - Diagramma Fe-NO₃⁻
- Diagram Fe-NO₃⁻



concentrazioni di arsenico corrispondono alte concentrazioni di solfati.

Inoltre, è stata individuata una relazione inversa esistente tra tali metalli e i nitrati (Fig. 7), secondo quanto proposto da BERNER (1980) a proposito della sequenza dei processi di riduzione.

Nelle acque naturali la concentrazione di queste sostanze dipende dal potenziale di ossido-riduzione; infatti il livello di ossigeno contenuto nelle acque è il fattore fondamentale che determina la presenza del ferro e dell'arsenico in soluzione. Nello specifico, i batteri responsabili della riduzione dei nitrati ad azoto molecolare possono favorire il rilascio, durante questo processo, sia di ferro, sia di arsenico (SENN & HEMOND, 2002). Finché sono presenti i nitrati, i livelli di ferro e di arsenico si mantengono bassi, quando i nitrati cominciano a diminuire, per effetto del processo di denitrificazione, allora la concentrazione di ferro e di arsenico aumenta rapidamente.

In alternativa la fonte primaria di arsenico nelle acque può anche essere ricercata nell'alterazione di minerali contenenti percentuali più o meno significative di arsenico (DOWLING *et alii*, 2002; SAUNDERS *et alii*, 2005). In presenza di condizioni aerobiche all'interno dell'acquifero, gli ossidi e gli idrossidi di ferro e di manganese rimuovono l'arsenico dalle acque, ma il successivo instaurarsi di condizioni anaerobiche può invertire il processo, conducendo alla liberazione di arsenico nelle acque.

INDAGINE ISOTOPICA - $\delta^{15}\text{N}$ E $\delta^{18}\text{O}$ DELLA MOLECOLA DEL NITRATO

Sebbene la concentrazione dei nitrati nelle acque sotterranee del lodigiano si mantenga al di sotto dei limiti di legge (50 mg/L), si è ritenuto interessante eseguire uno studio isotopico sulla molecola dei nitrati ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$), al fine di individuare l'origine di questo composto e chiarire i fenomeni che ne regolano la concentrazione (CLARK & FRITZ, 1997; SILVA *et alii*, 2002) (Fig. 8). Sono state pertanto campionate le acque di 7 pozzi provenienti dalla falda freatica, ben distribuiti sul territorio provinciale (Fig. 9). Le acque analizzate possiedono concentrazioni in nitrati comprese tra 10 mg/L e 36 mg/L circa (ARIENTI, 2005) (Tab. 1).

Dall'analisi del classico diagramma $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ dei nitrati disciolti (Fig. 8) (CLARK & FRITZ, 1997) si osserva che i nitrati presenti nella falda freatica sono di origine agricola, derivanti da mescolamenti di azoto proveniente sia da fertilizzanti di sintesi che da reflui zootecnici.

I risultati di tali analisi mostrano comunque che anche nella pianura lodigiana esistano condizioni ossido-riduttive nel sottosuolo che favoriscono l'instaurarsi di fenomeni di denitrificazione, ovvero un abbatti-

and nitrates (Fig. 7), in agreement with the sequence of the reduction processes described by BERNER (1980).

In natural waters, the concentration of these substances depends on the redox potential. Indeed, the oxygen level in groundwater determines the presence of iron and arsenic in the solution. On the other hand, bacteria responsible for nitrate reduction to nitrogen can favour the release, during this process, of both iron and arsenic (SENN & HEMOND, 2002). As long as nitrate is present, iron and arsenic concentrations remain low, but when the nitrate content lowers because of denitrification processes, the concentration of iron and arsenic increases quickly.

Alternatively, the primary source of arsenic in the waters may be the weathering of minerals containing minor or major amounts of arsenic (DOWLING *et alii*, 2002; SAUNDERS *et alii*, 2005). When the aquifer is in aerobic conditions, the iron and manganese oxy-hydroxides remove arsenic from the water, but the subsequent change to anaerobic conditions can reverse the process, leading to the release of arsenic to groundwater.

ISOTOPIC INVESTIGATION - $\delta^{15}\text{N}$ AND $\delta^{18}\text{O}$ IN THE NITRATE MOLECULE

Although the concentration of nitrate in the groundwater of the Lodi Plain remains within the regulatory limits (50 mg/L), an isotopic investigation was conducted on the nitrate molecule ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$), to identify the source of this compound and to clarify the phenomena regulating its concentration (CLARK & FRITZ, 1997; SILVA *et alii*, 2002) (Fig. 8).

Groundwater from seven wells in the phreatic aquifer was sampled (Fig. 9). The analysed samples have nitrate concentrations ranging from approximately 10 mg/L to 36 mg/L (ARIENTI, 2005) (Tab. 1).

The classic diagram $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved nitrates (Fig. 8) (CLARK & FRITZ, 1997) indicates that nitrate in the phreatic aquifer has an agricultural origin, representing a mixture of nitrogen coming from synthetic fertilizers and from manure.

Results also show that, in the subsoil of the Lodi Plain, redox conditions favour the onset of denitrification phenomena, a natural decrease of the nitrate concentration induced by microorganisms.

Tab. 1 - Concentrazione in nitrati e valori isotopici della molecola del nitrato dei pozzi campionati (luglio 2005)
- Nitrates concentrations and isotopic values of the nitrate molecule of the groundwater samples (July 2005)

Sample	Well depth (m)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	δ ¹⁵ N‰ vs Air	δ ¹⁸ O‰ vs SMOW
1a	13	23.8	10.34	6.3
2a	10	36.1	6.67	5.3
3a	20	12.2	7.87	10.3
4a	55	9.6	8.27	n.d.
5a	18	16.0	8.46	7.9
6a	40	10.3	12.72	13.4
7a	61	18.8	9.01	10.0

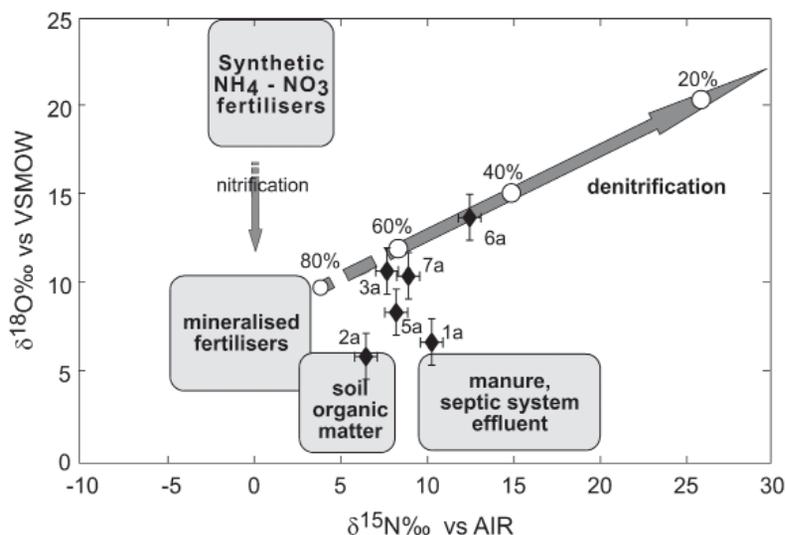


Fig. 8 - Valori isotopici della molecola del nitrato nelle acque campionate (luglio 2005) rappresentati sul diagramma δ¹⁵N-δ¹⁸O di CLARK & FRITZ, 1997
- Isotopic values of the nitrate molecule in the sampled groundwater (July 2005) represented on δ¹⁵N-δ¹⁸O of CLARK & FRITZ, 1997

mento naturale delle concentrazioni in nitrato operato da microrganismi.

In particolare si osserva per un punto di campionamento un abbattimento significativo delle concentrazioni in nitrati: la percentuale di nitrati residui si attesta, infatti, intorno al 70-80% se si ipotizza per i nitrati una doppia origine da fertilizzanti sintetici e da materia organica, oppure solo al 50% se l'origine dei nitrati viene attribuita unicamente ai fertilizzanti sintetici. Una debole denitrificazione si può rilevare anche per altri tre punti di campionamento. In generale, si osserva che esiste una correlazione abbastanza definita tra il grado di denitrificazione e la profondità di captazione delle acque: i pozzi più profondi sono quelli caratterizzati dal maggior grado di denitrificazione, mentre i pozzi più superficiali non mostrano alcun segno di denitrificazione.

Appare evidente che le acque di falda del sottosuolo lodigiano possono beneficiare di un certo potere autodepurante nei confronti dei nitrati, determinato dal processo di denitrificazione piuttosto che da una semplice diluizione. Tale capacità di autodepurazione della falda freatica è legata essenzialmente all'instaurarsi nel sottosuolo di condizioni riducenti, probabilmente determinate dal tipo di irrigazione che le pratiche agricole diffuse sul territorio prevedono. Infatti, l'irrigazione avviene per circa l'80% per scorrimento, metodo che tende a saturare il terreno, provocando un suo impoverimento in ossigeno e favorendo in tal modo l'instaurarsi di un ambiente riducente. Una prova dell'importanza svolta dalle pratiche irrigue nel controllo dei livelli di ossigeno nel sottosuolo è fornita anche dalla diminuzione dei valori della conducibilità elettrica, che è legata al grado di mineralizzazione delle acque, nel periodo tardo estivo-autunnale, proprio ad indicare l'arrivo in falda di acque con una

In detail, one sample shows a significant decrease in nitrate concentration, with approximately 70-80% of residual nitrates if a double source is considered (i.e. from synthetic and organic fertilizers), or approximately 50% of residual nitrates if the source is only from synthetic fertilizers. A weak denitrification can be observed also for three other samples. Generally, a correlation between denitrification extent and sampling depth is observed: the deepest samples are characterized by the highest denitrification, while the shallowest samples do not show any denitrification.

Groundwater in the Lodi Plain displays a self-purifying capacity with respect to nitrates, determined by the denitrification process and not simply because of pollutant dilution. This self-purifying capacity is related to the onset of reducing conditions in the subsoil, probably determined by the type of irrigation used in agricultural practices. Approximately 80% of the irrigation in the territory is by field flooding and such a technique causes the soil saturation, the decrease of oxygen content and the onset of a reducing environment. The importance of the agricultural practices, and especially of irrigation in controlling the groundwater oxygen content in the subsoil, is shown by the decrease in conductivity, related to groundwater mineralization, in late summer and autumn. This provides evidence that water with a lower mineralization reaches the phreatic aquifer. Indeed, water used for irrigation is derived from rivers and channels, usually showing a lower mineralization than groundwater. Moreover, the presence of reducing conditions in the subsoil is confirmed by the simultaneous increase in iron, manganese and arsenic concentrations.

Although over the territory the more diffused type of irrigation is by flooding, the differences in the distribution of iron and nitrate

mineralizzazione inferiore. Infatti, le acque per l'irrigazione derivano dai corsi d'acqua superficiali, che generalmente hanno un carico salino inferiore rispetto alle acque sotterranee. Inoltre la presenza di condizioni riducenti nel sottosuolo è anche testimoniata dalla concomitante comparsa di elevate concentrazioni di ferro, manganese e arsenico.

Nonostante su tutto il territorio provinciale si utilizzi principalmente come metodo di irrigazione quello a scorrimento è possibile, comunque, giustificare le differenze nella distribuzione areale delle concentrazioni di ferro e nitrati (Fig. 9) sulla base delle litologie presenti nelle porzioni prossime al piano di campagna.

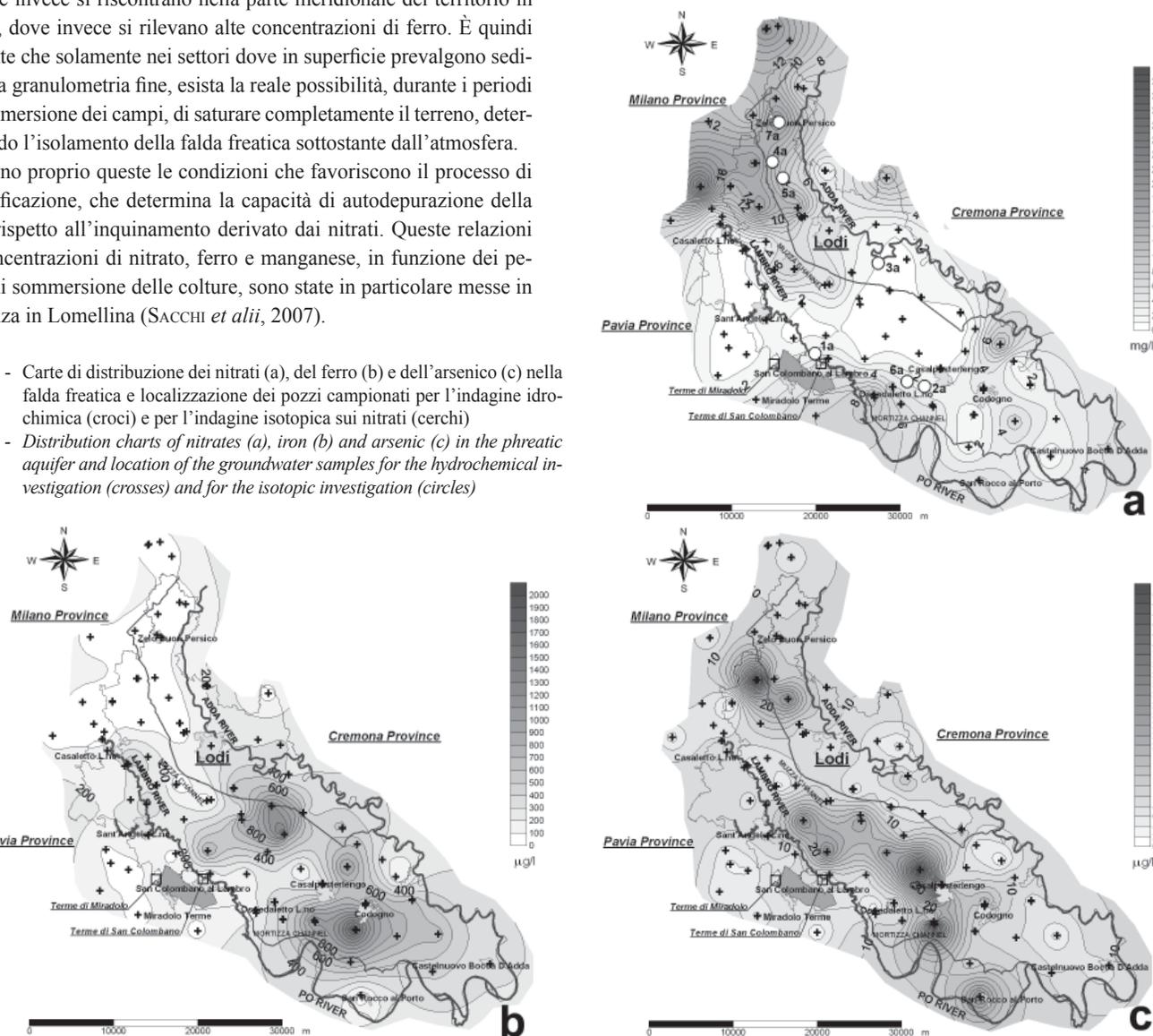
La zona settentrionale della Provincia di Lodi, dove si riscontrano le maggiori concentrazioni di nitrati, sono caratterizzate dalla presenza di sedimenti più grossolani (prevalentemente ghiaie e sabbie grossolane), sedimenti più permeabili rispetto alle litologie mediamente più fini che invece si riscontrano nella parte meridionale del territorio in esame, dove invece si rilevano alte concentrazioni di ferro. È quindi evidente che solamente nei settori dove in superficie prevalgono sedimenti a granulometria fine, esista la reale possibilità, durante i periodi di sommersione dei campi, di saturare completamente il terreno, determinando l'isolamento della falda freatica sottostante dall'atmosfera.

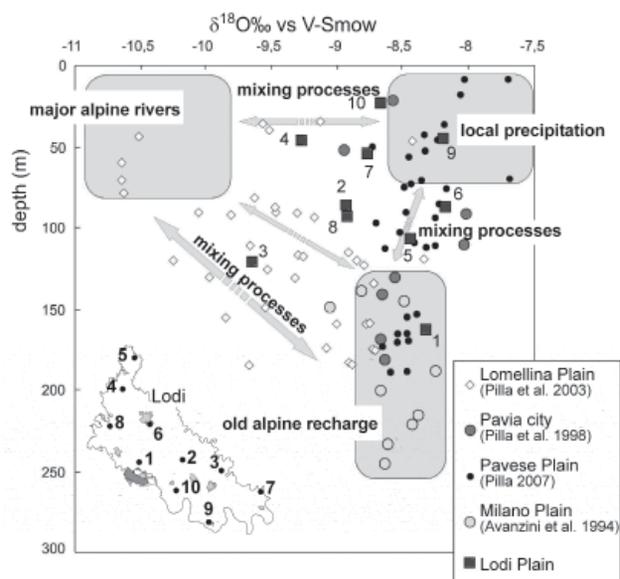
Sono proprio queste le condizioni che favoriscono il processo di denitrificazione, che determina la capacità di autodepurazione della falda rispetto all'inquinamento derivato dai nitrati. Queste relazioni tra concentrazioni di nitrato, ferro e manganese, in funzione dei periodi di sommersione delle colture, sono state in particolare messe in evidenza in Lomellina (SACCHI *et alii*, 2007).

concentrazioni (Fig. 9) may also be explained by the sediment grain size near to the topographic surface.

In the North, where the highest nitrate concentrations are observed, coarse sediments (especially gravels and coarse sands) dominate, these being more permeable than those found in the South, characterized by the highest iron concentrations, where fine sediments dominate. Only where fine sediments dominate a complete saturation in the subsoil may be reached during field flooding, therefore determining the isolation of the phreatic aquifer with respect to the atmosphere. These conditions favour the denitrification process, which is responsible for the self-purifying capacity of the phreatic aquifer with respect to nitrate pollution. These correlations between nitrate, iron and manganese concentrations, in relation to flood irrigation periods, have been observed also in Lomellina (SACCHI *et alii*, 2007).

Fig. 9 - Carte di distribuzione dei nitrati (a), del ferro (b) e dell'arsenico (c) nella falda freatica e localizzazione dei pozzi campionati per l'indagine idrochimica (croci) e per l'indagine isotopica sui nitrati (cerchi)





INDAGINE ISOTOPICA - $\delta^{18}\text{O}$ DELLA MOLECOLA DELL'ACQUA

Al fine di acquisire ulteriori dati in grado di discriminare meglio l'origine delle acque sotterranee della pianura lodigiana è stato effettuato uno studio isotopico dell'ossigeno-18 della molecola dell'acqua (Fig. 10).

I dati (Tab. 2) mostrano che la falda freatica presenta una grande variabilità del segnale isotopico: infatti una parte dei campioni ha dei valori meno negativi (intorno a -8.20‰), mentre altri campioni presentano invece dei valori più marcatamente negativi (variabili tra -8.68‰ e -9.27‰). Nel primo caso probabilmente le acque risentono maggiormente dell'influenza delle precipitazioni: infatti i valori isotopici caratteristici delle precipitazioni atmosferiche in questo settore di pianura dovrebbero essere indicativamente compresi tra -7‰ e -8‰ (LONGINELLI & SELMO, 2003; LONGINELLI *et alii*, 2006).

Si può quindi ipotizzare che i campioni appartenenti alla falda freatica, caratterizzati da un segnale isotopico più elevato, risentano più di altri, anche se non unicamente, del contributo apportato dalle precipitazioni atmosferiche alla ricarica della falda più superficiale. Per il secondo gruppo di acque, riferibili ancora alla falda freatica, che presenta invece dei valori isotopici più negativi, probabilmente, il contributo maggiore dal punto di vista della ricarica deriva dall'irrigazione. Infatti il sistema di canali irrigui del lodigiano trae la sua alimentazione dal Canale Muzza, che a sua volta deriva le sue acque dal Fiume Adda, il cui rapporto isotopico caratteristico dipende dalla quota media del suo bacino imbrifero. Tale valore è sicuramente più negativo di quello che invece contraddistingue le precipitazioni che interessano la pianura lodigiana.

Per quanto riguarda la falda profonda, si osserva come il segnale

Tab. 2 - Rapporto isotopico dell'ossigeno-18 della molecola dell'acqua dei pozzi campionati (luglio 2005) - Oxygen-18 ratio in the water molecule of the groundwater samples (July 2005)

Sample	Sample depth (m)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ vs SMOW
1	160-166	-8.33
2	179.5-91.5	-8.94
3	118-124	-9.65
4	41.5-50.5	-9.27
5	99-114	-8.45
6	78-96	-8.18
7	48.5-60	-8.79
8	87-99	-8.93
9	44-46	-8.20
10	20-23.5	-8.68

Fig. 10 - Andamento di $\delta^{18}\text{O}$ con la profondità di campionamento delle acque lodigiane nel contesto della pianura lombarda occidentale - Variation of $\delta^{18}\text{O}$ with sampling depth in groundwater of the Lodi Plain in Western Lombardy

ISOTOPIC INVESTIGATION - $\delta^{18}\text{O}$ IN THE WATER MOLECULE

In order to acquire more information about groundwater origin, an isotopic investigation was conducted using the oxygen-18 ratio in the water molecule (Fig. 10).

The phreatic aquifer (Tab. 2) shows a greater variability in the isotopic ratio. Indeed, some samples are more enriched (approximately -8.20‰), while others show depleted values (from -8.68‰ to -9.27‰). In the former case, probably, groundwater is influenced by precipitation, as the isotopic composition of atmospheric precipitation in this area ranges from -7‰ to -8‰ (LONGINELLI & SELMO, 2003; LONGINELLI *et alii*, 2006).

Consequently, samples characterized by a more enriched isotopic composition, belonging to the phreatic aquifer, receive a greater contribution of atmospheric precipitations during recharge. On the other hand, samples characterized by lower isotopic values, although still belonging to the phreatic aquifer, probably receive a greater contribution during recharge by irrigation. Indeed, the irrigation network in the territory of the Lodi Plain derives water from Muzza Channel, in turn fed with water from the Adda River, whose isotopic ratio depends on the altitude of its catchment basin. Its isotopic composition is, therefore, more negative than the isotopic composition characterizing precipitation in the Lodi Plain.

In the deep confined aquifers, the isotopic composition is more homogeneous, ranging from -8.18‰ to -8.45‰. As groundwater in the Milano Plain (AVANZINI *et alii*, 1994), and in the Pavia Plain (PILLA, 1998; PILLA *et alii*, 2003; PILLA *et alii*, 2006), is characterized by

isotopico risulti più omogeneo (variabile tra -8.18‰ e -8.45‰). Considerando che le acque profonde del sottosuolo milanese (AVANZINI *et alii*, 1994) e pavese (PILLA, 1998; PILLA *et alii*, 2003; PILLA *et alii*, 2006) sono caratterizzate da valori approssimativamente compresi tra -8.3‰ e -8.6‰, si può affermare come le falde profonde del sottosuolo lodigiano siano la diretta continuazione di quelle ubicate più a nord e che la loro area di alimentazione sia situata nella zona pedemontana alpina, rappresentante l'area di ricarica dell'intero sistema idrogeologico.

Da ultimo si vuole sottolineare la presenza di un campione caratterizzato da un valore isotopico di ossigeno-18 molto più negativo rispetto a tutti gli altri, riferibile ad un'acqua decisamente meno arricchita in isotopi pesanti (-9.65‰). Considerata l'elevata profondità di captazione dell'acqua in questo pozzo (tra 118 e 124 m di profondità), questo valore potrebbe essere comparato con i valori riscontrati nelle acque delle falde profonde della Lomellina, dove le acque più antiche (tempi di residenza di alcune migliaia di anni) sono caratterizzate, anch'esse, da un segnale isotopico abbastanza negativo (inferiore a -9.2‰) (PILLA *et alii*, 2003; PILLA *et alii*, 2006).

CONCLUSIONI

Dal presente studio emerge molto chiaramente come le tecniche d'indagine di carattere idrochimico ed isotopico utilizzate congiuntamente a dettagliati studi idrogeologici permettano di acquisire sicure informazioni sulla circolazione idrica sotterranea. È stato possibile infatti delineare oltre ai caratteri geometrici anche le connotazioni idrochimiche ed isotopiche dei principali corpi idrici del sottosuolo della pianura lodigiana.

Nella fattispecie, nel sottosuolo investigato è stato possibile individuare un acquifero superficiale, contraddistinto da una falda a regime freatico, potente mediamente 60-80 m, e alcuni acquiferi profondi a regime confinato, separati dalla soprastante falda freatica da diaframmi argilloso-limosi a giacitura sub-orizzontale con bassissima conducibilità idraulica e dotati di buona continuità laterale.

Le falde individuate non si differenziano tra loro solo dal punto di vista idrodinamico, ma presentano anche connotazioni idrochimiche ed isotopiche ben diversificate. Il grado di mineralizzazione delle acque, infatti, tende a diminuire passando dagli acquiferi più prossimi al piano campagna a quelli più profondi.

A livello qualitativo, lo studio idrochimico ha permesso di evidenziare la presenza all'interno della falda freatica di costituenti (cloruri, nitrati e solfati) che possono essere indice di agenti inquinanti superficiali di origine urbano-industriale ed agricola.

La presenza su tutto il territorio lodigiano di sostanze indesiderabili quali ferro, manganese e arsenico, per le quali sono state rilevate delle concentrazioni di molto superiori a quanto stabilito dalla normativa italiana (D.Lgs. n. 31 del 2 febbraio 2001), specialmente entro la falda freatica, sembra sia da attribuire sia a cause naturali (presenza di materia organica sepolta e condizioni ossido-riduttive del sottosuolo) che a cause antropiche, nella fattispecie al metodo d'irrigazione dei terreni agricoli per scorrimento che esercita un sicuro controllo, almeno stagionalmente, sulle condizioni redox dell'acquifero.

a composition ranging approximately from -8.3‰ to -8.6‰, the deep confined aquifers in the subsoil of the Lodi Plain are likely to be directly connected to those located northwards. Their natural recharge area is, therefore, the Alpine piedmont, representing the recharge area of the whole hydrogeological system.

Finally, the presence of a sample characterized by a more negative isotopic composition, indicating a strong depletion in heavy isotopes (-9.65‰), should be noted. Considering the great sampling depth of this sample (between 118 and 124 m), this value can be compared with those found in deep groundwater of the Lomellina region, where the oldest water (residence times of several thousand years) is characterized by quite a negative isotopic content (lower than -9.2‰) (PILLA *et alii*, 2003; PILLA *et alii*, 2006).

CONCLUSIONS

This investigation shows how hydrochemistry and isotope techniques, coupled with a detailed hydrogeological reconstruction, allow to acquire important information on groundwater circulation. It has been possible, indeed, to define the geometrical, hydrochemical and isotopic characteristics of the main unconfined and confined aquifers in the subsoil of the Lodi Plain.

In the investigated area, the shallow phreatic aquifer, with a thickness of 60-80 m, is separated by clayey-silty layers with a very low hydraulic conductivity and with a great lateral continuity from the deep confined aquifers.

The aquifers are different, not only from a hydrodynamic point of view, but also for their hydrochemical and isotopic composition. Groundwater mineralization decreases from the shallow phreatic aquifer to the deep confined aquifers. From a qualitative point of view, the hydrochemical investigation evidences the presence in groundwater of several substances (chlorides, nitrates and sulphates) that indicate a superficial pollution mainly from agricultural sources.

The presence all over the territory of the Lodi Plain of undesirable substances, such as iron, manganese and arsenic, showing concentrations above regulatory limits (D.Lgs. n. 31 of 2 February 2001), especially in the phreatic aquifer, can be related to both natural sources (buried organic matter and reducing conditions in the subsoil) and anthropogenic factors, such as the use of flood irrigation, controlling, in some seasons, the redox conditions of the aquifer.

Flood irrigation, somehow, favours the self-purifying capacity of the phreatic aquifer, allowing the onset of denitrification phenomena affecting nitrates coming from fertilizers used in the agricultural practices.

All the undesirable substances, regardless of their origin, decrease quickly in content in the deep confined aquifers. As a result, the qual-

L'irrigazione a scorrimento sembra che possa favorire, almeno in parte, la capacità autodepurativa dell'acquifero freatico permettendo l'istaurarsi di condizioni anossiche che favoriscono l'abbattimento dei nitrati per denitrificazione.

Tutti i composti di origine antropica o indesiderabili, comunque, tendono drasticamente a ridursi negli acquiferi che si sviluppano a maggior profondità, evidenziando che la qualità intrinseca delle diverse falde campionate diviene migliore passando dagli acquiferi freatici a quelli profondi in pressione. Questo è conseguenza non solo della maggiore distanza dalla superficie dei corpi idrici confinati ma anche del buon grado di isolamento che intercorre tra i corpi idrici profondi e quelli superficiali, così come emerge dallo studio isotopico delle acque campionate. In particolare, la valutazione del rapporto isotopico dell'ossigeno-18 ha permesso di individuare l'origine delle acque sia della falda freatica (ricarica da precipitazioni locali e da acque d'irrigazione) che delle falde confinate più profonde. Gli acquiferi confinati più profondi, denotano rapporti isotopici simili a quelli delle falde profonde caratterizzanti il sottosuolo milanese, pavese e della Lomellina. Ciò induce ad ipotizzare un'estensione areale notevole degli acquiferi profondi sia verso nord che verso ovest e che la loro naturale zona di ricarica sia da ricercare nella fascia pedemontana alpina.

ity of the different sampled aquifers is enhanced from the phreatic aquifer to the confined aquifers. This phenomenon happens not only for their greater distance from the topographic surface, but also for their isolation with respect to the superficial phreatic aquifer, as evidenced by the isotopic composition of groundwater. In detail, the evaluation of the oxygen isotopic ratio allows us to define the origin of groundwater belonging to both the phreatic aquifer (local precipitations and irrigation) and the deep confined aquifers. The latter, similar to that of the deep confined aquifers in the Pavia, Milano and Lomellina Plains, have a large areal extension both northwards and westwards and a natural recharge area located in the Alpine piedmont.

OPERE CITATE / REFERENCES

- ARIATI L., COTTA RAMUSINO S. & PELOSO G.F. (1988) - *La struttura del Colle di S. Colombano al Lambro: riflessi idrogeologici e caratteristiche chimiche della falda freatica*. In: *Acque sotterranee di Lombardia: caratterizzazione chimica e inquinamento* (a cura di CASATI P.), Coop. Edit. Nuova Brianza, 97-114.
- ARIENTI F. (2004/2005) - *Caratterizzazione idrochimica e isotopica delle acque sotterranee della Provincia di Lodi, con particolare attenzione alle acque delle falde più superficiali*. Tesi di Laurea in Scienze Geologiche inedita, Università degli Studi di Pavia.
- AVANZINI R., BERETTA G.P., FRANCANI V. & NESPOLI R. (1994) - *Indagine preliminare sull'uso sostenibile delle falde profonde nella provincia di Milano*. CAP Milano, Consorzio per l'acqua potabile.
- BERNER R.A. (1980) - *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton University Press., Princeton, 241 pp.
- BONORI O., CIABATTI M., CREMONINI S., DI GIOVAMBATTISTA R., MARTINELLI G., MAURIZZI S., QUADRI G., RABBI E., RIGHI P.V., TINTI S. & ZANTEDESCHI E. (2000) - *Geochemical and geophysical monitoring in tectonically active areas of the Po Valley (Northern Italy). Case histories linked to gas emission structures*. *Geogr. Fis. Dinam. Quat.*, **23**: 3-20.
- BRAGA G. & CERRO A. (1988) - *Le strutture sepolte della pianura pavese e le relative influenze sulle risorse idriche sotterranee*. *Atti Tic. Sc. Terra*, **31**: 421-433.
- CLARK I. & FRITZ P. (1997) - *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, Boca Raton, 328 pp.
- CONTI A., SACCHI E., CHIARLE M., MARTINELLI G. & ZUPPI G.M. (2000) - *Geochemistry of the formation waters of the Po plain (Northern Italy): an overview*. *Applied Geochemistry*, **15**: 51-65.
- DESIO A. (1937) - *Su alcuni resti dell'antica pianura diluviale nel basso Lodigiano*. *Rend. Ist. Lomb. Sc. Lett. Arti*, **70**, s. 3, n. 3: 355-357, Milano.
- DESIO A. (1952) - *Movimenti orogenici quaternari nella Pianura Padana*. *Rend. Acc. Naz. Lincei*, **12**, s. 8, n. 6: 658-660, Roma.
- DESIO A. (1965) - *I rilievi isolati della pianura lombarda ed i movimenti tettonici nel Quaternario*. *Rend. Ist. Lomb. Sc. Lett. Arti*, **99** (4): 881-894, Milano.
- DOWLING C.B., POREDA R.J., BASU A.R., PETERS S.L. & AGGARWAL P.K. (2002) - *Geochemical study of arsenic release mechanisms in the Bengal Basin groundwater*. *Water Resour. Res.*, **38** (9): 1-20.
- I.R.S.A.-C.N.R. (1981) - *Indagine sulle falde acquifere profonde della Pianura Padana*. Quaderni I.R.S.A., **51** (2): 1-70.
- LONGINELLI A., ANGLÉSIO E., FLORA O., IACUMIN P. & SELMO E. (2006) - *Isotopic composition of precipitation in Northern Italy: Reverse effect of anomalous climatic events*. *Journal of Hydrology*, **329**: 471-476.
- LONGINELLI A. & SELMO E. (2003) - *Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map*. *Journal of Hydrology*, **270**: 75-88.
- PIERI M. & GROPPI G. (1981) - *Subsurface Geological Structure of the Po Plain, Italy*. CNR Pubblicazione n. 414 del Progetto Finalizzato Geodinamica: 1-13.

- PILLA G. (1998) - *Caratterizzazione idrochimica e geochimica isotopica delle falde idriche nel sottosuolo della città di Pavia*. Atti Tic. Sc. Terra, **40**: 185-201.
- PILLA G. (2007) - *Studio delle acque sotterranee del settore della pianura di Pavia che si sviluppa ad est del F. Ticino e dell'Oltrepò Pavese*. Rapporto redatto per la Provincia di Pavia, inedito.
- PILLA G., SACCHI E. & CIANCETTI G. (2007) - *Studio idrogeologico, idrochimico ed isotopico delle acque sotterranee del settore di pianura dell'Oltrepò Pavese (pianura lombarda meridionale)*. Giornale di Geologia Applicata, **5**: 59-74.
- PILLA G., SACCHI E., CIANCETTI G., BRAGA G. & MARCHESI E. (2003) - *Le indagini idrochimiche e geochimiche isotopiche come strumento per la gestione delle risorse idriche sotterranee: l'esempio della Lomellina (Lombardia sud-occidentale)*. 1° Congresso nazionale AIGA, Chieti, 19-20 Febbraio 2003: 589-601.
- PILLA G., SACCHI E., ZUPPI G.M., BRAGA G. & CIANCETTI G. (2006) - *Hydrochemistry and isotope geochemistry as tools for groundwater hydrodynamic investigation in multilayer aquifers: a case study from the Lomellina, Po plain, South-Western Lombardy, Italy*. Hydrogeology Journal, **14**: 795-808.
- REGIONE LOMBARDIA & ENI DIVISIONE AGIP (2002) - *Geologia degli acquiferi padani della Regione Lombardia*. CARCANO C. & PICCIN A. (Eds.), S.EL.CA., Firenze.
- SACCHI E., PILLA G., ALLAIS E., GUALLINI M., ZUPPI G.M. (2007) - *Tracing nitrification and denitrification processes in a periodically flooded shallow sandy aquifer*. Int. Symp. on Advances in Isotope Hydrology and its role in Sustainable Water Resources Management, IAEA, Vienna 21-25 May 2007, IAEA-CN-151/33, **2**: 461-469.
- SAUNDERS J.A., LEE M.-K., UDDIN A., MOHAMMAD S., WILKIN R.T., FAYEK M. & KORTE N.E. (2005) - *Natural arsenic contamination of Holocene alluvial aquifers by linked tectonic, weathering, and microbial processes*. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, **6** (4): 1-7
- SENN D.B. & HEMOND H.F. (2002) - *Nitrate controls on iron and arsenic in an Urban Lake*. Science, **296**: 2373-2376.
- SILVA S.R., GING P.B., LEE R.W., EBBERT J.C., TESORIERO A.J. & INKPEN E.L. (2002) - *Forensic Applications of Nitrogen and Oxygen Isotopes in Tracing Nitrate Sources in Urban Environments*. Environmental Forensics, **3** (2): 125-130.

Received March 2009 - Accepted May 2009