# CARATTERISTICHE IDROCHIMICHE GENERALI DELLE FALDE PROFONDE DELLA PIANURA FRIULANA

# HYDROCHEMICAL GENERAL CHARACTERISTICS OF THE FRIULI PLAIN'S DEEP AQUIFERS (NORTHERN ITALY)

# GRAZIA MARTELLI & CRISTINA GRANATI<sup>(\*)</sup>

(\*) Università degli Studi di Udine - Dipartimento di Georisorse e Territorio - Via Cotonificio, 114 - 33100 Udine (Italy) e-mail: grazia.martelli@uniud.it - Tel. +39 0432 558717

#### RIASSUNTO

Allo scopo di approfondire la conoscenza sulla circolazione idrica sotterranea degli acquiferi profondi della Bassa Pianura Friulana, costituenti parte integrale di un complesso sistema multifalda soggetto ad ampio sfruttamento delle acque in esso circolanti, sono stati effettuati nel 2007 dei campionamenti idrici a carico di 37 pozzi, 17 polle di risorgiva e 4 corsi d'acqua. Sui campioni raccolti sono state eseguite analisi chimico-fisiche, in situ ed in laboratorio, volte alla quantificazione delle concentrazioni dei principali macrocostituenti (con particolare interesse nei confronti degli elementi traccianti naturali caratteristici delle acque del Fiume Tagliamento, le cui dispersioni laterali e di subalveo alimentano un vasto settore degli acquiferi regionali), alla determinazione delle facies chimiche di appartenenza delle acque, nonché alla valutazione dei rapporti di correlazione tra i principali elementi disciolti. I risultati preliminari delle elaborazioni svolte, congruenti con le linee generali del quadro idrochimico emergente dalla letteratura scientifica pregressa, hanno messo tuttavia in evidenza significative differenze locali nel chimismo delle acque profonde (in relazione sia alla distribuzione geografica dei punti di prelievo, sia alla profondità di attingimento), legate alla presenza di anomalie geotermiche localizzate, alla diversa distanza dalla linea di costa, nonché presumibilmente a differenti percorsi di circolazione idrica sviluppantisi parzialmente all'interno o interamente al di sopra dei sedimenti pre-quaternari.

TERMINI CHIAVE: acquiferi profondi, facies chimica, Pianura friulana

# INQUADRAMENTO GENERALE

Nella Pianura Friulana, il crescente sfruttamento della risorsa idrica sotterranea per uso idropotabile e la conseguente diminuzione di produttività dei livelli acquiferi più superficiali hanno portato ad un progressivo approfondimento dei pozzi idrici con incremento del prelievo dalle falde artesiane poste a profondità superiori ai 200 m dal piano campagna. Tale prelievo è stato stimato pari a 39 milioni di m<sup>3</sup>/ anno (MARTELLI & GRANATI, 2007a; 2007b).

L'interesse per le acque profonde regionali è legato da un lato alla bassa vulnerabilità all'inquinamento connessa alla struttura idrogeologica del sistema multifalda al quale tali acque appartengono, dall'altro alle possibilità di sfruttamento geotermico delle acque calde a bassa en-

# SUMMARY

In order to improve the knowledge on the deep groundwater resources of the diffusely exploited multilayered aquifer system of the Low Friuli Plain (BPF) (Northern Italy), water samples coming from 37 wells, 17 springs and 4 rivers have been collected and analysed in 2007. The main anions and cations' concentrations (with a particular interest in sulphate and strontium contents, natural tracers of Tagliamento River's waters), the geochemical facies and the correlations between the main elements have been determined. The preliminary results showed congruence with the general chemical patterns coming from the scientific literature and evidenced remarkable local chemical differences (related both to the geographycal distribution of the measurement sites and to the filters' depth) due to localized geothermal anomalies, to different distances from the coastline and presumably to circulations partly developing in pre-quaternary deposits.

Keywords: deep aquifers, geochemical facies, Friuli Plain

# **GENERAL FRAME**

The growing exploitation of Friuli Plain's groundwater resources for drinking use and the resulting productivity decrease of the shallow aquifers led to a progressive water-well deepening, coupled with an increasing withdrawal, of about 39•10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/year (MARTELLI & GRANATI, 2007a; 2007b), of the confined aquifers more than 200 m deep from the ground surface.

The importance of the regional deep groundwaters concerns the low vulnerability to pollution (due to the hydrogeological structure of the multilayered system such waters belong to) on the one hand, and the interest in geothermal exploitation of low entalpy waters that are present along the Adriatic coastal sector between Tagliamento and



Fig. 2 - Falda F (-216/-262 m slm): ricostruzione piezometrica relativa a misure effettuate nel periodo settembre-ottobre 2003 (da MARTELLI & GRANATI, 2007a) - Aquifer F (-216/-262 m asl): hydraulic head contour lines (September-October 2003) (from MARTELLI & GRANATI, 2007a)

talpia rinvenibili in corrispondenza di una fascia costiera compresa tra i fiumi Tagliamento (Lignano) e Isonzo (Grado) (CALORE *et alii*, 1995).

I sedimenti neogenici e quaternari prevalentemente clastici, di origine sia continentale che marina, depositati nell'area con spessori che raggiungono i 900 m al margine occidentale della pianura (REGIONE AU-TONOMA FVG, 2004), hanno dato origine a megaconoidi, sistemi sedimentari caratterizzati in pianta da una tipica morfologia a ventaglio ed internamente da una differenziazione granulometrica in senso sia longitudinale che trasversale. Da tale differenziazione deriva la suddivisione della pianura in due domini idrogeologici contraddistinti da diversa struttura ma interconnessi dal punto di vista dell'idrologia sotterranea: l'Alta pianura (APF), sede di un acquifero freatico, passa, attraverso una zona di transizione caratterizzata da diffusi affioramenti di risorgiva, alla Bassa pianura (BPF), sede di un sistema confinato multifalda all'interno del quale è riconosciuta la presenza di almeno 8 livelli acquiferi sovrapposti, noti in letteratura come falde A, B, C, D, E, F, G, H nel senso della profondità crescente (MARTELLI *et alii*, 2004; STEFANINI & CUCCHI, 1979).

A scala regionale, la direzione della circolazione idrica sotterranea per la falda freatica in sinistra Tagliamento (Fig. 1) varia da NW-SE nel settore occidentale a NE-SW nel settore orientale.

Nei livelli confinati del sistema multifalda, la direzione di flusso prevalente è NW-SE (MARTELLI *et alii*, 2007a; 2007b), come evidenziato dalle ricostruzioni piezometriche su base geostatistica condotte su dati di carico raccolti nel corso del 2003 in corrispondenza di 134 pozzi, attingenti da tutti i livelli acquiferi riconosciuti nel sottosuolo della bassa pianura, facenti parte della rete sperimentale di controllo quantitativo predisposta in collaborazione con ex APAT - Servizio Geologico d'Italia (MARTELLI *et alii*, 2007a). La Fig. 2 illustra, a titolo d'esempio, quanto ottenuto per la Falda F, rinvenibile ad una quota media compresa tra -216 e -262 m slm.

L'alto valore strategico della risorsa idrica presente nei livelli acquiferi confinati profondi della bassa pianura e la parallela scarsità di dati deducibili dalla letteratura scientifica in relazione all'idrodinamica di queste acque hanno motivato l'avvio di indagini idrochimiche finalizzate alla definizione dei principali circuiti idrici sotterranei e delle aree di ricarica (MARTELLI & GRANATI, 2008a; 2008b).

#### METODOLOGIA DI INDAGINE

Nel periodo aprile 2006 - marzo 2007 sono state eseguite quattro campagne di misura quali-quantitativa (aprile, luglio, ottobre 2006 e marzo 2007) in corrispondenza di 36 pozzi artesiani della BPF in sinistra Tagliamento, raggiungenti i livelli acquiferi localizzati a profondità superiori a -180 m s.l.m., e di 1 pozzo a S di Udine, profondo 100 m, attingente alla falda freatica dell'APF. Nel mese di gennaio 2007, sono state inoltre campionate (Fig. 3) le acque di superficie provenienti da 17 polle di risorgiva e dai quattro principali corsi d'acqua regionali (Tagliamento, Torre, Natisone e Isonzo) (BORTOLAN PIRONA, 2008) (Fig. 3).

Alcuni parametri chimico-fisici (temperatura dell'acqua al boccapozzo, conducibilità elettrica, pH, TDS) sono stati misurati in situ mediante l'utilizzo di una sonda multiparametrica YSI 556 MPS, mentre le concentrazioni dei principali ioni disciolti (Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Isonzo rivers (CALORE et alii, 1995) on the other hand.

The Neogenic and Quaternary mostly clastic sediments of both continental and marine origin, about 900 m thick in correspondence of the western Plain border (REGIONE AUTONOMA FVG, 2004), gave rise to a sequence of megafan-shaped progradated sedimentary bodies, both lenghtwise and crosswise granulometrically differentiated. The southward grainsize transition determines the subdivision of the Friuli Plain in two distinct hydrogeological domains, structurally different but hydraulically connected: the High Plain (APF), characterised by an unconfined aquifer, and the Low Plain (BPF), with a complex multilayered aquifer system formed at least by 8 superimposed confined levels, named A, B, C, D, E, F, G, H for increasing depths (MARTELLI *et alii*, 2004; STEFANINI & CUCCHI, 1979). Along the transitional belt between the two sectors, a spring zone of EW direction occurs.

At a regional scale, the groundwater flow direction, on the right side of the Tagliamento River, varies from NW-SE in the western sector to NE-SW in the eastern one (Fig. 1).

In the confined levels of the multilayaered aquifer system (MAR-TELLI *et alii*, 2007a; 2007b), the main circulation pattern is NW-SE, as evidenced by the geostatistical elaborations carried out on the basis of hydraulic head data collected, during the year 2003, in 134 waterwells, reaching the whole recognised aquifer levels of the Low Plain, of the quantitative monitoring network arranged in collaboration with ex APAT - National Geological Survey (MARTELLI *et alii*, 2007a). Figure 2 shows, as an example, the piezometric map concerning Aquifer F (216 - 262 m bsl).

The remarkable strategical value of groundwaters exploited in the deep aquifer levels of the Low Plain and the scarcity of data, in the present scientific literature, concerning the deep groundwater hydrodinamics gave the reason for hydrochemical surveys directed to the definition of the main groundwater circuits and the recharge areas (MARTELLI & GRANATI, 2008a; 2008b).

#### SURVEY METHODS

During the April 2006 - March 2007 period, four series of qualitative and quantitative measurements have been carried out on water samples coming from 36 artesian wells, located on the left of the Tagliamento river and reaching the deep confined aquifer levels of the BPF (over 180 m bsl), and from 1 phreatic well of the APF, 100 metres deep. Waters coming from 17 springs of the transition belt and from the four main regional rivers (Tagliamento, Torre, Natisone and Isonzo) have also been collected in January 2007 (BORTOLAN PIRONA, 2008) (Fig. 3).

Physical-chemical parameters (temperature, pH, TDS, conductivity) have been determined in the field by the YSI 556 MPS sounding line, while the ionic content (Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>=</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Sr<sup>++</sup>) has been evaluated by means of ion chromatography at



- Fig. 3 Ubicazione dei punti di campionamento chimico-fisico. LEGENDA: a) Alta Pianura Friulana (APF); b) Bassa Pianura Friulana (BPF); c) allineamento medio degli affioramenti di risorgiva; d) pozzi utilizzati per il campionamento della falda freatica e dei livelli acquiferi posti a oltre -180 m slm; e) pozzi di misura ARPA delle falde confinate rinvenibili a profondità inferiori a -180 m slm; f) risorgive; g) corsi d'acqua superficiali
  - Physical-chemical sampling sites. LEGEND: a) High Friuli Plain (APF); b) Low Friuli Plain (BPF); c) spring belt; d) sampled wells reaching the phreatic aquifer and the confined aquifer levels more than 180 m bsl deep; e) ARPA network's sampling wells reaching the shallow confined aquifer levels up to 180 m bsl; f) sampled springs; g) sampled rivers

	Quota	_			- ++	++	+	+				
ID	media	Т	pH	Cond	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$SO_4^-$	NO <sub>3</sub>
Pozzo	filtri		P		(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
	(-m slm)											
37	7	12,0	7,8	340	42,1	24,2	3,8	0,8	8,1	178,5	32	16,2
29	179	29,4	8,5	509	15,6	5,9	81,1	5,0	4,8	292,8	0,1	0,0
25	198	20,3	6,8	392	41,3	20,9	10,7	1,1	1,1	219,4	34,7	0,0
27	202	14,6	8,6	318	44,7	21,8	2,8	0,6	1,4	158,5	75,7	1,9
34	213	23,1	7,4	434	23,6	11,1	61,2	8,9	26,1	235,5	3,8	0,2
33	215	20,1	7,5	428	25,9	11,8	57,2	8,2	15,5	232,4	3,8	50,8
10	215	17,3	7,2	384	41,7	20,1	5,7	1,4	4,7	234,2	15,5	0,0
36	216	22,4	6,9	243	37,5	13,1	6,6	0,7	11,4	163,9	8,8	6,1
35	218	22,3	7,5	422	26,5	12,5	51,1	7,5	13,7	248,9	3,3	2,8
2	218	19,4	8,2	371	32,2	16,6	18,8	2,5	3,4	213,7	16,1	0,6
9	220	18,0	7,4	379	46,1	21,3	5,8	0,7	1,1	204,4	50,3	0,0
31	220	23,6	9,4	449	22,9	11,1	63,6	5,9	7,5	288,5	0,2	0,0
26	233	19,9	8,0	368	36,8	21,2	11,5	0,9	1,3	200,4	42,7	0,9
14	238	21,5	8,7	370	25,7	12,9	37,8	1,2	1,2	248,3	0,1	0,1
6	263	20,6	7,2	467	63,3	20,5	3,5	0,6	4,9	168,9	111,5	7,7
4	267	28,3	8,1	460	23,7	12,6	38,0	1,7	3,7	245,2	0,3	0,0
23	269	18,2	7,0	413	24,3	11,7	59,7	1,9	1,4	310,1	0,7	0,1
30	269	20,3	6,9	517	25,4	12,3	79,2	5,5	30,7	297,7	4,1	1,6
7	281	22,3	7,1	370	38,8	18,5	9,8	0,8	1,6	211,5	24,7	0,0
13	298	21,3	8,2	353	26,7	13,5	29,4	1,4	3,5	234,1	0,1	0,0
1	325	21,0	8,4	370	22,0	10,3	36,1	1,5	1,6	218,9	5,6	0,5
12	346	24,1	8,3	436	25,6	15,8	15,3	1,0	1,6	207,6	0,2	0,8
16	358	21,7	8,4	366	23,0	10,4	45,7	1,4	1,2	250,8	0,3	0,1
15	359	23,9	8,2	401	22,3	10,1	45,6	1,3	1,6	252,6	0,0	0,7
17	359	22,8	7,3	353	25,0	12,7	33,1	1,7	2,4	237,5	0,0	0,0
18	359	25,4	7,9	419	24,1	12,4	49,7	2,4	9,3	263,4	0,3	0,0
19	359	23,4	6,7	404	25,9	12,8	33,3	1,6	2,5	240,4	0,2	1,2
11	362	19,2	7,9	493	42,3	21,0	5,6	0,7	1,0	188,8	53,9	0,0
28	414	25,7	8,1	389	24,7	11,9	40,7	1,8	2,2	236,1	0,4	0,0
5	492	24,1	8,8	510	24,2	13,3	38,3	1,7	3,8	247,3	0,1	0,0
8	494	26,4	8,6	557	25,3	13,0	38,5	1,7	3,6	255,6	0,1	0,8
21	495	31,9	9,0	1289	6,7	2,7	200,8	20,8	145,5	358,5	0,0	1,0
3	500	28,3	8,4	556	23,9	13,2	39,1	1,7	3,4	254,3	0,1	0,0
20	507	39,5	8,7	2538	6,3	4,3	380,7	17,5	346,4	490,1	0,7	6,6
24	524	28,4	8,6	663	15,3	8,1	111,8	4,9	11,5	325,8	0,1	0,9
22	575	39,6	8,3	2094	10,7	5,5	304,2	13,4	265,3	473,4	0,2	2,8
32	598	39,0	7,4	9420	82,1	48,5	1326,8	63,4	2233,4	272,3	92,0	20,9

- Tab. 1 Valori dei principali parametri chimicofisici caratterizzanti i campioni idrici prelevati dalla falda freatica dell'APF (ID 37) e dai livelli acquiferi confinati profondi della BPF (oltre -180 m slm) tra Aprile 2006 e Marzo 2007
  - Main physical-chemical parameters determined (April 2006 - March 2007) for the sampled groundwaters of the APF phreatic aquifer (ID 37) and the deep BPF confined aquifer levels (over 180 m bsl)

ID Pozzo	Quota media filtri (-m slm)	Т	pН	Cond	Ca <sup>++</sup> (mg/l)	Mg <sup>++</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	HCO3 <sup>-</sup> (mg/l)	SO4 <sup>=</sup> (mg/l)	NO3 <sup>-</sup> (mg/l)
1312	37	14,5	7,6	480	68,5	26,5	3,0	1,0	4,0	293,0	28,6	15,3
1316	40	15,5	7,8	423	59,5	24,5	3,0	1,0	3,5	174,0	112,0	3,7
1300	40	16,0	7,6	463	67,0	24,5	2,5	1,0	6,0	271,5	19,9	23,1
1320	40	15,0	7,8	546	79,0	28,0	10,0	2,0	15,0	317,0	26,0	24,0
1303	40	15,5	7,2	663	104,5	32,0	6,5	1,5	11,5	354,0	53,8	51,1
618	48	14,5	7,4	591	85,0	30,0	8,5	2,0	13,0	341,5	39,1	35,9
463	50	13,5	7,7	512	81,5	21,5	5,5	2,0	8,0	311,0	36,6	16,5
1295	54	14,0	7,4	610	97,5	27,0	4,5	1,0	11,0	363,0	26,9	33,3
614	61	14,5	7,5	556	77,0	27,5	5,5	1,0	10,5	308,0	40,1	38,3
620	62	14,5	7,7	506	71,0	26,5	2,0	1,0	4,5	220,5	104,9	17,2
608	63	14,5	7,3	638	94,5	30,5	6,0	2,0	11,0	381,0	32,6	38,4
609	63	14,5	7,5	651	96,0	31,0	5,5	2,0	10,0	363,0	40,8	49,7
619	67	16,0	7,6	613	89,0	31,0	8,0	1,5	12,5	335,5	52,4	42,8
1293	70	13,5	7,4	469	79,5	17,0	3,5	1,5	5,5	296,0	12,4	23,2
637	85	15,0	7,2	664	99,0	42,0	6,0	1,0	11,0	439,0	65,2	0,3
1325	86	15,0	7,4	505	72,0	27,0	7,0	1,0	13,0	299,0	31,3	26,9
1310	90	14,5	7,8	371	50,5	23,5	5,5	1,0	1,0	204,0	66,0	0,8
1304	90	16,0	7,5	544	81,0	29,5	6,5	1,0	10,0	311,0	36,2	31,6
1328	93	13,0	7,4	470	70,5	25,5	3,5	1,0	4,0	242,0	70,3	12,7
1299	141	14,5	7,5	477	70,0	24,5	3,0	1,0	6,0	289,5	16,1	21,9
1317	152	13,0	7,8	410	55,5	25,0	2,0	1,0	2,0	155,5	114,0	2,1
1294	169	13,0	7,6	433	60,5	24,5	3,5	1,0	5,5	253,0	26,7	14,2
1330	170	13,0	7,8	390	54,0	22,5	2,0	0,5	7,0	174,0	93,0	2,1

- Tab. 2 Valori dei principali parametri chimicofisici rilevati dall'ARPA nel 2006 sui campioni idrici provenienti da pozzi attingenti dai livelli acquiferi confinati più superficiali (quote superiori a -180 m slm) della BPF
  - Main physical-chemical parameters determined by ARPA in 2006 for the sampled groundwaters of the shallow BPF confined aquifer levels (up to 180 m bsl)

 $SO_4^{=}$ ,  $NO_3^{-}$ ,  $HCO_3^{-}$ ,  $Sr^{++}$ ) sono state determinate presso il Laboratorio di Geochimica dell'Università di Pavia mediante cromatografia ionica.

I dati ottenuti sono stati posti a confronto con quelli relativi a campioni di acque provenienti da 23 pozzi idrici attingenti dai livelli acquiferi confinati più superficiali della BPF (da -20 a -180 m s.l.m.), analizzati dall'ARPA nel 2006 nel corso di due campagne di misura (ottobrenovembre-dicembre e giugno-luglio-agosto) (BORTOLAN PIRONA, 2008).

Le Tabelle 1 e 2 riportano i valori, mediati sulle misure disponibili, dei principali parametri chimico-fisici caratterizzanti rispettivamente le falde profonde direttamente campionate e le acque dei pozzi più superficiali facenti parte della rete ARPA.

#### **ANALISI DEI DATI**

I dati chimico-fisici raccolti sono stati in primo luogo analizzati in rapporto alla profondità, in termini assoluti, di attingimento idrico sotterraneo. A tale scopo, i principali parametri determinati sono stati singolarmente diagrammati in funzione della quota media dei filtri (Fig. 4-7). Una valutazione preliminare dei dati ha portato ad escludere da tale procedimento i campioni relativi a 4 pozzi profondi (ID 20-21-22-32) ubicati in sinistra Tagliamento tra Latisana e Lignano (Tab. 1), in quanto contraddistinti da valori di temperatura e conducibilità assai elevati rispetto a quanto mediamente evidenziato da pozzi di analoga profondità. Considerazioni relative alle caratteristiche idrochimiche dei campioni prelevati in corrispondenza dei suddetti pozzi, analizzate separatamente, verranno esposte nel prosieguo della trattazione.

La temperatura, in °C, rilevata a boccapozzo (Fig. 4a), mostra un andamento crescente con la quota di attingimento sotterraneo, secondo un gradiente di circa 4°C ogni 100 m superiore a quello convenzionale di 3°C ogni 100 m. Alcuni campioni presentano scostamenti significativi rispetto alla suddetta tendenza di incremento termico sotterraneo: valori particolarmente elevati di temperatura, associati the Geochemistry Laboratory of Pavia University.

The resulting data have been compared with those coming from the water samples of 23 wells reaching the shallow confined aquifer levels of the BPF (from 20 to 180 m bsl), collected and analyzed by ARPA laboratory in 2006 during two measurement surveys (June-July-August, October-November-December) (BORTOLAN PIRONA, 2008).

The mean of the available measurements concerning the main physical-chemical parameters of the deep and shallow confined groundwaters are reported in Table 1 and Table 2 respectively.

#### **DATA ANALYSIS**

The main physical-chemical collected data have been first individually related to the absolute depth of withdrawal (Fig. 4-7), with the exception of 4 deep wells (named 20-21-22-32) located between Latisana and Lignano (Tab. 1), whose temperature and conductivity showed values remarkably higher than those characterising wells of similar depth. The hydrochemistry of such wells has been separately evaluated and will be reported in the treatment course.

The temperature at the well head (Fig. 4a) increases with the absolute depth of filters, showing a gradient of about  $4^{\circ}C/100$  meters higher than the conventional one ( $3^{\circ}C/100$  meters). Some samples shift aside the noticed thermal trend: high temperature values, related to over 300 m bsl depths, mark the water of wells 29 (Grado) and 4 (Latisana), while low values are peculiar to a group of deep wells (named 3-8-11-12-24-28) located between the Tagliamento and Stella rivers.

Figure 4b puts in evidence the apparent absence of correlation between pH and absolute filter depth on the one hand, and the considerable scattering of pH values (from 6.7 in well 19 of the the central



Fig. 4 - Variazione dei parametri T(°C), pH e conducibilità (μS/cm) con la quota di attingimento idrico sotterraneo dei pozzi campionati. LEGENDA: 1) pozzo 37 in falda freatica APF; 2) pozzi ARPA delle falde confinate più superficiali della BPF (fino a -180 m slm); 3) pozzi delle falde confinate profonde della BPF (oltre -180 m slm)

 Temperature (°C), pH and conductivity (μS/cm) versus withdrawal depth. LEGEND: 1) well 37 in APF phreatic aquifer; 2) ARPA network's wells reaching the shallow BPF confined aquifer levels (up to 180 m bsl); 3) wells reaching the deep BPF confined aquifer levels (over 180 m bsl)

a quote di attingimento inferiori a -300 m slm, contraddistinguono le acque dei pozzi 29 di Grado e 4 di Latisana, mentre valori inferiori al gradiente stimato caratterizzano un gruppo di pozzi profondi ubicato tra i fiumi Tagliamento e Stella (ID 3-8-11-12-24-28).

La Fig. 4b mette in evidenza da un lato l'apparente assenza di correlazione tra pH e quota assoluta di attingimento idrico, dall'altro la notevole dispersione (da 6.7 nel pozzo 19 del settore costiero centrale a 9.4 nel pozzo 31 della laguna di Grado) dei valori di pH associati ai pozzi di profondità compresa tra -200 e -400 m slm.

La conducibilità rilevata nei campioni disponibili (Fig. 4c), espressa in  $\mu$ S/cm, denota una tendenza iniziale alla diminuzione con la profon-

coastal area, to 9.4 in well 31 of the Grado lagoon) related to wells between 200 and 400 meters bsl deep on the other hand.

The conductivity, in  $\mu$ S/cm, of the available samples (Fig. 4c) first decreases for increasing filter position up to 300 m bsl depths, then grows together with the withdrawal deepening. Such a behaviour may be related both to pollution conditions affecting the shallow confined aquifers and to an increasing content of salts of geochemical origin, coming from groundwater flow paths characterised by long residence times of waters in the subsoil, in the deep confined aquifers.

- Fig. 5 Variazione dei parametri Ca<sup>++</sup> (mg/L) e Mg<sup>++</sup> (mg/L) con la quota di attingimento idrico sotterraneo dei pozzi campionati. LEGENDA: 1) pozzo 37 in falda freatica APF; 2) pozzi ARPA delle falde confinate più superficiali della BPF (fino a -180 m slm); 3) pozzi delle falde confinate profonde della BPF (oltre -180 m slm)
  - Ca<sup>++</sup> (mg/L) and Mg<sup>++</sup> (mg/L) contents versus withdrawal depth. LEGEND: 1) well 37 in APF phreatic aquifer; 2) ARPA network's wells reaching the shallow BPF confined aquifer levels (up to 180 m bsl); 3) wells reaching the deep BPF confined aquifer levels (over 180 m bsl)

dità assoluta di attingimento idrico a partire dai pozzi associati ai livelli acquiferi confinati più superficiali fino ai pozzi i cui filtri risultano attestati a quote prossime a -300 m slm, quindi una successiva tendenza alla crescita all'aumentare ulteriore della profondità del filtro. Tale comportamento può essere legato, da un lato, a fenomeni di inquinamento antropico progressivamente più marcati procedendo verso le falde acquifere più superficiali e, dall'altro, all'incremento del tenore di sali di origine geochimica, derivante da circolazioni idriche caratterizzate da tempi crescenti di residenza nel sottosuolo (MARTELLI & GRANATI, 2008a; 2008b), che contraddistingue le acque confinate più profonde.

I tenori di calcio e magnesio (Fig. 5a e 5b) evidenziano comportamenti del tutto simili in relazione alla quota assoluta di attingimento idrico sotterraneo: all'aumentare della profondità, la diminuzione della concentrazione in soluzione di tali cationi nei campioni esaminati è associata alla evidente dispersione dei valori rilevati in corrispondenza dei pozzi attingenti dai livelli confinati compresi tra -200 e -400 m slm. In tale fascia di profondità, i valori minimi per tali macroscostituenti (15.6 mg/L per Ca<sup>++</sup>, 5.9 mg/L per Mg<sup>++</sup>) sono stati in entrambi i casi raggiunti in corrispondenza del pozzo 29, ubicato all'interno della laguna di Grado.

Il contenuto in metalli alcalini dei campioni idrici analizzati (Fig. 6a e 6b) è compreso tra 2 mg/L e 10 mg/L per il sodio e tra 0.5 mg/L e 2 mg/L per il potassio nei pozzi contraddistinti da profondità assolute di attingimento inferiori a -200 m slm. Assai ampia risulta invece la dispersione nei valori di concentrazione di tali elementi nell'ambito delle falde confinate più profonde (da 2.8 a 111.8 mg/L per Na<sup>+</sup>, da 0.6 a 8.9 mg/L per K<sup>+</sup>).

Una buona correlazione può essere invece evidenziata tra il contenuto di sodio (in mg/L) e la distanza dei punti di campionamento dalla linea di costa (Fig. 6c).



The calcium and magnesium contents (Fig. 5a, 5b) show similar behaviours in relation to the withdrawal depth: the decreasing concentrations of these cations with the wells' deepening is coupled with a significant scattering of values observed in wells reaching the confined levels between 200 and 400 m bsl. For such depths, the minimum values (15.6 mg/L for Ca<sup>++</sup>, 5.9 mg/L for Mg<sup>++</sup>) characterize the waters sampled at well 29, inside the Grado lagoon.

The alkaline metals (Fig. 6a, 6b) put in evidence concentrations ranging between 2 mg/L and 10 mg/L for the sodium and between 0.5 mg/L and 2 mg/L for the potassium in wells till depths of 200 m bsl. A wide scattering of sodium (from 2.8 mg/L to 111.8 mg/L) and potassium (from 0.6 mg/L to 8.9 mg/L) values characterizes the samples collected in correspondence of the deeper aquifer levels. The sodium content and the distance of the sampling sites from the coast line are well correlated (Fig. 6c).



- Fig. 6 (a), (b) Variazione dei parametri Na<sup>+</sup> (mg/L) e K<sup>+</sup> (mg/L) con la quota di attingimento idrico sotterraneo dei pozzi campionati. (c) Variazione dello ione Na<sup>+</sup> (mg/L) con la latitudine; si procede da N a S andando da destra verso sinistra nel grafico. LEGENDA: 1) pozzo 37 in falda freatica APF; 2) pozzi ARPA delle falde confinate più superficiali della BPF (fino a -180 m slm); 3) pozzi delle falde confinate profonde della BPF (oltre -180 m slm)
- Fig. 6 (a), (b) Na<sup>+</sup> (mg/L) and K<sup>+</sup> (mg/L) contents versus withdrawal depth. (c) Na<sup>+</sup> (mg/L) content versus latitude; N on the right side, S on the left side of the graph. LEGEND: 1) well 37 in APF phreatic aquifer; 2) ARPA network's wells reaching the shallow BPF confined aquifer levels (up to 180 m bsl); 3) wells reaching the deep BPF confined aquifer levels (over 180 m bsl)

Per quanto riguarda lo ione bicarbonato (Fig. 7a), un'ampia dispersione dei valori di concentrazione di tale elemento, non correlabile con la quota di attingimento, contraddistingue le misure effettuate in corrispondenza dei pozzi più superficiali: in tale fascia di profondità, inferiore a -200 m slm, il tenore di HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> varia infatti da 155.5 mg/L (pozzo 1317, ubicato nel settore nord-occidentale della BPF, in corrispondenza dell'alto corso del fiume Stella) a 439 mg/L (pozzo 637, ubicato nel settore centro-orientale della BPF, tra i fiumi Corno e Aussa). All'aumentare della quota di posizionamento dei filtri, risulta evidente il permanere della dispersione dei valori di concentrazione rilevati entro un intervallo progressivamente minore. The values of  $HCO_3$  concentrations (Fig. 7a) are widely scattered in relation to the most shallow wells (up to 200 m bsl), ranging from 155.5 mg/L (well 1317, located in the NW sector of the BPF, near the upper course of the Stella river) to 439 mg/L (well 637, in the central sector of the BPF, between the Corno and Aussa rivers). The scattering interval progressively decreases with the filters' deepening.

The sulphate concentration values (Fig. 7b) show a significant dispersion in the shallow samples up to 400 m bsl, reaching 114 mg/L (well 1317, in the NW sector of the BPF). The presence of  $SO_4^{=}$  in well 6 (111.5 mg/L), coupled with radiocarbon dating results indicating a young age for its waters (MARTELLI & GRANATI, 2008b), may be

Fig. 7 - Variazione dei parametri HCO<sub>3</sub> · (mg/L), SO<sub>4</sub> <sup>=</sup> (mg/L) e Cl- (mg/L) con la quota di attingimento idrico sotterraneo dei pozzi campionati. LEGENDA: 1) pozzo 37 in falda freatica APF; 2) pozzi ARPA delle falde confinate più superficiali della BPF (fino a -180 m slm); 3) pozzi delle falde confinate profonde della BPF (oltre -180 m slm).

•  $HCO_3^-$  (mg/L),  $SO_4^-$  (mg/L) and  $Cl_-$  (mg/L) contents versus withdrawal depth. LEGEND: 1) well 37 in APF phreatic aquifer; 2) ARPA network's wells reaching the shallow BPF confined aquifer levels (up to 180 m bsl); 3) wells reaching the deep BPF confined aquifer levels (over 180 m bsl).

Una notevole dispersione dei valori di concentrazione dei solfati (Fig. 7b) è osservabile nei campioni provenienti da pozzi attingenti i livelli idrici più superficiali fino a quote di -400 m slm; un valore massimo pari a 114 mg/L è stato raggiunto in corrispondenza del pozzo 1317 ubicato nel settore nord-occidentale. In particolare, la presenza di solfati nel pozzo 6 (111.5 mg/L) e le indicazioni provenienti dalle datazioni di 14C (MARTELLI & GRANATI, 2008b), che testimoniano un'età attuale, fanno supporre una contaminazione da parte di acque superficiali. In modo analogo, il pozzo 27, ubicato nella zona di transizione (MARTEL-LI et alii, 2004; MARTELLI & GRANATI, 2007b), contraddistinto da 75.7 mg/L di solfati, risente presumibilmente degli apporti freatici provenienti dall'APF. I solfati infatti, come già noto in letteratura (STEFANINI, 1978), sono caratteristici delle acque del fiume Tagliamento (Tab. 2) e costituiscono dei traccianti naturali per la delimitazione dell'area di influenza di tale fiume nell'alimentazione della falda freatica dell'APF. Al di sotto di -400 m slm, i solfati risultano praticamente assenti.

Il grafico che rapporta il cloro alla quota assoluta di attigimento idrico sotterraneo (Fig. 7c) non evidenzia alcuna apparente correlazione tra tali parametri.



due to surficial water contamination. In the transition belt (MARTELLI *et alii*, 2004; MARTELLI & GRANATI, 2007b), the value of 75.7 mg/L observed in correspondence of the well 27 is the result of the phreatic contributions coming from the APF aquifer system. Sulphates (STEFANINI, 1978) are distinctive marks of the Tagliamento waters (Table 2) and act as natural tracers for the definition of the influence of this river's seepage on the phreatic aquifer recharge. Sulphates are practically absent at the major sampling depths (over 400 m bsl).

The graph concerning the chlorine trend versus the filters' depth (Fig. 7c) does not display an apparent correlation between such parameters.

I pozzi 20-21-22 (Latisana) e 32 (Lignano) (Tab. 1), ubicati nel settore sud-occidentale dell'area di studio, presentano profondità assolute comprese tra -495 e -598 m slm. e sono contraddistinti da temperature delle acque prossime ai 40°C. Valori elevati sono stati determinati, per i suddetti pozzi, in relazione alla conducibilità (da 1289 a 9420 uS/ cm), fatto questo che consente di classificare tali acque come minerali. Per quanto riguarda calcio e magnesio, i valori misurati nei campioni dei pozzi 20-21-22 risultano inferiori rispetto alla media delle misure effettuate in corrispondenza dei pozzi profondi (27.0 mg/L per Ca++, 13.0 mg/L per Mg++); diversamente, il pozzo 32, che è il più profondo tra quelli campionati, presenta valori nettamente superiori a detta media. In tutti e quattro i pozzi, si evidenzia inoltre un rapporto inverso tra le concentrazioni di calcio e magnesio da un lato e ione bicarbonato dall'altro. I tenori di sodio, potassio e cloro sono nettamente superiori alla media calcolata per i pozzi profondi; per il pozzo 32, in particolare, il valore raggiunto definisce come salate le relative acque analizzate.

Le differenze rilevate rispetto agli altri pozzi profondi campionati, in particolare rispetto a quelli con profondità inferiore ai -400 m slm, sembrano associate alla peculiare collocazione geografica di tali pozzi, corrispondente alla zona di anomalia geotermica legata alla presenza del culmine strutturale della dorsale di Cesarolo (BARNABA, 1990; CALORE *et alii*, 1995).

#### FACIES GEOCHIMICHE

I dati geochimici raccolti evidenziano, nei pozzi degli acquiferi profondi (oltre -180 m slm), la prevalenza di due facies chimiche (Fig. 8): bicarbonato-alcalina, presumibilmente connessa a idrolisi di minerali alcalini, e bicarbonato-calcica, associabile ad una circolazione idrica in sedimenti di natura carbonatica. Frequenti sono inoltre i mescolamenti che caratterizzano tali acque profonde.

Acque bicarbonato-alcaline sono state riconosciute in numerosi pozzi distribuiti in vari settori della pianura. In particolare, acque bicarbonato - alcaline con assenza di solfati contraddistinguono gran parte dei pozzi dell'area gradese (facies Na-Ca-HCO<sub>3</sub> nei pozzi 30, 31, 33 e 34; Na-Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> nel pozzo 35; Na-HCO<sub>3</sub> nel pozzo 29), mentre pochi solfati sono presenti nel pozzo 23 (Latisana) ubicato nel settore sud-occidentale dell'area in prossimità del basso corso del Tagliamento.

Acque bicarbonato-calciche (Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>), con solfati e quasi prive di cloruri, contraddistinguono il pozzo 25 (Precenicco) lungo il basso corso del fiume Stella, mentre un minor contenuto di solfati e un maggior tenore di cloro emergono dalle analisi relative al pozzo 36 di Grado.

Sono presenti acque bicarbonato-calciche a dominanza solfato-magnesiaca (Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>) nei pozzi 6 e 9 (Ronchis), ubicati in prossimità del Tagliamento, nei pozzi 11 (Palazzolo dello Stella) e 26 (Muzzana del Turgnano) rispettivamente in destra Stella e destra Cormor, nonché nel pozzo 27 (Bertiolo) localizzato nella fascia di transizione.

Come già evidenziato, caratteristiche diverse presentano i pozzi 20, 21, 22 (Latisana) e 32 (Lignano), ubicati nell'estremo settore sud-occidentale della BPF e caratterizzati da profondità prossime e/o superiori a 500 m: in particolare, facies bicarbonato-alcaline, molto ricche in cloro, Wells 20-21-22 (Latisana) and 32 (Lignano) (Table 1), located in the SW sector of the studied area, are characterised by absolute depths ranging from 495 and 598 m bsl and by water samples' temperatures up to 40°C. The high conductivity values (from 1289 to 9420  $\mu$ S/ cm) allow to define such samples' waters as mineral. The calcium and magnesium contents of the samples collected in correspondence of the wells 20-21-22 are lower than the relating mean values concerning the remaining deep wells (27.0 mg/L for Ca<sup>++</sup>, 13.0 mg/L for Mg<sup>++</sup>), while the well 32, which is the deepest one, shows calcium and magnesium concentrations clearly higher than the above-mentioned mean values. In the four wells, calcium and magnesium cations are inversely related to the bicarbonate anion. The sodium, potassium and chlorine contents are remarkably higher than the corresponding mean values evaluated for the remaining deep wells and allow to classify as salt the waters sampled in the well 32.

The differences showed by the four above-mentioned wells as regards the other deep sampled ones seem to be related to their peculiar geographyc location, corresponding to the geothermal anomaly area that accompany the Cesarolo structural high (BARNABA, 1990; CALORE *et alii*, 1995).

# **GEOCHEMICAL FACIES**

The collected data put in evidence the presence of two prevailing geochemical facies in groundwaters over 180 m bsl deep (Fig. 8): Na-bicarbonate, probably connected to hydrolysis of alkaline metals, and Ca-bicarbonate, related to groundwater flow paths in carbonatic sediments. The sampled deep groundwaters show frequent mixing conditions.

Na-bicarbonate waters lacking in sulphates have been recognised in the most part of the wells of Grado area (Na-Ca-HCO<sub>3</sub> in wells 30-31-33-34, Na-Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> in well 35, Na-HCO<sub>3</sub> in well 29), while a moderate content in sulphates characterizes the water samples of the well 23 (Latisana), located in the SW sector of the BPF near the lower course of the Tagliamento river.

Ca-Mg-bicarbonate waters, with sulphates and very few chlorine, have been sampled in well 25 (Precenicco) near the lower course of the Stella river, while lower sulphates and higher chlorine characterise the waters of well 36 (Grado).

Ca-bicarbonate waters, dominating in sulphate-magnesium (Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>), have been recognised in wells 6-9 (Ronchis) near the Tagliamento river, in well 11 (Palazzolo dello Stella) on the right side of the Stella river, in well 26 (Muzzana del Turgnano) on the right side of the Cormor river and in well 27 (Bertiolo) located in the transition belt.

As previously pointed out, different characteristics are shown by wells 20-21-22 (Latisana) and 32 (Lignano), about or more 500 meters deep, located in the far SW sector of the BPF: Na-bicarbonate waters, very rich in chlorine, mark the wells 20-21-22, while

- Fig. 8 Diagramma di Piper relativo alle acque sotterranee profonde (oltre -180 m slm) e relativa rappresentazione spaziale cartografica. LEGENDA: 1) pozzi 7-10-13-25-36; 2) pozzi 6-9-11-26-27; 3) pozzi 1-2-3-4-5-8-12-14-15-16-17-18-19-23-28-30-31-33-34-35; 4) pozzi 20-21-22; 5) pozzi 24-29; 6) pozzo 32
  - Piper diagram of the BPF deep groundwaters (over 180 m bsl) and planimetric visualization. LEGEND: 1) wells 7-10-13-25-36; 2) wells 6-9-11-26-27; 3) wells 1-2-3-4-5-8-12-14-15-16-17-18-19-23-28-30-31-33-34-35; 4) wells 20-21-22; 5) wells 24-29; 6) pozzo 32



contraddistinguono i pozzi 20, 21 e 22. Il pozzo 32 appartiene invece alla facies cloruro-alcalina (Na-Cl) con presenza di solfati e nitrati.

Le acque delle falde poste a quota maggiore di -180 m slm, compresa la falda freatica, presentano facies bicarbonato-calcica (Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>); le acque provenienti dai pozzi 620-637-1310-1316-1317-1328-1330 presentano elevati tenori di solfati variabili tra 66.0 mg/L e 114.0 mg/L. I pozzi 620-1328 si collocano nella zona di transizione, mentre i restanti pozzi risultano ubicati nel settore nord-occidentale della BPF e prevalentemente in corrispondenza dell'alto e del medio corso del fiume Stella. the well 32 belongs to a Na-chlorine facies (Na-Cl) with sulphates and nitrates.

The shallow (up to 180 m bsl) and phreatic groundwaters are pertaining to a Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> facies; the samples coming from wells 620-637-1310-1316-1317-1328-1330 show high sulphate contents ranging from 66.0 mg/L to 114.0 mg/L. The wells 620-1328 are located in correspondence of the transition belt, while the other ones are placed in the NW sector of the BPF, mostly along the upper and medium course of the Stella river. Tab. 3 - Valori dei principali parametri chimico-fisici caratterizzanti i campioni idrici prelevati da risorgive e dai principali corsi d'acqua dell'area di studio (BortoLAN PIRONA, 2008) Maiu physical chemical parameters for the

- Main physical chemical parameters for the sampled spring waters and rivers (BORTO-LAN PIRONA, 2008)



Fig. 9 - Diagramma di Piper relativo ai corsi d'acqua e alle risorgive oggetto di campionamento. LEGENDA: 1) risorgive; 2) corsi d'acqua *Piper diagram of the sampled spring waters and rivers. LEGEND:* 1) springs; 2) rivers

CHNO3

#### **CENNI AL CHIMISMO DELLE ACQUE SUPERFICIALI**

La Tab. 3 mostra i risultati delle analisi chimiche eseguite sui campioni di acqua prelevati dai principali fiumi regionali (Tagliamento, Torre, Natisone, Isonzo) e dalle risorgive (MARTELLI & GRANATI, 2008a; BORTOLAN PIRONA, 2008) (Fig. 3).

Il grafico di Piper (Fig. 9) evidenzia l'appartenenza delle acque campionate alla facies bicarbonato-calcica. L'elevato tenore di solfati  $(SO_4^{=} = 127 \text{ mg/L})$  che caratterizza le acque del Tagliamento è legato alla dissoluzione dei gessi permiani della formazione a *Bellerophon* presenti nel suo bacino montano.

La concentrazione degli ioni solfato e stronzio nelle acque di risorgiva (Fig. 10) raggiunge un massimo in corrispondenza della risorgiva n. 9, localizzata in prossimità dell'alto corso del ramo più orientale del Fiume Stella (Fig. 3); procedendo verso E, il contenuto di tali macrocostituenti diminuisce in accordo con la presenza, nel settore dell'acquifero freatico più orientale, di apporti di alimentazione essenzialmente legati alle dispersioni del sistema idrografico Torre-Natisone (STEFANINI, 1979). Sarà necessario comunque effettuare ulteriori campagne di misura per convalidare i dati sino ad ora ottenuti.

ID	T		TDS	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$SO_4^{=}$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Sr
Risorgiva		pn	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
1	10,0	7,8	353	65,4	21,1	3,1	1,0	4,2	240,9	48,1	7,0	0,2
2	12,3	7,8	418	88,9	25,1	6,2	1,5	10,1	341,6	67,6	10,8	0,8
3	12,2	7,7	416	77,9	26,7	7,2	2,0	10,1	317,2	63,2	15,1	0,9
4	10,6	7,9	446	81,2	26,4	2,8	1,0	6,7	311,9	67,1	19,4	0,8
5	12,1	7,8	383	77,4	25,4	2,6	0,6	5,8	292,8	69,2	17,6	0,9
6	12,6	7,9	434	87,6	27,5	3,5	1,5	8,0	366,0	44,8	20,9	0,7
7	11,7	7,6	437	89,6	29,4	3,4	0,9	8,4	353,8	64,7	22,3	0,7
8	10,3	7,6	403	85,1	29,5	2,9	0,7	5,6	324,5	87,6	11,5	0,7
9	11,9	7,3	511	105,6	34,9	3,0	0,7	9,6	361,1	130,1	13,6	1,2
10	14,8	7,6	346	73,2	25,1	2,2	0,5	4,2	258,6	81,2	10,9	<0,1
11	13,9	7,9	374	74,9	27,8	3,5	0,8	5,8	329,4	47,8	16,2	0,4
12	13, 5	7,5	469	97,7	31,3	7,3	1,5	16,7	400,2	30,4	37,5	<0,1
13	14,4	7,4	406	83,3	29,3	5,6	0,9	8,8	363,6	38,4	25,3	<0,1
14	14,3	7,2	487	98,9	33,0	6,6	1,0	11,8	407,5	45,3	28,7	<0,1
15	13,5	7,2	422	98,5	28,7	5,6	1,6	13,4	412,4	21,1	26,1	<0,1
16	11,9	7,7	291	68,6	20,0	2,9	0,9	3,8	288,0	9,4	11,6	<0,1
17	12,8	7,2	334	80,5	20,8	3,2	1,5	4,7	333,7	14,0	12,6	<0,1
F.Tagliamento	19,9	7,5	313	72,3	18,8	3,2	0,4	5,1	151,2	127,3	2,8	
F. Torre	16,7	7,6	148	34,6	9,3	1,5	0,4	4,0	132,2	3,7	2,9	
F. Natisone	22,7	7,7	168	42,6	5,2	1,9	0,4	4,0	145,5	4,4	2,6	
E Isonzo	20.8	7.6	152	28 /	6.0	12	0.2	27	140.7	22	20	





#### **OUTLINE ON SURFICIAL WATERS' CHEMISTRY**

Table 3 shows the results concerning the chemical analysis carried out on water samples coming from the main regional rivers (Tagliamento, Torre, Natisone, Isonzo) and from 17 springs (MARTELLI & GRANATI, 2008a; BORTOLAN PIRONA, 2008) (Fig. 3).

The sampled waters are Ca-bicarbonate, as shown by the Piper diagram (Fig. 9). The high sulphate content of Tagliamento waters comes from the dissolution of Permian gypsum (*Bellerophon* formation) that takes place in its mountain basin sector.

In spring waters,  $SO_4^{-}$  and  $Sr^{2+}$  cations' concentration (Fig. 10) reaches a maximum value in spring 9, near the upper eastern course of Stella river (Fig. 3); the sulphate and strontium content decreases eastward, accordingly with the presence, in the most eastern sector of the unconfined aquifer, of recharge contributions coming from Torre-Natisone hydrografic system (STEFANINI, 1979). Further measurement surveys are necessary in order to validate the present results.

- Fig. 11 Matrice dei coefficienti di correlazione di Pearson relativa ai principali elementi disciolti analizzati nelle acque prelevate dai pozzi attingenti ad oltre -180 m slm
  - Matrix of Pearson correlation coefficients related to the main solutes in the sampled deep groundwaters (over 180 m bsl)



#### **RELAZIONI TRA I MACROCOSTITUENTI**

Le relazioni fra i principali costituenti chimici analizzati per le falde più profonde, ad esclusione dei pozzi 20-21-22-32, sono evidenziate nella matrice di Pearson (Fig. 11), dove i coefficienti di correlazione (r) variano tra +1 e -1 ad indicare rispettivamente perfetta relazione lineare di proporzionalità diretta e inversa; il valore 0 indica assenza di correlazione tra i parametri messi a confronto. Poiché il valore di r viene calcolato sulla base della sommatoria dei quadrati degli scarti rispetto ad una legge lineare, l'attendibilità del grado di correlazione evidenziato da tale coefficiente è strettamente connessa alla caratteristica di normalità della distribuzione dei diversi parametri (TILL, 1974).

In relazione ai principali ioni di scambio, significative appaiono in tal senso le elevate correlazioni positive che coinvolgono Ca<sup>++</sup> e Mg<sup>++</sup> con SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, nonché Na<sup>+</sup> con HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> e K<sup>+</sup> con Cl<sup>-</sup>. Analogamente, marcate sono le correlazioni negative di Ca++ e Mg++ con HCO3-. Si osserva inoltre come le concentrazioni di Ca++ e Na+ siano legate da un significativo rapporto di proporzionalità inversa. Quest'ultimo andamento viene bene evidenziato dal grafico Ca = f(Na) di Fig. 12, nel quale sono stati inseriti anche i dati relativi alle falde confinate più superficiali (quote > -180m slm), alla falda freatica, ai corsi d'acqua e alle risorgive. Tale grafico esprime la covariazione calcio/sodio per i campioni esaminati con simboli proporzionali alla conducibilità. Nel grafico è stato omesso, per motivi di rappresentazione, il pozzo 32 (Na<sup>+</sup> = 57,7 meq/L). Si nota come i punti giacciano lungo una curva che si sviluppa a partire dalle acque più superficiali, attraverso una perdita di calcio, verso le acque profonde progressivamente arricchite di sodio, con asintoto in corrispondenza di Ca+ = 1 meg/L. Questo comportamento può essere parzialmente spiegato con

Concentrati	ons in mg/	1						
Correlation CA CA 1,0 MG NA K CL HCO3 SO4 NO3	coefficier MG 0,883 1,0	nt: NA -0,784 -0,836 1,0	K -0,441 -0,501 0,688 1,0	CL -0,209 -0,317 0,518 0,777 1,0	HCO3 -0,757 -0,718 0,886 0,467 0,289 1,0	504 0,906 0,776 -0,597 -0,371 -0,226 -0,667 1,0	NO3 6,3E-2 -4,7E-2 7,7E-2 0,44 0,239 -0,11 9,9E-3 1,0	

- Fig. 12 Concentrazione di Ca<sup>++</sup> (meq/L) in funzione di concentrazione di Na<sup>+</sup> (meq/L), con simboli proporzionali alla conducibilità, per le acque superficiali e sotterranee campionate. LEGENDA: 1) corsi d'acqua; 2) risorgive; 3) pozzo 37 in falda freatica APF; 4) pozzi ARPA delle falde confinate più superficiali della BPF (fino a -180 m slm); 5) pozzi delle falde confinate profonde della BPF (oltre -180 m slm)
  - Ca<sup>++</sup> (meq/L) versus Na<sup>+</sup> (meq/L). LEGEND: 1) rivers; 2) springs; 3) well 37 in APF phreatic aquifer; 4) ARPA network's sampling wells reaching the shallow confined aquifer levels up to 180 m bsl; 5) sampled wells reaching the confined aquifer levels more than 180 m bsl deep

#### **ELEMENTS' CORRELATIONS**

The relations among the main chemical constituents of the deep sampled waters, with the exception of wells 20-21-22-32, are shown in the Pearson matrix (Fig. 11). Correlation coefficients (r) of +1 and -1 mean a perfect linear relation of direct and inverse proportionality respectively, while a null value points out the absence of correlation between the compared parameters. Since the coefficient value is computed on the basis of the sum of the squared deviations from a linear law, the reliability of the correlation degree displayed by this coefficient is strictly connected to the normal pattern of distribution of the single parameters (TILL, 1974).

Referring to the main exchange ions, high positive correlations involve Ca<sup>++</sup> and Mg<sup>++</sup> with SO<sub>4</sub><sup>=</sup>, Na<sup>+</sup> with HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup> with Cl<sup>-</sup>. At the same time, Ca<sup>++</sup> and Mg<sup>++</sup> show a considerable negative correlation with HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ca<sup>++</sup> and Na<sup>+</sup> are also remarkably inversely correlated, as clearly displayed in Figure 12, that involves the shallow and deep confined aquifers of the BPF, the phreatic aquifer of the APF and the surficial waters. Well 32 (Na<sup>+</sup> = 57,7 meq/L) has been omitted because of graphical outscaling. The single points, whose size is proportional to the conductivity, are placed on a curve that develops, through a calcium loss, from surficial and shallow waters towards deep waters progressively enriched in sodium, with an asymptotic trend (Ca<sup>++</sup> = 1 meq/L). Such a behaviour can be partially justified by ion exchange processes involving the clayey sediments of the BPF subsoil (GRASSI, 1994, 1999).

The correlation matrix for the wells 20-21-22-32 (Fig. 13) shows a completely different pattern as regards the above-discussed

Concentration	s in mg∕	1					
Correlation c CA MG NA K CL HCO3 SO4 NO3	oefficier MG 0,999 1,0	nt: NA 0,989 0,993 1,0	K 0,984 0,984 0,972 1,0	CL 0,995 0,998 0,998 0,982 1,0	HCO3 -0,81 -0,795 -0,736 -0,871 -0,773 1,0	504 0,998 1,0 0,998 0,998 0,999 -0,997 1,0	NO3 0,961 0,97 0,991 0,949 0,983 -0,672 0,981 1,0

un fenomeno di scambio ionico a carico dei sedimenti argillosi presenti nel sottosuolo della BPF (GRASSI, 1994, 1999).

Una ulteriore matrice di correlazione, costruita per i pozzi 20-21-22-32 (Fig. 13), mette in luce un andamento nettamente diverso rispetto a quanto in precedenza ottenuto per gli altri pozzi profondi campionati: si evidenziano infatti alti coefficienti di correlazione, un rapporto di proporzionalità diretta tra calcio e sodio, nonché una elevata correlazione positiva tra solfati e nitrati. Tali risultati fanno supporre la presenza di una diversa circolazione idrica sotterranea che interessa le formazioni plioceniche che si trovano nell'area al di sotto di -400 / -500 m slm (REGIONE AUTONOMA FVG, 2004).

- Fig. 13 Matrice dei coefficienti di correlazione di Pearson relativa ai principali elementi disciolti analizzati nelle acque prelevate dai pozzi profondi 20-21-22-32 (Latisana - Lignano)
  - Matrix of Pearson correlation coefficients related to the main solutes in the sampled groundwaters of the deep wells 20-21-22-32 (Latisana - Lignano)

deep wells: high correlation coefficients, a direct proportionality between calcium and sodium and a remarkable positive correlation between sulphates and nitrates are evident. On this basis, a different groundwater circulation in the Pliocene formations (over 400 m bsl) can be supposed.

#### **OPERE CITATE / REFERENCES**

- BARNABA P.F. (1990) Considerazioni geologiche sul sottosuolo e sulle risorse idrotermali della zona di Latisana-Foce del Tagliamento (Province di Udine e Venezia). Mem. Sc. Geol., 42: 343-359.
- BORTOLAN PIRONA A. (2008) Le risorgive del Friuli orientale: idrogeologia e idrochimica. Tesi di Laurea specialistica in Scienze Ambientali, Università Cà Foscari, a.a. 2007-08, 359 pp.
- CALORE C., DELLA VEDOVA B., GRASSI S., MARSON I., NICOLICH R. & SQUARCI P. (1995) A hydrothermal system along the coastal area of Friuli-Venezia Giulia region (NE Italy). Transactions of "Geothermal Resources Council - World Geothermal Congress", May 1995, Firenze, 2: 1269-1274, Firenze.
- GRASSI S. (1994) Alcune osservazioni sulle caratteristiche geochimiche delle acque sotterranee della Bassa Pianura Friulana. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Memorie, Serie A, 101: 1-15.
- GRASSI S. (1999) Natura e provenienza delle acque idrotermali della Bassa Pianura Friulana. In: Regione Autonoma FVG, Atti dell'incontro di lavoro "Potenzialità geotermiche della Bassa Pianura Friulana: stato dell'arte e proposte operative", Trieste, 18 febbraio 1999: 15-17.
- MARTELLI G. & GRANATI C. (2007a) Valutazione della ricarica del sistema acquifero della bassa pianura friulana. Giornale di Geologia Applicata, 5: 89-114.
- MARTELLI G. & GRANATI C. (2007b) Lithostratigraphycal and Hydrogeological Characteristics of the Aquifers of the Low Friuli Plain and Sustainability of Groundwater Extractions. Mem. Descr. Carta Geol. d'It., LXXVI: 241-266.
- MARTELLI G. & GRANATI C. (2008a) Le caratteristiche idrochimiche dei corpi idrici profondi della pianura friulana. Rendiconti online Soc. Geol. It., 3: 536-537.
- MARTELLI G. & GRANATI C. (2008b) Preliminary remarks on the age of groundwater of the Friuli plain multilayer aquifer. Giornale di Geologia Applicata, 10: 77-82.
- MARTELLI G., GRANATI C. & RODA C. (2007a) Criteri per la realizzazione di una rete di monitoraggio quantitativa e sperimentazione. In: APAT, Mem. Descr. Carta Geol. d'It., "Progetto per il monitoraggio degli acquiferi della bassa pianura friulana in provincia di Udine", Firenze: 27-84.
- MARTELLI G., GRANATI C. & ROSSI S. (2004) *The multistrata aquifer system in the Low Friuli Plain (NE Italy)*. In: Proceedings of ISES 2004, 8-10 September, Istanbul, Turkey: 267-274.
- MARTELLI G., GRANATI C., TOSCANI L., IACUMIN P. & SELMO E. (2007b) Risultati preliminari delle indagini isotopiche svolte sulle acque delle falde profonde della Bassa Pianura Friulana. Giornale di Geologia Applicata, 6: 93-101.
- REGIONE AUTONOMA FRIULI-VENEZIA GIULIA (2004) Carta del sottosuolo della Pianura Friulana. Note illustrative, Tav.1 (Carta delle isopache del Quaternario), Tav.2 (Carta del tetto dei carbonati). A cura di: Nicolich R., Della Vedova B., Giustiniani M., Litografia Artististica Cartografica, Firenze.
- STEFANINI S. (1979) La falda freatica nell'Alta Pianura friulana. Quaderni IRSA, 34 (14): 343-360.
- STEFANINI S. & CUCCHI F. (1977) Gli acquiferi nel sottosuolo della Provincia di Udine (Friuli-Venezia Giulia). Quaderni IRSA, 34 (6): 131-147.
- TILL R. (1974) Statistical methods for the Earth scientist: an introduction. Macmillan Press Ltd, London, 154 pp.

Received March 2009 - Accepted May 2009