



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Facoltà di Scienze MM. FF. NN.

Dipartimento di Geologia

Direttore Prof. Fabrizio Nestola

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**STUDIO IDROGEOLOGICO SULLA DISTRIBUZIONE
DEL MERCURIO NELLA ZONA DEL BASSO
TREVIGIANO**

Relatore: Prof. Paolo Fabbri

Correlatore: Dott. Nico Dalla Libera

Laureando: Leonardo Basso

ANNO ACCADEMICO 2017/2018

Indice

Abstract	1
1. Introduzione	3
2. Sintesi degli studi pregressi	5
2.1 Attività realizzate dal progetto Me.Mo.	7
3. Inquadramento	15
3.1 Inquadramento geologico e geomorfologico del Veneto	15
3.2 Inquadramento idrogeologico del Veneto	22
3.3 Inquadramento geologico ed idrogeologico locale	25
4. Mercurio	33
4.1 Caratteristiche generali e proprietà chimiche	33
4.2 Fonti e diffusioni	34
4.3 Geochimica del mercurio	38
4.4 Valori di concentrazione limite di mercurio: la normativa italiana	39
5. Materiali e metodi	43
5.1 Sistema di monitoraggio	43
5.2 Struttura della banca dati	47
5.3 Metodi utilizzati	50
5.3.1 <i>Matrice di correlazione lineare</i>	50
5.3.2 <i>Principal Component Analysis</i>	51
5.3.3 <i>Interpolazione spaziale:</i>	58
6. Risultati ottenuti	61
6.1 Matrice di correlazione lineare	61
6.1.1 <i>Sesto acquifero</i>	64
6.1.2 <i>Settimo Acquifero</i>	64
6.1.3 <i>Ottavo acquifero</i>	66
6.2 Analisi delle componenti principali	67

6.3 Interpolazione spaziale	74
6.3.1 <i>Sesto acquifero</i>	76
6.3.2 <i>Settimo acquifero</i>	79
6.3.3 <i>Ottavo acquifero</i>	85
7. Conclusioni	97
8. Bibliografia	99
9. Ringraziamenti	105
10. Appendici	i
A. Matrice di correlazione	i
B. Analisi componenti principali	ii

Abstract

In 2010, during the normal checks of the aqueduct network, a contamination linked to the presence of mercury was identified in the area of the lower Trevigiano by the ARPAV (Regional Environmental Protection Agency Veneto), which, therefore, immediately study addressed to the definition of the contamination plume. Because of the high risk of mercury for human health, the University of Padua, in collaboration with ARPAV, developed this thesis, with the aim of defining the correlations between mercury and other elements present in contaminated aquifers and to determine the possible origin of the contamination.

During the course of the study, measurements were taken of more than 30 wells located in the area of interest, mainly in the municipalities of Preganziol, Quinto di Treviso, Casier and Treviso. In order to determine the correlations between mercury and other elements, the data collected in the countryside were analyzed using correlation matrices and analysis of the main components. An analysis of the distribution of mercury was also carried out, using spatial interpolation techniques, with the aim of identifying a possible contamination peak propagated over time.

From the results obtained it was possible to define that mercury is related to the presence of bromides, chlorides and carbonates, while it was not possible to identify any evident contamination peak. From these observations it has been possible to hypothesize the origin of the mercury present in the deep aquifers of the lower Trevigiano.

1. Introduzione

L'oggetto della presente tesi riguarda un fenomeno di inquinamento da mercurio rilevato da ARPAV nel 2011 nell'area Trevigiana. Le falde interessate dalle elevate concentrazioni di inquinante sono principalmente quelle presenti nel sottosuolo dei quattro comuni Trevigiani, ossia Treviso, Quinto di Treviso, Preganziol e Casier (Figura 1.1).



Figura 1.1: a sinistra, rappresentazione del Veneto (grigio) e della provincia di Treviso, il cerchio azzurro indica l'ubicazione dell'area di studio. A destra dettaglio della provincia di Treviso con evidenziati in azzurro i quattro comuni con alte concentrazioni di mercurio.

Il progetto sviluppato in questa tesi deriva da una collaborazione tra il Dipartimento di Geoscienze dell'Università degli studi di Padova e l'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale del Veneto (ARPAV). Questa collaborazione mi ha permesso di svolgere un tirocinio presso la sede provinciale ARPAV di Treviso. La collaborazione tra i due enti ha come scopo l'approfondimento della tematica legata alla presenza di concentrazioni elevate di mercurio in alcuni comuni della provincia di Treviso. Questo tema era stato studiato già da ARPAV fin dall'inizio del 2011, anno in cui fu avviato il progetto Me.Mo. (Monitoraggio Mercurio).

Questo elaborato ha quindi l'obiettivo di approfondire le conoscenze legate alle modalità di propagazione del mercurio negli acquiferi confinati e le possibili relazioni di quest'ultimo con altri elementi chimici presenti nelle acque sotterranee.

Le informazioni riguardanti i pozzi d'indagine e le analisi chimiche, effettuate nei vari punti durante le varie campagne, sono stati forniti da ARPAV. La prima fase del lavoro è stata la riorganizzazione di un database adeguato, eliminando tutti i parametri non necessari e trasformando quelli che avrebbero creato dei problemi durante la fase di elaborazione. Successivamente i dati disponibili sono stati analizzati in dettaglio tenendo conto delle situazioni idrogeologiche locali.

2. Sintesi degli studi pregressi

Questa tesi è stata pensata come sviluppo del progetto Me.Mo. di ARPAV. Le informazioni che verranno ora riportate in questo paragrafo sono state ricavate dalla relazione conclusiva del progetto Me.Mo., liberamente consultabile nel sito di ARPAV.

A febbraio del 2010, nell'ambito dei normali controlli periodici della rete acquedottistica che serve i comuni di Preganziol e Mogliano Veneto effettuati dal SIAN (Servizio Igiene Alimentazione e Nutrizione) dell'Azienda ULSS 9, il laboratorio dell'ARPAV di Treviso evidenziava la presenza di mercurio a livelli di 0,7 µg /l in un pozzo posto in Comune di Preganziol. Sebbene la concentrazione fosse sotto il limite previsto dalla normativa vigente (1 µg /l ai sensi del D. Lgs. 31/2001) l'Ente Gestore (Veritas Spa di Venezia) avviò opportune indagini durante le quali fu riscontrato un aumento della concentrazione del mercurio in altri due pozzi nella zona, uno profondo circa 250 m e l'altro circa 220 m. Mentre nei pozzi più superficiali presenti nella stessa zona non fu riscontrata presenza del mercurio.

Successivamente nell'agosto 2010 il SIAN ha effettuato un controllo di verifica delle acque in un pozzo profondo circa 250 m presso la località "Le Grazie" di Preganziol. Questa analisi ha riscontrato una concentrazione di mercurio di 1,0 µg/l.

Nel novembre 2010 pervenivano al SIAN tre rapporti di prova emessi da ARPAV relativi a campioni d'acqua effettuati in fontanelle pubbliche della rete Veritas, nei comuni di Mogliano e di Preganziol, dove si evidenziava ancora presenza di mercurio a concentrazioni oscillanti tra 0,7 e 0,9 µg /l.

Nel febbraio 2011 un rapporto di prova, emesso per una richiesta di giudizio di potabilità dell'acqua di un pozzo per una nuova abitazione, riportava una concentrazione di mercurio di 2,6 µg /l. In quello stesso pozzo è stato prelevato un campione, poi esaminato da ARPAV ad inizio marzo di quell'anno, le cui analisi riportavano una concentrazione di 2.7 µg/l, a conferma del dato riscontrato precedentemente.

Successivamente, nei primi giorni di marzo 2011, veniva effettuato un primo incontro con il Servizio Laboratorio provinciale ARPAV di Treviso per stabilire una prima serie

di controlli al fine di individuare la possibile estensione del fenomeno. In seguito al riscontro dei primi superamenti di mercurio totale nelle acque di falda, effettuati tra marzo, aprile e maggio 2011, il personale dell'ASL n.9, in collaborazione con i tecnici di ARPAV, ha effettuato circa 450 campioni d'acqua di falda in pozzi privati nel territorio dei comuni che si ritenevano interessati dal fenomeno. La mappatura dei dati così ottenuti ha permesso di individuare inizialmente un "plume" inquinante esteso in direzione NW-SE, per una lunghezza di circa 8,5 Km ed una larghezza massima di 2,5 Km (*Figura 2.1*).

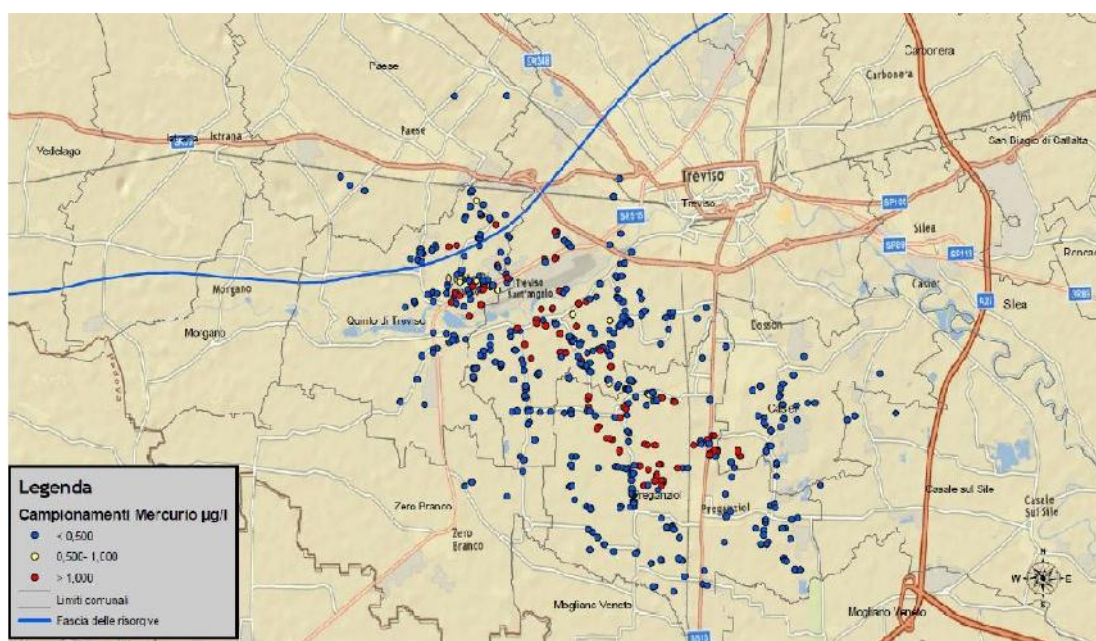


Figura 2.1: campionamenti effettuati dall'ASL n.9 e da ARPAV, aggiornati a maggio 2011.

Come si può notare dalla *Figura 2.1* la porzione di territorio interessata dalla contaminazione è compresa nella porzione di media pianura trevigiana, tra "Muson dei Sassi" e Silea, all'interno della cosiddetta "fascia delle risorgive".

Le analisi che hanno riportato i superamenti dei limiti riguardano pozzi che, nel territorio comunale di Preganziol, intercettano tre diversi acquiferi, a profondità comprese tra 180 e 260 metri: VI acquifero tra 180 m e 200 m, VII acquifero tra 210 m e 220 m e VIII acquifero tra 230 m e 260 m. I risultati delle analisi mostrano che la presenza di mercurio riguarda prevalentemente l'acquifero VIII; caratterizzato da

spessori che da circa 8 m nella porzione meridionale del comune di Preganziol passano ad almeno 18 m nella porzione settentrionale del comune di Preganziol. La direzione di movimento della falda in questo acquifero è prevalentemente da NO verso SE con velocità, secondo i dati disponibili, comprese tra 1 e 2 m al giorno.

E' stato solo in seguito a queste analisi che la Giunta Regionale, nel 2011, ha affidato ad ARPAV un monitoraggio d'indagine ai sensi del D.M 260/2010, per approfondire le informazioni acquisite relativamente alla reale estensione del fenomeno e l'eventuale sorgente della contaminazione.

ARPAV ha istituito il Progetto denominato "Me.Mo" ("Monitoraggio d'indagine del Mercurio nelle acque sotterranee in provincia di Treviso"), avente le seguenti finalità ed obiettivi:

- realizzazione di un programma dettagliato di monitoraggio e di attività connesse;
- definizione della reale estensione del fenomeno, mediante indagini su pozzi esistenti ed analisi;
- terebrazione di specifici pozzi di monitoraggio in numero e tipologia da stabilire, ed esecuzione di analisi;
- indagini ambientali per la ricerca di possibili fonti di pressione che possano aver originato il fenomeno;
- stesura di relazioni tecniche e mappatura su GIS dei risultati.

Le attività del Progetto Me.Mo. si sono concluse entro il 30 settembre 2013.

2.1 Attività realizzate dal progetto Me.Mo.

Nel "Programma dettagliato di indagine erano riportate le seguenti attività da realizzare:

1. Estensione spaziale del monitoraggio: Estensione del monitoraggio nell'area a nord-ovest ed ovest dell'area contaminata, allo scopo di valutare l'eventuale origine naturale del fenomeno inquinante. Tale area contaminata presentava in linea di massima le caratteristiche "classiche" di un plume inquinante in area di

alta/media pianura, con asse longitudinale molto più esteso di quello trasversale (pennacchio allungato lungo la direzione di deflusso idrico sotterraneo). La mancanza dell'individuazione della probabile sorgente della contaminazione, ma soprattutto la constatazione che tale sorgente fosse posizionata nell'acquifero indifferenziato posto a monte idrogeologico del plume, rendeva ancora plausibile la possibilità che lo stesso plume non fosse completamente definito, ed avesse dimensioni trasversali maggiori.

A questo scopo furono effettuati diversi campionamenti sui pozzi ubicati principalmente nel comune di Quinto di Treviso e secondariamente nei comuni di Zero Branco e Paese. I risultati ottenuti hanno permesso di escludere una estensione ad ovest e nord-ovest del plume contaminante, infatti le analisi chimiche relative alla presenza di mercurio effettuate nei campioni d'acqua prelevati in queste aree presentano concentrazioni al di sotto del limite di rilevabilità.

2. Integrazione areale del monitoraggio: Integrazione del monitoraggio in aree non ancora interessate al monitoraggio ed in aree in cui le concentrazioni di mercurio ritrovate al di sopra del limite normativo risultano variare con disomogeneità. Come si può notare in *Figura 2.1*, esistevano porzioni omogenee di territorio in cui i valori di mercurio riscontrato nelle acque dei pozzi, variava nell'ambito di pochi metri. A tal proposito si è effettuato un controllo delle profondità dichiarate dai proprietari dei pozzi, in modo tale da verificarne l'attendibilità dell'informazione e per assicurarsi che la contaminazione interessasse realmente la falda presente nell'VIII acquifero.

Le integrazioni maggiori sono state effettuate nel corso del 2011 ed hanno riguardato principalmente il "nucleo contaminate", vale a dire la zona centrale del plume che presenta concentrazioni superiori a 1,0 µg/l di Mercurio. Altre integrazioni importanti sono state effettuate nel 2013 solamente nel comune di Preganziol, ossia nella parte sudovest del plume. In quest'area infatti, è stata riscontrata l'unica evidenza di 'sensibile spostamento del plume' verso sudest.

Tra i vari pozzi individuati, alcuni sono stati anche inseriti nella rete di monitoraggio periodico, proprio per sorvegliare l'andamento verso sudest del plume contaminante.

3. Campionamento periodico: Tra i numerosissimi pozzi campionati tra il mese di marzo e quello di agosto 2011 (circa 610) risultava indispensabile effettuare, su un numero limitato e rappresentativo di questi, un monitoraggio periodico, con cadenza inizialmente mensile, allo scopo di monitorare l'evoluzione del fenomeno contaminante. I punti di controllo dovevano presentare caratteristiche tecniche note, soprattutto per quanto riguarda la profondità della falda captata. Il progetto prevedeva la realizzazione di 12 campagne; nella prima metà del 2012 sono state realizzate sei campagne di monitoraggio con frequenza mensile, nella seconda altre due con frequenza trimestrale, per un totale di otto campagne. Nel 2013 il monitoraggio è proseguito con frequenza bimestrale per altre quattro campagne (*Tabella 2.1*).

n° Campagna	Data realizzazione	Frequenza campionamento (Mesi)
1	Gennaio 2012	1
2	Febbraio 2012	1
3	Marzo 2012	1
4	Aprile 2012	1
5	Maggio 2012	1
6	Giugno 2012	1
7	Settembre 2012	3
8	Dicembre 2012	3
9	Febbraio 2013	2
10	Maggio 2013	2
11	Luglio 2013	2
12	Settembre 2013	2

Tabella 2.1: schematizzazione delle dodici campagne del monitoraggio periodico.

Tra i punti monitorati nel corso del 2011 ne sono stati individuati una trentina, ubicati nei comuni maggiormente interessati dalla contaminazione, in particolare: Casier, Preganziol, Quinto di Treviso e Treviso. Nella *Figura 2.2* è rappresentata la rete di monitoraggio periodica, i cui pozzi sono stati scelti sulla base dei risultati di una serie di sopralluoghi e campionamenti esplorativi.

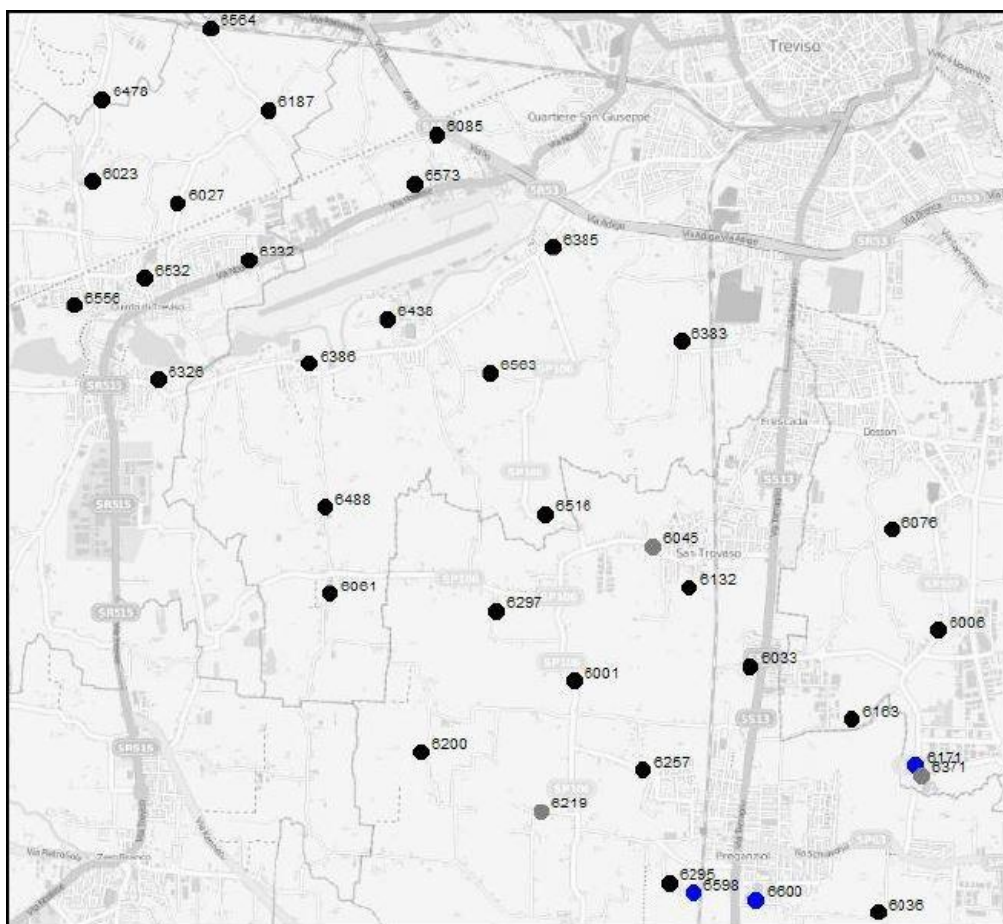


Figura 2.2: punti che costituiscono la rete di monitoraggio periodica (in figura evidenziati in grigio i tre punti sostituiti ed in blu i tre punti integrati nel 2013).

Il pannello analitico concordato per il monitoraggio prevede la determinazione dei parametri chimico-fisici (temperatura, pH, ossigeno disciolto, potenziale redox e conduttività), degli ioni principali (calcio, magnesio, sodio, potassio cloruri, solfati, bicarbonati e nitrati) oltre ai metalli (arsenico, cadmio, cromo totale, ferro, manganese, mercurio, nichel, piombo, rame, selenio e zinco) e alcuni altri elementi

(bromuri, iodio, ione ammonio e boro). Alla luce dei risultati della prima campagna di monitoraggio nella quale il boro e la maggior parte dei metalli risultava sempre inferiore al limite di quantificazione, il set di metalli analizzati è stato ridotto a: arsenico, ferro, manganese e mercurio.

4. Ricerca fonti di pressione: Consiste nella ricerca, nella porzione di acquifero indifferenziato posto a monte dell'inizio del plume inquinante, di eventuali fonti di pressione esistenti e presenti in passato. La ricerca della sorgente di contaminazione, in un episodio inquinante come questo, resta però estremamente complicata, in quanto la porzione contaminata è molto profonda, quindi il suo posizionamento potrebbe essere molto distante nell'area a monte idrogeologico ma soprattutto, viste le basse velocità di deflusso, l'eventuale sversamento potrebbe essersi verificato molto tempo fa, con conseguente possibilità che la fonte di pressione non sia più presente nel territorio.
5. Ricerca pozzi profondi nell'acquifero indifferenziato: Il plume contaminante risultava non essere delimitato nella sua porzione di monte idrogeologico (nordovest). Tale lacuna era dovuta alla mancanza di pozzi di controllo profondi in questa specifica porzione di territorio, che idrogeologicamente corrisponde all'inizio (da valle a monte) del sistema indifferenziato dell'alta pianura, caratterizzato da acquiferi ghiaiosi con presenza di falda libera. Risultava quindi necessario risalire all'alimentazione del plume (sorgente inquinante) e quindi ricercare pozzi molto profondi, in cui sia eventualmente possibile trovare concentrazioni di mercurio, tali da giustificare la continuità idrogeologica del plume anche nella zona di monte.
6. Posizionamento nuovi piezometri e campionamenti: Quest'attività è prevista nel caso non sia possibile individuare pozzi molto profondi in alta pianura. Il posizionamento di alcuni piezometri di controllo nella porzione di acquifero indifferenziato posto a monte dell'inizio del plume inquinante risulta essere un'operazione complicata. Il loro posizionamento deve necessariamente essere preceduto dalla ricerca di aree idonee dal punto di vista idrogeologico ed operativo in cui perforare nuovi pozzi di monitoraggio. Questa operazione risulta senz'altro

la più difficoltosa e rischiosa, in quanto l'esiguo numero di piezometri terebrabili (non più di 2-4), non consente di investigare dettagliatamente il territorio, con forte rischio di posizionare i piezometri in porzioni di acquifero in cui non sono presenti concentrazioni rilevanti di mercurio totale, atte a giustificare la presenza del polo della contaminazione nell'area a monte idrogeologico del plume contaminante.

7. Approfondimenti idrochimici: E' stato considerato che, dal punto di vista idrochimico, potrebbe essere importante effettuare un controllo degli isotopi presenti nell'acqua contaminata, anche per verificare eventuali correlazioni con le concentrazioni di mercurio in corpi idrici superficiali posti nell'area di alta pianura. Gli isotopi stabili di Ossigeno e Idrogeno trovano infatti ampie applicazioni negli studi idrogeologici: grazie al gradiente isotopico verticale è possibile stimare la quota relativa di ricarica di una sorgente (quota di condensazione delle piogge che la alimentano). Inoltre in base all'ampiezza delle variazioni isotopiche stagionali rilevate sull'acquifero stesso, è possibile effettuare valutazioni sulla profondità e sulla lunghezza di un circuito idrogeologico.

Altri isotopi utilizzati nel ciclo dell'acqua sono il Trizio (^3H), isotopo dell'idrogeno di massa tre, prodotto naturalmente dall'impatto di neutroni della radiazione cosmica con atomi di azoto presenti nell'alta atmosfera, instabile, che decade radioattivamente con emissione di particelle β^- . Gli atomi di Trizio vengono ossidati con formazione di molecole d'acqua Triziata, presente nelle precipitazioni atmosferiche: il Trizio si troverà quindi negli acquiferi in concentrazioni direttamente proporzionali a quella delle piogge che li hanno alimentati ed inversamente proporzionali al tempo trascorso dal momento della loro infiltrazione nel terreno.

Nell'estate 2012 sono stati consegnati all'Università di Trieste-Dipartimento di Geoscienze, 3 campioni d'acqua prelevati da 2 pozzi appartenenti alla rete di monitoraggio periodica (*Figura 2.2*) e da un pozzo esterno al plume contaminante, allo scopo di effettuare delle analisi conoscitive sulla presenza di Trizio. Queste analisi sono state affidate all'esterno in quanto trattasi di attività che ARPAV non è in grado di realizzare. Nei pozzi 6516 e 6438 (situati all'interno del plume e sempre contaminati da Mercurio) sono stati riscontrati valori nulli di Trizio (0 TU),

mentre nel pozzo 6095 (esterno ad est del plume e sempre con concentrazioni di Mercurio al di sotto del LR) valori di Trizio pari a 12 TU.

Questi risultati, seppur preliminari, consentono di stimare che l'acqua contenente Mercurio presenta una ricarica anteriore al 1952, mentre le acque esterne al plume risultano invece avere una ricarica più recente (inferiore ai 10 anni).

3. Inquadramento

3.1 Inquadramento geologico e geomorfologico del Veneto

La Pianura Veneta rappresenta la porzione Nord Orientale della Pianura Padana. Questa è delimitata a Nord dalle Prealpi, a Sud dal mare Adriatico e dal fiume Po, a Ovest dai monti Lessini e Berici, dai Colli Euganei ed a Est dal fiume Tagliamento. I principali fiumi presenti nella Pianura Veneta sono: il Po, il Brenta, l'Adige, il Tagliamento ed il Piave.

L'evoluzione tettonico-geologica del Veneto è frutto di deformazioni che possono essere condensate in tre macro fasi:

- tettonica paleozoica,
- tettonica mesozoica,
- tettonica alpina.

Gli effetti legati alla tettonica paleozoica non sono facilmente riconoscibili poiché il basamento cristallino del Veneto è costituito da rocce metamorfiche derivate da sedimenti che si formarono tra il Cambriano superiore e il Siluriano. La tettonica di quel periodo produsse movimenti singenetici alle fasi di deposizione, questa tettonica era principalmente a componente distensiva e portò all'instaurarsi di cicli magmatici.

Nel Mesozoico si instaurarono, soprattutto in area alpina, movimenti tensionali che portarono allo sviluppo del margine passivo africano di cui le Alpi Meridionali ed il Veneto facevano parte. Questi movimenti generarono una serie di faglie listriche sin sedimentarie che portarono alla frammentazione dell'intera regione in grandi alti e bassi strutturali allineati in senso NNE-SSO.

L'espansione della Tetide tra il Giurassico ed il Cretaceo terminò così ed iniziò una fase geologica caratterizzata da tettonica di tipo compressiva. L'attuale architettura delle Alpi Meridionali venete è il risultato della sovrapposizione di due principali fasi compressive di età terziaria (Vorliceck and Tognon, 2009).

La prima fase tettonica avvenne tra il tardo Cretaceo e l'Eocene superiore, è nota come orogenesi dinarica (40-80 Ma) ed era dovuta alla collisione tra la microplacca adriatica e la placca europea. Questa produsse nel Veneto nord orientale sovrascorrimenti e

pieghe vergenti a OSO, esse deformarono intensamente la copertura sedimentaria permo-cenozoica generando il fronte della Catena Dinarica.

Il secondo ciclo di deformazione tettonica compressiva, quello alpino-himalayano, è avvenuto tra il Miocene superiore ed il Pliocene ed è questo che ha causato l'innalzamento della catena alpina, il sollevamento dei rilievi veneti e la formazione di una serie di sovrascorrimenti con vergenza a sud (Figura 3.1). Durante il Messiniano (5 Ma) l'avvicinamento della placca africana a quella europea ha determinato la chiusura dello stretto di Gibilterra causando un drastico abbassamento del livello medio-marino del Mar Mediterraneo.

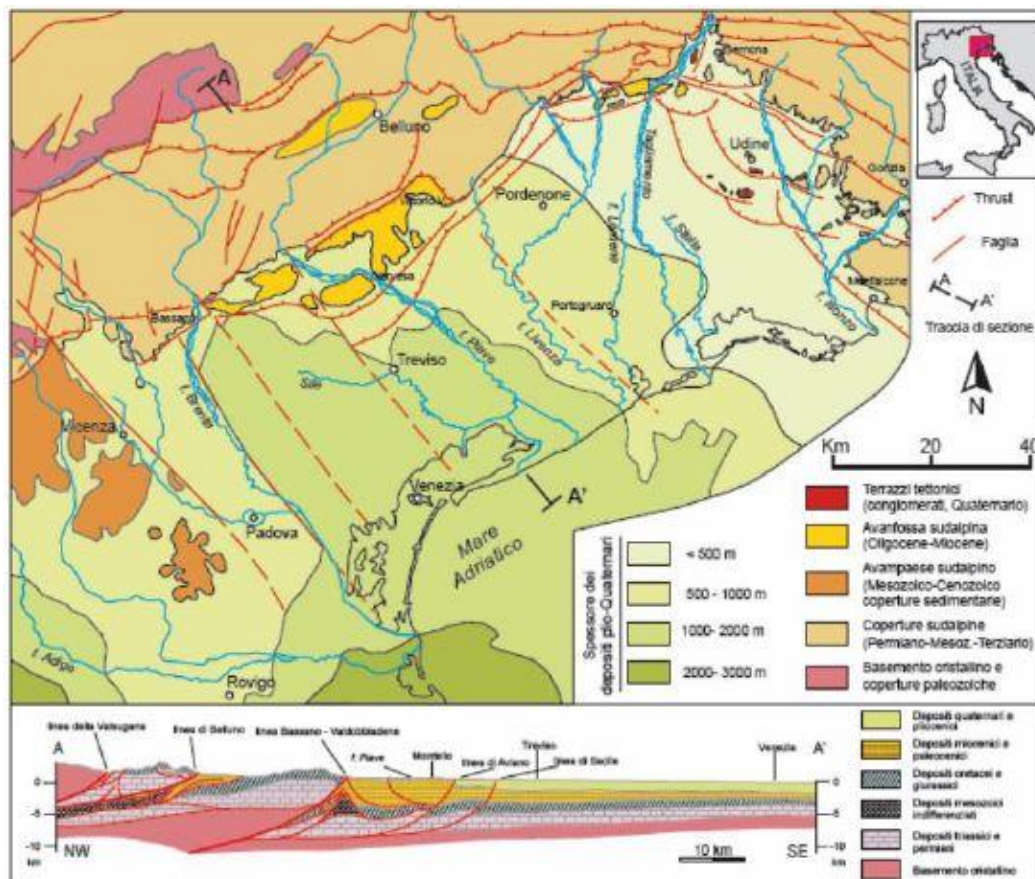


Figura 3.1: schizzo geologico-strutturale della pianura Veneto-Friulana con profilo geologico A - A' al centro (Fontana et al., 2008).

Questo evento ha notevolmente influenzato la successiva evoluzione della pianura veneto-friulana, conferendo un carattere fortemente erosivo al reticolo fluviale. Infatti le incisioni formatesi nel Messiniano si sono colmate completamente solo nel Pliocene,

grazie alla deposizione di sedimenti di ambiente deltizio e costiero dovuta alla successiva riapertura delle “Colonne d’Ercole” e al ritorno a un livello medio-marino consueto.

Inoltre la trasgressione marina è stata incrementata anche dalla spinta NE della catena appenninica che ha iniziato a svilupparsi a partire dal Pliocene inferiore. Questa ha contribuito pesantemente alla subsidenza tettonica dell’intera area. Si calcola che durante il Pleistocene l’avanzamento degli Appennini settentrionali abbia indotto nella pianura veneto- friulana una subsidenza molto elevata che in alcune zone, come nella’area della laguna di Venezia, ha raggiunto anche i 500m (Carminati, 2003).

Tale fenomeno risulta essere ancora attivo, con una velocità media che aumenta a mano a mano che si procede dalla pianura friulana a quella veneta con valori che vanno da 0.45 mm/a tra Tagliamento e Livenza a valori superiori a 1 mm/anno a Sud di Chioggia (Antonioli et al., 2009).

La formazione della pianura Veneta risale alla fine del Terziario quando l’orogenesi alpina, esauriti i principali fenomeni parossistici, ha continuato la fase di sollevamento dei rilievi montuosi e lo sprofondamento dell’avampese pedemontano. Con l’inizio del Quaternario inizia il riempimento della vasta depressione di avampese mediante progressivo accumulo di depositi alluvionali e fluvioglaciali, intervallati da sedimenti derivati da fasi di trasgressione marina (Cambruzzi et al., 2010). Il cambiamento ciclico di ambienti deposizionali differenti (depositi alluvionali e depositi marini) ha dato origine a strati lentiformi con frequenti interdigitazioni di materiale fino di origine marina con materiale più grossolano di origine continentale. I sedimenti marini sono da mettere in relazione alle regressioni e trasgressioni occorse in seguito ad oscillazioni glacioeustatiche, e alla variazioni del rapporto tra apporto detritico e subsidenza; mentre quelli continentali sono dovuti all’azione deposizionale dei corsi d’acqua principali che solcano la pianura Padano-Veneta (Vorlicek and Tognon, 2009).

La pianura Padano-Veneta presenta una struttura a monoclinale immergente a sud e costituisce l’avanfossa tra i fronti dei rilievi appenninici (a sud) ed alpini (a nord). In pianura le caratteristiche morfologiche principali sono strettamente legate all’evoluzione del sistema idrografico, il quale viene condizionato da diversi fattori tra cui i caratteri climatici e le strutture geologiche del sottosuolo. L’attuale aspetto della

pianura Veneta è il risultato dell'evoluzione tardo pleistocenica e olocenica dei suoi principali fiumi: Adige, Brenta, Piave, Tagliamento e Isonzo. Questi cambiando il loro percorso a valle del loro sbocco montano a seguito di deviazioni dovute a rotte fluviali, hanno influenzato aree molto estese, fino a coprire migliaia di chilometri quadrati (Cambruzzi et al., 2010). Questo ha determinato particolari sistemi sedimentari, con forme allungate verso mare, che in pianta presentano una morfologia a ventaglio, tali sistemi, un tempo descritti come conoidi (ad esempio Comel et al., 1982; Castiglioni & Pellegrini, 2001), ora sono definiti megafans alluvionali (Fontana et al., 2004; Mozzi, 2005; Fontana, 2006).

Questi si originano laddove il fiume esce dalla zona montuosa ed entra negli spazi aperti della pianura e la loro pendenza e granulometria tendono a diminuire avvicinandosi sia verso la linea di costa che verso i margini del megafan stesso, ciò è dovuto alla progressiva diminuzione della capacità di trasporto dei corsi d'acqua. Nelle tre dimensioni queste morfologie possono essere assimilate a semiconi estremamente appiattiti, con un gradiente topografico, che in bassa pianura è compreso tra 0,5-3‰. Quanto detto non vale per i sistemi fluviali di Po e Adige, i quali non hanno formato dei megafans bensì una pianura deltizia, con pendenza quasi nulla.

L'estensione e la forma dei megafans dipende dai seguenti fattori: clima, gradiente topografico, capacità di trasporto e posizione del livello di base (Mozzi 2005). Oltre alla differenziazione longitudinale, i megafans alluvionali presentano anche una differenziazione interna trasversale: infatti, in un certo momento i sistemi fluviali che li generano sono attivi solo lungo un determinato settore, mentre il resto del megafans resta inattivo ed eventualmente soggetto ai processi pedogenetici. I settori di megafans attivi variano nel tempo e ciò rende possibile l'esistenza di aree adiacenti aventi caratteristiche geomorfologiche, pedologiche e idrologiche anche molto diverse tra loro. Per questo motivo i megafans e i conoidi alluvionali della pianura veneto-friulana vengono definiti polifasici, poiché costituiti da diversi lobi che s'innestano gli uni negli altri.

Come si può vedere in *Figura 3.2* i megafans alluvionali dei principali fiumi veneti e friulani sono ben distinguibili con la caratteristica forma a "ventaglio" e presentano un'evidente continuità spaziale, sia in alta che in bassa pianura, grazie a osservazioni

di natura geomorfologica, stratigrafica, pedologica e mineralogica (Fontana et al., 2004; Mozzi, 2005; Fontana, 2006).

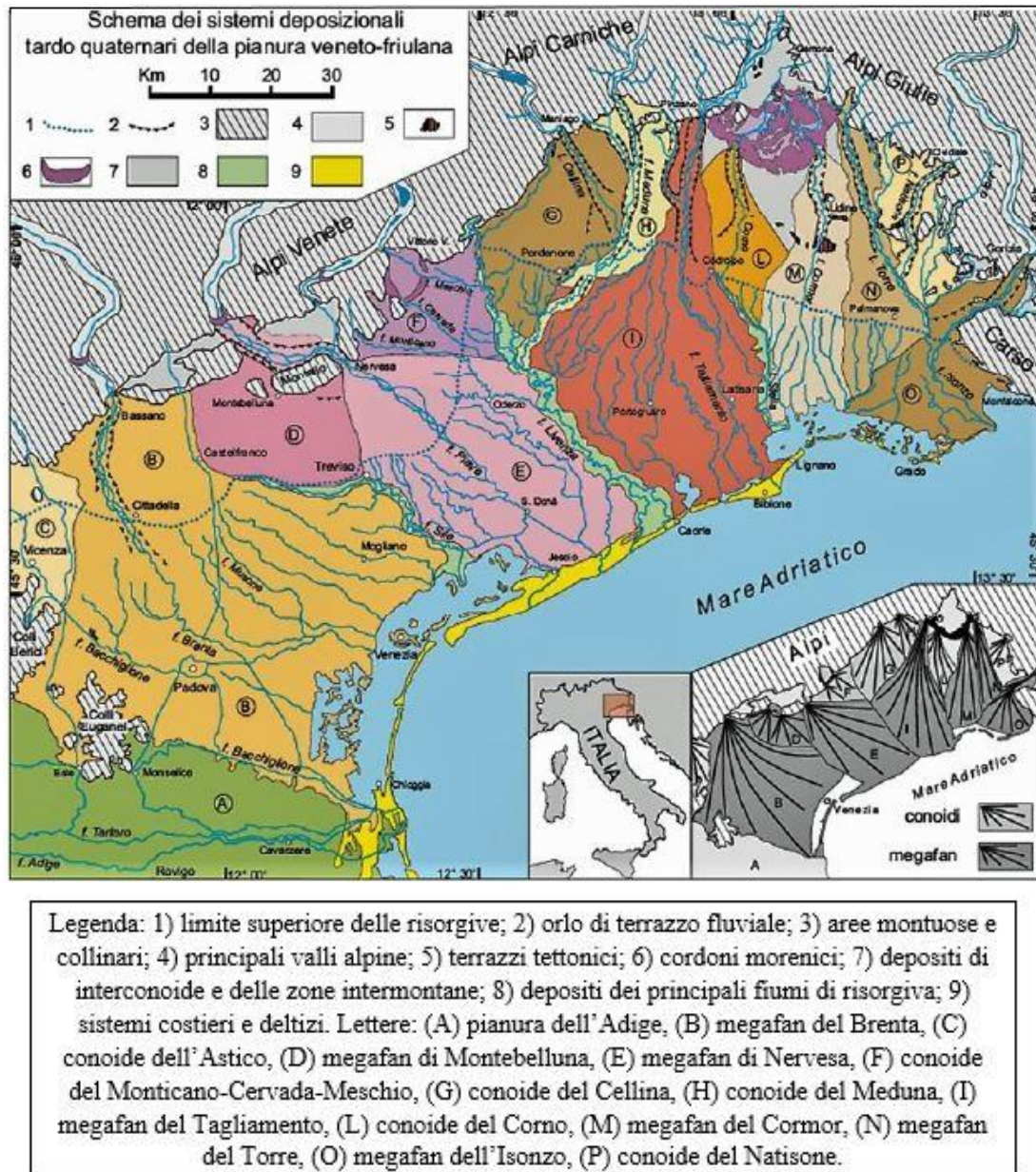


Figura 3.2: schema dei sistemi deposizionali tardo quaternari della pianura veneto-friulana. Nel riquadro in basso a destra uno schizzo semplificato dei conoidi e megafans (Fontana et al., 2008).

All'interno di questi corpi sedimentari si possono riconoscere due zone distinte:

Le prime decine di chilometri del loro sviluppo, dallo sbocco vallivo dei corsi d'acqua fino alla fascia delle risorgive (media pianura) sono caratterizzate da sedimenti più grossolani e molto permeabili. Questi sedimenti sono generalmente costituiti da ghiaie, ghiaie-sabbiose o ghiaie e sabbie ed hanno pendenze che si aggirano tra 7-3‰, questa zona corrisponde alla cosiddetta "alta pianura". In questa zona i diversi depositi si sono tra loro compenetrati formando un deposito ghiaioso relativamente omogeneo (Cambruzzi et al., 2010).

Spostandosi dal margine Alpino verso SE, la diminuzione della capacità di trasporto dei corsi d'acqua ha impedito loro di trasportare sedimenti grossolani, consentendo il trasporto verso valle di sedimenti via via più fini, formando una pianura composta da depositi di esondazione limoso-argillosi e da corpi di canali sabbiosi, questa zona è la cosiddetta "bassa pianura" (Cambruzzi et al., 2010).

Il passaggio tra la zona di alta pianura e quella di bassa pianura è delimitato dalla fascia di media pianura. Qui si colloca la cosiddetta "linea delle risorgive" dalla quale hanno origine i fiumi di risorgiva. Questi corsi d'acqua presentano una portata pressoché costante tutto l'anno e possiedono uno scarso trasporto solido. L'area di interesse studiata in questo elaborato è attraversata da uno di questi corsi d'acqua, ossia il fiume Sile.

Tuttavia, la notevole estensione areale dei megafans, i limitati gradienti topografici presenti nella bassa pianura ed il passaggio granulometrico dei sedimenti da ghiaie e sabbie a monte a limi e argille verso valle, li rendono piuttosto diversi dai classici conoidi alluvionali descritti in letteratura, caratterizzati invece solo da sedimenti grossolani (Kelly and Olsen, 1993; Stanistreet and McCarthy, 1993). Quindi, il termine "conoide", in senso stretto, è più adatto per descrivere bene le porzioni prossimali di questi sistemi alluvionali, cioè l'alta pianura, ma è ambiguo nel definire l'intera struttura deposizionale; appare più adeguato utilizzare il termine megafan alluvionale.

L'evento morfogenetico principale che ha determinato lo sviluppo dei megafans che costituiscono l'odierna pianura veneto-friulana è rappresentato dall'avanzamento e la

fuoriuscita in pianura dei ghiacciai vallivi alpini (Fontana et al., 2008), avvenuto a partire da circa 30.000 anni fa, durante l'ultimo massimo glaciale o LGM (*Last Glacial Maximum*, per la sua definizione si veda (Orombelli et al., 2005)). Durante questo periodo i grandi ghiacciai erano presenti nei bacini dei maggiori sistemi fluviali di tutto l'arco alpino ed essi giungevano fino in pianura o quasi, come si può notare in *Figura 3.3*. Vennero così a formarsi, dai loro fronti di ablazione, degli scaricatori glaciali caratterizzati da una notevole portata liquida e solida (Fabbri et al., 2013); essi scendevano verso valle con forte capacità erosiva e sedimentavano imponenti quantità di materiali.

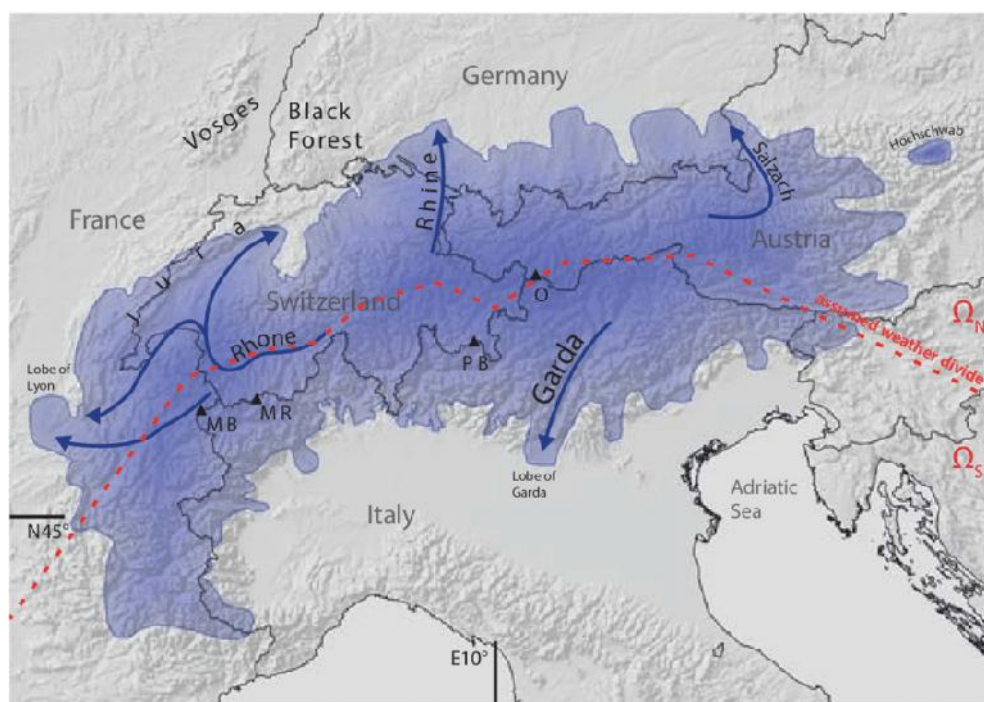


Figura 3.3: rappresentazione delle aree occupate dai ghiacciai alpini durante il LGM (Becker et al., 2016).

I depositi LGM raggiunsero una potenza variabile tra 20 e 35 metri, fu in questo periodo che venne a formarsi l'attuale differenziazione tra alta e bassa pianura, e che i megafans acquisirono la forma e le dimensioni osservabili oggi (Fontana et al., 2012). In alta pianura la loro attività ha creato una successione stratigrafica piuttosto omogenea, composta da successioni ghiaiose e ghiaioso-sabbiose. La bassa pianura, cioè la porzione distale dei vari megafans, è caratterizzata dalla presenza anche di sedimenti fini, generando una stratigrafia più complessa con la possibilità di

riconoscere differenti unità sedimentarie anche all'interno di depositi d'età glaciale (Fabbri et al., 2013). Se nel LGM l'evoluzione della pianura veneto-friulana venne controllata principalmente dai sistemi fluvioglaciali, nel post-LGM i fenomeni morfodinamici prevalenti furono quelli fluviali, l'effetto del mare e l'uomo. Attorno a 17.000 anni fa si verificò un netto miglioramento climatico, i ghiacci abbandonarono definitivamente la pianura e ci fu un drastico calo della quantità di detrito proveniente da monte. Di conseguenza si registrò un incremento della capacità erosiva dei sistemi fluviali sia in alta che in bassa pianura. La deglaciazione permise la formazione di estesi laghi, che occuparono le valli alpine per effetto di sbarramenti dovuti a frane o alla presenza di archi morenici frontali, i quali funsero da dighe laminando i deflussi e abbattendo la portata solida in direzione della pianura (Castiglioni, 2001).

3.2 Inquadramento idrogeologico del Veneto

Come già accennato nel paragrafo precedente il sottosuolo della pianura veneta può essere suddiviso in tre zone (*Figura 3.4*):

- Alta pianura
- Media pianura
- Bassa pianura

L'alta pianura si colloca a ridosso dei rilievi montuosi della fascia pedemontana, la natura dei terreni è principalmente ghiaiosa ed il materasso alluvionale risulta formato quasi interamente da depositi grossolani e molto permeabili per tutto il loro spessore. Spesso è possibile rinvenire a diverse profondità dei livelli ghiaiosi più o meno cementati, che rappresentano i cosiddetti conglomerati. In questa zona i diversi conoidi alluvionali si sono tra loro sovrapposti formando un ammasso ghiaioso relativamente omogeneo (Cambruzzi et al, 2010).

La fascia della media pianura, solitamente larga una decina di chilometri, rappresenta la transizione tra alta e bassa pianura; qui gli orizzonti ghiaiosi diminuiscono di spessore, suddividendosi in livelli sub-orizzontali intervallati fra loro da orizzonti limoso-argillosi impermeabili. Questo passaggio si manifesta con una struttura a digitazione delle ghiaie, che si dipartono dall'ammasso alluvionale omogeneo, passano progressivamente a depositi sabbiosi meno permeabili o impermeabili. Solo i livelli

sabbiosi più profondi tendono a mantenere continuità anche più a sud, nella bassa pianura, come testimoniano le informazioni di sondaggi provenienti da pozzi profondi (Cambruzzi et al, 2010). Uno degli elementi caratteristici della media pianura è la “fascia delle risorgive” o dei “fontanili”, da cui hanno origine alcuni importanti fiumi di risorgiva. La fascia delle risorgive ha larghezza variabile tra i 2 e i 10 chilometri e si crea dove la superficie freatica interseca il piano campagna causando l’emersione della tavola d’acqua. La fascia delle risorgive può subire delle oscillazioni in quanto risente delle variazioni della superficie potenziometrica della falda: si sposta verso monte quando il livello di falda si alza e verso valle quando quest’ultimo decresce (Modena and Zangheri, 2005). L’emergenza della falda avviene nei punti più depressi del suolo dove hanno origine i “fontanili”, tipiche sorgenti di pianura (Cambruzzi et al., 2010).

A valle della fascia di media pianura si trova la fascia di bassa pianura, che si estende nella parte orientale, fin verso il mare adriatico ed a sud fino al fiume Po. Questa ha una larghezza di circa 20 chilometri ed è caratterizzata da un sottosuolo prettamente limoso e argilloso entro cui si intercalano livelli sabbiosi (Cambruzzi et al., 2010).

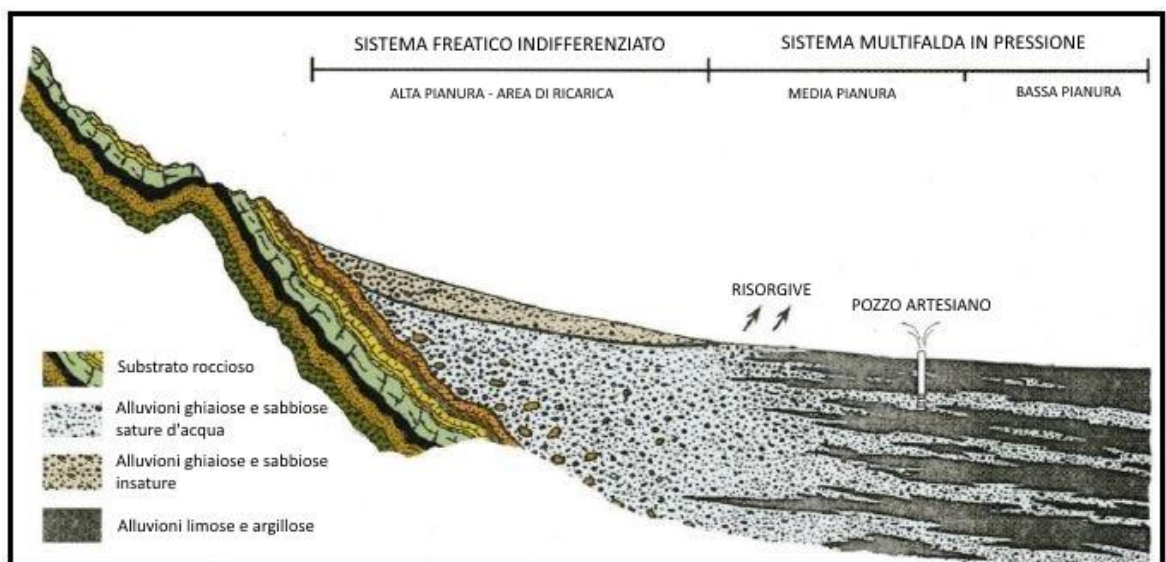


Figura 3.4: modello idrogeologico della pianura veneta. La figura rappresenta una sezione-tipo della pianura con direzione N-S. Si distingue la zona di alta pianura dove avviene la ricarica dell’acquifero, la zona di media pianura dove inizia a svilupparsi il sistema multifaldate in pressione ed in cui le acque freatiche vengono a giorno (fascia delle risorgive) e la zona di bassa pianura (Cambruzzi et al., 2010).

Andando verso valle le conoidi ghiaiose si trovano confinate entro materiali più fini (limoso-argillosi) che riducono drasticamente la permeabilità verticale, andando poi ad esaurirsi verso il mare. Questo genera una struttura differenziata costituita dall'alternanza di livelli ghiaiosi alluvionali e livelli limoso argillosi di origine prevalentemente marina o lacustre. Il risultato di questa interdigitazione di materiali a granulometria differente produce una struttura del sottosuolo differenziata. Inoltre la progressiva differenziazione delle strutture sedimentarie da monte a valle, determina caratteri idrogeologici differenti man mano che si procede dall'alta alla bassa pianura. Si passa infatti da un sistema acquifero indifferenziato di tipo freatico, in alta pianura, ad un sistema multifalde confinate in media e bassa pianura (Cambruzzi et al., 2010). La media pianura veneta si trova in corrispondenza della zona in cui inizia a presentarsi il sistema multifalde, con diversi acquiferi ghiaiosi confinati situati a profondità differenti e delimitati al letto ed al tetto da depositi limoso-argillosi.

La ricarica di tutto questo complesso sistema idrogeologico avviene in corrispondenza dell'alta pianura, dove l'acquifero indifferenziato può essere alimentato dalle infiltrazioni. I principali fattori di ricarica possono essere considerati: le precipitazioni, la dispersione dei corsi d'acqua, l'irrigazione e gli afflussi sotterranei (soprattutto provenienti dagli acquiferi rocciosi dei rilievi prealpini). L'importanza che rivestono questi fattori può variare da zona a zona ma, per quanto riguarda il contributo che offrono alla ricarica dell'acquifero freatico, due fattori hanno un'importanza più rilevante degli altri, ossia la dispersione dei corsi d'acqua (come Piave, Brenta o Adige) e l'irrigazione. Dunque è l'acquifero indifferenziato che provvede ad alimentare l'acquifero multifalda della media e bassa pianura e questo indica che i due acquiferi sono strettamente collegati (Cambruzzi et al., 2010).

Il quadro idrogeologico del Veneto appena descritto evidenzia la presenza di un territorio particolarmente ricco di risorse idriche sotterranee di ottima qualità. Per questo motivo l'approvvigionamento idrico nella regione si è indirizzato verso le acque sotterranee sia per uso idropotabile che per altri usi pregiati (acque minerali) e non pregiati (industriali). I prelievi acquedottistici del Veneto oggi vengono soddisfatti per oltre il 75% da acque sotterranee e di sorgente. Ma questo sfruttamento così intensivo sta facendo emergere una serie di criticità quali la diminuzione dei livelli

potenziometrici, la perdita di portata di molti fontanili e fenomeni di contaminazione chimica puntuale e diffusa.

3.3 Inquadramento geologico ed idrogeologico locale

L'inquinamento di mercurio che si vuole analizzare interessa principalmente quattro comuni dell'area del basso trevigiano, ossia i comuni di Treviso, Quinto di Treviso, Preganziol Casier (*Figura 3.5*).

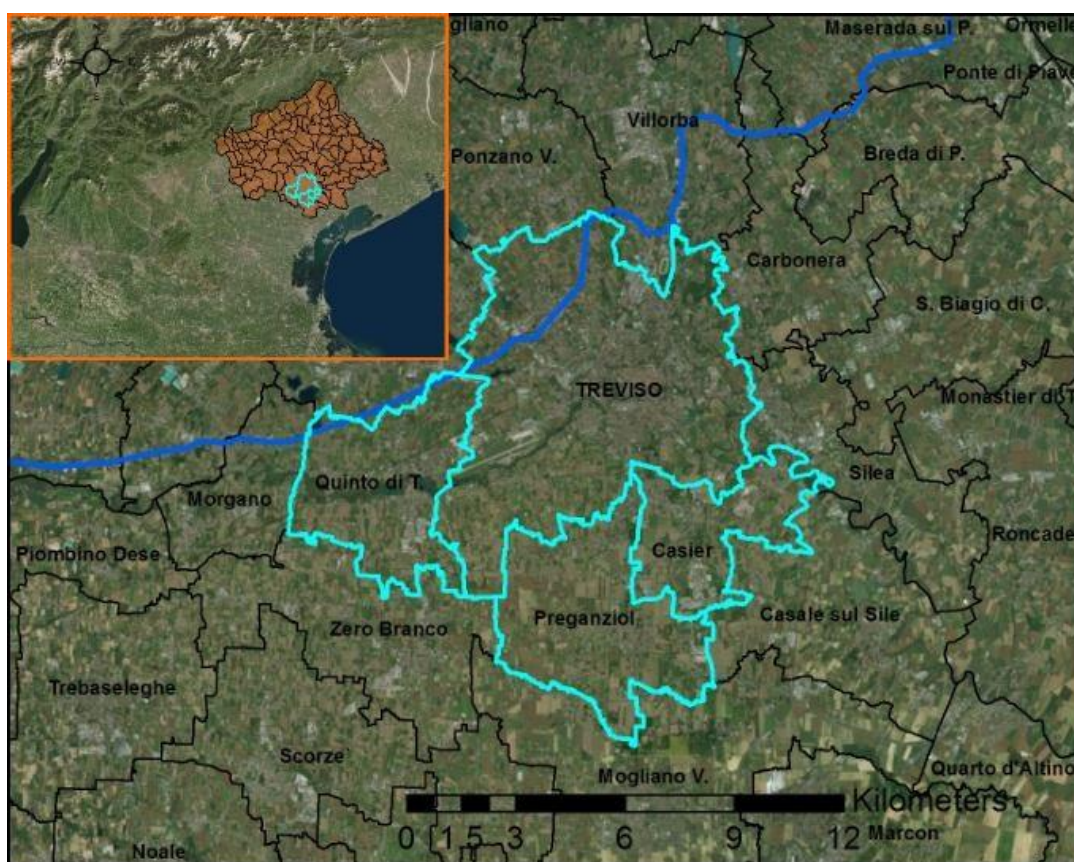


Figura 3.5: particolare della provincia di Treviso. In azzurro sono evidenziati i comuni interessati dall'inquinamento di mercurio. In blu è rappresentato il limite delle risorgive. In alto a sinistra in arancione la provincia di Treviso con i comuni d'interesse evidenziati.

L'area studiata è situata nella porzione centro-meridionale della provincia di Treviso, situata nella media pianura compresa tra i fiumi Piave e Brenta. I comuni studiati sono

caratterizzati da una morfologia pianeggiante, con alcune lievi variazioni soprattutto legate alla presenza di dossi fluviali. I materiali presenti nel sottosuolo sono principalmente di origine alluvionale, sia legati alle fasi fluviali tardo-glaciali dominate dalle deposizioni dei due grandi megafans dei fiumi Brenta e Piave ed a quelle più recenti dei fiumi di risorgiva.

Il sottosuolo nella prima decina di metri è costituito, nella parte nord-occidentale, da una successione di sedimenti ghiaioso-sabbiosi, che si alternano a depositi sabbiosi-limosi. Nella parte restante i sedimenti prevalenti sono limoso-argillosi con intercalazioni sabbiose.

La complessa interdigitazione stratigrafica tra materiali grossolani (ghiaia) e materiali più fini (sabbiosi-limosi), tipica di questa zona di transizione tra l'alta e la bassa pianura, crea i presupposti per la venuta a giorno di parte delle acque sotterranee (risorgive) e la formazione del sistema multifalda della media e bassa pianura veneta, caratterizzato dalla sequenza di acquiferi alloggiati negli orizzonti ghiaiosi e sabbiosi e separati da livelli limoso-argillosi più impermeabili. Tale suddivisione dell'acquifero indifferenziato dell'alta pianura determina situazioni diverse in superficie ed in profondità. In superficie è presente una falda freatica che viene parzialmente a giorno nei punti più depressi generando i fontanili (nella fascia di media pianura); in profondità invece sono presenti più falde, a profondità variabili, che costituiscono il sistema multifalda della media e bassa pianura.

Il limite superiore della fascia dei fontanili passa alcuni chilometri a nordovest della città di Treviso, infatti come si può notare dalla *Figura 3.5* i quattro comuni d'interesse si trovano proprio in corrispondenza di questa zona di media pianura. Il Sile è il principale corso d'acqua di risorgiva presente nella zona di studio, questo riceve nei pressi della città il contributo di altri corsi d'acqua di risorgiva, i più importanti dei quali sono il Pegorile, il Botteniga, il Piovesan e lo Storga. Più a valle della città di Treviso affluiscono al Sile anche il Dosson ed il Melma. Tutti questi fiumi di risorgiva scorrono, parzialmente arginati, in direzione NW-SE. Anche se il livello della falda freatica è variabile in base alla stagione, la gran parte dell'idrografia presenta un regime poco variabile poiché è alimentata direttamente dalle acque di risorgiva.

I terreni affioranti sono di origine alluvionale, depositati dai sistemi dei fiumi Brenta e Piave in processi attuatisi in un periodo compreso dall'ultimo massimo glaciale al periodo tardoglaciale. I depositi legati all'azione del Piave sono prevalentemente sabbioso-ghiaiosi, mentre quelli legati al Brenta sono generalmente a granulometria più fine, in virtù della loro posizione distale. I due sistemi si estendono in forma di megafans che, in quest'area di pianura, si compenetrano creando una zona ribassata lungo la quale scorre il fiume Sile (evidenziato in blu in *Figura 3.6*).



Figura 3.6: rappresentazione dei megafans della pianura veneto-friulana, in arancione è rappresentato il megafan del Brenta ed in rosa quello del Piave (modificato da Mozzi et al., 2013).

La pendenza della superficie topografica mediamente immergente verso SE varia da circa 2,5 ‰ nella zona più a nord (comune di Treviso) a circa 0,4 ‰ della zona a sud delle risorgive (Cappochin et al., 2012).

Come affermato precedentemente nel territorio comunale scorrono alcuni corsi d'acqua che prendono origine dalla fascia delle risorgive e sono caratterizzati da portate medie costanti durante tutto l'anno. Tuttavia, eventi meteorologici di intense

precipitazioni e apporti dal reticolo irriguo esterno ai bacini idrografici, possono determinare fasi di piena. Infatti in varie parti del territorio si registrano ancora particolari dissesti idrogeologici. Oltre alle precipitazioni intense, tali eventi sono anche legati alla difficoltà di scarico nel Sile durante le fasi di piena (Cappochin et al., 2012).

Nel lavoro di Cambruzzi et al 2010 viene ricostruita la geologia del sottosuolo fino a circa 300 m di profondità, profondità entro la quale avvengono i principali prelievi. La ricostruzione è essenzialmente di carattere idrogeologico e quindi finalizzata principalmente all'identificazione degli orizzonti permeabili (acquiferi) ed alla definizione della loro geometria. Si è definito come la successione litostratigrafica si caratterizza, almeno fino alla profondità di 310 m, da alternanze di orizzonti argilloso-limosi ed altri prevalentemente ghiaiosi-sabbiosi, dotati di permeabilità medio-alta. E' proprio negli strati ghiaiosi-sabbiosi che hanno sede gli acquiferi, i cui spessori variano da qualche metro ad alcune decine di metri. Sono stati inoltre realizzati alcuni profili della zona d'interesse (Figura 3.7) e grazie a questi è stato possibile individuare dieci orizzonti acquiferi e la loro geometria.

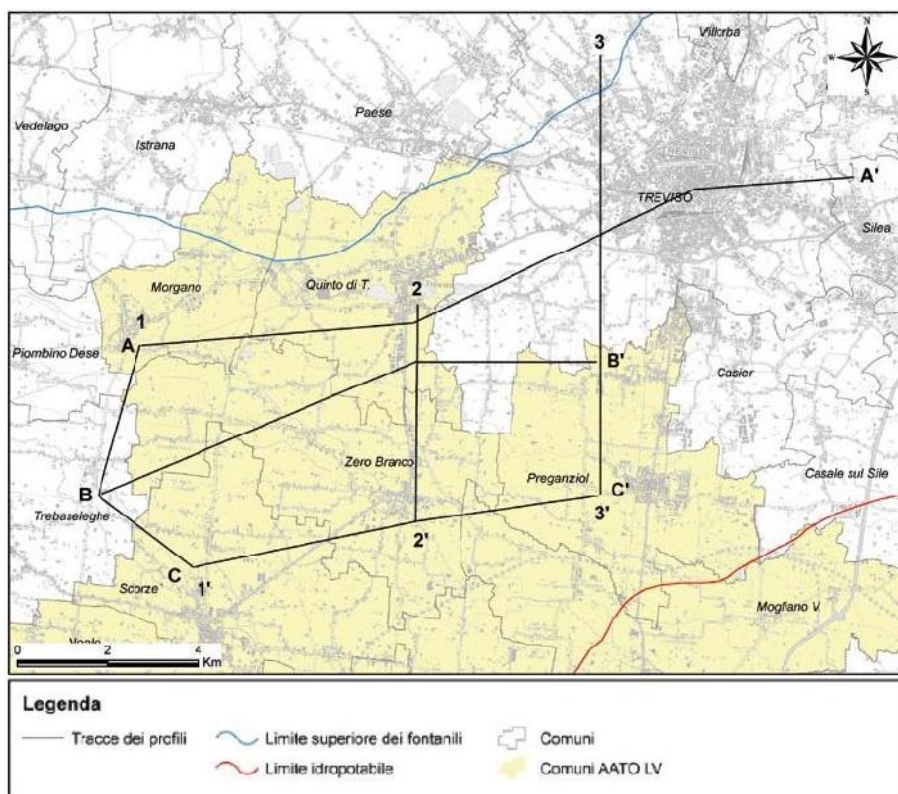


Figura 3.7: tracce dei profili (Cambruzzi et al., 2010).

Particolarmente interessanti sono i profili A–A' (Figura 3.8), C–C' (Figura 3.9) e 3–3' (Figura 3.10). Nei profili rappresentati nelle Figure 3.8, 3.9 e 3.10 sono stati evidenziati con un cerchio rosso gli acquiferi che sono di particolare rilevanza per questo elaborato; ossia il sesto, il settimo e l'ottavo.

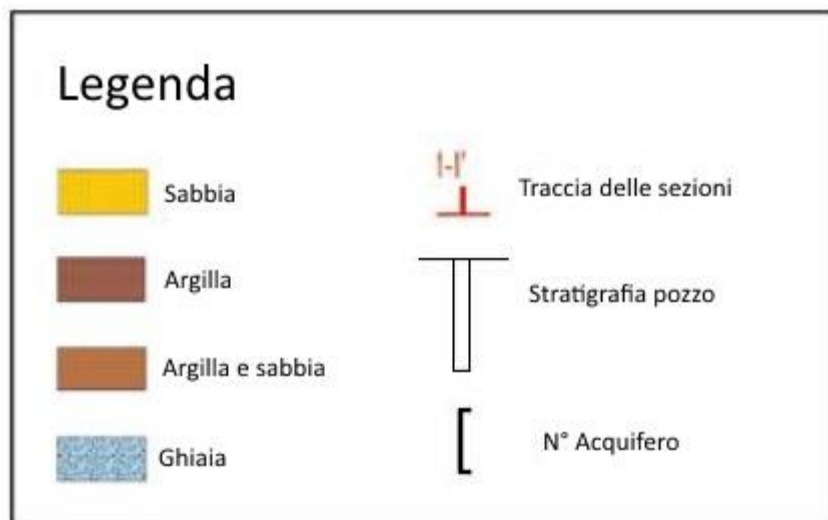
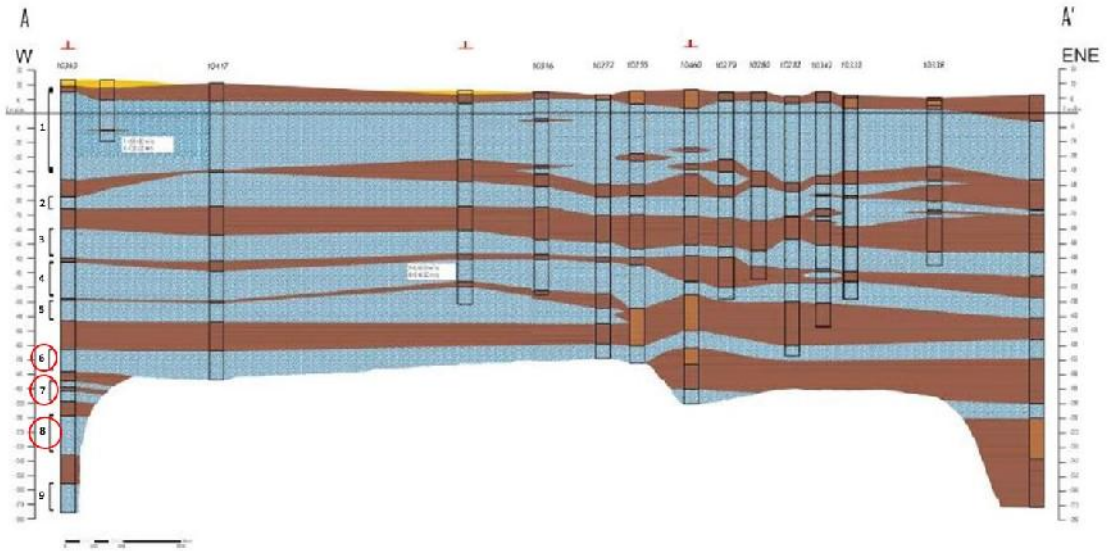


Figura 3.8: profilo A - A', orientamento W – ENE, da Morgano (A) a Silea (A') (Cambruzzi et al., 2010).

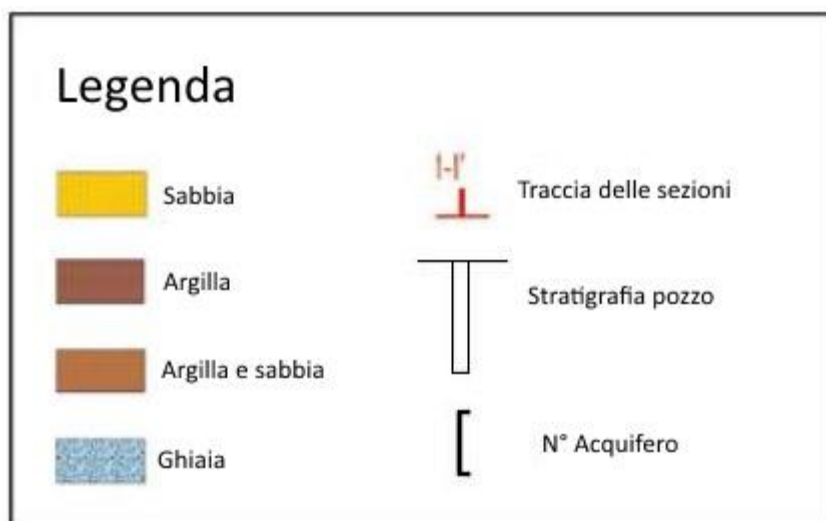
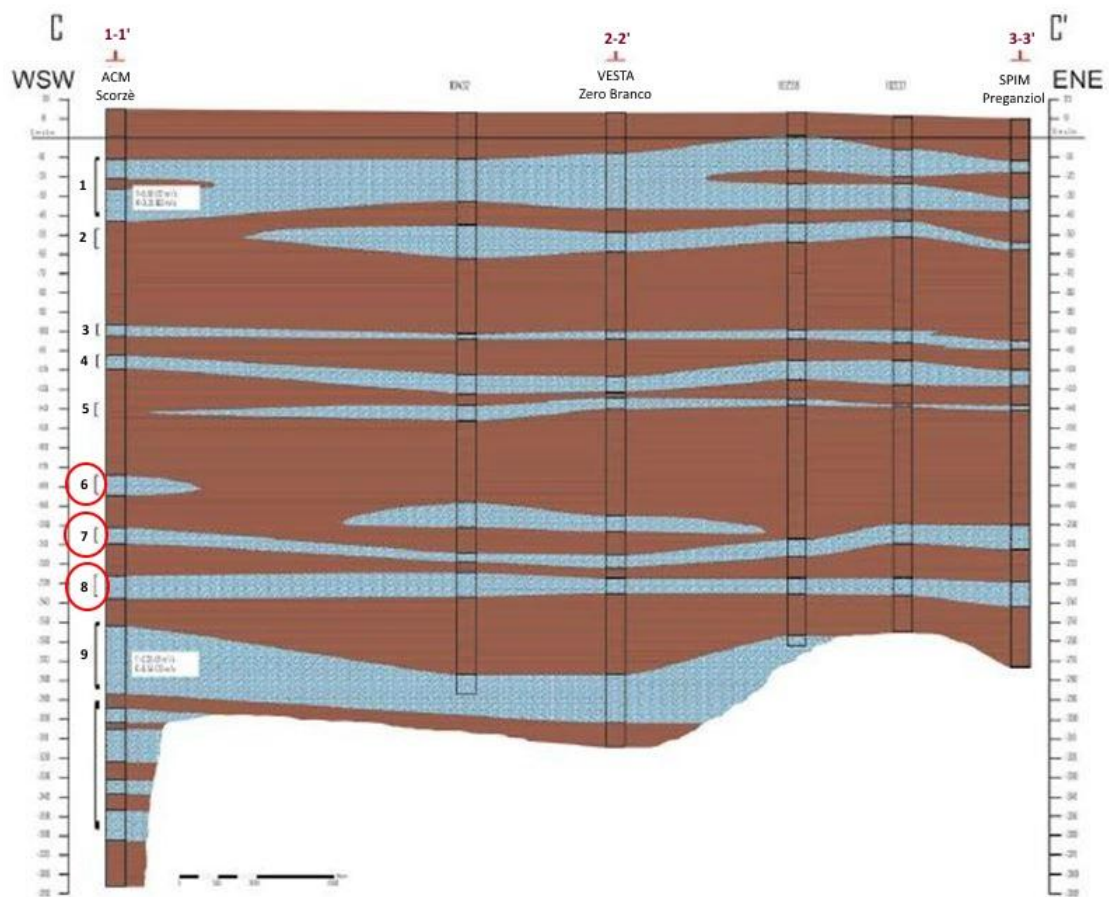


Figura 3.9: profilo C - C', orientamento WSW – ENE, da Scorzè (C) a Preganziol (C')(Cambruzzi et al., 2010).

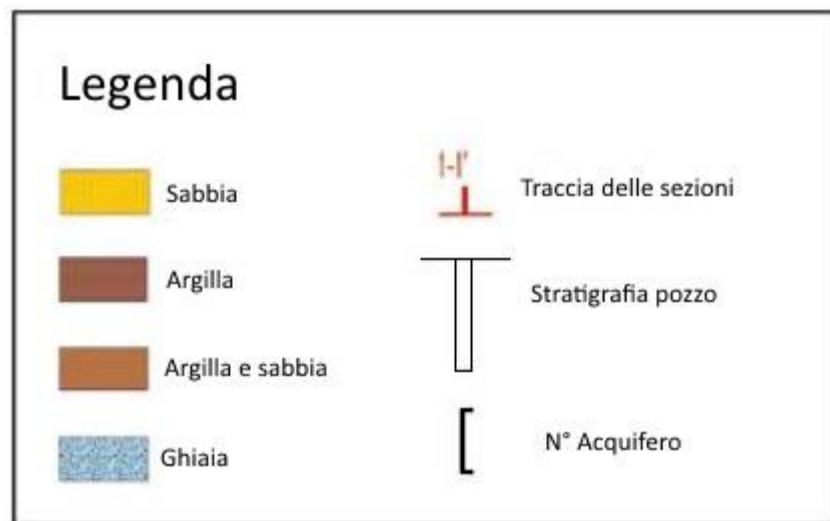
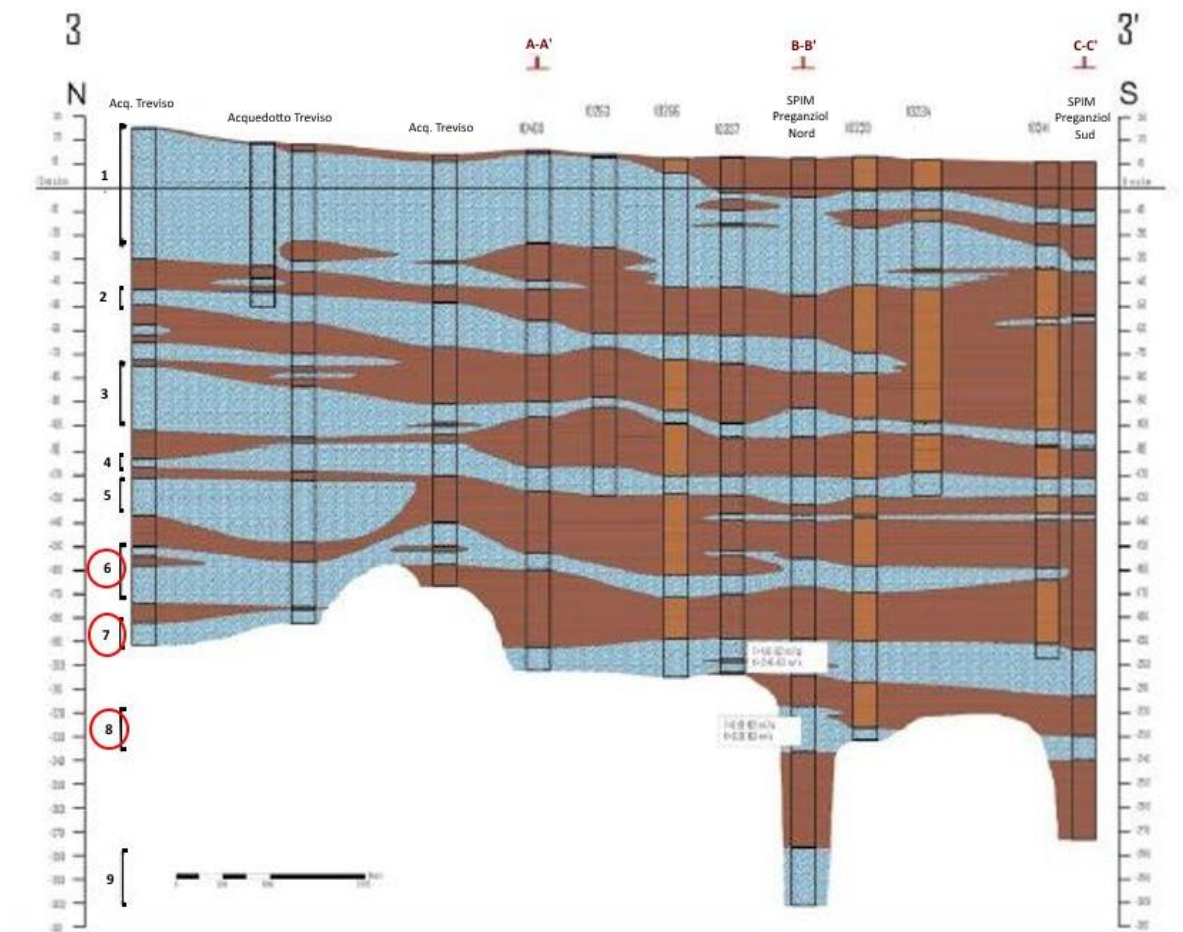


Figura 3.10: profilo 3 - 3', orientamento N - S, da Treviso (3) a Preganziol (3')
(Cambruzzi et al., 2010)

Sulla base dei profili idrogeologici e della distribuzione delle profondità di captazione dei pozzi, sono stati individuati nel sottosuolo dell'area di risorsa idropotabile, dieci orizzonti acquiferi confinati con profondità variabile da 15 m a più di 300 m dal piano campagna (*Tabella 3.1*).

Acquifero	Profondità (m)
I	15 - 60
II	65 - 90
III	100 - 120
IV	130 - 140
V	145 - 160
VI	180 - 200
VII	210 - 220
VIII	230 - 260
IX	270 - 310
X	> 310

Tabella 3.1: valori di profondità media degli acquiferi individuati.

4. Mercurio

4.1 Caratteristiche generali e proprietà chimiche

Il Mercurio (Hg) è l'elemento chimico con numero atomico 80, peso atomico 200,95 u e densità elevata (13,5 g/ml). Il simbolo chimico di questo elemento, Hg, deriva dal nome latino, "*Hydragyrum*", che significa "argento liquido" (Bank, 2012). Questo è un metallo di transizione con tipica colorazione bianco-argentea. È un elemento raro nella crosta terrestre, si trova raramente come metallo nativo e più spesso in forma mineralizzata, soprattutto nel cinabro (HgS). Si trova principalmente in depositi generati da sistemi idrotermali, spesso in zone di margini tettonici convergenti. Il mercurio può esistere in tre stati di ossidazione: Hg^0 (metallico), Hg_2^{2+} (ione mercurioso) e Hg^{2+} (ione mercurico), le proprietà e le caratteristiche fisiche del mercurio sono strettamente correlate al suo stato di ossidazione (United States Environmental Protection Agency, 1997). Il mercurio è l'unico metallo liquido anche a temperatura ambiente ed inoltre è relativamente insolubile in acqua (~50 µg/L) (Bank, 2012). Questo può presentarsi in diverse forme chimiche, ossia come mercurio metallico, mercurio inorganico e mercurio organico. Uno dei composti del mercurio più pericolosi per la salute umana è il metilmercurio che si bioaccumula negli organismi viventi (www.minambiente.it, 2018).

L'importanza degli studi relativi al Mercurio è dovuta all'elevata tossicità di questo elemento, che può essere introdotto nell'organismo sia per ingestione, sia per inalazione dei vapori, sia per semplice contatto (Kenneth, 1995-2018). Questo infatti è stato da tempo individuato come inquinante globale in grado di produrre rilevanti effetti negativi sia sulla salute umana che sull'ambiente. Una volta rilasciato nell'ambiente, viene sottoposto ad una serie di trasformazioni che ne determinano la circolazione tra acqua, aria, sedimenti, suoli ed organismi viventi (www.minambiente.it, 2018). Il rischio maggiore per quanto riguarda il mercurio elementare è quello legato all'inalazione dei vapori, mentre per i sali di mercurio il rischio è legato all'assunzione attraverso la catena alimentare. Il consumo di pesce è la più importante causa di esposizione all'ingestione di mercurio negli animali e negli esseri umani, dato che alcuni pesci possono contenere alti livelli del metallo legato al fenomeno del bioaccumulo (Kenneth, 1995-2018).

4.2 Fonti e diffusioni

I processi naturali che liberano mercurio in ambienti continentali, marini ed acquatici sono svariati, tra i quali spiccano la volatilizzazione del mercurio dalla vegetazione (dovuta ad incendi boschivi), i fenomeni di degassamento di materiale geologico e le emissioni vulcaniche. Le emissioni naturali possono derivare da due componenti: mercurio presente già nell'ambiente in fase pre-industriale e mercurio mobilizzato da depositi geologici profondi (United States Environmental Protection Agency, 1997).

I processi antropogenici di emissione di mercurio sono dominati dai processi industriali (come la produzione di cemento e la raffinazione del petrolio) e dalla combustione di carbone fossile che rilasciano l'elemento nell'atmosfera. Il mercurio viene inoltre utilizzato nelle attività estrattive dell'oro ed in ortodonzia dove viene utilizzato nell'amalgama dentale. I processi per la produzione di cloro-soda sono responsabili di un grande utilizzo di mercurio in ambito industriale, anche se l'utilizzo del mercurio in queste lavorazioni sta fortemente diminuendo a livello globale (Sweijen et al., 2014). Il ciclo produttivo cloro-soda produce cloro e soda utilizzando come materie prime cloruro sodico ed energia elettrica. La tecnologia del processo è basata sull'elettrolisi con celle a catodo di mercurio di una soluzione acquosa concentrata di cloruro sodico ("salamoia"). Nelle celle di elettrolisi si sviluppa direttamente il cloro gassoso, mentre da un reattore ad esse collegato ("decompositore") si ottengono idrogeno gassoso e una soluzione acquosa al 50% di idrato sodico. Questa tecnica risulta dannosa per l'ambiente a causa delle problematiche legate allo smaltimento dei reflui (liquidi, solidi e gassosi) contaminati da mercurio. Anche il cloro e la soda prodotti da questi processi sono contaminati da tracce di mercurio. Le celle a catodo di mercurio sono state gradualmente eliminate a causa del loro alto impatto ambientale e dei loro alti consumi energetici. Attualmente vengono infatti utilizzati prevalentemente sistemi con cella a membrana semipermeabile o metodi con cella a diaframma, che risultano essere meno dannosi per l'ambiente e per la salute umana.

Nel grafico (*Grafico 4.1*) sono definite le diverse fonti di emissioni di mercurio in atmosfera nei ventotto stati dell'U.E.. Questo grafico è stato prodotto dai dati in

possesto dell'Agencia Europea per l'ambiente (EEA), aggiornati al 2015 (www.minambiente.it, 2018).

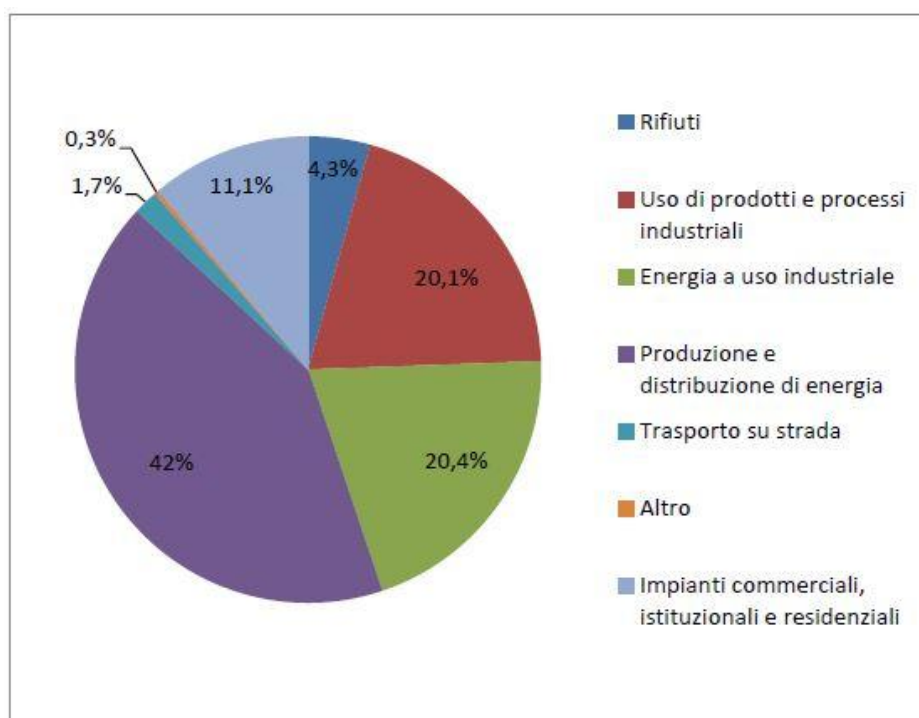


Grafico 4.1: fonti di emissione di mercurio negli stati U.E.

Il trasporto del mercurio può avvenire attraverso il suo passaggio in atmosfera oppure in ambito continentale, dove il movimento dell'elemento avviene principalmente tramite movimento di acque superficiali e sotterranee, oppure in ambito marino ed oceanico, il quale ha solitamente importanza minore data la lentezza del movimento e del mixing delle acque oceaniche (Bank, 2012).

Il trasporto del mercurio nell'acqua avviene principalmente tramite scorrimento superficiale o sotterraneo, questi fenomeni hanno un ruolo importante nel trasporto locale di mercurio dai siti contaminati alle zone adiacenti, mentre hanno un ruolo meno significativo nel ciclo globale del mercurio. È stato notato che una gran parte del mercurio particolato trasportato dai fiumi è depositato in regioni di estuario e piattaforme oceaniche, quindi non raggiunge l'oceano aperto (Mason and Sheu, 2002). Proprio per questo motivo il trasporto nelle acque continentali (acque superficiali e sotterranee) del mercurio non influisce molto nel ciclo globale. Gli oceani svolgono

un ruolo importante nel trasporto e nella redistribuzione del calore attraverso tutto il globo, ma non hanno un ruolo altrettanto importante per quanto riguarda il mercurio (Sunderland and Mason, 2007).

Quindi il trasporto di mercurio in atmosfera è spesso quello più importante, infatti la maggior parte delle emissioni legate ad attività antropogeniche vengono liberate nell'atmosfera, le principali cause sono collegate alle raffinerie ed agli impianti di incenerimento di rifiuti e carbone. I vari composti del mercurio hanno comportamenti differenti quando si trovano in atmosfera. Il mercurio elementare Hg^0 (GEM - gaseous element mercury) è la forma dominante in atmosfera, questo è spesso non reattivo ed è quindi utilizzato come tracciante per determinare la fonte di emissione della contaminazione, quindi analizzandolo è possibile risalire all'area da cui è stata generata la contaminazione (Friedli et al., 2004). Il RGM (reactive gaseous mercury) viene rapidamente depositato ed inglobato nelle nuvole e nelle gocce di pioggia, questo fa sì che, tramite le precipitazioni, il mercurio possa passare dall'atmosfera al suolo sotto forma di Hg^{2+} . Il PHg (particulate-bound mercury) invece può essere stabile in atmosfera oppure essere inglobato nelle gocce di pioggia e nelle nuvole (Lohman et al., 2006).

Nella *Figura 4.1* sono rappresentate alcune fonti che causano l'emissione di mercurio sotto forma di mercurio elementare GEM (Hg^0) nell'atmosfera, il quale sarà poi ossidato e si trasformerà in mercurio reattivo gassoso RGM (Hg^{2+}). Questi composti ossidati del mercurio hanno un tempo di residenza in atmosfera inferiore rispetto al mercurio elementare, quindi in tale forma l' Hg^{2+} subisce deposizione sia di tipo secco sia di tipo umido. Così il mercurio passa dall'atmosfera alla superficie dove si deposita sui terreni e negli ambienti acquatici. In ambiente acquatico questo Hg^{2+} può subire metilazione biotica, catalizzata da batteri, che porta alla sua trasformazione in metilmercurio, il quale può essere assimilato dai pesci (Wasserman et al., 2003).

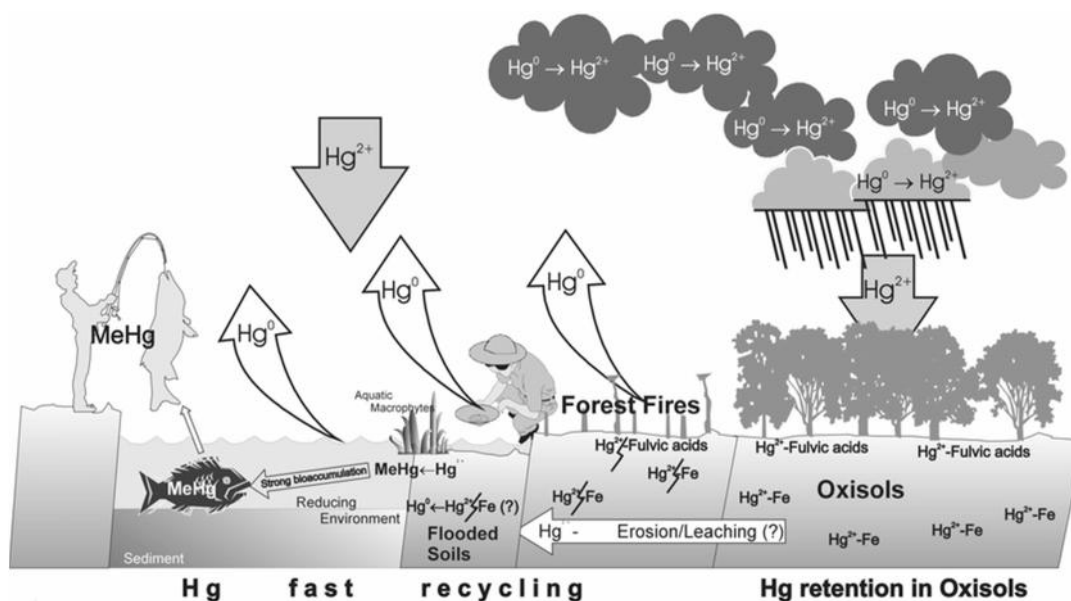


Figura 4.1: ciclo del mercurio

Il trasporto del mercurio in atmosfera svolge un ruolo importante nella circolazione a livello globale. Le grandi masse d'aria inquinate possono spostarsi dalle regioni dove si sono generate ed essere trasportate anche a migliaia di chilometri. Dato che il GEM ha un tempo di vita in atmosfera di circa 1 anno può essere trasportato e depositato molto lontano dalla zona dove è stato generato.

Il mercurio risulta essere quindi un inquinante globale. È emesso nell'atmosfera in entrambe le forme, reattiva e più inerte, così che le varie fonti dalle quali viene prodotto possono avere un impatto sugli ecosistemi vicini e lontani. Una volta depositato il mercurio ha una biogeochimica complessa. Il pericolo maggiore si registra quando questo viene convertito in metilmercurio, un catione organometallico molto tossico, il quale è composto da un gruppo metile (CH_3^-) legato ad uno ione mercurio (Hg^{2+}), la formula chimica risulta quindi essere CH_3Hg^+ , la quale sarà riportata come $MeHg^+$. Questo composto risulta essere particolarmente dannoso poiché ha un'elevata capacità di bioaccumulo negli ecosistemi, il quale porta alla sua concentrazione. A causa del trasporto globale di Mercurio, le emissioni in una regione hanno un impatto significativo anche su altre regioni del globo, persino a qualche migliaia di chilometri di distanza (Bank, 2012).

4.3 Geochimica del mercurio

Il ciclo del mercurio nel suolo ed il suo accumulo in esso è complicato da comprendere, la concentrazione di mercurio nei suoli infatti è ampiamente variabile e dipende della distanza delle sorgenti di emissione e dalla geologia locale (Pirrone et al., 2001). Il suolo ha una grande capacità di immagazzinare mercurio e quindi il suolo può fungere da serbatoio a lungo termine di mercurio per le acque superficiali e sotterranee. Il ciclo e la speciazione del mercurio nel suolo dipende in gran parte dalle caratteristiche del terreno, come la percentuale di zone umide, la pendenza, lo spessore del terreno, il tipo di vegetazione, il pH ed il contenuto di carbonio (Branfireun et al., 1998).

Le forme di mercurio più diffuse nei suoli e nei sedimenti si possono classificare in base alla loro mobilità, distinguendoli tra forme inorganiche ed organiche (Boylan et al., 2003), nel modo seguente:

- *Mercurio inorganico solubile*: si tratta di Sali per lo più mercurici, come ad esempio HgCl_2 , HgSO_4 , HgO ed Hg^{2+} associato ad acidi organici del suolo.
- *Mercurio “semi-mobile”*: comprende composti organolettici, mercurici o mercuriosi, con gli atomi di mercurio uniti da legami covalenti. Si tratta principalmente di complessi di Hg^{2+} legato ad atomi di S in sostanza umiche, oppure mercurio in forma elementare Hg^0 .
- *Mercurio “non-mobile”*: comprende specie non reattive, quali HgS e HgSe .

La maggior parte del mercurio presente nei suoli e nei sedimenti è legato alla materia organica del suolo. Infatti è ormai riconosciuto che il mercurio nel suolo è spesso fortemente presente in suoli ad alto contenuto organico. Infatti il mercurio inorganico ed il metilmercurio (MeHg^+) tendono a legarsi maggiormente alla materia organica del suolo (SOM) rispetto ai minerali del suolo. Il meccanismo di conservazione del mercurio nella materia organica si basa sull'associazione del mercurio con dei gruppi funzionali di zolfo ridotto presenti nella materia organica. Il livello di associazione del mercurio inorganico e del MeHg^+ con la materia organica dipende da diversi fattori, come ad esempio la concentrazione della materia organica, il pH e la presenza di altri elementi leganti come solfuro disciolto (S^{2-}) oppure Cl^- (Bank, 2012). Infatti un alto contenuto di materia organica ed una bassa concentrazione di Cl^- nel suolo e negli

ambienti acquatici favorisce la complessazione di Hg e di MeHg^+ con la materia organica.

Non sempre il mercurio si lega alla materia organica, infatti la SOM è il componente più efficiente per l'adsorbimento del mercurio a valori di pH acido, ma in suoli neutri o debolmente acidi (a pH maggiore di 6) si ha un'affinità più forte tra il mercurio e gli ossidi ed idrossidi di ferro rispetto a quella con la materia organica (Andersson, 1979). L'aumento della concentrazione di Cl^- porta ad un minore adsorbimento del mercurio e fa registrare dei picchi di adsorbimenti che aumentano progressivamente all'aumentare del valore di pH del suolo.

Nei processi di adsorbimento-desorbimento o precipitazione-solubilizzazione entrano in gioco anche la granulometria e la mineralogia del terreno. Il mercurio tende a concentrarsi maggiormente in terreni a grana fine; infatti solitamente lo trovo nella frazione argillosa di un terreno (concentrazioni di Hg nell'argilla dell'ordine da 3 a 30 volte maggiori rispetto alle concentrazioni in frazioni con granulometria maggiore) (Hunerlach, Marvin-dipasquale, and Taylor, 2004). Nell'argilla solitamente il mercurio viene assorbito mediante scambio ionico. Il mercurio è in grado di associarsi anche con ossidi di ferro idrato formando legami coi gruppi ossidrilici, oppure può precipitare o essere adsorbito mediante reazioni con minerali contenenti fosfato, carbonato o solfato (Guedron et al., 2009).

Il mercurio si combina con molti metalli, in particolare con oro, argento, zinco, stagno e metalli alcalini, meno facilmente con rame e stagno. Combinandosi il mercurio porta alla formazione di leghe dette amalgame, liquide solamente se il mercurio è presente in grande quantità rispetto agli altri elementi. Non si formano amalgame con ferro, nichel e cobalto. La formazione di queste amalgame può comportare assorbimento di calore (come nel caso dello stagno) oppure liberare calore (come nel caso dei metalli alcalini).

4.4 Valori di concentrazione limite di mercurio: la normativa italiana

La normativa italiana stabilisce una serie di valori limite di concentrazioni di mercurio nei vari comparti ambientali. Generalmente le norme in materia ambientale sono frutto del recepimento di direttive comunitarie, che stabiliscono le linee guida per la salvaguardia dell'ambiente e della salute. Il riferimento in assoluto più importante in

Italia al giorno d'oggi per la valutazione delle concentrazioni di inquinanti presenti in ambiente è il Decreto Legislativo 152/06 ("Testo unico in materia ambientale"), con le ulteriori disposizioni correttive e integrative del Decreto Legislativo 4/08. Con i suoi 318 articoli e 45 allegati, il Dlgs 152/06 ha sostituito la legislazione quadro vigente in materia di rifiuti e bonifica dei siti contaminati, procedure di VIA e VAS e IPPC, difesa del suolo e lotta alla desertificazione, tutela delle acque dall'inquinamento e gestione delle risorse idriche, tutela dell'aria e riduzione delle emissioni in atmosfera e, infine, di tutela risarcitoria contro i danni all'ambiente.

Riguardo al suolo, l'attuale strategia europea sulla protezione del suolo è basata sulla "Proposta di direttiva quadro del Parlamento Europeo e del Consiglio per la protezione del suolo, emendamento alla Direttiva 2004/35/EC" (COM (2006) 232 – 2006/0086(COD)). La Direttiva è stata recepita in Italia nel 2006 tramite il Dlgs 152/06 e successivamente il Dlgs 4/08. La normativa di riferimento per i suoli è contenuta nella parte quarta del Dlgs 152/06 ("Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati"), dove vengono definiti tra le altre cose il concetto di CSC (Concentrazione Soglia di Contaminante) e i valori limite nel suolo e nelle acque sotterranee per ciascun inquinante, contenuti nell'Allegato 5 del Titolo V del Decreto, e riportati in *Tabella 4.1*. Il decreto vieta lo scarico di mercurio nel suolo e nel sottosuolo in qualsiasi modalità. A proposito delle acque, invece, la normativa di riferimento è contenuta nella parte terza del Dlgs 152/06 ("Norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall'inquinamento e di gestione delle risorse idriche"). In materia acque il decreto, oltre a definire gli standard di qualità per le concentrazioni di mercurio nei corpi idrici (*Tabella 4.2*), stabilisce limiti alle emissioni agli scarichi in alcuni settori industriali (*Tabella 4.2*), al contrario della parte sulla tutela dei suoli. Infine, i valori limite di emissioni nel comparto atmosferico (vedi *Tabella 4.3*) di mercurio sono elencati negli Allegati 1 e 2 alla Parte V ("Norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera").

Nelle *Tablelle 4.1, 4.2 e 4.3* sono quindi rispettivamente raccolti i limiti di legge di concentrazione di mercurio totale nei vari comparti, i limiti alle emissioni nel comparto idrico per alcuni settori industriali e i limiti alle emissioni nel comparto atmosferico.

Suolo	Siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	1	
	Siti ad uso commerciale e industriale	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	5	
Acqua	Acque sotterranee	$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	1	
	Acque superficiali	$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	1	
	Acque superficiali destinati alla produzione di acqua potabile	$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	0,5	(Guida)
			1	(Imperativo)
	Qualità acqua idonee alla vita dei pesci salmonidi e cipridi	$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	0,05	(Guida)
0,5			(Imperativo)	
Alimenti	Specie ittiche e marine (g di pesce fresco)	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0,5	Reg. CE n. 1881/2006
	Solo per alcune specie (tra cui tonni, pesci spada e squaloidi)	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	1,0	
Aria	Luoghi di lavoro (TLV-TWA)	$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	25	ACGIH 2001

Tabella 4.1: standard di qualità e CSC per il mercurio (Dlgs 152/06, Reg. CE n. 1881/2006)

Scarichi urbani	Scarico in acque superficiali	$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	5
	Scarico in rete fognaria	$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	5
Termovalorizzatori (Dlgs 133/05)	Acque reflue dopo depurazione fumi	$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	30
Impianti cloro-soda	Salamoia riciclata - da applicare al mercurio presente negli effluenti provenienti dall'unità di produzione di cloro	$\text{g} \cdot \text{ton}^{-1}$ (di capacità di produzione di cloro, installata)	0,5
	Salamoia riciclata - da applicare al totale di mercurio presente in tutte le acque di scarico contenenti mercurio provenienti dall'area dello stabilimento industriale	$\text{g} \cdot \text{ton}^{-1}$ (di capacità di produzione di cloro, installata)	1,0
	Salamoia a perdere - da applicare al totale di mercurio presente in tutte le acque di scarico contenenti mercurio provenienti dall'area dello stabilimento industriale	$\text{g} \cdot \text{ton}^{-1}$ (di capacità di produzione di cloro, installata)	5,0
Altri settori	Aziende che impiegano catalizzatori al mercurio per la produzione di cloruro vinile	$\text{g} \cdot \text{ton}^{-1}$ (di capacità di produzione di CVM)	0,1
	Aziende che impiegano catalizzatori al mercurio per altre produzioni	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (mercurio trattato)	5
	Fabbricazione dei catalizzatori contenenti mercurio utilizzati per la produzione di CVM	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ al mese (mercurio trattato)	0,7
	Fabbricazione dei composti organici ed inorganici del mercurio	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ al mese (mercurio trattato)	0,05
	Fabbricazione di batterie	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ al mese (mercurio trattato)	0,03

Tabella 4.2: limiti alle emissioni di mercurio nel comparto idrico (Dlgs 152/06, Dlgs 133/05)

Hg sottoforma di polvere	Soglia di rilevanza (espressa come flusso di massa)	$\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	1
	Valore di emissione consentito	$\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$	0,2
Impianti cloro-soda		$\text{g} \cdot \text{ton}^{-1}$ (di capacità di produzione di cloro, installata)	1,5 - 2
Raffinerie		$\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$	0,3
Impianti fluidi geotermici	Soglia di rilevanza (espressa come flusso di massa)	$\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	1
	Hg come sali disciolti nell'acqua trascinata	$\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$	0,2 - 0,4
Grandi impianti di combustione	Potenza termica nominale 50÷100 MW	$\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$	0,2
	Potenza termica nominale >100 MW		0,1
Termovalorizzatori (Dlgs 133/05)	Fumi con campionamento di 1h	$\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$	0,05

Tabella 4.3: limiti alle emissioni di mercurio nel comparto atmosferico (Dlgs 152/06, Dlgs 133/05)

5. Materiali e metodi

5.1 Sistema di monitoraggio

Nella convenzione tra Regione Veneto ed ARPAV il progetto ME.MO. si doveva realizzare un monitoraggio del mercurio della durata di due anni. Infatti le attività del progetto dovevano iniziare nel gennaio 2012 e si dovevano concludere entro il 26 ottobre 2013. I tempi sono stati rispettati da ARPAV, la quale ha successivamente deciso di continuare a monitorare le concentrazioni di mercurio anche se non era stato definito negli accordi presi con la Regione. Il numero di pozzi monitorati è diminuito e le campagne sono state effettuate ogni quattro mesi, ma questo ha permesso di continuare ad esaminare come si evolveva la situazione nel territorio trevigiano. I pozzi che sono stati mantenuti nella rete di monitoraggio, successiva ad ottobre 2013, sono quelli della zona esterna alla contaminazione, che sono stati preferiti poiché forniscono maggiori informazioni riguardanti eventuali cambiamenti delle concentrazioni di mercurio ai margini del plume.

Quindi si può affermare che dall'inizio del progetto ME.MO. fino ad ora ci sono stati due sistemi di monitoraggio costituiti da pozzi differenti.

- Monitoraggio del mercurio svolto da gennaio 2012 ad ottobre 2013, in questo lasso di tempo sono state svolte 12 campagne ed i pozzi campionati sono riportati in *Tabella 5.1* ed in *Figura 5.1*. Il monitoraggio è stato svolto su 33 punti ubicati nei comuni di Casier (4), Preganziol (10), Quinto di Treviso (9) e Treviso (10). Durante le varie campagne sono stati eliminati alcuni punti di monitoraggio (evidenziati in grigio in *Figura 5.1*) ed al loro posto sono stati inseriti altri punti su cui era possibile svolgere il monitoraggio (evidenziati in blu in *Figura 5.1*).
- Monitoraggio del mercurio è iniziato nel febbraio 2014 ed è tutt'ora in corso, nel nostro elaborato sono state considerate tutte le campagne effettuate fino a giugno 2017, in particolare sono 11 campagne ed i punti campionati sono riportati in *Tabella 5.2* ed in *Figura 5.2*. Il monitoraggio è stato svolto su 23 punti ubicati nei comuni di Casier (3), Preganziol (7), Quinto di Treviso (4) e Treviso (9).

cod_punto	comune	indirizzo	acquifero	campioni
6006	Casier	via Santi	VIII	12
6076	Casier	via Marie	VIII	10
6163	Casier	via Collegio Dei Palazzi	VIII	12
6171	Casier	via Santi	VIII	4
6371	Casier	via Santi	VIII	2
6001	Preganziol	via Baratta Vecchia	VIII	12
6033	Preganziol	via Ferruglio	VIII	12
6036	Preganziol	via Schiavonia Nuova	VIII	10
6045	Preganziol	via Franchetti	VIII	2
6132	Preganziol	via Franchetti	VIII	12
6200	Preganziol	via Munara	VIII	12
6219	Preganziol	via Casarin	VIII	2
6257	Preganziol	via Baratta Vecchia	VIII	12
6295	Preganziol	via Marconi	VIII	12
6297	Preganziol	via Dei Munari	VII	12
6598	Preganziol	via Marconi	VIII	4
6600	Preganziol	via Schiavonia Nuova	VIII	4
6023	Quinto di Treviso	via San Cassiano	VI	12
6027	Quinto di Treviso	via Boiago	VIII	12
6187	Quinto di Treviso	via San Giuseppe	VI	12
6326	Quinto di Treviso	via Giorgione	VII	12
6332	Quinto di Treviso	via Noalese	VI	12
6478	Quinto di Treviso	via San Cassiano	VII	12
6532	Quinto di Treviso	via Giusti	VI	12
6556	Quinto di Treviso	via Don Minzoni	VI	10
6564	Quinto di Treviso	via Brondi	VI	12
6061	Treviso	via Maleviste	VII	12
6085	Treviso	via Boiago	VII	12
6383	Treviso	via Selvatico	VII	12
6385	Treviso	via Sant'Angelo	VI	12
6386	Treviso	via Canizzano	VIII	12
6438	Treviso	via Dell'Isola	VI	12
6488	Treviso	via Comunale San Vitale	VII	12
6516	Treviso	via San Trovaso	VIII	12
6563	Treviso	via Salomoni	VIII	12
6573	Treviso	via Noalese	VI	12

Tabella 5.1: punti campionati da gennaio 2012 ad ottobre 2013.

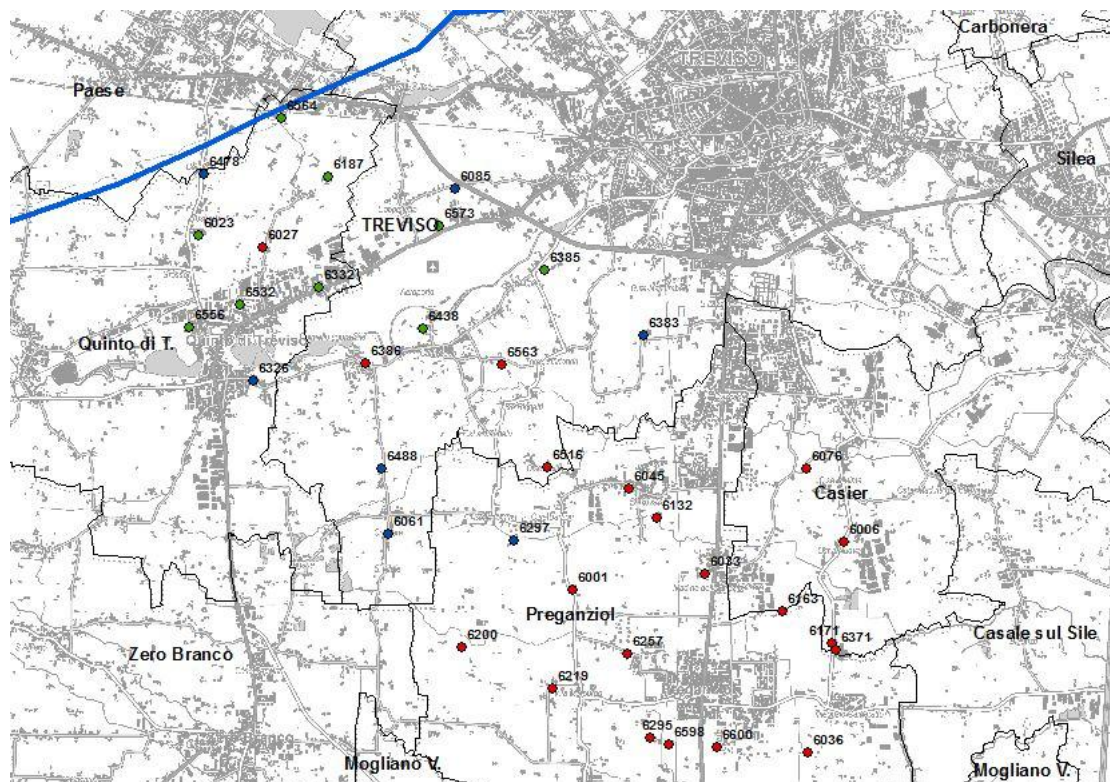


Figura 5.1: posizione dei punti campionati da gennaio 2012 ad ottobre 2013.

cod_punto	comune	indirizzo	acquifero	campioni
6076	Casier	via Marie	VIII	10
6163	Casier	via Collegio Dei Palazzi	VIII	10
6171	Casier	via Santi	VIII	11
6036	Preganziol	via Schiavonia Nuova	VIII	10
6200	Preganziol	via Munara	VIII	10
6257	Preganziol	via Baratta Vecchia	VIII	11
6598	Preganziol	via Marconi	VIII	11
6599	Preganziol	via Schiavonia Nuova	VIII	4
6600	Preganziol	via Schiavonia Nuova	VIII	3
6642	Preganziol	via Schiavonia Nuova	VIII	3
6564	Quinto di Treviso	via Brondi	VI	10
6478	Quinto di Treviso	via San Cassiano	VII	10
6326	Quinto di Treviso	via Giorgione	VII	10
6027	Quinto di Treviso	via Boiago	VIII	10
6573	Treviso	via Noalese	VI	10
6385	Treviso	via Sant'Angelo	VI	9
6488	Treviso	via Comunale San Vitale	VII	10
6061	Treviso	via Maleviste	VII	10
6085	Treviso	via Boiago	VII	10
6383	Treviso	via Selvatico	VII	11
6386	Treviso	via Canizzano	VIII	10
6516	Treviso	via San Trovaso	VIII	11
6563	Treviso	via Salomoni	VIII	10

Tabella 5.2: punti campionati da febbraio 2014 a giugno 2017.

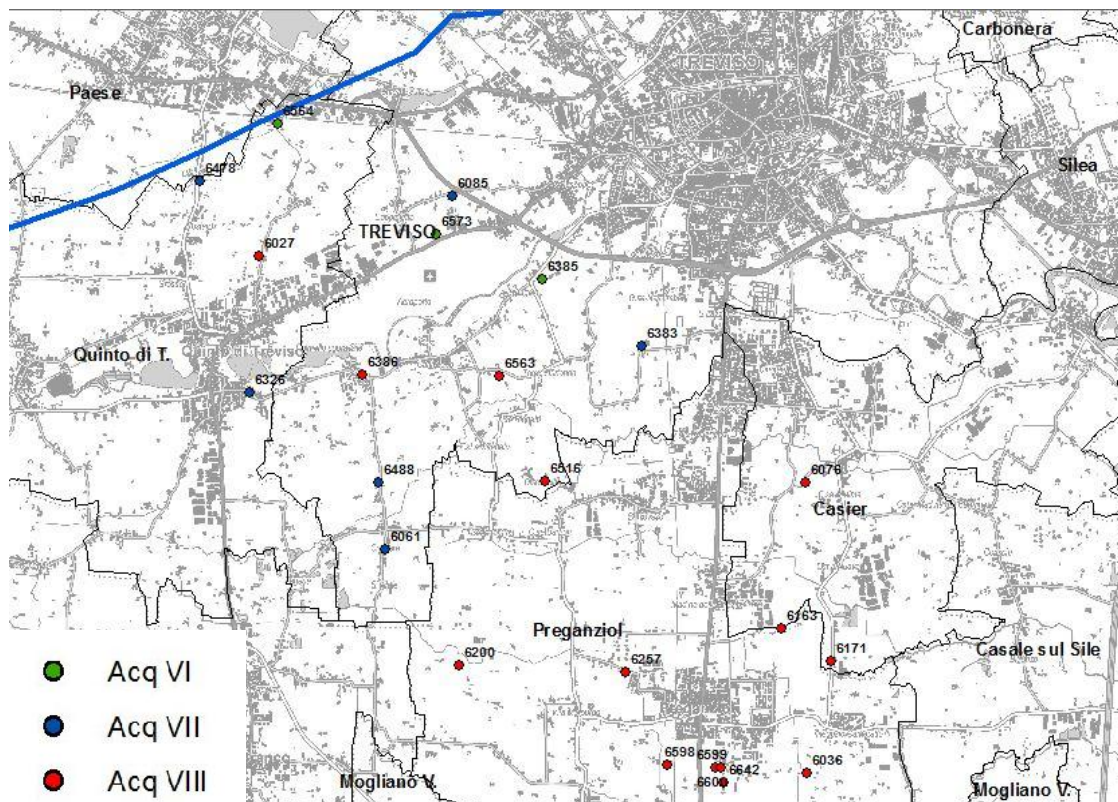


Figura 5.2: posizione dei punti campionati da febbraio 2014 a giugno 2017.

Tutti i pozzi utilizzati per il monitoraggio del mercurio sono privati, infatti sono pozzi di abitazioni o gruppi di abitazioni in zone che fino a poco tempo fa non era servite da acquedotto comunale. Sono solitamente pozzi a getto continuo dotate di un rubinetto ma lasciate sempre aperte (esempio di fontane utilizzate nel monitoraggio in *Figura 5.3*).



Figura 5.3: pozzo comunale localizzata in località “Al Palazzon” in Via Caduti Nei Lager, Sambughè di Preganziol.

La maggior parte dei pozzi che alimentano queste fontane private sono stati terebrati attorno alla metà degli anni '90, anche se i dati riguardanti profondità di perforazione e di fenestrazione sono ridotti e poco accurati. Dato che queste fontane sono ancora regolarmente utilizzate o comunque l'acqua continua a scorrere, al momento del campionamento non è stato necessario effettuare lo spurgo. Le uniche accortezze che sono state prese durante la campionatura sono la pulizia sommaria della bocca del rubinetto se presenta dello sporco (non viene sterilizzata) e che non venga modificata la portata per evitare che l'eventuale particolato adeso alle pareti del pozzo si muova.

In campo vengono prelevate tre aliquote, ossia una bottiglia da 1 litro in vetro per i parametri di base, 1 bottiglia da 250 millilitri in plastica LDPE (Low-Density PolyEthylene) per i metalli ed una bottiglia da 200 millilitri in vetro Pyrex, preparata con un protocollo di lavaggio specifico, per la determinazione del mercurio.

5.2 Struttura della banca dati

Per ogni campagna realizzata dal progetto ME.MO sono stati investigati numerosi parametri chimico-fisici, ioni e metalli. Ognuno dei quali è riportato in *Tabella 5.3* assieme alla sigla con cui è riportato nella banca dati, alla sua unità di misura (udm) ed all'LOQ (Limit of Quantitation), ossia la soglia di rilevabilità di quel parametro.

Tipo di parametro	Parametro	Sigla	udm	LOQ
chimico-fisico	temperatura	T	°C	-
	pH	Ph		-
	ossigeno disciolto	DO_p	mg/l	-
	potenziale redox	Eh	mV	-
	conduttività	CE	μS/cm	-
ioni principali	calcio	Ca	mg/l	-
	magnesio	Ma	mg/l	-
	sodio	Na	mg/l	-
	potassio	K	mg/l	-
	cloruri	Cl	mg/l	-
	solforati	SO4	mg/l	-
	bicarbonati	HCO3	mg/l	-
	nitrati	NO3	mg/l	0.5
altri ioni	bromuri	Br	μg/l	20
	iodio	I	μg/l	20
	ione ammonio	NH4	μg/l	40
	boro	Br	μg/l	20
metalli	arsenico	As	μg/l	1
	cadmio	Cd	μg/l	0.2
	cromo totale	Cr	μg/l	2
	ferro	Fe	μg/l	10
	manganese	Mn	μg/l	5
	mercurio	Hg	μg/l	0.002
	nicel	Ni	μg/l	2
	piombo	Pb	μg/l	2
	rame	Cu	μg/l	5
	selenio	Se	μg/l	1
	zinco	Zn	μg/l	10

Tabella 5.3: elenco dei parametri analizzati durante la campagna ME.MO.

Nello studio svolto per lo sviluppo di questa tesi non sono stati considerati tutti i parametri sopraelencati, ma è stata svolta una selezione di quelli che erano più importanti per le analisi da svolgere. Infatti tra i ventotto parametri iniziali ne sono stati selezionati quindici, che sono elencati in *Tabella 5.4*. I parametri che sono stati scartati sono quelli nei quali oltre il 33% delle misure non superava il limite di rilevabilità oppure aveva valore nullo. Queste lacune ed imprecisioni avrebbero causato errori durante lo svolgimento dell'analisi statistica poiché se oltre un terzo delle misure non è presente o è inferiore all'LOQ il risultato dell'analisi statistica

risulta essere inaffidabile. Il ferro è l'unico parametro che è stato mantenuto anche se il 35 % delle sue misure era inferiore all'LOQ o nullo.

Tipo di parametro	Parametro	Sigla	udm	LOQ
chimico-fisico	temperatura	T	°C	-
	pH	Ph		-
	ossigeno disciolto	DO_p	mg/l	-
	potenziale redox	Eh	mV	-
	conduttività	CE	µS/cm	-
ioni principali	calcio	Ca	mg/l	-
	magnesio	Ma	mg/l	-
	sodio	Na	mg/l	-
	potassio	K	mg/l	-
	cloruri	Cl	mg/l	-
	solforati	SO4	mg/l	-
	bicarbonati	HCO3	mg/l	-
altri ioni	bromuri	Br	µg/l	20
metalli	ferro	Fe	µg/l	10
	mercurio	Hg	µg/l	0.002

Tabella 5.4: elenco dei parametri utilizzati per lo sviluppo della tesi

I quindici parametri che sono stati usati per la tesi (Tabella 5.4) presentavano delle misurazioni con valore inferiore all'LOQ, ma questi valori erano inferiori al 33% dei valori totali, quindi potevano essere utilizzati. Per poter svolgere l'analisi statistica però queste misurazioni sono state sostituite con un valore pari a metà dell'LOQ di quell'elemento. Quindi nei punti in cui il mercurio era stato misurato in concentrazioni inferiori al suo LOQ (0.002 µg/l) questo è stato sostituito con la metà di questo valore (ossia 0.001). Questo è stato fatto per poter avere un valore numerico prefissato per ogni misurazione inferiore all'LOQ e per rendere minimo l'errore dovuto all'introduzione manuale di un valore. Infatti se questi valori si sostituivano con uno uguale alla misura dell'LOQ avremmo sovrastimato sicuramente la concentrazione di quell'elemento in quel punto, ma al contrario se venivano sostituiti con un valore uguale a zero la concentrazione di quell'elemento sarebbe stata sottostimata.

La banca dati utilizzata per questa tesi contiene, oltre ai parametri sopracitati, tutte le caratteristiche del punto campionato, come il codice del pozzo, la sua posizione (sia il comune e la via in cui si trova, sia la posizione con X e Y in coordinate Gauss-Boaga), la data in cui è stato campionato e la profondità (in metri) del pozzo.

A questi parametri, già presenti nel database che era stato fornito da ARPAV, sono stati aggiunte due informazioni aggiuntive estrapolate da questi dati; ossia:

- E' stata determinata la campagna durante la quale è stato campionato quel pozzo basandoci sulla data di prelievo del campione. Questo dato è stato inserito nel database nel campo "camp".
- E' stato determinato l'acquifero da cui il pozzo preleva l'acqua tramite l'utilizzo del dato di profondità del pozzo. Per attribuire questo parametro sono stati utilizzati i profili geologici presenti in Cambruzzi et al., 2010 e riportati in questo elaborato in *Tabella 3.1*. Questo dato è stato inserito nel database nel campo "acq".

In *Figura 5.4* è riportata la banca dati contenente i risultati della prima campagna di monitoraggio svolta nel gennaio 2012.

cod_punto	comune	indirizzo	x_gbo	y_gbo	data	camp	prof m	acq	T	HCO3	Br	Ca	Cl	CE	Fe	Mg	Hg	DD_p	pH	K	Eh	Na	SO4
6564	Quinto di Treviso	via Brondi	1747328.94	5062012.66	10-gen-12	1	160	VI	13.5	270	318	36.9	64.4	564	194	19.6	0.7	2.8	7.8	1.7	28.2	66.6	6.7
6573	Treviso	via Noalese	1749202.27	5060711.19	10-gen-12	1	187	VI	14.3	300	267	48.2	54.4	552	5	28	2	3.1	7.7	1.6	154.5	39.2	3
6187	Quinto di Treviso	via San Giuseppe	1747877.09	5061304.78	10-gen-12	1	188	VI	13.9	278	312	48.2	64.3	563	54	26	1.7	1	7.6	1.7	-27.8	44	4.8
6438	Treviso	via Dell'Isola	1749011.01	5059503.73	11-gen-12	1	190	VI	13.9	229	527	63.7	100	615	10	35.5	14.9	2.5	7.7	1.3	97.1	16.2	2.6
6532	Quinto di Treviso	via Giusti	1746836.68	5059782.33	10-gen-12	1	190	VI	9.3	274	228	58.8	48.5	517	5	29.1	1.1	2.1	7.6	1.3	144.5	15.8	2.4
6395	Treviso	via Sant'Angelo	1750456.87	5060202.41	11-gen-12	1	196	VI	14.6	227	96	35.8	18.6	387	10	22.2	0.006	3.1	7.8	1.3	182	22	13.9
6023	Quinto di Treviso	via San Cassiano	1746339.12	5060815.59	10-gen-12	1	200	VI	5.2	304	10	55.2	4.2	435	20	27.5	0.001	6.1	7.6	1.2	174.9	8.3	6.9
6332	Quinto di Treviso	via Noalese	1747763.78	5059981.99	10-gen-12	1	200	VI	13.8	260	279	59.9	55.6	523	5	30.8	3.4	2.5	7.6	1.2	167.7	12	2.5
6085	Treviso	via Boiago	1749394.17	5061158.13	10-gen-12	1	207	VIII	13.7	210	118	29.4	22.5	373	749	17.4	0.9	3.4	7.9	1.2	-78.4	32.1	9.9
6478	Quinto di Treviso	via San Cassiano	1746399.45	5061341.30	10-gen-12	1	207	VIII	13.4	298	34	55.4	9.9	442	5	28	0.002	2.6	7.5	1.2	146.7	8.5	7.9
6488	Treviso	via San Vitale	1748519.13	5057826.67	11-gen-12	1	210	VIII	13.3	254	283	56.7	55.5	516	5	31.6	0.002	3.9	7.6	1.1	190.6	11.5	2.3
6326	Quinto di Treviso	via Giorgione	1746998.79	5058884.02	10-gen-12	1	215	VIII	11.9	320	10	55.3	4	437	5	29.4	0.003	7.2	7.6	1	186.9	6.4	3.5
6297	Preganziol	via Dei Munari	1750084.66	5059689.87	11-gen-12	1	220	VIII	13.8	214	499	59	93.6	573	1570	34.4	1.7	2.9	7.7	1.2	-118	12.5	1.7
6383	Treviso	via Selvatico	1751625.48	5059412.84	11-gen-12	1	220	VIII	14.5	231	96	37.2	18.1	380	5	24.3	0.001	2.4	7.9	1.2	135.8	14.8	7
6061	Treviso	via Maleviste	1748597.58	5057059.22	11-gen-12	1	225	VIII	13.1	284	72	51.8	19.3	446	5	29.6	0.002	4.3	7.6	1	203.7	7.7	3.5
6516	Treviso	via San Trovaso	1750478.48	5057842.98	11-gen-12	1	228	VIII	13.7	217	544	61.4	102.2	595	208	35.9	6	2.4	7.7	1.2	-15.9	12.5	2.7
6006	Casier	via Santi	1754014.90	5056963.35	16-gen-12	1	230	VIII	15.2	213	173	38.1	35.7	402	5	25.2	0.004	1.9	7.8	1.4	150	14.5	3.4
6027	Quinto di Treviso	via Boiago	1747109.93	5060459.35	10-gen-12	1	230	VIII	14	277	217	53.2	44.5	503	40	29.1	5.5	3.5	7.6	1.3	92	12.8	2.8
6371	Casier	via Santi	1753915.31	5059667.20	16-gen-12	1	230	VIII	7.6	203	359	41	68	482	67	27.6	0.012	6.8	7.9	1.8	90	22.3	1.6
6563	Treviso	via Salomoni	1749943.76	5059062.05	11-gen-12	1	240	VIII	13.8	245	348	48	67.4	530	92.4	27.1	3.4	2	7.7	1.4	34	31.2	1.9
6045	Preganziol	via Franchetti	1751451.03	5057591.98	11-gen-12	1	246	VIII	14.3	226	326	41	59.1	489	152	24.9	1	3.6	7.8	1.5	-29.5	21.6	1.5
6163	Casier	via Collegio Palazzi	1753279.25	5056104.24	16-gen-12	1	248	VIII	14.8	204	395	40.6	68	485	203	26.9	0.9	2.6	7.8	1.8	-7	25.1	1.8
6132	Preganziol	via Franchetti	1751786.79	5057248.91	16-gen-12	1	250	VIII	14.7	219	373	40.9	71.9	512	275	25.2	1.1	1.9	7.8	1.6	-26	35.1	1.4
6257	Preganziol	via Baratta Vecchia	1751441.78	5055617.20	16-gen-12	1	250	VIII	14.5	222	387	52.9	78.3	524	138	33.6	3.9	2.3	7.7	1.2	48	10	3
6295	Preganziol	via Marconi	1751709.13	5054625.98	16-gen-12	1	250	VIII	15.7	223	279	50.6	59.5	486	5	31.6	0.001	2.1	7.7	1.3	190	9.6	4.1
6386	Treviso	via Canizzano	1748330.92	5059088.99	11-gen-12	1	250	VIII	13.3	242	382	58.5	75	557	19.5	32.6	3.2	2.7	7.6	1.2	180.1	14.5	2.4
6200	Preganziol	via Munara	1749462.75	5059699.45	16-gen-12	1	255	VIII	15	252	10	43.2	8.2	378	5	26.1	0.002	4.8	7.7	1.1	175	8.3	5.6
6001	Preganziol	via Baratta Vecchia	1750759.00	5056383.00	16-gen-12	1	260	VIII	14.1	218	422	55	82	541	96	34.6	4.1	2.6	7.7	1.2	88	9.7	3.1
6033	Preganziol	via Ferruglio	1752359.90	5056572.25	16-gen-12	1	260	VIII	14.6	221	327	42.4	63.4	490	71	26.6	1.3	5.1	7.8	1.6	105	26.8	1.8
6219	Preganziol	via Casarin	1750546.11	5055214.84	16-gen-12	1	260	VIII	14.7	245	157	48.9	35	437	5	29.5	0.001	2.3	7.7	1.1	200	7.8	4.5

Figura 5.4: banca dati della prima campagna di monitoraggio.

5.3 Metodi utilizzati

Durante lo sviluppo di questa tesi sono stati utilizzati diversi metodi a seconda dei risultati che si desiderava ottenere. Quelli principalmente utilizzati sono tre, ossia:

- Matrice di correlazione lineare
- PCA (Principal Component Analysis)
- Interpolazione spaziale (IDW)

Andiamo ora ad analizzare in dettaglio.

5.3.1 Matrice di correlazione lineare

In statistica la correlazione indica se due variabili variano linearmente tra loro. Questa correlazione tra due variabili può essere diretta, inversa oppure assente. La correlazione è diretta se la variazione di un elemento interessa in via diretta anche l'altro, quindi se all'aumentare (o al diminuire) di una variabile anche l'altra aumenta (o diminuisce), a sinistra in *Figura 5.5*. Mentre è inversa se alla variazione di un elemento corrisponde, in senso contrario, quella dell'altro, quindi se all'aumentare (o al diminuire) di una variabile l'altra diminuisce (o aumenta), a destra in *Figura 5.5*. Questa correlazione tra le due variabili può essere più o meno consistente, infatti se i valori si allineano attorno ad una retta allora la relazione tra le due variabili è elevata, mentre se si distribuiscono casualmente rispetto ad una retta non esiste correlazione lineare.

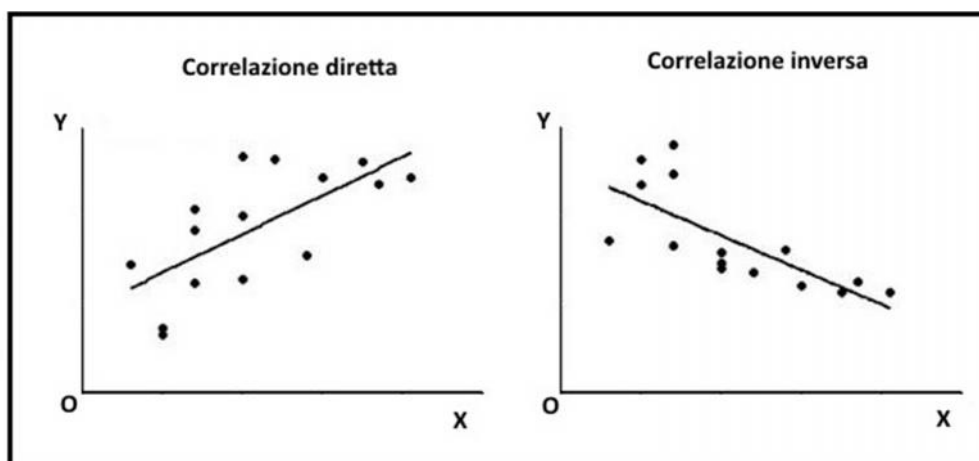


Figura 5.5: rappresentazione di correlazione diretta ed inversa in un sistema di assi cartesiani, X e Y che rappresentano le due variabili.

Per esprimere il grado di correlazione esistente tra due variabili si utilizza il coefficiente di correlazione, tale coefficiente è standardizzato e può assumere valori che vanno da -1.00 (le due variabili sono perfettamente inversamente correlate) a +1.00 (le due variabili sono perfettamente direttamente correlate). Una correlazione uguale a 0 indica che tra le due variabili non vi è alcuna correlazione lineare.

Esistono vari tipi di coefficienti di correlazione, in questo studio è stato utilizzato il coefficiente di correlazione di Pearson (ρ), anche detto coefficiente di correlazione lineare. Date due variabili statistiche X e Y il coefficiente di Pearson è definito come la covarianza divisa per il prodotto delle deviazioni standard delle due variabili (*Formula 5.1*).

$$\rho_{x,y} = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{\text{Cov}(x, y)}{\sqrt{\text{Var}(x)\text{Var}(y)}}$$

Formula 5.1: calcolo del coefficiente di correlazione.

Nella formula sono rappresentate le variabili (x_i, y_i) e la media di queste (\bar{x}, \bar{y}), inoltre con “Cov (x, y)” è rappresentata la covarianza mentre con “Var (x)” e “Var (y)” è rappresentata la varianza delle due variabili. Lo scarto quadratico medio (o deviazione standard) è la radice della varianza delle variabili.

Nello sviluppo di questa tesi è stata calcolata la matrice di correlazione esistente tra i diversi parametri di interesse (*Tabella 5.4*). L’elaborazione è stata svolta in ambiente di lavoro Excel attraverso la funzione “*Correlazione*” in “*Analisi dati*”.

5.3.2 Principal Component Analysis

L’analisi delle componenti principali (PCA) è una tecnica utilizzata nell’ambito della statistica multivariata per la semplificazione e la sintesi dei dati, questa è adatta all’analisi di variabili quantitative. L’obiettivo che questa tecnica si pone è quello di costruire delle nuove variabili, ottenute come combinazioni lineari delle variabili originarie, che siano in numero ridotto rispetto alle originali ed in grado di spiegare una porzione rilevante della varianza totale dei dati. Le componenti principali sono combinazioni lineari delle variabili osservate, ordinate in base ad un criterio di

rilevanza informativa. Questo metodo ha una forte connotazione “geometrica” e si basa sulla teoria delle matrici simmetriche.

La PCA è quindi una tecnica utilizzata per calcolare la correlazione tra le variabili che compongono il dataset analizzato. Questa viene usata soprattutto nel caso in cui il dataset è di grandi dimensioni con elevato numero di variabili e di osservazioni, perché proiettando i dati su due grafici (score plot e loading plot) permette di ottenere informazioni di correlazione da tutto il dataset contemporaneamente. Quindi se si considera una variabile d’interesse (in questo elaborato il mercurio), tramite la PCA è possibile osservare simultaneamente la correlazione con le altre variabili (al contrario della correlazione bivariata in cui si analizza la correlazione tra una coppia di variabili).

La PCA lavora sulla minimizzazione della varianza, infatti se si considera una serie di dati, questi si dispongono all’interno dello spazio delle componenti principali con diversi andamenti. Ad esempio se si osserva una distribuzione circolare (2D) o sferica (3D) dei dati nello spazio questo vuol dire che la varianza tra le varie osservazioni è omogenea e quindi che essa è equamente ripartita tra tutte le osservazioni. Questa è una situazione rara quando si lavora con dati sperimentali e spesso capita di trovare delle distribuzioni dei dati nello spazio assimilabili ad una forma ellittica (come nel grafico a sinistra in *Figura 5.6*). Questo significa che i vari dati contribuiscono in maniera differente alla varianza. Per poter spiegare la maggior varianza possibile rappresentata nel grafico, la PCA applica una rotazione degli assi originali in modo tale da trovare quelle direzioni che spieghino la maggior parte di essa. Gli assi originali di partenza possono essere presenti in numero variabile da 2 ad n assi poiché il loro numero dipende dal numero di variabili ed il numero delle osservazioni considerate nell’analisi. In generale il numero massimo di componenti principali è uguale al minore dei due. Tuttavia analizzare ed interpretare un dato sotto forma di nuvola di punti in uno spazio ad n dimensioni risulta essere molto complicato. Il metodo, quindi, per semplificare l’analisi utilizza delle matrici di covarianza (o correlazione) per ruotare gli assi originali e per calcolare tutte le componenti principali. Nel caso del grafico in *Figura 5.6* è riportato un esempio della rotazione degli assi compiuta dall’algoritmo per la PCA, i due assi ruotati PC1 e PC2 descrivono rispettivamente la massima e la minima varianza del dataset.

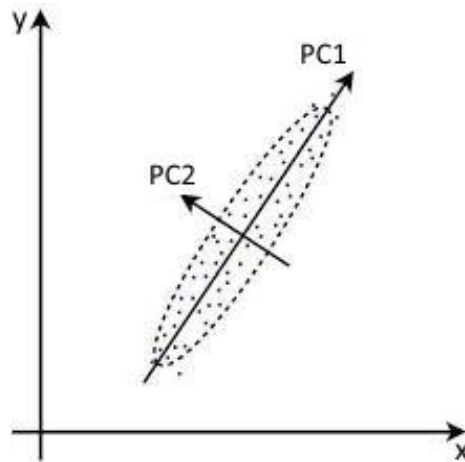


Figura 5.6: rappresentazione delle componenti principali che descrivono l'insieme dei dati.

L'utilizzo delle componenti principali offre il vantaggio di poter attuare l'analisi dei dati non più su un numero elevato di variabili ma sulle poche componenti principali che descrivono la maggior parte della varianza, solitamente già con le prime tre componenti principali è descritta la maggior parte della varianza. Grazie alla costituzione di queste è possibile ottenere i valori di varianza, e grazie a questi ottenere implicitamente delle informazioni riguardo alle correlazioni esistenti tra i vari elementi. Infatti, come si può notare dalla *Formula 5.1*, la correlazione lineare dipende anche dalla varianza; quindi se si trovano le componenti principali che descrivono la varianza del dataset, implicitamente queste forniscono anche informazioni di correlazione.

Ogni componente principale trovata dal sistema permette di spiegare una certa percentuale di varianza dei dati, anche se solitamente la maggior parte della varianza totale dei dati è spiegata dalle prime componenti principali, mentre le ultime componenti hanno varianza piccola o addirittura nulla (rumore). La prima componente principale (PC1) estrae dai dati la massima quantità di informazioni mentre le componenti successive (seconda, terza, quarta, ecc.) ottimizzano l'informazione residua. Quindi di norma è possibile considerare solamente le prime due componenti principali (PC1 e PC2) perché generalmente assieme descrivono la maggior parte della varianza.

Per definire in maniera corretta quante componenti principali considerare per l'analisi dei dati posso usare lo "screeplot" (*Figura 5.7*), dove sono rappresentate tutte le componenti principali create e la varianza che descrivono. Il punto in cui si nota un brusco cambio di pendenza rappresenta l'ultimo valore di PC da considerare, quindi la *Figura 5.7* dà un'indicazione di quante PC vanno considerate, in questo caso risulta sensato considerarne due (PC1 e PC2).

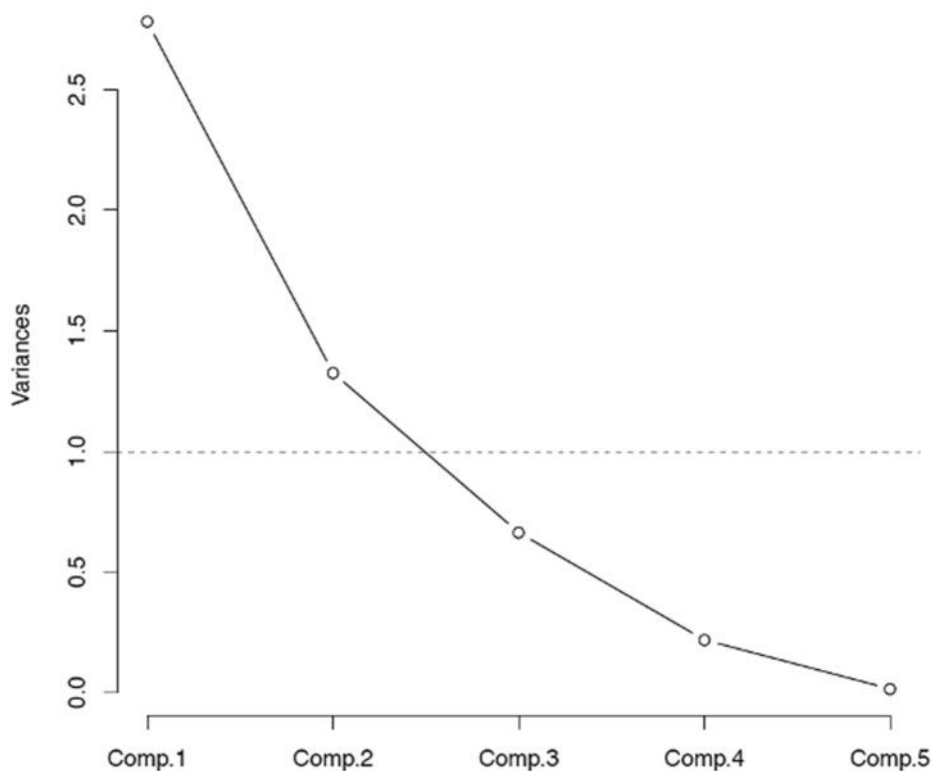


Figura 5.7: rappresentazione di uno screeplot.

Solitamente è consigliato considerare il minor numero di componenti principali possibile poiché più ne vengono considerate e più diventa complicato giustificare le correlazioni che ne risultano, inoltre spesso già le prime due spiegano una percentuale significativa. Per analisi di dati ambientali si considera un buon risultato la descrizione di almeno il 45 % della varianza del dataset, questo perché i dati in campo ambientale sono caratterizzati da grande variabilità. Infatti i dati ambientali hanno spesso problemi legati alla possibile presenza di hot spot, questi punti provocano un'elevata varianza poiché sono completamente differenti dai valori delle restanti osservazioni.

Fino ad ora è stato descritto come definire le varie componenti principali e come discriminare, tramite lo screeplot, il numero di PC da considerare per l'analisi dei dati. Ora è possibile descrivere i due grafici che permettono di analizzare i risultati ottenuti, ovvero lo "score plot" (Figura 5.8) ed il "loading plot" (Figura 5.9). Tramite lo score plot è possibile plottare le varie misurazioni in un sistema con gli assi originali sostituiti dagli assi delle prime due componenti principali, quindi la variabile x sarà sostituita dalla PC1, mentre la variabile y sarà sostituita dalla PC2. Grazie a questo grafico è possibile determinare se alcuni punti si raggruppano formando dei cluster, tutti i punti raggruppati hanno caratteristiche simili in termini di PC e variabili che le influenzano.

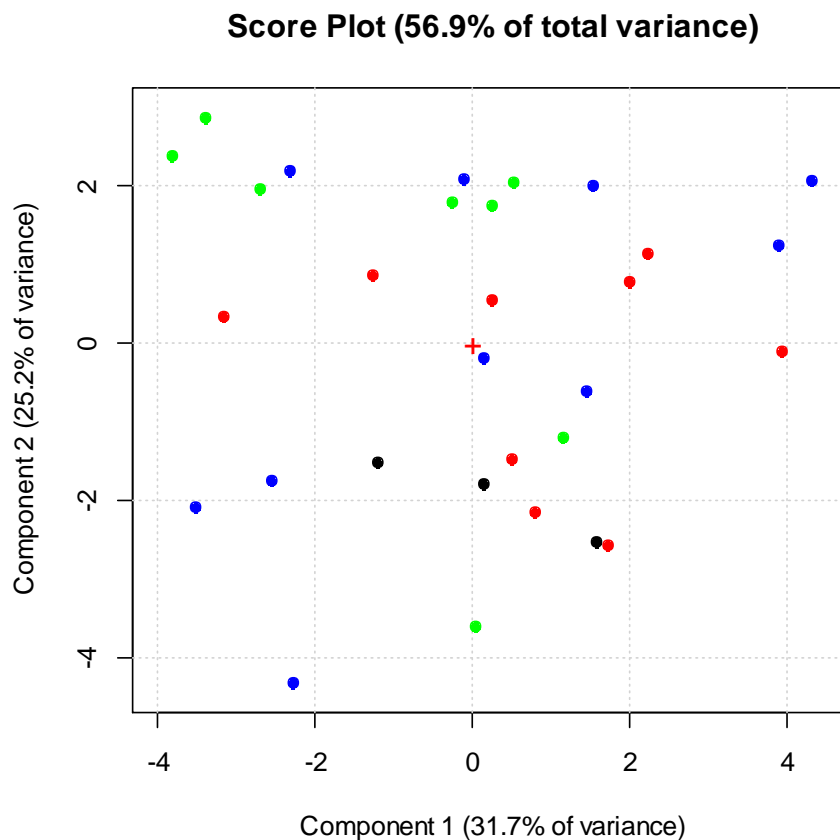


Figura 5.8: rappresentazione dello score plot della prima campagna. In alto è riportata la varianza totale descritta dalle due componenti principali.

Per determinare quali variabili hanno una maggior influenza nelle PCA si utilizza il loading plot, nel quale viene rappresentato come una variabile maggiormente distante dal centro del grafico ha una maggiore influenza, mentre al contrario una variabile molto vicina al centro del grafico è praticamente ininfluenta.

Inoltre da questo grafico è possibile ottenere delle informazioni riguardanti la correlazione tra le varie variabili che costituiscono il dataset. Infatti in base alla posizione che assumono le variabili in questo plot si può definire se tra loro sono direttamente correlate, inversamente correlate o non correlate. Se tracciando una retta che congiunge una variabile al centro questa interseca un'altra variabile allora le due variabili sono totalmente correlate tra loro ed il coefficiente di correlazione tra le due risulta essere +1 (nella *Figura 5.9* è il caso dell'Eh e del HCO₃). Mentre nel caso in cui due variabili siano simmetriche rispetto al centro del grafico, allora queste due variabili sono inversamente correlate ed il loro coefficiente di correlazione risulta essere -1 (nella *Figura 5.9* è il caso dell'Hg e del SO₄). Nel caso in cui delle variabili siano disposte in maniera ortogonale rispetto al centro, queste non sono per niente correlate tra loro ed il loro coefficiente di correlazione risulta essere 0. Da questo si può definire la correlazione esistente tra tutte le variabili rappresentate nel grafico, infatti se due variabili sono vicine ma non coincidono queste avranno correlazione diretta ma il loro coefficiente di correlazione avrà un valore compreso tra 1 e 0 (nella *Figura 5.9* è il caso del Hg e del Cl). Lo stesso ragionamento vale per definire la correlazione inversa tra due parametri.

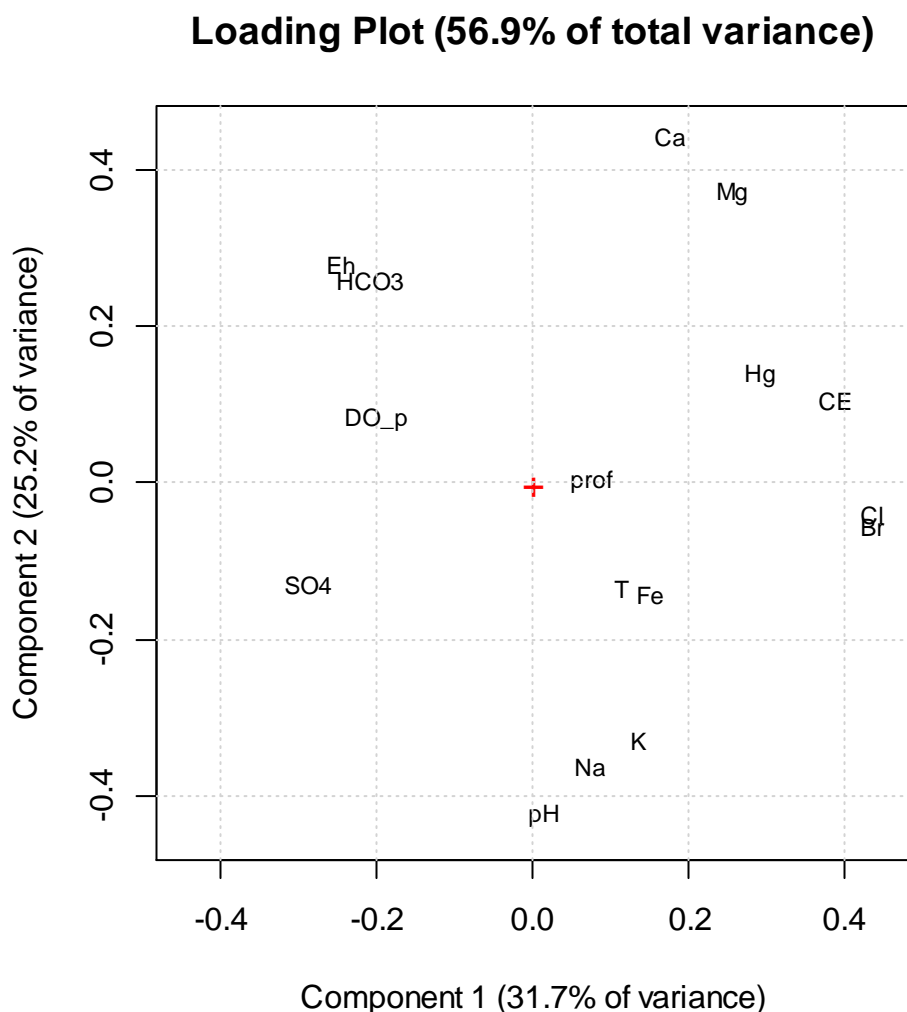


Figura 5.9: rappresentazione del loading plot della prima campagna. In alto è riportata la varianza totale descritta dalle due componenti principali.

Comparando il loading plot con lo score plot è possibile definire quali siano le variabili che influenzano di più i vari gruppi di valori. Infatti i due grafici hanno struttura uguale, con gli assi costituiti dalle componenti principali analizzate, quindi è possibile confrontarli per ricavare delle informazioni riguardo alla correlazione esistenti tra i vari punti e le variabili.

5.3.3 Interpolazione spaziale:

I metodi di interpolazione spaziale consentono di stimare il valore di una determinata grandezza in punto dello spazio in cui non si ha alcuna informazione. Questa operazione viene svolta fornendo come input dei valori conosciuti in punti campionati; poi, tramite l'interpolazione scelta vengono stimati i valori non conosciuti.

Svolgendo questa operazione sarà attribuito un valore al punto privo di misura che è funzione dei valori analizzati nei punti conosciuti vicini a questo. Quindi è possibile ottenere il valore stimato di un parametro in un punto non campionato basandosi sui valori della grandezza registrati in alcuni punti campionati prossimi alla zona d'interesse.

Esistono diverse funzioni di interpolazione spaziale ma nello svolgimento di questa tesi è stata utilizzata una delle più semplici, la funzione IDW (Inverse Distance Weighted) attraverso la quale è possibile determinare i valori di tutti i punti sulla mappa calcolando una funzione di tipo lineare e partendo da una serie di punti di input di cui è conosciuto il valore della variabile (Figura 5.10).

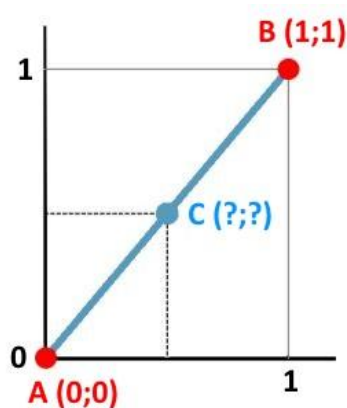


Figura 5.10: funzione di interpolazione IDW, il valore del punto intermedio C (evidenziato in azzurro) è stimato in base alla distanza rispetto ai punti misurati A e B (evidenziati in rosso). In questo caso il valore di C sarà (0.5;0.5) essendo linearmente equidistante dai punti misurati (GISGeography - Inverse Distance Weighting Interpolation, modificato).

Il peso assegnato è legato alla distanza tra un punto di input e il punto sul quale si vuole calcolare il valore della variabile, attribuendo un valore proporzionale alla distanza tra

due punti adiacenti. Quindi il peso della variabile mappata cambia in base alla distanza dalla sua posizione campionata: maggiore è la distanza tra il punto di input e punti d'interesse, minore è l'influenza del valore di input.

In *Figura 5.11* si può vedere come determinare il valore di un punto d'interesse (qui evidenziato in viola) basandosi sui valori di tre punti con valore della variabile noto ed a distanza nota (evidenziati in rosso). La figura in alto riporta la disposizione spaziale dei punti, mentre nella figura in basso è riportato il risultato dell'interpolazione tramite IDW.

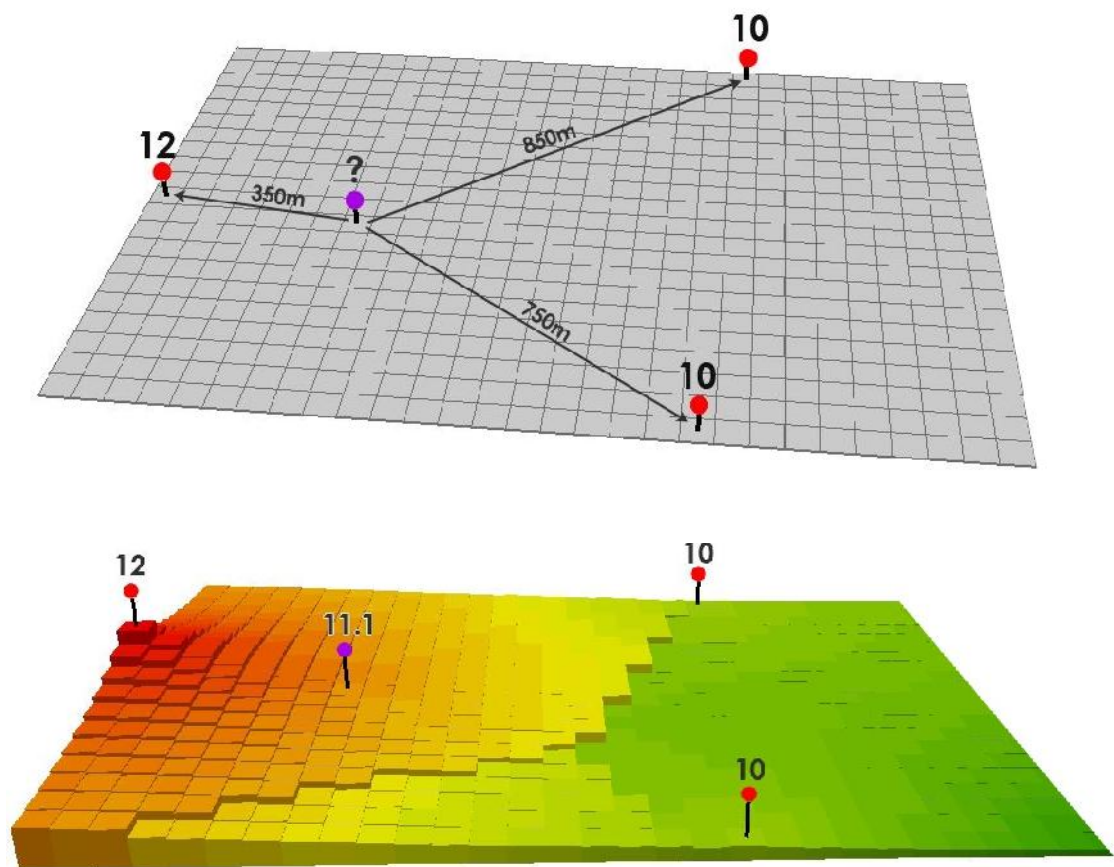


Figura 5.11: definizione del valore della variabile in un punto non campionato qualsiasi (punto viola) calcolato tramite il metodo dell'IDW rispetto a tre punti campionati (punti rossi) di cui si conosce il valore della variabile e la distanza dal punto d'interesse (GISGeography - Inverse Distance Weighting Interpolation, modificato).

Grazie a questo metodo di interpolazione è quindi possibile determinare il valore del parametro in punti non campionati tramite la conoscenza dei valori dello stesso parametro in punti noti e della loro distanza dal punto da stimare. Per calcolare il valore della variabile nel punto d'interesse si utilizza la *Formula 5.2*. Questa esprime come il valore della variabile ricercata (x) è dato dal rapporto tra due sommatorie, ossia dalla sommatoria, per ogni punto conosciuto, del rapporto tra il valore della variabile in quel punto (x_i) e la sua distanza dal punto in studio (d_i) fratto la sommatoria, per ogni punto conosciuto, dell'inverso della distanza dal punto di studio (d_i).

$$x = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{d_i} \right)}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{d_i} \right)}$$

Formula 5.2: determinazione del valore della variabile x in un punto non campionato tramite IDW (GISGeography - Inverse Distance Weighting Interpolation, modificato).

Nel caso presentato in *Figura 5.9* è stata utilizzata la *Formula 5.2* per poter determinare il valore della variabile nel punto viola. Infatti svolgendo la formula si avrà $[(12/350) + (10/750) + (10/850)] / [(1/350) + (1/750) + (1/850)]$ il cui risultato è 11.1, ossia il valore della variabile ricercata in quel punto.

Nello sviluppo di questa tesi sono state prodotte delle interpolazioni di tipo IDW per descrivere la distribuzione spaziale delle concentrazioni del mercurio e di altri tre elementi che sono risultati ad esso correlati. Le interpolazioni sono state svolte in ArcGIS utilizzando gli strumenti disponibili nella sezione "*Geostatistical analyst*" grazie alla quale si possono svolgere differenti metodi di interpolazione.

6. Risultati ottenuti

6.1 Matrice di correlazione lineare

Inizialmente, per determinare le relazioni tra le coppie di parametri disponibili, sono state calcolate tre diverse correlazione tra tutti i punti campionati nelle 23 campagne. In *Tabella 6.1* sono riportate le variabili considerate nelle tre matrici di correlazione calcolate.

1° Correlazione	2° Correlazione	3° Correlazione
prof	prof	prof
NH4	NH4	-
As	As	-
HCO3	HCO3	HCO3
Bo	-	-
Br	Br	Br
Cd	-	-
Ca	Ca	Ca
Cl	Cl	Cl
Cr	-	-
Fe	Fe	Fe
I	I	-
Mg	Mg	Mg
Mn	Mn	-
Hg	Hg	Hg
Ni	-	-
NO3	NO3	-
pH	pH	pH
Pb	-	-
K	K	K
Cu	-	-
Se	-	-
Na	Na	Na
SO4	SO4	SO4
Zn	-	-
Eh	Eh	Eh
T	T	T
CE	CE	CE
DO_p	DO_p	DO_p
TOT:	29	21

Tabella 6.1: parametri analizzati nelle tre matrici di correlazione calcolate.

La prima matrice di correlazione è stata calcolata considerando tutti i parametri presenti nel database. In questo caso sono stati analizzati i valori di ventinove parametri (*Tabella 6.1*). Per poter calcolare questa matrice di correlazione è stato necessario eliminare tutti i campioni in cui almeno un parametro presentava valore nullo o inesistente. Questa operazione ha portato ad una perdita elevata di campioni utilizzabili, infatti dei 604 punti iniziali solamente 30 risultavano essere adeguati per la correlazione.

Dal risultato ottenuto è stato possibile definire come il mercurio sia correlato direttamente con bromo (+0.5935), calcio (+0.517), cloro (+0.598) e conducibilità elettrica (+0.628). Ma considerata la poca rappresentatività dei dati (più del 95% dei dati totali non sono stati analizzati) e l'elevato numero di variabili non significative è stato deciso di diminuire il numero di parametri considerati e calcolare una seconda matrice di correlazione. Questa operazione ha portato all'eliminazione di otto parametri (Bo, Cd, Cr, Ni, Pb, Cu, Se, Zn), tra i ventinove iniziali, ed all'aumento del numero di misurazioni analizzate.

La seconda correlazione svolta si è quindi basata su 21 parametri, riportati in *Tabella 6.1*, ed anche in questo caso è stato necessario eliminare quei campioni in cui almeno uno dei parametri analizzati presentava valore nullo o inesistente. Questa operazione ha portato ad una lieve diminuzione dei punti utilizzabili per il calcolo della seconda matrice di correlazione, infatti dei 604 iniziali ben 569 punti sono stati utilizzati (la tabella è stata riportata in Appendice A1).

Dai risultati ottenuti è stato possibile notare come venga confermata la correlazione esistente tra mercurio e bromo (+0.626), calcio (+0.584), cloro (+0.654) e conducibilità elettrica (+0.690). Ma in questo caso viene segnalata anche una correlazione del mercurio con ferro (+0.504), iodio (+0.658) e magnesio (+0.586). In questo caso i campioni analizzati erano rappresentativi ma erano ancora presenti delle variabili poco significative. Quindi è stato deciso di diminuire ulteriormente il numero di parametri analizzati e calcolare una terza matrice di correlazione sui dati considerati. Questa operazione ha portato all'eliminazione di cinque parametri (NH₄, As, I, Mn, NO₃). Questi parametri sono stati eliminati perché più del 33% delle misurazioni avevano valore inferiore al loro limite di quantificazione (LOQ). A questi punti infatti è stato assegnato un valore pari alla metà del loro LOQ, ma attuare questa sostituzione porta a degli errori nell'interpretazione dei risultati ed è per questo motivo che questi parametri sono stati eliminati.

La terza matrice di correlazione calcolata si è quindi basata su 16 parametri, riportati in *Tabella 6.1*, anche in questo caso è stato necessario eliminare quei campioni in cui almeno uno dei parametri analizzati presentava valore nullo o inesistente. Questo ha portato ad una lieve diminuzione dei punti utilizzabili per il calcolo infatti, come nel

caso precedente, dei 604 punti iniziali sono risultati idonei all'analisi 569 punti. In *Figura 6.1* è riportato il risultato della terza matrice di correlazione, dove sono stati evidenziati in giallo i parametri con cui il mercurio risulta essere significativamente correlato, in maniera diretta o inversa, con valori di coefficiente di correlazione superiori a +0.5 ed inferiori a -0.5.

	prcf	i/CO4	Dr	Ca	Cl	Fe	Mg	Hg	pH	K	Na	SO4	Et	T	CC	DO_p
prcf	1															
HCO4	0.252195	1														
Br	0.154567	-0.182015	1													
Ce	-0.04998	-0.22345	0.45292	1												
Cl	0.114663	-0.13042	0.985345	0.482528	1											
Fe	0.013997	-0.02016	0.40283	0.060538	0.404288	1										
Mg	0.210377	-0.23232	0.588396	0.900342	0.6035	0.13659	1									
Hg	-0.07561	-0.12145	0.642236	0.52149	0.575907	0.354264	0.534389	1								
pH	0.205784	0.469725	-0.15369	-0.77589	-0.71366	0.114711	-0.53663	-0.24033	1							
K	0.063284	0.108947	0.267176	-0.34201	0.225138	0.178174	-0.25769	-0.04694	0.362147	1						
Na	-0.4254	-0.07043	0.156418	-0.49226	0.150153	0.122855	-0.57143	-0.02986	0.318746	0.542223	1					
SO4	0.20835	0.0118	0.55451	0.56934	0.50579	0.16505	0.52239	0.33627	0.400535	0.00124	0.15358	1				
Et	-0.22772	-0.15995	-0.5021	0.118016	-0.4737	-0.62033	0.017737	-0.31418	-0.30743	-0.37381	-0.26111	0.196373	1			
T	0.288692	0.154181	0.037265	-0.22752	-0.00879	-0.00802	-0.14604	-0.10346	0.28792	0.132164	0.025228	0.070092	-0.16435	1		
CC	-0.17675	-0.30883	0.851774	0.674454	0.880758	0.29493	0.655263	0.659458	-0.48187	0.115757	0.201858	-0.51414	-0.24247	-0.15471	1	
DO_p	-0.17015	-0.02012	-0.42347	0.002536	-0.41208	-0.0733	-0.03509	-0.15902	-0.01182	-0.15598	-0.1151	0.217112	0.322005	-0.21622	-0.22479	1

Figura 6.1: terza correlazione svolta in cui sono stati considerati 569 punti e 16 variabili.

Considerando i risultati rappresentati in *Figura 6.1* si può confermare ulteriormente la correlazione esistente tra mercurio e bromo (+0.642), calcio (+0.521), cloro (+0.676), magnesio (+0.538) e conducibilità elettrica (+0.659).

Considerando i parametri analizzati ed il numero elevato di punti rappresentati, i risultati ottenuti da questa terza correlazione sono stati considerati affidabili.

Evidenziate le correlazioni esistenti tra le coppie di parametri è stato quindi possibile sviluppare un'analisi più di dettaglio distinguendo come variano le correlazioni nei diversi acquiferi. Per fare questa operazione sono stati riutilizzati i dati della terza matrice di correlazione, che sono stati suddivisi in tre database differenti in base all'acquifero a cui appartengono. I database così generati sono stati denominati in base all'acquifero a cui si riferiscono (ossia "Acq VI", "Acq VII" e "Acq VIII") e su questi sono state definite le correlazioni esistenti tra i 16 parametri analizzati.

Dei 569 punti totali quelli che appartengono al sesto acquifero (Acq VI) sono 131, quelli che appartengono al settimo (Acq VII) sono 142 mentre quelli dell'ottavo (Acq VIII) sono 296. Verranno ora considerate le correlazioni esistenti tra i 16 parametri analizzati nei diversi acquiferi.

6.1.1 Sesto acquifero

In *Figura 6.2* sono riportati i risultati ottenuti dalla matrice di correlazione dei dati relativi al sesto acquifero.

	prof	T	HCO3	Br	Ca	Cl	CE	Fe	Mg	Hg	DO_p	pH	K	Et	Na	SDI
prof	1															
T	0.01704	1														
HCO3	0.067249	-0.03183	1													
Br	0.40382	0.00676	0.325	1												
Ca	0.532152	-0.06828	0.244458	0.258372	1											
Cl	-0.41755	-0.03686	-0.30702	0.381561	0.280940	1										
CE	-0.47366	-0.05422	0.107818	0.878777	0.337047	0.900163	1									
Fe	-0.37055	-0.02506	-0.19906	0.335264	-0.17894	0.317598	0.318307	1								
Mg	0.621614	-0.11878	0.091724	0.301122	0.92208	0.309658	0.302178	-0.19528	1							
Hg	0.009378	-0.03859	-0.33938	0.726372	0.507877	0.752433	0.609601	0.125402	0.563192	1						
DO_p	-0.0245	-0.07764	0.381195	-0.31982	0.07832	-0.32652	-0.12638	-0.03578	-0.02593	-0.13218	1					
pH	-0.42326	0.12037	-0.37146	-0.09224	-0.71094	-0.10856	-0.20843	0.272166	-0.62898	-0.20354	0.11321	1				
K	0.51708	0.010703	0.075098	0.246629	0.42723	0.213156	0.313385	0.381965	0.40686	0.13995	0.08309	0.284178	1			
Et	0.510489	-0.05012	0.303504	-0.47782	0.229457	-0.47262	-0.40537	-0.72951	0.256765	-0.19306	0.185675	-0.24369	-0.35727	1		
Na	0.90471	0.033227	0.041732	0.312271	0.66754	0.318794	0.418762	0.373052	0.70596	0.133	0.36086	0.449738	0.658608	0.46596	1	
SDI	-0.06765	0.118366	-0.49533	-0.49745	-0.74975	-0.52742	-0.73367	-0.00358	-0.67029	-0.41196	0.022178	0.623622	0.01139	-0.01512	0.108497	1

Figura 6.2: matrice di correlazione sesto acquifero (Acq VI).

Dai risultati ottenuti si può definire che la concentrazione di mercurio nelle acque del sesto acquifero è ancora direttamente correlata alla concentrazione di bromo, calcio, cloro, magnesio ed alla conducibilità elettrica. Quindi per quanto riguarda questo acquifero vengono confermate le relazioni già precedentemente definite nelle correlazioni generali.

6.1.2 Settimo Acquifero

Inizialmente è stata calcolata la matrice di correlazione di tutti i dati relativi al settimo acquifero, i risultati ottenuti in questo caso però si discostano da quelli ottenuti fino ad ora. Infatti dalle correlazioni svolte per il settimo acquifero si nota che il mercurio risulta ancora correlato direttamente con il bromo, con il cloro e con la conducibilità elettrica, ma non più con il calcio. Inoltre si evidenzia come il mercurio sia fortemente correlato con il ferro (+0.8326) ed inversamente correlato con il potenziale di

ossidoriduzione (-0.575). Questo valore di correlazione tra mercurio e ferro è legato a due punti campionati (6085 e 6297) in cui si registra un'elevata concentrazione di questi elementi (la matrice di correlazione è stata riportata in Appendice A2). Dalla matrice di correlazione si nota inoltre che il ferro è correlato inversamente anche con l'Eh, quindi al diminuire dell'Eh aumenta il contenuto in ferro. Questo risultato è corretto in quanto al diminuire dell'Eh posso aver maggiore dissoluzione degli ossidi di ferro e quindi un arricchimento di questo elemento nell'acqua. Inizialmente gli elevati valori di ferro registrati in questi punti erano stati considerati come errori di trascrizione, ma dato che sono stati riscontrati valori elevati in tutta la serie temporale l'ipotesi iniziale è stata abbandonata. Considerare questo ferro di origine antropica, dovuto alle lavorazioni presenti nella zona, risulta essere complicato. Quindi, dato che questo fenomeno si registra solamente in due punti e che ad alte concentrazioni di ferro si registrano anche alte concentrazioni di mercurio, questa potrebbe essere una condizione sito specifica in cui anche il ferro può influenzare le variazioni di concentrazioni del mercurio.

Dato che questa falda risulta essere l'unica in cui è presente una correlazione tra mercurio e ferro, sono stati eliminati i due punti anomali ed è stata effettuata la correlazione sui dati rimanenti (ossia su 109 punti). Il risultato di questa nuova correlazione è riportato in *Figura 6.3*. Da questa si può notare come gli esiti siano differenti da quelli ottenuti precedentemente e le correlazioni riscontrate siano concordanti con quelle degli altri acquiferi. La presenza di una correlazione tra mercurio e ferro, tuttavia, meriterebbe un maggior approfondimento per capire la sua reale consistenza ed eventualmente far luce su di un processo geochimico che possa accomunare i due elementi.

prof	T	HCO3	Br	Ca	Cl	CE	Fe	Mg	Hg	DO_p	pH	K	Et	Na	SO4	
T	0.03548	1														
HCO3	-0.22841	-0.19854	1													
Br	-0.22326	-0.02557	-0.50465	1												
Ca	0.52356	0.27321	0.635022	0.282339	1											
Cl	-0.23452	-0.07218	-0.49571	0.985223	0.30875	1										
CE	-0.45614	-0.21338	0.121003	0.754241	0.805330	0.790166	1									
Fe	-0.15407	-0.3043	0.001798	0.217259	0.164908	0.214675	0.272449	1								
Mg	-0.30779	-0.32453	0.427022	0.50548	0.90164	0.52574	0.895327	0.297362	1							
Hg	-0.237	-0.02515	-0.24697	0.657336	0.280085	0.637942	0.562253	0.342073	0.304631	1						
DO_p	0.220564	-0.21115	0.41436	-0.3725	0.130405	-0.37117	-0.11172	0.031601	0.123431	-0.22572	1					
pH	0.382944	0.353079	-0.0974	-0.02236	-0.832	-0.03688	-0.5311	-0.05019	-0.69447	-0.07295	-0.1439	1				
K	0.16867	0.02169	0.46565	0.345893	0.09776	0.342989	0.099151	0.032092	0.03063	0.233143	0.10581	0.247947	1			
Et	0.051498	-0.01199	0.371547	-0.35051	0.03936	-0.34775	-0.15559	-0.06228	-0.02629	-0.20693	0.303944	-0.13815	-0.26869	1		
Na	0.021093	0.227967	-0.54365	0.608672	-0.49975	0.508507	0.015561	0.044024	-0.32666	0.426336	-0.48321	0.627067	0.523012	-0.30452	1	
SO4	-0.220047	0.227533	-0.10233	-0.51171	-0.41158	-0.50623	-0.59985	-0.1527	-0.67071	-0.32765	-0.1727	0.235592	0.189061	0.013116	0.086891	1

Figura 6.3: correlazione settimo acquifero senza considerare i punti 6085 e 6297.

Questi risultati confermano che anche nel settimo acquifero si riscontra una correlazione tra il mercurio e bromo, cloro e conducibilità elettrica.

6.1.3 Ottavo acquifero

In Figura 6.4 sono riportati i risultati ottenuti nella matrice di correlazione dei dati relativi all'ottavo acquifero.

prof	T	HCO3	Br	Ca	Cl	CE	Fe	Mg	Hg	DO_p	pH	K	Et	Na	SO4	
T	0.409342	1														
HCO3	-0.2891	-0.25424	1													
Br	-0.55434	-0.20332	-0.34945	1												
Ca	-0.50259	-0.43554	0.242183	0.706754	1											
Cl	-0.3821	-0.2777	-0.33701	0.982059	0.771378	1										
CE	-0.47675	-0.37815	-0.04175	0.929751	0.85616	0.353586	1									
Fe	-0.19946	-0.04307	-0.30543	0.456351	0.102516	0.454565	0.387578	1								
Mg	0.33263	0.32881	0.05087	0.78526	0.911959	0.314411	0.34574	0.275699	1							
Hg	-0.53106	-0.42418	0.14305	0.63588	0.775685	0.574133	0.748503	0.414445	0.705208	1						
DO_p	0.178189	-0.18725	0.153404	-0.38869	-0.18776	-0.36964	-0.50128	-0.12862	-0.18305	-0.11652	1					
pH	0.509396	0.393663	-0.42555	-0.52302	-0.76806	-0.54258	-0.69717	-0.10192	-0.70085	-0.53995	0.165306	1				
K	0.212378	0.218703	-0.43252	0.010997	-0.11457	-0.03575	-0.15812	0.142121	-0.35769	-0.31759	-0.01477	0.389883	1			
Et	0.094341	-0.07851	0.348361	-0.37855	-0.06959	-0.33749	-0.23526	-0.64588	-0.09867	-0.31187	0.245349	-0.0511	-0.30438	1		
Na	-0.02132	0.081515	-0.13491	0.073230	-0.41632	0.038325	0.004547	0.163279	-0.43033	-0.15311	-0.1155	0.208391	0.531384	-0.22072	1	
SO4	0.313181	0.179655	0.08025	0.62355	0.46518	0.64696	0.60321	0.26769	0.43653	0.31065	0.419651	0.414184	0.057728	0.300529	0.00162	1

Figura 6.4: matrice di correlazione ottavo acquifero (Acq VIII).

Dai risultati ottenuti si può definire che, in questo acquifero, la concentrazione di mercurio nelle acque è direttamente correlata alla concentrazione di bromo, calcio, cloro, magnesio ed alla conducibilità elettrica. Queste correlazioni concordano in gran parte con quelle registrate negli altri due acquiferi, qui però si nota anche una correlazione inversa tra il mercurio ed il pH (-0.540). Quindi per quanto riguarda l'ottavo acquifero vengono riconfermate le relazioni già precedentemente definite per la sesta e la settima falda.

Tutte le matrici di correlazione descritte sono state svolte per determinare quali sono i parametri correlati con il mercurio e che quindi ne influenzano le concentrazioni nelle acque sotterranee e nei suoli. Dai risultati ottenuti è stato possibile determinare come gli elementi chimici che presentano un comportamento simile al mercurio in tutti gli acquiferi sono quattro, ossia bromo (Br), calcio (Ca), cloro (Cl) e magnesio (Mg).

6.2 Analisi delle componenti principali

L'analisi delle componenti principali è stata utilizzata in questa tesi per definire, nel campo della statistica multivariata, se la concentrazione di mercurio poteva essere correlata ad altri fattori. Per lo svolgimento delle PCA sono stati utilizzati gli stessi database su cui si è basato il calcolo delle matrici di correlazioni nei diversi acquiferi così da rendere possibile il confronto tra i risultati delle due tecniche. Quindi il calcolo delle componenti principali si basa sui 16 parametri descritti in *Tabella 6.1*.

Per svolgere tutte le PCA sono state calcolate cinque componenti principali, delle quali sono state utilizzate solo le prime due (PC1 e PC2) poiché assieme spiegano in ogni situazione più del 45% della varianza dei dati. Quindi poiché i dati sono di tipo ambientale, la descrizione di più del 45% della varianza è considerato un risultato affidabile per la descrizione del campione. In questo caso, considerando solamente le prime due componenti principali, generalmente è stato possibile descrivere all'incirca il 60% della varianza.

Inizialmente sono state calcolate le PCA considerando la totalità dei punti (569) calcolati in tutte le campagne senza distinzioni di alcun genere. Il risultato di questa analisi è riportato in *Figura 6.5* dove sono rappresentati il loading plot a sinistra e lo score plot a destra. Nello score plot, ai valori è stato attribuito un colore in base al

comune di appartenenza, nero per i punti di Casier, rosso per quelli di Preganziol, verde per Quinto di Treviso e blu per i punti di Treviso.

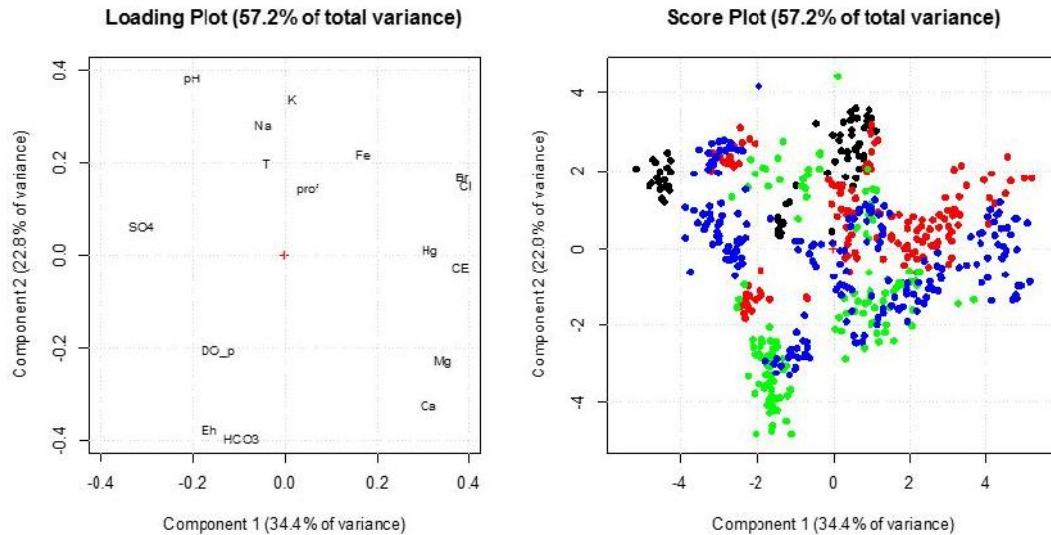


Figura 6.5: loading plot e score plot calcolati considerando tutti i punti analizzati. I punti nello score plot sono rappresentati con un colore diverso in base ai comuni in cui sono ubicati (nero – Casier, rosso – Preganziol, verde – Quinto di Treviso, blu – Treviso).

Da questi due grafici è possibile notare come ogni comune tende a formare dei cluster distinti, i quali rappresentano un insieme di punti con caratteristiche e correlazioni differenti. Inoltre il confronto tra i punti rappresentati nello score plot e gli autovettori presenti nel loading plot mi permette di definire, per ogni comune, quali sono le variabili con influenza maggiore nei vari cluster. Per esempio nei dati del comune di Casier (nero) si può notare la distinzione di tre cluster, i quali sono tutti con valori positivi della componente principale 2. Da questo posso affermare che i punti di Casier sono influenzati principalmente da variabili come SO4, Fe, T, Na, K e saranno poco influenzati da variabili come Eh ed HCO3.

Da questo confronto è possibile anche ottenere delle informazioni legate ai singoli elementi, infatti dalla *Figura 6.8* si può dedurre che i punti che presentano una maggior concentrazione di mercurio sono quelli appartenenti ai comuni di Preganziol (rosso) e di Treviso (blu). Mentre i punti dei comuni di Casier (nero) e di Quinto (verde), dato

che nei grafici non si concentrano attorno al mercurio, avranno concentrazioni poco importanti dell'elemento.

Dallo score plot calcolato, considerando tutti i punti di tutte le campagne, è possibile notare come per ogni comune i punti si organizzano in cluster, i quali però non sono mai ben separati dai cluster degli altri comuni. Quindi, presentando clusterizzazione simile, si può definire che l'aspetto spaziale non risulta essere significativo nei fenomeni che causano una concentrazione differente di mercurio nei vari punti.

Dopo aver dimostrato che spazialmente i rapporti sono uguali nei diversi comuni, è stato deciso di cambiare approccio ed investigare i dati suddividendoli in base alle loro profondità. E' quindi stata effettuata una suddivisione sulla base della profondità degli acquiferi per poter svolgere le PCA.

Suddividendo i dati in base all'acquifero è possibile definire se le diverse falde presentano caratteristiche geochimiche differenti oppure no. Infatti definendo le correlazioni esistenti, acquifero per acquifero, è possibile compararle e definire se i comportamenti si assomigliano oppure sono differenti.

I risultati delle PCA svolte suddividendo i dati per acquifero sono rappresentati nelle seguenti figure. Sono riportati in *Figura 6.6* lo score plot ed il loading plot dei dati del sesto acquifero, in *Figura 6.7* lo score plot ed il loading plot dei dati del settimo acquifero ed in *Figura 6.8* lo score plot ed il loading plot dei dati dell'ottavo acquifero.

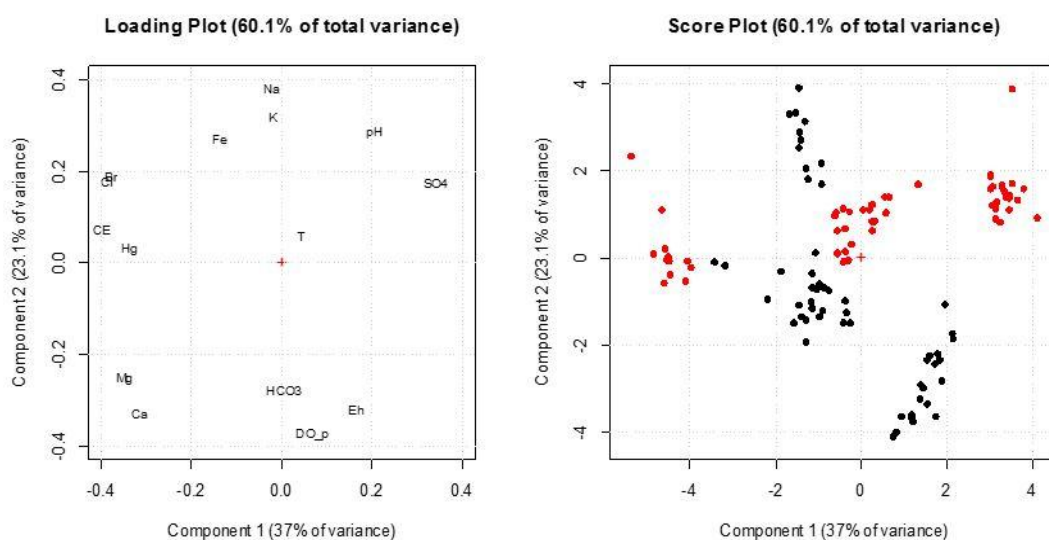


Figura 6.6: loading plot e score plot dei dati del sesto acquifero.

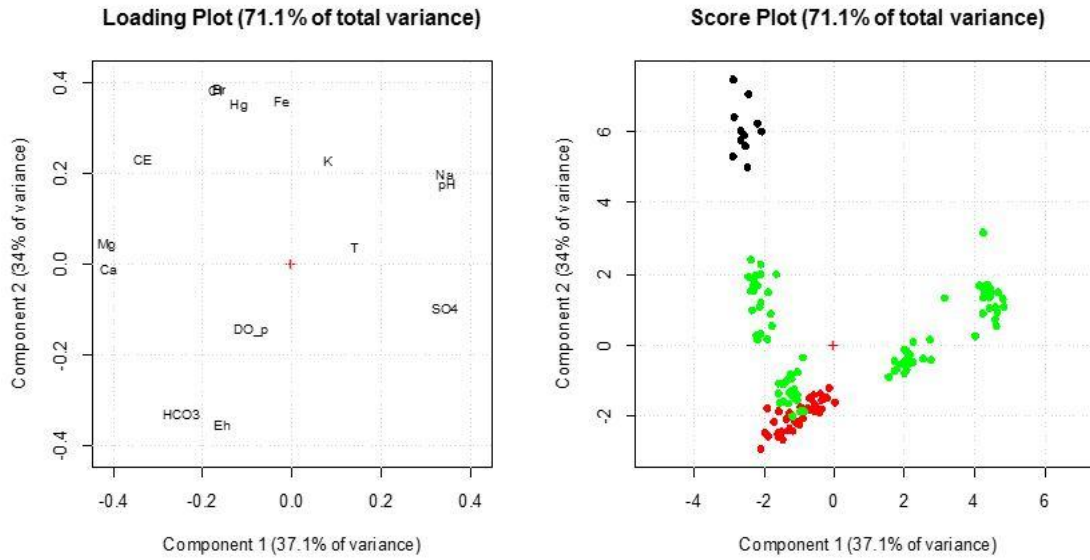


Figura 6.7: loading plot e score plot dei dati del settimo acquifero.

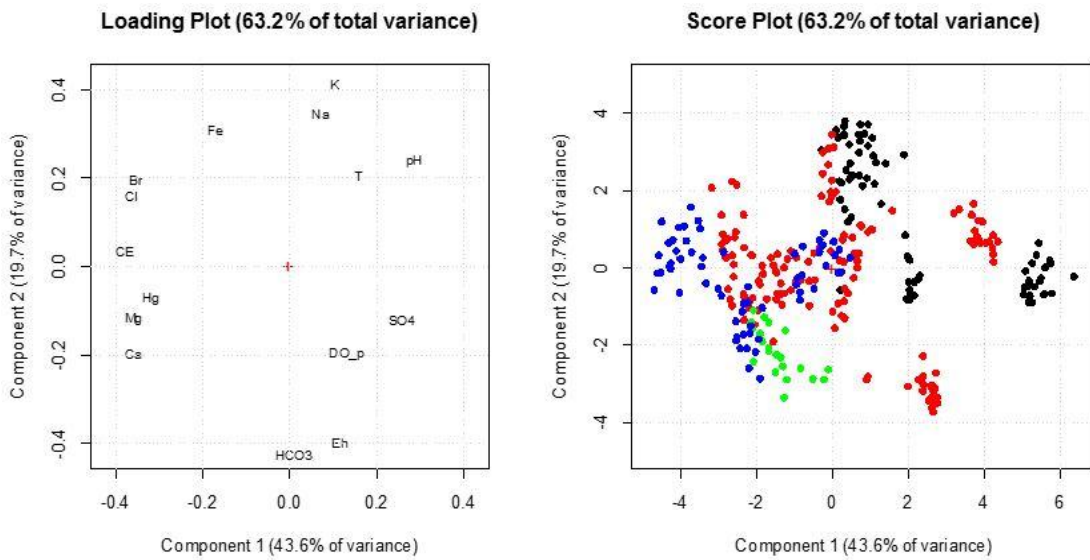


Figura 6.8: loading plot e score plot dei dati dell'ottavo acquifero.

Comparando gli score plot dei tre acquiferi è possibile definire che il sesto acquifero ha una distribuzione non discriminante e non si riesce a distinguere dei cluster ben definiti, per quanto riguarda il settimo acquifero è possibile riconoscere quattro cluster

ben definiti mentre l'ottavo acquifero presenta una concentrazione dei valori principalmente nella zona sinistra del grafico, dove la PC1 è negativa ma oltre a questa considerazione non si riescono a riconoscere dei cluster ben definiti.

Considerando i loading plot si può notare come le correlazioni tra i parametri nel sesto e nel settimo acquifero siano simili tra loro, mentre quelle descritte nel plot dell'ottavo acquifero si discostino leggermente da queste. Infatti nei primi due il mercurio risulta essere ben correlato con Br, Cl e CE e meno correlato con Ca ed Mg mentre nell'ottavo si nota un aumento della correlazione del mercurio con Ca e Mg ed una diminuzione della correlazione con Br e Cl. Da questo possiamo definire che il sesto ed il settimo acquifero sono simili tra loro e differiscono leggermente dall'ottavo in relazione alle proprietà geochimiche ed alle correlazioni esistenti tra i parametri analizzati.

La somiglianza del sesto e del settimo acquifero può essere confermata comparando i due plot e considerando che in entrambi gli acquiferi si riscontra una clusterizzazione dei valori attorno agli stessi parametri. E' possibile definire principalmente quattro cluster, un primo gruppo di dati legati ad elevate concentrazioni di HCO₃, Eh e DO_p, un secondo cluster correlato con Na, K, pH e T, un terzo fortemente correlato con SO₄ e pH ed un quarto in cui si registrano elevati valori di Hg, Br, Mg e CE.

La distribuzione così simile dei cluster dei diversi acquiferi e le correlazioni tra i parametri che rimangono pressoché invariate suggeriscono che la profondità non influenza la variazione di concentrazione del mercurio.

Quindi dato che né la distribuzione spaziale né la distribuzione di profondità sono risultate rilevanti è stato deciso di provare ad analizzare i dati considerando una discriminazione temporale.

L'analisi effettuata tenendo conto della discriminazione temporale è stata svolta suddividendo i dati campagna per campagna, svolgendo poi le PCA per tutte le 23 campagne. Anche in questo caso sono state calcolate 5 componenti principali e sono state considerate solamente le prime due (PC1 e PC2) dato che la percentuale di varianza descritta dalla loro somma era sempre superiore al 56%, come si può notare nel *Grafico 6.2*.

Campagna	5 comp [%]	PC1 [%]	PC2 [%]	PC1 + PC2 [%]
1	87.05	31.72	25.16	56.88
2	86.52	34.59	24.37	58.96
3	87.56	34.73	28.42	63.15
4	88.12	35.41	24.99	60.40
5	86.69	35.36	24.79	60.15
6	86.41	35.15	25.63	60.78
7	87.14	35.65	24.54	60.19
8	89.21	34.62	28.60	63.22
9	89.24	33.25	29.09	62.34
10	88.91	35.99	24.86	60.85
11	86.21	34.35	26.85	61.20
12	86.43	37.57	21.50	59.07

Campagna	5 comp [%]	PC1 [%]	PC2 [%]	PC1 + PC2 [%]
13	96.30	49.57	25.38	74.95
14	88.76	37.53	25.15	62.68
15	91.04	38.16	28.36	66.52
16	87.55	36.69	22.53	59.22
17	89.68	40.06	25.24	65.30
18	89.57	40.13	24.18	64.31
19	93.02	39.01	24.66	63.67
20	90.23	39.98	24.98	64.96
21	90.28	39.02	22.59	61.61
22	90.20	39.35	23.97	63.32
23	88.61	41.69	19.58	61.27

Grafico 6.2: rappresentazione delle percentuali di variabilità descritte dalle prime due componenti principali di ogni campagna.

Considerando i dati campagna per campagna, la distribuzione dei valori risulta essere meno marcata e questo causa una maggior difficoltà nell'individuazione dei cluster. Infatti il numero di dati rappresentati in ogni plot sarà inferiore rispetto ai casi precedenti e quindi sarà più difficile che questi si raggruppino in maniera così evidente. Però questa analisi risulta essere utile poiché non si presenta la ripetizione di alcuni punti, quindi i valori rappresentati sul plot sono tutti diversi e quindi indipendenti tra loro. Questa indipendenza non poteva essere considerata nelle analisi svolte precedentemente, infatti in quei casi si univano tutti i punti appartenenti a tutte le campagne e questo portava inevitabilmente alla ripetizione dei vari punti, i quali venivano rappresentati più volte all'interno dello stesso plot. Questa ripetizione poteva portare ad analizzare in maniera errata i risultati ottenuti, infatti se si notava una clusterizzazione questa poteva essere legata al fatto che i punti raggruppati non fossero altro che un unico punto ripetuto nelle diverse campagne.

L'analisi temporale tramite PCA può essere particolarmente interessante per determinare se gli autovettori, nei vari loading plot, mantengono le loro posizioni reciproche nel tempo. Se succede questo può significare che le correlazioni tra i diversi parametri rimangono costanti nel tempo e quindi si può definire che il sistema non ha subito importanti cambiamenti dal punto di vista geochimici nel tempo analizzato.

In *Figura 6.9* sono riportati i due plot della prima campagna, mentre in *Figura 6.10* sono riportati quelli della ventitreesima campagna. Confrontando i loading plot della

prima e dell'ultima campagna si può notare come la posizione reciproca delle variabili venga mantenuta. Infatti in entrambi i casi è possibile notare come il mercurio risulta essere correlato direttamente con cloro, bromo, calcio, magnesio e con la conducibilità elettrica.

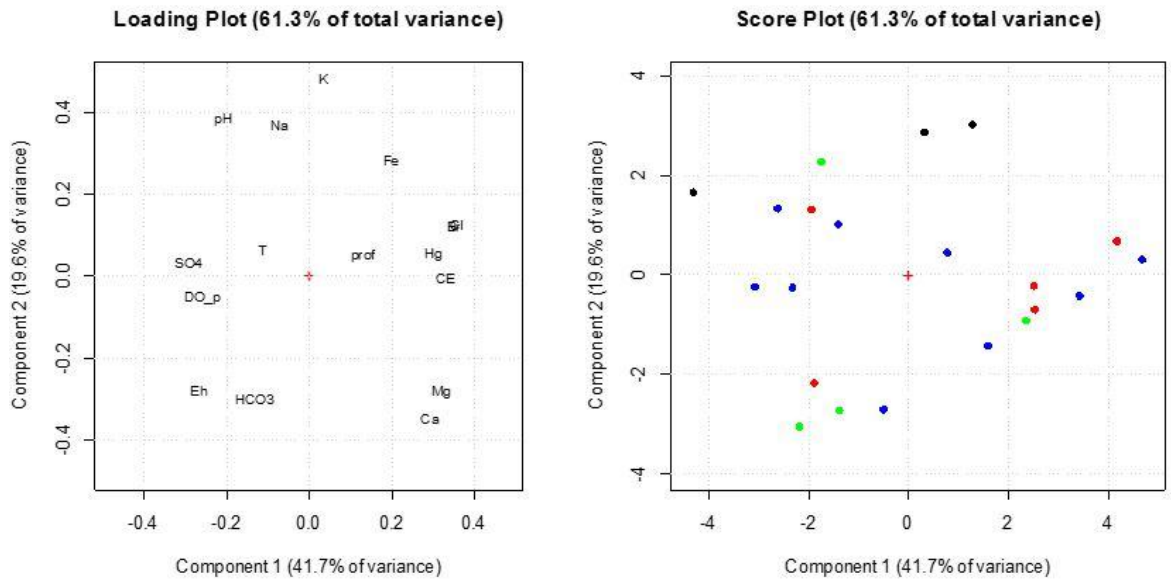


Figura 6.9: loading plot e score plot dei dati della prima campagna.

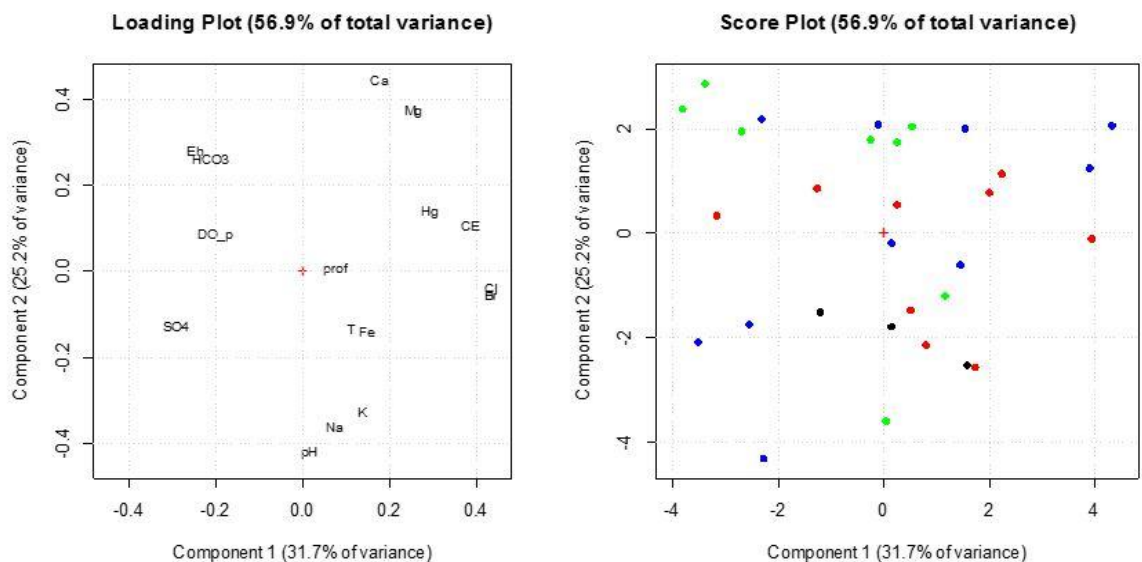


Figura 6.10: loading plot e score plot dei dati dell'ultima campagna.

Confrontando i loading plot di tutte le campagne dalla prima alla ventitreesima è stato confermato che per ogni campagna le posizioni reciproche delle variabili rimanevano

uguali (tutti i plot per campagna sono riportati in Appendice B1). E' quindi possibile affermare che il sistema non ha subito cambiamento dal punto di vista geochimico.

Dai confronti tra i loading plot è stato inoltre possibile definire come esista una correlazione differente tra mercurio con cloro e bromo (alogeni) e tra mercurio con calcio e magnesio (carbonati). Infatti, osservando tutti i plot, si nota come il mercurio sia correlato ad entrambe le coppie di parametri, ma questi non siano mai correlati fortemente tra di loro e siano situati in zone distinte del grafico. Questo suggerisce che entrambe le coppie di variabili siano correlate alle elevate concentrazioni di mercurio ma in maniera differente. Infatti la presenza di cloro e bromo può essere collegata all'esistenza di impianti di produzione cloro-soda a monte dell'area presa in esame mentre la correlazione esistente tra mercurio, calcio e magnesio può essere legata alla natura carbonatica delle rocce che costituiscono i serbatoi. Questa differente origine della correlazione tra mercurio-alogeni e mercurio-carbonati è visibile sia nel grafico della PCA svolta considerando tutti i campioni (*Figura 6.5*) sia nelle PCA svolte per acquifero (*Figure 6.6, 6.7 e 6.8*), dove si nota una clusterizzazione del cloro con il bromo ed un'altra distinta del calcio con il magnesio. Questa distinzione indica che queste variabili non sono legate ad una genesi comune, altrimenti sarebbero tutte clusterizzate assieme o per lo meno ravvicinate. Questo quindi può essere interpretato come prova del fatto che il mercurio potrebbe essere legato a due fenomeni distinti, uno naturale ed uno antropico.

6.3 Interpolazione spaziale

Per poter definire come le concentrazioni di mercurio variano spazialmente e temporalmente nei comuni d'interesse è stata sviluppata un'interpolazione spaziale in ambiente ArcGIS (IDW).

Quest'analisi è stata svolta distinguendo l'andamento del mercurio nelle tre falde in studio. Per la rappresentazione dell'ottavo acquifero sono state considerate tutte le campagne dato l'elevato numero di punti campionati appartenenti a questa falda. Mentre per quanto riguarda il sesto ed il settimo acquifero non sono state considerate tutte le campagne dato che i punti campionati in quegli acquiferi risultavano essere limitati. Dunque per attribuire una continuità temporale alle interpolazioni è stato definito un intervallo di tempo di circa 6 mesi, quindi inizialmente sono state

considerate le campagne numero 1, 6, 8, 11, 13, 15, 17, 19, 21 e 23. Dopo aver definito le campagne da investigare per il sesto ed il settimo acquifero è stato notato che il numero di punti appartenenti alla sesta ed alla tredicesima campagna era inferiore rispetto a quelli misurati nelle altre campagne. Quindi, per migliorare la rappresentatività dell'interpolazione, è stato deciso di sostituire i valori della sesta campagna con quelli della quinta, ed i valori della tredicesima con quelli della quattordicesima. In *Tabella 6.3* sono rappresentati il numero di dati di ogni acquifero per ogni campagna, si può notare che in rosso sono stati evidenziati i punti delle campagne sostituite per svolgere l'analisi d'interpolazione per il sesto ed il settimo acquifero.

Campagna	Data	Acquifero		
		VI	VII	VIII
1	gen-12	8	7	15
2	feb-12	-	-	14
3	mar-12	-	-	13
4	apr-12	-	-	14
5	mag-12	9	7	14
6	giu-12	9	4	10
7	set-12	-	-	13
8	dic-12	9	7	14
9	feb-13	-	-	13
10	mag-13	-	-	17
11	lug-13	8	7	17
12	set-13	-	-	17
13	feb-14	0	1	9
14	giu-14	3	6	12
15	ott-14	3	6	12
16	feb-15	-	-	11
17	giu-15	3	6	12
18	ott-15	-	-	12
19	feb-16	3	6	11
20	giu-16	-	-	9
21	ott-16	3	6	12
22	mar-17	-	-	12
23	giu-17	3	6	12

Grafico 6.3: punti campionati per ogni campagna in ogni acquifero.

Considerando i risultati ottenuti dalle matrici di correlazione e dalle PCA svolte precedentemente è stato deciso di confrontare i dati relativi al mercurio con quelli dei 3 parametri che si erano dimostrati maggiormente correlati con questo, ossia il calcio, il bromo ed il cloro. Quindi sono stati calcolate le interpolazioni spaziali, tramite IDW, anche per questi tre parametri ed i risultati sono stati confrontati, campagna per

campagna, con quelli precedentemente calcolati per il mercurio. Le interpolazioni spaziali sono state calcolate in maniera distinta per i tre diversi acquiferi ed in seguito sono stati riportati i risultati ottenuti.

6.3.1 Sesto acquifero

Le interpolazioni spaziali svolte per i campioni appartenenti al sesto acquifero sono state quattro. Dato lo scarso numero di campioni analizzabili è stato definito di svolgere le interpolazioni su campagne svolte a distanza di 6 mesi. Sono quindi state analizzate la prima, la quinta, l'ottava e l'undicesima campagna. Per le campagne successive alla dodicesima non è stata svolta nessuna interpolazione poiché, essendoci solamente tre campioni per campagna (*Tabella 6.3*), le interpolazioni sarebbero state poco rappresentative.

In *Figura 6.11* è riportata la legenda dei quattro parametri analizzati tramite le IDW per il sesto acquifero. I bromuri ed il mercurio sono espressi in $\mu\text{g/l}$, mentre il calcio ed i cloruri sono espressi in mg/l . Nelle immagini da *Figura 6.12* a *Figura 6.15* sono rappresentate le interpolazioni spaziali dei i quattro parametri d'interesse nelle quattro campagne analizzate.

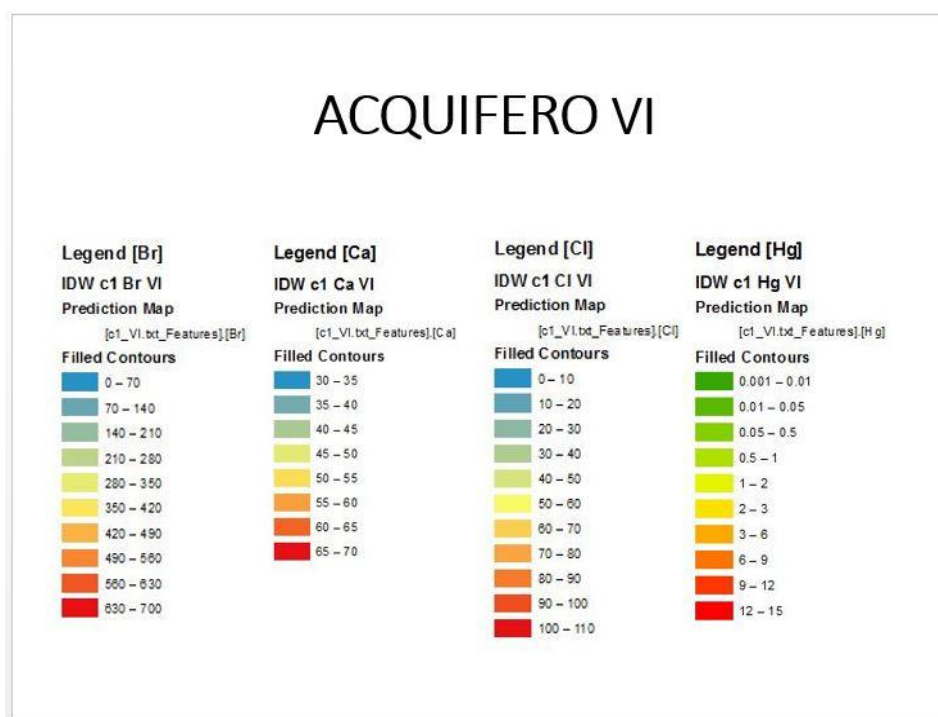


Figura 6.11: legenda dei parametri rappresentati negli IDW del sesto acquifero.

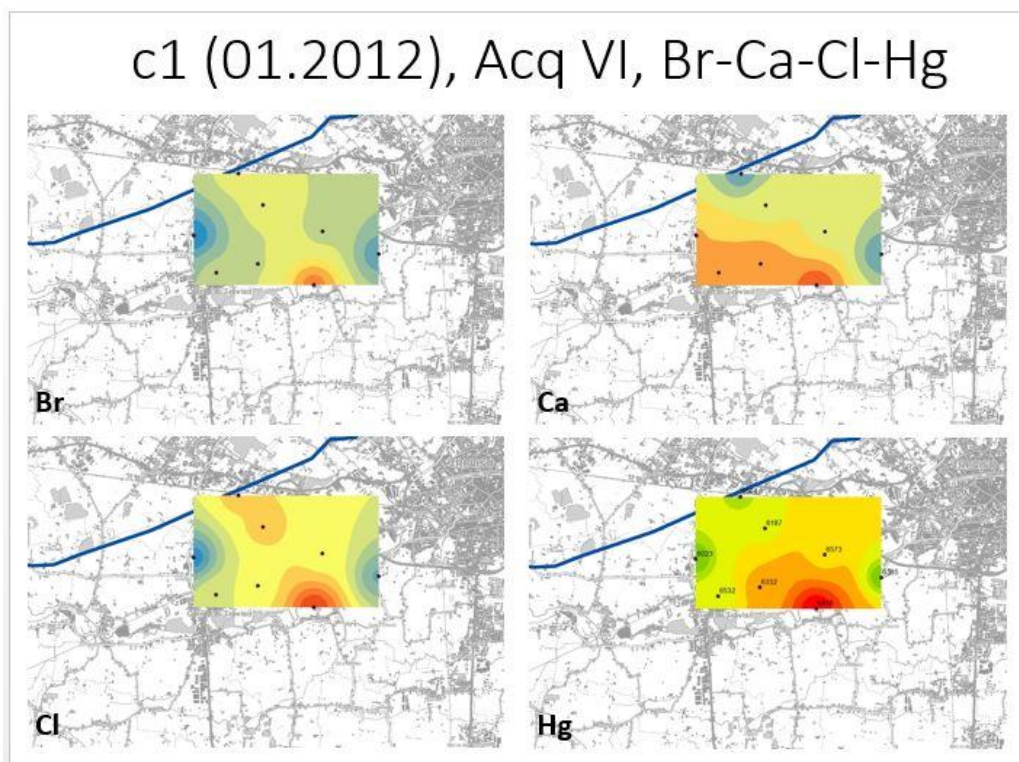


Figura 6.12: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della prima campagna.

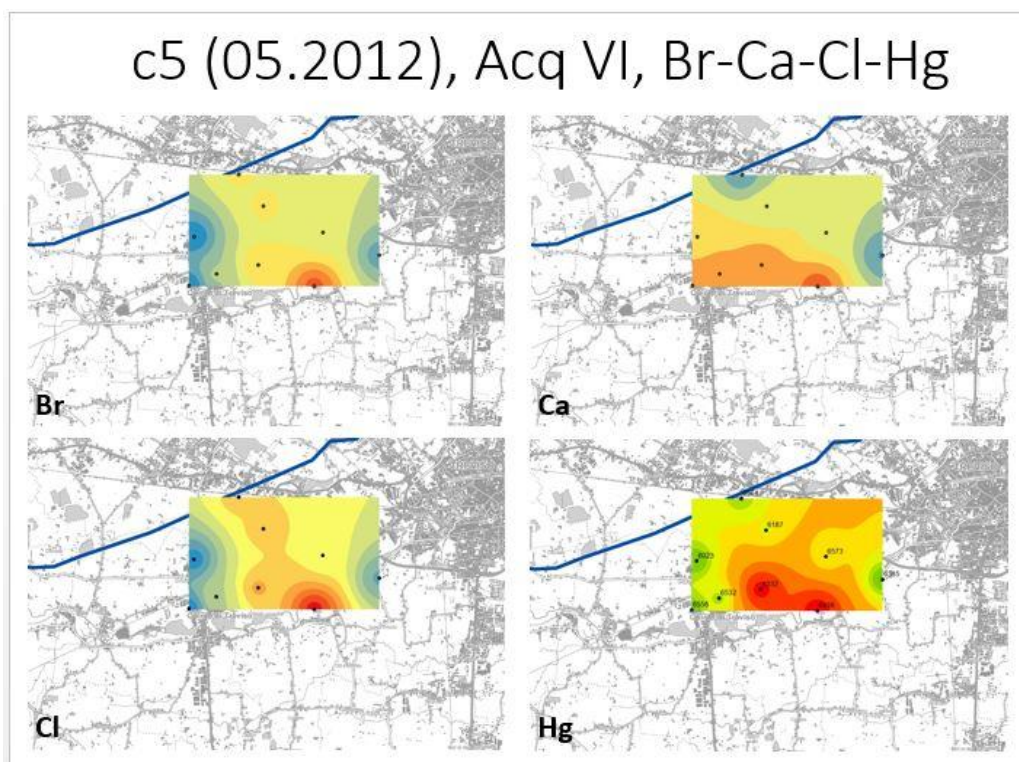


Figura 6.13: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della quinta campagna.

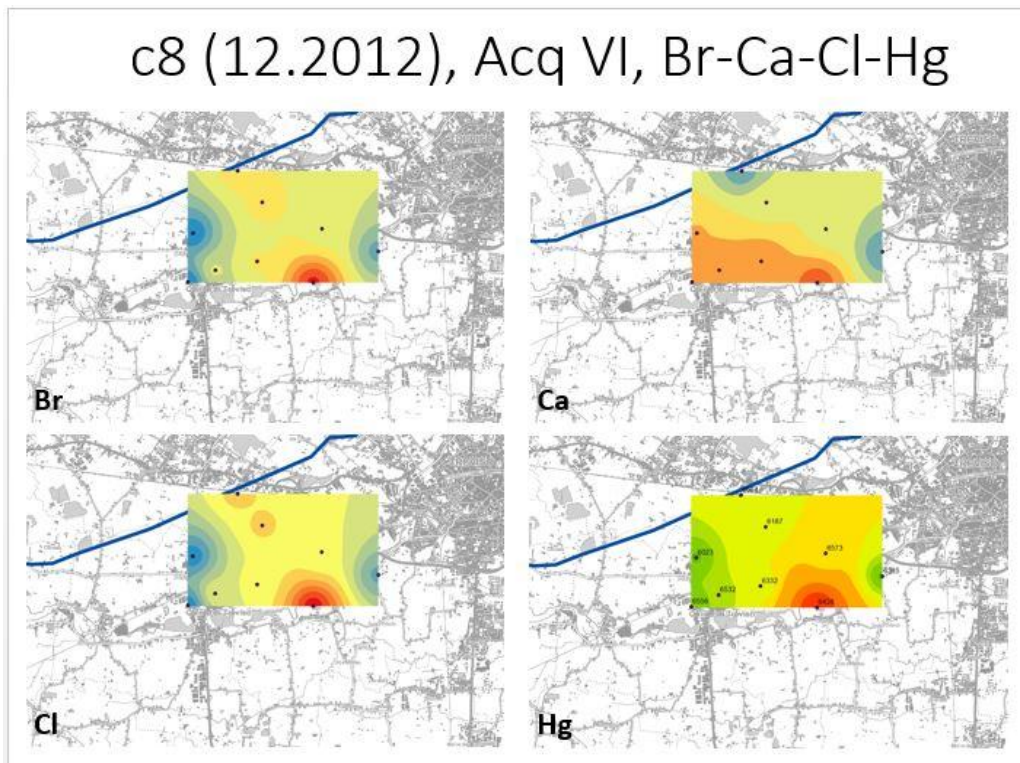


Figura 6.14: IDW di Br, Ca, Cr e Hg dell'ottava campagna.

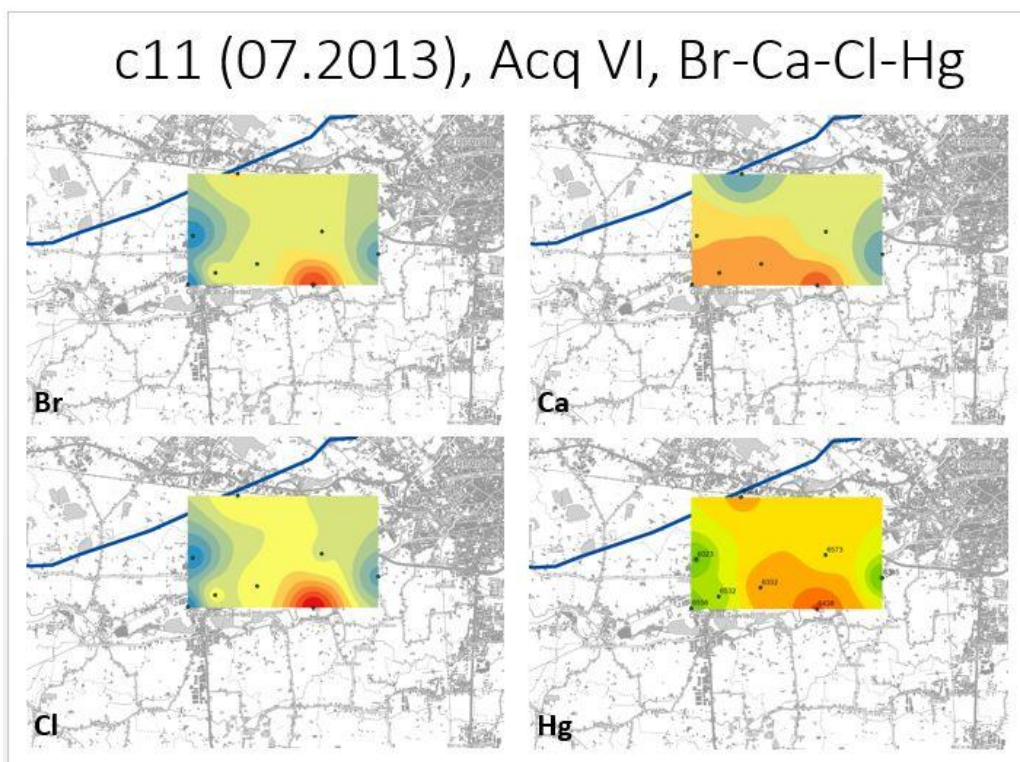


Figura 6.15: IDW di Br, Ca, Cr e Hg dell'undicesima campagna.

6.3.2 Settimo acquifero

Le interpolazioni spaziali svolte per i campioni appartenenti al settimo acquifero sono state dieci. Dato il limitato numero di campioni analizzabili anche in questo acquifero è stato definito di svolgere le interpolazioni su campagne svolte a distanza di 6 mesi. Sono quindi state analizzate la prima, la quinta, l'ottava, l'undicesima, la quattordicesima, la quindicesima, la diciassettesima, la diciannovesima, la ventunesima e la ventitreesima campagna (*Tabella 6.3*).

In *Figura 6.16* è riportata la legenda dei quattro parametri analizzati tramite le IDW per il settimo acquifero. I bromuri ed il mercurio sono espressi in $\mu\text{g/l}$, mentre il calcio ed i cloruri sono espressi in mg/l . Nelle immagini da *Figura 6.17* a *Figura 6.26* sono rappresentate le interpolazioni spaziali dei i quattro parametri d'interesse nelle dieci campagne analizzate.



Figura 6.16: legenda dei quattro parametri rappresentati negli IDW del settimo acquifero.

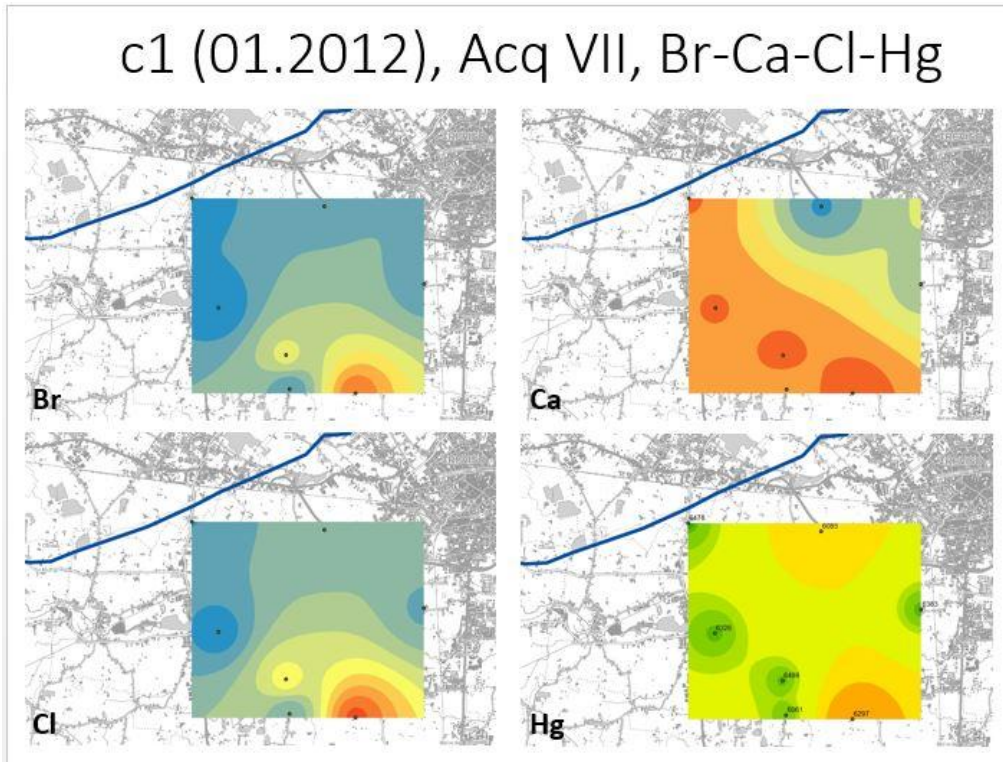


Figura 6.17: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della prima campagna.

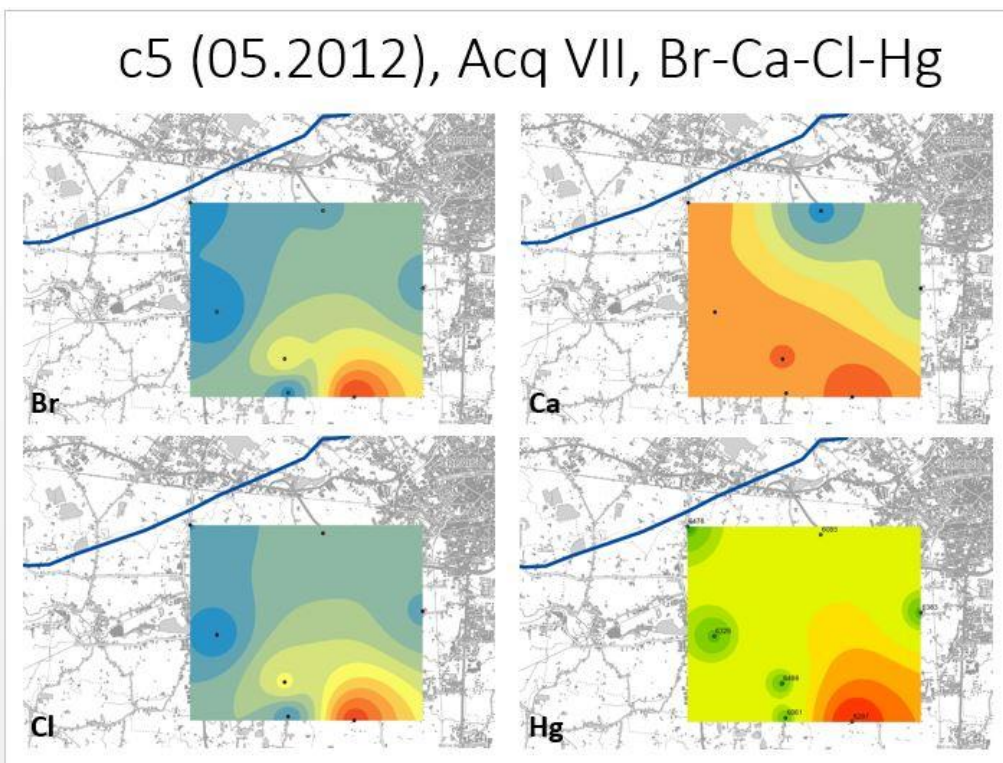


Figura 6.18: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della quinta campagna.

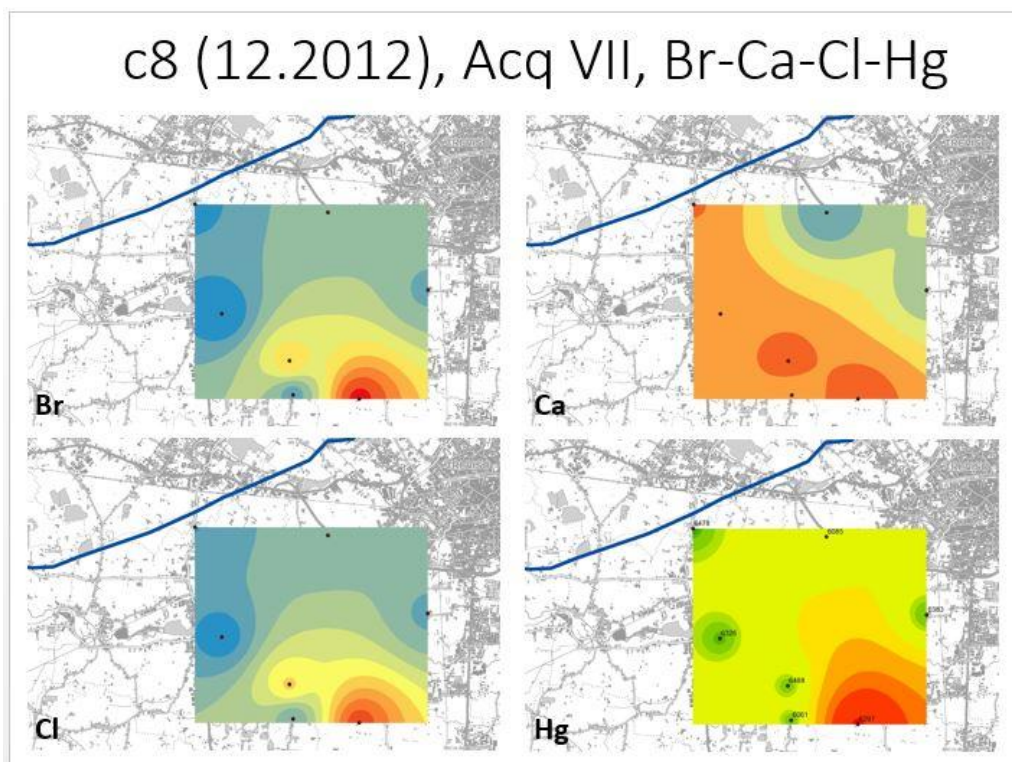


Figura 6.19: IDW di Br, Ca, Cr e Hg dell'ottavo campagna.

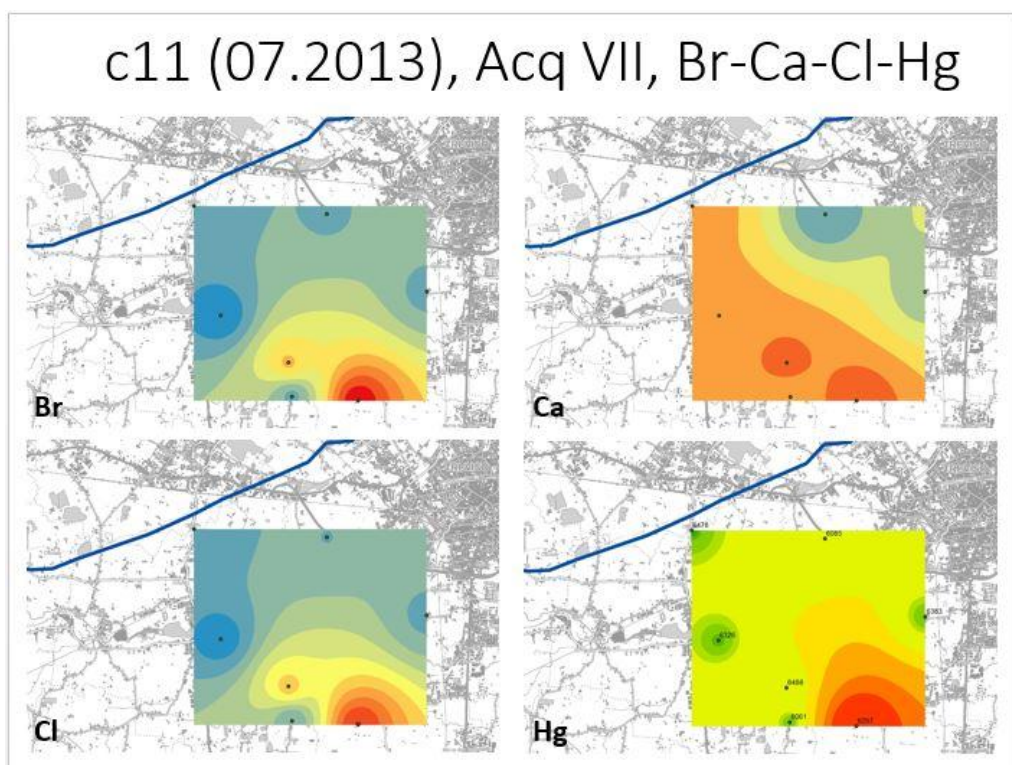


Figura 6.20: IDW di Br, Ca, Cr e Hg dell'undicesima campagna.

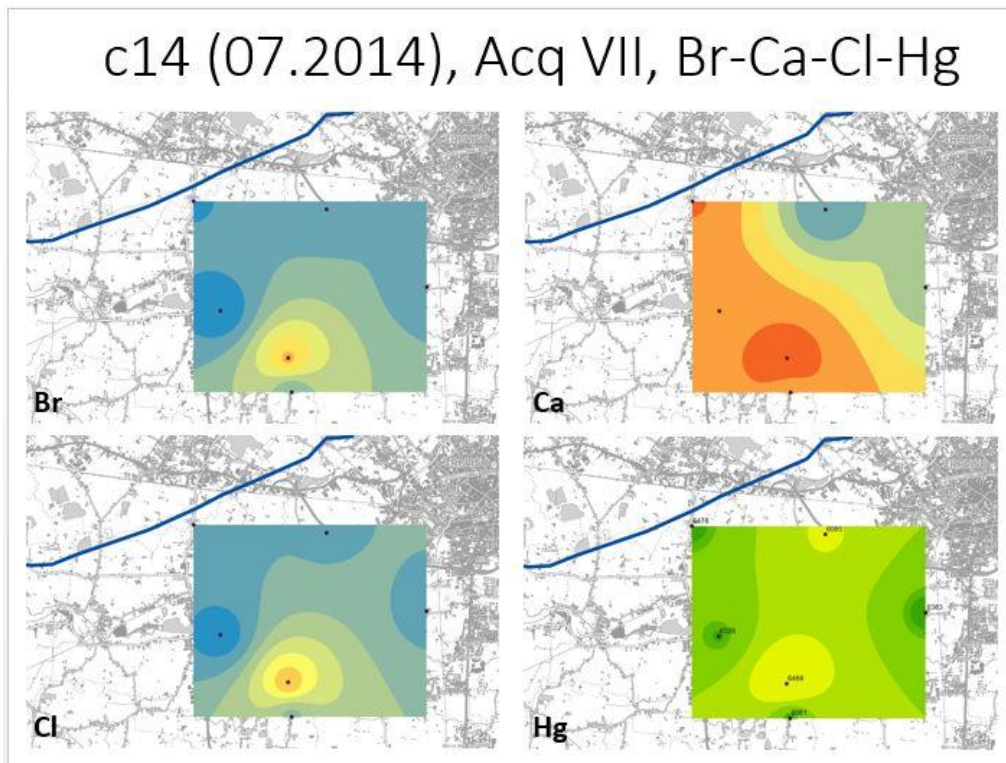


Figura 6.21: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della quattordicesima campagna.

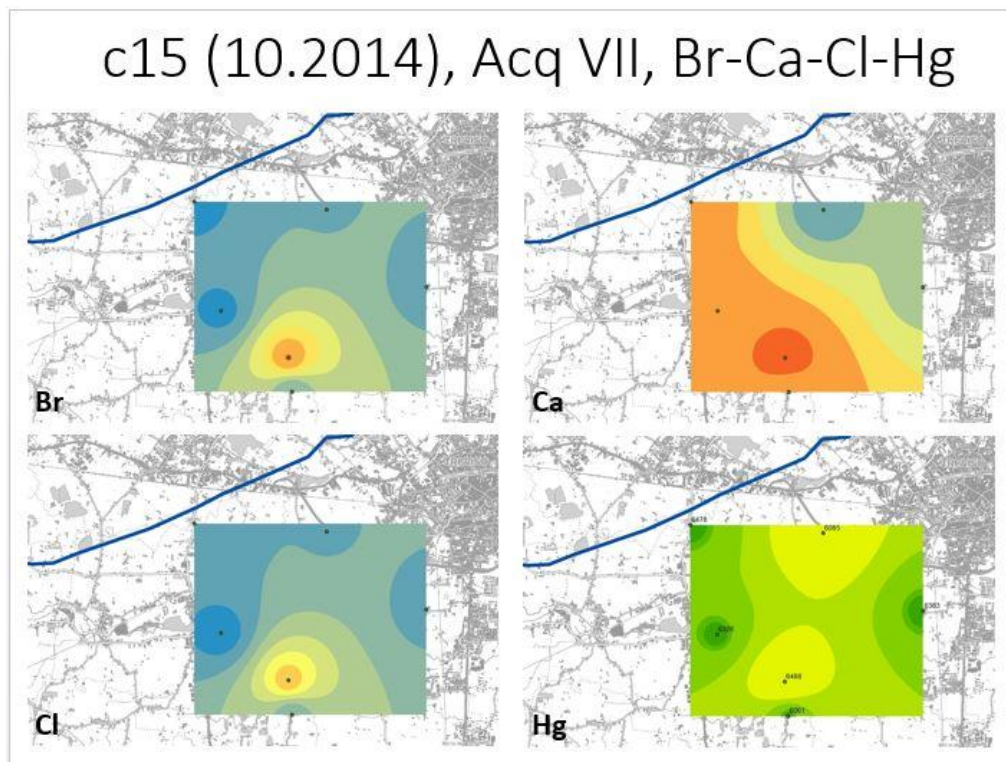


Figura 6.22: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della quindicesima campagna.

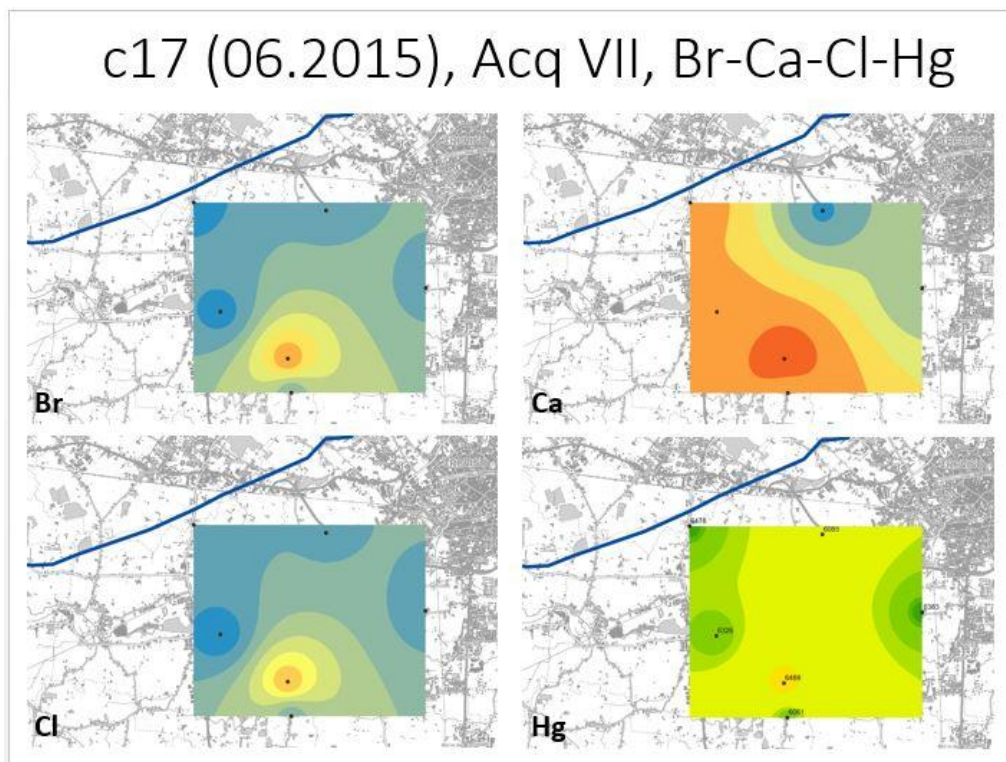


Figura 6.23: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della diciassettesima campagna.

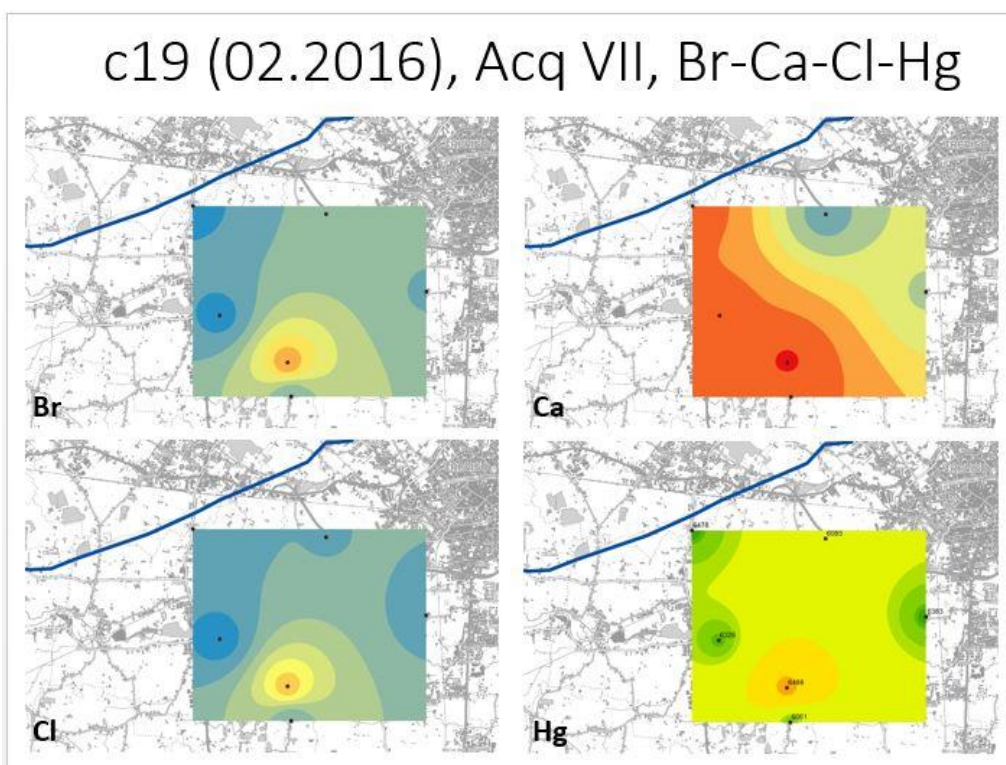


Figura 6.24: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della diciannovesima campagna.

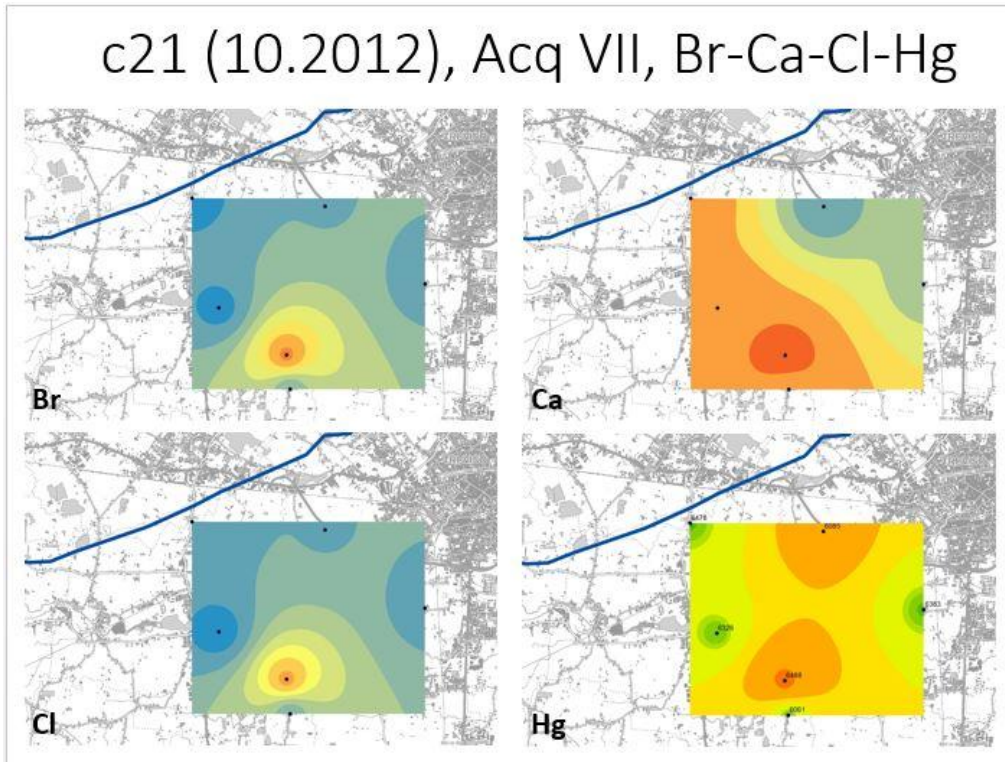


Figura 6.25: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della ventunesima campagna.

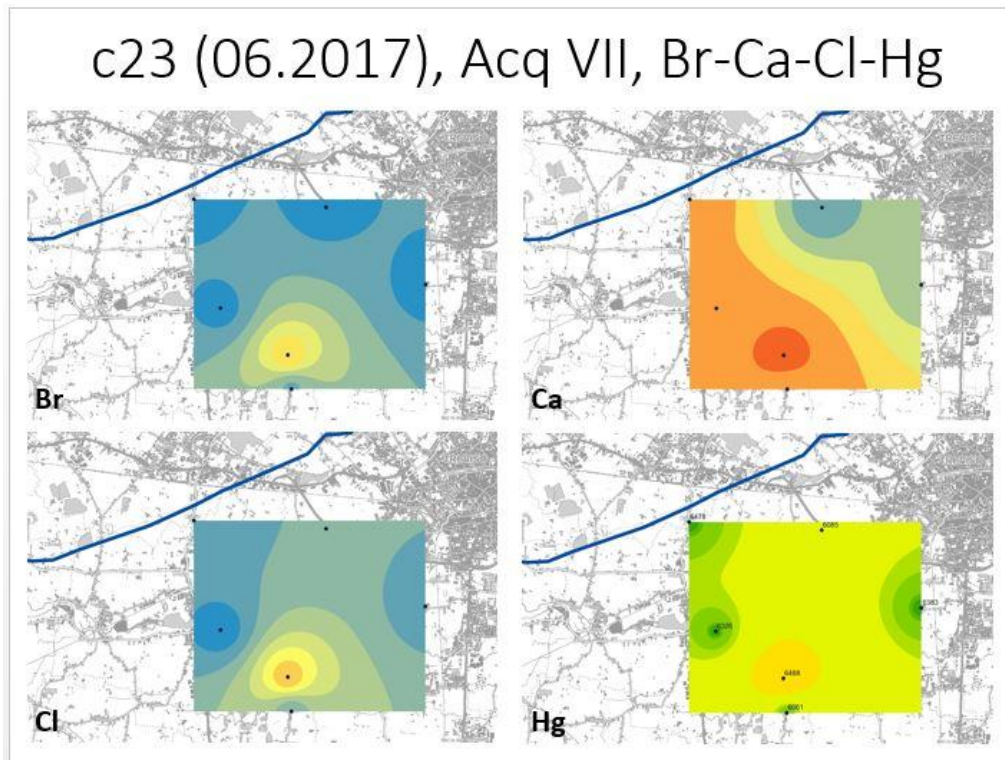


Figura 6.26: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della ventitreesima campagna.

6.3.3 Ottavo acquifero

L'elevato numero di campioni appartenenti all'ottavo acquifero (*Tabella 6.3*) ha permesso di svolgere le interpolazioni spaziali per tutte le campagne effettuate, sono state quindi analizzate un totale di ventitré campagne. In alcune di queste, però, non sono stati campionati alcuni pozzi; quindi per mantenere la comparabilità tra le varie interpolazioni nel tempo è stato deciso di eliminare quelle campagne che causavano un disturbo all'interpretazione dei dati. In conclusione sono state eliminate cinque campagne, ossia la sesta, la nona, la tredicesima, la diciannovesima e la ventesima.

In *Figura 6.27* è riportata la legenda dei quattro parametri analizzati tramite le IDW per l'ottavo acquifero. I bromuri ed il mercurio sono espressi in $\mu\text{g/l}$, mentre il calcio ed i cloruri sono espressi in mg/l . Nelle immagini da *Figura 6.28* a *Figura 6.44*, sono rappresentate le interpolazioni spaziali dei i quattro parametri d'interesse nelle diciassette campagne analizzate.

ACQUIFERO VIII

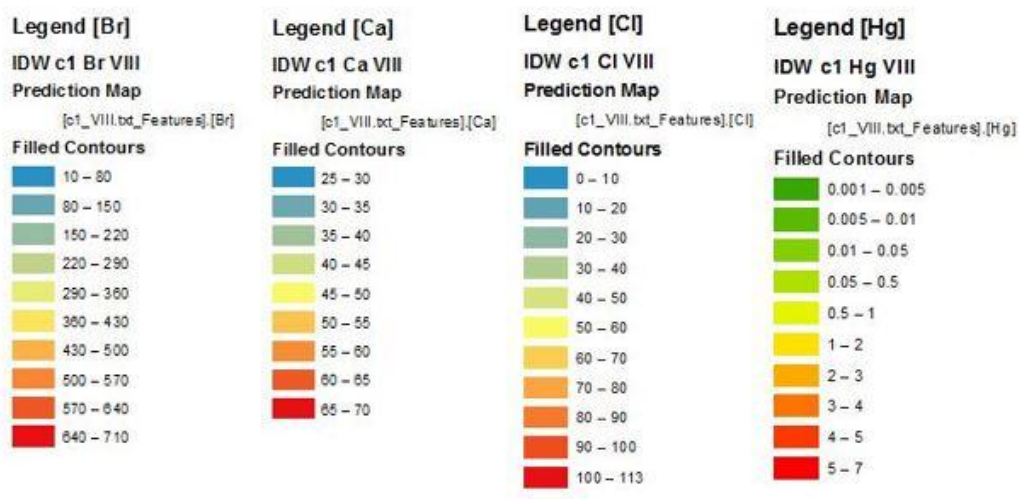


Figura 6.27: legenda dei quattro parametri rappresentati negli IDW dell'ottavo acquifero.

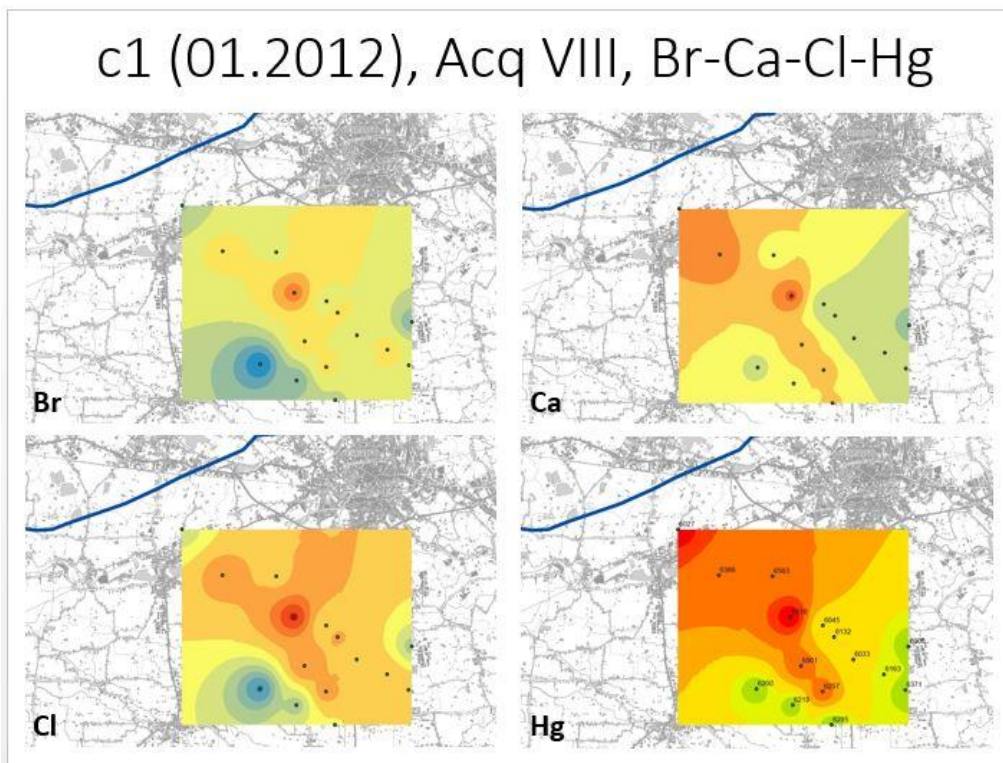


Figura 6.28: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della prima campagna.

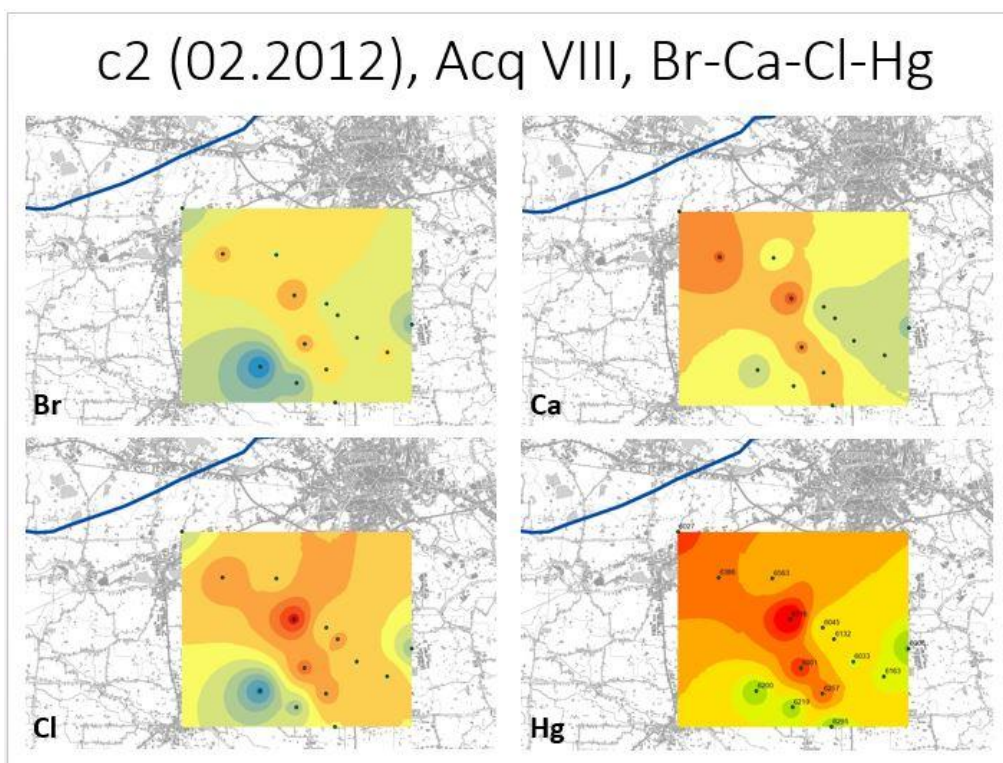


Figura 6.29: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della seconda campagna.

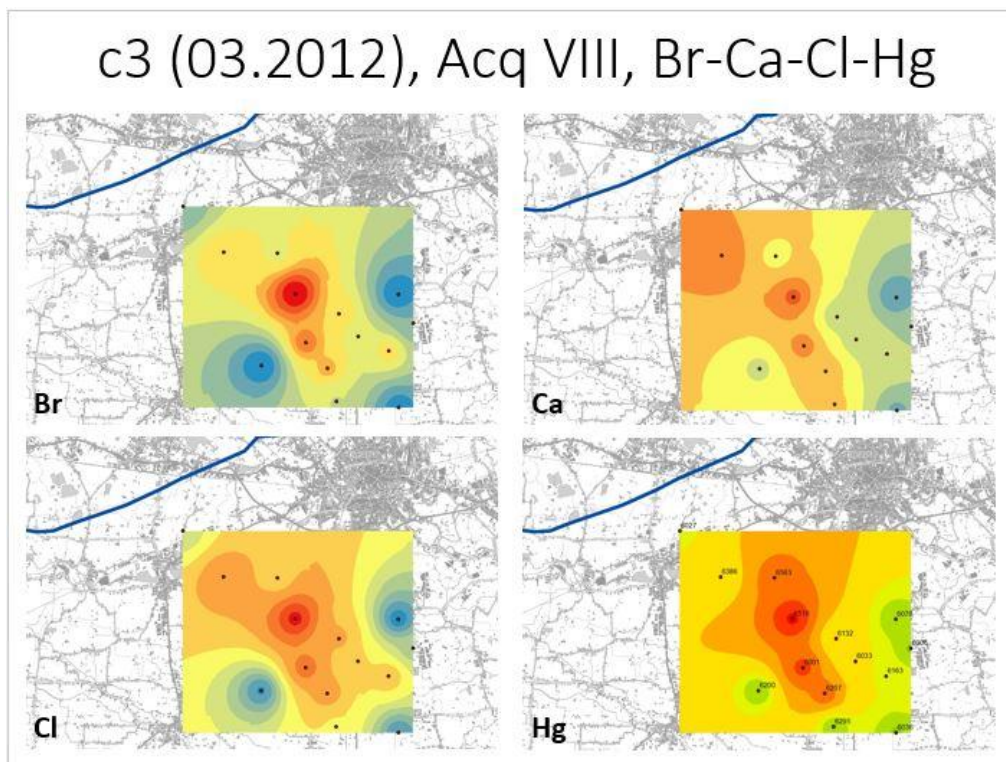


Figura 6.30: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della terza campagna.

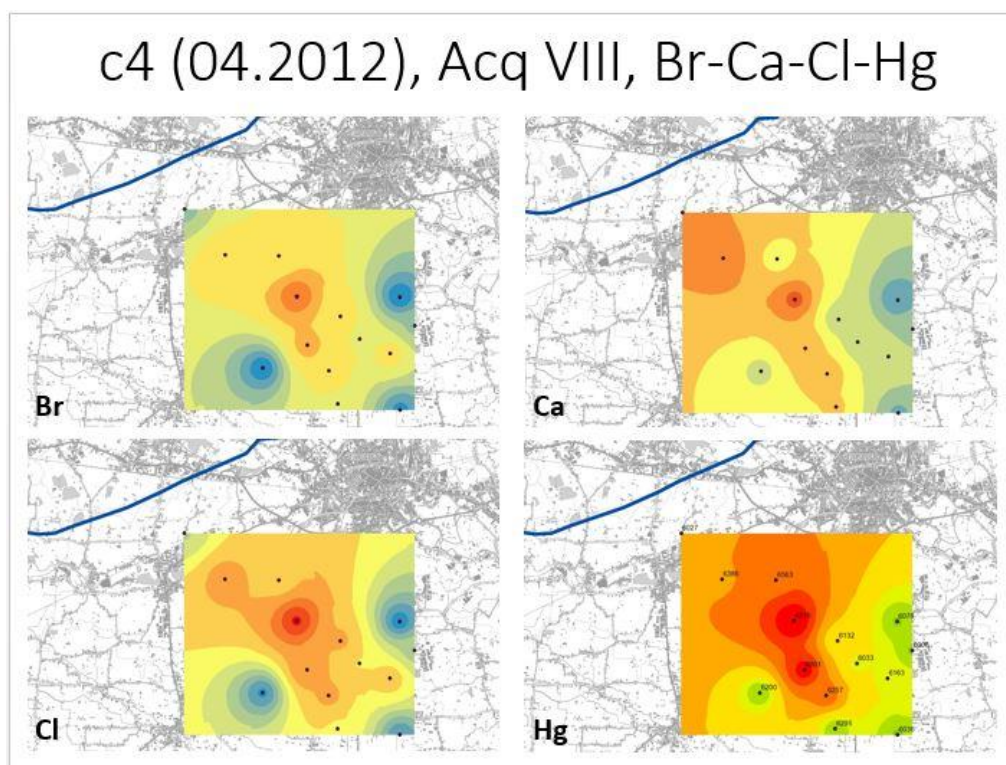


Figura 6.31: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della quarta campagna.

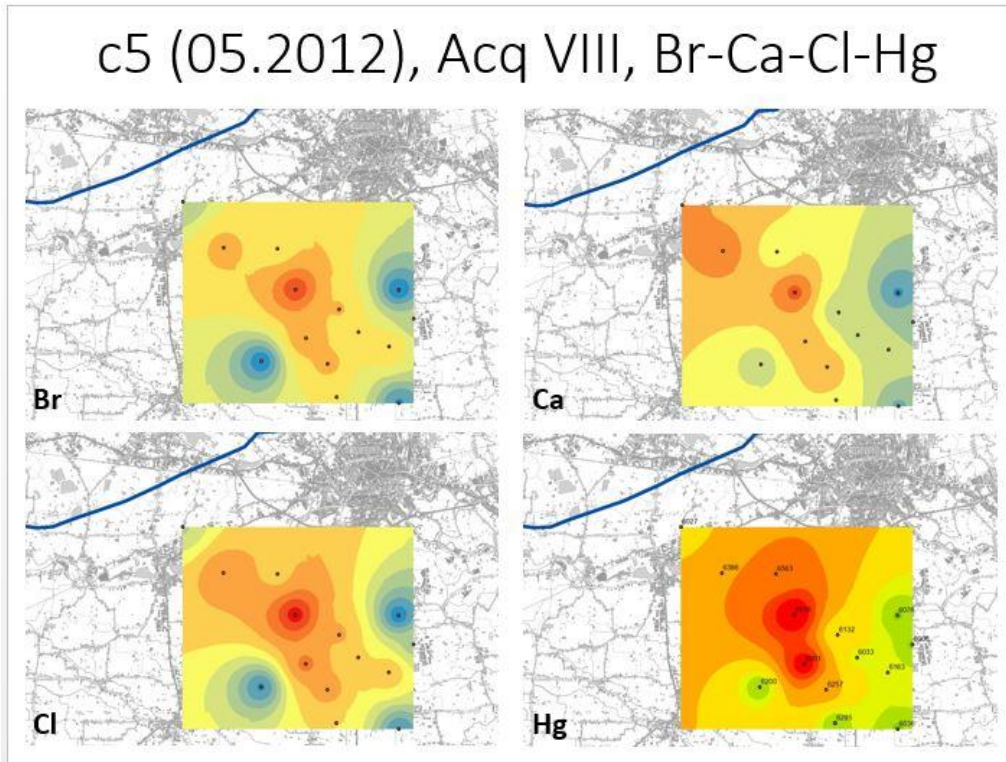


Figura 6.32: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della quinta campagna.

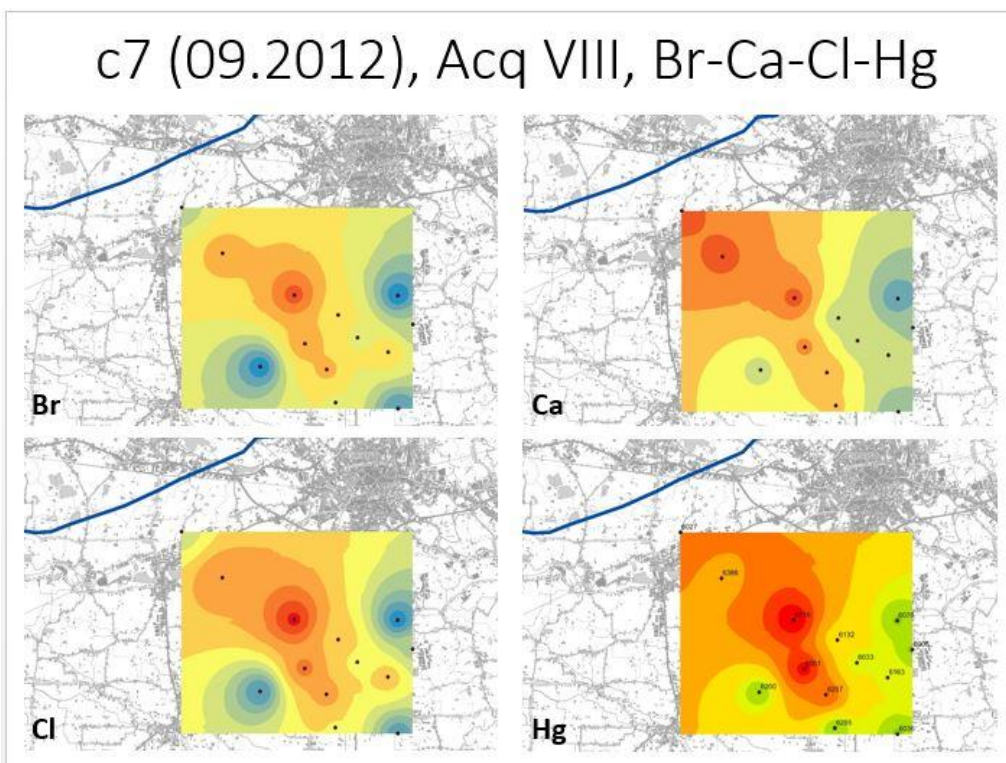


Figura 6.33: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della settima campagna.

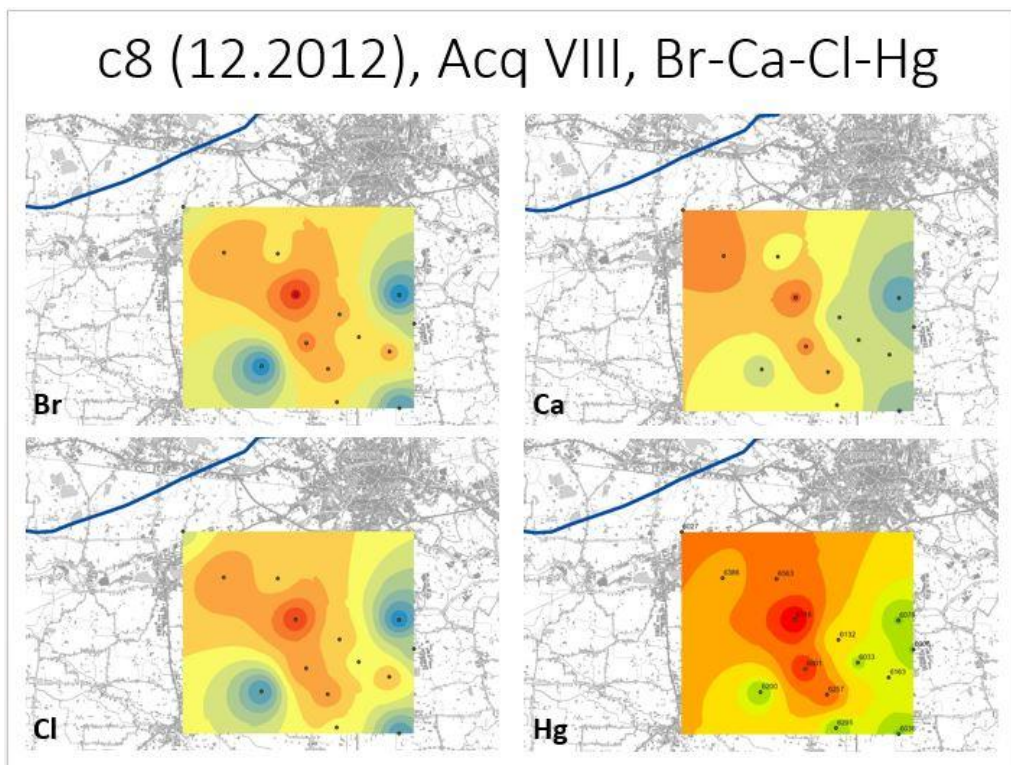


Figura 6.34: IDW di Br, Ca, Cr e Hg dell'ottava campagna.

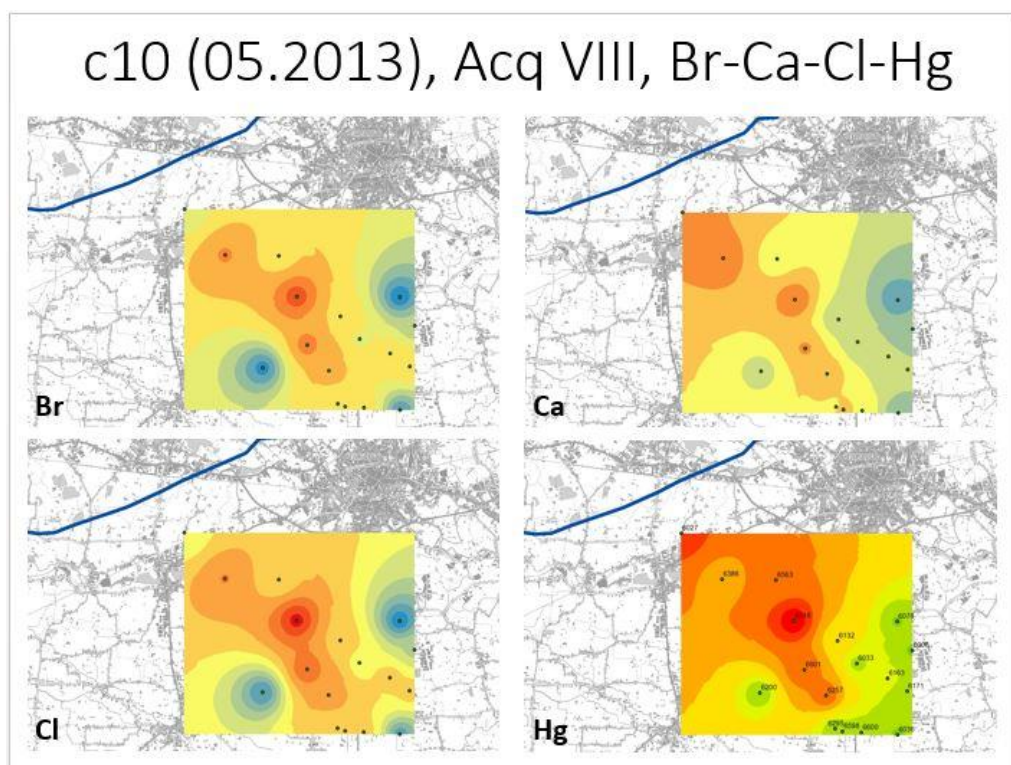


Figura 6.35: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della decima campagna.

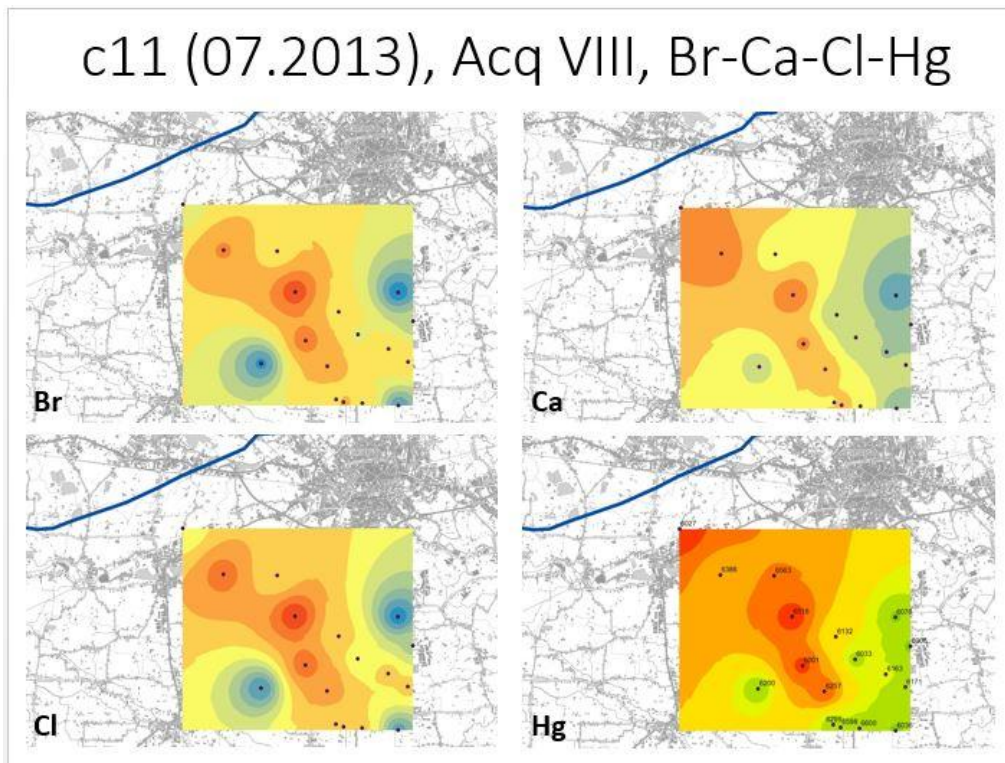


Figura 6.36: IDW di Br, Ca, Cr e Hg dell'undicesima campagna.

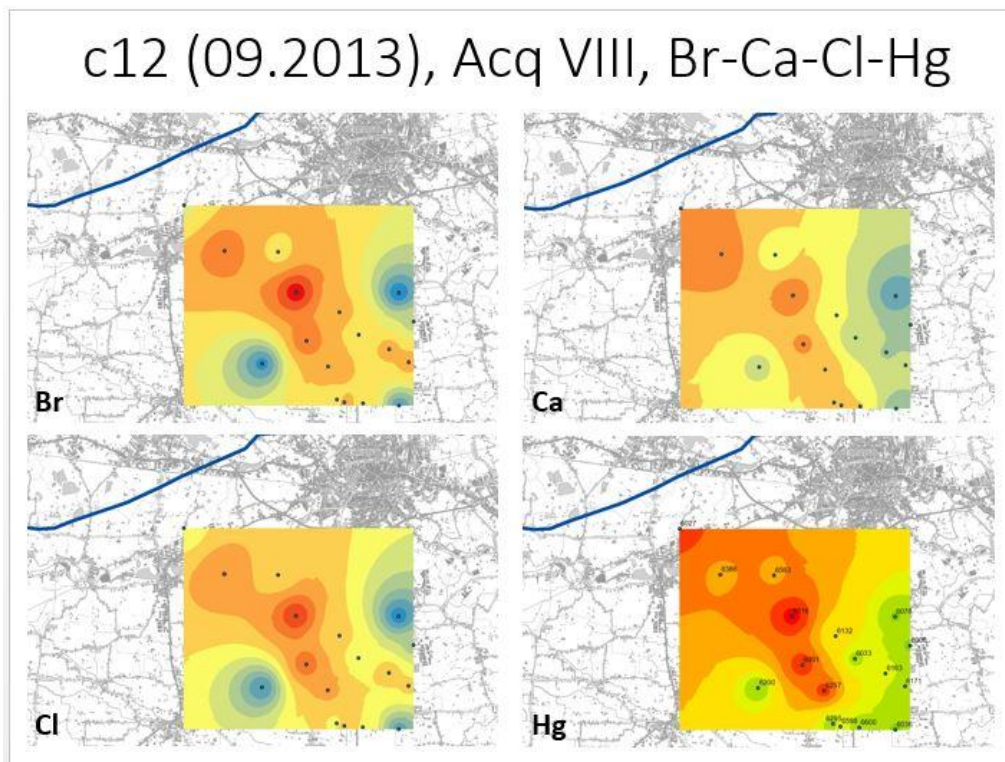


Figura 6.37: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della dodicesima campagna.

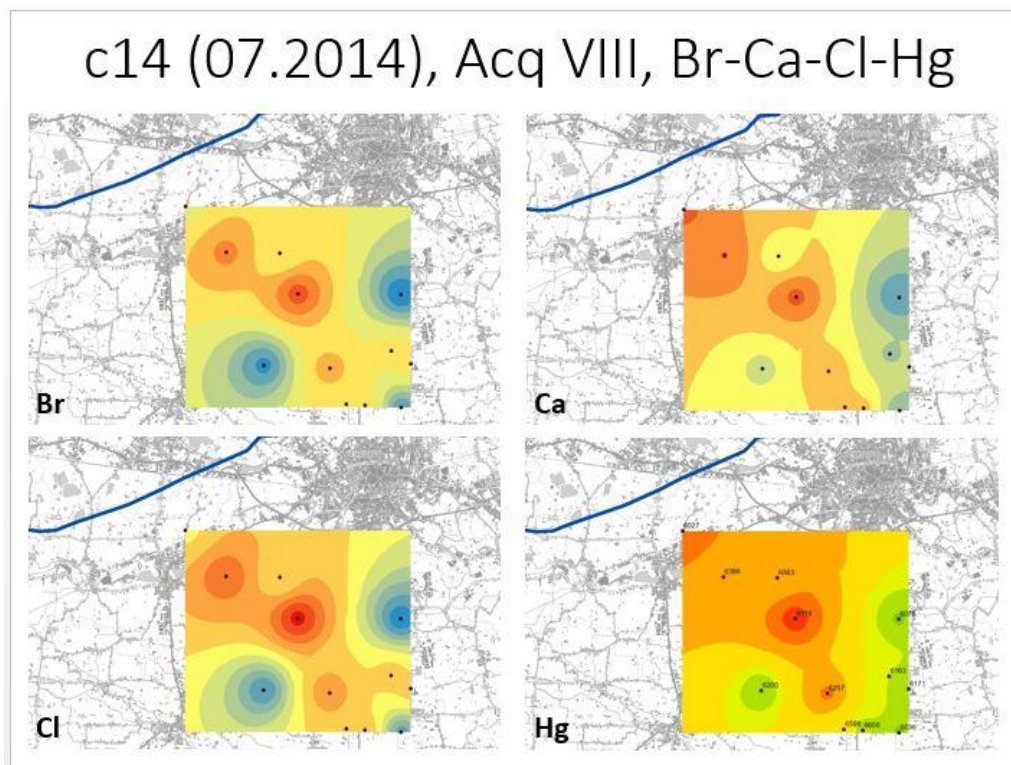


Figura 6.38: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della quattordicesima campagna.

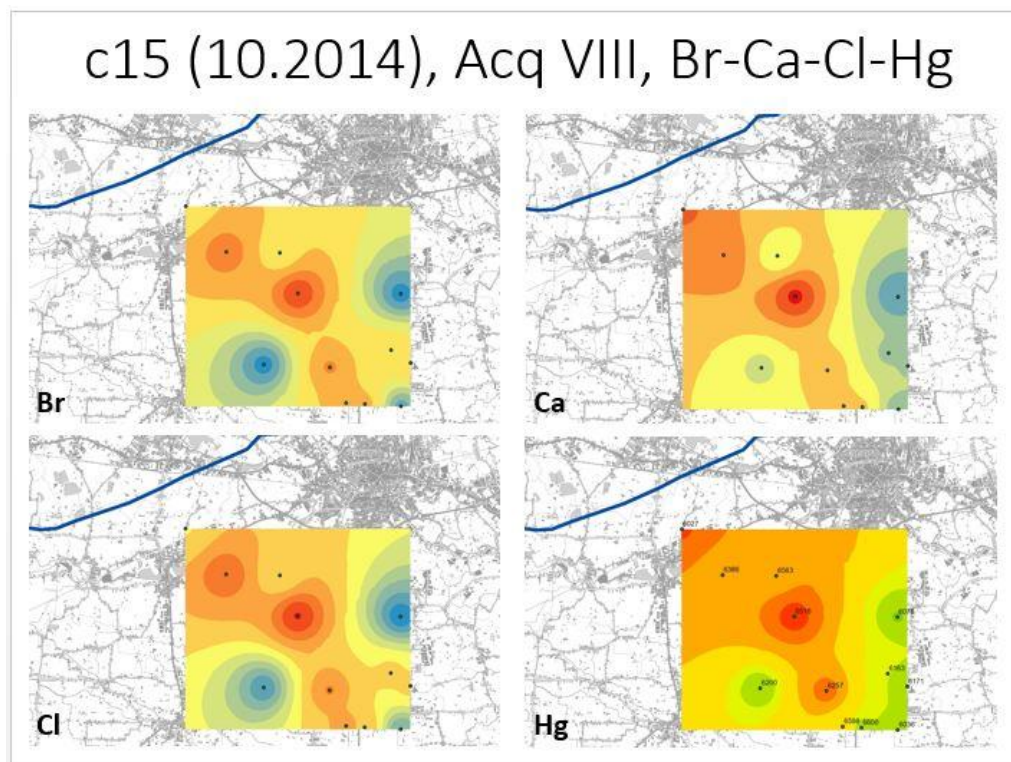


Figura 6.39: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della quindicesima campagna.

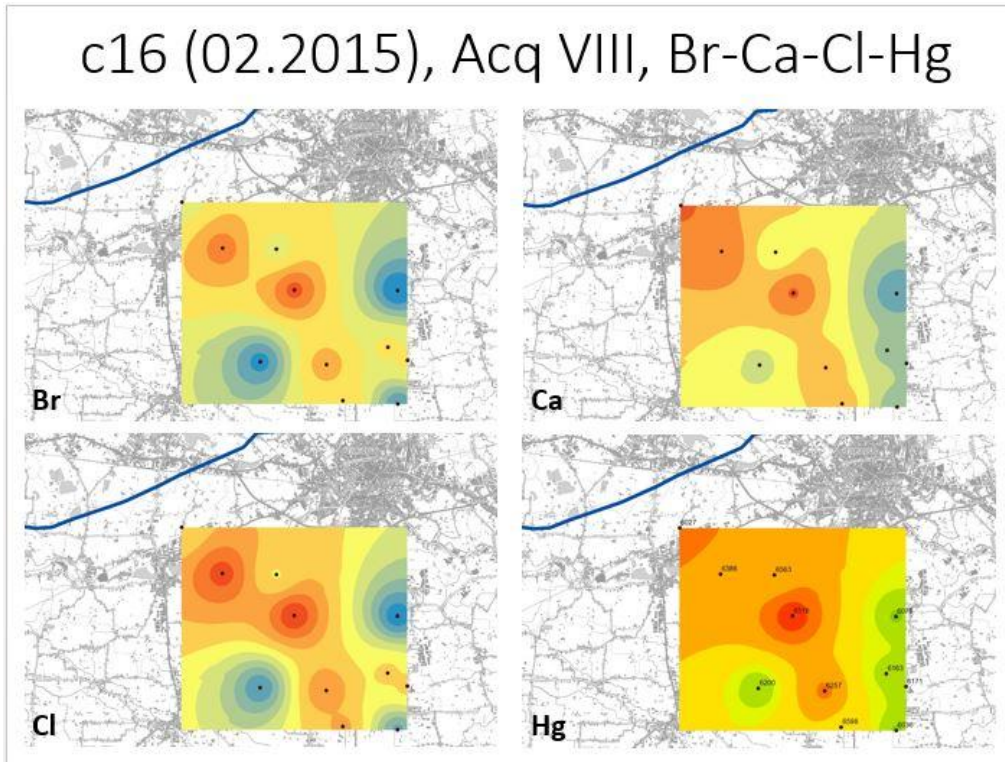


Figura 6.40: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della sedicesima campagna.

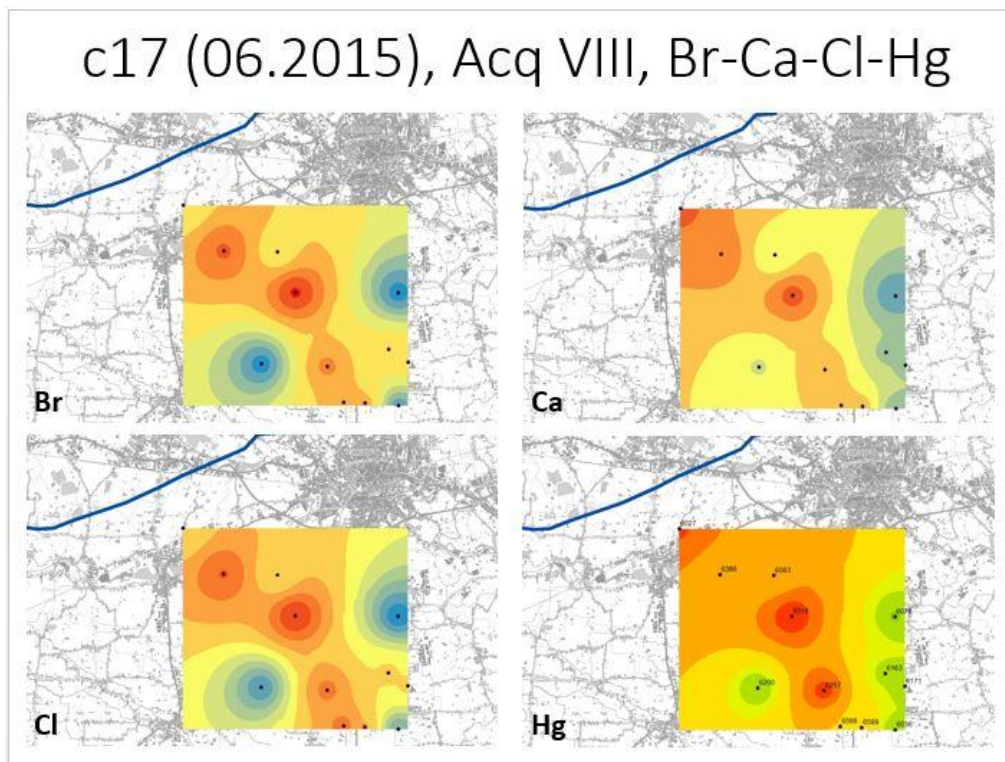


Figura 6.41: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della diciassettesima campagna.

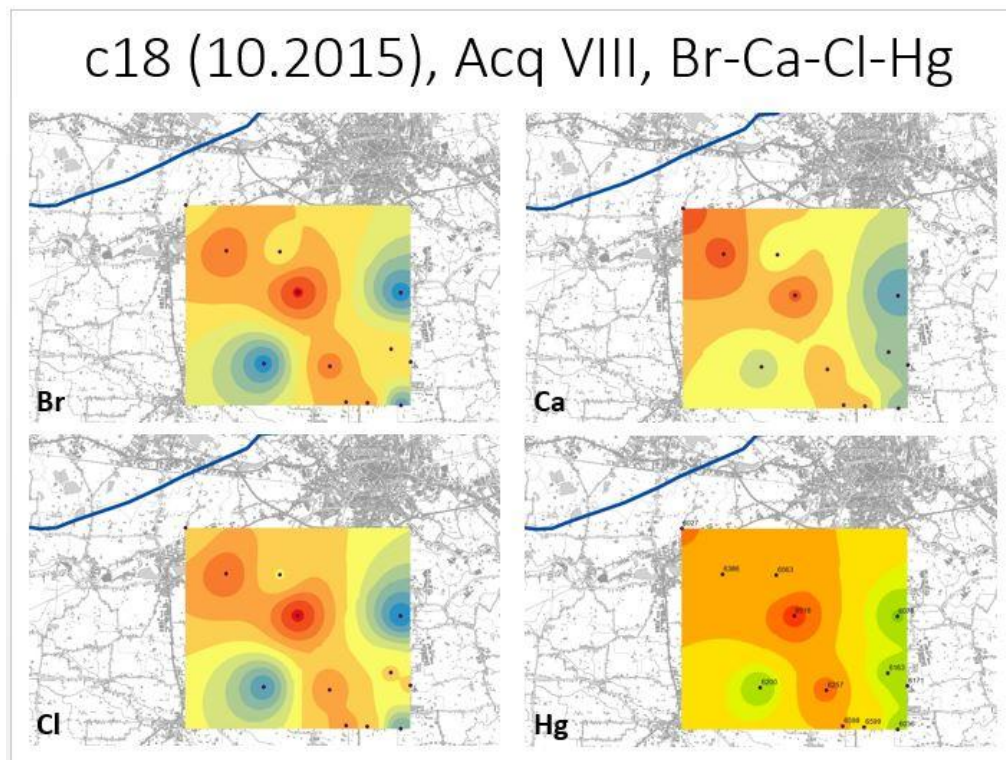


Figura 6.42: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della diciottesima campagna.

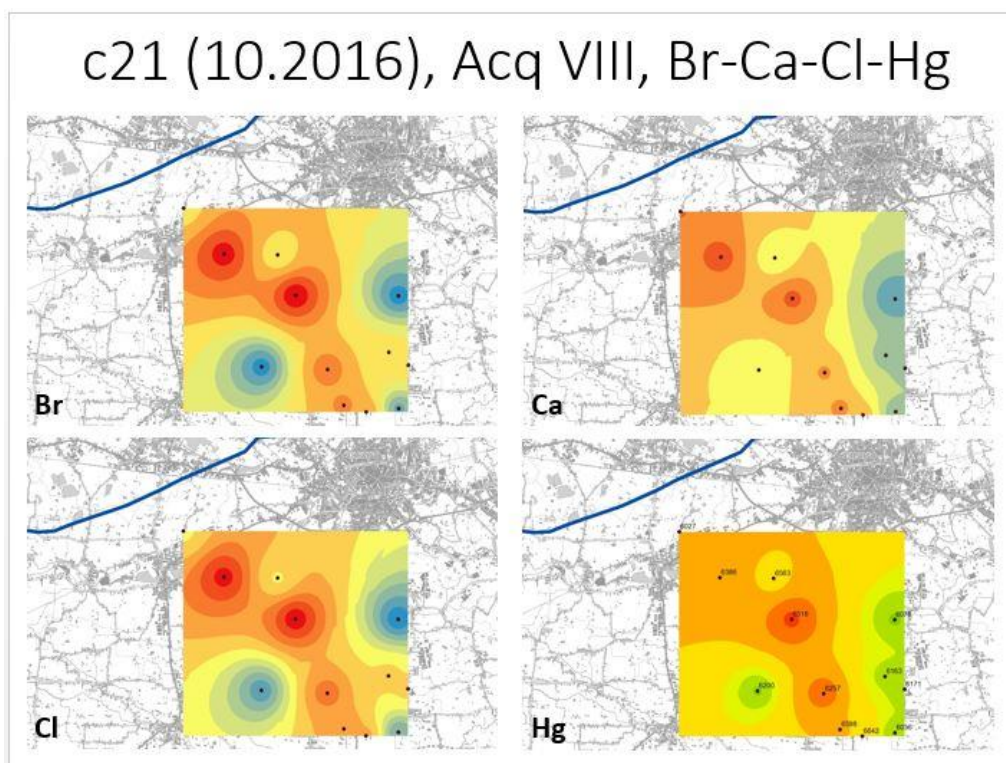


Figura 6.43: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della ventunesima campagna.

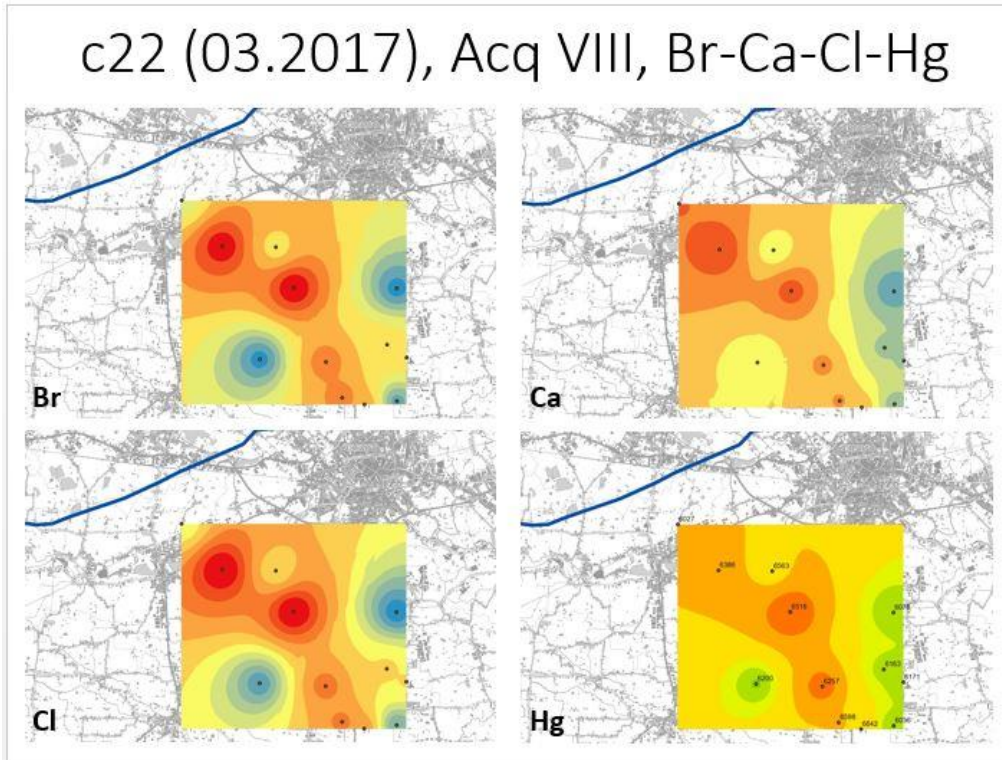


Figura 6.44: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della ventiduesima campagna.

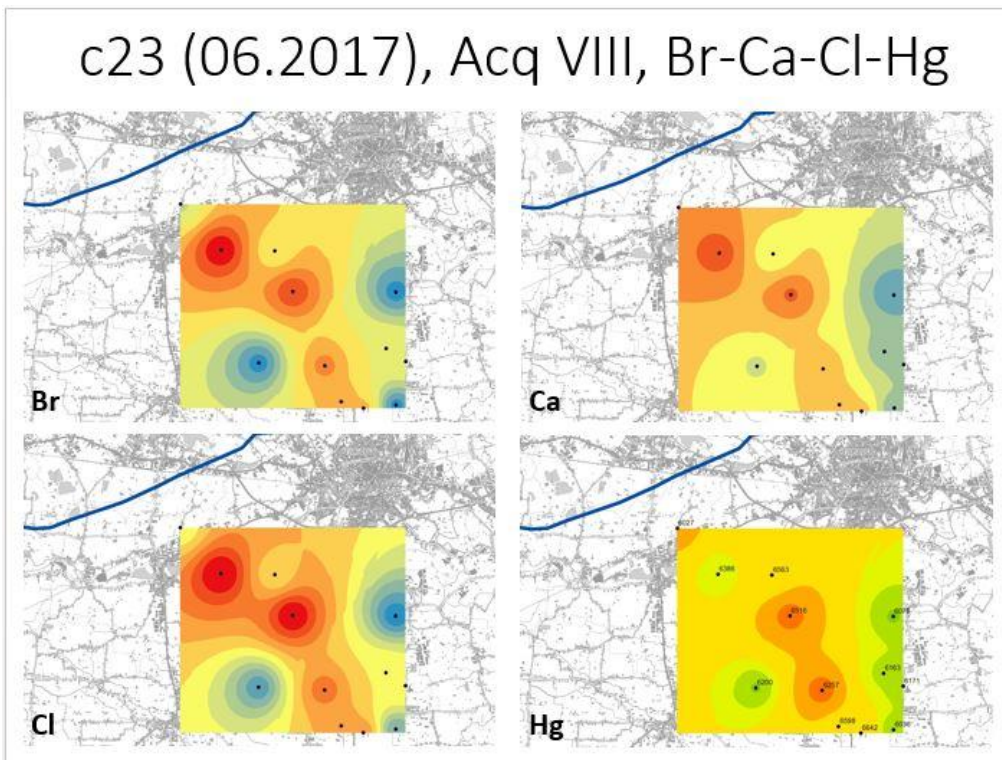


Figura 6.45: IDW di Br, Ca, Cr e Hg della ventitreesima campagna.

Dai risultati ottenuti dalle interpolazioni spaziali svolte per tutti gli acquiferi è stato possibile confermare la correlazione del mercurio con bromo, calcio e cloro. Infatti, come si può notare dalle mappe degli IDW, le variazioni di concentrazione dei quattro elementi risultano simili in tutte le campagne. Inoltre è stato cercato di individuare un qualche picco di contaminazione che si propagasse nel tempo, ma non è stato riscontrato nulla di evidente.

7. Conclusioni

Attraverso lo studio idrogeologico condotto con questo elaborato di tesi è stato possibile definire come il mercurio nelle acque sotterranee sia particolarmente correlato con quattro elementi, ossia cloruri, bromuri, calcio e magnesio. Dalla definizione di queste correlazioni è stato possibile ipotizzare l'origine degli elevati valori di mercurio presenti nella zona del basso Trevigiano. È stato ipotizzato che la presenza di mercurio in quest'area sia legata a due fenomeni di natura differente.

La correlazione esistente tra il mercurio e gli elementi alogeni (cloro e bromo) potrebbe essere dovuta alla presenza di impianti di produzione di cloro-soda presenti nella zona a monte idrogeologico. Questi potrebbero aver causato immissione dell'inquinante nel sottosuolo dato che lo smaltimento dei reflui di lavorazione (liquidi e solidi) risulta essere spesso problematico.

La presenza di elevati valori di calcio e magnesio è certamente legata alla natura carbonatica dei sedimenti che compongono gli acquiferi sottostanti. Mentre l'esistenza di correlazione tra carbonati e mercurio potrebbe significare che il mercurio presente in queste zone non è solamente di origine antropica ma è legato al serbatoio. Infatti se fosse una contaminazione solo di origine antropica non si riscontrerebbe questa correlazione tra mercurio calcio e magnesio in ogni acquifero studiato (come è stato dimostrato in questo elaborato) ma sarebbe più plausibile trovarla più isolata e meno diffusa. Se, quindi, l'origine del mercurio fosse naturale si dovrebbe valutare se a monte esistono delle zone in cui sono presenti delle miniere di mercurio, soprattutto nel bacino del Piave. Analizzando l'area a monte sono state definite diverse miniere di cinabro nell'area bellunese, attive fino a mezzo secolo fa. Nella zona del parco nazionale delle Dolomiti Bellunesi, in passato, erano infatti presenti numerose miniere da cui si estraeva cinabro, utilizzato poi per la produzione di mercurio, le più importanti erano quelle dei valli Imperina (Rivamonte Agordino) e di Gosaldo. Entrambe sono collocate in valli con affluenti del fiume Piave, infatti la prima si trova nei pressi del torrente Cordevole, che affluisce al Piave nei pressi di Mel, mentre la seconda è situata presso il torrente del Mis, che affluisce al Cordevole nei pressi di Sospirolo. È quindi possibile ipotizzare che il mercurio riscontrato nelle zone del basso Trevigiano possa essere associato ai sedimenti ricchi di mercurio proveniente dalle

valli Bellunesi e trasportati attraverso il Piave fino in pianura. Per confermare questa ipotesi sarebbe necessario effettuare delle analisi più dettagliate, come ad esempio delle analisi degli isotopi del mercurio, e valutare l'area sorgente della contaminazione e dei carotaggi profondi.

Da questo elaborato è stato quindi possibile ipotizzare come il mercurio presente in pianura possa essere legato a due origini distinte, una antropica ed una naturale. Per confermare in maniera definitiva questo risultato bisognerebbe svolgere alcune analisi più accurate a monte della zona inquinata oppure costruire un modello idrogeologico della zona d'interesse per definire in maniera più concreta le dinamiche che hanno influenzato il movimento del mercurio.

8. Bibliografia

- Andersson, A. 1979. Mercury in soils. In: J.O. Nriagu (Editor), *The biogeochemistry of mercury in the environment*. Elsevier/ North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, pp. 79–122.
- Antonioli, F., L. Ferranti, A. Fontana, A. Amorosi, A. Bondesan, C. Braitenberg, and A. Dutton. 2009. “Holocene Relative Sea-Level Changes and Vertical Movements along the Italian and Istrian Coastlines.” *Quaternary International* 206(1–2):102–33.
- Bank, Michael S. 2012. “Mercury in the Environment: Pattern and Process.” *International Journal of Environmental Studies* 69(5):863–64.
- Becker, Patrick, Julien Seguinot, Guillaume Jouvét, and Martin Funk. 2016. “Last Glacial Maximum Precipitation Pattern in the Alps Inferred from Glacier Modelling.” 173–87.
- Boylan, Y., H. M. M. Han, H. Kingston, G. M. M. Shah, S. Rahman, R. C. Link, D. D. Richter, and S. Bhandari. 2003. “Speciation of Mercury in Soil and Sediment by Selective Solvent and Acid Extraction.” 428–36.
- Branfireun, B.A., Hilbert, D., and Roulet, N.T. 1998. Sinks and sources of methylmercury in a boreal catchment. *Biogeochemistry* 41: 277–291.
- Cambruzzi, Tullio, Enrico Conchetto, Paolo Fabbri, Pietro Zangheri, Enrico Marcolongo, and Alessia Rosignoli. 2010. “Nell ’ Ambito Territoriale Ottimale ‘Laguna Di Venezia.’”
- Cappochin, G., R. Rossetto, L. Saccon, and F. Tommasello. 2012. *Relazione Geologica Atta Alla Stesura Della Cartografia Geologica Del PAT*.
- Carminati, E. 2003. “Influence of Glacial Cycles and Tectonics on Natural Subsidence in the Po Plain (Northern Italy): Insights from 14 C Ages.”
- Castiglioni, B., and Pellegrini, G, B. (a cura di) (2001) - Note illustrative della Carta Geomorfologica della Pianura Padana. *Geogr. Fis. Dinam. Quat. suppl. IV*, pp. 207.

Castiglioni G B, 2001 - Le risposte del sistema fluviale alle variazioni ambientali. In: Castiglioni G.B. & Pellegrini G.B. (a cura di), Note illustrative della Carta Geomorfologica della Pianura Padana. Geogr. Fis. Dinam. Quat., suppl. IV, 165-188.

Clever, H. L., S. A. Johnson, and M. E. Derrick. 1985. The solubility of mercury and some sparingly soluble mercury salts in water and aqueous electrolyte solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 14: 631.

Comel, A., Nassimbeni, P., and Nazzi, P. (1982) Carta pedologica della pianura friulana e del connesso anfiteatro morenico del Tagliamento. Reg. Auton. Friuli-Venezia Giulia, Trieste, pp.59.

Fabbri, P., Zangheri, P., Bassan, V., Fagarazzi, E., Mazzuccato, A., Primon, S. and Zogno, C., (2013) Sistemi idrogeologici della provincia di Venezia. Acquiferi superficiali. Cierre Grafica, Caselle di Sommacampagna (Verona), pp. 288.

Fontana, A., Mozzi, P., and Bondesan, A. (2004) L'evoluzione geomorfologica della pianura veneto-friulana. In: Bondesan A. & Meneghel M. (a cura di), Geomorfologia della provincia di Venezia, Esedra, Padova, 113-138.

Fontana, A. (2006) L'evoluzione geomorfologica della bassa pianura friulana e le sue relazioni con le dinamiche insediative antiche. Monografie del Museo Friulano di Storia Naturale, 47, Udine, 288pp., con allegata Carta Geomorfologica della bassa pianura friulana, scala 1:50.000.

Fontana A, Mozzi P, Bondesan A, (2008) - Alluvial megafans in the Venetian–Friulian Plain (north-eastern Italy): evidence of sedimentary and erosive phases during Late Pleistocene and Holocene. *Quaternary International*, 189, 71–90.

Fontana A, Bondesan A, Meneghel M, Toffoletto F, Vitturi A, Bassan V (a cura di), 2012 - *Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000 - Foglio 107 Portogruaro e note illustrative*. Regione Veneto, Infocartografica, Piacenza, 2 fogli, 168 pp.

Friedli, Hans R., Lawrence F. Radke, and Ryan Prescott. 2004. “Mercury in the Atmosphere around Japan , Korea , and China as Observed during the 2001 ACE-Asia Field Campaign : Measurements , Distributions , Sources , and Implications.” 109:1–13.

- Guedron, Stéphane, Sylvain Grangeon, Bruno Lanson, and Michel Grimaldi. 2009. "Geoderma Mercury Speciation in a Tropical Soil Association ; Consequence of Gold Mining on Hg Distribution in French Guiana." *Geoderma* 153(3–4):331–46.
- Hunerlach, Michael P., Mark Marvin-dipasquale, and Howard E. Taylor. 2004. "Geochemistry of Mercury and Other Trace Elements in Fluvial Tailings Upstream of Daguerre Point Dam , Yuba River , California , August 2001." (August 2001).
- Kelly, S. B. and H. Olsen. 1993. "Terminal Fans a Review with Reference to Devonian Examples." 85:339–74.
- Lohman, K., C. Seigneur, E. Edgerton, and J. Jansen. 2006. Modeling mercury in power plant plumes. *Environmental Science an Technology* 40(12): 3848–3854.
- Mason, R. P. and G. Sheu. 2002. "Role of the Ocean in the Global Mercury Cycle." 16(4).
- Modena, P., and Zangheri, P. (2005) Censimento, catalogazione e studio idrogeologico e naturalistico delle risorgive della Provincia di Vicenza. A.A.T.O. Bacchiglione-Provincia di Vicenza, pp. 183.
- Mozzi, P. 2005. "Alluvial plain formation during the late quaternary between the southern alpine margin and the lagoon of venice (northern italy)."
- Mozzi, Paolo, Francesco Ferrarese, and Alessandro Fontana. 2013. "Integrating Digital Elevation Models and Stratigraphic Data for the Reconstruction of the Post-LGM Unconformity in the Brenta Alluvial Megafan (North-Eastern Italy)."
- Orombelli, Giuseppe, Cesare Ravazzi, Maria Bianca Cita, Milano Bicocca, and Università Milano. 2005. "Osservazioni sul significato dei termini lgm (umg), tardoglaciale e postglaciale in ambito globale , italiano ed alpino." 18(2):147–56.
- Pirrone N., Munthe J., Barregard L., Ehrlich H.C., Petersen G., Fernandez R., Hasen J.C., Grandjean P., Horvat M., Steinnes E., Ahrens R., Pacyna J.M., Borowiak A., Boffetta O., Wichmann-Flebig M., 2001. *Ambient air polluton by mercury (Hg) – Position paper*. Office for official publications of the european communities.

Stanistreet, I. G. and T. S. McCarthy. 1993. "The Okavango Fan and the Classification of Subaerial Fan Systems." 85:115–33.

Sunderland, Elsie M. and Robert P. Mason. 2007. "Human Impacts on Open Ocean Mercury Concentrations." 21(November 2006).

Sweijen, Thomas, Niels Hartog, Annemieke Marsman, and Thomas J. S. Keijzer. 2014. "The Transport Behaviour of Elemental Mercury DNAPL in Saturated Porous Media: Analysis of Field Observations and Two-Phase Flow Modelling." *Journal of Contaminant Hydrology* 161:24–34.

United States Environmental Protection Agency. 1997. "Mercury Study Report to Congress: Fate and Transport of Mercury in the Environment." *United States Environmental Protection Agency* 3:1–376.

Vorlicek, P. A. and D. Tognon. 2009. "Relazione Geologica Del Territorio Comunale Di Padova per Redazione Del P.A.T. (Piano Di Assetto Del Territorio)."

Wasserman, Julio Cesar, Universidade Federal Fluminense, Sandra S. Hacon, and Maria Wasserman. 2003. "Biogeochemistry of Mercury in the Amazonian Environment." 7447(September).

Siti web consultati:

Kenneth Barbalace. Periodic Table of Elements - Mercury - Hg. (EnvironmentalChemistry.com.)

Bollettino ministero dell'ambiente numero 1, mercurio. 2018. (www.minambiente.it)

GISGeography - Inverse Distance Weighting Interpolation (IDW). (<https://gisgeography.com>)

Relazione finale progetto Me.Mo. ARPAV. (<http://www.arpa.veneto.it>)

9. Ringraziamenti

10. Appendici

A. Matrice di correlazione

A1: seconda matrice di correlazione di correlazione svolta, considerati 569 punti e 21 variabili.

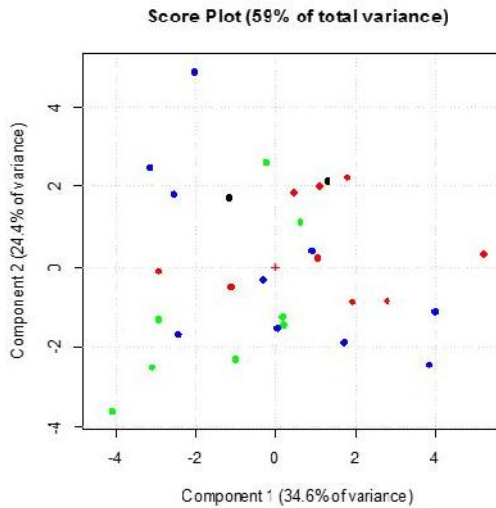
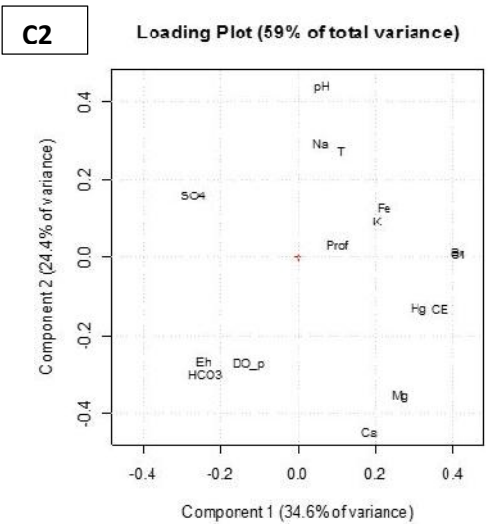
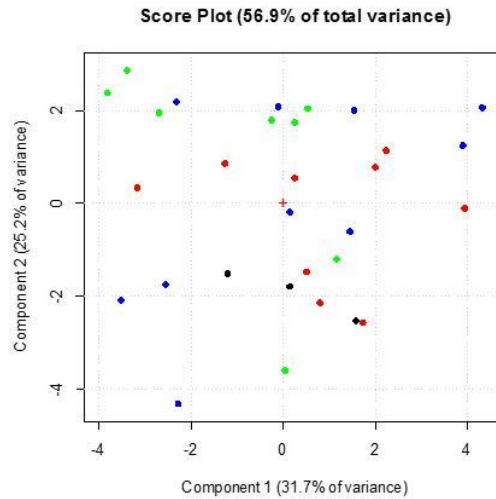
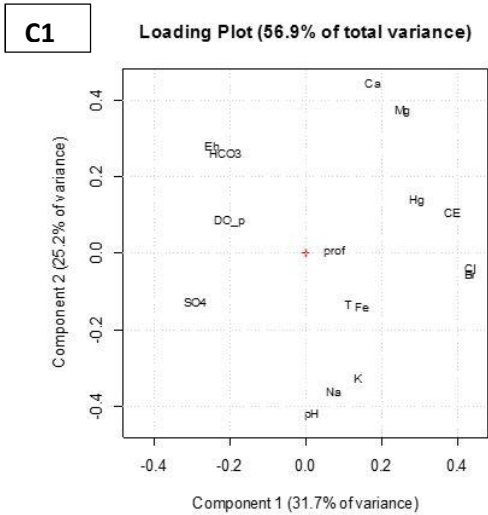
	prof	NH4	As	HCO3	Br	Ca	Cl	Fe	I	Mg	Mn	Ig	NO3	pH	K	Na	SO4	Eh	T	CE	DO_p
prof	1																				
NH4	0.80806	1																			
As	0.20801	-0.0587	1																		
HCO3	0.4417	0.1587	0.2405	1																	
Br	0.18558	-0.2021	0.05125	-0.1737	1																
Ca	-0.2051	-0.2414	-0.2586	0.54721	0.35545	1															
Cl	0.15501	0.2095	0.01922	0.4411	0.18474	0.30148	1														
Fe	-0.0853	-0.1302	0.05199	-0.3112	0.55192	0.15624	0.55881	1													
I	0.17114	-0.1938	0.06778	-0.3811	0.7913	0.29088	0.75171	0.63392	1												
Mg	0.0174	0.2864	0.1785	0.2405	0.5389	0.30147	0.55557	0.28683	0.38917	1											
Mn	0.30182	0.90812	-0.0753	-0.3159	-0.151	-0.2582	-0.1592	-0.0126	-0.1469	-0.2759	1										
Ig	-0.072	-0.1434	-0.1488	-0.0721	0.62624	0.58099	0.05406	0.50425	0.65781	0.68577	-0.1348	1									
NO3	0.1558	0.1258	0.1461	0.3141	0.5437	0.27162	0.52738	0.29017	0.4179	0.15458	0.1687	0.3061	1								
pH	0.88315	0.53047	0.1722	-0.8152	-0.1537	-0.7951	-0.1781	0.02138	-0.1137	-0.5815	0.55843	-0.5119	-0.1155	1							
K	0.11706	0.12548	0.31251	-0.2078	0.38883	-0.3244	0.34454	0.21154	0.26871	-0.1844	-0.1088	-0.0461	-0.2240	0.40783	1						
Na	0.0407	0.0911	0.22402	0.4478	0.29916	0.54038	0.24428	0.29051	0.267	0.5513	0.0893	0.11	0.5753	0.38989	0.56607	1					
SO4	-0.0915	-0.0118	0.10678	-0.0889	-0.585	-0.5566	-0.5059	-0.202	-0.6132	-0.6186	-0.0308	-0.3095	-0.0875	0.11673	-0.0099	0.18095	1				
Eh	-0.1822	-0.1694	-0.1504	0.02217	-0.616	0.10098	-0.1527	-0.6036	-0.604	0.04145	-0.212	-0.0945	0.28506	-0.2877	-0.4781	-0.5015	0.19964	1			
T	0.44501	0.18104	0.1674	-0.418	0.05691	0.2927	0.01408	0.0528	0.0727	0.2128	0.14865	0.1148	0.1779	0.06337	0.22757	0.13483	0.01462	0.14912	1		
CE	-0.182	-0.348	-0.0988	0.0858	0.82901	0.72391	0.85974	0.46469	0.68551	0.75323	-0.3249	0.69015	-0.2112	-0.5366	0.11706	0.05263	-0.6369	-0.5168	-0.1856	1	
DO_p	0.1542	0.14917	0.18938	0.44058	0.4417	0.18286	0.4428	0.3814	0.2926	0.07372	0.158	0.1568	0.4444	0.1246	0.2529	0.4524	0.25125	0.40482	0.2554	0.1591	1

A2: seconda matrice di correlazione del settimo acquifero considerando i punti 6085 e 6297.

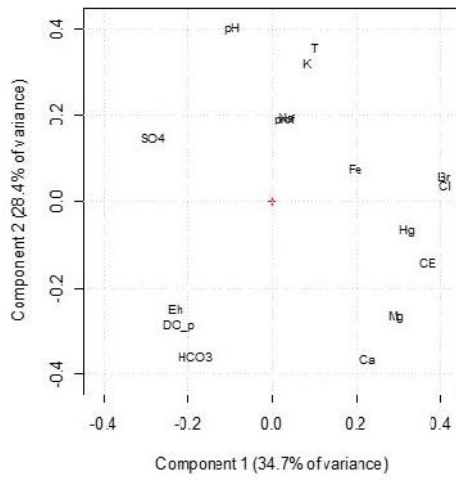
	prof	T	HCO3	Br	Ca	Cl	CE	Fe	Mg	Hg	DO_p	pH	K	Eh	Na	SO4
prof	1															
T	-0.03886	1														
HCO3	0.05252	-0.26664	1													
Br	0.054994	0.035235	-0.51177	1												
Ca	0.122095	-0.27126	0.610783	0.335849	1											
Cl	0.061386	-0.01517	-0.48718	0.989478	0.370551	1										
CE	0.073972	-0.19301	0.084952	0.793794	0.820465	0.821489	1									
Fe	0.066915	0.021109	-0.50675	0.620382	0.04188	0.640753	0.417489	1								
Mg	0.340992	-0.26064	0.465089	0.460885	0.946305	0.491796	0.8538	0.134301	1							
Hg	0.164446	0.037627	-0.38007	0.708286	0.257755	0.716913	0.587589	0.83263	0.359469	1						
DO_p	0.229358	-0.26714	0.364479	-0.26816	0.174295	-0.2581	-0.02856	-0.09388	0.15525	-0.06822	1					
pH	-0.09058	0.307627	-0.80252	0.051879	-0.83907	0.024718	-0.4875	0.300773	-0.74084	0.136149	-0.18077	1				
K	-0.15297	-0.01173	-0.47255	0.359053	-0.13182	0.350188	0.109689	0.331813	-0.09132	0.292704	-0.07631	0.334882	1			
Eh	0.223991	-0.15472	0.713643	-0.52048	0.323335	-0.50435	-0.12595	-0.73329	0.292191	-0.57514	0.273839	-0.58182	-0.39228	1		
Na	-0.42023	0.242565	-0.80788	0.137505	-0.78854	0.10353	-0.39185	0.260911	-0.79282	0.057027	-0.29923	0.822795	0.346593	-0.69017	1	
SO4	-0.49363	0.28158	-0.2608	-0.51333	-0.69936	-0.53288	-0.74759	-0.17182	-0.81529	-0.32333	-0.17271	0.494723	0.120384	-0.17051	0.555871	1

B. Analisi componenti principali

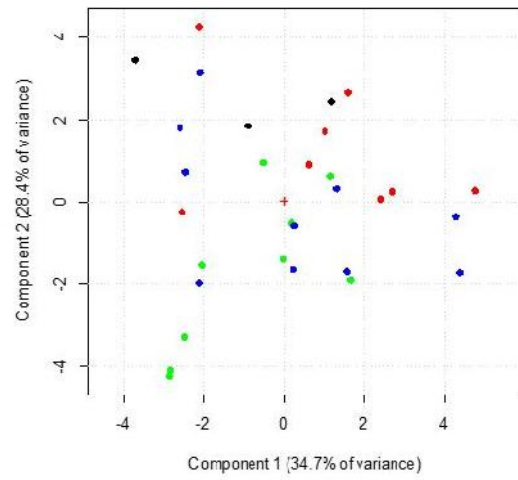
B1: loading plot e score plot risultati dal calcolo delle PCA campagna per campagna, qui sono rappresentate in ordine dalla prima che corrisponde alla prima campagna (C1) all'ultima che corrisponde alla ventitreesima campagna (C23). Nello score plot i colori dei dati corrispondono al comune di appartenenza del campione rappresentato: nero per Casier, rosso per Preganziol, verde per Quinto di Treviso, blu per Treviso.



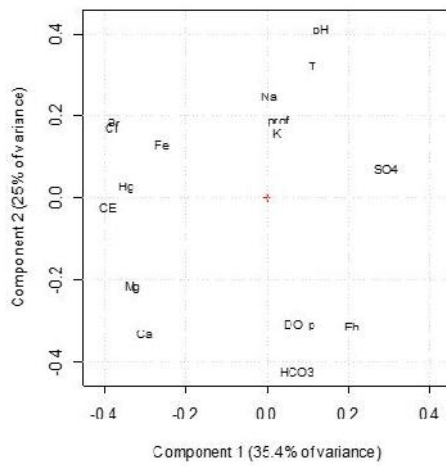
C3 Loading Plot (63.2% of total variance)



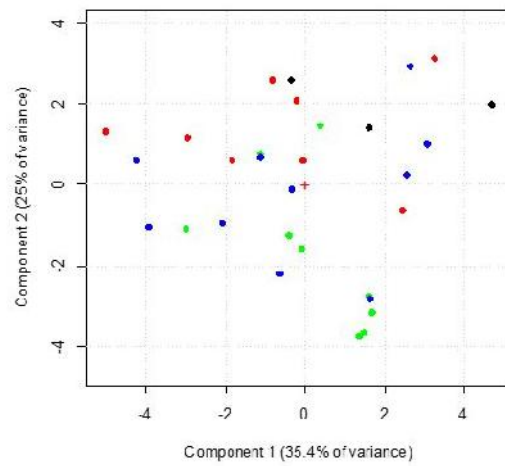
Score Plot (63.2% of total variance)



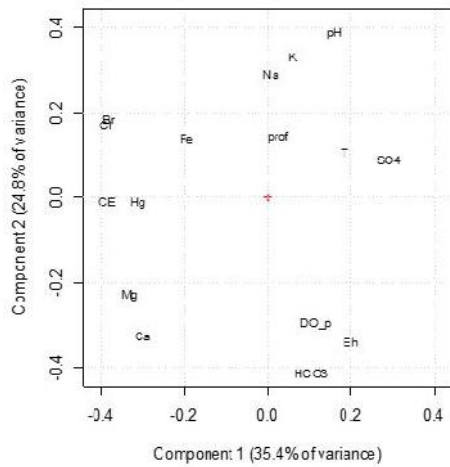
C4 Loading Plot (60.4% of total variance)



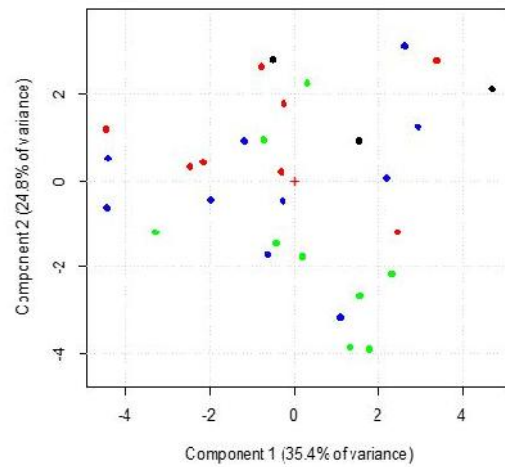
Score Plot (60.4% of total variance)



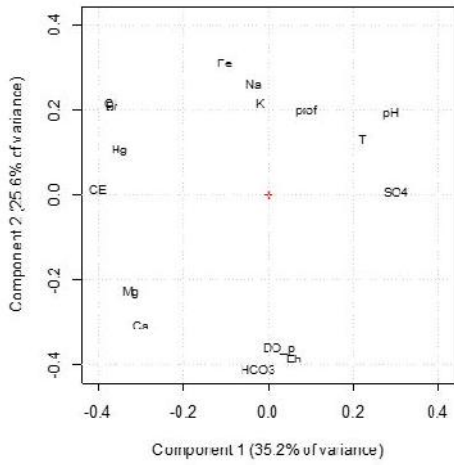
C5 Loading Plot (60.1% of total variance)



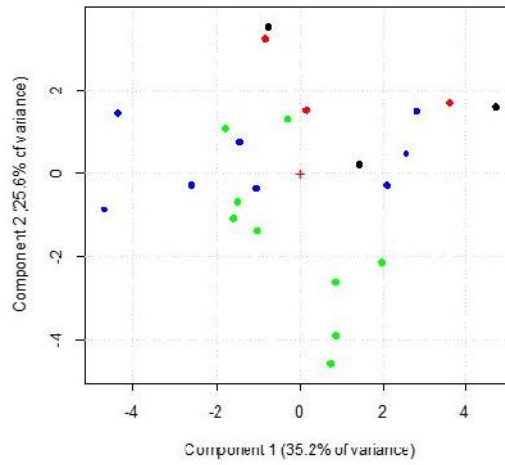
Score Plot (60.1% of total variance)



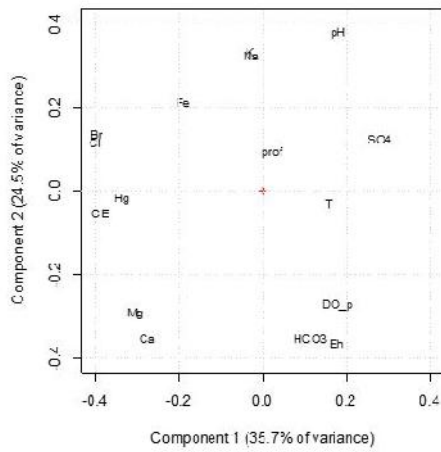
C6 Loading Plot (60.8% of total variance)



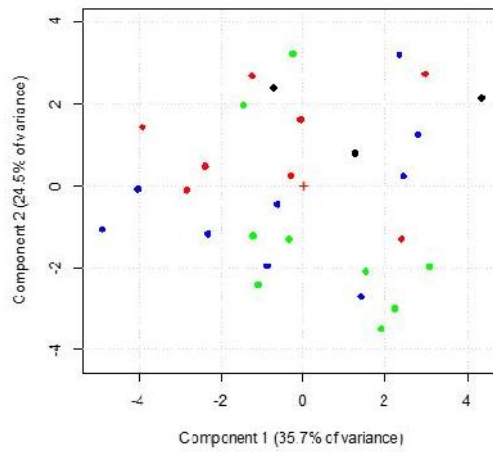
Score Plot (60.8% of total variance)



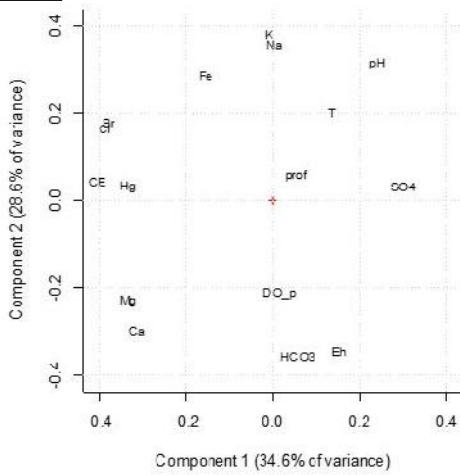
C7 Loading Plot (60.2% of total variance)



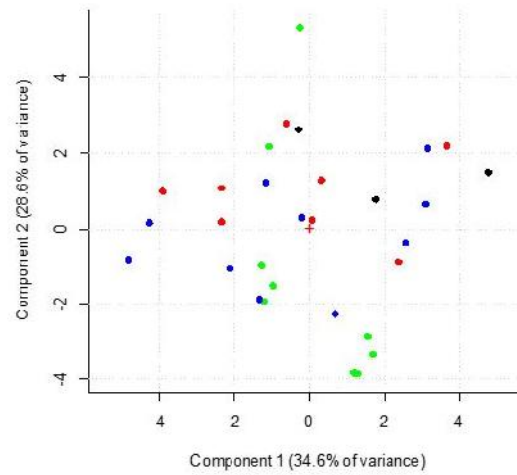
Score Plot (60.2% of total variance)



C8 Loading Plot (63.2% of total variance)

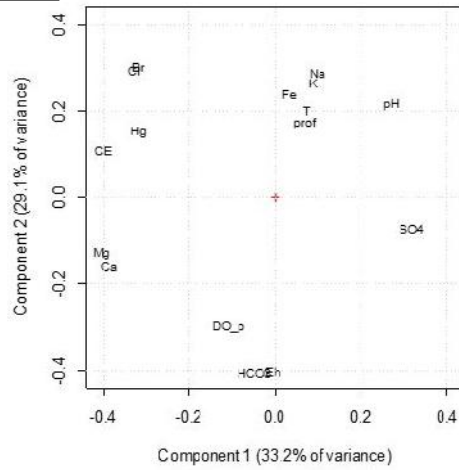


Score Plot (63.2% of total variance)

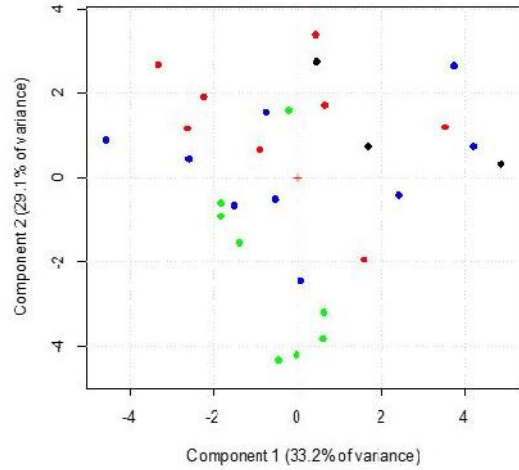


C9

Loading Plot (62.3% of total variance)

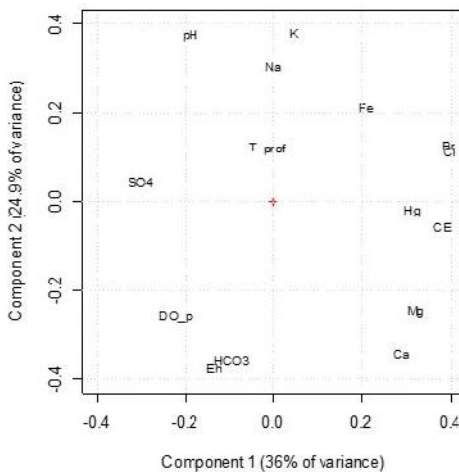


Score Plot (62.3% of total variance)

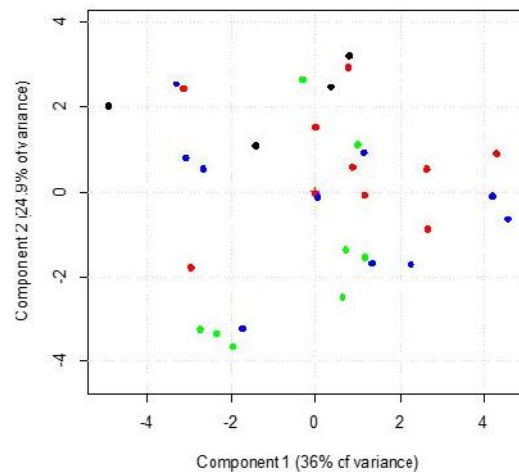


C10

Loading Plot (60.8% of total variance)

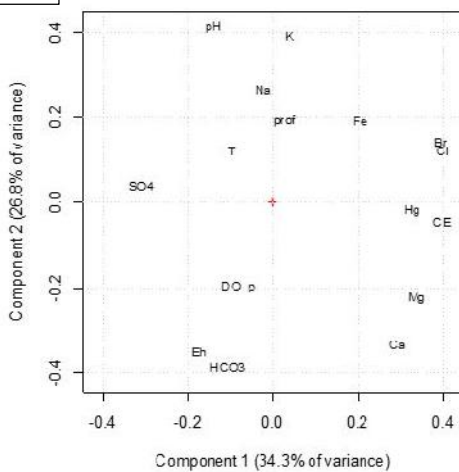


Score Plot (60.8% of total variance)

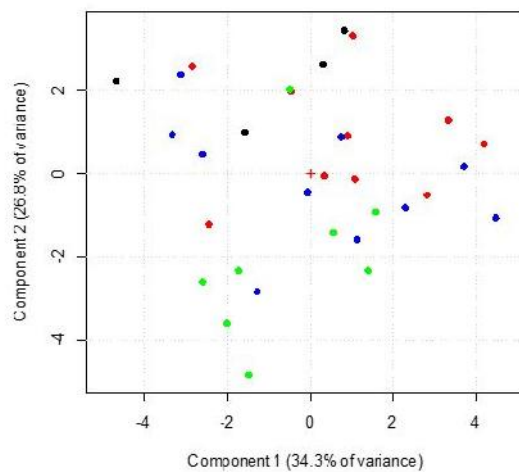


C11

Loading Plot (61.2% of total variance)

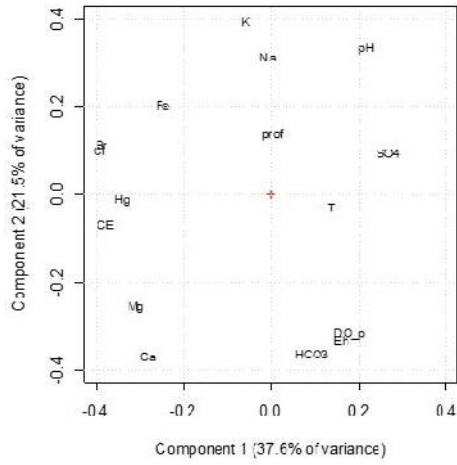


Score Plot (61.2% of total variance)

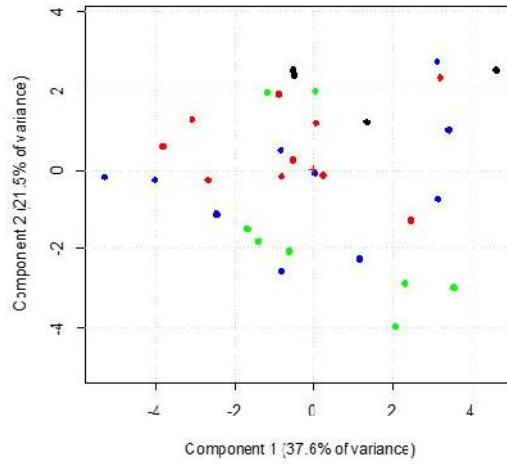


C12

Loading Plot (59.1% of total variance)

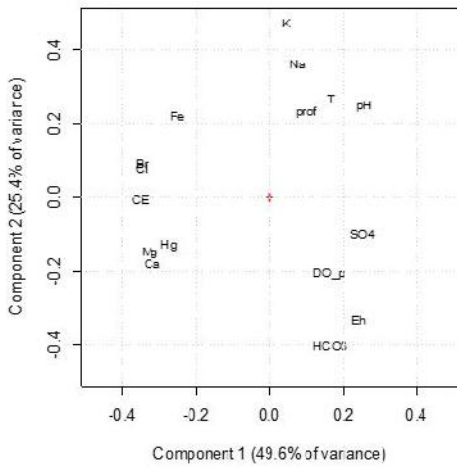


Score Plot (59.1% of total variance)

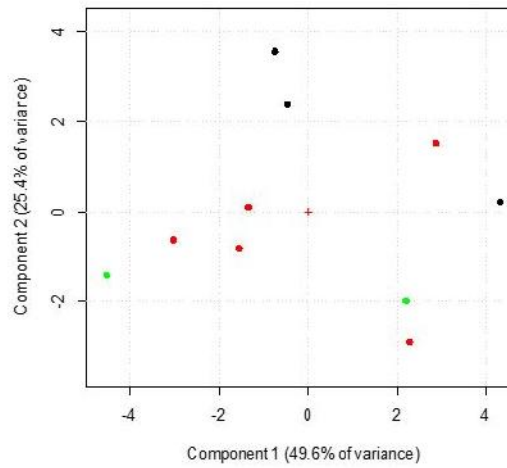


C13

Loading Plot (74.9% of total variance)

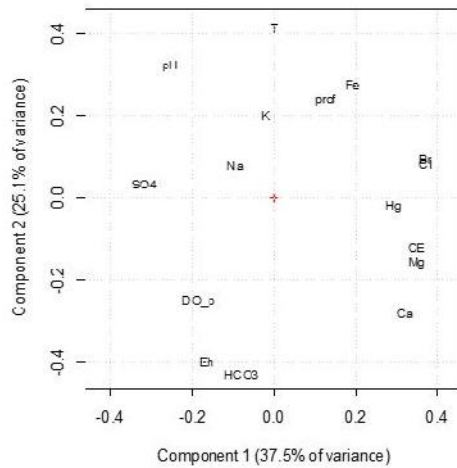


Score Plot (74.9% of total variance)

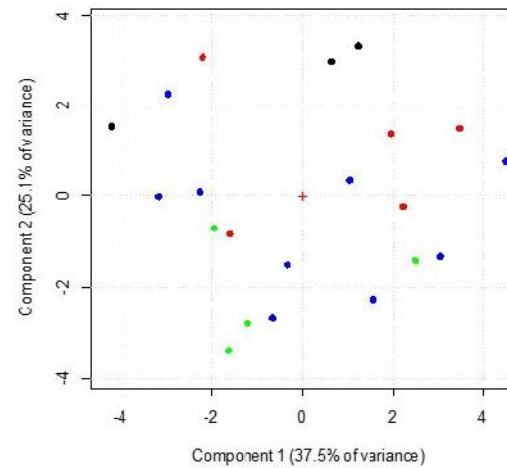


C14

Loading Plot (62.7% of total variance)

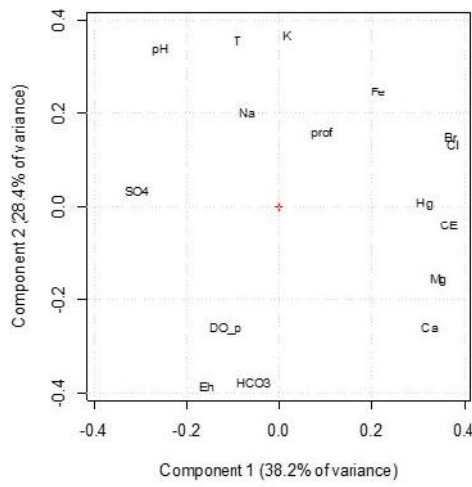


Score Plot (62.7% of total variance)

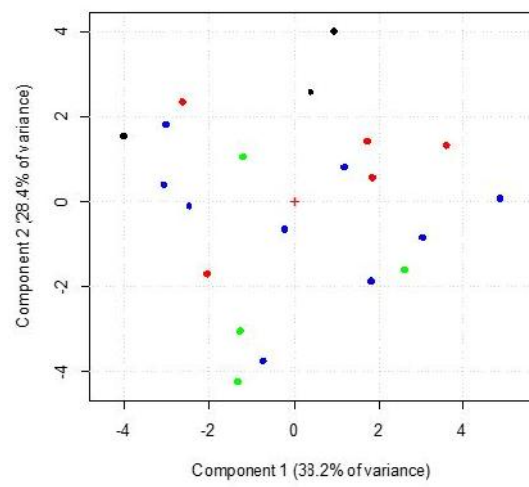


C15

Loading Plot (66.5% of total variance)

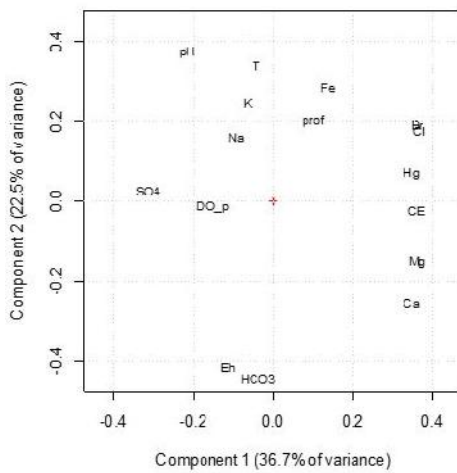


Score Plot (66.5% of total variance)

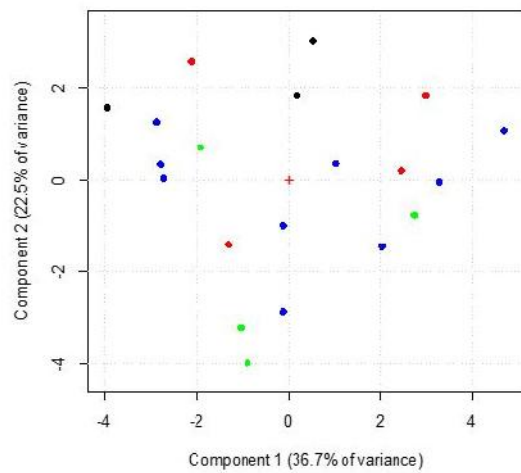


C16

Loading Plot (59.2% of total variance)

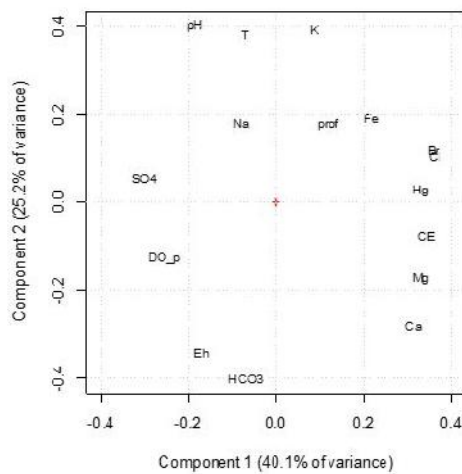


Score Plot (59.2% of total variance)

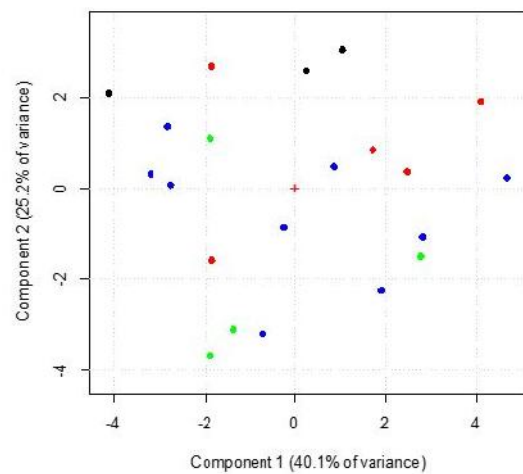


C17

Loading Plot (65.3% of total variance)

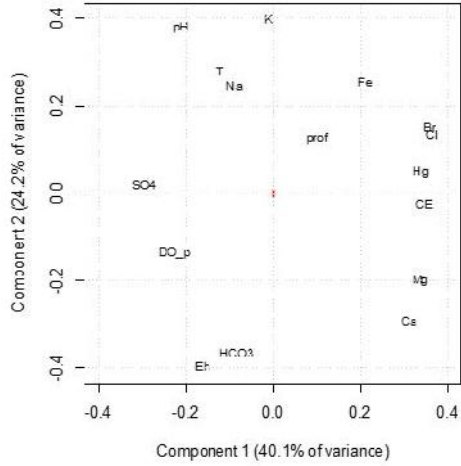


Score Plot (65.3% of total variance)

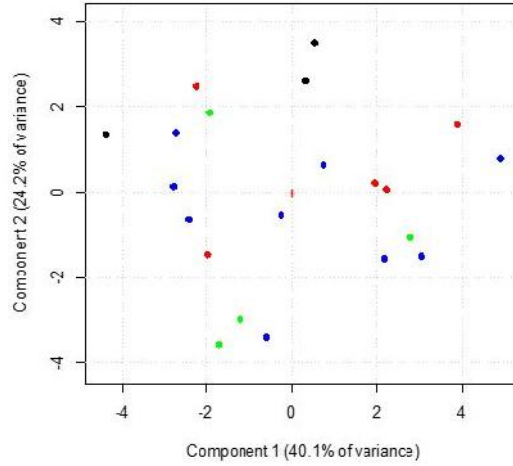


C18

Loading Plot (64.3% of total variance)

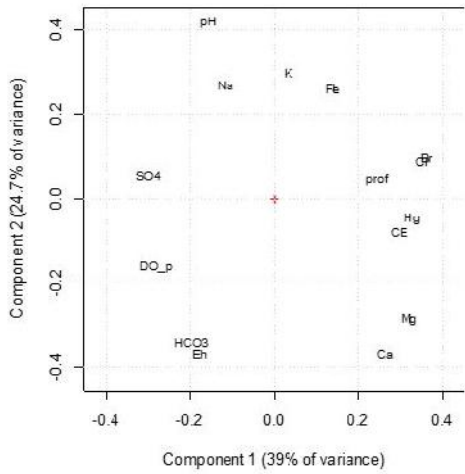


Score Plot (64.3% of total variance)

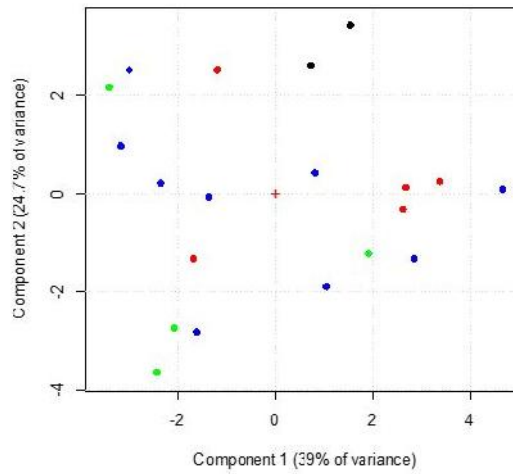


C19

Loading Plot (63.7% of total variance)

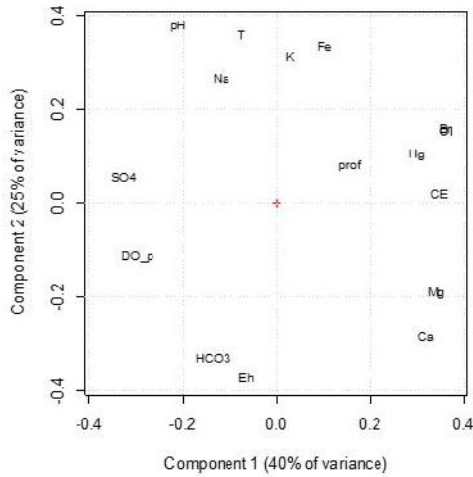


Score Plot (63.7% of total variance)

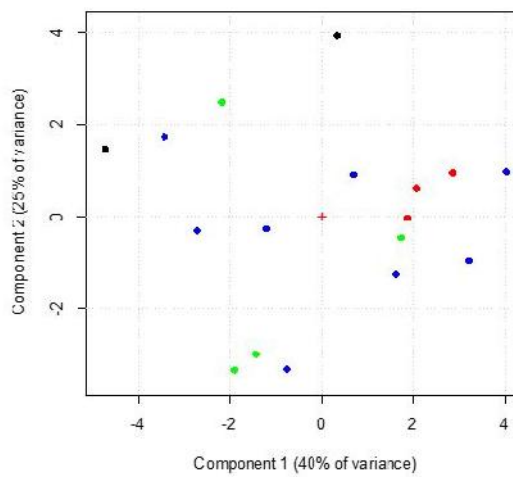


C20

Loading Plot (65% of total variance)

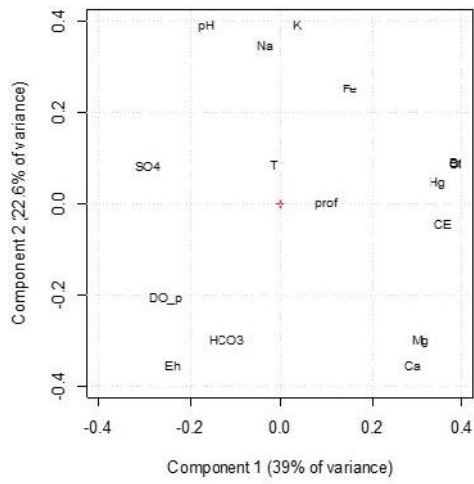


Score Plot (65% of total variance)

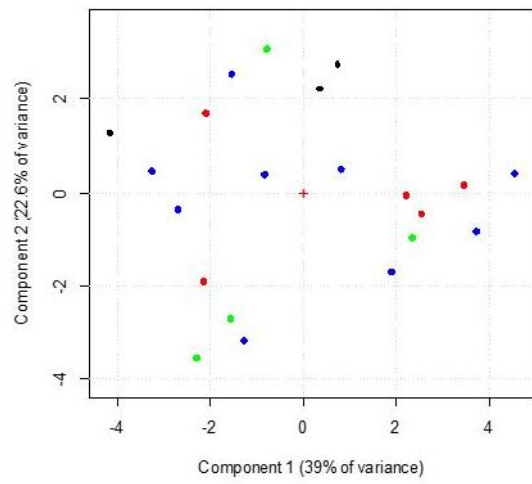


C21

Loading Plot (61.6% of total variance)

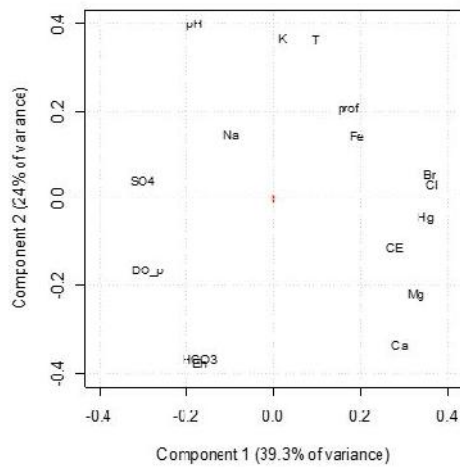


Score Plot (61.6% of total variance)

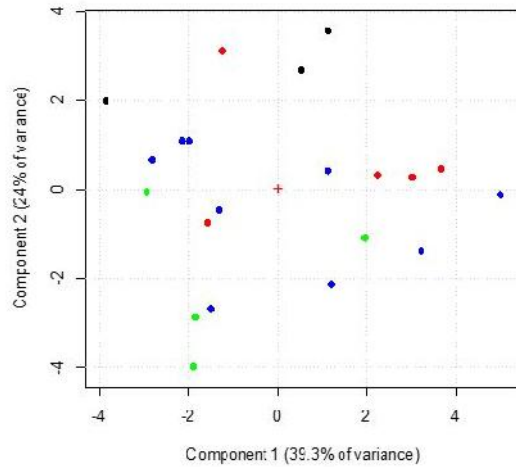


C22

Loading Plot (63.3% of total variance)

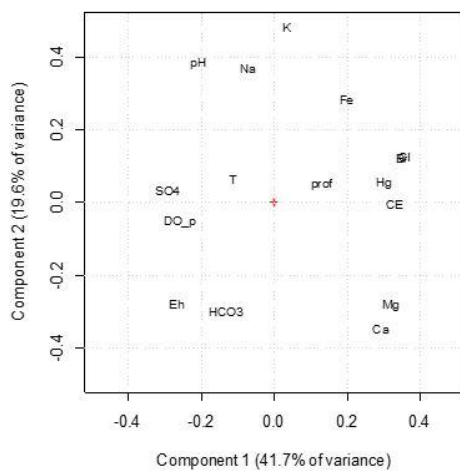


Score Plot (63.3% of total variance)



C23

Loading Plot (61.3% of total variance)



Score Plot (61.3% of total variance)

