

Studio idrochimico e isotopico delle acque dell'Alta Valle d'Aosta (Italia)

Barbara Grappein^{1*}, Pietro Capodaglio², Manuela Lasagna¹, Domenico Antonio De Luca¹

¹ Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Torino; domenico.deluca@unito.it; manuela.lasagna@unito.it;

² ARPA Valle d'Aosta, sezione Suolo Rifiuti Energia; p.capodaglio@arpa.vda.it

* Corresponding author barbara.grappein@edu.unito.it

Abstract: Nella seconda metà dell'anno 2019 sono state campionate e analizzate chimicamente le acque superficiali, sotterranee e di precipitazione dell'Alta Valle d'Aosta con l'obiettivo di individuare le variabili da cui il chimismo dipende (geologia, quota, stagione e prossimità ai centri abitati prevalenti) e verificarne lo stato qualitativo buono, condizione che già emergeva dalle campagne di monitoraggio periodico operate da Arpa Valle d'Aosta. Alla caratterizzazione chimico-fisica delle acque si è fatta seguire quella isotopica la quale ha permesso innanzitutto di individuare un doppio contributo dell'alimentazione degli acquiferi, tanto da parte delle acque piovane quanto da quelle di fusione nivo-glaciale, ha poi consentito di ipotizzare la provenienza delle precipitazioni sia dal Mar Mediterraneo, in inverno, che dall'Oceano Atlantico, in estate, e ha fatto sì che potesse essere calibrata in modo specifico per il territorio la Retta Meteorica Locale (LMWL).

Parole chiave: Acqua; isotopi; precipitazioni; idrochimica.

1. Introduzione

Tutela e gestione controllata dei corpi idrici sono questioni normate da diversi anni (es. D.Lgs 31/01, 152/06, 30/09) e si concretano con l'imposizione di una serie di disposizioni da rispettare la cui efficacia e il cui rispetto, tanto da parte delle utenze private quanto pubbliche, è accertato dal periodico monitoraggio delle acque effettuato dagli enti preposti (es. ARPA e APPA). È altresì importante che le tecniche ordinarie di monitoraggio vengano continuamente aggiornate e integrate con altri metodi di indagine con l'obiettivo di implementare lo stato di conoscenza degli acquiferi soggetti a continui e inarrestabili mutamenti anche a causa dell'inquinamento antropico e dei cambiamenti climatici in atto responsabili della degradazione qualitativa delle acque e della loro riduzione quantitativa.

A prescindere dalla tipologia di acqua e dalla sua destinazione d'uso, i parametri chimico-fisici caratteristici di un corpo idrico da valutare per operare un monitoraggio qualitativo di un'acqua sono: la temperatura al prelievo, il pH, la conducibilità elettrolitica e i principali ioni in soluzione. Tali informazioni non sono però sufficienti per conoscere e descrivere nella sua complessità un acquifero. Benché la normativa vigente non ne preveda il campionamento e l'analisi, importanti informazioni circa l'influenza dell'inquinamento e dei cambiamenti climatici sulla qualità (e quantità) delle acque si possono ottenere dal campionamento e dall'analisi delle precipitazioni che costituiscono una delle principali fonti di alimentazione degli acquiferi. Utili e importanti dati, quali la provenienza delle acque o la tipologia di acqua alimentante un acquifero, si possono invece ottenere dallo studio degli isotopi stabili dell'acqua ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$). In Italia non esiste ancora una rete di monitoraggio isotopico nazionale, come ad esempio è in Svizzera (vd. NISOP, Swiss National Network for the Observation of Isotopes in the Water Cycle) o in Austria (vd. ANIP, Austrian Network of Isotopes in Precipitation and Surface Waters). Esistono comunque studi isotopici che sono stati condotti a diverse scale e a diversi scopi sul territorio nazionale (Longinelli e Selmo, 2003; Giustini et al., 2016) lasciando però scoperto l'intero settore nordoccidentale della penisola dove gli unici dati risalgono alla prima metà degli anni Novanta (Novel et al., 1995).

In questo lavoro vengono presentati i risultati che si possono ottenere da un monitoraggio qualitativo, realizzato attraverso tecniche ordinarie e applicato a 360° su tutte le acque di un territorio quali le acque superficiali,



PANGEA Numero 3 Anno 2020

sotterranee e le precipitazioni. Oltre allo studio qualitativo ordinario di queste acque si propone poi anche una diversa e più innovativa tecnica di indagine delle stesse, ovvero l'idrologia isotopica, la quale permette sia di integrare i dati ottenibili dal monitoraggio tradizionale che di collegare l'area studiata ad una macroarea di simile influenza climatica.

1. Il caso dell'Alta Valle d'Aosta

1.1. Inquadramento

L'area di studio è costituita dal settore occidentale della regione Valle D'Aosta, regione il cui clima è di tipo semi-continentale di montagna temperato-freddo con precipitazioni generalmente scarse (<600 mm/anno) lungo il fondovalle che aumentano progressivamente lungo i settori montuosi di confine (fino a 1500mm/anno). Trattasi di un'area particolarmente articolata dal punto di vista geologico-strutturale in quanto qui vi affiora tanto l'intera sezione del Dominio Pennidico quanto, marginalmente, il Dominio Elvetico. La morfologia dell'area, che risente in modo prevalente della pregressa evoluzione glaciale, influenza direttamente l'idrografia regionale la quale vede scorrere nel fondovalle principale l'unico fiume della regione, la Dora Baltea, nel quale confluiscono i suoi affluenti rappresentanti i dreni delle diverse valli laterali sviluppatasi quasi ortogonalmente alla valle centrale. I due corpi idrici sotterranei principali dell'area sono impostati in depositi quaternari lungo il fondovalle principale, e su di essi non vi sono particolari pressioni in quanto non vi sono captazioni in opera; le sorgenti, che sono molto diffuse in tutto il territorio, emergono solitamente da zone di contatto tra depositi quaternari e substrato roccioso. La circolazione delle acque, soprattutto nelle valli, è prevalentemente all'interno di ammassi rocciosi fratturati (Figure 1,2).

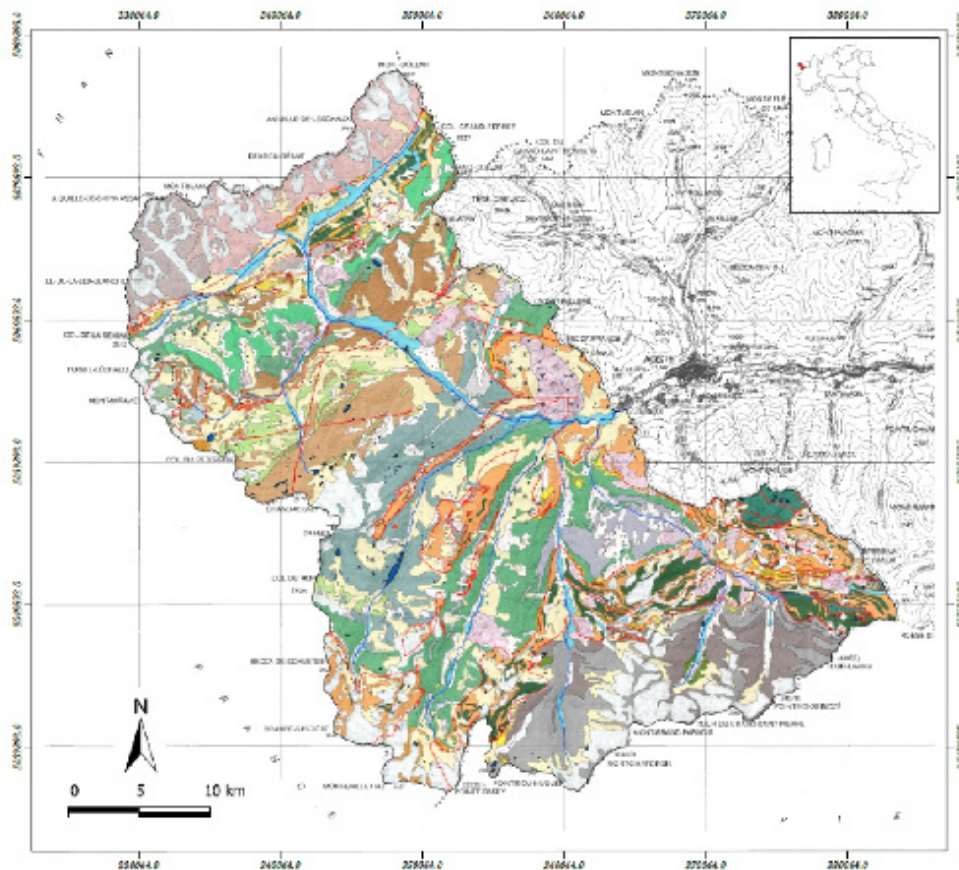


Fig. 1: carta idrogeologica dell'area. Stralcio non in scala della cartografia idrogeologica realizzata per lo studio.

IDROGEOLOGIA: VALUTAZIONE E PROTEZIONE DELLE RISORSE IDRICHE

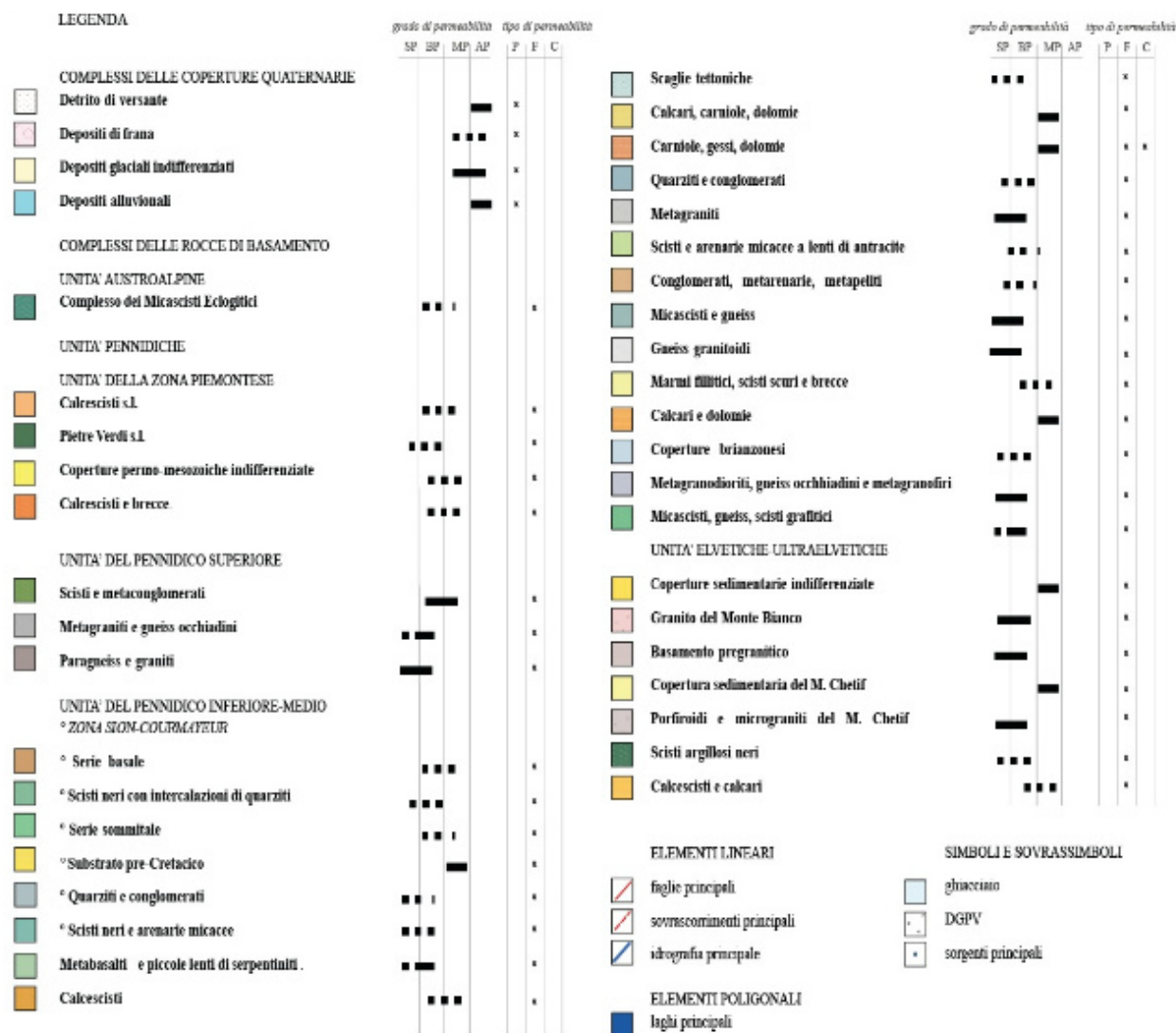


Fig.2: legenda sintetica della carta idrogeologica dell'area (grado di permeabilità: SP Molto bassa, BP: bassa, MP media, AP: alta; tipo di permeabilità: P per porosità, F: per fessurazione, , C: per carsismo,)

1.2. Il caso di studio

Nel presente caso di studio sono stati studiati chimicamente e isotopicamente, tra i mesi di agosto e dicembre 2019, le acque di 7 corsi d'acqua e le acque sotterranee e di precipitazioni di 10 comuni dell'Alta Valle d'Aosta (settore occidentale della regione, fig.3). Nel complesso, durante le diverse campagne di campionamento, sono stati raccolti e analizzati ca. 200 campioni di acque.

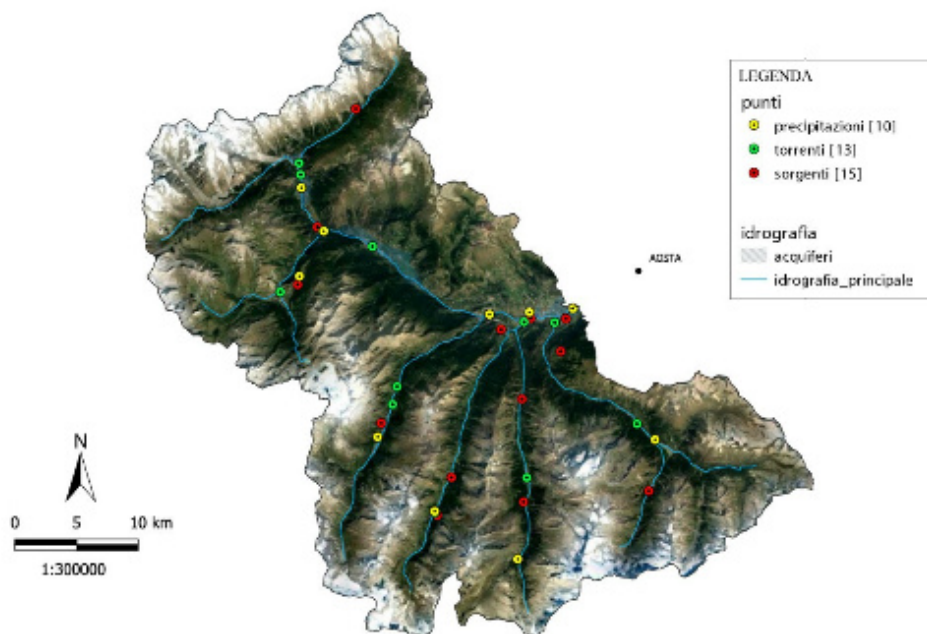


Fig. 3: carta dell'ubicazione dei punti di campionamento

2. Idrochimica delle acque analizzate

Temperatura. Tutte le acque studiate risultano essere acque fredde con valori minimi, registrati nei mesi di novembre e dicembre, attorno a 0°C e valori massimi, registrati nel mese di agosto, attorno a 10°C. Nel lasso temporale indagato non sono poi state individuate anomalie termiche permettendo così di escludere la presenza di sorgenti di inquinamento termico. Infine, l'osservazione temporale del parametro ha messo in evidenza la dipendenza della temperatura dalla stagione e dalla quota: le temperature delle acque diminuiscono all'avvicinarsi della stagione fredda e all'aumentare dell'altitudine anche se ciò si registra in misura meno significativa nelle acque sotterranee.

pH. In tutto il territorio studiato il pH delle acque presenta valori prossimi alla neutralità e risulta generalmente costante e indipendente sia in relazione alla quota che alla stagione. Talvolta il pH tende ad essere leggermente basico in alcuni punti di campionamento delle acque superficiali e sotterranee (valore puntuale massimo registrato: 8.3) o leggermente acido in alcune precipitazioni (valore puntuale minimo registrato: 6.5). I valori leggermente basici trovano la loro origine nella mineralogia degli acquiferi: i pH più basici si rilevano laddove le acque sono entrate in contatto in modo prevalente con rocce carbonatiche cui segue una maggiore abbondanza in soluzione dello ione idrogenocarbonato. I valori leggermente acidi nelle precipitazioni sono invece da attribuire alla presenza nelle precipitazioni stesse di composti solubili acidificanti (inquinamento atmosferico).

Conducibilità elettrolitica (C.E.). La C.E. delle acque studiate ha valori paragonabili per ordine di grandezza nelle acque superficiali e sotterranee (da poche decine ad alcune centinaia $\mu\text{S}/\text{cm}$) mentre nelle acque di precipitazione è nettamente inferiore (da valori prossimi allo zero ad un massimo di ca. 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Sia nelle acque superficiali sia in quelle sotterranee tale parametro tende ad aumentare con l'avvicinarsi della stagione fredda quando cioè l'alimentazione dei bacini è progressivamente bloccata per il sopraggiungere delle precipitazioni nevose a sostituzione di quelle piovose, queste ultime responsabili della diluizione dei soluti in acqua con conseguente abbassamento della C.E. Per le acque di precipitazione si è infine osservato come le variazioni spaziali di C.E. coincidano con le variazioni spaziali di concentrazione del particolato in atmosfera individuate e cartografate da ARPA VdA.

Ioni in soluzione. I principali ioni in soluzione presenti nelle acque analizzate sono gli ioni idrogenocarbonato, calcio e solfato prevalenti. In minore concentrazione troviamo ioni magnesio, sodio e potassio e in concentrazioni molto basse gli ioni cloruro, fluoruro, ammonio e nitrato. Nelle acque di precipitazione sono state rilevate anche concentrazioni variabili tra le poche decine e le centinaia di $\mu\text{g}/\text{l}$ di nitriti. Localmente si osservano delle variazioni stagionali delle percentuali relative di ioni disciolti generalmente in favore dello ione solfato e a scapito dello ione idrogenocarbonato all'avvicinarsi della stagione fredda. In base agli ioni individuati in soluzione si può concludere che la facies idrochimica prevalente in tutte le tre tipologie di acque studiate sia quella bicarbonato-calcica (fig. 4). In alcune acque superficiali e sotterranee, soprattutto nella stagione fredda, la variabilità chimica fa sì che la facies idrochimica da bicarbonato-calcica muti in solfato-calcica.

IDROGEOLOGIA: VALUTAZIONE E PROTEZIONE DELLE RISORSE IDRICHE

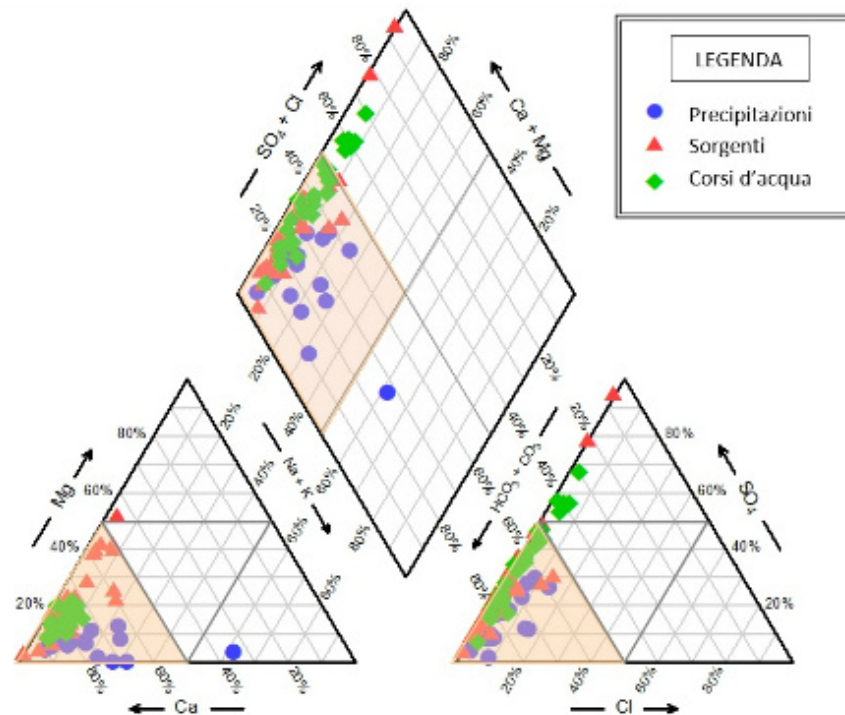


Fig. 4: Diagramma di Piper. In figura è evidenziata la facies bicarbonato calcica nella quale ricade la maggior parte delle acque analizzate.

Essendo la chimica delle acque (superficiali e sotterranee) strettamente collegata alla mineralogia degli acquiferi non si rileva una dipendenza dal chimismo con la quota, ma soltanto con la geologia del bacino. Ad esempio, nelle acque campionate a valle di formazioni costituite per la maggior parte da coperture carbonatiche s.l. il contenuto di ioni calcio e idrogenocarbonato è risultato maggiore rispetto a quelle campionate a valle di rocce quarzoso-silicatiche. Ad influenzare il chimismo delle acque è però anche l'attività antropica, dagli scarichi degli impianti fognari, alla pulizia e lavaggio delle strade, allo spargimento di sale antighiaccio sulle stesse nella stagione fredda. È principalmente per questa ragione che in alcuni punti di campionamento ubicati lungo il fondovalle principale e in prossimità dei maggiori centri abitati sono state rilevate concentrazioni più elevate di ioni quali solfato, fluoro e/o cloro, benché entro i limiti consentiti dalla legge (concentrazioni << Concentrazioni Soglia di Contaminazione, valori normati dal D.Lgs 152/06 e s.m.i.).

Per quanto riguarda la chimica delle precipitazioni si osserva invece come questa sia strettamente collegata alla natura del particolato aerodisperso al momento della formazione della perturbazione. La distribuzione spaziale delle concentrazioni ioniche delle acque di precipitazione rispecchia infatti in modo abbastanza buono la distribuzione in atmosfera di composti in fase aerosol. L'abbondante presenza di HCO_3^- può essere spiegata ipotizzando, sulla base di una analisi lidar dell'aerosol atmosferico condotta da ARPA VdA, che la formazione delle nubi sia avvenuta al di sopra di uno strato caratterizzato dalla presenza di polveri sabbiose carbonatiche di provenienza prevalentemente sahariana e che la pioggia, cadendo, ne abbia trasportato una parte al suolo. La presenza di altri composti in concentrazioni minori è invece spiegabile con la presenza negli strati atmosferici più bassi di particolato sottile a composizione analoga e per la maggior parte originatosi presso la Pianura Padana, noto hotspot inquinante (DIEMOZ et al., 2019 a,b).

3. Idrologia isotopica delle acque analizzate

Le analisi isotopiche condotte sui campioni mediante spettroscopia laser CRDS hanno permesso di ottenere una caratterizzazione isotopica delle acque ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, eccesso di deuterio) temporalmente e arealmente distribuita.

Il mixing in acquifero. L'osservazione dei dati raccolti nei mesi di campionamento (fig.5) consente di notare come i valori isotopici delle acque e sotterranee siano generalmente costanti nel tempo a testimonianza dell'avvenuto mixing in acquifero di acque di differente età (cioè precipitazioni estive con valori isotopici meno negativi e precipitazioni autunnali e invernali con valori isotopici più negativi) e di differente provenienza (cioè piogge e acque

PANGEA Numero 3 Anno 2020

di fusione). Dai dati si evince infatti che l'alimentazione degli acquiferi non sia da attribuire unicamente alle piogge, ma anche alle acque di fusione nivo-glaciale, condizione che porta a una generale negativizzazione del rapporto isotopico medio delle acque. I valori isotopici delle acque superficiali e sotterranee mostrano inoltre valori simili. Tale condizione dimostra come i corsi d'acqua studiati siano alimentati in buona parte proprio dalle acque sotterranee sebbene, soprattutto qualora si verificano eventi piovosi importanti, l'influenza diretta delle precipitazioni modifichi l'impronta isotopica caratteristica delle acque superficiali, generalmente simile a quella delle acque sotterranee, facendola approssimare (temporaneamente) a quella propria delle precipitazioni stesse.

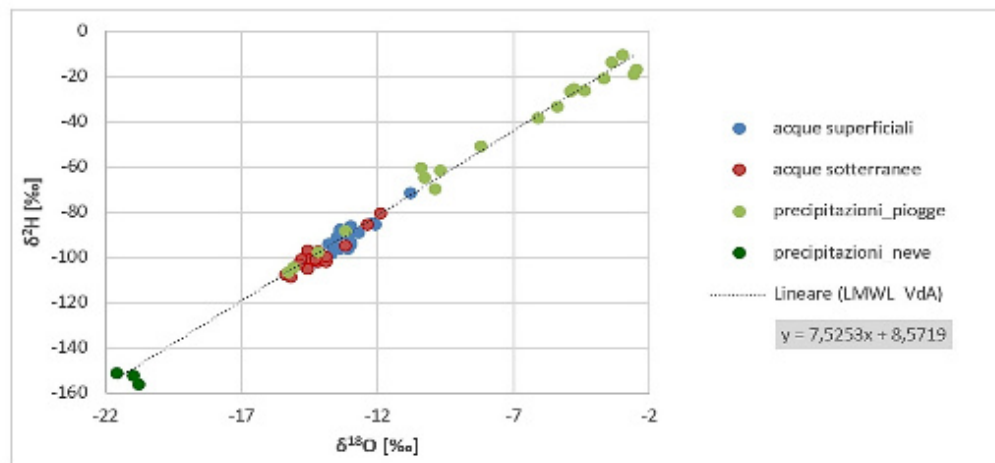


Fig.5: grafico $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ delle acque studiate e LMWL calcolata per la regione

L'effetto stagionalità. Dallo studio delle precipitazioni (fig.5) si nota come i parametri isotopici relativi abbiano una variabilità stagionale rilevante: nei mesi caldi si hanno valori isotopici meno negativi che tendono a negativizzarsi all'avvicinarsi della stagione fredda dove si registrano i valori più negativi soprattutto in presenza di precipitazioni nevose. Tale fenomeno è definito come "effetto stagionalità" che porta alla differenziazione isotopica delle precipitazioni estive da quelle invernali in virtù della differente temperatura di formazione delle precipitazioni (a temperature minori si formano precipitazioni con valori isotopici più negativi e viceversa).

La retta meteorica locale. Effettuando infine un'interpolazione lineare dei valori isotopici delle precipitazioni, in un grafico

$\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, si ottiene l'equazione $\delta^2\text{H}=7.52*\delta^{18}\text{O}+8.57$ ($R^2=0.99$) che rappresenta la Retta Meteorica Locale (LMWL) calcolata per l'area di studio (fig.5).

Precipitazioni atlantiche e mediterranee. Osservando l'andamento dell'eccesso di deuterio dei campioni di precipitazioni si nota un aumento netto dei valori all'avvicinarsi della stagione fredda, nello specifico, tra il mese di settembre e quello di ottobre (fig.6). Questo fenomeno è spiegabile prendendo in considerazione l'evaporazione secondaria che si verifica nella colonna d'aria al momento della formazione delle precipitazioni: nella stagione calda tale fenomeno è favorito per cui si registra un abbassamento dei valori di eccesso di deuterio; nella stagione fredda avviene il contrario quando l'evaporazione secondaria è ridotta a causa delle temperature minori. Analizzando i valori assoluti ottenuti si può ipotizzare, come già fatto da autori precedenti (es. NOVEL et al., 1995), che nella stagione calda, fino al mese di settembre, le precipitazioni si formino da nubi provenienti per la maggior parte dall'Oceano Atlantico (valori fino a 15‰, FROELICH et alii, 2002), mentre dall'autunno inoltrato (mese di ottobre per il territorio studiato) il contributo maggiore nella formazione delle nubi dalle quali si originano le precipitazioni locali sia da attribuire al Mar Mediterraneo (valori maggiori, fino a 22‰; GAT & CARMI, 1970). In base a tale considerazione si può affermare che la regione alpina studiata, come parimenti è stato dimostrato per gran parte del settore alpino (es. GAT & CARMI, 1970), si trova in un settore a doppia influenza e quindi suscettibile alle modificazioni sia qualitative che quantitative dei due distinti input meteorici.

IDROGEOLOGIA: VALUTAZIONE E PROTEZIONE DELLE RISORSE IDRICHE

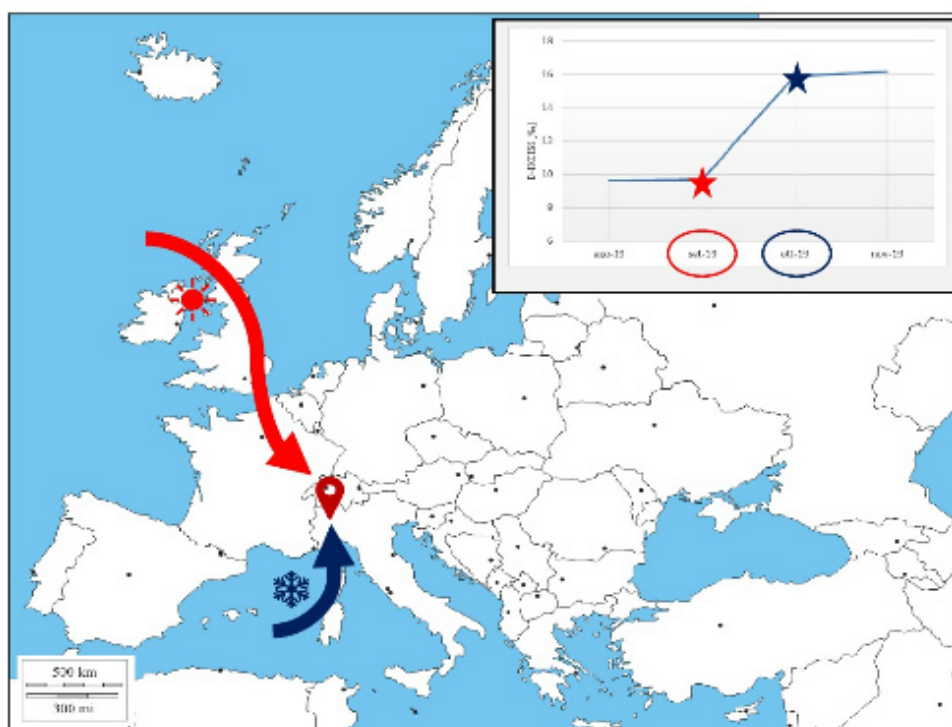


Fig.6: simulazione del percorso delle masse umide basato sui dati disponibili dell'eccesso di deuterio (grafico in alto a destra). Cartografia di base tratta e modificata da d-maps.com

4. Conclusioni

Le analisi chimico-fisiche condotte hanno permesso di: confermare lo stato qualitativo buono delle acque dell'area, descrivere la dipendenza dei parametri da tutta una serie di variabili quali la quota e/o la stagione, la litologia dell'area o la vicinanza ai centri abitati e definire la facies idrochimica delle acque. Le analisi hanno infine permesso di individuare una relazione diretta tra il chimismo delle precipitazioni e la chimica delle particelle aerodisperse tanto di origine naturale (sabbie carbonatiche) quanto soprattutto antropica (nitrati, solfati, ecc.), condizione che riporta all'attenzione l'importanza del monitoraggio e della riduzione, anche, dell'inquinamento atmosferico.

Lo studio isotopico degli isotopi stabili dell'acqua ha poi permesso di integrare i dati chimico-fisici con informazioni riguardo la natura delle acque alimentanti gli acquiferi (precipitazioni e acque di fusione) e la provenienza delle precipitazioni. Nello specifico si è potuto ipotizzare la provenienza delle precipitazioni insistenti sull'area tanto dal Mar Mediterraneo (in inverno) quanto dall'Oceano Atlantico (in estate) ed è stata verificata la presenza di un doppio contributo all'alimentazione degli acquiferi da parte tanto delle acque di precipitazione che di quelle di fusione nivo-glaciale.

Un'ulteriore elaborazione dei dati isotopici ha portato infine a integrare gli studi isotopici nazionali definendo per l'area la retta meteorica locale, equazione dalle molteplici future applicazioni per studi mirati ad una migliore e più approfondita conoscenza del territorio.

PANGEA Numero 3 Anno 2020**5. Bibliografia**

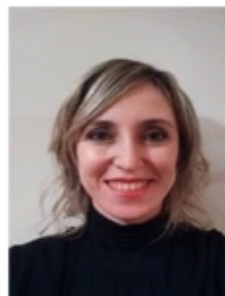
- Diémoz, H. et al., 2019a. Transport of Po Valley aerosol pollution to the northwestern Alps – Part 1: Phenomenology, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 3065–3095.
- Diémoz, H. et al., 2019b. Transport of Po Valley aerosol pollution to the northwestern Alps – Part 2: Long-term impact on air quality, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 10129–10160.
- Froehlich, K. et al. 2002. Deuterium excess in precipitation and its climatological significance (No. IAEA-CSP--13/P).
- Gat, J.R. & Carmi, I., 1970. Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. *Journal of Geophysical Research*, 75(15), 3039-3048.
- Giustini, F. et al., 2016. Mapping oxygen stable isotopes of precipitation in Italy. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 8, 162-181.
- Longinelli, a. & Selmo, E., 2003. Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *J. Hydrol.* 270, 75 – 88.
- Novel, J.P. et al. 1995. Contribution isotopique (^{18}O , 2H , 3H) à la compréhension des mécanismes d'écoulements des eaux de surface et des eaux souterraines en Vallée d'Aoste (Italie). *Geogr. Fis. Dinam. Quat.*, 18 (1995), 315 -319, 3.



Barbara Grappein - Laurea Magistrale in Scienze Geologiche Applicate (Università di Torino, 2020) con Tesi di Laurea in Idrogeologia applicata.



Pietro Capodaglio - Capodaglio ha conseguito una laurea in Scienze geologiche (Università di Pavia, 1992) e un Master in Ingegneria ambientale (Corep Torino, 1994). Dal 1995 al 2000 ha lavorato a Milano nell'ambito della bonifica di raffinerie. Dal 2000 si occupa di acque sotterranee e siti contaminati in Arpa Valle d'Aosta.



Manuela Lasagna: Ricercatrice in Idrogeologia presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Torino.

IDROGEOLOGIA: VALUTAZIONE E PROTEZIONE DELLE RISORSE IDRICHE



Domenico Antonio De Luca: Docente di Idrogeologia e Idrogeologia Applicata presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Torino.