

Evoluzione geochemica e modalità di gestione di un acquifero alluvionale

Dimitra Rapti-Caputo

Università degli Studi di Ferrara, Dipartimento di Scienze della Terra, via Saragat, 1 - 44100 Ferrara (cpr@unife.it)

Geochemical evolution and management of an alluvial aquifer system

ABSTRACT: In the eastern hydrographic basin of the Po river, Northern Italy, the underground water circulation is strongly influenced by the recent geological and palaeogeographic evolution of the region, while the qualitative characteristics of the water are controlled by the depositional environment (continental, marine, etc.). Within such complex sedimentary environments, the exploitation mode plays a crucial role for the preservation of the overall aquifer quality. In order to evaluate the influence of the exploitation on the geochemical characteristics of the underground resources, hydrodynamic (piezometric level) and hydrochemical (Ph, temperature, electrical conductivity, content in HCO_3 , Ca, NH_4 , Fe, Mn, SO_4 , Cl, NO_3 , F and Br) data have been collected from the first unconfined aquifer and analysed. The investigated area corresponds to the territory surrounding Ferrara town. The elaboration of these data based on classical hydrogeological and hydrogeochemical methods, integrated with isotopic analyses allows a) to separate the principal hydrogeochemical facies, b) to recognise the occurrence of mixing phenomena between the water of the exploited aquifer and the salty water of the underlying aquifer, c) to infer about the equilibrium between the amount of pumping and the quality of the water.

Key terms: Ferrara plain, aquifer, hydrogeochemistry, monitoring

Termini chiave: pianura ferrarese, acquiferi, idrogeochimica, monitoraggio.

Riassunto

Nel settore orientale del bacino idrografico del fiume Po, le modalità di circolazione idrica sotterranea sono fortemente influenzate dall'evoluzione geologica e paleogeografica del territorio, mentre le caratteristiche qualitative delle acque dipendono fortemente dall'ambiente deposizionale (continentale, marino, ecc). In ambienti sedimentari così complessi, la modalità di sfruttamento degli acquiferi assume un ruolo cruciale per la conservazione delle caratteristiche qualitative delle acque. A tal fine, per valutare l'influenza dello sfruttamento sulle caratteristiche geochemiche delle risorse idriche sotterranee, sono stati elaborati ed analizzati dati idrodinamici (livello piezometrico) ed idrochimici (Ph, temperatura, conducibilità elettrica, contenuto in HCO_3 , Ca, NH_4 , Fe, Mn, SO_4 , Cl, NO_3 , F e Br) relativi al primo acquifero in pressione che si sviluppa nel territorio ferrarese. L'elaborazione di tali dati, effettuata mediante l'utilizzo di metodi classici di idrogeologia e idrogeochimica, e la loro integrazione con analisi isotopiche, metodi di statistica multivariata ed un dettagliato modello geologico del sottosuolo, hanno permesso: a) la separazione delle principali facies idrogeochimiche; b) il riconoscimento di fenomeni di mescolamento tra le acque dolci dell'acquifero in sfruttamento e quelle di elevata salinità dell'acquifero sottostante; c) di fare alcuni considerazioni sul equilibrio fra l'entità di prelievo e la qualità delle acque.

Introduzione

Le caratteristiche quantitative e qualitative del patrimonio idrico sotterraneo di un territorio (acquiferi) dipendono da due gruppi di fattori principali:

a) *naturali, o primari*, come quelli geologici che condizionano sia le caratteristiche geometriche (es. spessore ed estensione laterale) ed idrauliche degli acquiferi (porosità, permeabilità), sia quelle geochemiche (litologia), come conseguenza del contatto tra la matrice solida (sedimenti) e fluidi (acqua);

b) *antropici, o secondari*, che possono provocare, da una parte, la diminuzione delle risorse idriche per gli emungimenti eccessivi e non controllati (per soddisfare, ad esempio, le esigenze acquedottistiche, agricole ed industriali) e, dall'altra parte, possono accelerare i processi di degrado qualitativo causato dall'eccessivo aumento delle fonti potenziali di inquinamento, sia puntuali che diffuse.

A causa della complessa evoluzione geologica, il patrimonio idrico sotterraneo nel sottosuolo ferrarese è stato fortemente condizionato e limitato sia qualitativamente che quantitativamente dalla presenza di sedimenti permeabili depositi in ambienti lagunari, deltizi o marini. Questo tipo di sedimenti sono generalmente permeati da acque primarie (i.e. sinsedimentarie), generalmente con caratteristiche salmastre che presentano, pertanto, bassi valori di resistività elettrica, generalmente minori di 5 Ohm·m, ed elevata salinità (Squarzanti, 1980).

Data la complessità delle condizioni idrodinamiche ed

idrochimiche delle risorse idriche presenti nel territorio ferrarese, è stata scelta come area pilota il territorio di Ro ferrarese, in destra idrografica del fiume Po (fig. 1). All'interno di quest'area, infatti, si trova il campo pozzi di uno dei più importanti acquedotti che copre le esigenze idriche del settore orientale della provincia di Ferrara, per un territorio di 1312,60 km² e con una popolazione residente di circa 110.000 abitanti (31% della popolazione ferrarese) che, nel periodo estivo, può raggiungere le 300.000 unità.

Questi pozzi si trovano ad una distanza variabile tra i 300 e 1000 m dall'alveo del Po, hanno una potenzialità massima attuale di circa 550 l/s e sfruttano esclusivamente il primo acquifero in pressione.

La dinamica fluviale del Po ha fortemente condizionato

l'evoluzione territoriale causando una complessa distribuzione dei depositi alluvionali caratterizzati da granulometrie differenti. Ad esempio, sono da ricordare le rotte storiche dell'argine destro del fiume Po, che hanno interessato il territorio di Ro, presso Zocca, nel 1640, e presso Guarda, nel 23 maggio 1560 e nella primavera 1561. L'ultima importante rotta storica è avvenuta il 28 maggio 1872 nell'area di Guarda dove il Bottoni (1873) descrisse "rimassero quindi sepolti, o danneggiati [...] Ro, Ruina".

Sulla base dell'interpretazione di fotografie aeree e delle quote altimetriche, nell'area di Ro ferrarese è possibile riconoscere un paleoalveo principale, in direzione sudovest-nordest, e diversi coni di rotta sovrapposti con origine lungo gli argini del Po (fig. 1).

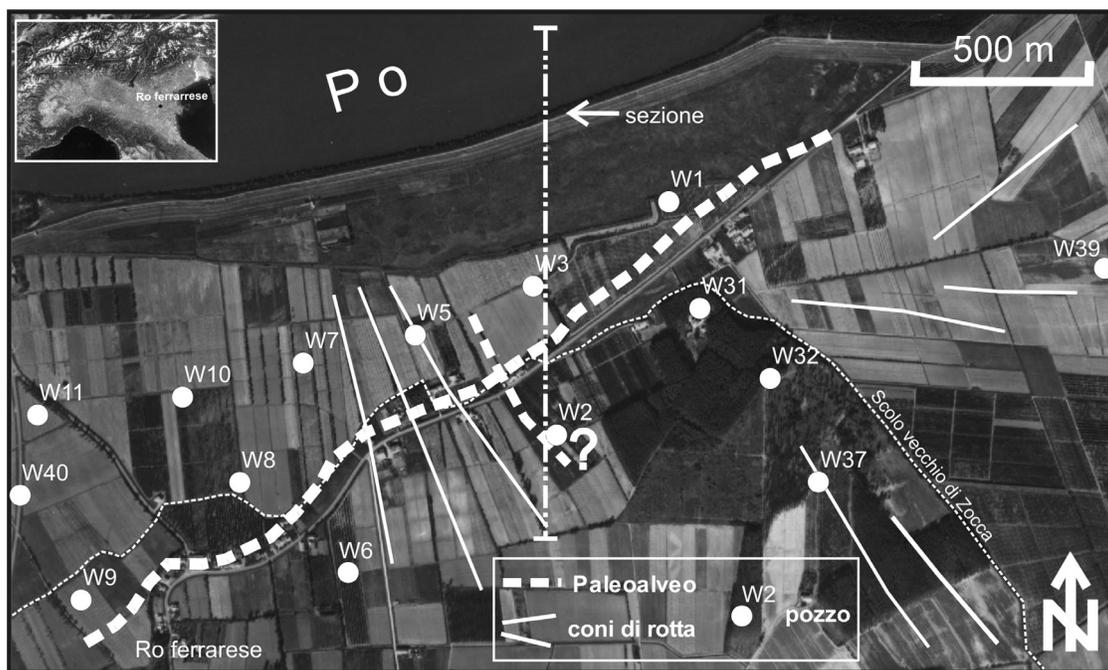


Figura 1: Area di studio di Ro ferrarese.
Study area of Ro ferrarese.

Nel presente lavoro, le caratteristiche idrodinamiche ed idrochimiche dell'acquifero alluvionale in sfruttamento e l'evoluzione di tali caratteristiche sono state determinate tramite l'analisi delle variazioni del livello piezometrico e della composizione chimica dell'acquifero (database acquedotto Ro ferrarese ed ARPA). Tali dati sono stati integrati in una seconda fase con dati isotopici, litologici ed idrologici.

Idrogeologia

Sulla base dei dati stratigrafici e sull'interpretazione delle sequenze litologiche, nell'area di Ro ferrarese e fino alla profondità di circa 50 m, è possibile riconoscere un ambiente di sedimentazione tipicamente fluviale probabilmente caratterizzato dalla presenza di uno o più

paleoalvei ad andamento meandriforme che emigravano verso nord. Le barre di meandro probabilmente migravano a spese dei depositi di piana alluvionale (fig. 2; unità III). Successivamente, la migrazione ha determinato il passaggio da una fase di accrescimento laterale con sedimenti di barra (fig. 2; unità II) in età wurmiana, ad una fase di accrescimento verticale con depositi di pianura alluvionale (fig. 2; unità I). La presenza di lenti di sabbia in quest'ultima unità è legata all'esistenza di paleoalvei o di coni di rota. Sulla base delle successione litostratigrafiche descritte ed utilizzando come criteri principali la geometria, la litologia e la 'capacità idrica' delle formazioni perforate è possibile distinguere due unità idrogeologiche, idraulicamente separate, che corrispondono all'acquifero a falda libera ed al sottostante acquifero in pressione.

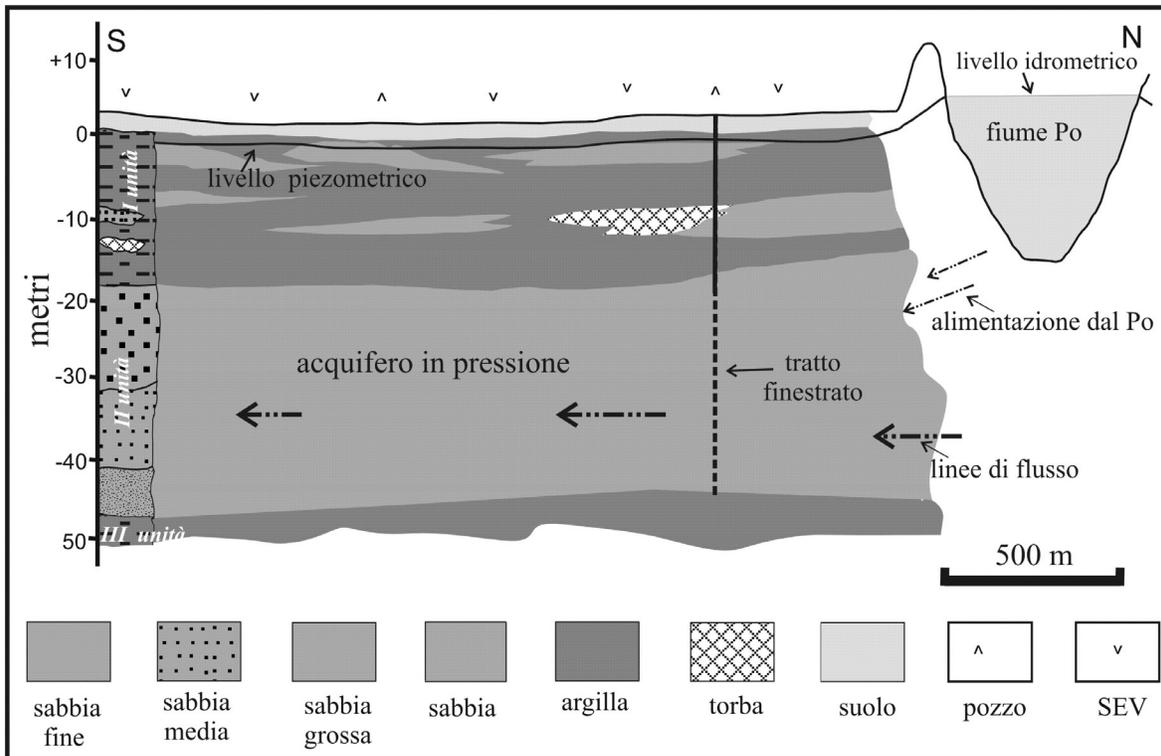


Figura 2: Sezione idrogeologica. Per la posizioni veda fig. 1.
 Hydrogeological section. For location see fig. 1.

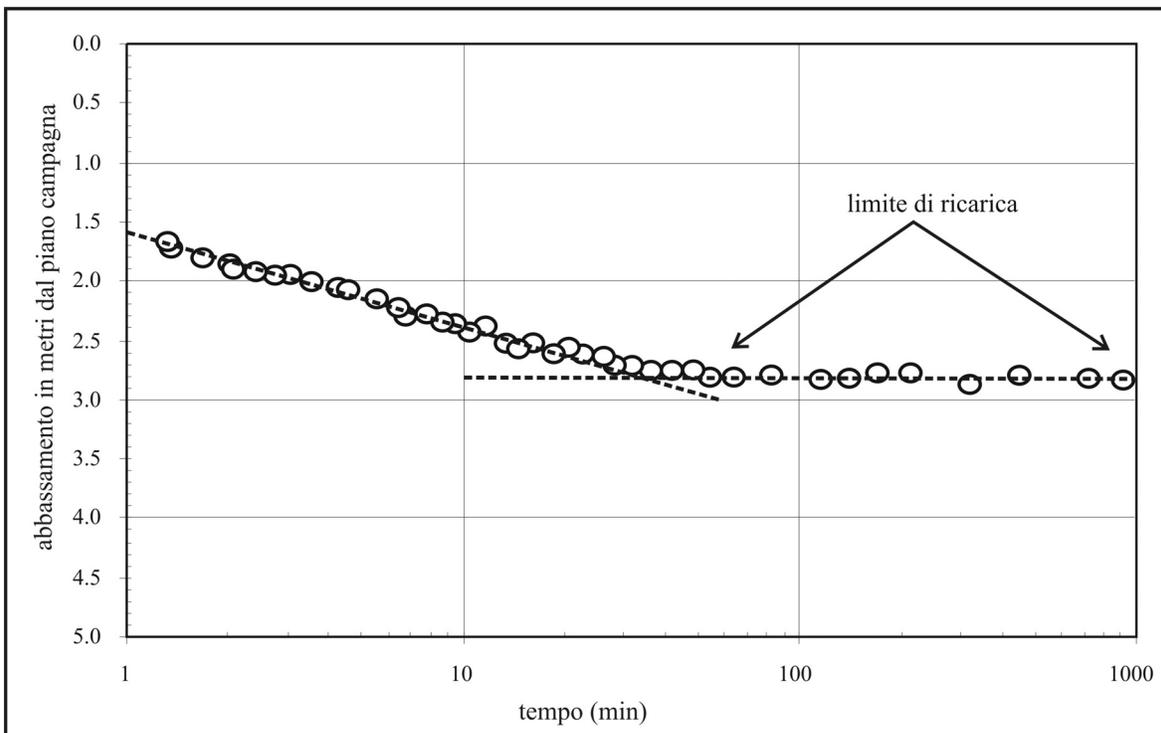


Figura 3: Diagramma abbassamento-tempo nel pozzo W2.
 Diagram drawdown- time in well W2.

L'acquifero a falda libera è costituito da sedimenti a granulometria fine, prevalentemente limosi o limoso-argillosi, con spessore variabile tra 0,5 e 3 m, e frequenti intercalazioni di lenti torbose e sabbiose. Indagini geoelettriche (Rapti-Caputo e Santarato, 2001) hanno messo in evidenza un eccessivo aumento locale della resistività elettrica dei corpi sabbiosi che dai 100 Ohm*m, nel 1984, passa a 500 Ohm*m, nel 1998. Tale aumento è probabilmente dovuto ad una diminuzione locale del livello piezometrico che ha causato il prosciugamento dei corpi acquiferi.

L'acquifero superiore è separato dall'acquifero sottostante tramite uno strato di materiale limoso-argilloso di spessore maggiore di 10 metri.

L'acquifero in pressione, di spessore variabile tra i 30 ai 58 m, è costituito da sabbie a granulometria variabile, da fini a grossolane, a volte con livelli di ghiaia e rare intercalazioni di lenti argillose. Il tetto di tale corpo acquifero, che presenta forte eterogeneità sia verticale che orizzontale, si trova a profondità variabile tra i 12 m, nel settore est, ai 22 m, presso i pozzi P-6 e P-2. Un livello argilloso, e talora limoso-argilloso, costituisce la base impermeabile di tale corpo idrico. Tutti i pozzi della rete acquedottistica sono filtrati esclusivamente in questo corpo.

La determinazione dei parametri idraulici dell'acquifero è basata sull'elaborazione dei dati di abbassamento nel tempo provenienti da ogni singolo pozzo. La durata media

del pompaggio è di circa 6 ore, mentre le portate di esercizio variavano tra i 40 e 80 l/s. L'interpretazione delle prove di pompaggio, a portata costante, mediante l'utilizzazione dei metodi di Theis (1935) e di Jacob (1946), ha permesso di calcolare valori medi del coefficiente di immagazzinamento dell'ordine di $1,5 \cdot 10^{-4}$, indicativi della presenza di un acquifero in pressione. Valori medi nell'ordine di $8 \cdot 10^{-4}$ m/sec del coefficiente di permeabilità corrispondono ad una formazione sabbiosa. La trasmissività media è pari $3 \cdot 10^{-2}$ m²/sec, mentre la portata specifica presenta variazioni tra 15 e 22 (m³/sec)/m (Rapti-Caputo, 2000). Inoltre, nella maggior parte dei pozzi, dopo 80 minuti di pompaggio è stata osservata la presenza di un limite di ricarica dell'acquifero (fig. 3), indicativo dell'alimentazione dell'acquifero dal fiume Po.

La misurazione della soggiacenza nei pozzi di monitoraggio hanno messo in evidenza oscillazioni medie annue del livello piezometrico dell'ordine di 3,5 m condizionati, ovviamente, dall'entità di prelievo. Nei pozzi non influenzati dal pompaggio è invece evidente un rapporto direttamente proporzionale tra livello piezometrico e livello idrometrico del fiume Po (fig. 4).

Inoltre, la simulazione della distribuzione spaziale della superficie piezometrica, tramite l'utilizzo di metodi geostatistici di elaborazione dei dati puntuali (*kriging*), ha messo in evidenza un flusso generale da nord verso sud, con una via preferenziale lungo i pozzi W2 e W3 (fig. 5).

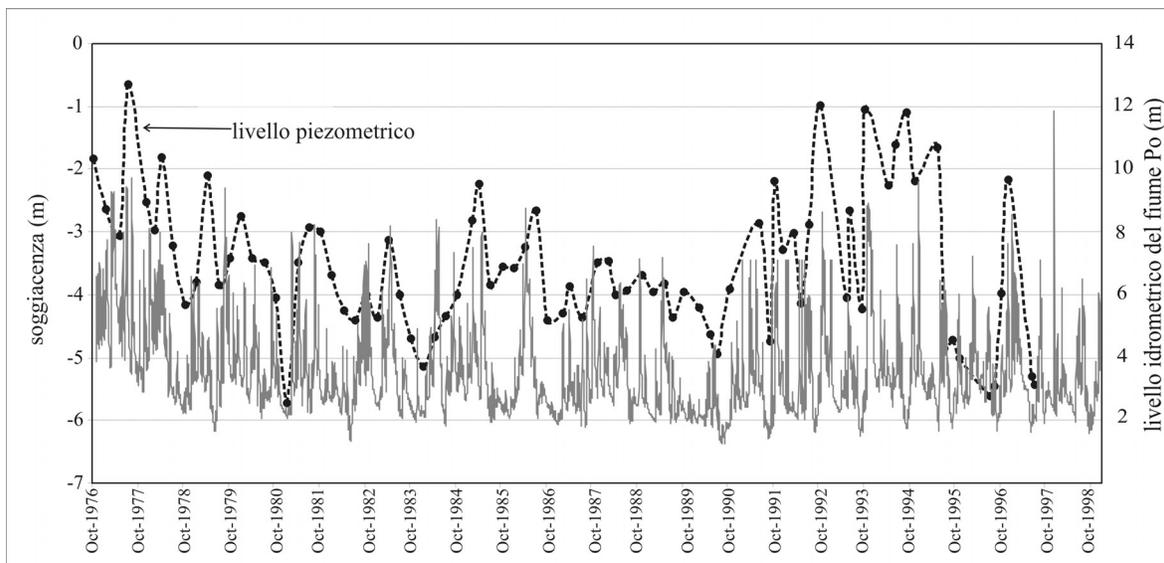


Figura 4: Variazioni della soggiacenza nel pozzo W40 e del livello idrometrico del fiume Po.
Temporal variation of the water depth in the well W40 and the hydrometric level of the Po river.

Idrogeochimica

Le proprietà geochimiche e l'entità delle variazioni geochimiche dell'acqua sotterranea dipendono principalmente dalle caratteristiche chimico-fisiche dei terreni o delle rocce permeate, dal grado di diagenesi dei terreni, dal tempo di permanenza dell'acqua nel serbatoio

acquifero, dalle condizioni idrodinamiche all'interno dell'acquifero e, infine, dalla presenza dei fenomeni di mescolamento tra acque con caratteristiche chimiche diverse (Walton, 1970; Hem, 1978; Stumm e Morgan, 1970; Castany, 1982; Lloyd e Heathcote, 1985; Fetter, 1988).

Nel periodo 1992-1996, sono state effettuate nove campagne di analisi ed i campioni relativi sono stati

analizzati per la determinazione delle caratteristiche idrochimiche dell'acquifero in pressione (banca dati dell'acquedotto di Ro ferrarese). In particolare, l'analisi chimica è consistita nella misurazione dei parametri

chimico-fisici dell'acqua (pH, conducibilità elettrica, temperatura) e nella determinazione delle concentrazioni ioniche in bicarbonati, calcio, ammonio, ferro, manganese, solfati, cloruri, nitrati, nitriti, fluoro e bromuro.

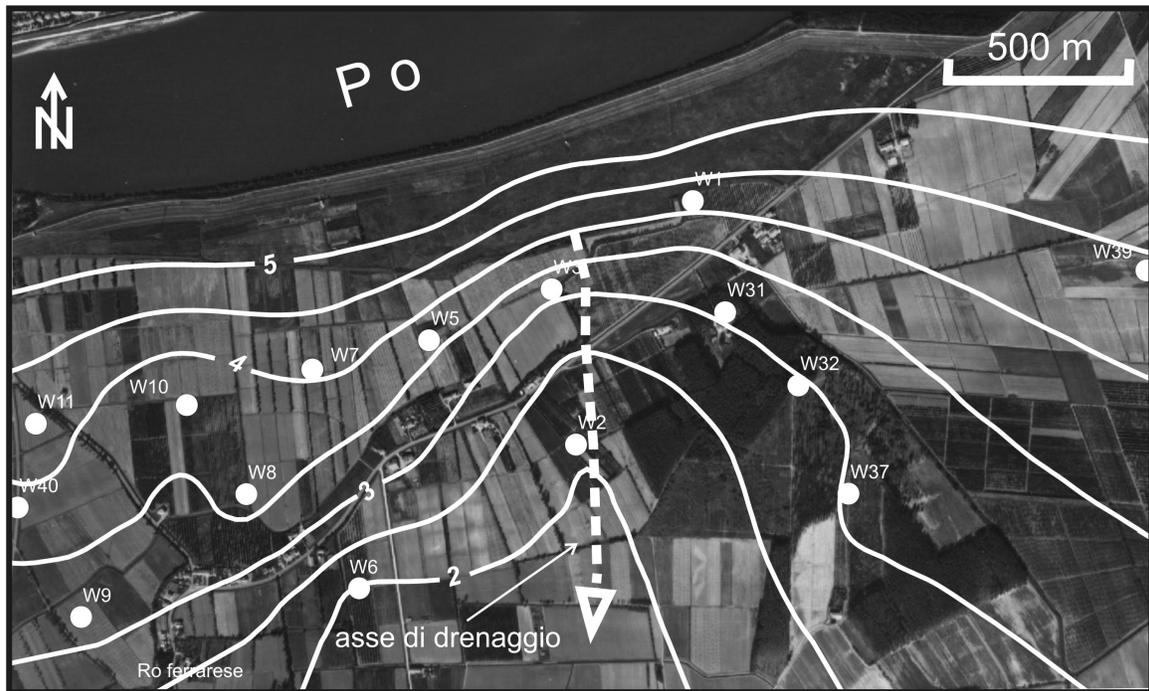


Figura 5: Carta piezometrica dell'acquifero in pressione (maggio, 1988).

Figure 5: Piezometric map of the confined aquifer (May, 1988)

Tabella 1: Descrizione statistica dei parametri chimici. Conducibilità elettrica (C.E.) espressa in $\mu\text{g/l}$ a 20°C ; e tutte le altre concentrazioni in mg/l .

Statistical description of the chemical data. Electrical conductivity (E.C.) in $\mu\text{g/l}$ at 20°C and the ionic concentration in mg/l .

	Media	Errore standard	Mediana	Minimo	Massimo
pH	7,64	0,03	7,66	7,39	7,90
C.E.	440	15,82	442	368	634
T ($^\circ\text{C}$)	14	0,11	14	14	16
Ca	64	1,63	63	50	79
Mg	13	0,94	13	0,02	20
HCO ₃	208	7,07	205	167	258
Cl	28	4,30	23	13	85
SO ₄	81	56,36	30	0,02	10
Fe	0,81	0,12	0,63	0,21	2,10
Mn	0,21	0,03	0,16	0,10	0,41
F	0,15	0,02	0,14	0,07	0,28
Br	0,13	0,03	0,11	0,01	0,59
NH ₄	1,97	0,24	1,93	0,05	3,40

L'elaborazione di tali dati ha messo in evidenza la presenza di acque basiche, poco-mediamente dure, a media mineralizzazione con oscillazioni della conducibilità elettrica tra 360 e 680 $\mu\text{S/cm}$ (tab. 1). Valori di tale parametro maggiori di 450 $\mu\text{S/cm}$, rappresentativi del tenore di fondo, sono indicativi della presenza di fenomeni di mescolamento tra acque di diversa facies geochimica. Simili fenomeni di mescolamento sono stati rilevati anche per i cloruri, la concentrazione dei quali presenta oscillazioni tra 13 e 220 mg/l con un valore in tenore di fondo pari a 48 mg/l . Inoltre, l'analisi statistica dei dati ha messo in evidenza la presenza di un rapporto direttamente proporzionale tra la conducibilità elettrica e le concentrazioni ioniche in cloruri e bromuri. La concentrazione di bromuri presenta oscillazioni tra 10 e 590 $\mu\text{g/l}$. Tale elemento si trova in elevate quantità nelle acque generalmente fossili, accompagnato principalmente da elevati tenori in Cl.

Inoltre, dalle oscillazioni dei valori del rapporto caratteristico Cl/Br, possiamo avere informazioni per quanto riguarda l'origine delle acque (Rittenhouse, 1967; Feth, 1981; Gerritse e George, 1988; Stevens, 1990; Chiesa, 1994; Davis *et al.*, 1998). Nelle acque di mare tale rapporto è uguale a 300 mentre, secondo Davis *et al.* (1998), nelle precipitazioni lo stesso rapporto varia tra 50 e 150, nelle

acque sotterranee tra 100 e 200 e, infine, valori compresi tra 200 e 400 sono caratteristici di acque salmastre. I valori di tale rapporto osservati nel territorio in esame, compresi tra 100 e 400, sono quindi indicativi della presenza di locali fenomeni di mescolamento tra acque di falda e acque 'fossili'. Le basse concentrazioni in solfati sono indicative dell'isolamento idraulico tra l'acquifero in pressione ed il soprastante a falda libera, maggiormente vulnerabile a fonti di inquinamento agricole (Rapti-Caputo, 2000). Le elevate concentrazioni in ferro e manganese, ampiamente documentate in tale corpo acquifero di tutta la provincia di Ferrara, sono di origine naturale e da attribuire alle interazioni che avvengono tra acqua e sedimenti.

Dalla distribuzione dei dati idrochimici sul diagramma di Piper (1944) si osserva la prevalenza della facies geochemica di tipo bicarbonato di calcio (Ca-HCO₃); caratterizzata in alcuni pozzi da un più elevato contenuto in cloruri.

Le variazioni temporali delle caratteristiche chimiche degli acquiferi vengono attribuite principalmente al tempo di contatto tra la matrice solida ed il fluido, all'eventuale mescolamento tra diversi tipi di acqua ed alla presenza di fonti di inquinamento. La variazione spazio-temporale della conducibilità elettrica e della concentrazione in cloruri nell'area di Ro ferrarese ha permesso di osservare:

a) un generale aumento di tali parametri allontanandosi dal Po, indicativo dell'alimentazione dell'acquifero dal fiume dove la conducibilità elettrica presenta variazioni tra 230 e 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (database ARPA);

b) in alcuni pozzi, nei mesi estivi, notevoli variazioni della conducibilità elettrica e dei cloruri, per brevi intervalli di tempo, che non possono essere spiegate come oscillazioni naturali dell'acquifero (fig. 6). Tali variazioni sono probabilmente legate all'intensità e alla durata di pompaggio che provoca un richiamo d'acqua ad elevata salinità presente nell'acquifero sottostante.

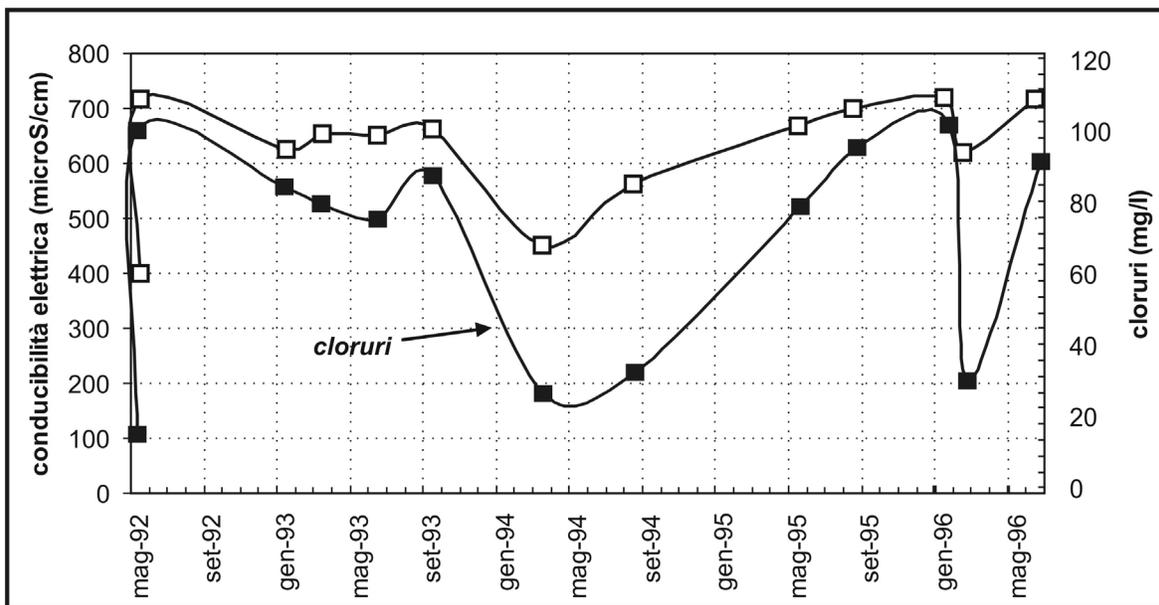


Figura 6: Variazioni temporali della conducibilità elettrica e dei cloruri nel pozzo W2.
Temporal variation of the electrical conductivity and of the chlorides concentration in the well W2.

Negli ultimi anni, diversi metodi di analisi statistica multivariata sono stati utilizzati per analizzare ed interpretare numerosi dati idrochimici e per determinare le relazioni tra un grande numero di variabili e la similarità tra i diversi campioni (Davis, 1973; Ashley e Lioyd, 1978; Dalton e Upchurch, 1978; Lawrence e Upchurch, 1982; Greenacre, 1984; Seyhan *et al.*, 1985; Razack e Dazy, 1990). Per il riconoscimento dei fattori che meglio riescono a spiegare la variabilità dei dati analitici e la definizione delle correlazione tra le concentrazioni ioniche principali, sono stati applicate l'analisi fattoriale (*R-mode factor analysis*) e l'analisi delle corrispondenze (*cluster analysis*).

Prima dell'applicazione dell'analisi fattoriale, è stata effettuata una standardizzazione dei dati basata sui criteri

proposti da Davis (1973) e, successivamente per semplificare l'interpretazione dei dati, è stata effettuata una rotazione dei dati (varimax) utilizzando la normalizzazione di Kaiser (1958) con un *eigenvalue* minimo accettabile pari a 1. In particolare, l'analisi fattoriale ci ha permesso di distinguere quattro fattori che rappresentano l'86% della varianza totale (tab. 2). I primi due fattori (I, II) sono certamente quelli principali, mentre il III e IV rappresentano una frazione molto piccola della varianza iniziale. In particolare, il I fattore, rappresenta il 48% della varianza iniziale e spiega il 74% della varianza dei cloruri, il 69% dei bromuri, il 92% della conducibilità elettrica ed il 74% dei fluoruri. L'applicazione della *cluster analysis*, basato sul metodo dell'analisi gerarchica dei clasti e scegliendo la

distanza euclidea come misura di somiglianza tra variabili, conferma il forte legame tra i parametri che costituiscono tale fattore e spiega la presenza di importanti fenomeni di

mescolamento tra acque salmastre ed acque dolci nell'acquifero.

Tabella 2: Risultati dell'analisi fattoriale.
Results of the factor analysis.

	fattore I	fattore II	fattore III	fattore IV
Cl	0,91	0,18	0,02	-0,04
Br	0,88	-0,30	0,20	-0,13
Conducibilità elettrica	0,87	0,32	0,30	-0,12
F	0,67	-0,05	0,63	0,03
Ca	0,14	0,84	-0,10	-0,14
pH	-0,26	-0,83	0,01	-0,10
Fe	-0,002	0,77	0,44	-0,11
NH ₄	0,28	-0,02	0,85	0,2
SO ₄	-0,22	-0,20	-0,72	0,47
Temperatura	-0,12	-0,05	0,035	0,95
<i>eigenvalue</i>	5,26	1,85	1,18	1,15
% di varianza	47,9	16,8	10,8	10,4
% di varianza cumulativa	47,9	64,7	75,4	85,9

Il fattore II tiene in considerazione il 17% della varianza iniziale e spiega il 57% della varianza del calcio, il 69% del pH e il 60% del ferro. Questo è il fattore del pH ed esprime 'l'antipatia' tra questo parametro ed il ferro.

Infine, per la determinazione del tempo di permanenza dell'acqua nel serbatoio idrico, analisi isotopiche realizzate su alcuni campioni hanno mostrato valori in trizio intorno a 22 TU. Tali elevati valori sono interpretati come fenomeni di mescolamento tra le acque 'vecchie' dell'acquifero con quelle più giovani del Po (Rapti-Caputo and Martinelli, 2002).

Conclusioni

Tale ricerca ha cercato di dare un contributo per quanto riguarda lo stato idrogeochimico delle risorse idriche sotterranee e la modalità di sfruttamento degli acquiferi in ambienti deposizionali complessi come quello presente nel settore orientale della pianura padana. In particolare, l'analisi integrata di dati stratigrafici, geomorfologici, idrogeologici ed idrogeochimici nell'acquifero alluvionale in pressione di Ro ferrarese, in destra idrografica del fiume Po, ha permesso di osservare un'alimentazione dell'acquifero da parte del fiume confermata a) dalle prove di pompaggio, b) dal rapporto proporzionale tra livello idrometrico-livello piezometrico, c) l'aumento della conducibilità elettrica allontanandosi dal fiume e d) dal contenuto dell'acqua in trizio.

L'acquifero in generale contiene acque di 'buona qualità'. Localmente, però, si osservano aumenti di poche ore della conducibilità elettrica e del contenuto in bromuri e cloruri dell'ordine anche di 100 mg/l. Tali eccessivi e veloci aumenti, concentrati nei mesi estivi, presentano una distribuzione casuale probabilmente condizionata dall'entità di sfruttamento. Tale aumento della salinità è spiegabile tramite due modelli idrogeochimici concettuali. Il primo modello ipotizza fenomeni di *upconing* che favoriscono, nell'acquifero in sfruttamento, la diffusione delle acque di maggiore salinità provenienti dall'acquifero sottostante nel caso in cui lo strato impermeabile che separa i due corpi acquiferi abbia uno spessore minimo o addirittura manchi completamente. Il secondo modello, invece, ipotizza un aumento della salinità dello stesso acquifero in sfruttamento allontanandosi dal fiume Po; aumentando la portata di emungimento, si crea un maggiore richiamo d'acqua dalle aree più lontane, a salinità più elevata, mentre l'alimentazione dal Po, di minore intensità, non riesce a contrastare tale aumento.

Ringraziamenti

Si ringraziano per la loro collaborazione l'acquedotto di Ro ferrarese per avermi messo in disposizione i dati idrochimici ed il Magistrato del fiume Po (sede di Ferrara) per il database idrometrico).

Bibliografia

- Ashley R.P. e Lioyd J.W. (1978) An examination of the use of factor analysis in groundwater chemistry interpretation. *Journal of Hydrology*, 41, 329-344.
- Bottoni A. (1873) *Appunti storici sulle rotte del basso Po, dai tempi Romani a tutto il 1839*. Tipografia Sociale, 221, Ferrara.
- Castany G. (1982) *Principes et methodes de l'hydrogeologie*. Dunod Université, Bordas, Paris.
- Chiesa G. (1994) - *Inquinamento delle acque sotterranee*. Hoepli editore, Milano, pp. 696.
- Dalton M.G. e Upchurch S.G. (1978) Interpretation of hydrochemical facies by factor analysis. *Ground Water*, 16, 228-233.
- Davis J.C. (1973) *Statistics and Data Analysis in Geology*. John Wiley & Sons, New York.
- Davis. N. S., Whittemore O. D. e Fabryka-Martin J. (1998) Uses of Chloride/Bromide ratios in studies of potable water. *Ground Water*, 36, 2, 338-350.
- Feth J. H. (1981) Chloride in natural continental water - A review. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper, 276.
- Fetter C.W. (1988) *Applied Hydrogeology*. Merrill Publishing Co., Columbus Ohio, 2nd edition, pp. 690.
- Gerritse R. G. e George R. J. (1988) The role of soil organic matter in the geochemical cycling of chloride and bromide. *Journal of Hydrology*, 101, 1-4, 83-95.
- Greenacre M. (1984) *Theory and Application of Correspondence Analysis*. Academic Press, London.
- Hem J.D. (1978) *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. 3rd edition U. S. Geological Survey, Water Supply, paper 1473, 365 pp.
- Jacob C. (1946) Radial flow in a leaky artesian aquifer. *Transactions American Geophysical Union*, 27, 198-208.
- Lawrence F.W., Upchurch S.B. (1982) Identification of recharge areas using geochemical factor analysis. *Groundwater* 20:680-687.
- Lloyd J.W. and Heathcote J.A. (1985) *Natural inorganic hydrochemistry in relation to groundwater*. Oxford University press, New York, 296 pp.
- Piper A.M. (1944) A graphical procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Transactions, American Geophysical Union*, 25, 914-923.
- Rapti Caputo D. (2000) *Risorse idriche sotterranee a est di Ferrara: indagini sul comportamento idrogeologico e idrochimico. Proposte per una gestione ottimale*. Tesi di Dottorato, Università degli Studi di Ferrara, pp. 215.
- Rapti Caputo D. and Martinelli G. (2002) Hydrochemical and isotopic composition of the water resource of the delta Po plain (northern Italy): indication to the environmental impact. EGS - AGU - EUG Joint Assembly, Nice, France, April 2002.
- Rapti-Caputo D. e Santarato G. (2001) Esempio di monitoraggio geofisico applicato ad un acquifero in sfruttamento. *Mem. Soc. Geol. It.*, 56, 291-296.
- Razack M. e Dazy J. (1990) Hydrochemical characterization of groundwater mixing in sedimentary and metamorphic reservoir with combined use of piper's principal and factor analysis. *Journal of Hydrology*, 114, 371-393.
- Rittenhouse G. (1967) Bromide in oil-field waters and its use in determining possibilities of origin of these waters. *Amer. Assoc. Petroleum Geol. Bulletin*, 51, 15, 1563-1566.
- Seyhan E.V., Van De Caried A.A. e Engenen G.B. (1985) Multivariate analysis and interpretation of the hydrochemistry of a dolomite reef aquifer, Northern Italy. *Water Resources*, 21, 1010-1024.
- Squarzanti S. (1980) Su un metodo analitico-grafico per la determinazione dell'interfaccia acqua dolce-acqua salmastra: un esempio di applicazione nella pianura ferrarese. *Quaderni dell'Istituto di Ricerca sulle Acque*, 51, I, Roma, 63-71.
- Stevens C. R. (1990) Variation of Cl/Br ratios in ground water of Tucson basin and Avra valley, Arizona. M.S. report, Department of Geosciences, University of Arisona, Tucson, Arizona.
- Stumm W. e Morgan J.J. (1970) *Aquatic chemistry*. Wiley Interscience, New York.
- Theis C.V. (1935) The relation between the lowering of the piezometric surface and the rate and duration of discharge of a well using groundwater storage. *American Geophysical Union Trans.*, 16, 519-524.
- Walton W.C. (1970) *Ground water resource evaluation*. McGraw-Hill Book Co., New York.