

Geochemical study of Recoaro Terme and Valli del Pasubio area mineral springs (Vicenza Pre-Alps)

Studio geochimico delle sorgenti minerali dell'area di Recoaro Terme e Valli del Pasubio (Prealpi Vicentine)

Gianpiero BROZZO^a 

^a ACAM Acque S.p.A. (Gruppo IREN), Via Redipuglia, 19124 La Spezia - email  : gianpiero.brozzo@gruppoiren.it

ARTICLE INFO

Ricevuto/Received: 3 December 2024

Accettato/Accepted: 24 March 2025

Pubblicato online/Published online:

30 June 2025

Handling Editor:

Valentina Vincenzi

Citation:

Brozzo, G. (2025). Geochemical study of Recoaro Terme and Valli del Pasubio area mineral springs (Vicenza Pre-Alps). *Acque Sotterranee - Italian Journal of Groundwater*, 14(2), 49 - 70
<https://doi.org/10.7343/as-2025-841>

Correspondence to:

Gianpiero Brozzo  :
gianpiero.brozzo@gruppoiren.it

Keywords:

mineral waters, geochemistry, geochemical modelling, hydrogeological conceptual model, Recoaro Terme, Vicenza pre-Alps.

Parole chiave:

acque minerali, geochimica, modellazione geochimica, modello idrogeologico concettuale, Recoaro Terme, Prealpi Vicentine.

Abstract

The mineral waters of the Vicenza Prealps - "Piccole Dolomiti" area, including the basins of the Agno and Leogra streams (Vicenza province), have been characterized from a geochemical point of view. Twenty-two samples of mineral waters were collected and analyzed for the determination of main cations, anions and some trace constituents. Processing of analytical data allowed us to classify the waters, to identify the geochemical processes that originate them and to simulate the reaction paths of the different groups of waters identified. Statistical analysis highlighted the presence of a population with anomalous carbon dioxide partial pressure which substantially influences the chemical composition of the mineral waters of interest. PhreeqcI, a computer program for a wide variety of aqueous geochemical calculations, was used to simulate: (i) the processes generating the alkaline waters of Recoaro Terme "external sources" and Regina, Reale, Margherita and Iolanda sources which interact with volcanic rocks of different composition, (ii) the evolutionary paths of the dedolomitization process which, starting from waters with a bicarbonate-calcium composition, gives rise to waters with a sulphate-calcium composition with high magnesium concentrations such as those of the Lelia, Amara, Lorgna, and Nuova sources ("internal sources" of Recoaro Terme), (iii) the processes originating the acidic waters of the Virgiliana and Catulliana sources and the weakly acidic waters of the Felsinea source. Finally, based on geological and geochemical data collected, a hydrogeological scheme of the possible supply circuits of different water groups was developed.

Riassunto

In questo lavoro sono state caratterizzate dal punto di vista geochimico le acque minerali delle Prealpi Vicentine ed in particolare dell'area delle Piccole Dolomiti, comprendente i bacini dei torrenti Agno e Leogra (provincia di Vicenza). Sono stati raccolti 22 campioni di acque minerali che sono stati analizzati per la determinazione dei principali cationi, anioni e di alcuni costituenti in traccia. L'elaborazione dei dati analitici ha permesso di classificare le acque, di identificare i processi geochimici che le originano e di simulare i percorsi di reazione dei diversi gruppi di acque individuati. L'analisi statistica dei dati ha evidenziato la presenza di una popolazione con pressione parziale di anidride carbonica anomala che influenza in modo sostanziale la composizione chimica delle acque minerali esaminate. PhreeqcI, un software per un'ampia varietà di calcoli geochimici per la fase acquosa, è stato utilizzato per simulare: (i) i processi che generano le acque alcaline delle "Fonti esterne" di Recoaro Terme e delle fonti Regina, Reale, e Iolanda che interagiscono con rocce vulcaniche di diversa composizione, (ii) i percorsi evolutivi relativi al processo di dedolomitizzazione che partendo da acque a composizione bicarbonato-calcica origina acque a composizione solfato-calcica con elevati contenuti di magnesio quali quelle delle fonti Lelia, Lelia nuova, Amara, Lorgna e Nuova ("Fonti interne" di Recoaro Terme), (iii) i processi che originano le acque acide delle fonti Virgiliana e Catulliana e le acque debolmente acide della fonte Felsinea. È stato elaborato infine, sulla base dei dati geologici e geochimici raccolti, uno schema idrogeologico dei possibili circuiti di alimentazione dei gruppi di acque individuati.

Introduzione

Nelle Prealpi Venete, in provincia di Vicenza, nell’area delle Piccole Dolomiti, tra le valli dell’Agnò e del Leogra (Fig. 1), sono note importanti sorgenti di acque minerali, sfruttate sia a scopo curativo che per l’imbottigliamento.

I precedenti studi sulle acque minerali di questo distretto (Marotta et al., 1933; Bragagnolo, 1936; Bragagnolo et al.,

1937; Bolcato, 1974) si sono concentrati principalmente su aspetti geologici e di idrologia medica, senza esaminare i processi geochimici alla base della loro formazione. Questo lavoro tenta di colmare questa lacuna approfondendo il riconoscimento e la caratterizzazione geochimica di queste acque.

Nella tabella seguente sono elencate le fonti minerali studiate.

Tab. 1 - List of studied mineral springs.
Tab. 1 - Elenco delle fonti minerali studiate.

Municipality	Location	Spring Name (°)	
Recoaro Terme	Terme di Recoaro	Amara	“Fonti interne” di Recoaro Terme
Recoaro Terme	Terme di Recoaro	Lelia	
Recoaro Terme	Terme di Recoaro	Lelia nuova	
Recoaro Terme	Terme di Recoaro	Lorgna	
Recoaro Terme	Terme di Recoaro	Nuova	
Recoaro Terme	Contrada Facchini	Abelina	“Fonti esterne” di Recoaro Terme
Recoaro Terme	Recoaro - Via Franco	Aureliana	
Recoaro Terme	Recoaro - Via Franco	Franco	
Recoaro Terme	Contrada Cischele	Capitello	
Recoaro Terme	Contrada Zulpo	Giuliana	
Recoaro Terme	Contrada Pace	Pace	
Recoaro Terme	Monte Civillina	Catulliana	
Recoaro Terme	Località Calisarda	Lizzarda	
Recoaro Terme	Malga Lora	Lora	
Recoaro Terme	Parco Terme di Recoaro	Vallette	
Torrebelvicino	Fonte Margherita	Margherita	
Torrebelvicino	Mondonovo - Valle Gesso	Val Camonda	
Valdagno	Contrada Vegri	Felsinea	
Valli del Pasubio	Staro - Località Cubi	Iolanda	
Valli del Pasubio	Staro - Località Riva Staro	Regina	
Valli del Pasubio	Staro - Località Riva Staro	Reale	
Valli del Pasubio	Staro - Località Passo Xon	Virgiliana	
(°) Sampled springs are in bold.			

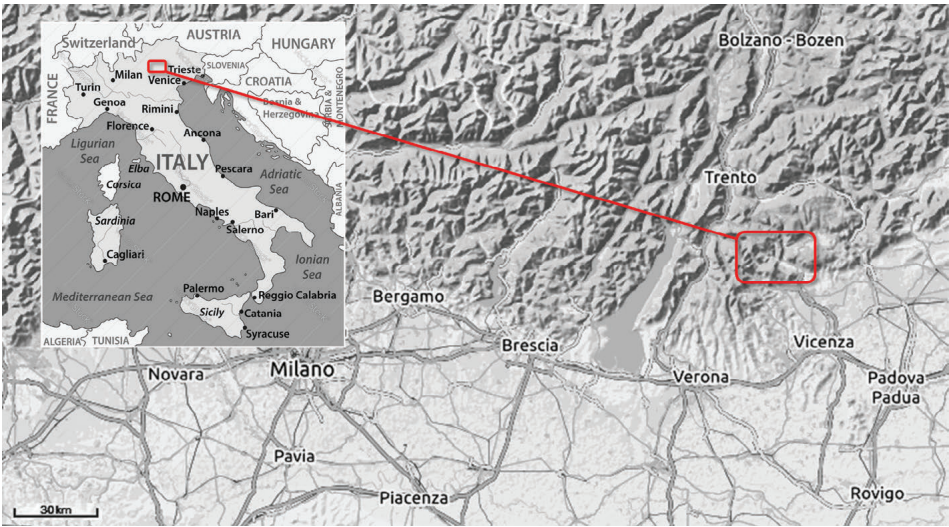


Fig. 1 - Study area (red rectangle).
Fig. 1 - Area di studio (rettangolo rosso).

Lo studio è stato condotto attraverso il prelievo di 22 campioni d'acqua, analizzati sia in campo che in laboratorio. Per acquisire una base informativa più significativa sono stati utilizzati anche dati ricavati dalla bibliografia o da documentazione raccolta presso le diverse località termali; sono stati considerati inoltre i dati di acque imbottigliate a bassa e media mineralizzazione dell'area e delle sorgenti che alimentano gli acquedotti del Comune di Recoaro Terme (Terme di Recoaro, 2003; Fonti Margherita S.r.l., Brazzorotto et al., 1987, Brazzorotto et al., 2005; Reimann et al., 2010, Dinelli et al. 2010; Bertoldi et al. 2011; Beretta, 2014; Comune di Recoaro Terme, 2015). È stato così ottenuto un set di dati comprendente 178 analisi chimiche complete. I dati sono stati elaborati utilizzando il codice di calcolo PhreeqcI (Parkhurst, Appelo, 1999) che permette di eseguire un'ampia varietà di calcoli geochimici su soluzioni acquose in un esteso intervallo di temperatura (0-300°C).

Inquadramento geologico-strutturale ed idrogeologico

L'area delle Piccole Dolomiti è caratterizzata da un complesso assetto geologico e strutturale, oggetto di numerosi ed approfonditi studi, tra i quali si ricordano i fondamentali contributi di De Boer (1963), Castellarin et al. (1968), Barbieri et al. (1980), De Vecchi et al. (1986). La Figura 2 mostra l'area di interesse, inserita nello schema geologico-strutturale delle Alpi Orientali (Viganò et al., 2013), mentre la Figura 3 riporta la successione stratigrafica tipica dell'area di Recoaro Terme; quest'ultima parte dal basamento filladico prepermiano e comprende (dal basso verso l'alto) la formazione delle Arenarie di Val Gardena (Permiano Sup. p.p.) e la successione sedimentaria prevalentemente carbonatica al cui tetto è situata la formazione della Dolomia Principale (Carnico Sup. - Retico).

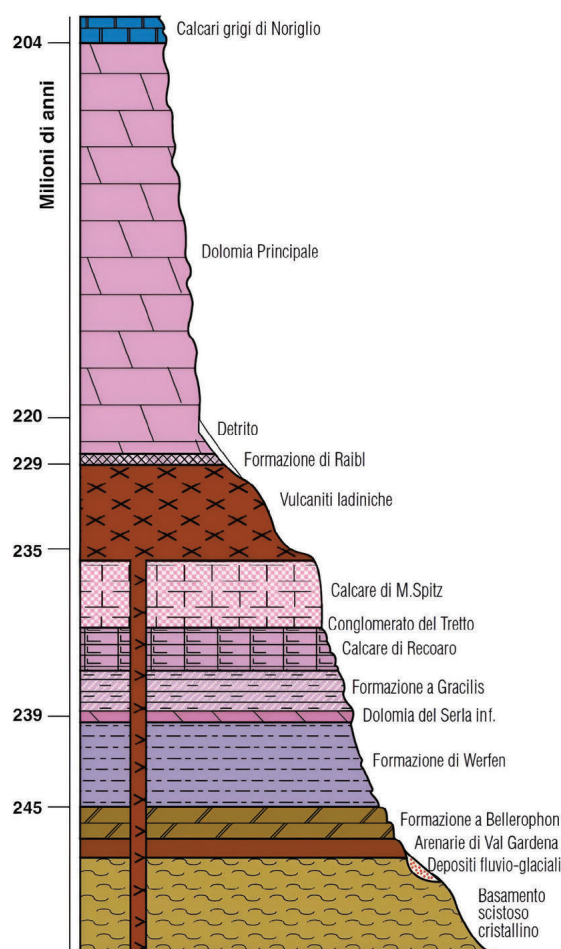


Fig. 3 - Stratigraphic scheme of Piccole Dolomiti area (Gruppo Mineralogico Scledense, 2000).

Fig. 3 - Schema stratigrafico dell'area delle Piccole Dolomiti (Gruppo Mineralogico Scledense, 2000).

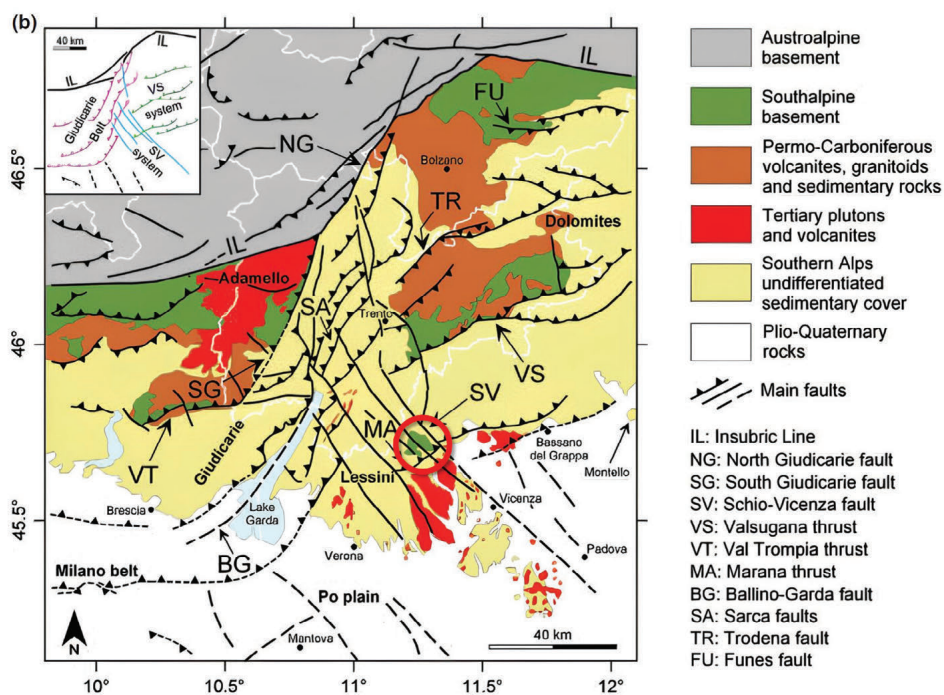


Fig. 2 - Geological-structural framework (from Viganò et al., 2013). The red circle indicates the study area.

Fig. 2 - Inquadramento geologico-strutturale (da Viganò et al., 2013). Il cerchio rosso indica l'area di studio.

In diverse posizioni della serie sono presenti livelli evaporitici gessosi, afferenti alle formazioni a Bellerophon (Permiano Sup. p.p.) ed a Gracilis (Pelsonico - Anisico Inf.). Il principale motivo strutturale del settore è il cosiddetto «Ellissoide di Recoaro» (Castellarin et al., 1968) rappresentato da un'ampia piega anticlinale con asse diretto ENE-WSW ed immergente a WSW, che, per effetto di una culminazione assiale e delle condizioni morfologiche locali, ha determinato la venuta a giorno delle metamorfite prepermiane del basamento cristallino. Questi terreni affiorano diffusamente nelle valli dell'Agno e del Leogra e sono ricoperti, in discordanza stratigrafica, dalle formazioni sedimentarie di età permotriassica. È opportuno richiamare i caratteri petrografici del basamento cristallino, che è l'acquicludo locale ma anche la formazione di emergenza per diverse sorgenti minerali del comprensorio recoarese. Si tratta di un complesso costituito da filladi quarzifere che contengono, oltre al quarzo, mica bianca, clorite, albite, quantità variabili di carbonati, pirite e sostanze carboniose.

Altro carattere distintivo della geologia delle Prealpi Vicentine è l'intensa attività vulcanica Ladinica (De Boer, 1963; Barbieri et al., 1982; Barbieri, 1987), testimoniata da prodotti riolitici, riodacitici e dacitici, seguiti da termini più basici rappresentati da latiti, latiandesiti e latibasalti osservabili in unità di colata, ammassi sub-vulcanici, diatremi di lave o di brecce e filoni. Nei dintorni di Valdagno affiorano anche prodotti basici ed ultrabasici dell'attività vulcanica terziaria. Infine, all'interno delle filladi quarzitiche del basamento, sono riconosciuti dicchi di natura basaltica attribuibili ad attività vulcanica permiana o pre-permiana (De Boer, 1963).

I principali sistemi strutturali del settore sono quelli tipici alpini e sono stati così individuati, in sequenza temporale (Barbieri, 1980): sistema di faglie dirette NNW-SSE, sistema di pieghe e faglie ENE-WSW (sistema della Valsugana o Lessineo degli AA.), sistema di faglie trascorrenti NESSW (sistema Giudicariense), sistema di faglie trascorrenti NNW-SSE, sistema di faglie trascorrenti NW-SE (sistema Scledense). Nell'estesa area di affioramento del basamento sono inoltre riconoscibili altre direttrici tettoniche più antiche orientate ESE-WNW attribuibili a fasi orogenetiche prepermiane (De Boer, 1963). Nella mappa di Figura 7 nella sezione "Classificazione delle acque" sono indicate le principali strutture assieme alla localizzazione ed alla classificazione geochemica delle sorgenti minerali.

L'assetto idrogeologico del settore è influenzato dalla presenza di un basamento filladico poco permeabile, che condiziona l'emergenza delle principali sorgenti a bassa e media salinità alimentate dall'acquifero regionale (come inteso da Pilli et al., 2012), contenuto nelle soprastanti formazioni calcaree e dolomitiche permeabili. Nel basamento, invece, modeste circolazioni idriche si sviluppano nei settori più fratturati, in corrispondenza dei corridoi di deformazione fragile del reticolo di faglie con andamento scledense e lessineo, oppure lungo vie preferenziali presenti lungo le strutture vulcaniche verticali (Altissimo et al., 2010).

Partendo dall'area di Recoaro Terme, le cosiddette Fonti interne (Lelia, Lelia nuova, Lorgna, Amara, Nuova)

scaturiscono alla base del versante settentrionale del Monte Spitz, lungo la modesta incisione della valle Covole. Le loro condizioni geologiche di emergenza non sono oggi osservabili sul terreno per la presenza dei manufatti di captazione e degli edifici a servizio delle Terme; in questo caso, tuttavia, può essere d'aiuto un interessante disegno contenuto negli Atti dell'Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti del 1862 (in Pantaloni et al., 2017) raffigurante un taglio naturale del terreno, in corrispondenza delle scaturigini delle fonti Lorgna ed Amara, che permette di osservare (Fig. 4a): (i) la presenza di corpi magmatici che intersecano la serie stratigrafica attribuibili ai filoni-strato di lave acide e (ii) la successione di strati attribuibili al basamento filladico ed ai livelli sedimentari sovrastanti; successione che sembra corrispondere, con riferimento ai numeri in figura, alla sequenza: (1) Basamento Filladico, (2) Arenarie della Val Gardena, (3) Formazione a Bellerophon e (4) Formazione di Werfen. Il disegno mostra cinque punti di emergenza delle sorgenti Lorgna ed Amara, che scaturiscono dai filoni vulcanici e dagli strati sedimentari al di sopra del basamento. La cartografia geologica (Barbieri, 1980) conferma questo quadro collocando le Fonti interne al limite tra Arenarie di Val Gardena e basamento cristallino filladico, evidenziando altresì il complesso assetto strutturale dell'area di emergenza, dove si intersecano faglie dei sistemi Lessineo e Scledense. Le faglie ed i corpi vulcanici verticali rappresentano quindi corsie permeabili che favoriscono l'emergenza delle acque mineralizzate e la risalita di gas, mentre il basamento costituisce l'acquicludo locale.

Anche per le fonti esterne di Recoaro Terme le condizioni di emergenza non sono chiaramente osservabili sul terreno ma appaiono sovrapponibili; queste fonti scaturiscono dal basamento filladico, in prossimità di faglie o di allineamenti morfologici ad andamento Scledense (fonti Abelina, Franco, Aureliana, Pace e Giuliana), al contatto con filoni vulcanici, livelli latitici-latibasaltici o metabasitici (fonti Franco e Aureliana, Bolcato, 1974).

Le fonti Reale, Regina e Iolanda (bacino del Leogra) scaturiscono anch'esse dalle rocce filladiche del basamento. Le Fonti Reale e Regina emergono lungo il versante destro della valle del torrente Sterbise (conosciuta anche come "Valle dei Signori"), in prossimità di filoni riodacitici dove il corso d'acqua ad andamento rettilineo orientato NE-SW, coerente con le direttrici Lessinee, è attraversato da faglie orientate NW-SE del sistema Scledense, assetto che favorisce l'emergenza delle acque minerali e la risalita di gas. Anche la fonte Iolanda scaturisce dal basamento filladico in prossimità di un filone vulcanico basico, lungo un affluente del torrente Sterbise allineato secondo una direttrice ESE-WNW, forse attribuibile a motivi strutturali pre-permiani (De Boer, 1963). La fonte Margherita, situata in sponda sinistra del Leogra, a monte dell'abitato di Torrebelvicino, risale in prossimità dell'alveo del torrente dove una sottile coltre di sedimenti alluvionali ricopre il basamento filladico intersecato da filoni riolitico-dacitici, vicino all'intersezione tra l'importante faglia Torrebelvicino - Valli del Pasubio (sistema Scledense) ed una faglia della direttrice Lessinea. Nella sezione della Val Leogra

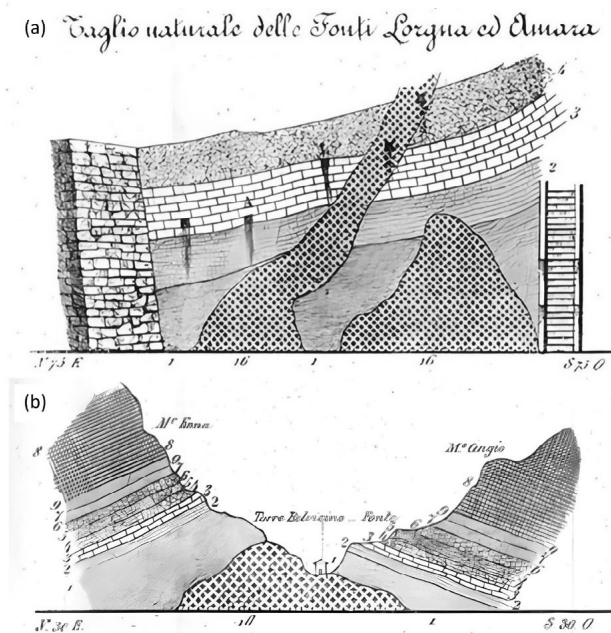


Fig. 4 - Geological sections through Amara and Lorgna springs (a), Margherita spring (b). Stratigraphic sequence interpretation: 1. Quartz phyllites, 2. Val Gardena sandstones, 3. Bellerophon formation, 4. Werfen formation, 5. Lower Serla dolomites, 6. Gracilis formation, 7. Tretto conglomerate + Recoaro limestone, 8. M. Spitz limestone, 16. Ladinian volcanites (Royal Venetian Institute of Sciences, Letters and Arts, 1862).

Fig. 4 - Sezioni geologiche attraverso le fonti Amara e Lorgna (a), Margherita (b). Interpretazione della sequenza stratigrafica: 1. Filladi quarzifere, 2. Arenarie di Val Gardena, 3. Formazione a Bellerophon, 4. Formazione di Werfen, 5. Dolomie del Serla Inferiore, 6. Formazione a Gracilis, 7. Conglomerato del Tretto + Calcare di Recoaro, 8. Calcare M. Spitz, 16. Vulcaniti ladiniche (Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, 1862).

di Figura 4b, che collega il monte Cengio ed il Monte Enna, è indicata la fonte che scaturisce da un ammasso vulcanico lungo l'alveo del torrente (in Pantaloni et al., 2017).

Nell'alto bacino del torrente Sterbise, non lontano dal Passo Xon, la fonte Virgiliana è in realtà un debole stillicidio che trasuda dalla corona di una galleria scavata entro un filone riolitico-dacitico incassato nelle Arenarie della Val Gardena. Stesse modalità di emergenza caratterizzano la fonte Catulliana o Civillina, situata alla testata della Val Retassene (bacino dell'Agno), nei pressi della cima del Monte Civillina; anch'essa è alimentata da stillicidi raccolti da una galleria scavata in un filone riodacitico all'interno dei calcari del Monte Spitz. La Fonte Felsinea, situata nella valle del Grangaro, tributario di destra dell'Agno, nella contrada Vegri (Valdagno), scaturisce da un lembo dei livelli lignitiferi del Monte Pulli sovrapposto a rocce basaltiche terziarie.

La sorgente Lizzarda, situata nel bacino del torrente Valcalda (bacino dell'Agno), nei pressi di Recoaro, è captata da un sistema di gallerie scavate nel basamento filladico, vicino a una faglia del sistema Giudicariense che mette in contatto il basamento con le Arenarie di Val Gardena e rocce vulcaniche Ladiniche. Sopra di esse si trovano la formazione di Werfen, le Dolomie del Serla Inferiore e la formazione a Gracilis, che costituiscono il probabile serbatoio acquifero della sorgente. In un contesto idrogeologico simile è collocata la sorgente Val Camonda che scaturisce dalla formazione di Werfen alla testata della Valle Camonda o Gesso (bacino del Leogra).

Le sorgenti ad elevata mineralizzazione hanno flussi molto bassi, in genere inferiori a 5 L/minuto. Nella Tabella 2 sono riportati i dati di misure di portata eseguite da diversi autori su alcune delle sorgenti descritte.

Diversi regimi, grado di mineralizzazione e condizioni

Tab. 2 - Flow measurements of mineralized springs.

Tab. 2 - Misure di portata delle sorgenti mineralizzate.

Spring	Location	Author	Flow rate (L/min)
Aureliana	Recoaro Terme	Bolcato	1.6
Franco	Recoaro Terme	Bolcato	2.3
Capitello	Recoaro Terme	Bolcato	2.0
Giuliana	Recoaro Terme	Bolcato	2.0
Amara	Recoaro Terme	Bolcato	1.4
Lorgna	Recoaro Terme	Bolcato	7.5
Nuova	Recoaro Terme	Bolcato	0.8
Lelia	Recoaro Terme	Bolcato	22.1
Lelia nuova	Recoaro Terme	Bolcato	13.2
Pace	Recoaro Terme	This study	0.8
Abelina	Recoaro Terme	This study	0.8
Felsinea	Valdagno	This study	0.3
Regina	Valli Pasubio	Fontemargherita.com	2.5
Margherita	Torrebelficino	Vinaj, Pinali	1.6

di emergenza distinguono le fonti utilizzate per l'imbottigliamento (Concessioni: Lora, Nuova Lora, Camonda, Baratti, Alba, Dolomiti, Dolomiti Ovest, Acquaviva, Lonera, Lissa, Pasubio, Vittoriana). Queste sorgenti scaturiscono a quote comprese tra 600 e 1000 m s.l.m. ed erogano, con portate dell'ordine dei L/s, acque di bassa o minima salinità e sono alimentate da acquiferi dotati di buona permeabilità, contenuti principalmente nelle rocce carbonatiche calcaree o dolomitiche triassiche e, subordinatamente, in rocce vulcaniche o metamorfiche.

Materiali e metodi

Nel corso dello studio sono stati prelevati 22 campioni di acque minerali comprendenti anche acque di bassa salinità ritenute utili per la modellazione geochimica. Le foto di Figura 5 mostrano alcune delle principali sorgenti campionate.

Durante le operazioni di prelievo sono stati misurati pH, potenziale redox (Eh), conducibilità elettrica, temperatura e alcalinità totale. Le analisi chimiche sono state eseguite presso il Laboratorio Centrale di ACAM Acque S.p.A. della Spezia. Il data-set ricostruito per le elaborazioni raccoglie i dati analitici relativi ai campioni prelevati nel corso di questo studio ed un altro gruppo di dati, ricavati dalla bibliografia, per un totale di 178 analisi complete almeno di cationi ed anioni principali, della silice e di una serie di elementi in traccia. È stato effettuato, per tutte le analisi del data-set, il controllo di elettro-neutralità della soluzione acquosa, verificando la corrispondenza, entro limiti accettabili (<5%), fra la concentrazione in unità equivalenti della somma dei cationi e della somma degli anioni.



Fig. 5 - Photos of some sampled springs. Top, from left: Lorgna and Nuova springs (internal sources), Abelina spring, Franco spring. Bottom, from left: Aureliana spring, Giuliana spring, Felsinea spring.

Fig. 5 - Foto di alcune delle sorgenti campionate. In alto, da sinistra: fonti Lorgna e Nuova (fonti interne), fonte Abelina, fonte Franco. In basso, da sinistra: fonte Aureliana, fonte Giuliana, fonte Felsinea.

Nella Tabella 3a e 3b sono elencate le sorgenti campionate ed analizzate nel corso dello studio, i dati analitici originali ed alcuni dati calcolati. Nella tabella la colonna “ID” contiene la sigla del campione, indicata in alcuni grafici contenuti nei paragrafi seguenti.

Risultati e discussione
Classificazione delle acque

Per la classificazione delle acque sono stati utilizzati il diagramma di Langelier-Ludwig e il diagramma di Pastorelli et al. (1999), impiegabile con acque a basse concentrazioni di Na⁺, K⁺ e Cl⁻ per identificare i processi di dissoluzione di calcite, dolomite, magnesite e gesso o anidrite. Il diagramma di Langelier-Ludwig (Fig. 6a) separa sette gruppi di acque con differenti assetti ionici. Una buona parte dei punti

è compresa nel quadrante del diagramma che accorpa le acque a composizione bicarbonato alcalino-terrosa dove, in prossimità del vertice HCO₃-Ca+Mg, si posizionano i punti che identificano le Fonti esterne di Recoaro Terme e le acque a bassa mineralizzazione (acque imbottigliate).

Vicino al limite tra i quadranti HCO₃-Ca+Mg e HCO₃-Na+K si trovano i punti delle fonti Regina e Margherita, con quest’ultima arricchita in SO₄²⁻ e Cl⁻. Nel quadrante delle acque a composizione solfato alcalino-terrosa sono comprese le acque delle Fonti interne di Recoaro Terme, tranne la Nuova, e delle fonti Felsinea, Virgiliana e Catulliana; queste ultime due hanno rispettivamente pH di 3.02 e 3.20 e, conseguentemente, HCO₃=0. Le acque appiattite sul lato Na+K=0 sono meglio differenziate nel diagramma di Figura 6b, dove si distinguono tre gruppi di acque con rapporto HCO₃/(HCO₃+SO₄) crescente con molte acque raggruppate vicino al punto con rapporto Ca/(Ca+Mg)=0.5, che identifica il processo di dissoluzione della dolomite.

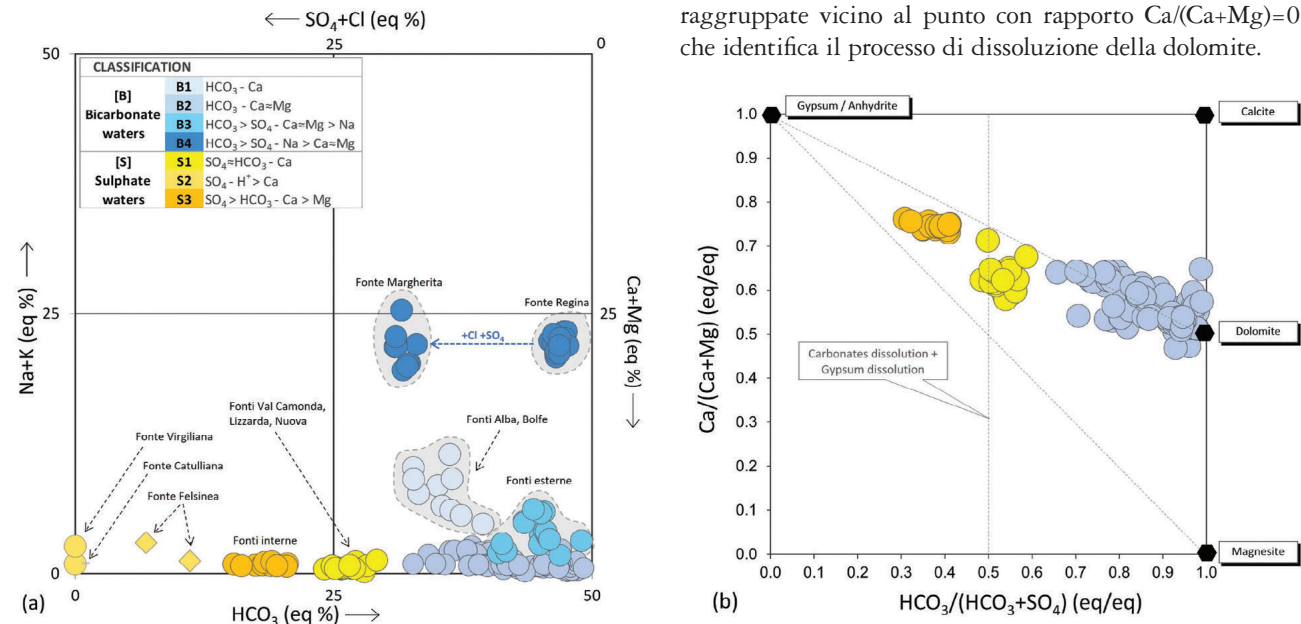


Fig. 6 - Classification diagrams: (a) Langelier - Ludwig, (b) Pastorelli et al. (1999).
Fig. 6 - Diagrammi classificativi: (a) Langelier - Ludwig e (b), Pastorelli et al. (1999).

Tab. 3a - Analytical data of waters sampled during the study (except Regina and Margherita springs, see table notes).

Tab. 3a - Dati analitici dei campioni prelevati nel corso dello studio (eccetto fonti Regina e Margherita, v. note tabella).

Municipality	Spring name	Location	ID	E.C. ^φ 20°C (mS/cm)	pH ^φ	Eh ^φ (mV)	T ^φ (°C)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)
Recoaro Terme	ABELINA	Contrada Faccchini	AB	964	6.35	30	15.0	198.00	9.11	7.14	3.18	756.65	32.98	4.89	< l.r.
Recoaro Terme	AMARA ^(φ)	Terme	AM	2360	6.04	62	13.4	539.30	105.27	10.97	5.96	819.49	1135.37	2.93	1.188
Recoaro Terme	AURELIANA	Via Franco	AU	827	5.79	102	11.0	107.82	60.86	16.61	4.84	599.21	48.60	3.08	0.210
Recoaro Terme	CALISARDA	Calisarda	LZ	684	7.24	140	9.0	117.21	38.22	3.89	1.71	295.94	193.11	2.88	1.257
Recoaro Terme	CAPITELLO	Capitello	CP	1145	7.42	-48	15.0	155.90	76.23	10.97	6.72	782.87	117.89	3.76	0.976
Recoaro Terme	CATULLIANA	Monte Civillina	CT	1630	3.20	510	12.7	329.21	44.90	5.74	5.01	0.00	1082.03	3.86	1.356
Recoaro Terme	FRANCO	Via Franco	FR	975	5.80	120	14.0	110.70	65.08	19.15	5.00	718.19	52.27	2.27	1.906
Recoaro Terme	GATTERA S.	Gattera S.	GS	246	7.57	210	8.5	34.55	17.93	1.47	0.83	151.53	20.16	0.80	3.854
Recoaro Terme	GIULIANA	Contrada Zulpo	GL	992	5.79	55	11.1	114.17	68.33	33.79	5.36	713.92	69.39	2.00	0.160
Recoaro Terme	LELIA ^(φ)	Terme	LE	2620	5.94	69	11.5	653.32	123.76	14.11	8.27	843.89	1498.81	4.44	1.825
Recoaro Terme	LORA ^(φ)	Malga Lora	LO	312	7.81	105	13.4	34.09	14.38	0.83	0.24	158.65	13.50	0.43	3.353
Recoaro Terme	LOGGNA ^(φ)	Terme	LG	2520	5.95	65	13.0	595.59	116.15	11.53	4.69	805.45	1339.79	2.04	0.975
Recoaro Terme	NUOVA ^(φ)	Terme	NU	831	6.41	121	14.6	131.29	32.05	2.53	1.30	289.84	250.47	0.75	2.898
Recoaro Terme	PACE	Contrada Pace	PA	885	5.82	76	10.1	158.69	38.61	11.86	6.54	616.30	98.19	3.32	0.750
Recoaro Terme	PARCO TERME	Parco Terme	PT	368	7.85	132	9.0	64.94	18.84	2.53	0.66	170.09	94.61	0.93	3.717
Recoaro Terme	SENT. ITALO SOLDA'	Parco Terme	IS	490	7.44	155	11.0	75.66	35.57	2.28	0.80	304.08	65.25	1.65	1.543
Recoaro Terme	VALLETTE o PREKEL	Parco Terme	VL	921	7.46	82	11.2	118.44	74.04	2.47	1.89	440.56	248.62	1.13	0.491
Torrebelvicino	MARGHERITA ^(*)	Fonte Margherita	MA	2448	6.10	n.d.	15.9	184.90	103.70	327.50	26.80	1268.00	461.70	111.00	3.340
Torrebelvicino	VAL CAMONDA	Valle Gesso	VC	824	7.59	252	8.9	128.00	47.00	2.80	1.80	305.10	211.07	1.37	2.710
Valdagno	FELSINEA	Contrada Vegri	FE	1120	7.22	-38	12.8	187.19	43.85	15.83	5.26	135.46	661.98	8.50	0.750
Valli Del Pasubio	CORE'	Contrada Core'	CR	256	7.75	173	11.4	44.00	5.00	2.00	1.60	170.85	4.50	3.00	5.700
Valli Del Pasubio	IOLANDA	Staro	IO	1110	5.83	182	14.0	126.23	90.95	15.12	10.98	874.40	11.77	2.12	0.180
Valli Del Pasubio	REGINA ^(*)	Staro	RG	2480	6.17	n.d.	11.5	179.00	110.00	318.00	11.30	1946.00	94.00	7.90	12.400
Valli Del Pasubio	VIRGILIANA	Staro	VI	1706	3.02	488	14.8	54.20	13.43	4.01	1.44	0.00	1223.09	3.72	0.214

^(φ) Samples collected courtesy of Terme di Recoaro; ^(*) Updated analytical data kindly provided by Fonti Margherita S.r.l. company - Torrebelvicino (VI); ^(φ) measurements performed in the field; n.d. = not measured; <l.r. less than detection limit; ^(φ) data calculated with PhreeqcI code; E indicates charges imbalance; HCO₃⁻ indicates total alkalinity expressed as mg HCO₃⁻/L. Detection limits. Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, SO₄²⁻, Cl⁻: 0.1 mg/L - K⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, F⁻: 0.05 mg/L - Alkalinity: 0.01 meq/L - SiO₂, S²⁺, Li⁺, Fe_{tot}: 5 µg/L.

Tab. 3b - Analytical data of waters sampled during the study (except Regina and Margherita springs, see table notes).

Tab. 3b - Dati analitici dei campioni prelevati nel corso dello studio (eccetto fonti Regina e Margherita, v. note tabella).

Municipality	Spring name	Location	ID	SiO ₂ (mg/L)	Sr ²⁺ (mg/L)	Li ⁺ (mg/L)	Fe _{tot} (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	SI ^Δ calcite	SI ^Δ dolomite	log(Pco ₂) ^Δ (atm)	E ^Δ (%)
Recoaro Terme	ABELINA	Contrada Faccchini	AB	26.20	0.392	0.009	66.15	0.730	0.120	-0.21	-1.45	-0.58	0.50
Recoaro Terme	AMARA ^(b)	Terme	AM	n.d.	< Lr.	0.016	n.d.	1.526	0.176	-0.29	-0.99	-0.27	-1.40
Recoaro Terme	AURELIANA	Via Franco	AU	53.30	0.382	0.016	2.84	0.820	0.133	-1.16	-2.28	-0.12	1.69
Recoaro Terme	CALISARDA	Calisarda	LZ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-0.02	-0.23	-1.89	1.27
Recoaro Terme	CAPITELLO	Capitello	CP	29.46	0.476	0.020	3.63	0.671	0.341	0.75	1.49	-1.63	-1.96
Recoaro Terme	CATULLIANA	Monte Civillina	CT	n.d.	n.d.	n.d.	6.04	0.514	0.554	n.d.	n.d.	n.d.	-2.93
Recoaro Terme	FRANCO	Via Franco	FR	44.80	0.460	0.027	13.65	0.274	0.342	-1.04	-2.00	-0.05	-2.44
Recoaro Terme	GATTERA S.	Gattera Di Sopra	GS	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-0.39	-0.77	-2.49	4.68
Recoaro Terme	GIULIANA	Contrada Zulpo	GL	31.40	0.265	0.023	10.05	0.550	0.177	-1.08	-2.10	-0.05	0.22
Recoaro Terme	LELLA ^(b)	Terme	LE	17.02	6.038	0.024	7.50	2.288	0.287	-0.36	-1.15	-0.17	-1.42
Recoaro Terme	LORA ^(b)	Malga Lora	LO	1.55	0.102	0.001	0.02	0.048	0.011	-0.05	-0.17	-2.68	-0.39
Recoaro Terme	LOGGNA ^(b)	Terme	LG	15.93	5.687	0.023	5.73	1.410	0.328	-0.37	-1.16	-0.19	-1.20
Recoaro Terme	NUOVA ^(b)	Terme	NU	5.05	1.236	n.d.	0.28	0.346	0.059	-0.73	-1.77	-1.04	-1.38
Recoaro Terme	PACE	Contrada Pace	PA	17.00	0.675	0.033	12.52	0.940	0.760	-0.99	-2.29	-0.15	-0.08
Recoaro Terme	PARCO TERME	Parco Terme	PT	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.17	0.09	-2.73	0.74
Recoaro Terme	SENT. ITALO SOLDAI	Parco Terme	IS	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.09	0.15	-2.06	3.05
Recoaro Terme	VALLETTE o PREKEL	Parco Terme	VL	3.28	1.714	0.006	0.14	0.389	0.077	0.37	0.83	-1.93	-1.04
Torrebelvicino	MARGHERITA ^(*)	Fonte Margherita	MA	49.60	2.470	0.390	8.73	0.940	0.000	-0.40	-0.74	-0.11	-0.84
Torrebelvicino	VAL CAMONDA	Vale Gesso	VC	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.39	0.64	-2.21	4.74
Valdagno	FELSINEA	Contrada Vegri	FE	30.20A	1.844	0.009	38.25	1.930	0.420	-0.25	-0.82	-2.22	-3.62
Valli Del Pasubio	COREI	Contrada Corei	CR	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	-0.60	-2.60	-5.82
Valli Del Pasubio	IOLANDA	Staro	IO	44.60	0.676	0.184	3.71	0.780	0.094	-0.88	-1.59	0.01	0.69
Valli Del Pasubio	REGINA ^(*)	Staro	RG	49.00	1.500	0.300	13.30	0.330	0.000	-0.20	-0.31	-0.02	-2.53
Valli Del Pasubio	VIRGILLIANA	Staro	VI	n.d.	n.d.	0.269	450.00	4.657	0.183	n.d.	n.d.	n.d.	1.60

^(*) Samples collected courtesy of Terme di Recoaro; ^(*) Updated analytical data kindly provided by Fonti Margherita S.r.l. company - Torrebelvicino (VI); ^(b) measurements performed in the field; n.d. = not measured; <Lr. less than detection limit; ^(b) data calculated with Phreeqtl code; E indicates charges imbalance; HCO₃⁻ indicates total alkalinity expressed as mg HCO₃⁻/L. Detection limits: Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, SO₄²⁻, Cl⁻: 0.1 mg/L - K⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, F⁻: 0.05 mg/L - Alkalinity: 0.01 meq/L - SiO₂, Sr²⁺, Li⁺, Fe_{tot}: 5 µg/L.

Tab. 4 - Compositional classification of waters.

Tab. 4 - Classificazione composizionale delle acque.

Classification			Salinity [mmol/L]	Main Springs
{B} Acque a bicarbonato	B1	HCO ₃ - Ca	≈ 1	Alba, Bolfe
	B2	HCO ₃ - Ca≈Mg	≈ 5	Lora, Dolomiti, Loner, Lissa etc.
	B3	HCO ₃ > SO ₄ - Ca≈Mg > Na	≈ 20	Fonti esterne, Iolanda
	B4	HCO ₃ > SO ₄ - Na > Ca≈Mg	≈ 60	Reale, Regina, Margherita
{S} Acque a solfato	S1	SO ₄ ≈HCO ₃ - Ca	≈ 10	Lizzarda, Val Camonda, Nuova
	S2	SO ₄ - Ca (H+)	≈ 20	Virgiliana, Catulliana, Felsinea
	S3	SO ₄ > HCO ₃ - Ca > Mg	≈ 50	Lelia, Lelia nuova, Amara, Lorgna

L'assetto ionico dei gruppi individuati con i diagrammi classificativi è riassunto nella Tabella 4, dove la prima colonna suddivide due macro-gruppi: le acque con il bicarbonato come anione predominante (macro-gruppo B) e le acque con il solfato come anione predominante (macro-gruppo S). La seconda colonna riporta le sigle identificative dei sette gruppi con diversa composizione ionica (4 gruppi di acque a bicarbonato e 3 gruppi di acque a solfato); i colori che li contraddistinguono sono quelli utilizzati in tutti gli elaborati grafici (mappe, sezioni e diagrammi) presentati nel testo. La terza colonna riporta l'assetto ionico di ogni gruppo, definito considerando le concentrazioni in meq/L, coerentemente con le unità utilizzate nei diagrammi classificativi. Infine, nella quarta colonna è riportata la salinità media in mmol/L di ogni gruppo.

Tutte le sorgenti dei gruppi B3, B4, S2 e S3 hanno carattere ferruginoso e formano depositi più o meno evidenti di composti del ferro di colore rossastro (prodotti dell'ossidazione del ferro o siderite), mentre solo le acque dei gruppi B3, B4 e S3 sono ricche di anidride carbonica. Nella mappa di inquadramento strutturale di Figura 7 (vedi pagina seguente) sono localizzate le sorgenti con l'indicazione della loro classificazione geochimica.

Inquadramento petrografico delle potenziali rocce serbatoio

L'area delle Piccole Dolomiti presenta una marcata complessità geologica e strutturale che si rispecchia nella grande varietà di litologie affioranti. La composizione chimica e petrografica dei prodotti dell'attività vulcanica ladinica è stata approfondita negli studi geologici e petrografici di Schiavinato (1950) e Barbieri et al. (1982). I dati delle percentuali in ossidi di calcio, magnesio e sodio delle litologie vulcaniche contenuti in questi studi sono state convertite in percentuali molari di Ca, Mg e Na. I valori ottenuti sono stati inseriti nel diagramma triangolare Mg-Ca-Na di Figura 8, assieme ai punti rappresentativi delle rocce sedimentarie monomineraliche (calcari, dolomie e gessi) ed ai dati composizionali delle acque, espressi anch'essi in percentuali molari.

Il grafico mostra i punti composizionali di daciti e riodaciti sovrapposti, all'interno di una circoscritta area, ai punti delle acque Regina e Margherita. Le acque a bicarbonato di alcune Fonti esterne di Recoaro (Giuliana, Franco, Aureliana, Capitello) e della fonte Iolanda si raggruppano invece in un'area più ampia, che si sovrappone al campo composizionale di rocce basiche di natura basaltico-latitica; le altre fonti di Recoaro (Vallette, Pace e Abelina) sono invece spostate verso

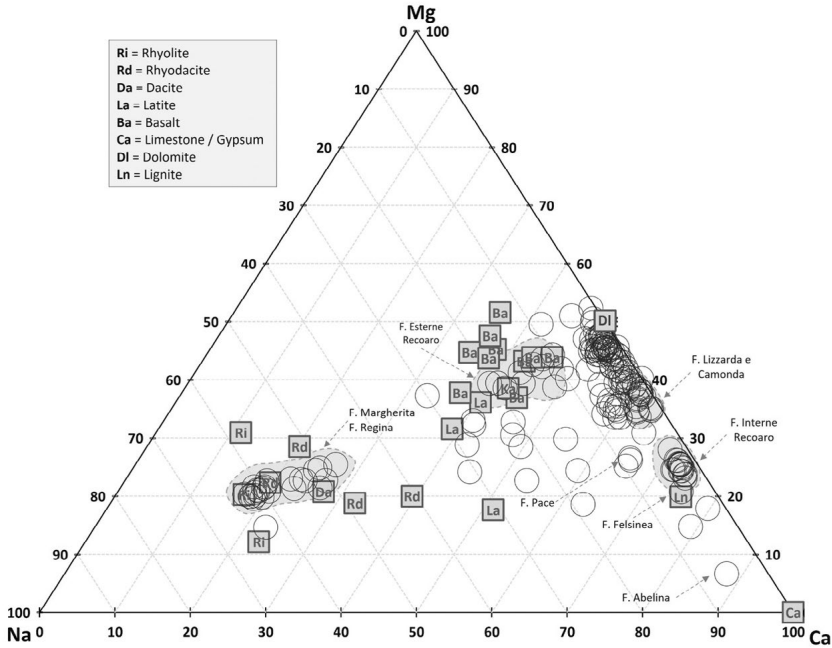


Fig. 8 - Ca-Mg-Na triangular diagram showing both the outcropping lithotypes in the study area and mineral waters of interest.

Fig. 8 - Diagramma triangolare Ca-Mg-Na in cui sono rappresentati sia i litotipi affioranti nell'area in esame, sia le acque minerali di interesse.

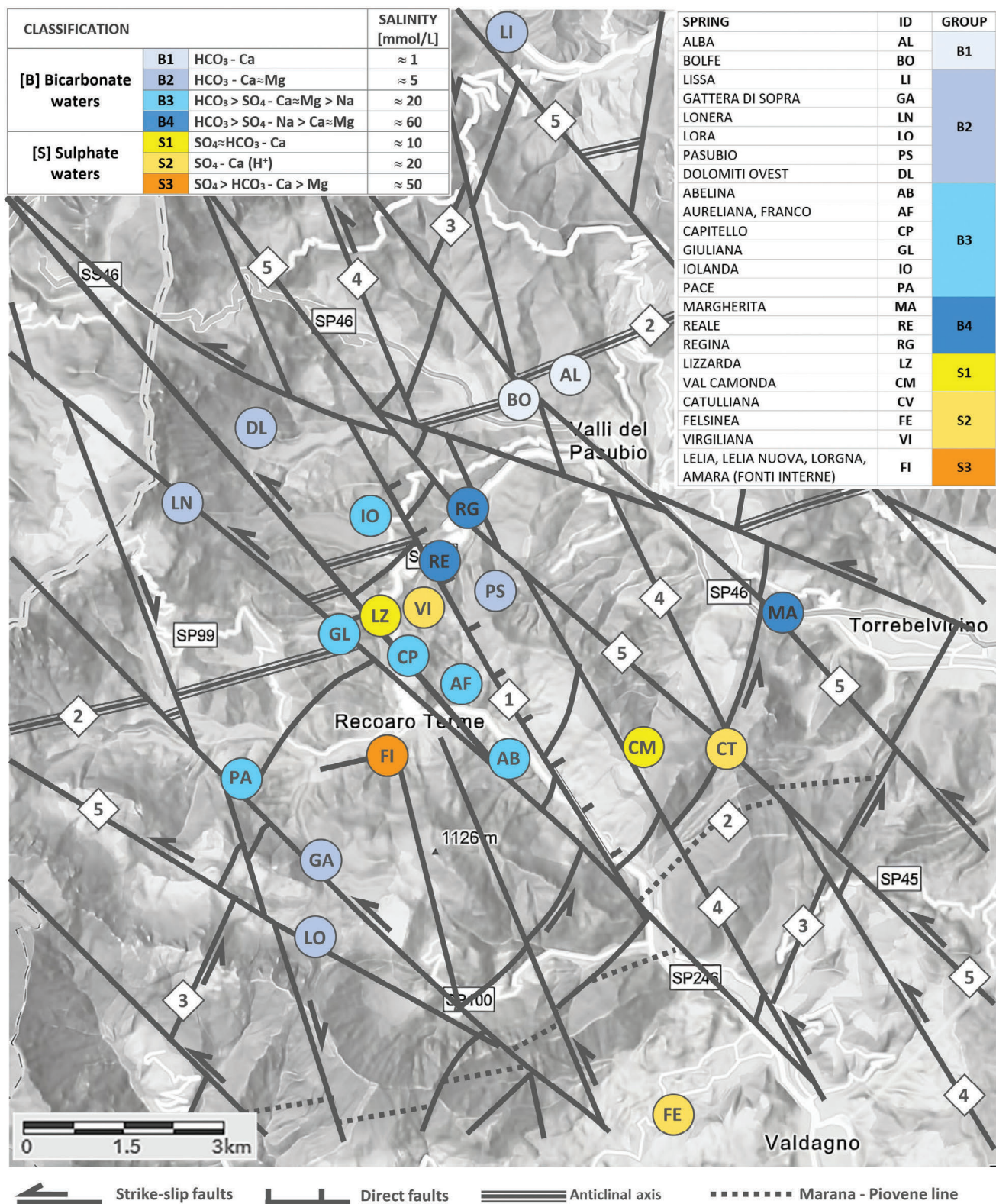


Fig. 7 - Structural map with positions of main springs or groups of springs and their geochemical classification. The structural systems that characterize Alpine Orogeny are indicated in chronological order by numbers: {1} NNW-SSE. Direct faults (Ago fault), {2} ENE-WSW. Recoaro anticline, Marana Piovene line and associated faults (Lessineo system), {3} NNE-SSW. Mainly left-hand strike-slip faults (Giudicarie system). {4} NNW-SSE. Mainly left-hand strike-slip faults. {5} NW-SE. Mainly left-hand strike-slip faults (Scledense system). Modified from Barbieri et al. (1980).

Fig. 7 - Schema strutturale con le posizioni delle principali sorgenti o gruppi di sorgenti minerali e loro classificazione geochimica. Con i numeri sono indicati in ordine cronologico i sistemi strutturali che caratterizzano l'orogenesi alpina: [1] NNW-SSE. Faglie dirette (faglia dell'Agno), [2] ENE-WSW. Anticlinali di Recoaro, linea Marana Piovene e faglie associate (sistema Lessineo), [3] NNE-SSW. Faglie trascorrenti prevalentemente sinistre (sistema delle Giudicarie). [4] NNW-SSE. Faglie trascorrenti prevalentemente sinistre. [5] NW-SE. Faglie trascorrenti prevalentemente sinistre (sistema Scledense). Modificato da Barbieri et al. (1980).

il lato Ca-Mg del grafico. Altra corrispondenza è quella tra il punto della Fonte Felsinea e quello della lignite, litologia dalla quale scaturisce la sorgente. I restanti gruppi di acque si dispongono lungo il lato Ca-Mg del diagramma con le acque a solfato delle Fonti interne (Lelia, Lelia nuova, Lorgna, Amara) più vicine al vertice Ca; ciò fa presupporre la dissoluzione in diversa misura di calcari, gessi e dolomie. Questi elementi, assieme alle elaborazioni statistiche sulle pressioni parziali di CO_2 (paragrafo successivo), sono stati utilizzati per selezionare i dati in ingresso delle simulazioni dei percorsi reattivi. A questo fine, le composizioni chimiche medie in ossidi delle litologie responsabili della mineralizzazione delle acque sono state trasformate in composizioni mineralogiche, utilizzando il software CIPW Norm Calculator (Lowenstern, 2000), ottenendo i valori normativi mostrati in Tabella 5.

Tab. 5 - Chemical and mineralogical composition of Piccole Dolomiti volcanic rocks.

Tab. 5 - Composizione chimica e mineralogica delle vulcaniti delle Piccole Dolomiti.

Normative mineralogy calculation with NORM (%)			
Oxides (%)	Average Basalt Recoaro	Rhyodacite M. Baffelan	Rhyolite M. Alba
Quartz (Q)	4.68	23.41	36.76
Corundum (C)		3.19	7.22
Orthoclase (Or)	11.94	26.77	22.22
Albite (Ab)	17.94	25.64	16.92
Anorthite (An)	32.40	8.23	4.86
Diopside (Di)	10.11		
Hypersthene (Hy)	14.74	4.94	2.09
Magnetite (Mt)	5.36	4.13	0.06
Ilmenite (Il)	2.15	1.58	0.70
Apatite (Ap)	0.67	0.30	
Hematite (Hm)			4.85
Total	99.99	98.18	95.69

La distribuzione della pressione parziale di anidride carbonica nelle acque

Le pressioni parziali di CO_2 (P_{CO_2}) delle acque indagate sono state calcolate, in base agli equilibri del sistema CO_2 - H_2O , introducendo i dati di pH, alcalinità e temperatura relativi ai campioni prelevati nel corso di questo lavoro ed i dati reperiti in bibliografia. Trattandosi di parametri instabili, i valori di pressione parziale più affidabili sono quelli ottenuti dai dati misurati in campo durante questa indagine; ciò non di meno, anche i valori calcolati in base ai dati bibliografici sono confrontabili ed utilizzabili a fini statistici. Sono così stati ottenuti 174 valori di P_{CO_2} validi per l'analisi statistica.

L'istogramma di frequenza della $\log(P_{\text{CO}_2})$ di Figura 9a mostra una chiara distribuzione bimodale con una popolazione di bassi valori di $\log(P_{\text{CO}_2})$ con massimo di frequenza attorno a -3.0 (corrispondente a 0.001 atm) ed una popolazione di valori più elevati con massimo di frequenza attorno a 0.0 (corrispondente a 1 atm). I parametri statistici specifici delle due popolazioni (Fig. 9b), ottenuti utilizzando il metodo di Sinclair (Sinclair, 1974), sono riportati nella Tabella 6.

Tab. 6 - $\log(P_{\text{CO}_2})$ statistical data of individual populations.

Tab. 6 - Dati statistici $\log(P_{\text{CO}_2})$ delle popolazioni individuali.

	Average	StDv	Average + StDv	Average - StDv
Pop. 1	-0.368	0.332	-0.036	-0.700
Pop. 2	-2.610	0.404	-2.206	-3.014

La popolazione individuale con bassi valori di P_{CO_2} corrisponde alle sorgenti a bassa mineralizzazione situate sui rilievi delle Piccole Dolomiti a quote mediamente superiori a 600 m s.l.m. Si tratta di CO_2 prodotta dai processi di decomposizione della materia organica, mediati da batteri, che hanno luogo nei suoli delle aree di infiltrazione; suoli localizzati a quote relativamente elevate, di scarsa potenza e di bassa temperatura media, fattori che limitano i processi

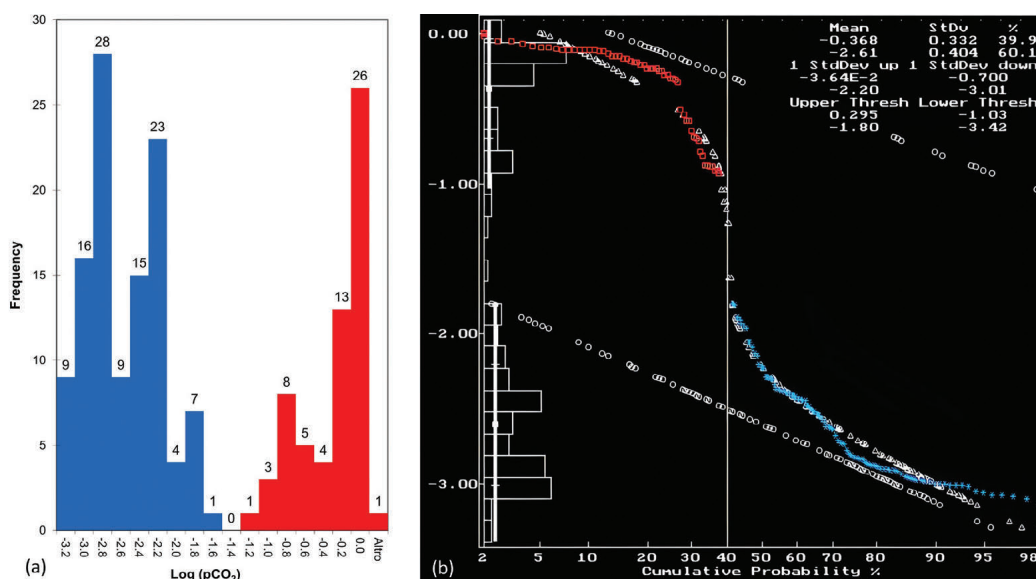


Fig. 9 - (a) Histogram and (b) probability plot of studied waters CO_2 partial pressure logarithm.

Fig. 9 - (a) Istogramma e (b) grafico di probabilità del logaritmo della pressione parziale di CO_2 delle acque in esame.

che producono CO₂. Gli alti valori di P_{CO₂} della seconda popolazione individuale non sono invece spiegabili in base ai processi che si verificano nei suoli.

Il grafico log(P_{CO₂}) / temperatura di Figura 10 offre una sintesi dei processi che influenzano la P_{CO₂} delle acque sotterranee dell'area. La curva rappresentata nel grafico combina il gradiente altimetrico di temperatura della zona delle Piccole Dolomiti (dati Arpa Veneto) e la relazione elaborata da Romero et al. (2019), che correla la P_{CO₂} dei suoli con la loro temperatura media ed il loro contenuto d'acqua.

In sostanza, lungo la curva si possono leggere i valori di P_{CO₂} attesi nei suoli per le diverse coppie quota topografica / temperatura vincolate dal gradiente altimetrico locale. La curva divide il grafico in due settori. I punti che ricadono sulla curva o vicino ad essa rispecchiano mediamente P_{CO₂}, temperatura e quota media dell'acquifero, mentre i punti spostati a sinistra della curva identificano acque sotterranee che hanno probabilmente subito processi di degassamento della CO₂ all'emergenza o all'atto del prelievo: in questo caso un'indicazione sulla quota di alimentazione dell'acquifero e della relativa P_{CO₂} dei suoli è ricavabile spostando orizzontalmente il punto verso destra, sino ad incontrare la curva. In questo settore del grafico ricadono le acque a bassa salinità delle sorgenti alimentate dai rilievi delle Piccole Dolomiti. I punti situati nel settore a destra della curva hanno valori di P_{CO₂} anomali (popolazione degli alti valori), legati ad ingressi di CO₂ endogena profonda e corrispondono alle acque mineralizzate di Recoaro Terme, Staro e Torrebelficino. Queste sorgenti presentano generalmente temperature superiori a quelle attese in base alla quota di emergenza; tuttavia, in alcuni casi, la temperatura può essere influenzata

dal riequilibrio termico con l'atmosfera al momento dell'emergenza, a causa del loro flusso estremamente ridotto.

In merito ai flussi anomali di CO₂ nel territorio di Recoaro si può aggiungere che documenti storici attestano la presenza di emissioni di gas carbonico lungo i corsi d'acqua vicino alle sorgenti; fenomeni segnalati lungo il torrente Agno, presso le Fonti interne, e nella valle dell'Orco, nei pressi della fonte Giuliana (Jervis, 1873; Regio Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, 1841).

La presenza di elevati flussi di anidride carbonica è strettamente legata a importanti linee tettoniche e strutture vulcaniche verticali, che favoriscono la risalita di questo gas. Questi caratteri lasciano aperte le possibilità di un'origine della CO₂ alimentata da degassamento profondo dal mantello, di un'origine metamorfica crostale o a, poco probabili, in questo caso, manifestazioni tardive di attività vulcanica (Vannoli et al., 2021). Sorgenti ricche in CO₂, simili a quelle studiate, associate ad importanti linee strutturali, sono riconosciute in diverse località delle Alpi Italiane (es. Ceresole Reale, Bognanco, Saint Vincent, Pejo, Rabbi etc.; Brozzo et al., 2019) e delle Alpi Orientali e Centro-Orientali di Svizzera, Austria e Slovenia (es. Sankt Moritz, Scuol-Tarasp, Eisenkappel, Bad Radkersburg, Stavešinci-Slepice etc.), dove le risalite di CO₂ si manifestano anche con emissioni secche (mofete). Recenti contributi di geochimica isotopica sulle manifestazioni slovene ed austriache (Rman et al., 2022; Bräuer et al., 2016) hanno attribuito a fenomeni di degassamento dal mantello l'origine della CO₂, mentre un'origine metamorfica crostale è ritenuta più plausibile per le manifestazioni svizzere dell'Engadina (Bissig et al., 2006; Wexsteen et al. 1988).

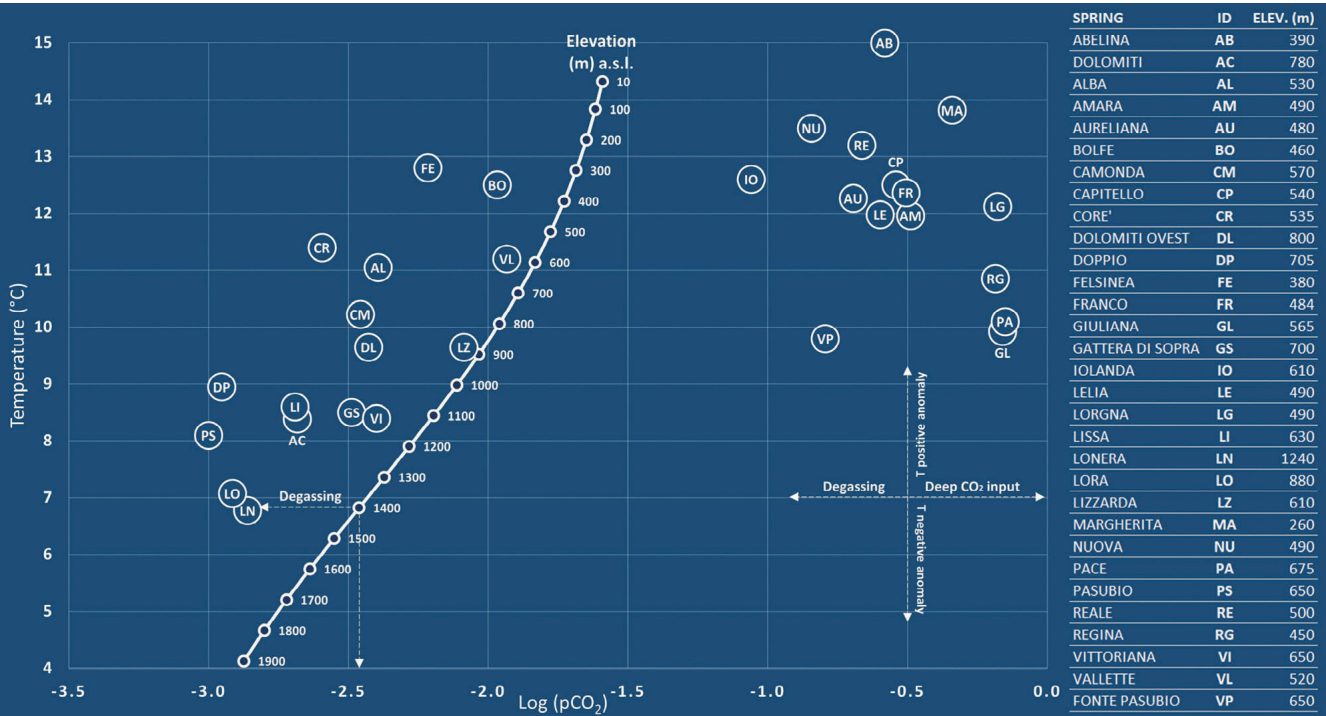
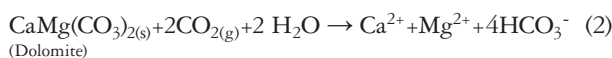
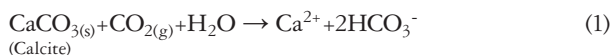


Fig. 10 - Log(P_{CO₂}) - Temperatura - Topographic altitude variation curve.
Fig. 10 - Curva di variazione log(P_{CO₂}) - Temperatura - Quota topografica.

I processi di mineralizzazione delle acque a basso contenuto ionico (gruppi B1 e B2)

Appartengono al gruppo B1 le acque di bassissima salinità (<3 mmol/L) delle sorgenti Alba e Bolfe (Valli Pasubio). Queste acque alimentate da circuiti poco profondi, ospitati nel massiccio del Monte Alba, interagiscono a basse P_{CO_2} con litotipi poco reattivi costituiti dai corpi riolitici o dal basamento filladico ed hanno composizione e salinità ionica simili a quelle delle acque di pioggia. Modesti arricchimenti in calcio e bicarbonati sono da attribuire alla dissoluzione di calcite disseminata presente nelle rocce vulcaniche e metamorfiche all'interno di microfratture o come granuli disseminati all'interno della matrice silicatica o ancora come sostituzione dei nuclei calcici nel plagioclasio (White et al., 1999; Apollaro et al., 2009). La calcite, in questi circuiti, è la principale fonte di calcio a causa della sua elevata cinetica di dissoluzione rispetto alle altre fasi minerali presenti.

Il gruppo B2 comprende la gran parte delle acque a bassa mineralizzazione in commercio e, se si eccettuano le sorgenti in località Cortiana (fonti Dolomiti) emergenti da rocce riolitiche (De Vecchi et al., 1986), provengono da acquiferi carbonatici (fonti Lora, Lonera, Dolomiti Ovest, Lissa etc.) ed hanno composizioni compatibili con le classiche reazioni di dissoluzione di calcite e dolomite governate dalla CO_2



Si tratta di acque bicarbonato calcico-magnesiache saturate o prossime alla saturazione rispetto alla calcite e, in accordo con le reazioni (1) e (2), nel grafico di Figura 11a, sono comprese nello spazio composizionale delimitato dalle rette con pendenze fissate dai rapporti molari: $HCO_3^-/Ca=4/1$ e $HCO_3^-/Ca=2/1$.

La dissoluzione di calcite e di dolomite avviene a pressioni parziali di CO_2 che variano tra $10^{-1.8}$ e $10^{-3.3}$ atm, che dipendono, come detto, dalla quota di infiltrazione e da fenomeni di degassamento all'emergenza.

Le sorgenti Lissa e Doppio hanno rapporti molari: $Ca/Mg=1/1$ (Fig. 11b) e $HCO_3^-/Ca=4/1$ (Fig. 11a) che indicano nella dissoluzione di dolomite il processo che controlla la loro mineralizzazione, in accordo con la formazione geologica che le alimenta (Dolomia Principale). Una buona parte di acque del gruppo B2 (Lora, Lonera, Pasubio, Dolomiti etc.) presenta rapporti molari Ca/Mg compresi tra 1 e 1.30 (rapporto di dissoluzione all'equilibrio di dolomite e calcite a $10^\circ C$; Appelo, 1996) compatibili con la dissoluzione di calcari e dolomie, coerentemente con le formazioni geologiche di emergenza, in cui sono presenti entrambi i litotipi (Formazione di Werfen, Calcare di Recoaro). Per le sorgenti in località Cortiana, emergenti da ammassi vulcanici riolitici, caratterizzate da salinità e rapporti HCO_3^-/SO_4 più bassi rispetto alle altre sorgenti del gruppo, valgono le considerazioni formulate per il gruppo B1 in relazione alla dissoluzione di calcite disseminata.

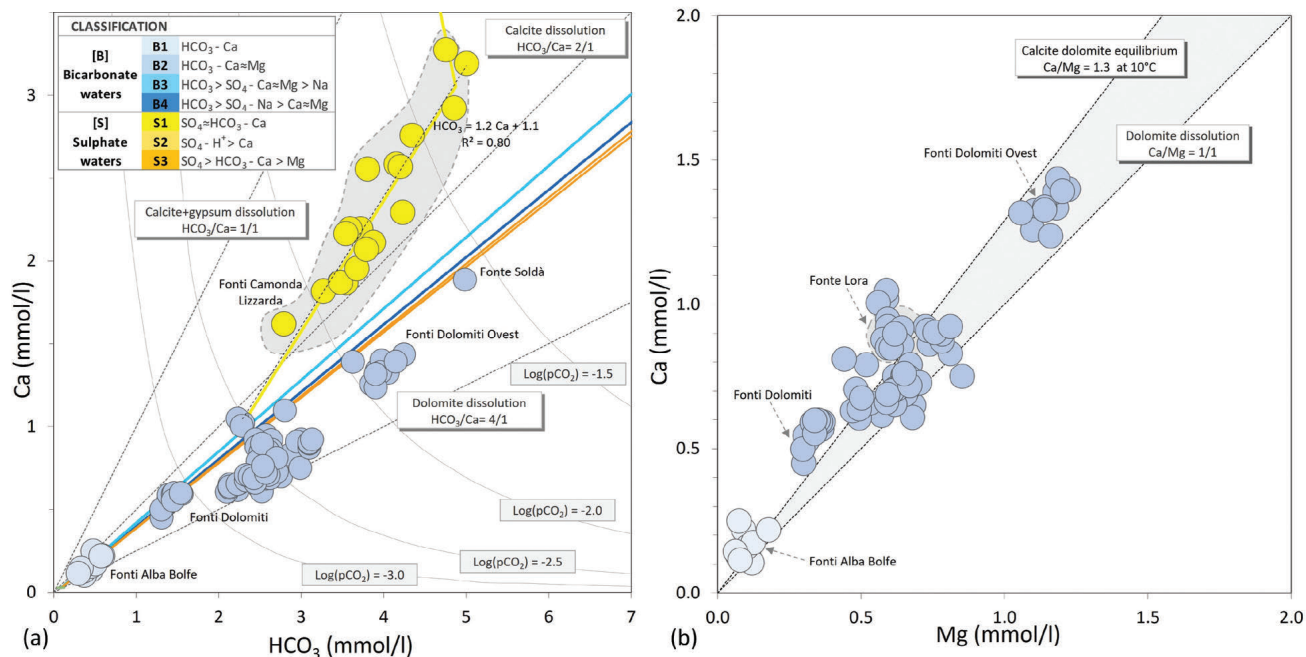
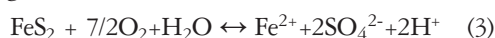


Fig. 11 - (a) HCO_3^- -Ca plot, with calcite saturation curves for different P_{CO_2} ; (b) Mg-Ca plot. The lines indicating characteristic ratios of carbonate dissolution reactions in presence of CO_2 are shown, as well as theoretical dissolution reaction paths simulated for different lithologies, better identified in following plots (figs. 13a, 13b, 13c, 13d).

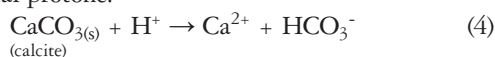
Fig. 11 - (a) Grafico HCO_3^- -Ca, con curve di saturazione rispetto alla calcite per diverse P_{CO_2} ; (b) grafico Mg-Ca. Sono indicate le linee che segnalano i rapporti caratteristici delle reazioni di dissoluzione dei carbonati in presenza di CO_2 ed i percorsi di reazione teorici di dissoluzione simulati per le diverse litologie, meglio identificati nei grafici successivi (figg. 13a, 13b, 13c, 13d).

I processi di mineralizzazione delle acque acide del gruppo S2

Questo gruppo include le sorgenti solfato-acide Virgiliana, Catulliana e Felsinea. Le acque delle fonti Virgiliana e Catulliana hanno la medesima genesi e rappresentano due esempi di “drenaggi acidi”, ambienti nei quali i processi ossidativi della pirite si manifestano in modo parossistico, conferendo la tipica composizione solfato-acida alle acque (Nordstrom et al., 1999; Nordstrom, 2000). Il drenaggio acido, tipico processo geochimico dei siti minerari dismessi, è riconosciuto nella letteratura con l'acronimo AMD (*Acid Mine Drainage*); sono invece rare le manifestazioni naturali di questi fenomeni (Wolkersdorfer, 2006). Una delle reazioni distintive dell'ossidazione della pirite (o della marcasite) è riportata di seguito.



Le reazioni elencate producono principalmente ione solfato ed un'elevata quantità di protoni che, in assenza di minerali neutralizzanti, rendono la soluzione acquosa estremamente acida, sino a casi limite di acque con pH negativo (Nordstrom et al., 2000; Stumm et al., 1996). Poiché la pirite è spesso associata ad altri solfuri, ossidi, arseniati, vanadati etc., le acque acide si arricchiscono, oltre al ferro, anche di altri metalli (arsenico, alluminio, cromo, manganese, nichel, rame, vanadio etc.). I protoni prodotti dalle reazioni descritte possono essere neutralizzati dalla dissoluzione dei carbonati (calcite e/o dolomite), se disponibili, come nella reazione seguente, che descrive la dissoluzione della calcite governata dal protone:



Questo quadro è coerente con i caratteri geochimici e litologici delle sorgenti Virgiliana e Catulliana, che emergono dalla volta di gallerie scavate in rocce vulcaniche triassiche

con mineralizzazioni a solfuri (Frizzo et al., 1982; Barbieri et al., 1980). In queste gallerie si riscontrano condizioni idrogeologiche simili a quelle delle gallerie minerarie, dove le acque drenate sono costantemente rifornite di ossigeno. Le acque hanno pH attorno a 3, elevate concentrazioni di solfati e di metalli, principalmente ferro, seguito da alluminio e arsenico, che contribuiscono in modo rilevante, assieme ai protoni, al bilancio ionico della soluzione acquosa. È da notare che queste acque hanno genesi e composizione simile a quelle utilizzate a scopo terapeutico nella vicina zona di Levico Terme (provincia di Trento), le cosiddette “Acque forti” di Vetriolo, Roncegno e Fovi di Baselga di Pinè.

All'interno delle due gallerie si osservano concrezioni da cui gocciolano le acque acide, originate principalmente dalla precipitazione di minerali del ferro in masse pseudomorfe di natura limonitica (foto in Fig. 12). Le analisi di laboratorio sui depositi prelevati nella galleria della fonte Virgiliana confermano questa composizione, rivelando un contenuto del 97% di ferro, seguito da alluminio, arsenico e vanadio (Fig. 12).

I processi di mineralizzazione delle acque ad elevato contenuto ionico (gruppi B3, B4, S1, S3)

I percorsi reattivi che generano la composizione delle acque ad elevata salinità dei gruppi B3, B4, S1 e S3 sono stati indagati simulando con il codice PhreeqcI le interazioni tra un'acqua di pioggia di partenza, l'anidride carbonica e le paragenesi delle litologie identificate con il diagramma di Figura 8 ed elencate in Tabella 5. Gli scambi di massa irreversibili che si verificano durante la dissoluzione delle diverse litologie sono stati simulati attraverso un approccio stechiometrico, che trascura la cinetica delle reazioni di dissoluzione/precipitazione (Gambardella et al., 2005; Accornero, Marini, 2007). Durante le simulazioni sono stati mantenuti costanti la P_{CO_2} , la temperatura, il potenziale redox, aggiungendo gradualmente il reagente solido (roccia

Element	Sediment (mg/kg)	%
Fe	168855	97.40
Al	2080	1.20
As	1355	0.78
Va	610	0.35
Cr	201	0.12
Mg	75	0.04
Ca	67	0.04
Pb	63	0.04
Zn	20	0.01
K	18	0.01
Na	12	0.01
Sb	12	0.01
Ba	1	0.00
Totale		100.00

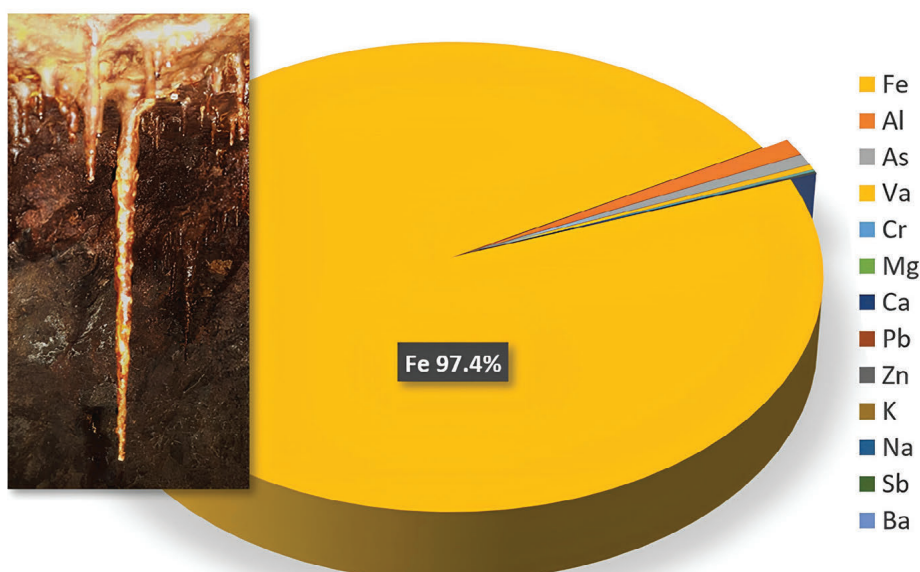


Fig. 12 - Compositional graph of concretions (photo) sampled at Virgiliana spring.

Fig. 12 - Grafico composizionale delle concrezioni (nella foto) campionate alla fonte Virgiliana.

Tab. 7 - Synthetic input data for Phreeql simulations.

Tab. 7 - Dati sintetici di input inseriti nelle simulazioni con Phreeql.

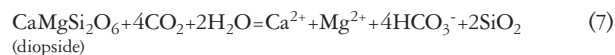
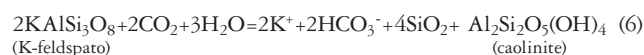
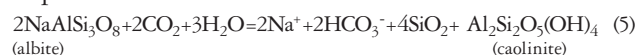
Group	Simulation	Mineral springs	log(P _{CO₂}) (atm)
S1	Acqua gruppo B2 + CO ₂ + gesso	Lizzarda, Val Camonda	-1.8
S2	Acqua di pioggia + CO ₂ + calcite + dolomite + gesso + pirite	Fonti interne Recoaro (tranne Nuova)	-0.6 ÷ -0.8
B3	Acqua di pioggia + CO ₂ + basalto + pirite	Fonti esterne Recoaro, Iolanda	-0.8 ÷ -1.4
B4	Acqua di pioggia + CO ₂ + riodacite + pirite	Regina, Margherita	-0.2 ÷ -0.6

serbatoio) ad un'acqua di pioggia, in modo che, ad ogni aggiunta, la sua dissoluzione sia completa e la soluzione acquosa risultante raggiunga la condizione di equilibrio con le eventuali fasi solide secondarie. Le simulazioni sono state condotte alla temperatura media di emergenza delle diverse sorgenti. I dati sulla composizione dell'acqua di pioggia sono stati ricavati da Vet et al. (2014). La Tabella 7 riassume i dati essenziali introdotti nelle diverse simulazioni eseguite.

Per ogni gruppo sono state programmate simulazioni separate per i valori prescelti di P_{CO₂} in condizioni di sistema aperto rispetto alla CO₂ stessa (l'assunzione di sistema aperto è supportata dagli elevati flussi di CO₂ profonda riconosciuti nell'area). È stata imposta poi la saturazione rispetto ad una serie di minerali, coerentemente con le litologie introdotte nelle diverse simulazioni.

Simulazioni dei Gruppi B3 e B4

Le simulazioni dei gruppi B3 e B4 (acque a bicarbonato di alta salinità) sono state condotte ipotizzando (i) la reazione tra l'acqua di pioggia, la CO₂ e rocce basaltiche per il gruppo B3 (Fonti esterne di Recoaro e fonte Iolanda) e (ii) la reazione tra l'acqua di pioggia, la CO₂ e rocce riodacitiche per il gruppo B4 (fonti Regina, Margherita e Reale). Nei calcoli è stata imposta la dissoluzione incongruente dei minerali alluminosilicatici con precipitazione di caolinite, assumendo che l'attività dello ione Al³⁺ sia fissata dalla saturazione rispetto a questa fase solida (Accornero e Marini, 2007; Brozzo e Marini, 2009). Si riportano di seguito alcune reazioni caratteristiche dei processi dissolutivi dei minerali presenti nelle litologie implicate nelle simulazioni:



La differenza nei contenuti di solfato tra le sorgenti Regina (concentrazioni attorno a 90 mg/L) e Margherita (concentrazioni attorno a 500 mg/L) è stata simulata variando la quantità di pirite fra i reagenti solidi in uno dei due percorsi (Vuataz, 1982). È necessario aggiungere che la fonte Margherita è l'unica arricchita di una componente clorurato-sodica con concentrazione di Cl⁻ di circa 100 mg/L, componente assente invece nelle acque delle fonti Regina e Reale (Cl⁻ < 5 mg/L). Tale componente non è ovviamente simulata nell'interazione tra acqua di pioggia e roccia riodacitica.

Simulazioni del Gruppo S1

Il gruppo S1 comprende le fonti Nuova, Lizzarda, Val Camonda ed alcune sorgenti che alimentano gli acquedotti di Recoaro Terme, caratterizzate da contenuti in solfato relativamente elevati (150÷200 mg/L) paragonabili, in concentrazioni equivalenti, a quelli del bicarbonato. Queste sorgenti emergono in contesti geologici simili dove acque provenienti dagli acquiferi carbonatici del Trias vengono a contatto, nella parte finale del loro percorso sotterraneo, con livelli gessosi della formazione a Gracilis. Nel grafico HCO₃-Ca di Figura 11a queste acque si collocano lungo una linea che, con pendenza HCO₃/Ca ≈ 1.2, si origina da acque del gruppo B2. Questo allineamento può essere interpretato come il risultato di un processo evolutivo in cui acque B2 interagiscono con livelli gessosi, al quale possono concorrere anche fenomeni stagionali di diluizione e mescolamento. La simulazione del percorso di reazione è stata condotta perciò aggiungendo gesso ad un'acqua bicarbonato-calcica ad una P_{CO₂} di 0.016 atm. Le reazioni ipotizzate sono la (1) e la seguente:



I rapporti teorici HCO₃/Ca e SO₄/Ca nella soluzione, dati dalla somma delle reazioni (1) e (8), sono pari rispettivamente a 1 e 1/2. Tuttavia, la rapida cinetica di dissoluzione del gesso fornisce calcio ad una velocità maggiore rispetto alla dissoluzione della calcite e può determinarne la precipitazione. In effetti, le acque di queste sorgenti sono soprassature rispetto alla calcite, come peraltro accertato dai rilievi lungo il torrente Gesso (contrada Mondonovo, Torrebolicino), a valle della sorgente Val Camonda, dove si osservano abbondanti depositi di travertino lungo l'alveo.

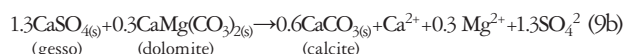
Simulazioni del Gruppo S3

Appartengono al gruppo S3 le Fonti interne di Recoaro Terme, tranne la Nuova, e cioè le fonti Lelia, Lelia nuova, Amara e Lorgna, contraddistinte da un assetto ionico solfato calcico-magnesiaco ed elevata salinità ionica. La sottosaturazione di queste acque rispetto alla dolomite ed i contenuti di Mg²⁺ superiori a quelli previsti dalla sua semplice dissoluzione, suggeriscono l'incidenza del processo di dedolomitizzazione, già riconosciuto nel bacino idrominerale di Boario terme nelle Prealpi Lombarde (Brozzo, 2019) e descritto da vari autori (Plummer et al., 1990; Saunders, Toran, 1994; Appelo, Postma, 2005; Capaccioni, Didero, 2001; Eberts, George, 2000; Pacheco, Szocsb, 2006). Il processo è definito dalla

seguente reazione, che avviene in condizione di saturazione rispetto a calcite e dolomite:



La reazione implica che l'aggiunta degli ioni Ca^{2+} derivanti dalla dissoluzione di gesso ad un'acqua in equilibrio con calcite e dolomite determina la precipitazione di calcite; di conseguenza, la concentrazione di CO_3^{2-} diminuisce causando dissoluzione di dolomite con aumento della concentrazione di Mg^{2+} assieme a Ca^{2+} secondo il rapporto di equilibrio tra calcite e dolomite ($\text{Ca/Mg} = 1.25$ a 25°C). Il risultato della reazione è quindi la trasformazione della dolomite in calcite nella roccia costituente l'acquifero con consumo di HCO_3^- , rilascio di ioni Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} alla soluzione (Appelo, Postma, 2005). In relazione allo stato di saturazione rispetto alla calcite osservato, i calcoli sono stati effettuati per un indice di saturazione della calcite pari a +0.3 (Brozzo, 2019) che consente di riscrivere la reazione (9a) come segue:



In questo modo, il rapporto molare Ca/Mg della soluzione è pari a 3.3, valore prossimo al rapporto osservato per le acque delle Fonti interne.

Risultati delle simulazioni

La rispondenza tra i risultati delle simulazioni ed i dati osservati è stata verificata inserendo i percorsi reattivi ottenuti in grafici binari, utilizzando il bicarbonato come variabile di riferimento per il progresso di reazione e Ca, Mg, Na, e SO_4 come variabili dipendenti (Figg. 13a, 13b, 13c, 13d).

È necessario specificare che, nel grafico HCO_3^- -Na (Figura 13c), il sodio dei punti della fonte Margherita è stato depurato di un numero di moli esattamente uguale alle moli di cloruro, in modo da escludere la componente Na-Cl e controllare così solo il processo di interazione acqua - roccia vulcanica descritto dai percorsi di reazione di interesse.

In tutti i grafici si nota una buona corrispondenza tra i dati osservati ed i percorsi di reazione simulati, a conferma della validità delle ipotesi iniziali e della scelta dei valori in ingresso al programma di calcolo. I quattro diagrammi binari spiegano graficamente la varietà composizionale delle acque minerali in esame, evidenziando i singoli processi geochimici genetici che, a causa della loro complessità, non possono essere descritti da semplici correlazioni tra i costituenti disciolti considerati.

Le acque del gruppo S1 (fonti Lizzarda, Val Camonda e Nuova) sono ben allineate lungo il percorso simulato con

un rapporto HCO_3^-/Ca di poco superiore a quello teorico determinato dalle reazioni (1) e (8) per la precipitazione di calcite (Fig. 11a).

I percorsi che descrivono il processo di dedolomitizzazione (gruppo S3) sono coerenti con i dati osservati. I due percorsi si fermano nel punto invariante che indica il raggiungimento dell'equilibrio tra calcite, gesso e dolomite; in altri termini, la concentrazione di Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e HCO_3^- è fissata dalla condizione di equilibrio fra la soluzione acquosa e queste tre fasi solide. Questo processo è responsabile della mineralizzazione delle Fonti interne di Recoaro Terme (eccettuata la fonte Nuova). Nel percorso reattivo l'acqua di pioggia acquisisce inizialmente una composizione HCO_3^- -Ca=Mg per interazione con litotipi carbonatici (acque B2), per poi scendere lentamente in profondità, dove reagisce con rocce calcaree, dolomitiche e livelli evaporitici gessosi in presenza di risalite di CO_2 .

È interessante confrontare le composizioni delle acque della fonte Lelia e della fonte Fausta di Boario Terme (Prealpi Bresciane; Brozzo, 2019), entrambe originate dal processo di dedolomitizzazione, dove si osserva una sostanziale coincidenza nelle concentrazioni di solfati, calcio e soprattutto di magnesio, mentre risultano diversi i valori di alcalinità e pH. La differenza è dovuta alla CO_2 endogena presente nelle acque di Recoaro, che abbassa il pH e le rende più alcaline, CO_2 endogena assente nelle acque di Boario Terme (Tab. 8).

Anche i percorsi di reazione delle Fonti esterne di Recoaro Terme e delle sorgenti Iolanda, Regina e Margherita riproducono le composizioni osservate coerentemente con le litologie di emergenza e con quanto indicato dal diagramma triangolare di Figura 8. Nel dettaglio, con riferimento al percorso di reazione per il gruppo B3, relativo all'interazione tra rocce basaltiche, le sorgenti Vallette, Pace e Abelina rappresentano i termini intermedi delle linee evolutive, mentre le fonti Giuliana e Iolanda sono i termini finali.

I percorsi relativi al gruppo B4, che riguardano l'interazione con rocce riodacitiche, simulano correttamente le composizioni delle fonti Regina, Reale e Margherita. Per quest'ultima sorgente è necessario considerare la componente Na-Cl esclusa dalle simulazioni. Si ipotizza che questa componente provenga dalla lisciviazione di rocce di faglia ricche di minerali fillosilicatici e inclusioni fluide, come suggerito per le acque Na-Cl di Bagni di Vinadio (Alpi Occidentali, Perello et al., 2001). Un'altra ipotesi è che derivi da acque marine connate intrappolate nei sedimenti argillosi durante i processi di subsidenza e metamorfismo che hanno originato le rocce del basamento filladico, senza subire albitizzazione (De Boer, 1963; Nieuwenkamp, 1956).

Tab. 8 - Comparison between compositions of Lelia and Fausta springs.

Tab. 8 - Confronto tra le composizioni delle sorgenti Lelia e Fausta.

Spring	pH	T (°C)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	HCO_3^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	Cl^- (mg/L)	P_{CO_2} (atm)
Lelia (Recoaro T.)	5.94	11.5	653.32	123.76	14.11	8.27	843.89	1498.81	4.44	0.830
Fausta (Boario T.)	6.98	18.5	588.28	125.01	20.29	1.84	264.21	1734.18	14.91	0.026

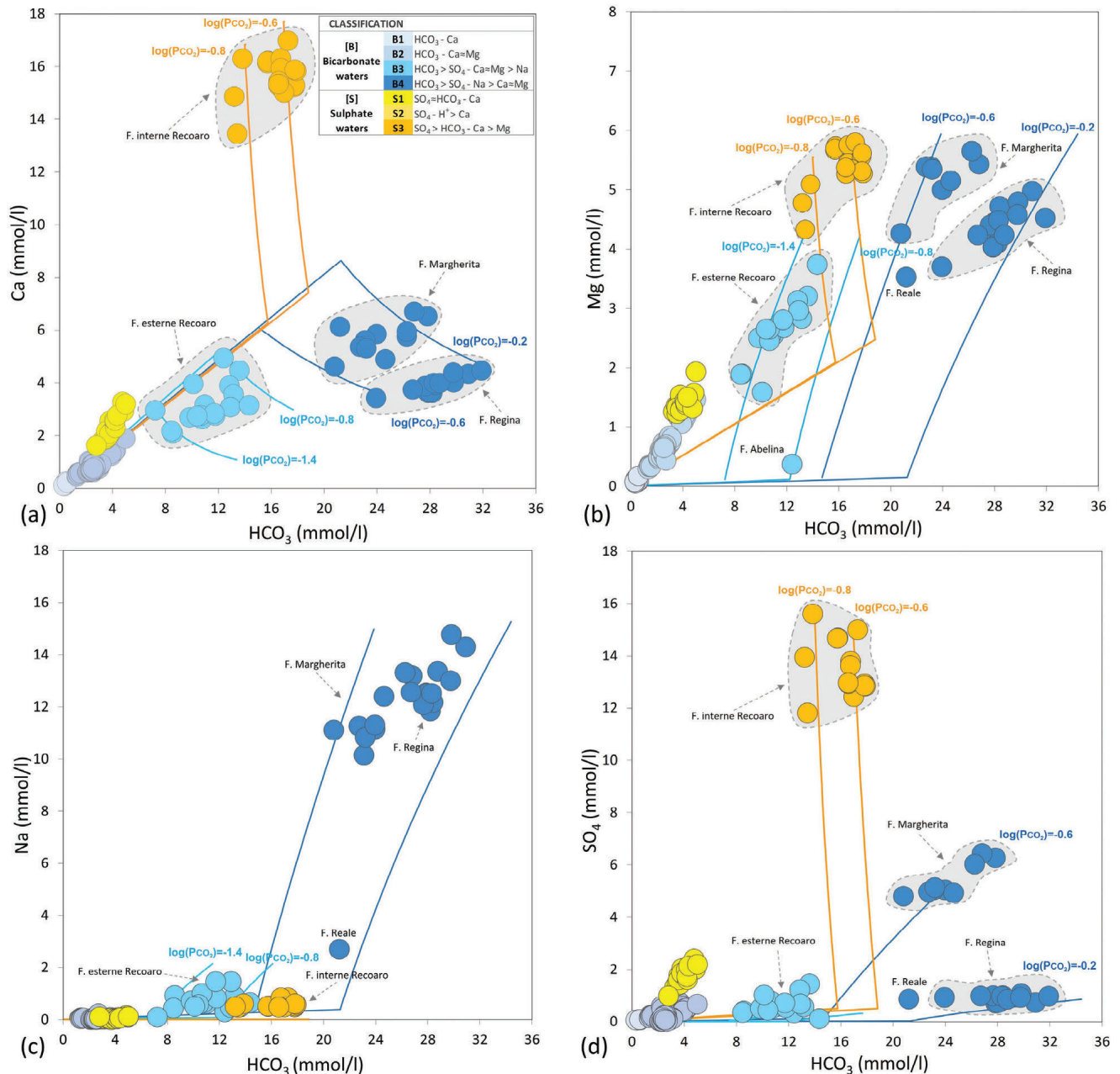


Fig. 13 - Graphs (a) HCO₃-Ca, (b) HCO₃-Mg, (c) HCO₃-Na and (d) HCO₃-SO₄ with theoretical dissolution reaction paths simulated for different lithologies and analytical data of different water groups. Water groups B3, B4, S3 and lines of relative reaction paths are distinguished with different colors: B3 - light blue, B4 - blue, S3 - orange.

Fig. 13 - Grafici (a) HCO₃-Ca, (b) HCO₃-Mg, (c) HCO₃-Na e (d) HCO₃-SO₄ con i percorsi di reazione teorici di dissoluzione simulati per le diverse litologie e i dati analitici dei diversi gruppi di acque. I gruppi di acque B3, B4, S3 e le linee dei relativi percorsi di reazione sono distinte con diversi colori: B3 - azzurro, B4 - blu, S3 - arancio.

Le simulazioni riflettono abbastanza fedelmente anche la concentrazione di ferro totale delle acque del gruppo S3, mentre risultano inferiori di circa un ordine di grandezza rispetto a quelle misurate per i gruppi B3 e B4. Nelle simulazioni si è supposto che il ferro provenga dalla dissoluzione della pirite contenuta sia nelle rocce vulcaniche che nelle filladi del basamento.

Con riferimento alle acque solfato-acide ed alle acque ricche in CO₂, è opportuno ricordare la presenza nell'area di giacimenti di caolino, sfruttati nel passato, diffusi

prevalentemente nella fascia pedemontana compresa tra Torrebelficino e Schio (giacimenti della Valle dei Mercanti e dell'altopiano del Tretto; Peco, 1954; Dondi et al., 2003). La loro genesi è riconducibile all'azione di fluidi acidi di natura idrotermale, associati al vulcanismo triassico che hanno determinato, secondo reazioni tipo la (5) e la (6), l'estesa alterazione chimica dei silicati contenuti nelle vulcaniti, con produzione di minerali delle argille (caolinite, illite e argille smectitiche).

Modello idrogeologico concettuale

Le informazioni ottenute dall'elaborazione dei dati geochimici, dall'analisi bibliografica, e dalle osservazioni di terreno hanno permesso di ricostruire un modello idrogeologico concettuale, che spiega l'origine e le modalità di emergenza delle sorgenti minerali esaminate. La sezione schematica di Figura 14, che attraversa con direzione WSW-ENE le valli dell'Agno e del Leogra, illustra sinteticamente i circuiti sotterranei che originano i diversi gruppi di acque.

Le acque $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ del gruppo B1, a minima mineralizzazione (es. sorgente Alba), sono alimentate da circuiti poco profondi in rocce a limitata reattività, come vulcaniti e basamento filladico. Le sorgenti bicarbonato alcalino-terrose del gruppo B2 sono localizzate lungo i contrafforti delle Piccole Dolomiti e scaturiscono con flussi dell'ordine dei L/s dalle formazioni carbonatiche triassiche al contatto con i termini più antichi e meno permeabili della serie stratigrafica (Arenarie di Val Gardena e filladi del basamento). Le acque dei gruppi B1 e B2 sono caratterizzate da brevi tempi di residenza negli acquiferi, cosicché la calcite e, in subordine, la dolomite sono le principali fonti di calcio e magnesio a causa delle loro elevate cinetiche di dissoluzione rispetto ad altre fasi minerali eventualmente presenti.

Possono essere considerate idrogeologicamente connesse alle acque del gruppo B2 le acque ricche in solfati delle Fonti interne di Recoaro Terme (gruppo S3), per le quali si può ipotizzare il seguente schema di circolazione: (i) l'infiltrazione delle acque di pioggia sulla dorsale del Monte Campetto origina la circolazione nell'acquifero carbonatico che alimenta le sorgenti a bassa mineralizzazione del gruppo B2 (es. sorgenti Lora e Gattera emergenti al contatto con formazioni meno permeabili), (ii) una piccola frazione di queste acque prosegue il percorso in profondità lungo zone a maggior permeabilità

(es. linee di faglia/frattura), raggiungendo il basamento filladico, (iii) in questo flusso lento e profondo, le acque vengono a contatto con i gessi delle formazioni a Gracilis ed a Bellerophon in un ambiente geochimico favorevole all'esplicitarsi del processo di dedolomitizzazione. Vicino alla zona di emergenza, lungo faglie o filoni vulcanici, le acque ricevono CO_2 endogena, che abbassa il pH e ne aumenta l'alcalinità.

La sezione di Figura 14 mostra i circuiti che generano le acque delle Fonti esterne di Recoaro e della fonte Iolanda (gruppo B3) che emergono dal basamento filladico lungo linee di faglia o strutture vulcaniche verticali dopo aver interagito con corpi vulcanici basici in presenza di risalite di CO_2 . Analoghe modalità di emergenza contraddistinguono le acque bicarbonato sodiche del gruppo B4 (fonti Reale, Regina e Margherita) con la differenza che i corpi vulcanici sono costituiti da rocce riolitico-dacitiche. Tutte le acque ricche in CO_2 emergono lungo faglie trascorrenti del sistema Scledense spesso in corrispondenza dell'incrocio con altri sistemi di faglie.

La sezione indica anche (i) le acque solfato-bicarbonato-calciche del gruppo S1 (fonti Lizzarda, Camonda e Nuova) che provengono dall'acquifero carbonatico e interagiscono con i gessi della formazione a Gracilis acquisendo solfati e (ii) le acque a solfato acide delle fonti Virgiliana e Catulliana (gruppo S2) generate da modesti drenaggi acidi raccolti in gallerie scavate in corpi vulcanici riolitico-dacitici.

Inquadrando il sistema studiato nel contesto idrogeologico regionale, secondo il modello proposto, il bacino idro-minerale di Recoaro Terme - Valli del Pasubio appare idrogeologicamente scollegato dal bacino termale Euganeo per la presenza dell'esteso affioramento delle filladi del basamento che costituisce un acquicludo continuo in tutta l'area. Questa struttura ostacola o riduce il flusso sotterraneo verso SE, in

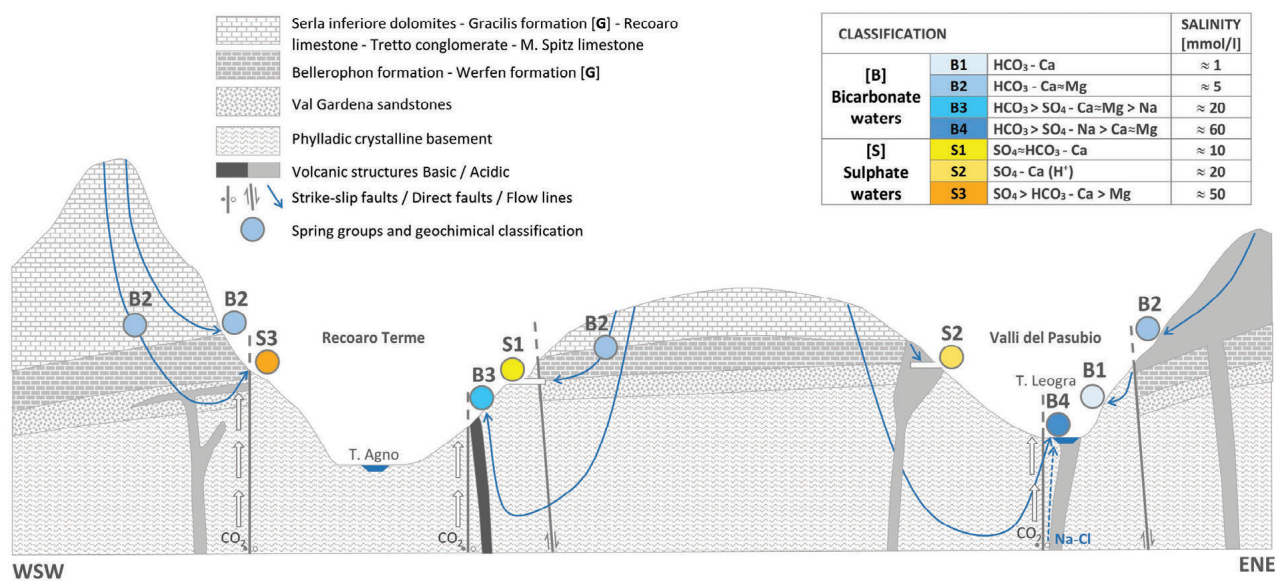


Fig. 14 - Hydrogeological scheme on geological section oriented $\approx$ WSW-ENE with groups of waters and their geochemical classification. The possible areas of CO_2 and chlorinated-sodium waters rising are indicated. Letter {G} indicates presence of gypsum layers in listed geological formations.

Fig. 14 - Schema idrogeologico su sezione geologica orientata $\approx$ WSW-ENE con i gruppi di acque e la loro classificazione geochimica. Sono indicate le possibili zone di risalita di CO_2 e di acque clorurato-sodiche. La lettera {G} segnala la presenza di livelli gessosi nelle formazioni geologiche elencate.

direzione del Bacino Euganeo. Questa conclusione concorda con contributi recenti, che indicano negli altopiani calcarei di Tonezza e dei Sette Comuni le principali aree di alimentazione del sistema termale (Torresan et al., 2022; Pola et al., 2020) mentre diverge da studi precedenti che ipotizzavano un'origine proveniente dai rilievi carbonatici dall'area prealpina a NW dei colli Berici (Gherardi et al., 2000).

Conclusioni

La complessa ed articolata struttura geologica delle Prealpi Vicentine e delle Piccole Dolomiti in particolare rispecchia la varietà composizionale delle sorgenti minerali dell'area, i cui processi genetici sono stati qui ricostruiti attraverso l'elaborazione dei numerosi dati analitici disponibili, in parte prodotti in questo lavoro e in parte in studi precedenti.

Le composizioni chimiche delle diverse sorgenti sono state classificate mediante diagrammi classificativi che hanno consentito di individuare due macro-gruppi (acque a bicarbonato prevalente ed acque a solfato prevalente) e sette gruppi di acque con diversi assetti ionici e salinità totale. Il diagramma triangolare Ca-Mg-Na è stato poi utilizzato per confrontare le composizioni analitiche delle acque di interesse con le composizioni dei litotipi affioranti nell'area, ottenendo indicazioni sulle rocce serbatoio e sui processi di interazione acqua-roccia rilevanti.

Con l'analisi statistica dei valori di pressione parziale di CO_2 sono state individuate due popolazioni: una popolazione con basse P_{CO_2} , controllate dai processi di decomposizione della materia organica che avvengono nei suoli locali, ed una popolazione con P_{CO_2} elevata relazionata a flussi di CO_2 profonda che risale lungo faglie o strutture vulcaniche verticali.

Per ognuno dei sette gruppi di acque individuati sono stati riconosciuti e discussi i principali processi geochimici che ne controllano l'origine. Per le acque a più complessa composizione (acque minerali di Recoaro, di Staro e di Torrelbelvicino dei gruppi B3, B4, S1 e S3) sono stati simulati i percorsi di reazione con il codice PhreeqcI. Le diverse linee evolutive partono dalla composizione dell'acqua di pioggia ed evolvono verso composizioni via via più complesse in ragione dei processi geochimici che si instaurano nei diversi ambienti idrogeologici che caratterizzano l'area di studio. I processi individuati sono governati dall'elevato potere solvente della CO_2 profonda nei confronti delle diverse litologie: l'alterazione dei silicati di alluminio contenuti nelle rocce vulcaniche basiche ed acide genera le composizioni osservate per le Fonti esterne di Recoaro Terme, le fonti di Staro (Iolanda, Reale e Regina) e la fonte Margherita di Torrelbelvicino (gruppi B3 e B4) mentre il processo di dedolomitizzazione origina la composizione delle Fonti interne di Recoaro Terme (gruppo S3). Le acque solfato-calciche acide delle fonti Virgiliana, Catulliana e Felsinea sono originate dalla dissoluzione ossidativa della pirite contenuta entro vulcaniti ladiniche, nel caso delle fonti Virgiliana e Catulliana, presente nei livelli lignitiferi eocenici, nel caso della fonte Felsinea.

I percorsi evolutivi ottenuti mediante il codice di calcolo PhreeqcI sono stati confrontati con i dati osservati attraverso

diagrammi di correlazione binari, riscontrando una buona corrispondenza tra le due tipologie di dati.

L'analisi geochimica, insieme alle evidenze geologiche di campo e ai dati bibliografici, ha consentito di elaborare un modello idrogeologico concettuale in grado di spiegare la genesi dei differenti gruppi omogenei di acque minerali. Ad esempio, lo schema idrogeologico delle Fonti interne suggerisce: (i) un'area di alimentazione posta sui rilievi carbonatici del Monte Campetto, (ii) una circolazione lenta e profonda sino ad incontrare il basamento filladico e (iii) la risalita di CO_2 lungo faglie o filoni vulcanici che intersecano il contatto. Questo assetto è coerente con il processo di dedolomitizzazione nel quale il gesso contenuto nelle formazioni a Bellerophon ed a Gracilis viene dissolto da un'acqua già in equilibrio o in moderata soprassaturazione con calcite e dolomite, per precedente dissoluzione delle rocce carbonatiche della formazione di Werfen, della Dolomia del Serla Inferiore e del Calcare di Recoaro.

I processi geochimici che hanno generato le acque solfato-acide e le acque debolmente acide per la presenza di CO_2 , sono stati inquadrati nel contesto geologico locale collegandole anche alla presenza di aree interessate da diffusi fenomeni di caolinizzazione, aree oggetto di sfruttamento nel recente passato (giacimenti del Tretto e della Valle dei Mercanti).

Il modello idrogeologico proposto è stato inserito nel quadro idrogeologico regionale analizzando in particolare le relazioni con il sistema termale Euganeo, ipotizzando un sostanziale scollegamento dal bacino idrominerale di Recoaro Terme - Valli del Pasubio, in accordo con i più recenti contributi sull'idrogeologia delle Terme Euganee.

I dati raccolti e le loro elaborazioni presentati in questo lavoro potranno essere utili per approfondimenti specifici, che dovranno avvalersi anche delle analisi isotopiche dell'ossigeno-18 e del deuterio dell' H_2O , per determinare la quota delle aree di alimentazione delle sorgenti minerali (Ronchetti et al., 2023; Tazioli et al., 2019), del carbonio-13 della CO_2 , e dello zolfo-34 del solfato disciolto per stabilirne l'origine.

Ringraziamenti

Un grazie particolare al caro amico Prof. Luigi Marini per gli insegnamenti preziosi, per la passione per la geochimica che mi ha trasmesso e per l'aiuto nella revisione finale del testo. Grazie a mio figlio Federico, a mia moglie Жанна Чикунова e all'amico/collega Matteo Doveri per la pazienza e l'indispensabile aiuto fornito, a vario titolo, nella parte analitica e nelle attività di campo. Desidero ringraziare anche il Prof. Giovanni Pietro Beretta per i consigli ed i suggerimenti per la pubblicazione, le Terme di Recoaro e Paolo Asnicar per l'accesso alle fonti Centrali, la famiglia Vencato per la visita alla fonte Felsinea e la società Fonte Margherita 1845 S.r.l. per aver fornito i dati analitici su alcune fonti minerali trattate nel testo.

Competing interest

The authors declare no conflict of interest.

Additional information

DOI: <https://doi.org/10.7343/as-2025-841>

Reprint and permission information are available writing to acquessotterranee@anipapozzi.it

Publisher's note Associazione Acque Sotterranee remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

REFERENCES

- Accornero, M., Marini, L. (2007). Contributo dell'alterazione meteorica del substrato roccioso alla formazione dei suoli. Modellizzazione del percorso di reazione "Meteorological alteration of rocky substrate to the formation of soils. Reaction pathway modeling". In: "Geochemical baselines of Italy". Ottonello G. Ed..
- Altissimo, L., Bertoldo, S., Schiavo, A., Sottani, A. (2010). Progetto GIADA Fase 2. Rapporto conclusivo. Inquadramento idrogeologico "GIADA Project Phase 2. Final report. Hydrogeological framework". Autorità d'Ambito Ottimale Valle del Chiampo.
- Apollaro, A., Accornero, M., Marini L., Barca, D., De Rosa, R. (2009). The impact of dolomite and plagioclase weathering on the chemistry of shallow groundwaters circulating in a granodiorite-dominated catchment of the Sila Massif (Calabria, Southern Italy). *Applied Geochemistry* 24(5): 957-979.
- Appelo, C.A.J., Postma, D. (2005). Geochemistry, groundwater and pollution. Seconda edizione, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 649 pp.
- Atti del Regio Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti (1840-1841). Adunanze, tomo primo. Tipi Pietro Naratovich.
- Barbieri, G., De Vecchi, G., De Zanche, V., Di Lallo, E., Frizzo, P., Mietto, P., Sedeà, R. (1980). Note illustrative della carta geologica dell'area di Recoaro alla scala 1:20000 "Geological notes Recoaro area map 1:20000 scale". *Memorie di Scienze Geologiche dell'Università di Padova*, Vol. XXXIV, p. 23-52.
- Barbieri, G., De Zanche, V. (1980). Considerazioni sull'assetto tettonico nelle alte valli del Torrente Chiampo e del Torrente Agno (Prealpi Vicentine) "Considerations on tectonic structure in the high valleys of Chiampo Torrent and Agno Torrent (Vicenza Prealps)". *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8*, Vol. 68, n.6, p. 547-553.
- Barbieri, G., De Vecchi, G., De Zanche, V., Mietto, P., Sedeà, R. (1982). Stratigrafia e petrologia del magmatismo triassico nell'area di Recoaro "Stratigraphy and petrology of Triassic magmatism in Recoaro area". Guida alla geologia del Sud-alpino centro-orientale. Guide Geologiche Regionali, Società Geologica Italiana, p. 179-187.
- Barbieri, G. (1987). Lineamenti tettonici degli altipiani Trentini e Vicentini tra Folgaria e Asiago "Tectonic features of Trentino and Vicenza plateaus between Folgaria and Asiago". *Memorie di Scienze Geologiche dell'Università di Padova*, Vol. XXXIX, p. 257-264.
- Beretta, G.P. (2014). Mineral waters in Italy: Quantity and quality aspects. *Geingegneria Ambientale e Mineraria*. Vol. 143.
- Bertoldi, D., Bontempo, L., Larcher, R., Nicolini, G., Voerkelius, S., Lorenz, G.D., Ueckermann, H., Froeschl, H., Baxter, M.J., Hoogewerff, J., Brereton, P. (2011). Survey of the chemical composition of 571 European bottled mineral waters. *Journal of food composition and analysis*.
- Bissig, P., Goldscheider, N., Mayoraz, J., Surbeck, H., Vuataz, F.D. (2006). Carbogaseous spring waters, coldwater geysers and dry CO₂ exhalations in the tectonic window of the Lower Engadine Valley, Switzerland. *Eclogae geol. Helv.* 99, 143-155.
- Bolcato, A. (1974). Basi del termalismo Recoarese "Basics of Recoarese thermalism". *Cenni medico - idrogeologici*. Scuola grafica I.S.G., Vicenza.
- Bragagnolo, G. (1936). Le acque minerali del Veneto "The mineral waters of Veneto". Analisi, ricerche chimico-fisiche e classificazione secondo Marotta e Sica. *Annali di chimica applicata*, Vol. 26, p. 460-475.
- Bragagnolo, G., Brunetta, B. (1937). Le acque minerali del Veneto (notizie geologiche e descrizioni dei metodi seguiti) "The mineral waters of Veneto (geological information and descriptions of the methods followed)". *Annali di chimica applicata*, Vol. 27, p. 337-358.
- Bräuer, K., Geissler, W.H., Kämpf, H., Niedermann, S., Rman, N. (2016). Helium and carbon isotope signatures of gas exhalations in the westernmost part of the Pannonian Basin (SE Austria/NE Slovenia): Evidence for active lithospheric mantle degassing. *Chemical Geology* 422 (2016) 60-70.
- Brazzorotto, C., Cortemiglia, G.C. (1987). Integrations and updates on characteristics of mineral waters sold in Italy in 1919-1987 period. *Quaderni dell'Istituto di Geologia dell'Università di Genova*. Anno 8, n.6, 303-473.
- Brazzorotto, C., Zanasi, A. (2005). Guida alle acque minerali in bottiglia "Guide to bottled mineral waters". VI Edizione. Litografia Tosi, Ferrara.
- Brozzo, G., Marini, L. (2009). Atlante degli acquiferi della Regione Liguria. Volume IV: l'acquifero alluvionale della bassa valle del Fiume Magra "Aquifers atlas in Liguria region. Volume IV: Alluvial aquifer of lower Magra River valley". Università degli studi di Genova (Dip.Te.Ris.) - Cattedra di geochemica. Pacini editore, Pisa.
- Brozzo, G. (2019). Geochemical study of Central-Eastern Lombard Prealps mineral and thermal springs. *Italian Journal of Groundwater*. AS30-383: 29-49.
- Brozzo, G., Parodi, A., Pastorino, M.V. (2019). La sorgente carbonico-ferruginosa di Prato Sopralacroce "The carbonic-ferruginous spring of Prato Sopralacroce". I giorni di Villa Borzino. N.1, 97-114.
- Capaccioni, B., Didero, M., Paletta, C., Salvadori, P. (2001). Hydrogeochemistry of groundwaters from carbonate formations with basal gypsiferous layers: an example from the Mt. Catria - Mt. Nerone ridge (Northern Appennines, Italy). *Journal of Hydrology* 253, p. 14-26.
- Castellarin, A., Corsi, M., De Vecchi, G., Gatto, G.O., Largaiolli, T., Mozzi, G., Piccoli, G., Sassi, F.P., Zanettin, B., Zirpoli, G. (1968). Carta geologica d'Italia alla scala 1:100'000, Foglio 36, Schio "Geological map of Italy 1:100,000 scale, Sheet 36, Schio". Servizio Geologico d'Italia.
- C.N.R. (1991). Structural Model of Italy, Scale 1:500.000: Quaderni de "La ricerca scientifica" n.114, vol. 3 "Progetto finalizzato Geodinamica".
- Comune di Recoaro (2015). Atlante del territorio e dell'Ambiente del Comune di Recoaro "Territory and environment Atlas of Recoaro Municipality". Studio Ing. Luca Zanella.
- De Boer, J. (1963). The geology of the Vincentian Alps (NE-Italy). *Geologica Ultraiectina*, No. 11. Ist. di geologia e mineralogia di Utrecht.
- De Vecchi, G., Di Lallo, E., Sedeà, R. (1986). Note illustrative della carta geologica dell'area di Valli del Pasubio - Posina - Laghi alla scala 1:20000 "Notes of geological map of the Valli del Pasubio - Posina - Lakes area 1:20000 scale". *Memorie di Scienze Geologiche dell'Università di Padova*, Vol. XXXVIII, p. 187-205.
- Dinelli, E., Albanese, S., Cicchella, D., De Vivo, B., Lima, A., Valera, P. (2010). Hydrogeochemical analysis on Italian bottled mineral waters: effects of geology. *Journal of geochemical exploration*, vol. 107.
- Dondi, M., Frizzo, P., Scaramuzza, A. (2003). Le "argille bianche" del Tretto e della Val Leogra (Vicenza): giacimenti, composizione, proprietà tecnologiche ed impieghi industriali "The Tretto and Val Leogra "white clays" of (Vicenza): deposits, composition, technological properties and industrial use". *Atti della giornata di studio. L'argento e le "terre bianche" del Tretto e della Val Leogra*. Schio, 15 aprile 2000, p. 125-143.
- Eberts, S.M., George, L.L. (2000). Regional ground-water flow and geochemistry in the Midwestern basins and Arches aquifer system in parts of Indiana, Ohio, Michigan and Illinois. U.S.G.S. Professional paper 1423-C.

- Ford, D., Williams, P. (1989). Karst geomorphology and hydrology. Unwin Hyman - London.
- Frizzo, P., Rampazzo, G., Dalla Riva, F. (1982). Distribuzione di Fe, Mn, Ti, P, Cr Zn, Cu, Pb nei suoli delle vulcaniti ladiniche delle Alpi Vicentine. Rapporti tra magmatismo medio-triassico e mineralizzazioni piombo-zincifere nel Recoarese "*Distribution of Fe, Mn, Ti, P, Cr Zn, Cu, Pb in the soils of the Ladinian volcanics of Vicenza Alps. Relationships between middle-Triassic magmatism and lead-zinc mineralization in the Recoarese area*". Rendiconti Soc. It. di Mineralogia e Petrologia, 38 (3): pp 1315-1324.
- Gambardella, B., Marini, L., Baneschi, I. (2005). Dissolved potassium in the shallow groundwaters circulating in the volcanic rocks of central-southern Italy. Applied Geochemistry 20. 875-897.
- Gherardi, F., Panichi, C., Caliro, S., Magro, G., & Pennisi, M. (2000). Water and gas geochemistry of the Euganean and Berician thermal district (Italy). Applied Geochemistry, 15, 455-474.
- Gülen, J. (2007). Mineral Matter Identification in Nallıhan Lignite by leaching with mineral acids. Energy Sources, Part A, 29:231-237.
- Gruppo Mineralogico Scledense - Comunità montana Leogra Timonchio (2000). Sentiero geologico mineralogico "*Mineralogical geological trail*".
- Jervis, G. (1873). I tesori sotterranei dell'Italia "*The underground treasures of Italy*". Edizioni Loescher, Torino.
- Lowenstern, J. (2000). Norm Calculation Software - Volcano Hazards Program. U.S. Geological Survey (USGS).
- Marotta, D., Sica, C. (1933). Composizione e classificazione delle acque minerali italiane "*Composition and classification of Italian mineral waters*". Annali di chimica applicata, Vol. 23, p. 245-290.
- Nieuwenkamp, W. (1956). Geochimie classique et transformiste. Bulletin de la Société Géologique de France. S6-VI (4-5): 407-429.
- Nordstrom, D.K. (2000). Advances in the hydrogeochemistry and microbiology of acid mine waters. International Geology Review, 42(6), 499-515.
- Nordstrom, D. K., Alpers, C. (1999). Geochemistry of acid mine waters. In book: The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Chapter: 6. Society for Economic Geologists. Plumlee GS, Logsdon MJ.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., Ptacek, C.J., & Blowes, D.W. (2000). Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. Environmental Science & Technology, 34(2), 254-258.
- Pacheco F., Szocsb T. (2006). "Dedolomitization reactions" driven by anthropogenic activity on loess sediments, SW Hungary. Applied Geochemistry. Vol. 21, Issue 4, 614-631.
- Pantaloni, M., Console, F., Petri, F.M. (2017). Notizie geologiche dalle Province del Regno d'Italia "*Geological news from Italy Kingdom provinces*". Mem. Descr. Carta Geol. d'It. 100, pp. 7-44.
- Pastorelli, S., Marini, L., Hunziker, J.C. (1999). Water chemistry and isotope composition of the Acquarossa thermal system, Ticino, Switzerland. Geothermics 28, 75-93.
- Parkhurst, D., Appelo, C.A.J. (1999). User's guide to Phreeqc (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey.
- Peco, G. (1953). Ricerche sulle argille del Tretto (Schio) e di Laghi (Arsiero) "*Research on Tretto (Schio) and Laghi (Arsiero) clays*". Centro di studi di petrografia e geologia del Consiglio Nazionale delle Ricerche presso l'Università di Padova. Vol. XVII, 24 p.
- Perello, P., Marini, L., Martinotti, G., Hunziker, J.C. (2001). The thermal circuits of the Argentera Massif (western Alps, Italy): an example of low-enthalpy geothermal resources controlled by Neogene alpine tectonics. Eclogae Geologicae Helvetiae, 94(1), 75-94.
- Pilli, A., Sapigni, M., Zuppi, G.M. (2012). Karstic and alluvial aquifers: a conceptual model for the plain - Prealps system (northeastern Italy). Journal of Hydrology 464-465, 94-106.
- Plummer, L.N., Busby, J.F., Lee, R.W., Hanshaw, B.B. (1990). Geochemical modelling of the Madison aquifer in parts of Montana, Wyoming and South Dakota. Water resource research, Vol. 26, Issue 9, P. 1981-2014.
- Pola, M., Ricciato, A., Fantoni, R., Fabbri, P., Zampieri, D. (2014). Architecture of the western margin of the North Adriatic foreland: the Schio-Vicenza fault system. Ital. J. Geosci. (Boll. Soc. Geol. It.), Vol. 133, No. 2 (2014), pp. 223-234.
- Pola, M., Cacace, M., Fabbri, P., Piccinini, L., Zampieri, D., Torresan, F. (2020). Fault control on a thermal anomaly: Conceptual and numerical modeling of a low-temperature geothermal system in the Southern Alps foreland basin (NE Italy). Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 125, e2019JB017394.
- Reimann, C., Birke, M. (2010). Geochemistry of European bottled water. Borntraeger Science Publishers.
- Rman, N., Szocs, T., László, P., Lapanje, A. (2022). Chemical and isotopic composition of CO₂-rich magnesium-sodium-bicarbonate-sulphate-type mineral waters from volcanoclastic aquifer in Rogas'ka Slatina, Slovenia. Environ. Geochem. Health. 44:2187-2214.
- Romero-Mujallia, J., Hartmann, J., Borkera J., Gaillardetb, J., Calmelsc, D. (2019). Ecosystem controlled soil-rock P_{CO2} and carbonate weathering - Constraints by temperature and soil water content. Chemical Geology Chemical Geology 527, 118634.
- Ronchetti, F., Deiana, M., Lugli, S., Sabattini, M., Critelli, V., Aguzzoli, A., Mussi, M. (2023). Water isotope analyses and flow measurements for understanding the stream and meteoric recharge contributions to the Poiano evaporite karst spring in the North Apennines, Italy. Hydrogeology Journal, 31(3), 601-619.
- Saunders, J., Toran, L. (1994). Evidence for dedolomitization and mixing in Paleozoic carbonates near Oak Ridge, Tennessee. Groundwater, Volume 32, Issue 2 p. 207-214.
- Schiavinato, G. (1950). La Provincia magmatica del Veneto Sud-occidentale "*The magmatic province of south-western Veneto*". Centro di studi di petrografia e geologia del Consiglio Nazionale delle Ricerche presso l'Università di Padova. Vol. XVII, 37 p..
- Sinclair, A.J. (1974). Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. Journal of geochemical exploration, 3 p. 129-149.
- Stumm, W., Morgan, J. (1995). Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Wiley & Sons.
- Tazioli, A., Cervi, F., Doveri, M., Mussi, M., Deiana, M., Ronchetti, F. (2019). Estimating the isotopic altitude gradient for hydrogeological studies in mountainous areas: Are the low-yield springs suitable? Insights from the northern Apennines of Italy. Water, 11(9), 1764.
- Terme di Recoaro. Direzione sanitaria (2003). Guida alle cure "*Guide to therapies*". Creative studio, Veggiano (PD).
- Torresan, F., Piccinini, L., Cacace, M., Pola, M., Zampieri, D., & Fabbri, P. (2022). Numerical modeling as a tool for evaluating the renewability of geothermal resources: the case study of the Euganean Geothermal System (NE Italy). Environmental geochemistry and health, 44(7), 2135-2162.
- Vannoli, P., Martinelli, G., Valensise, G. (2021). The seismotectonic significance of geofluids in Italy. Frontiers in Earth Science. Volume 9. Article 579390.

- Vet, R., Artz, R., Carou, S., Shawa, M., Ro, C., Aas, W., Baker, A., Bowersox, V., Dentener, F., Galy-Lacaux, C., Hou, A., Pienaar, J., Gillett, R., Forti, M., Gromov, S., Hara, H., Khodzherm, T., Mahowald, N., Nickovic, S., Rao, P., Reid, N. (2014). A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmospheric Environment* 93, 3-100.
- Viganò, A., Scafidi, D., Martin, S., Spallarossa, D. (2013). Structure and properties of the Adriatic crust in the central-eastern Southern Alps (Italy) from local earthquake tomography. *Terra Nova*, 0, p 1-9.
- Vinaj, G.S., Pinali, R. (1916). *Le Acque Minerali e gli Stabilimenti Termali Idropinici ed Idroterapici d'Italia. "Mineral waters and hydroponic - hydrotherapy thermal establishments of Italy"*. Società Wasserman, Milano. Grioni Editore, Milano.
- Vuataz, F.D. (1982). Hydrogeologie, geochemie et geothermie des eaux thermales de Suisse et des regions alpines limitrophes "*Hydrogeology, geochemistry and geothermal energy of thermal waters in Switzerland and neighboring Alpine regions*". *Materiaux pour la Geologie de la Suisse - Hydrologie* 29, 1-174.
- Wexsteen, P., Jaffiè, F.C., Mazor, E. (1988). Geochemistry of cold CO₂-rich springs of the Scuol-Tarasp region, lower Engadine, Swiss Alps. *Journal of Hydrology*, 104, 77-92.
- White, F., Bullen, T., Davison, V., Vivit, Marjorie, S., Schulz, S., Clow, D. (1999). The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, No. 13/14, pp. 1939-1953.
- Wolkersdorfer, C. (2006). *Water management at abandoned flooded underground mines*. Springer.
- Zampieri, D., Vannoli, P., Burrato, P. (2021). Geodynamic and seismotectonic model of a long-lived transverse structure: The Schio-Vicenza Fault System (NE Italy). *Solid Earth*, 12, 1967-1986.