# ISSN 2038-0801

Engineering Hydro Environmental

# Geology

# Giornale di Geologia Applicata

Rivista dell'AIGA, Associazione Italiana di Geologia Applicata e Ambientale

Volume 13 - Anno 2010





## Engineering Hydro Environmental Geology

Rivista dell'AIGA, Associazione Italiana di Geologia Applicata e Ambientale Volume 13 - Anno 2010

Direttore Cesare Roda, Università di Udine

Comitato Editoriale Il Consiglio Direttivo dell'AIGA

Cesare Roda, Presidente (Udine) Pietro Celico (Napoli) Corrado Cencetti (Perugia) Claudio Cherubini (Bari Politecnico) Gianfranco Ciancetti (Pavia) Pietro De Paola (Roma) Mario Del Prete (Potenza) Leonardo Disperati (Siena) Walter Dragoni (Perugia) Francesco Dramis (Roma Tre) Francesco Guadagno (Benevento) Grazia Martelli (Udine) Maurizio Polemio (Bari) Alberto Prestininzi (Roma Sapienza) Gabriele Scarascia Mugnozza (Roma Sapienza) Nicola Sciarra (Chieti) Patrizio Signanini (Chieti) Vincenzo Simeone (Bari) Michele Spizzico (Bari Politecnico) Paolo Tacconi (Perugia) Mario Valletta (Viterbo)

Segretaria di redazione

Grazia Martelli, Università di Udine

#### Obiettivi di Engineering – Hydro – Environmental – Geology (EHE Geology)

EHE Geology, già Giornale di Geologia Applicata, ha lo scopo di pubblicare ricerche originali, descrizione di casi, rassegne sullo stato dell'arte nel campo della Geologia applicata, intesa nel senso più ampio del termine. Sono inclusi in questa espressione gli studi geologici che hanno rilevanza per l'Ingegneria civile, per la gestione del territorio, per lo sfruttamento delle risorse e per lo sviluppo della sicurezza ambientale. Sono considerati per la pubblicazione anche studi metodologici e rassegne sullo stato dell'arte su specifici problemi. L'obiettivo è quello di contribuire allo sviluppo della Geologia come professione.

© 2010 AIGA. Tutti i diritti sono riservati all'AIGA. Sono autorizzate fotocopie per uso individuale; è autorizzata la riproduzione di parti del volume per uso didattico o scientifico, purché sia citata la fonte. Per ogni altro uso è necessaria l'autorizzazione dell'AIGA.

EHE Geology è un periodico dell'AIGA, Associazione Italiana di Geologia Applicata e Ambientale, registrato presso il Tribunale di Udine in data 27.03.2006 al numero 10/2006.

Indirizzo della redazione: Prof. Grazia Martelli, Dipartimento di Georisorse e Territorio, Via Cotonificio, 114, 33100 Udine. e-mail: giornale@geoitalia.org.

I singoli Autori sono responsabili delle opinioni espresse negli articoli. L'AIGA e gli Autori non si assumono nessuna responsabilità per eventuali danni a persone o cose derivanti dalla utilizzazione di idee, osservazioni o metodi riportati negli articoli del Giornale di Geologia Applicata.

**In copertina:** Distribuzione della concentrazione di cloruro di vinile (a sinistra) e della somma di tetracloroetilene+tricloroetilene (a destra) nei prelievi *direct-push* lungo il profilo C-C'. Si veda articolo a pagina 15, Figura 5.

**Cover:** Concentration of VC (left) and of the sum PCE+TCE (right) from direct-push sampling points along the B-B' profile. See paper on page 15, Figure 5

# Geology Engineering Hydro Environmental

Giornale di Geologia Applicata

Volume 13 – Anno 2010

- 3 Contenuti della sessione di idrogeologia applicata all'inquinamento Francani V.
- 5 Caratterizzazione e modellizzazione del Non Saturo nella protezione del suolo e delle acque Fumagalli L.
- Acquiferi contaminati da cloruro di vinile sotto un asilo nido: strategie di investigazione e rischio sanitario 15 Gargini A., Pasini M., Picone S., Stefani M., Dall'Olio L.
- 33 Le comunità microbiche quali traccianti naturali nello studio di dinamiche idrogeologiche: un esempio nel sito sperimentale di Acqua dei Faggi, Molise Bucci A., Petrella E., Naclerio G., Celico F.
- 41 Il contributo delle indagini con heatpulse flowmeter alla valutazione delle componenti verticali del flusso in acquiferi fratturati e porosi Petitta M., Marinelli V., Pacioni E.
- 51 Clorobenzeni: caratterizzazione dello stato di contaminazione della falda ed individuazione delle fonti inquinanti mediante analisi isotopica Alberti L., Trefiletti P.
- 61 Fluidodinamica di pesticidi nel mezzo non saturo: un esperimento in colonna per il caso della Piana del Fucino, Italia Centrale
  - Pacioni E., Petitta M., Guidotti M.
- 71 Un modello dual-porosity per l'analisi dell'infiltrazione in mezzi porosi rigonfianti con reticoli di fratture Galeandro A., Simeone V.
- Potential calculation according to the Gouy and the Stern model for kaolinite and smectite 87 Spagnoli G., Fernández-Steeger T., Hu H., Feinendegen M., Azzam R.
- 93 Indici

Rivista dell'AIGA, Associazione Italiana di Geologia Applicata e Ambientale



3° CONGRESSO NAZIONALE Sessione S06 - Caratterizzazione e bonifica dei suoli Conveners: Vincenzo Francani e Concetta Giasi

#### Contenuti della sessione di idrogeologia applicata all'inquinamento

Vincenzo Francani, Politecnico di Milano

Nella sessione sono stati presentati 16 lavori: 12 presentazioni orali e 4 poster. Gli autori di sei lavori hanno completato la stesura di articoli che sono stati sottoposti a referaggio e che vengono presentati in questo volume (pagine 5 - 70).

Gli interventi sono dedicati alle tecniche di analisi e recupero delle contaminazioni delle acque sotterranee, settore della geologia applicata che riveste indubbio interesse tecnico e scientifico per il suo significativo impatto sulle attività di bonifica, messa in sicurezza e recupero di vaste aree, e per il coinvolgimento di interessi socioeconomici rilevanti.

Nell'ambito della giornata di studio è stato posto l'accento sulle nuove metodologie per la ricostruzione dei modelli concettuali dell'inquinamento, sia negli acquiferi saturi, sia nei suoli insaturi, e sull'analisi del rischio. In particolare, viene evidenziato dai diversi interventi come esistano oggi le strumentazioni idonee per la ricostruzione della rete di flusso anche in condizioni di elevata complessità geologica, e come l'idrogeochimica, soprattutto se appoggiata da tecniche innovative come la microbiologia applicata ai problemi di inquinamento e il *fingerprinting* isotopico, possa dare un contributo fondamentale nell'identificare le fonti di contaminazione e le vie preferenziali lungo le quali essa si trasmette. Viene tra l'altro posto in rilievo come la modellazione numerica degli inquinamenti e l'applicazione della geostatistica permettano di risolvere molti problemi nell'ottimizzazione delle opere di contenimento e di bonifica delle aree inquinate.

Fra le tecniche di recupero innovative, vengono descritte la biobonifica delle acque sotterranee contaminate da cromo e l'inertizzazione dei terreni e vengono esposti casi di notevole interesse nell'analisi di dettaglio dello sviluppo di contaminazioni di rilevante gravità.

Le relazioni presentate offrono una panoramica sufficientemente estesa per rendere conto dell'interesse geologico applicativo di questa disciplina e della sua importanza decisiva per i progetti di recupero e contenimento degli inquinamenti.

# Caratterizzazione e modellizzazione del *Non Saturo* nella protezione del suolo e delle acque

### Letizia Fumagalli

Università di Milano-Bicocca, Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio, letizia.fumagalli@unimib.it

#### Unsaturated Zone characterization and modelling in soil and groundwater protection

ABSTRACT: Modelling water fluxes is a useful tool in soil and groundwater remediation, but unsaturated zone modelling is made difficult by problems related with soil and contaminant characteristics. Soil characterization needs expensive and time consuming measures and contaminant characteristics are often site specific. Pedotransfer Functions (PTF) can be built up and validated on the basis of experimental data in order to make it possible to characterize the soil by means of simple texture data. Some examples of water and contaminant transport models are presented, implemented by utilizing either soil direct measures or PTF functions in MACRO and MACRO&SOILN numerical codes. In order to evaluate the role of contaminant distribution into the unsaturated zone in remediation actions, even theoretical cases have been performed in several scenarios.

Key terms: Characterization, Contaminant transport, Modelling, Unsaturated zone, MACRO Termini chiave: Caratterizzazione, Trasporto dei contaminanti. Modellazione, Zona insatura, MACRO

#### Riassunto

La modellazione del flusso e del trasporto è uno strumento importante nell'ambito della bonifica e disinquinamento dei terreni e delle acque. Tuttavia, per quanto concerne la zona non satura, una difficoltà spesso insuperabile risiede nella sua parametrizzazione, in quanto i parametri idraulici sono variabili nel tempo e nello spazio e sono misurabili mediante metodiche complesse, costose e lunghe da effettuare.

Per tale ragione si fa spesso ricorso all'utilizzo di Pedofunzioni di Trasferimento (PTF) che, definite mediante metodi statistici, calibrate e validate per *set* e *range* di dati specifici, consentono di stimare i parametri idraulici del terreno sulla base di dati di facile determinazione, per lo più tessiturali, generalmente disponibili in banche dati.

Vengono presentati a confronto studi modellistici effettuati utilizzando sia misure dirette rilevate in campi sperimentali sia PTF calibrate e validate per caratterizzare la matrice suolo e sottosuolo insaturo.

La fase modellistica è stata affrontata utilizzando il codice numerico MACRO per il flusso idrico ed il trasporto di contaminanti e MACRO&SOILN per il trasporto delle forme azotate.

Sono presentate analisi del trasporto di nitrati alla falda, svolte nell'ambito di progetti di gestione ambientale per la protezione delle acque sotterranee ed analisi del trasporto di contaminanti conservativi e reattivi diversamente distribuiti nel profilo di terreno, effettuate al fine di valutare l'utilità di un approccio modellistico della zona non satura nell'ambito di interventi di bonifica.

#### 1. Introduzione

La zona non satura, passaggio tra il dominio delle acque sotterranee e quello delle acque di superficie, è stata originariamente studiata dalla scienza del suolo al fine di conseguire una gestione agronomica corretta delle colture e dell'irrigazione, ma attualmente ha acquisito considerevole interesse in relazione a problemi connessi sia al flusso idrico, quali la ricarica delle falde, sia al trasporto di contaminanti, quali la bonifica di terreni contaminati, lo spandimento di liquami, la localizzazione di siti per rifiuti pericolosi, assumendo peso nella pianificazione territoriale.

La conoscenza ed il monitoraggio della zona non satura rappresenta uno strumento di gestione delle risorse idriche sotterranee e di prevenzione rispetto al loro inquinamento. La sua caratteristica peculiare risiede nel fatto che i parametri idraulici della matrice solida sono fortemente influenzati da caratteristiche sia statiche, legate all'eterogeneità ed anisotropia del mezzo, sia dinamiche, quali il contenuto idrico, funzione dell'infiltrazione.

Ne derivano difficoltà nella risoluzione del moto delle acque nel sottosuolo e ancor più di quello di sostanze inquinanti, influenzato dall'incertezza del flusso e dalle caratteristiche chimiche del terreno e del contaminante che ne controllano la persistenza ed il ritardo. In tale complessità assumono un ruolo fondamentale la caratterizzazione del mezzo e la comprensione delle modalità con le quali si manifestano tali fenomeni, che confluiscono e si completano con l'utilizzo di strumenti di modellazione matematica.

#### 2. Parametrizzazione della zona non satura

Numerosi studi sono stati rivolti alla misura ed alla conoscenza dei parametri fisico-chimici della zona insatura, alle variazioni temporali dei parametri idraulici (potenziale matriciale, contenuto idrico, conducibilità idraulica) e all'influenza esercitata da evapotraspirazione ed uso del suolo sull'infiltrazione. Lo studio di tali fattori attraverso misure dirette in sito ed in laboratorio è dispendiosa, in termini temporali e strumentali. Sforzi sono quindi stati effettuati per sviluppare metodiche di più semplice applicazione per ottenere una stima dei parametri idraulici sulla base di misure di semplice esecuzione, quali le caratteristiche tessiturali del terreno, definite Pedofunzioni di Trasferimento (PTF) (Bouma, 1989).

#### 2.1. Misure dirette

I parametri di interesse principale sono relativi alla relazione tra potenziale matriciale e contenuto idrico del terreno (curva di ritenzione) ed alla permeabilità satura, la cui conoscenza consente la modellazione della relazione tra potenziale matriciale e conducibilità insatura (curva di conducibilità). Queste caratteristiche devono essere note per tutti gli orizzonti che costituiscono il suolo/sottosuolo al fine di poter descrivere mediante modelli le variazioni temporali delle proprietà idrauliche e quindi il flusso idrico nella zona non satura.

Le misure in campo dei parametri idraulici vedono l'utilizzo, per esempio, di tensiometri (potenziale matriciale), sonde a neutroni e TDR (contenuto idrico), infiltrometri e permeametri (conducibilità idraulica). In laboratorio si utilizzano prove con piastre di Richards (curva di ritenzione) e permeametri (conducibilità idraulica) su campioni indisturbati.

Nello studio di fenomeni di trasporto di sostanze contaminanti occorre valutare le caratteristiche chimiche del contaminante e del terreno per calcolare la persistenza ed il ritardo. Un'analisi in campo dei meccanismi di trasporto vede l'utilizzo di coppe porose disposte in batterie a diverse profondità.

Il monitoraggio nel tempo e nello spazio dei parametri descritti consente di valutare il flusso idrico ed il trasporto di contaminanti nel suolo/sottosuolo e di tarare e validare modelli di simulazione.

#### 2.2. Pedofunzioni di Trasferimento (PTF)

L'utilizzo di PTF può fornire una stima delle caratteristiche idrauliche del mezzo non saturo (curva di ritenzione, conducibilità idraulica satura, curva di conducibilità) mediante correlazioni empirico-sperimentali e statistiche di tipo diverso a seconda della tipologia e del numero di dati disponibili.

Questa procedura indiretta è suggerita dalla necessità di ricorrere a metodi meno complessi ed onerosi rispetto a quelli in cui i parametri vengono misurati direttamente in campo o in laboratorio e può essere utilizzata validamente per estendere misure puntuali ad un areale più ampio, purché conforme a quello sperimentale per il quale sono stata tarate.

Le pedofunzioni, da utilizzarsi nell'ambito dei *range* di validità per i quali sono state elaborate, si differenziano in relazione al diverso livello di informazione disponibile. Uno schema riassuntivo, elaborato da Ungaro e Calzolari (1997), è qui riportato:

1. frazioni granulometriche e classe tessiturale;

2. frazioni granulometriche, densità apparente o sostanza organica;

3. frazioni granulometriche, densità apparente e sostanza organica;

4. frazioni granulometriche, densità apparente, sostanza organica, capacità di campo, contenuto idrico, punto di appassimento (-33 e - 1500 kPa);

5. frazioni granulometriche, densità apparente, sostanza organica, conducibilità satura.

#### 3. Modellazione della zona non satura

Gli studi modellistici presentati riguardano analisi di flusso idrico e di trasporto nella zona insatura basate sull'utilizzo di misure dirette e di PTF. Vengono descritte simulazioni mirate all'analisi del trasporto di nitrati per uso agricolo condotte per un campo sperimentale, con misure dirette di campo e di laboratorio, e simulazioni a supporto della valutazione della vulnerabilità ai nitrati in un'area provinciale, utilizzando PTF. I due studi sono tra loro legati per il fatto che il primo rappresenta la validazione di una metodica regionale (Regione Emilia Romagna - Progetto SINA, Cartografía Pedologica in Aree a Rischio Ambientale) basata sull'utilizzo della modellistica e di specifiche PTF, che è stata quindi sperimentata nel secondo a livello provinciale. Entrambi fanno parte di progetti di ricerca-sperimentazione promossi dalla regione Emilia Romagna al fine di migliorare la conoscenza dei processi di trasporto dei nitrati e i Programmi d'Azione verso un inquinamento da nitrati che interessa gli acquiferi dell'alta pianura emiliano-romagnola.

La metodica descritta è stata sperimentata infine su profili teorici di suolo e sottosuolo per simulare il trasporto di contaminanti conservativi e reattivi, al fine di valutare, per diversi scenari, tempi e modalità di arrivo in falda in relazione a valutazioni per interventi di bonifica.

#### 3.1. Codice Numerico

Il codice numerico MACRO (Jarvis, 1994), unidimensionale, simula il flusso idrico e/o il trasporto di contaminanti in suoli eterogenei. Suddivide il suolo in due domini di flusso, micropori e macropori, caratterizzati da contenuti idrici e da intensità di flusso propri. Il flusso nel dominio dei micropori viene descritto mediante l'equazione di Richards, mentre quello nei macropori secondo la legge di Darcy, consentendo di modellizzare la presenza di una doppia porosità.

Nel dominio dei micropori la curva di ritenzione è descritta secondo il modello di Brooks e Corey (Brooks e Corey, 1964) e la curva di conducibilità idraulica secondo il modello di Mualem (Mualem, 1976).

Per quanto concerne il trasporto, il modello può simulare flussi di sostanze conservative o reattive considerando i processi di trasporto per convezione e dispersione, intercettazione e dilavamento dalla copertura vegetale, biodegradazione, adsorbimento e assorbimento radicale.

Nel caso in cui il trasporto riguardi forme azotate, la dinamica dell'azoto nel terreno è simulata mediante il codice numerico SOILN (Eckersten et al., 1996), accoppiato a MACRO (Larsson & Jarvs, 1996) in quanto ne utilizza, come variabili guida, gli *output* di bilancio idrico e termico del suolo. In ogni orizzonte l'azoto minerale è rappresentato da due componenti, una di azoto ammoniacale ed una di azoto nitrico, soggette a processi di mineralizzazione dell'humus, mineralizzazione e/o immobilizzazione del carbonio e dell'azoto, nitrificazione, denitrificazione, dilavamento del nitrato, prelievo da parte della vegetazione. Tutti i processi sono controllati da costanti di trasformazione delle forme azotate, dal rapporto azoto/carbonio, dal contenuto idrico, dalla temperatura, dalle caratteristiche delle piante e dal periodo vegetativo.

#### 3.2. Modellazione con misure dirette

Una parametrizzazione di dettaglio a scopo modellistico è stata effettuata nell'ambito del Progetto RER GeTRaMiN (Controllo della Genesi, Trasformazione e Migrazione dei Nitrati dal Suolo alle Acque Superficiali e Sotterranee) (Mantovi et al., 2004, 2006) mirato alla valutazione della percolazione di nitrati in falda in seguito a spandimento di liquami suini.

Essa è stata ottenuta mediante misure in campo e operazioni di monitoraggio effettuate in un sito sperimentale (Villa Gaida, RE) rappresentativo di aree a rischio delle conoidi emiliane, con soggiacenza della falda di circa 15 m e suolo a tessitura fine con caratteri vertici (RNV1). Il campo sperimentale è stato attrezzato con tre batterie di tensiometri per strati di 30 cm fino alla profondità di 180 cm per il monitoraggio del flusso idrico, tre batterie di coppe porose alle medesime profondità e a 400 e 600 cm per il campionamento delle acque di ritenzione (determinazione di N-NO<sub>3</sub> e N-NH<sub>4</sub>), cinque piezometri per la mi-



Figura 1 –Concentrazioni di N-NO<sub>3</sub> misurate e simulate nelle acque di ritenzione alla profondità di 60 cm.

Figure 1 –Measured and simulated  $NO_3$ -N concentrations in soil water at a depth of 60 cm.

sura del livello piezometrico e il campionamento delle acque (determinazione di N-NO<sub>3</sub> e N-NH<sub>4</sub>) e una stazione termopluviometrica per la rilevazione di temperatura di aria e suolo, umidità dell'aria e precipitazioni.

Periodicamente i terreni sono stati campionati con trivella per strati di 30 cm fino a 180 cm di profondità (determinazione di contenuto idrico e di  $N-NO_3$ ).

Su campioni di suoli a diverse profondità sono stati determinati in laboratorio la massa volumica apparente e 3-5 punti di relazione contenuto idrico/potenziale matriciale. In campo è stata misurata la conducibilità idrica satura nel suolo mediante infiltrometro a doppio anello e permeametro (tra 0 e 1,5 m) e nel sottosuolo mediante prove di permeabilità tipo Lefranc (3.5, 5, 8 m).

Per gli orizzonti di suolo e di sottosuolo sono state quindi determinate le curve di ritenzione e di conducibilità idraulica ad essi relative, avvalendosi del codice numerico RETC (Van Genuchten et al., 1991).

Le attività di gestione e monitoraggio (1997-2002) hanno seguito pratiche agronomiche e di irrigazione comuni nell'area, con monocultura di mais e applicazioni in campo dosate di azoto da liquami suini e di fertilizzanti. Campionamenti sono stati effettuati su liquami (determinazione di azoto totale, azoto ammoniacale, carbonio organico totale tra diversi parametri) e sulla vegetazione al raccolto (determinazione di sostanza secca e azoto totale); prove di emissione dell'azoto ammoniacale ne hanno valutato la perdita per volatilizzazione (*wind tunnel*).

Definito il modello concettuale sulla base dei dati di caratterizzazione è stata effettuata una simulazione del flusso idrico e del trasporto delle forme azotate della durata di 3 anni (MACRO & SOILN). Il modello è stato validato mediante la verifica della congruenza dei risultati simulati con quanto misurato in campo relativamente a contenuto idrico, potenziale matriciale, N-NO<sub>3</sub> nelle acque di ritenzione e N-NO<sub>3</sub> nel terreno. Un esempio del confronto tra dati reali e simulati di concentrazione di azoto nitrico nelle acque di ritenzione alle profondità di 60 cm e di 400 cm è riportata in Figura 1 e 2, e mostra una buona congruenza.



Figura 2 – Concentrazioni di N-NO<sub>3</sub> misurate e simulate nelle acque di ritenzione alla profondità di 400 cm. Figure 2 – Measured and simulated NO<sub>3</sub>-N concentrations in soil water at a depth of 400 cm.

In particolare l'utilizzo della modellistica ha consentito di attribuire le elevate concentrazioni di azoto nitrico misurate in superficie al trasporto per microporosità, mentre in profondità prevale un trasporto per macroporosità.

Relativamente alle concentrazioni nel terreno, si osserva che l'accumulo di azoto nitrico simulato per la profondità di 0-180 cm (tra 338 e 499 kg N/ha) è ben riprodotto dal modello (455 kg N/ha).

L'uso della modellistica consente infine di valutare un bilancio dell'azoto non possibile con misurazioni in campo. Esso indica perdite complessive di azoto nitrico di 310 N/ha a 180 cm di profondità (23% dell'*input* complessivo), che si riducono a 9,6 kg N/ha a 600 cm di profondità (0,7% dell'*input*).

#### 3.3. Modellazione con PTF

Una parametrizzazione dei suoli mediante PTF calibrate e validate per l'areale d'interesse (Marchetti et al., 2000, 2001, 2004; Calzolari et al., 2001a, 2001b; Ungaro e Calzolari, 2001; Ungaro et al., 2005) è stata utilizzata per simulare il flusso ed il trasporto di nitrati con i modelli MACRO e SOILN nell'ambito del Progetto Regionale per la Carta di Vulnerabilità della Provincia di Reggio Emilia (Fumagalli et al., 2008).

È stata in questo caso applicata a scala provinciale la metodica messa a punto dalla Regione Emilia Romagna per ottenere una valutazione della capacità protettiva sulle acque dei suoli soggetti a diverse pratiche agricole. La simulazione è stata effettuata su 39 suoli (RER, 2004), per i quali sono disponibili nella banca dati regionale i dati tessiturali e di carbonio organico, oltre ad una stima dei valori di densità apparente e di conducibilità idraulica.

Per raggiungere tale fine, sono stati definiti scenari di simulazione rappresentativi del territorio e della sua gestione attraverso l'individuazione delle condizioni climatiche tipiche dell'area, di un periodo temporale significativo, di scenari gestionali (coltura, irrigazione, spandimenti di liquami suini, fertilizzazioni). Cautelativamente è stata scelta una coltura a mais da granella, che richiede forti apporti di azoto, lascia il terreno incolto nel periodo invernale soggetto a forti precipitazioni ed è irriguo; le irrigazioni sono state applicate in funzione dello stress idrico della coltura e delle caratteristiche dei suoli.

Gli interventi di fertilizzazione e di spandimenti di liquame suino hanno compreso 4 scenari di impatto crescente, da N-1 ad N-4, in termini di dosi annuali e di efficienza colturale, di seguito riportati.

N-1) Disciplinare di Produzione Integrata, alta efficienza: 200-230 kg<sub>N</sub>/ha/anno di azoto minerale (presemina e copertura);

N-2) 340 kg<sub>N</sub>/ha/anno di liquame suino a medio-alta efficienza (presemina e copertura + 50 kg<sub>N</sub>/ha/anno di azoto minerale in copertura);

N-3) 340 kg<sub>N</sub>/ha/anno di liquame suino a medio-bassa efficienza (presemina e autunno + 100 kg<sub>N</sub>/ha/anno di a-

zoto minerale in copertura);

N-4) 500 kg<sub>N</sub>/ha/anno liquame suino medio-bassa efficienza (presemina e autunno).

I parametri che regolano la trasformazione delle forme azotate e i parametri colturali sono stati determinati sulla base di studi precedenti volti alla taratura della metodica (Marchetti et al., 2000, 2001).

I flussi idrici medi alla base dei profili simulati per ogni suolo per il decennio 1991-2000 sono stati classificati in termini di capacità protettiva secondo quattro classi; sulla base delle perdite di azoto nitrico sono state invece definite classi di rischio, in quanto il grado di protezione dei suoli è risultato essere funzione dello scenario colturale (Tabella 1).

Tabella 1 - Classi di capacità di protezione dei suoli e di rischio rispetto alla gestione agronomica.

Table 1 – Soil protection capacity and risk classification classes.

CAPACITÀ PROTETTIVA	Percolazione (mm/anno)	RISCHIO	Lisciviazione N-NO <sub>3</sub> (g/m <sup>2</sup> /anno)			
ALTA	<80	ALTO	<1			
MEDIO ALTA	80-150	MEDIO ALTO	1-3			
MEDIO BASSA	150-250	MEDIO BASSO	3-5			
BASSA	>250	BASSO	>5			

In Figura 3 sono riportate le distribuzioni delle classi di capacità protettiva e di rischio in funzione degli scenari; esse evidenziano l'incremento del rischio, a parità di capacità protettiva, al crescere della dose di azoto applicata e al diminuire dell'efficienza dell'applicazione.



Figura 3 – Vulnerabilità e rischio delle pratiche agronomiche (4 scenari) nella pianura di Reggio Emilia sulla base dell'entità dei flussi idrici ed azotati medi alla base del profilo (1991-2000).

Figure 3 – Soil vulnerability and agronomic management risk (n.4 scenarios) in Reggio Emilia plane on the basis of averaged water flux and nitrate leaching (1991-2000).

In risposta alla Direttiva 91/676/CEE, questi risultati possono contribuire ad indirizzare i Programmi d'Azione mirati alla protezione delle acque sotterranee, mediante un'ottimizzazione della gestione agronomica e dell'utilizzo di forme azotate per i singoli suoli in funzione delle relative caratteristiche.

#### 4. Simulazioni in modelli concettuali teorici

Un'analisi modellistica di flusso e di trasporto con utilizzo del codice numerico MACRO e una parametrizzazione mediante PTF è stata effettuata su profili di suolo teorici. Essa è volta alla verifica delle condizioni di presenza di falda sospesa nel profilo e delle modalità di arrivo in falda di contaminanti conservativi e reattivi, in diverse condizioni di permeabilità e di distribuzione del contaminazione nel profilo. Scopo dell'analisi è valutare la possibilità che, conseguita la parametrizzazione dello spessore di suolo e sottosuolo oggetto d'indagine, l'applicazione della modellistica possa fornire indicazioni utili nella valutazione di interventi di bonifica.

#### 4.1. Modello concettuale e parametrizzazone

I profili di simulazione sono rappresentati da uno spessore di 4 m di terreno sabbioso con o senza uno strato di argilla tra 1 e 2 metri di profondità (Figura 4). Tessitura e contenuto in carbonio organico degli orizzonti, definiti in base a dati di letteratura, sono stati utilizzati per determinare i parametri caratteristici e la curva di ritenzione sulla base delle PTF elaborate in ambito SINA (Calzolari et al., 2001a, 2001b; Ungaro e Calzolari, 2001; Ungaro et al., 2005) (Tabella 2). Il valore di conducibilità idraulica è stato considerato identico negli orizzonti sabbiosi per tutte le simulazioni (500 mm/h, 1.4·10<sup>-4</sup> m/s), mentre allo strato argilloso sono stati attribuiti valori differenti nelle diverse simulazioni, di 0.01 mm/h (2.8·10<sup>-9</sup> m/s), di 0.02 mm/h  $(5.6 \cdot 10^{-9} \text{ m/s})$  e di 0.1 mm/h  $(2.8 \cdot 10^{-8} \text{ m/s})$ , al fine di analizzare il comportamento del flusso e del trasporto nel profilo al variare di tale parametro.

Nell'analisi del trasporto, sono state prese in considerazione una sostanza conservativa e sostanze organiche reattive; per queste ultime è stato considerato un unico valore di Koc (120 cm<sup>3</sup>/g) e tempi di emivita di 1 anno e di 3 anni.



Figura 4 – Modello concettuale dei profili di simulazione teorici di terreno.

Figure 4 - Conceptual model of theoretical soil profiles.

#### 4.2. Simulazioni

Nelle simulazioni effettuate, della durata di 6 anni (2000 – 2005), le variabili guida relative a precipitazione, temperatura ed evapotraspirazione sono riferite alla stazione meteoclimatica di Monza (MB) (163 m s.l.m.), per la quale la precipitazione media annua è stata di circa 1170 mm.

Le condizioni del profilo sono un gradiente unitario e un contenuto idrico iniziale pari alla capacità di campo. Nelle simulazioni di trasporto è stata attribuita al primo metro di suolo una concentrazione di 100 mg/m<sup>3</sup> (Figura 4).

I risultati delle simulazioni analizzati sono relativi alla profondità della falda nel profilo ed alle variazioni temporali di potenziale e di grado di saturazione all'interno dello stesso; nel caso del trasporto è analizzata la concentrazione d'inquinante nel profilo e la sua lisciviazione alla base dello stesso.

Per quanto riguarda le condizioni che determinano la presenza di una falda sospesa nel profilo, si osserva in Figura 5a, b il caso in cui lo strato argilloso presenta una conducibilità idraulica di 0.02 mm/h. L'analisi del grado di saturazione evidenzia una completa saturazione dello spessore argilloso e una desaturazione progressiva dello strato sabbioso sottostante.

Tabella 2 – Caratteristiche dei terreni e relativi parametri utilizzati nelle simulazioni. *Table 2 – Soil characteristics and simulation parameters.* 

	z	temp	S	L	Α	CO	BD	THETAR	THETAS	TPOR	FC	WP	psi	lambda	Kmic		Kmac			
strati	cm	°C	%	%	%	%	g/cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>			mm/h		mm/h							
1	3	-3.5																		
2	6	-2.0	00	10	2	0.2	1 50	0.000	0 400	0 424	0.024	0.001	16.0	0 974	0 707		500			
3	10	-1.0	00	10	2	0.2	1.50	0.000	0.400	0.434	0.031	0.001	10.9	0.071	0.797		500			
4	30	0.1																		
5	60	6.0	00	10	2	0.05	1.60	0.000	0 409	0 440	0.024	0.001	16.0	0 974	0 707		500			
6	100	8.2	00	5 10 Z		10	2	0.05	1.00	0.000	0.400	0.410	0.031	0.001	10.9	0.071	0.797		500	
7	150	10.4	E	25	70	0.05	1 50	0.012	0 490	0.654	0 422	0 202	04.0	0 000	0.006	0.01	0.02	0.1		
8	200	11.9	5	25	70	0.05	1.50	0.012	0.400	0.054	0.422	0.293	04.0	0.090	0.006	0.01	0.02	0.1		
9	300	12.6	88	10	2	0.05	1 60	0 000	0 408	0 / 10	0.031	0.001	16.9	0.871	0 797		500			
10	400	12.6	00 10 2		0.05	1.00	0.000	0.400	0.410	0.031	0.001	10.9	0.071	0.797	500					



Figura 5 – a) Evoluzione del grado di saturazione a diverse profondità del profilo,  $k_{argilla}$ = 0.02 mm/h; b) Evoluzione della falda nel profilo.

Figure 5 – a) Simulated saturation degree evolution at different depth in soil profile,  $k_{clay}$ = 0.02 mm/h; b) Groundwater depth evolution in the profile.

Si crea al di sopra dello strato argilloso una falda sospesa con un battente idraulico che si avvicina spesso a 1 m. Solo la presenza di vegetazione (prato stabile) (Figura 6a, b) può abbattere temporalmente tale falda nel periodo estivo di massima evapotraspirazione.



**Figura 6** – a) Evoluzione del grado di saturazione a diverse profondità del profilo,  $k_{argilla}$ = 0.02 mm/h, suolo a prato stabile; b) Evoluzione della falda nel profilo.

Figure 6 – a) Simulated saturation degree evolution at different depth in soil profile,  $k_{clay}$ = 0.02 mm/h; grass cultivation; b) Groundwater depth evolution in the profile-



Figura 7 – a) Evoluzione del grado di saturazione a diverse profondità del profilo,  $k_{argilla}$ = 0.1 mm/h; b) Evoluzione della falda nel profilo.

Figure 7 – a) Simulated saturation degree evolution at different depth in soil profile,  $k_{clay} = 0.1 \text{ mm/h}$ ; b) Groundwater depth evolution in the profile.



Figura 8 - a) Evoluzione del grado di saturazione a diverse profondità del profilo, profilo sabbioso; b) Evoluzione della falda nel profilo.

Figure 8 - a) Simulated saturation degree evolution at different depth in soil profile, sandy profile; b) Groundwater depth evolution in the profile

Un aumento della conducibilità idraulica dell'orizzonte argilloso a 0.1 mm/h (Figura 7a, b) fa sì che parte dell'acqua possa filtrare al di sotto di essa e una falda sospesa si origini solo nel periodo invernale di elevata precipitazione e bassa evaporazione.

Infine, in assenza dell'orizzonte argilloso, l'intero spessore sabbioso è libero di drenare e risente di periodici eventi di inumidimento e disseccamento in funzione dell'entità delle infiltrazioni (Figura 8a, b).

Le simulazioni relative al trasporto mostrano come in presenza di contaminazione l'orizzonte argilloso assuma il ruolo di "concentratore" del contaminante, rilasciandolo gradualmente negli strati sottostanti. L'incidenza del fattore temporale per un contaminante conservativo è analizzato nelle Figure 9a e 10a, che mettono a confronto le variazioni di concentrazione nel tempo in un profilo (orizzonte argilloso k=0.01 mm/h) per il periodo 2000-2005 (6 anni) con le variazioni osservate per il periodo 1979-2005 (22 anni). Si osserva la progressiva migrazione del contaminante dall'orizzonte argilloso nel profilo, seppure lenta in ragione della bassa percolazione idrica.

La lisciviazione alla base del profilo presenta concentrazioni gradualmente in crescita, anche su tempi lunghi (Figure 9b e 10b).



Figura 9 – a) Evoluzione della concentrazione in profondità nei diversi tempi,  $k_{argilla}$ = 0.01 mm/h; periodo di simulazione 2000-2005; b) Evoluzione della concentrazione del lisciviato alla base del profilo.

Figure 9 – a) Concentration evolution in depth at different time in soil profile,  $k_{clay} = 0.01 \text{ mm/h}$ ; simulated period 2000-2005; b) Leachate concentration evolution at the bottom of the profile.



Figura 10 – a) Evoluzione della concentrazione in profondità nei diversi tempi,  $k_{argilla}$ = 0.01 mm/h; periodo di simulazione 1979-2005; b) Evoluzione della concentrazione del lisciviato alla base del profilo. Figure 10 – a) Concentration evolution in depth at different time in soil profile,  $k_{clav}$ = 0.01 mm/h; simulated period 1979-2005; b)

*Figure 10 – a)* Concentration evolution in depin at aligerent time in soil profile,  $\kappa_{clay} = 0.01 \text{ mm/n}$ ; simulated period 1979-2005; b) Leachate concentration evolution at the bottom of the profile.

Un incremento di permeabilità dell'orizzonte argilloso fino a valori di permeabilità di 0.02 e di 0.1 mm/h consente una migrazione più veloce del contaminante che raggiunge la base del profilo in tempi più brevi e a concentrazioni maggiori, come si osserva rispettivamente in Figura 11a, b e in Figura 12a, b; l'assenza dello strato è rappresentata in Figura 13a, b.

Nel caso di contaminante soggetto a ritardo e degradazione appare evidente il ritardo e lo smussamento del picco di concentrazioni in arrivo alla falda dal confronto tra la Figura 11a, b e le Figure 14a, b e 15a, b, queste ultime con  $K_{oc}$  del contaminante di 120 cm<sup>3</sup>/g ed emivita rispettivamente di 3 anni e di 1 anno. Queste differenze dei tempi e delle concentrazioni in arrivo alle acque sotterranee e della distribuzione delle concentrazioni all'interno del profilo possono influire sull'impostazione delle attività di bonifica del terreno e delle acque sotterranee, in relazione per esempio alla messa in opera di pozzi di ripresa e di impianti di depurazione delle acque.

#### 5. Conclusioni

La parametrizzazione di suolo e sottosuolo mediante prove in campo ed in laboratorio, o in mancanza di queste mediante l'adozione di PTF calibrate e validate su dati sperimentali, consente di effettuare applicazioni modellistiche nella zona non satura per la valutazione del flusso idrico e del trasporto di contaminanti nel profilo analizzato. I risultati ottenuti dai modelli in lavori applicativi appaiono congruenti con la realtà e forniscono uno strumento per migliorare la comprensione dei fenomeni indagati. La valutazione mediante modelli dell'effetto delle variazioni delle caratteristiche idrauliche e strutturali del terreno e delle condizioni al contorno, quali clima, livello della falda, pratiche di gestione territoriale ed utilizzo di sostanze contaminanti rendono possibile una previsione del fenomeno in atto.



Figura 11 – a) Evoluzione della concentrazione in profondità nei diversi tempi,  $k_{argilla}$ = 0.02 mm/h; b) Evoluzione della concentrazione del lisciviato alla base del profilo.

Figure 11 - a) Concentration evolution in depth at different time in soil profile,  $k_{clay} = 0.02 \text{ mm/h}$ ; b) Leachate concentration evolution at the bottom of the profile.









Figura 13 - a) Evoluzione della concentrazione in profondità nei diversi tempi, profilo sabbioso; b) Evoluzione della concentrazione del lisciviato alla base del profilo.

Figure 13 - a) Concentration evolution in depth at different time in soil profile, sandy profile; b) Leachate concentration evolution at the bottom of the profile.



Figura 14 – a) Evoluzione della concentrazione in profondità nei diversi tempi  $k_{argilla} = 0,02 \text{ mm/h}; t\frac{1}{2} = 3 \text{ anni}; b)$  Evoluzione della concentrazione del lisciviato alla base del profilo.

Figure 14 – a) Concentration evolution in depth at different time in soil profile  $k_{clay} = 0,02 \text{ mm/h}$ ;  $t'_2 = 3 \text{ years}$ ; b) Leachate concentration evolution at the bottom of the profile



Figura 15 – a) Evoluzione della concentrazione in profondità nei diversi tempi,  $k_{argilla} = 0.02 \text{ mm/h}$ ;  $t/_2 = 1 \text{ anno; b}$ ) Evoluzione della concentrazione del lisciviato alla base del profilo.

Figure 15 – a) Concentration evolution in depth at different time in soil profile,  $k_{clay} = 0.02 \text{ mm/h}$ ;  $t^{1/2} = 3$  year; b) Leachate concentration evolution at the bottom of the profile

Inoltre l'applicazione a scenari teorici indica come la modellistica sia un potenziale strumento di valutazione di scenari complessi finalizzato alla individuazione di misure preventive/curative rispetto ad una contaminazione, sia in relazione alla redazione di programmi d'azione, anche in risposta alla Direttiva CEE 91/676, sia in relazione a progetti di bonifica, nella valutazione di tempi e di modalità di interventi. In tal caso potrebbe supportare modelli del saturo, migliorando la pianificazione e l'ottimizzazione dell'intervento per aree specifiche.

#### **Bibliografia**

Bouma J. (1989) - Using soil survey data for quantitative land evaluation. In Advances in Soil Science 9. Edited by B. A. Stewart, Springer and Verlag, Berlin, 177-213.

Brooks R.H., Corey A.T. (1964) – Hydraulic properties of porous media. Hydrology Paper 3, Colorado State University, Fort Collins.

Calzolari C., Ungaro F., Guermandi M. & Laruccia N. (2001a) - Suoli capisaldo della pianura padano-veneta: bilanci idrici e capacità protettiva. Progetto SINA Carta Pedologica, Sottoprogetto 2. Rapporto 10.1, CNR-IGES Istituto per la Genesi e l'Ecologia del Suolo, Firenze.

Calzolari C., Ungaro F., Marchetti R., Ponzoni G., Spallacci P., Guermandi M., Fumagalli L.& Mantovi P. (2001b) - I modelli MACRO e SOILN: l'esperienza del progetto SINA – Carta pedologica in aree a rischio ambientale. Modellistica e qualità ambientale dei suoli, ANPA– RTI CTN\_SSC 1/2001, Stampa ARPA Piemonte 2001, Torino, pp. 79-103

Eckersten H., Jansson P.E. & Johnsson H. (1996) - SOILN model, user's manual. 3th Ed. Comm. 96:1, Swedish University of Agricultural Sciences, Dept. of Soil Scieces, Uppsala

Fumagalli L., Guermandi M., Laruccia N. (2008) - Modellizzazione del bilancio idrico e dell'azoto in suoli della pianura reggiana per la valutazione della capacità di attenuazione all'inquinamento da nitrati di origine agricola delle acque sotterrane. Giornale di Geologia Applicata, 9 (2) 199-206 – doi: 10.1474/GGA.2008-09.2-09.0239.

Jarvis N. (1994) - The MACRO model (version 3.1) Technical description and sample simulations. Reports and dissertations 19, Swedish University of Agricultural Sciences, Dept. of Soil Sciences, Uppsala, pp. Larsson M.H & Jarvis N.J. (1999) - A dual porosity model to quantify macropore flow effect on nitrate leaching. J.Environ.Qual. 28, 1298-1307

Mantovi P., Tabaglio V., Ligabue M., Fumagalli L., Davolio R., Guermandi M., Beretta G.P., (2004) - Il Progetto GeTraMiN: Controllo della genesi trasformazione e migrazione dei nitrati dal suolo alle acque superficiali e sotterranee". Atti del Convegno Internazionale Sistemi Agricoli e Inquinamento da Nitrati, libri/ARPA Umbria, Ed. CRACE, Perugia, pp. 227-243

Mantovi P., Fumagalli L., Beretta G.P.& Guermandi M. (2006) - Nitrate leaching through the unsaturated zone following pig slurry applications. Journal of Hydrology 316, 195-212.

Marchetti R., Ponzoni G., Spallacci P., Ceotto E., Ungaro F.& Calzolari C. (2000) - Simulat-

ing water flow in areas at environmental risk with MACRO model. Model evaluation with data from lysimeter studies. Proceedings of the International Congress Vulnerabilità e Sensibilità dei Suoli. Florence, November 1999.

Marchetti, R., G. Ponzoni, and P. Spallacci. (2001) - Simulating nitrate leaching under crops fertilized with pig-slurry in lysimeters. Soil Use Manage. 17:245–253.

Marchetti R., Ponzoni G., Spallacci P. (2004) -Simulated Nitrogen Dynamics in Agricoltural Soils Fertilized with Pig Slurry and urea. J. Environ. Qual. 33 (2004), 1217–1229 (2004).

Mualem Y. (1976) - A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resources Research 12(3). Regione Emilia Romagna (2004) - Carta dei suoli regionale. R.E.R., Servizio Cartografico - Ufficio Pedologico.

Ungaro F. E Calzolari C. (1997) - Metodi indiretti per la stima delle proprieta' idrologiche del suolo. C.N.R. IGES Istituto per la Genesi e l'Ecologia del Suolo Firenze.

Ungaro, F., Calzolari, C. (2000) - Soil water content estimation: performance of available pedotransfer functions for predicting the water retention properties in areas at high environmental risk of the Pianura Padano-veneta (Northern Italy). In Atti del 7° Convegno Internazionale ICCTA Computer Technology in Agricultural Management and Risk Prevention, Firenze, 15-18 novembre 1998, 147-156.

Ungaro, F., Calzolari, C. (2001) - Using exist-

ing soil databases for estimating waterretention properties for soils of the Pianura Padano-Veneta region of North Italy. Geoderma, 99, 99-121.

Ungaro, F., Calzolari, C.,Busoni, E. (2005) -Development of pedotransfer functions using a group method of data handling for the soil of the Pianura Padano-Veneta region of North Italy. Water retention properties. Geoderma, Vol 124/3-4, 293-317

Van Genuchten, M. Th., Leij, F.J. E Yates, S.R. (1991) - The RETC Code for Quantifying the Hydraulic Functions of Unsaturated Soils. Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Office of research and Development, U.S. Environmental Protection agency, ADA, OK 74820, pp 85.

# Acquiferi contaminati da cloruro di vinile sotto un asilo nido: strategie di investigazione e rischio sanitario

## Alessandro Gargini<sup>1</sup>, Monica Pasini<sup>1</sup>, Sara Picone<sup>2</sup>, Marco Stefani<sup>1</sup>, Lorella Dall'Olio<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Università di Ferrara, Dipartimento Scienze della Terra, gga@unife.it, psnmnc@unife.it, marco.stefani@unife.it <sup>2</sup>Deltares-TNO, Utrecht (NED), sara.picone@tno.nl <sup>3</sup>Comune di Ferrara, Servizio Ambiente, l.dallolio@comune.fe.it

#### Aquifers contaminated by vinyl chloride below a kindergarten: investigation and sanitary risk assessment issues

ABSTRACT: The paper deals with a severe groundwater contamination by chlorinated ethenes and ethanes beneath the urbanized area of via Caretti immediately to the east of the ancient historical centre of Ferrara. The source of contamination are two unlined dumps located inside dismissed clay quarries and filled, during 60'-70', by a mixture of municipal solid wastes and chlorinated pitches originated from chloromethanes distillation process. The area is located in the lowest sector of the Po plain. The underground stratigraphy consists of alternate sandy and silty-clayey layers of alluvial origin. Both shallow (from unconfined to leaky-confined) and confined aquifers were involved in the migration of a mainly vinyl chloride (VC) plumes, flowing below houses to a maximum distance of 500 m from the source. Main results of site investigation are reported, mainly conducted by a multi-step direct-push drilling approach: a peak concentration, at the source, of more than  $1 \times 10^5$  ppb of VC was detected. Ethenes dominate on ethanes and VC dominates on ethenes. Main focus of risk evaluation was devoted to monitoring of vapours in indoor environments above plumes. The occurrence of fine grained sediments over the shallower aquifer seems to protect the residents from direct exposure to vapours.

Key terms: Vinyl chloride, Ferrara, Direct-push, Contaminated site, Vapours, Plume Termini chiave: Cloruro di vinile, Ferrara, Direct-push, Sito contaminato, Vapori, Plume

#### Riassunto

Lo studio riguarda un caso di forte contaminazione di acqua sotterranea, da eteni ed etani clorurati, nell'area urbanizzata di via Caretti, posta subito ad est del centro storico di Ferrara. Le sorgenti di contaminazione sono 2 discariche non controllate situate entro vecchie cave di argilla ove, durante gli anni '60-'70, venivano smaltite, assieme ai rifiuti solidi urbani, prodotti residuali di attività industriali.

L'area è situata nella porzione orientale più depressa della pianura Padana, ove il sottosuolo interessato dalla contaminazione è costituito da un'alternanza di corpi sabbiosi e limo-argillosi di origine prevalentemente alluvionale. Sia l'acquifero superficiale (da libero a semiconfinato) sia il primo acquifero in pressione sono interessati dalla migrazione di *plume*, formati soprattutto da cloruro di vinile (VC), al di sotto delle abitazioni e sviluppati per una massima estensione, finora indagata, di 500 m dalla sorgente.

Obiettivo dello studio è quello di descrivere l'approccio di investigazione, soprattutto basato su una successione *multi-step* di campagne di sondaggi e prelievi di acqua di falda con tecnica *direct-push*: è stata individuata una concentrazione di picco alla sorgente di più di 100.000 ppb di VC con, sia alle sorgenti che nei plume, gli eteni che dominano sugli etani clorurati ed il VC che domina sugli eteni.

La principale criticità del sito, in termini di valutazione del rischio sanitario, è legata al monitoraggio dei vapori negli ambienti abitati *indoor* al di sopra dei *plume*. La presenza di una copertura a granulometria fine di qualche metro di spessore al di sopra delle sabbie dell'acquifero superficiale sembra proteggere i residenti dall'esposizione diretta ai vapori che possono esalare dalla falda. Tale evidenza è confermata da un monitoraggio dei gas indoor ai punti di esposizione, laddove la convenzionale analisi di rischio di livello II sovrastima la concentrazione prevista a contatto con il recettore residente.

#### La città di Ferrara ed il cloruro di vinile

La città di Ferrara presenta un caso peculiare di contaminazione degli acquiferi. Concentrazioni assai elevate di eteni ed etani clorurati, idrocarburi clorurati alifatici cancerogeni e/o tossici con da 1 a 4 atomi di cloro (Fetter, 1999; US-EPA, 2000), si ritrovano non solo nelle acque sotterranee dell'area petrolchimica (megasito di più di 250 ha situato a poco più di 2 km a NW del centro storico) ma anche in almeno 3 siti urbani situati a "corona" attorno alla cinta delle mura rinascimentali (Figura 1).

Nel sito di Pontelagoscuro, 4 km a nord della città storica, il I acquifero in pressione (A1; Molinari et al., 2007), formato da sabbie fluviali würmiane situate fra circa 10 e 30 m di profondità, presenta un singolare *plu*- *me* di solo cloruro di vinile (1,5 km x 0,4 km di estensione), con concentrazione di picco superiore a  $1,1x10^4$  ppb (µg/L), sotto la frazione residenziale omonima (Gargini et al., 2006). Nel sito di via Caretti, a meno di 1 km ad est delle mura, sia l'acquifero superficiale, detto anche A0 (sabbie e sabbie limose alluvionali oloceniche situate fra



Figure 1. Area circostante la città di Ferrara con indicazione degli areali di contaminazione degli acquiferi da eteni clorurati. Figure 1. Sketch-map of the surroundings of the city of Ferrara with areas where aquifers are contaminated by chlorinated ethenes.

3 e 10 m da p.c.), sia l'acquifero A1 sottostante (qui situato fra 13-14 e 26 m di profondità), sono contaminati da tutta la serie degli eteni e degli etani clorurati con Cloruro di Vinile (VC), in concentrazione addirittura superiore a  $1x10^5$  ppb, nonché Tetracloroetilene (PCE) e Tricloroetilene (TCE), con concentrazioni superiori a  $3x10^4$ ppb.

Le falde sono complessivamente contaminate su un'area di 700x400 m (circa 350.000 m<sup>2</sup>). Infine nel sito di via del Lavoro, a meno di 1 km ad ovest della città, la contaminazione da eteni clorurati, soprattutto da *cis*-1,2-Dicloroetilene (DCE), raggiunge livelli di più di  $1x10^3$  ppb ed interessa l'acquifero libero costituito da un paleo-alveo sabbioso olocenico.

Nel caso di via Caretti, la falda confinata è interessata da una contaminazione di VC a più di  $6x10^3$  ppb, proprio sotto un asilo nido di imminente apertura. Nel territorio comunale di Ferrara, una tipologia di contaminazione normalmente caratteristica, come tipo d'analiti e concentrazioni, di impianti petrolchimici è sviluppata in aree urbane residenziali, fatto che ha suggerito il titolo di questa memoria. Le aree contaminate non sono situate a valle idraulica dell'area petrolchimica di Ferrara, sede di attività di bonifica per la contaminazione, sia dell'acquifero libero che del I acquifero in pressione, da alifatici clorurati. Le sorgenti di contaminazione sono legate allo smaltimento improprio, negli anni 60'-70', di rifiuti industriali in discariche di RSU prive di sistema di impermeabilizzazione, o comunque in discariche non controllate, disperse nel territorio comunale ed ospitate in vasche interrate di zuccherifici dismessi o in ex-cave di argilla (Pasini et al., 2008).

Questa memoria esamina il sito di via Caretti, caratterizzato dalle massime concentrazioni di inquinanti e dalle maggiori criticità per una destinazione d'uso residenziale dell'area. Questo contributo illustra il modello geologico ed idrogeologico concettuale, basato sulle indagini intraprese dagli autori nel periodo 2004-2008, definisce il quadro di contaminazione degli acquiferi ed analizza la valutazione del rischio sanitario. Di fatto, nel sito, almeno 3 *plume* di contaminanti organici, in differenti corpi acquiferi sabbiosi, migrano lentamente, da 30-40 anni, al di sotto di aree residenziali.

#### Storia del sito "Caretti" e della sua investigazione

L'area situata subito ad est della cinta muraria rinascimentale di Ferrara, il cosiddetto Quadrante Est, attraversato in senso meridiano da via Caretti (Figura 2), è una parte della città che da circa 50 anni sta subendo un'intensa trasformazione urbanistica, passando da una vocazione agricola ed in parte estrattiva ad una fortemente residenziale. A cavallo della II guerra mondiale il territorio aveva ancora una vocazione esclusivamente agricola e l'attività estrattiva era legata alla coltivazione di argilla, in una serie di cave a cielo aperto distribuite su un fronte di circa 600 m di lunghezza, per la fabbricazione di laterizi in una attigua fornace. A partire dall'inizio degli anni '60 e per circa un decennio, le cave di prestito, ormai dismesse, vennero impiegate come discariche per lo smaltimento dei rifiuti solidi urbani della città mescolati, in alternanza, con rifiuti inerti. Le attività di smaltimento si sono concentrate soprattutto in 2 corpi di discarica, denominati nella presente memoria "Discarica Nord" (DN) e "Discarica Sud" (DS) (Figura 2), distanti fra loro circa 400 m in direzione meridiana, anche se riporti e riempimenti hanno interessato, presumibilmente, un'area più grande.

L'attività di smaltimento rifiuti è terminata all'inizio degli anni '70 e, da allora, solo i mound di terreno di copertura hanno identificato la posizione dei vecchi corpi di discarica. Successivamente la zona è stata soggetta ad un intenso sviluppo urbanistico, in particolare nel periodo 1996-2004, con un'espansione residenziale presso la exfornace e le cave/discariche, con alcune abitazioni edificate addirittura direttamente sulle discariche di rifiuti. Data la natura non controllata delle discariche (attive in un periodo antecedente alla entrata in vigore della normativa tecnica sulle discariche controllate) ed a causa dello smaltimento di reflui industriali avvenuto contestualmente a quello dei RSU, dai corpi dei rifiuti (identificabili come sorgenti di contaminazione) si sono formati plume di contaminazione che hanno iniziato a migrare vicino e sotto l'area urbanizzata.

A seguito del rinvenimento da parte degli organi di controllo, nel dicembre 2000, di cumuli di terreno contaminato da idrocarburi in aree di cantiere edilizio presso l'area della ex fornace, sono stati richiesti alle società costruttrici piani di caratterizzazione della contaminazione. Da tali piani è emersa una intensa contaminazione in falda da alifatici clorurati sia presso DS (maggio-giugno 2003) sia presso DN (novembre 2003). Il piano di espansione edilizia in questa seconda area è stato poi abbandonato a seguito degli eventi.

Il comune di Ferrara, conseguentemente, ha preso direttamente in carico, a partire dal 2004, la gestione della caratterizzazione. Per oltre 4 anni, l'intera area è stata soggetta ad un programma di indagine geologica ed idrogeologica che, in un primo momento, è stata condotta dal Gruppo di Idrogeologia dell'Università di Ferrara per conto del comune di Ferrara (2004-2005), poi direttamente dal Servizio Ambiente del comune di Ferrara sotto il coordinamento scientifico dell'Università.

Notevoli sono state le sfide poste dalla contaminazione, sia in termini di investigazione, sia di gestione d'emergenza del rischio sanitario. Essendo l'area intensamente urbanizzata, la caratterizzazione si è dovuta adattare ai vincoli introdotti dall'inurbato. In termini di rischio sanitario, data la volatilità dei composti inquinanti, la migrazione dei vapori attraverso l'insaturo verso gli ambienti *indoor* ha rappresentato la criticità maggiore, dato che le falde non sono sfruttate localmente da pozzi, salvo usi marginali per uso irriguo in aree comunque non raggiunte dall'inquinamento. Per tale motivo, per la valutazione del rischio sanitario un contributo importante è stato fornito da TNO-Deltares, istituto di ricerca e di indagine ambientale di Utrecht (Paesi Bassi) con specifiche competenze nello studio della migrazione di inquinanti in fase gassosa.

Una particolare sfida è derivata dalla difficoltà interpretativa del modello geologico del sottosuolo, caratterizzato da complessi corpi acquiferi sabbiosi, in parte compartimentati da livelli a bassa permeabilità (acquicludi: limi argillosi, argille e torbe), in parte in connessione idraulica diretta per amalgamazione o indiretta tramite drenanza attraverso livelli idrodinamicamente definibili come acquitardi, formati da limi e limi sabbiosi. La locale discrepanza fra la stratigrafia del sito e le chiavi interpretative già codificate in letteratura per l'idrostratigrafia della bassa pianura Ferrarese (REGIONE EMILIA-ROMAGNA & ENI-AGIP, 1998; Molinari et al., 2007), hanno reso necessaria una ricostruzione della evoluzione sedimentaria specifica dell'area.

#### Materiali e metodi per la caratterizzazione

Le attività di caratterizzazione si sono svolte in fasi successive. Ogni fase tendeva ad acquisire maggiori conoscenze sulla stratigrafia locale, sui rapporti fra acquiferi e sulla distribuzione della contaminazione nel sottosuolo. Elenchiamo qui le tipologie di investigazione impiegate (Figura 2), alcune delle quali di tipo innovativo, rimandando ai 2 capitoli successivi per la definizione del modello concettuale di sito, rispettivamente geologico ed idrogeologico.



Figura 2. Area urbanizzata di via Caretti: localizzazione delle discariche, indicazione delle attività di investigazione, morfologia della superficie piezometrica dell'acquifero A1 (settembre 2008).

Figure 2. Via Caretti residential area: landfills location, indication of investigation activities, head contours of A1 aquifer (September 2008).

Per la definizione delle geometrie dei litosomi acquiferi e non acquiferi, oltre che basarsi sui dati esistenti derivati dalle indagini pregresse relative al periodo 2000-2003, sono stati effettuati: 7 sondaggi a carotaggio continuo (n. 6 fino a circa 30 m da p.c., n. 1 spinto fino a 55 metri da p.c.); 8 sondaggi con tecnica *direct-push* (Nielsen & Nielsen, 2006) con carotaggio continuo fino a circa 20 m da p.c.

Per la ricostruzione della morfologia delle superfici piezometriche e per la definizione dei rapporti di drenanza fra acquiferi sono stati perforati e completati un totale di 12 piezometri, di cui 4 attingenti all'acquifero più superficiale (profondità non superiore a 8 m da p.c.), 7 spinti fino a circa 30 m di profondità ed 1 (prof. maggiore di 50 m da p.c.) attingente all'acquifero in pressione più profondo (A2). É stata effettuata la battitura topografica dei bocca-foro con GPS differenziale in modalità RTK (*Real Time Kinematics*).

Per le indagini idrochimiche sulla contaminazione sono stati campionati, più volte negli anni, i suddetti piezometri (con tratto filtrato "completo" relativamente agli acquiferi indagati); per ottenere, invece, una ricostruzione tridimensionale dei plume, tramite analisi chimiche puntuali multi-profondità, sono stati effettuati, in 2 round successivi, 24 sondaggi con tecnica direct-push, tecnologia di investigazione fondamentale in contesti urbanizzati come quelli in esame. Il limite dell'indagine direct-push, ai fini dello studio di un plume, è la non ripetibilità dell'analisi nel singolo punto di indagine; diviene essenziale, invece, nella fase di investigazione, per ottenere uno snapshot istantaneo 3D del plume così da individuarne struttura e direzione di migrazione, soprattutto se in presenza di falde di cui è difficilmente conoscibile la struttura del campo di moto in base a semplici misure piezometriche.

Tutte le analisi chimiche sono state effettuate con simile metodica (anche se non sempre con i medesimi laboratori), adottando il metodo EPA 5030b *purge & trap*: un volume conosciuto di campione (5-25 ml) viene iniettato in un *sparger vial* situato nel *purge & trap*; attraverso un flusso costante di un gas inerte (elio) i composti volatili sono strippati e poi assorbiti nella *trap*. La fase assorbita è stata poi termicamente de-assorbita e analizzata con un GC-MMS (metodo EPA 8260b).

Per quanto riguarda la fase vapore sono state effettuati: 2 soil gas survey (Russel Boulding & Ginn, 2003), nel novembre 2004 e 2006 relativamente al primo metro di terreno e per un totale di 44 punti di controllo; monitoraggio dei gas *indoor* in scantinati e piani terra di 11 abitazioni localizzate sopra le zone a maggior concentrazione di contaminanti in falda superficiale. Quest'ultimo è stato eseguito con tecniche di campionamento attivo e passivo. Il campionamento attivo è stato conforme al metodo USEPA TO-17 (US-EPA, 1999), utilizzando tubi di campionamento (Ø 89 mm) contenenti 300 mg di Unicarb, filtro molecolare al carbonio; sono stati raccolti campioni con un flusso di 30 o 40 mL min<sup>-1</sup> per la durata di un'ora. Il campionamento passivo è stato eseguito utilizzando gli stessi tubi unitamente ad una capsula per la diffusione e lasciando i campionatori una settimana nei siti prescelti. I campioni (attivi e passivi) sono stati analizzati tramite desorbimento termico e gas cromatografia di massa.

Per la verifica delle condizioni di rischio sanitario e per il confronto con le concentrazioni di vapori rilevate tramite monitoraggio, sono stati applicati modelli analitici per l'analisi di rischio sanitario di livello II: RISC (BP, 2001) e VOLASOIL (Waitz, 1996).

# Evoluzione sedimentaria e modello geologico concettuale del sottosuolo

La ricostruzione del sottosuolo si è basata, oltre che sui sondaggi espressamente realizzati per lo studio del sito, su particolari linee sismiche realizzate per la ricerca di idrocarburi e sulla raccolta critica dei dati geognostici pregressi, organizzati in un geodatabase. Le prime centinaia di metri di sottosuolo del sito sono dominate da sedimenti di piana alluvionale e deltizia, d'età tardoquaternaria. La dinamica deposizionale di questi corpi è stata controllata dalle grandi fluttuazioni climatiche ed eustatiche indotte dall'alternanza di fasi glaciali ed interglaciali; inoltre l'architettura stratigrafica è stata anche influenzata dall'attiva deformazione delle strutture fragili e plicative legate al fronte sepolto della catena appenninica (Stefani & Vincenzi, 2005). L'area considerata corrisponde alla porzione sud-orientale dell'anticlinale di Ferrara e mostra un rapido aumento degli spessori delle unità stratigrafiche subito a sud del sito indagato (Figura 3). La minore profondità dei corpi acquiferi al di sotto dell'area di Via Caretti e a nord di essa (parte settentrionale del profilo di Figura 3) li espone ad una più facile contaminazione.

In questa area, i primi 55 metri di sottosuolo sono formati da tre corpi di sabbie fluviali da medio-fini a medio-grossolane, alternate a sedimenti, prevalentemente fini, di piana alluvionale (Figure 4, 5).

(a) Fra i 55 e i 53 m di profondità, vi è un corpo acquitardo-acquicludo, formato da argille e limi di piana deltizia, presumibilmente deposti durante la fase di raffreddamento climatico e caduta eustatica precedente la penultima glaciazione.

(b) Fra 51 e 34 m, segue un potente corpo acquifero, formato da sabbie fluviali di granulometria media, talvolta grossolana. Sia la base che il tetto di questo corpo sembrano netti. Il contesto stratigrafico regionale suggerisce l'attribuzione di questo corpo al secondo acquifero confinato, noto come A2 nella classificazione idrostratigrafica della Regione Emilia-Romagna (Molinari et al., 2007). Nell'area considerata, questo corpo sabbioso ha





uno spessore compreso fra i 15 ed i 20 m. Esso si depose, probabilmente, in fiumi a treccia di media pianura fredda alluvionale, durante la fase di stazionamento basso del livello eustatico, associata alla penultima glaciazione. Il contesto stratigrafico suggerisce un'ampia continuità laterale di questo corpo.

(c) Al di sopra vi è un nuovo corpo di acquicludo, con uno spessore di 8-10 m, formato da argille, argille organiche e subordinate argille limose e limi da esondazione. Questo corpo è visibile fra i 34 e i 26 m di profondità e presenta un livello più limoso intorno ai 32 m. Registra parte dell'intervallo cronologico che separa le ultime due glaciazioni, in condizioni climatiche temperate e di livello eustatico alto (Tirreniano Auct.).

(d) Si passa quindi ad un nuovo corpo, identificabile con l'acquifero A1, fra i 26 e i 13 m. La falda ospitata da questo livello presenta i più elevati livelli di contaminazione. Sia la base che il tetto del corpo sono netti e fortemente ondulati, corrispondendo a due superfici di discordanza erosiva, associate a marcate soglie di permeabilità (Figure 4, 5). Ulteriori superfici erosive sembrano presenti all'interno del corpo sabbioso. A causa di queste ripetute erosioni, lo spessore cumulativo delle sabbie è fortemente variabile lateralmente. Le sabbie fluviali mediogrossolane si deposero in fiumi a treccia, durante fasi di stazionamento basso del livello marino associate all'ultima glaciazione (Glaciazione Würmiana delle Alpi). Come in parecchie altre aree della circostante pianura, questo corpo di sabbie appare bipartito da un livello di argille ed argille organiche, discontinuo fin dall'origine e che è stato in ogni caso assai spesso rimosso dalla successiva erosione fluviale. Nel complesso, questo corpo sabbioso presenta un'elevata permeabilità e trasmissività idraulica, particolarmente in direzione est-ovest. Verso sud, esso si approfondisce rapidamente, più lentamente verso est, fino ad affiorare ampiamente al fondo dell'attuale Mare Adriatico settentrionale.

(e) Alla superficie erosiva al tetto di A1 si sovrappongono, in discordanza, argille e limi giallo brunastri di pianura alluvionale, a profondità comprese fra i 20 e gli 11 m. Questi sedimenti si deposero, verosimilmente, durante le fasi tardive di risalita eustatica e di trasgressione del mare Adriatico, uniformando progressivamente la paleomorfologia dell'area.

(f) I 10 m di sottosuolo più prossimi alla superficie sono interamente formati da sedimenti di piana alluvionale-deltizia olocenica. L'area si trovava infatti nei pressi del punto di divergenza dei canali deltizi del Po, poco a nord del limite di influenza dei fiumi appenninici.



Figura 4. Profilo geologico B-B' a direzione circa W-E con distribuzione della concentrazione di cloruro di vinile nei prelievi *direct-push*. *Figure 4. Geological profile A-A' with concentration of VC from direct-push sampling points*.





Figure 5. Concentration of VC (left) and of the sum PCE+TCE (right) from direct-push sampling points along the B-B' profile.

La fase di massima trasgressione fu associata a diffusi impaludamenti d'acqua dolce, testimoniati da livelli di argille organiche, dalla permeabilità particolarmente bassa. L'area del sito non è mai stata interessata dal passaggio di alvei principali del Po, per cui è dominata da sedimenti fini, argille e limi di piana interalvea, associati a sabbie fini e limose, legate ad alvei minori, da rotta e divagazione interalvea; in altri momenti si sviluppavano paludi dolci, sede di accumulo torboso. In epoca etruscoromana e medievale, l'area si trovava presso il piede settentrionale dell'argine naturale del ramo principale del Po. I sedimenti di età protostorica e storica nell'area considerata sono perciò assai sottili o assenti, al contrario di quanto avviene poco a sud (Figura 3). Le sabbie di riempimento dei paleoalvei minori costituiscono l'acquifero A0 e sono ricoperte da argille, argille limose e argille organiche di piana inondabile e palude dolce, che presentano, in genere, bassi livelli di permeabilità. Quest'articolata evoluzione ambientale ha prodotto una stratigrafia molto complessa, che produce rapide variazioni laterali di permeabilità.

#### Le falde idriche del sito di Via Caretti

Alla scala di sito è individuabile un sistema multiacquifero (fino ad una profondità di poco superiore a 50 m da p.c.) formato da 3 acquiferi a dominante sabbiosa variamente separati da unità *aquitard/aquiclude* con spessore e composizione variabile (Figure 4, 5).

L'acquifero A0 mostra geometrie lentiformi e la mancanza di una chiara continuità spaziale sia in senso orizzontale che verticale. Il tetto si rinviene in genere a profondità comprese tra 4 e 5 m da p.c; lo spessore varia fra 1,5 e 6 m. Pur essendo il più prossimo alla superficie, A0 si presenta in condizioni di semiconfinamento per la presenza di una copertura limo-argillosa abbastanza continua di 2-4 m di spessore pressocchè costante su tutto il sito. La profondità del livello piezometrico da p.c. (e quindi della zona di saturazione dell'aquitard superficiale) in magra (Settembre) è compresa tra 0,7 e 1,9 m da p.c.; l'escursione media fra magra e morbida è 0,6 m. La ricostruzione della direzione di flusso della falda in esso ospitata mostra una direzione di flusso da Sud - Sud Ovest verso Nord - Nord Est, in sostanza dal paleo-alveo del Po di Ferrara-Volano (visibile all'estremità meridionale del profilo in Figura 3) verso Nord, con assi di drenaggio locali originati da paleo-canali a maggiore spessore. Il gradiente idraulico della falda si situa attorno a  $2x10^{-3}$ . Risulta localmente sfruttato, anche se non in corrispondenza delle aree contaminate, da pozzi di grande diametro per uso domestico (irrigazione di orti e giardini). La conducibilità elettrica a 25°C è attorno ai 2500 µS/cm.

L'acquifero in pressione A1 ha una superficie piezometrica che si attesta a quote in media leggermente inferiori a quelle di A0. Il flusso di falda ha una direzione incerta con una superficie piezometrica a bassissimo gradiente (fra  $1x10^{-3}$  e  $4x10^{-4}$ ): tendenzialmente il flusso è diretto verso i quadranti occidentali (Figura 2), con direzione opposta alla direzione di flusso regionale dell'acquifero attesa a scala regionale per A1. La causa sembra dovuta agli effetti indotti dagli emungimenti industriali situati nell'area del petrolchimico più ad ovest. La conducibilità di A1 è attorno ai 1000-1600  $\mu$ S/cm. La falda in esso contenuta non è sfruttata localmente.

Non è stato possibile, per mancanza di punti di controllo, ricostruire il campo di moto della falda ospitata in A2; il livello piezometrico è inferiore a quello dei 2 acquiferi sovrastanti (di circa 1 m). La conducibilità è attorno ai 600  $\mu$ S/cm, tipica dell'acquifero A1 nella porzione occidentale della provincia di Ferrara. La falda è sfruttata da pozzi ad uso irriguo, alcuni di essi presenti all'interno dell'area di studio anche se non risultati contaminati.

A0 ed A1 sono molto più connessi idraulicamente fra loro di quanto non siano A1 ed A2, almeno alla scala del sito; ciò, oltre che dalla pervasività in cui si è diffusa la contaminazione in A1, è testimoniato dalla maggiore affinità idrochimica (conducibilità elettrica) di A1 ad A0. La posizione relativamente elevata delle sabbie glaciali alla scala del sito, rispetto ai modelli a scala regionale, e lo scarso isolamento idraulico di A1 rispetto ad A0 hanno determinato la forte contaminazione di A1, come illustrato al prossimo capitolo.

#### Il profilo di contaminazione

Il profilo di contaminazione del sito è costituito dalle sorgenti (2 corpi principali di rifiuti eterogenei, DN e DS) e da un *pattern* complesso di *plume* di organici in migrazione dalle sorgenti sia in A0 che in A1. Di fatto A2 è risultato non contaminato, salvo la presenza di 1 solo analita in concentrazione appena superiore alla CSC.

Tabella 1. Denominazione, formula bruta e principali parametri fisico-chimici degli inquinanti presenti negli acquiferi del sito. Per ogni proprietà sono evidenziate le 5 specie più mobili. Dato derivati da: US-EPA (2004)

Table 1. Main chemical and physico-chemical parameters of relevant contaminants for the site. For each parameter, the five most mobile ones are put in evidence. Data from: US-EPA (2004)

NOME - SIGLA	FORMULA	SOLUBILITÀ IN ACQUA@25C° (μg/L)	COSTANTE DI HENRY@25C° atm.m <sup>3</sup> /mol)	K <sub>oc</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
TETRACLOROETILENE - PCE	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	200.000	1,8x10 <sup>-2</sup>	155
TRICLOROETILENE - TCE	C <sub>2</sub> HCI <sub>3</sub>	1.470.000	1,0x10 <sup>-2</sup>	166
cis-1,2-DICLOROETILENE - DCE	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.500.000	4,1x10 <sup>-3</sup>	36
trans-1,2-DICLOROETILENE - DCE	$C_2H_2CI_2$	6.300.000	9,4x10 <sup>-3</sup>	53
1,1 – DICLOROETILENE - DCE	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2.250.000	2,6x10 <sup>-2</sup>	59
CLORURO DI VINILE - VC	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CI	8.800.000	2,7x10 <sup>-2</sup>	19
TETRACLOROETANO - PCA	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	1.100.000	2,4x10 <sup>-3</sup>	116
TRICLOROETANO- TCA	$C_2H_3CI_3$	1.330.000	1,7x10 <sup>-2</sup>	110
1,1-DICLOROETANO- DCA	$C_2H_4CI_2$	5.060.000	5,6x10 <sup>-3</sup>	110
TRICLOROMETANO - TCM	CHCl₃	8.940.000	3,7x10 <sup>-3</sup>	79
BENZENE - B	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1.790.000	5,5x10 <sup>-3</sup>	59
TOLUENE - T	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	526.000	6,6x10 <sup>-3</sup>	182
ETILBENZENE - E	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	169.000	7,9x10 <sup>-3</sup>	363
XYLENI - X	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	161.000-185.000	5,2-7,6x10 <sup>-3</sup>	363-407

#### Le sorgenti

I due corpi di rifiuti (DN, DS), la cui localizzazione nel sottosuolo è stata definita anche tramite prospezione geoelettrica effettuata per conto del comune di Ferrara, sono costituiti da un ammasso, prevalentemente presente nella parte alta, di inerti, macerie e rottami metallici in matrice limosa argillosa, ricoprente rifiuti urbani, fanghi di lavorazione e ceneri. Lo spessore complessivo varia fra 1 e 8 m (il massimo è per DS); è presente una copertura di terra di riporto compresa tra 0,4 e 1,8 m.

I risultati analitici sui campioni di rifiuti prelevati nei sondaggi effettuati nel corpo discarica hanno mostrato superamento dei limiti per Arsenico, Cromo totale, Nichel, eteni clorurati, idrocarburi policiclici aromatici. Evidenze di vario tipo, incluso il *fingerprinting* isotopico, indicano che nelle discariche vennero smaltite peci clorurate, o comunque residui della distillazione industriale di cloro-metani, contenenti o originanti miscele liquide tipo DNAPL di eteni ed etani clorurati (Tabella 1). Si rimanda a Pasini et al. (2008) per la trattazione specifica dell'argomento.

A causa della profondità delle discariche vi è una continuità diretta fra ammasso dei rifiuti e litosomi sabbiosi lentiformi dell'acquifero A0 (Figure 4, 5); quanto alle sabbie di A1, sotto le discariche sono ricoperte da uno strato limo-argilloso variabile fra 1 e 4 m, localmente assai limoso. Pertanto è comprensibile come la struttura idrogeologica in corrispondenza delle zone sorgente, unita alla natura non controllata delle discariche ed al carattere di fluidi più densi dell'acqua degli inquinanti originari, ha reso molto facile che la contaminazione abbia potuto migrare, anche e soprattutto, entro l'acquifero A1.

Per ciascuna delle 2 sorgenti si ipotizza il seguente modello concettuale di migrazione della contaminazione: la fase pura carica di solventi si è accumulata al fondo dei corpi di discarica, è migrata sia entro A0 sia, a seguito dell'attraversamento del sottile livello limoso, entro A1, generando in ambo i casi dei plume che sono poi migrati entro i 2 acquiferi. Di conseguenza la contaminazione più intensa in falda è presso le sorgenti (Figure 6, 7); nell'acquifero A1 (Tabella 2) si arriva alla concentrazione massima mai registrata, per la somma di tutti i clorurati, pari a circa 350.000 ppb in DS. Gli eteni clorurati dominano il quadro di contaminazione, con un rapporto 10/1 rispetto agli etani, mentre il VC domina il profilo degli eteni (Tabella 2). L'analita sempre dominante è quindi il VC, ad eccezione dell'A1 in DS dove è in concentrazione confrontabile con altri eteni, evidentemente

Tabella 2. Massime concentrazioni dei principali inquinanti (espresse in mg/L), con indicazione dei rapporti di concentrazione, rilevate in falda presso le sorgenti e nei *plume*; lo sfondo delle celle è gradato in relazione all'ordine di grandezza della concentrazione. Fra parentesi è espressa la Concentrazione Soglia di Contaminazione ai sensi del DL 152/99. BDCM: bromodiclorometano; DCP: dicloropropano.

Table 2. Peak concentrations of relevant contaminants (mg/L) in the aquifers, with some indications of concentration ratios, at the sources and in the plumes (the gradation of table cells is based on concentration order of magnitude). Between brackets is Contamination Concentration Threshold according italian law DL 152/99. BDCM: bromodichloromethane; DCP: dichloropropane.

			DISCAR	ICA NORD		DISCARICA SUD					
FAMIGLIA DI A- NALITI		A0		A1a		A	0	A1a			
	(030)	sorgente	plume	sorgente	plume	sorgente	plume	sorgente	plume		
	VC (0.5)	2.9x10⁴	1x10 <sup>2</sup>	<u>1.1x10⁵</u>	1.9x10⁴	5x10 <sup>3</sup>	1x10 <sup>3</sup>	<u>1.7x10⁵</u>	6.1x10 <sup>2</sup>		
	1,1-DCE (0.05)	7.3x10 <sup>2</sup>		1.8x10 <sup>2</sup>	1.2x10 <sup>3</sup>			5.5x10 <sup>3</sup>	5.0x10 <sup>2</sup>		
	1,2-DCE <i>cis</i> (60)	6.2x10 <sup>3</sup>		5.3x10 <sup>3</sup>	1.1x10 <sup>4</sup>			3.9x10 <sup>4</sup>	6.6x10 <sup>1</sup>		
ETENI CLORU-	1,2-DCEtrans			1.4x10 <sup>2</sup>			2.3x10 <sup>2</sup>	7.7x10 <sup>2</sup>			
RATI	<b>TCE</b> (1.5)	6.1x10 <sup>3</sup>		1.5x10 <sup>2</sup>		5.2x10 <sup>1</sup>	1.5x10 <sup>2</sup>	7.7x10⁴	2.1x10 <sup>3</sup>		
	PCE (1.1)	1.0x10 <sup>3</sup>		2.3x10 <sup>2</sup>	3.1x10 <sup>1</sup>	1.1x10 <sup>2</sup>	1.4x10 <sup>3</sup>	3.2x10⁴	3.8x10 <sup>3</sup>		
	TOTALE	4.3x10 <sup>4</sup>	1x10 <sup>2</sup>	<u>1.2x10⁵</u>	3.1x10 <sup>4</sup>	5.2x10 <sup>3</sup>	2.8x10 <sup>3</sup>	<u>3.2x10⁵</u>	7.1x10 <sup>3</sup>		
	VC/totale eteni	0,67	1	0,92	0,61	0,96	0,36	0,53	0,09		
	1,2-DCA (810)							2.2x10 <sup>3</sup>			
ETANI CLORU-	1,1,2-TCA (0.2)	8.6x10 <sup>2</sup>		1.5x10 <sup>2</sup>				6.7x10 <sup>3</sup>	7.9x10 <sup>1</sup>		
RATI	1,1,2,2-PCA (0.05)	1.4x10 <sup>3</sup>		3.2x10 <sup>2</sup>				2.6x10 <sup>4</sup>	6.9x10 <sup>2</sup>		
	TOTALE	2.3x10 <sup>3</sup>		4.7x10 <sup>2</sup>				3.5x10⁴	7.7x10 <sup>2</sup>		
	Etani/Eteni	0,05	0	0,004	0	0	0	0,11	0,11		
ALO-ALCANI	<b>TCM</b> (0.15)	1.7x10 <sup>3</sup>		6.0x10 <sup>2</sup>				1.0x10⁴	1.9x10 <sup>2</sup>		
	BDCM (0.17)	1.2x10 <sup>3</sup>				1.5x10 <sup>1</sup>					
	1,2-DCP (0.15)					1.3x10 <sup>1</sup>					



Figura 6. Somma degli alogenuri alifatici in tutti i punti di indagine (prelievi *direct-push* e piezometri) per l'acquifero A0 relativamente al periodo 2004-2008.

Figure 6. Post-map of total concentration of halogenated aliphatic for A0 aquifer in direct-push drillings and piezometers (2004-2008 time span).

per una maggiore quantità di fase pura (formata presumibilmente all'origine da PCE+TCE) migrata verso il basso.

#### I plume

Nell'acquifero A0 i *plume* in uscita dalle sorgenti sono spazialmente limitati, per la minore continuità dei litosomi sabbiosi. Si ha la formazione di un vero e proprio *plume* di eteni clorurati (max conc.: PCE a 1430 ppb; VC a circa 1000 ppb) sviluppato secondo il flusso di falda per circa 200 m verso nord rispetto a DS (Figura 6), con i punti di controllo di monte del tutto privi di contaminazione. Dalla discarica nord, invece, non si ha la migrazione attiva di un *plume* significativo; la contaminazione sembra prevalentemente scendere verso il basso preferendo la migrazione in A1, anche per la terminazione la-terale di A0.

Nell'acquifero A1, più esteso arealmente, si ha la formazione di 2 *plume* originati al di sotto delle sorgenti ed in migrazione, rispettivamente, da DS verso nord (per circa 200 m) e da DN verso ovest-nord ovest (per circa 500 m, fino a valori di VC in frangia periferica pari a 80 ppb). Dato l'aumento di spessore di A1 verso W-NW e la vicinanza relativa fra le 2 sorgenti, di fatto il *plume* di VC in migrazione verso ovest (Figura 5b, Figura 7) è probabile frutto della coalescenza di 2 *plume* distinti.

Da un punto di vista composizionale si rileva la assenza degli etani nei *plume* oltre alla sempre maggiore dominanza del VC rispetto agli altri eteni. Il *plume* in migrazione dalle 2 sorgenti in A1 è di fatto costituito da solo VC; solamente presso la sorgente vi è presenza importante di *cis*-1,2-DCE (Figura 8). In DS, dove come abbiamo visto una maggiore quantità di fase pura deve essere migrata verso A1 dall'alto, il VC non domina ma è minoritario rispetto a PCE e TCE.

Le concentrazioni riportate in Tabella 2 sono i picchi mai registrati in ogni zona per ogni acquifero; vi è da



Figura 7. Somma degli alogenuri alifatici in tutti i punti di indagine (prelievi *direct-push* e piezometri) per l'acquifero A1 relativamente al periodo 2004-2008.

*Figure 7.* Post-map of total concentration of halogenated aliphatic for A1 aquifer in direct-push drillings and piezometers (2004-2008 time span).



Figura 8. Variazione della concentrazione di eteni clorurati (espressa in  $\mu$ eq/L) rilevata al piezometro P9, perforato alla sorgente discarica nord entro l'acquifero A0. Il laboratorio per il 2004 è diverso da quello per il 2007-2008.

Figure 8. Variation of the concentration of chlorinated ethenes ( $\mu eq/L$ ) for P9 piezometer, drilled at the north landfill in A0 aquifer. Employed lab for 2004 is different from that one for 2007-2008.

Figura 9. Variazione della concentrazione di VC e cis-1,2-DCE (espressa in  $\mu$ eq/L) e del loro rapporto lungo l'asse longitudinale del *plume* in uscita dalla sorgente discarica Nord nell'acquifero A1.

Figure 9. Variation of the concentration of VC and cis-1,2-DCE ( $\mu$ eq/L) and of their ratio along longitudinal axis of the plume migrating away from north landfill in Al aquifer.



considerare, comunque, che, tenendo in considerazione i piezometri (campionabili ripetutamente nel tempo), si assiste, dal 2004 al 2008, a forti variazioni della concentrazione degli analiti, con anche la scomparsa di alcuni di essi in alcuni piezometri. Il VC risulta sempre presente ma notevolmente abbattuto (di 1-2 ordini di grandezza, Figura 9), con una componente di variazione interannuale ed una stagionale (la concentrazione in A0 aumenta nella stagione fredda ed umida e cala nella stagione estiva). Ad esempio la massima concentrazione di VC rilevata in A0 per DN è stata pari a 28.561 ppb (piezometro P9, 2004); lo stesso piezometro, nei campionamenti successivi, ha mostrato un decremento della concentrazione fino a 1.117 ppb nell'ultimo campionamento effettuato a giugno 2008.

Tale attenuazione non deve essere interpretata con un meccanismo in atto di attenuazione naturale ma con la variabilità analitica derivante dal mutare, nel tempo, delle condizioni idrologiche (di ricarica e di livello della falda) ed anche con piccole variazioni nelle modalità di analisi o anche nella temperatura esterna all'atto del campionamento che, evidentemente, possono apportare notevoli variazioni al risultato analitico. Rimane il fatto che nel 2008 abbiamo ancora, comunque, una intensa contaminazione con concentrazioni di VC nell'ordine di grandezza, almeno, di 1x10<sup>3</sup> ppb, quindi 10.000 volte maggiore della CSC (Concentrazione Soglia di Contaminazione).

#### Monitoraggio dei vapori e rischio sanitario

Concentrazioni così elevate di composti volatili in falda pochi metri al di sotto delle abitazioni, unite al fatto che la falda medesima, almeno all'interno dell'area contaminata, non è utilizzata da pozzi, indicano la migrazione dei vapori dalla falda superficiale ed intermedia, attraverso l'insaturo, come percorso di migrazione più critico ai fini della valutazione del rischio sanitario.

Gli alifatici clorurati rilevati negli acquiferi sono caratterizzati da un coefficiente di partizione tra la fase liquida e la fase gassosa (costante di Henry adimensionale) molto più grande di  $2,5 \times 10^{-5}$  (Jury et al., 1983), di conseguenza tendono a vaporizzare e potenzialmente a migrare come gas nel sottosuolo.

Potenzialmente possono quindi accumularsi all'interno delle abitazioni andando a costituire un rischio per la salute umana (questo vale soprattutto per i composti ritenuti cancerogeni, come il VC ed il Benzene fra gli aromatici; IARC, 1995). I processi che influenzano in modo significativo la migrazione di vapori indoor sono i gradienti di pressione (Hers et al., 2000b; McHugh et al., 2006), i fattori legati alle caratteristiche proprie di un edificio (Fugler & Adomait, 1997) e la biodegradazione nella zona insatura (Johnson et al., 1999; Hers et al., 2000; Lahvis, 2005). Il VC, in particolare, ha una capacità di migrazione ancora maggiore in virtù della elevata solubilità in acqua, del basso ritardo subito per processi di adsorbimento alla matrice solida organica (Tabella 1) ed anche per una relativa stabilità chimica in ambiente anaerobico (tipico degli acquiferi indagati): quindi viene veicolato facilmente in falda e, se trova una "via" di migrazione in fase di vapore verso l'alto, tende ad accumularsi negli ambienti confinati in superficie. La estrema mobilità ambientale, e quindi la elevata pericolosità, del VC è ben messa in evidenza dal grafico di Figura 10.

Le due indagini di *Soil Gas Survey* (Figura 11) hanno messo in evidenza la presenza di Idrocarburi Aromatici (Benzene, Toluene, Xyleni, alchilbenzeni) e di PCE, sia lungo una fascia parallela a via Caretti e posta al limitare della discarica Sud, sia presso alcune abitazioni al margine di DN, in alcuni casi con concentrazione maggiore di 0,003 mg/Nm<sup>3</sup> (Normal m<sup>3</sup>) di aria (fino a 0,313 mg/m<sup>3</sup> per il Toluene, 0,073 mg/m<sup>3</sup> per il PCE e 0,800 mg/m<sup>3</sup> per gli alchilbenzeni). È evidente come il *pattern* di distribuzione del PCE nel gas del suolo riflette quello del *plume* nell'acquifero A0 in migrazione da DS.

Il monitoraggio dei gas *indoor* (Figura 11), effettuato in alcuni scantinati e piani-terra di abitazioni localizzate al di sopra delle massime concentrazioni di eteni nell'acquifero A0, ha evidenziato la presenza, al di sopra della concentrazione di *background*, di PCE (max 11,74  $\mu$ g/m<sup>3</sup>) e Benzene. Vengono rilevati inoltre VC (solo in 2 punti; max concentrazione 0,038  $\mu$ g/m<sup>3</sup>), *cis*-1,2-DCE (fino a 7,7  $\mu$ g/m<sup>3</sup>) e TCE (fino a 0,94  $\mu$ g/m<sup>3</sup>), e comunque in concentrazioni inferiori al *background*. Ad ogni modo le concentrazioni di gas *indoor* sono sistematicamente inferiori alle Concentrazioni di Riferimento per l'Esposizione Cronica da Inalazione (US-EPA) ed alle Concentrazioni Massime Tossicologicamente Tollerabili attualmente in vigore in Olanda (RIVM). In un punto di campionamento è stato rilevato un valore di 79,79  $\mu$ g/m<sup>3</sup> di diclorometano.

L'unico analita che eccede i valori di riferimento US-EPA (0,45  $\mu$ g m<sup>-3</sup>) in tutte le case monitorate è il Benzene con valori massimi di 4,75  $\mu$ g/m<sup>3</sup> e 4,42  $\mu$ g/m<sup>3</sup> nel piano terra di un'abitazione (campionamento attivo con flusso di campionamento di 30 e 40 ml/min, rispettivamente).

Ricordiamo che, di fatto, gli idrocarburi aromatici della serie del benzene sono assenti in falda (o presenti in concentrazioni molto basse) e che erano stati trovati come contaminanti dei terreni in alcuni sondaggi presso DS.

Nelle simulazioni di migrazione dei vapori dalla sorgente (falda contaminata) al potenziale punto di esposizione (recettore umano residente in ambiente *indoor*, adulto o bambino, al di sopra del *plume*) sono stati utilizzati parametri idrogeologici sito-specifici con le concentrazioni massime in falda rilevate nei piezometri con tratto filtrato lungo al di sotto delle aree abitate. I processi biodegradativi sono stati esclusi per conservatività. Sono stati utilizzati due diversi modelli per l'analisi di rischio di II livello: RISC BP (BP-RISC, 2001) e VOLASOIL (Waitz, 1996), ambedue riconosciuti a livello internazionale.

In RISC ponendo, per l'acquifero A0, una concentrazione media alla sorgente pari a  $3,3x10^3 \mu g/L$  di VC, si ottiene un rischio carcinogenico per adulto pari a  $2,2x10^{-7}$ e per bambino residente pari a  $8,9x10^{-7}$ , valori che indicano un rischio accettabile (inferiore a  $1x10^{-6}$ ), ed una concentrazione *indoor* pari a  $3,49x10^{-4} \ \mu g \ m^{-3}$ ; VOLA-SOIL, in assoluto contrasto, per la medesima concentrazione alla sorgente, stima una concentrazione al POE (*Point of Exposure*) pari a 9.120  $\ \mu g/m^3$  ed indica perciò una situazione di estremo rischio.

Se confrontiamo le concentrazioni misurate e l'*output* di entrambi i modelli di analisi di rischio di livello II, otteniamo una forte sovrastima rispetto al misurato per VC e per VOLASOIL; RISC sovrastima la concentrazione al POE di 1 ordine di grandezza. Tale discrepanza tra concentrazioni stimate e misure *in situ* conferma altre evidenze riscontrabili in letteratura (Hers et al., 2003; Mc Hugh, 2004; van Wijnen H.J., 2006). RISC BP invece produce una sottostima delle concentrazioni di PCE e TCE pur restando nell'ambito di valori di rischio ancora più bassi di quanto determinato per VC; le concentrazioni misurate sono circa 1 ordine di grandezza superiori a quanto stimato da RISC.

#### Discussione

La contaminazione, in fase soluta, interessa sia l'acquifero più superficiale A0 (livelli di sabbie fini e sabbie limose a *pattern* lentiforme eterogeneo), di fatto quasi mai libero ma semiconfinato da una copertura limoargillosa di 3-4 m di spessore, sia l'acquifero in pressione A1, localmente separato da un livello limo-argilloso di 7 m di spessore dal sottostante acquifero in pressione A2. In ambedue gli acquiferi a partire dalle sorgenti si sviluppano dei *plume* di eteni ed etani clorurati in cui l'unica



Figure 10. Diagramma binario solubilità in acqua-costante di Henry per alcuni contaminanti organici. *Figure 10. Solubility in water vs Henry's law constant for some organic pollutants.* 

specie che tende a migrare *off-site* in modo significativo (circa 500 m) è il cloruro di vinile, mentre invece le altre specie rimangono limitate a distanze di 100-200 m dalla sorgente.

Il VC alla sorgente è frutto della biodegradazione in ambiente anaerobio dei clorurati di ordine superiore costituenti la miscela originaria di composti clorurati; di fatto, pertanto, i *plume* in allontanamento dalle sorgenti risultano già impoveriti relativamente di PCE e TCE e ricchi di VC (salvo il caso di abbondanti quantità di fase pura accumulatesi alla sorgente, come il *plume* alla discarica DS).



Figura 11. Risultati del monitoraggio dei gas *indoor* con campionamento attivo nella porzione orientale del sito (area evidenziata in blu in Figura 2). Per sommatoria idrocarburi si intende il totale degli idrocarburi aromatici+alifatici clorurati

Figure 11. Results of indoor gas monitoring by active gas sampling in the western sector of the area (area bounded by a blue line in Figure 2). Total hydrocarbon is the sum of aromatics and chlorinated aliphatics.

Solo VC e *cis*-1,2-DCE, più solubili e chimicamente stabili, vanno a formare il *plume* in A1; lungo di esso,

comunque, si osserva un'ulteriore arricchimento relativo di VC a spese di *cis*-1,2-DCE, presumibilmente per de alogenazione riduttiva. Si rimanda a Pasini et al. (2008) per una analisi dettagliata dei vari meccanismi biodegradativi ipotizzati.

I processi illustrati richiedono, per realizzarzi compiutamente, tempi di alcuni decenni. Ipotizzando una K pari a  $1 \times 10^{-4}$  m/s ed una porosità efficace del 20%, valori tipici (al limite inferiore del *range*) di acquiferi in sabbia medio-fine caratteristici del territorio ferrarese (Colombani et al., 2007; Piccinini et al., 2008), ed un gradiente idraulico variabile fra  $7 \times 10^{-4}$  e  $1 \times 10^{-3}$  (sperimentalmente determinato a seguito dell'investigazione), si ottiene, per percorrere 500 m (massima lunghezza del *plume* di cloruro di vinile ospitato in A1), un tempo di filtrazione (puramente advettivo) variabile fra 45 e 32 anni, pienamente compatibile con il periodo di attività delle discariche.

In termini di rischio sanitario l'esposizione potenziale per i recettori residenti può essere dovuta alla inalazione di vapori in ambiente *indoor* come evidenziato dai modelli analitici di livello II. Tali modelli individuano situazioni di criticità o di vicinanza ad una soglia di criticità, e quindi di non compatibilità con l'uso residenziale dell'area: da notare, per confronto, che l'impiego di RBCA TK, da parte del Servizio Ambiente del Comune, evidenzia, con i medesimi parametri di ingresso impiegati per RISC e VOLASOIL, per un bambino residente (tasso di inalazione: 0,7 m<sup>3</sup>/h; peso: 15 kg), un valore di rischio carcinogenico pari a 2,3x10<sup>-6</sup>, quindi una non conformità (Comune di Ferrara, comunicazione personale).

Peraltro, la verifica, tramite monitoraggio al punto di esposizione, ha evidenziato assenza di criticità. Si rileva presenza di cloruro di vinile ma in concentrazioni assai inferiori a quanto stimabile dai modelli analitici di fate e transport per la zona non satura. Per quanto concerne il rilevamento di Benzene, basti considerare i dati del monitoraggio aria 2005 della Provincia di Ferrara, per la centralina di Piazzale S.Giovanni (Provincia di Ferrara, comunicazione personale), collocata in prossimità del sito, sulla base dei quali la concentrazione media di Benzene in ambiente *outdoor* equivale a 3,2  $\mu$ g/m<sup>3</sup> e la concentrazione media nel mese di Giugno e Luglio equivale a 1,7  $\mu g/m^3$ ; pertanto la concentrazione in aria di benzene, rilevata entro gli edifici, rientra nel valore di background misurato dalle centraline meteorologiche della città ed influenzate dal traffico veicolare.

Si noti che gli elevati valori di concentrazione di vapore stimati in ambiente *indoor* sono anche conseguenti alle assunzioni conservative effettuate, frutto anche della scarsa adattabilità dei modelli analitici alla complessità geologica: ad esempio ipotizzare che la copertura argillosa di 3-4 metri di spessore che sovrasta i livelli localmente in pressione della falda superficiale sia non satura; e che la concentrazione alla sorgente sia la massima rilevata con la tecnica *direct-push* e non quella mediata sul filtro lungo del piezometro. Si ipotizza poi che non vi sia nessun effetto biodegradativo fra la sorgente ed il punto di esposizione attraverso l'insaturo.

#### Conclusioni

La zona del Quadrante Est della città di Ferrara, subito ad ovest di via Caretti, è interessata da una pesante contaminazione delle acque sotterranee da solventi clorurati con concentrazioni che, seppur variabili nel tempo, superano comunque, anche al di sotto dell'abitato, i 1.000 ppb. Un profilo di contaminazione così peculiare e pericoloso è originato dallo smaltimento, risalente soprattutto agli anni '60, di rifiuti vari tra cui anche scarti di lavorazione di attività produttive ed industriali (peci clorurate) in 2 discariche ospitate in ex-cave di argilla a profondità certamente superiore a 5-6 m da p.c.. La profondità dell'ammasso di rifiuti ha determinato la connessione idraulica diretta fra sorgenti primarie ed acquifero superficiale (A0) ed in pressione (A1); nel caso di quest'ultimo la connessione si è realizzata tramite migrazione della fase NAPL attraverso livelli prevalentemente limosi di esiguo spessore.

La presenza, sotto aree urbane, di concentrazioni di solventi clorurati con valori tipici di siti contaminati petrolchimici pone delle notevoli sfide in termini di investigazione e di valutazione-gestione del rischio sanitario. Il lavoro presentato ha messo in luce le seguenti peculiarità e criticità:

- importanza, nella fase di caratterizzazione, di procedere in *step* successivi e di privilegiare un'indagine *"single-shot" direct-push*, anche se non ripetibile e certamente foriera di un allungamento dei tempi di caratterizzazione. Tale procedura ha il pregio di ricostruire l'immagine 3D del *plume* e di definire, pertanto, con massima accuratezza, localizzazione delle sorgenti e struttura di migrazione della massa di soluto, evitando i limiti di "diluizione" apparente e di forte dipendenza dalle modalità e tempi di campionamento legati all'impiego di piezometri a tratto filtrato lungo;

- decisivo contributo della ricostruzione geologica del sottosuolo, con chiavi interpretative sedimentologicostratigrafiche e non puramente di "ingegneria degli acquiferi", per la definizione del modello concettuale, anche non aderendo acriticamente a modelli concettuali di valore regionale che, per quanto di buona robustezza scientifica in chiave paleo-geografica, alla scala di sito possono essere fallaci e fuorvianti alla scala del fenomeno idrogeologico;

- importanza del monitoraggio idrochimico: anche a parità di metodica analitica ed esecutore delle analisi e dei prelievi, si assiste ad una fortissima variabilità temporale dei dati analitici di concentrazione degli eteni clorurati, anche di 1-2 ordini di grandezza; la variabilità appare in relazione alle escursioni piezometriche e, per composti fortemente volatili come il cloruro di vinile, anche allo stato termico atmosferico al momento del campionamento; la conoscenza e controllo della posizione dei tratti filtrati e l'assoluta costanza delle medesime modalità di spurgo, prelievo ed analisi sono essenziali durante le attività di monitoraggio;

- necessità dell'adozione di analisi di rischio di III livello: situazioni emergenziali di rischio sanitario in aree abitate, quali quelle in esame, eredità di un passato caratterizzato da normative e sensibilità ambientali affatto diverse, non possono essere gestite con le classiche procedure di analisi di rischio di II livello, valide in contesti produttivi e più facilmente gestibili in un'ottica economica; le assunzioni di rischio di II livello, tipicamente conservative, rischiano di sovrastimare enormemente l'esposizione. In tali contesti, come riconosce anche EPA, "where modeling indicates that there is the potential that vapor intrusion may result in unacceptable exposures, other more direct measures of potential impact, such as emission flux chambers or soil gas surveys, may need to be conducted..." (US-EPA, 2004); l'adozione e l'implementazione di procedure di monitoraggio permette di verificare effettivamente la sussistenza di situazioni di rischio, permettendo di affrontare in maniera realistica l'approccio al problema.

Avere provocatoriamente messo in risalto nel titolo che vi è un *plume* di cloruro di vinile al di sotto di un asilo nido, forse il più sensibile recettore esistente, potrebbe far pensare a situazioni di rischio insopportabili dalla collettività e ad una emergenza ambientale, che, di fatto, non sussiste.

Emergono comunque dallo studio rilevanze scientifiche che necessitano di ulteriori approfondimenti di indagine: la forte sovrastima della concentrazione di vapori in ambiente *indoor*, soprattutto per le specie più volatili; la difficoltà oggettiva di campionare le specie più volatili in ambiente *indoor*; la limitatezza di modelli di flussotrasporto attraverso l'insaturo che non tengono conto della degradazione e della complessità geologica del sottosuolo. Su tali argomenti si intende focalizzare la ricerca.

#### Contributi degli autori

Alessandro Gargini ha coordinato il lavoro nelle varie fasi di indagine ed analisi dei dati; Monica Pasini è stata responsabile delle attività di indagine idrogeologica sul campo (sondaggi *direct-push*, SGS) e di elaborazione dei dati idrochimici raccolti; Marco Stefani ha curato gli aspetti di analisi sedimentologica e stratigrafica del sito e dell'area vasta; Sara Picone è stata responsabile del monitoraggio gas *indoor* e della analisi di rischio; Lorella Dall'Olio ha coordinato le attività per conto del comune ed ha curato l'effettuazione dei sondaggi a carotaggio continuo.

#### Ringraziamenti

Ricerca in parte finanziata dal comune di Ferrara ed in parte dal progetto di studio degli acquiferi europei denominato GENESIS (www.thegenesisproject.eu) finanziato dalla Unione Europea (VII programma quadro) con numero di contratto 226536.

Si ringrazia l'ing.Alberto Bassi (Servizio Ambiente, Comune di Ferrara) per aver reso possibile lo studio e per il costante stimolo tecnico; un ringraziamento a Eleonora

#### Bibliografia

BP, 2001. RISC, Risk-Integrated Software for Clean-up – User's manual, BP-Amoco Oil, Sunbury, UK.

Colombani, N., Gargini, A., Mastrocicco, M., Messina, A., 2007. L'acquifero di Settepolesini di Bondeno: una risorsa idrica potenzialmente alternativa per l'attingimento idropotabile della Provincia di Ferrara. In: Dugoni G. & Pignone R. Eds., "Risorse Idriche Sotterranee della Provincia di Ferrara", DB-MAP (Firenze), pp.63-80.

Fetter, C.W., 1999. Contaminant Hydrogeology, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.

Fugler, D., Adomait, M., 1997. Indoor infiltration of volatile organic contaminants: measured soil gas entry rates and other research results for Canadian houses. Soil and Sediment Contamination, 6, 9-13.

Gargini, A., Pasini, M., Tentoni, P., Aravena, R., 2006. Un singolare *plume* di cloruro di vinile in acquifero confinato: campionamento a basso flusso in sondaggi *direct-push* e *fingerprinting* isotopico preliminare. Ingegneria e Geologia degli Acquiferi, 21, 47-60.

Hers, I., Atwater, J., Li, L., Zapf-Gilje, R., 2000a. Evaluation of vadose zone biodegradation of BTX vapours. Journal of Contaminant Hydrology, 46, 233-264.

Hers, I., Zapf-Gilje, R., Johnson, P. C., Li, L., 2003. Evaluation of the Johnson and Ettinger model for prediction of indoor air quality. Ground Water Monitoring and Remediation, 23, 62-76.

Hers, I., Zapf-Gilje, R., Li, L., Atwater, J., 2000b. Measurement of in situ gas-phase diffusion coefficients. Environmental Technology, 21, 631-640.

IARC, 1995. Dry Cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals. Summary of Data Reported and Evaluation. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. Johnson, P.C., Kemblowski, M.W., Johnson, R.L., 1999. Assessing the significance of subsurface contaminant vapor migration to enclosed spaces: Site-specific alternatives to generic estimates. Soil and Sediment Contamination, 8, 389-421.

Jury, W. A., Spencer, W. F., Farmer, W.J., 1983. Behavior assessment model for trace organics in soil: I. Model description. Journal of Environmental Quality, 12, 558-564.

Lahvis, M.A., 2005. Evaluation of potential vapor transport to indoor air associated with small-volume releases of oxygenated gasoline in the vadose zone. API Soil and Groundwater Research Bulletin, 1-4.

McHugh, T., Conor A.J., Ahmad, F., 2004. An empirical analysis of the Groundwater-to-Indoor-Air Exposure Pathway: the role of Background Concentrations in Indoor Air. Environmental Forensic, 5, 33-44.

McHugh, T.E., De Blanc, P. C., Pokluda, R.J., 2006. Indoor air as a source of VOC contamination in shallow soils below buildings. Soil and Sediment Contamination, 15, 103-122.

Molinari, F., Boldrini, G., Severi, P., Dugoni, G., Rapti Caputo, D., Martinelli, G., 2007. Risorse idriche sotterranee della Provincia di Ferrara. DB-MAP, Firenze (ITA).

Nielsen, D.M., Nielsen, G.L., 2006. The essential handbook for ground-water sampling. CRC press, Boca Raton, FL, USA.

Pasini, M., Gargini, A., Aravena, R., Hunkeler, D., 2008. Use of hydrogeological and geochemical methods to investigate the origin and fate of vinyl chloride in groundwater in an urban environment, Ferrara, Italy. In: Tefry M.G. ed., Groundwater Quality: Securing Groundwater Quality in Urban and Industrial Environments, IAHS Publication 324, ISSN 0144-7815, pp.102-109.

Piccinini, L., Vincenzi, V., Gargini, A., 2008. Monitoraggio idrogeologico e modellazione del flusso a densità variabile per la previsione della

Pellegatti, tesista, per il supporto in alcune fasi finali del lavoro. Un particolare e caloroso grazie a tutti i cittadini ferraresi della zona di Via Caretti, per la pazienza e disponibilità dimostrate durante le indagini.

> salinizzazione indotta da una cava di sabbia in un acquifero costiero superficiale (Ferrara). IGEA (Ingegneria e Geologia degli Acquiferi)-GEAM, 24, pp.63.70.

> REGIONE EMILIA-ROMAGNA, ENI-AGIP, 1998. Riserve idriche sotterranee della Regione Emilia-Romagna. S.El.Ca, Firenze, 120 pp.

> Russel Boulding, I., Ginn, J.S., 2003. Practical handbook of soil, vadose zone, and groundwater contamination: assessment, prevention, and remediation. CRC press, Boca Raton, FL, USA.

> Stefani, M., Vincenzi, S., 2005. The interplay of eustasy, climate and human activity in the late Quaternary depositional evolution and sedimentary architecture of the Po Delta system. Marine Geology, 222-223, 19-48.

> US-EPA, 1999. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, II Ed., EPA/625/R-96/010b, Cincinnati (USA).

> US-EPA, 2000. Listing Background Document for the Chlorinated Aliphatics Listing Determination (Final Rule). EPA 68-W98-025, WA No. 2-11.

> US-EPA, 2004. User's Guide for Evaluating Subsurface Vapor Intrusion into Buildings. EPA 68-W-02-33, WA No. 004.

> Van Wijnen, H.J., L.J.P.A., 2006. Validation of the VOLASOIL model using air measurements from Dutch contaminated sites - Concentrations of four chlorinated compounds. RIVM Report, Bilthoven, The Netherlands, RIVM-National Institute for Public Health and The Environment.

> Waitz, M., Freijer, J.I., Kreule, P, Swartjes, F.A., 1996. The VOLASOIL risk assessment model based on CSOIL for soils contaminated with volatile compounds. RIVM Report, Bilthoven, The Netherlands, RIVM-National Institute for Public Health and The Environment.

# Le comunità microbiche quali traccianti naturali nello studio di dinamiche idrogeologiche: un esempio nel sito sperimentale di Acqua dei Faggi, Molise

#### Antonio Bucci, Emma Petrella, Gino Naclerio, Fulvio Celico

Università degli Studi del Molise, Groundwater Research Centre, Contrada Fonte Lappone, 86090, Pesche (IS), Italy antonio.bucci@unimol.it; emma.petrella@unimol.it; naclerio@unimol.it; celico@unimol.it

# Microbial communities as natural tracers in hydrogeological settings: an example in the Acqua dei Faggi test site, Molise

ABSTRACT: Comparison of the bacterial V3 16S rDNA PCR-DGGE profiles recovered from a low salinity-groundwaterlayer (LSGL) in a well and from a spring (S2) fed by the same groundwater demonstrates a different band pattern between water types. The 16S rDNA gene sequences extracted from LSGL are related to acetate-assimilating bacteria belonging to *Betaproteobacteria* and *Bacteroidetes*, while sequences extracted from S are related to *Enterococcus faecalis*, *Alphaproteobacteria* and forest soil bacteria. In the case study, results of molecular biological analyses support that LSGL significantly interacts with a Calcaric Cambisol and has a local origin, and show that S is marginally fed by this groundwater type.

*Key terms:* Microbial communities, Hydrogeology, Natural tracers *Termini chiave:* Comunità microbiche, Idrogeologia, Traccianti naturali

#### Riassunto

È stato estratto il DNA genomico dai batteri presenti in due diversi campioni d'acqua: un primo campione d'acqua è stato prelevato in foro, nella parte di falda più superficiale e a più bassa salinità (LSGL), ed un secondo campione d'acqua è stata prelevato presso la sorgente (S2) alimentata dalla stessa falda. A partire da questo DNA sono state amplificate le regioni V3 dei geni codificanti per l'RNA ribosomale 16S. Il successivo confronto dei risultati di DGGE ha evidenziato una differenza in termini di pattern di bande tra i due tipi di acque. Il sequenziamento della regione V3 dei geni codificanti per l'RNA ribosomale 16S, e la comparazione in banca dati delle sequenze ottenute, ha evidenziato la presenza di batteri acetato-assimilatori appartenenti ai Betaproteobacteria e ai Bacteroidetes nelle acque campionate in LSGL e la presenza di Enterococcus faecalis, Alphaproteobacteria e batteri associati a suoli forestali nelle acque campionate in S. Nell'area di studio, quindi, i risultati delle indagini biomolecolari indicano che le acque appartenenti a LSGL interagiscono in maniera significativa con il suolo di tipo Calcaric Cambisol che affiora in una limitata area in prossimità del piezometro di osservazione, mentre le acque appartenenti ad S2 sono solo marginalmente alimentate dalle acque appartenenti ad LSGL. I risultati ottenuti dall'analisi biologico-molecolare sono stati validati dai risultati ottenuti mediante lo sviluppo di un approccio interdisciplinare che ha contemplato indagini geofisiche e idrogeologiche, nonché analisi chimico-fisiche ed isotopiche ( $\delta^{18}O$ ,  $\delta^{2}H$ ,  $\delta^{13}C_{DIC}$ , <sup>3</sup>H) effettuate su campioni d'acqua di pioggia, di infiltrazione efficace prelevate alla base del suolo, di falda e sorgive.

#### Introduzione

Una comunità microbica è correlata ai caratteri chimicofisici e di uso del suolo di un determinato ambiente. Ciò significa che lo studio di tali comunità, mediante l'applicazione di moderne tecniche di biologia molecolare (come, ad esempio, l'elettroforesi su gel in gradiente denaturante [DGGE]), può fornire indicazioni interessanti nell'analisi di alcune dinamiche idrogeologiche. Recentemente, tali tecniche sono state applicate per analizzare il rapporto esistente tra variazioni dei caratteri fisicochimici lungo il Fiume Danubio e variazioni delle comunità microbiche acquatiche (Winter et alii, 2007). Tale studio ha dimostrato che, quanto meno nel caso in esame, le comunità microbiche risultano un buon tracciante delle differenti condizioni fisico-chimiche accertate lungo l'intero corso del fiume. Per quanto riguarda invece le acque sotterranee, fino ad ora sono stati sviluppati pochissimi studi che mirano a verificare la potenzialità delle comunità microbiche nell'analisi di dinamiche idrogeologiche. In particolare, un primo studio (Farnleitner et alii, 2005) è stato condotto in due acquiferi carbonatici alpini, al fine di verificare se le comunità microbiche delle acque sorgive potessero essere considerate dei traccianti affidabili dei rispettivi caratteri geolitologici e idrogeologici. Ne è risultato che le due sorgenti analizzate, una alimentata da un acquifero dolomitico ed una alimentata da un acquifero calcareo, sono caratterizzate da comunità microbiche distinte e, quindi, peculiari dei due diversi sistemi acquiferi. Ancor più di recente, è stato condotto un secondo studio in un acquifero carbonatico svizzero (Pronk et alii, 2009), finalizzato ad analizzare la potenzialità delle comunità microbiche, quali traccianti dei rapporti di interazione tra corpi idrici superficiali e corpi idrici sotterranei, in acquiferi in cui i sistemi carsici fungono da punti di immissione nel sottosuolo di acque di ruscellamento. Anche in questo caso, i risultati ottenuti dall'applicazione di tecniche di biologia molecolare, messi a confronto con quelli ottenuti dall'applicazione dei classici approcci idrogeologici e idrogeochimici, hanno dimostrato che le comunità microbiche possono essere un ottimo tracciante per analizzare il contributo, alla ricarica della falda, legato alle acque superficiali che si infiltrano nel sistema carsico.

I risultati degli studi finora condotti in tal senso, e sintetizzati in precedenza, conducono ad affermare che le comunità microbiche possono costituire un valido tracciante naturale delle dinamiche idrogeologiche, ma non sussistono ancora gli elementi sperimentali sufficienti per comprendere rispetto a quante e quali dinamiche, in quanti e quali contesti tale validità può essere estesa. Tale considerazione è ancor più vera in sistemi acquiferi, quali gli acquiferi carbonatici dell'Appennino meridionale, che risultano caratterizzati da un'idrodinamica sotterranea complessa, che mostra, in taluni casi, uno sviluppo proprio di acquiferi essenzialmente fratturati, a dispetto della locale presenza di forme carsiche epigee ed ipogee.

L'obiettivo del seguente lavoro è verificare sperimentalmente se le comunità microbiche possono essere utilizzate efficacemente come nuovi traccianti naturali per studiare alcune dinamiche idrogeologiche in acquiferi carbonatici dell'Appennino meridionale. Acquiferi che rappresentano la principale fonte di approvvigionamento idropotabile dell'Italia centro-meridionale e che presentano delle modalità di deflusso sensibilmente diverse rispetto al funzionamento dei classici acquiferi carbonatici carsificati. In particolare, nel presente lavoro, vengono presentati i risultati dell'applicazione di tali metodologie per l'individuazione dell'origine di un aloclino in falda, all'interno dell'acquifero carbonatico di Acqua dei Faggi, Molise. La validità dei risultati ottenuti mediante l'applicazione delle tecniche di biologia molecolare è stata verificata confrontando questi ultimi con quelli ottenuti mediante indagini idrogeologiche, geofisiche, geochimiche e di geochimica isotopica.

#### Area di studio

Il sito sperimentale di Acqua dei Faggi (Longano, Molise) ha un'estensione areale pari a circa 4 Km<sup>2</sup> (Figura 1). L'acquifero carbonatico è costituito prevalentemente da rocce calcaree (Formazione di Monte Calvello e Formazione dei Monaci; Cretacico-Oligocene; De Corso *et alii*, 1998) e subordinatamente da rocce a più bassa permeabilità, composte principalmente da marne e marne calcare (Formazione di Macchiagodena; Oligocene-Burdigaliano; De Corso *et alii*, 1998). Il mezzo carbonatico risulta essenzialmente fratturato e subordinatamente carsificato.

L'acquifero è delimitato da zone di faglia a bassa permeabilità e/o che mettono a contatto le rocce carbonatiche con litotipi a bassa permeabilità relativa (Figura 1). All'interno dell'acquifero il mezzo risulta caratterizzato da zone di parziale discontinuità, costituite da faglie, il cui nucleo a bassa permeabilità conferisce alle faglie stes-



Figura 1 - Schema idrogeologico dell'acquifero di Acqua dei Faggi (Legenda: 1-depositi quaternari; 2-depositi marnosi e argillosi; 3depositi marnosi e calcareo marnosi; 4-depositi calcarei; 5-depositi dolomitici; 6-limite del bacino idrogeologico; 7-faglia; 8-sorgente perenne; 9-sorgente stagionale; 10-piezometro; 11-principale direttrice di deflusso della falda; 12-sondaggio elettrico verticale [SEV]; 13-campionatore di pioggia [RWS]).

Figure 1 - Hydrogeological map (1-Quaternary deposits; 2-marls and clays; 3-marls and marly limestone; 4-limestone; 5-dolostone; 6-aquifer boundary; 7-fault; 8-perennial spring; 9-seasonal spring; 10-well; 11-main groundwater flow direction; 12-Vertical Electric Sounding [SEV]; 13 Rain Water Sampler [RWS]).
se un ruolo semi-tamponante rispetto al deflusso della falda (Celico et alii, 2006). Ciò fa sì che l'acquifero si comporti come un "sistema a bacini in serie". Alla scala di bacino, la falda defluisce da E verso W verso l'unica sorgente perenne (una sezione idrogeologica esplicativa è riportata in Petrella et alii, 2007). Il mezzo è lateralmente e verticalmente ben interconnesso e la spaziatura tra le fratture è sufficientemente fitta da applicare l'approccio del mezzo continuo per descrivere il flusso anche a scala metrica (Petrella et alii, 2008). Tuttavia, è stata riscontrata una significativa eterogeneità verticale del substrato carbonatico, a causa del differente sviluppo della fessurazione e della carsificazione con la profondità (Petrella et alii, 2007; Celico et alii, 2010). All'interno dell'area di studio, in una depressione carsica, sono state studiate in maniera approfondita le caratteristiche di tale zonazione verticale ed, in particolar modo, dell'epicarso che ne è parte integrante. Tale epicarso risulta essere composto da due orizzonti. L'orizzonte più superficiale (ep1) presenta uno spessore di circa 5 m ed è diffusamente carsificato. All'interno di tale orizzonte sono stati osservati condotti carsici sia circolari che ellittici con un diametro variabile da 0.01 m a 0.1 m (Petrella et alii, 2007). L'orizzonte più profondo (ep2) presenta anch'esso uno spessore di circa 5 m ed è caratterizzato principalmente dalla coesistenza di fratture e piani di strato e subordinatamente da condotti carsici. L'apertura media delle discontinuità in questo orizzonte è pari a 105 µm (Petrella et alii, 2008). La legge di Darcy risulta valida nella componente più profonda dell'epicarso (ep2), ma è verosimilmente applicabile anche nelle porzioni dell'epicarso più superficiale e nel mezzo fratturato sottostante, in virtù della buona interconnessione tra le discontinuità e di un deflusso laminare della falda, quanto meno nelle condizioni in cui sono state eseguite le attività sperimentali (Petrella et alii, 2008). Sia l'epicarso che il mezzo fratturato rispondono rapidamente agli eventi di ricarica, grazie alla rapida e diffusa infiltrazione delle acque di precipitazione. Nell'area di studio, il contrasto di permeabilità tra la base dell'epicarso ed il mezzo fratturato sottostante non è sufficiente per generare la presenza di falde sospese. Quindi, nonostante la presenza di orizzonti epicarsici, non sono state riscontrate evidenze di fenomeni tipo funnelling, in quanto l'infiltrazione efficace avviene in modo diffuso anche nell'insaturo carbonatico sottoposto all'epicarso (Petrella et alii, 2007).

Nell'area di studio i calcari sono affioranti o sottoposti ad un suolo di origine piroclastica di spessore variabile (Vitric Andosols, secondo la classificazione FAO, 1988). Tale tipologia di suolo è presente in tutto il sito sperimentale, ad esclusione dell'area vicino al piezometro (P1), utilizzato per analizzare le variazioni della conducibilità elettrica in foro. In questa area il suolo è classificato come Calcaric Cambisol (FAO, 1988) ed è sovrapposto a marne e marne calcaree a più bassa permeabilità. Entrambe le tipologie di suolo permettono una infiltrazione diffusa delle precipitazioni (Naclerio *et alii*, 2008). Lo spessore complessivo del suolo e, nelle piccole piane intramontane, anche dei depositi quaternari sovrapposti al substrato carbonatico (ivi compreso l'epicarso) varia da pochi centimetri a circa 5 metri (Petrella *et alii*, 2007; Petrella *et alii*, 2009). Sia il suolo che i depositi quaternari sono caratterizzati dall'alternarsi di orizzonti prevalentemente sabbiosi ed orizzonti a maggiore componente limoso-argillosa.

Per quanto riguarda l'uso del suolo, l'area di studio è prevalentemente adibita a bosco e a pascolo. Il bosco, deciduo, ricopre circa il 45% della superficie dell'area in esame, ed è principalmente composto da faggi (*Fagus sylvatica*). Il restante 55% della superficie è adibito a pascolo (diverse centinaia di capi di bestiame, presenti sul territorio durante l'intero anno solare). In piccole ed isolate piane carsiche vengono coltivati principalmente patate, cereali ed erba medica. In queste aree viene sparso il letame come concime.

Nell'area di studio non esistono corsi d'acqua e, di conseguenza, i fenomeni analizzati in questa sede devono essere ritenuti esclusivamente legati all'infiltrazione diffusa e diretta delle precipitazioni.

### Approccio sperimentale

L'attività sperimentale è stata sviluppata da gennaio 2007 ad aprile 2008 mediante l'approccio interdisciplinare di seguito riportato.

### Indagini geofisiche

È stato effettuato un Sondaggio Elettrico Verticale (SEV), in modo da caratterizzare la distribuzione della resistività elettrica del substrato in vicinanza del piezometro di osservazione (P1). La distanza tra gli elettrodi (AB/2 = 300 m) è stata sufficiente per ottenere informazioni fino ad una profondità di diverse decine di metri. I dati ottenuti dal sondaggio sono stati analizzati utilizzando un semplice modello mono-dimensionale (1D). Non è stato possibile utilizzare un modello 2D a causa della irregolarità della topografia. Tuttavia, per controllare la consistenza e l'unicità della soluzione ottenuta dal modello 1D, sono stati effettuati un confronto con la stratigrafia del piezometro P1 ed un controllo "a posteriori", utilizzando un modello pre-esistente (Petrella *et alii*, 2007).

### Indagini idrogeologiche

Da gennaio 2007 ad aprile 2008 è stato monitorato, con cadenza oraria, il livello piezometrico nel piezometro di osservazione (P1), profondo 130 m e interamente finestrato. A questo scopo è stato utilizzato un trasduttore di pressione. Le precipitazioni sono state monitorate attraverso una stazione meteorologica, con cadenza oraria, ubicata all'interno dell'area studio.

### Campionamento

### Precipitazioni

All'interno dell'area di studio sono stati posti due cam-

pionatori di pioggia RWS1 ed RWS2, a 1150 e 1014 metri sul livello del mare (m s.l.m.) rispettivamente, per raccogliere e campionare le acque di precipitazione (Figura 1). Il campionamento in RWS2 è stato effettuato con cadenza settimanale da gennaio 2007 ad aprile 2008. Il campionatore RWS1, posto nelle immediate vicinanze del piezometro P1, è stato utilizzato, invece, per campionare le precipitazioni avvenute nell'intero mese di novembre 2007 (corrispondenti alle precipitazioni che hanno dato inizio al periodo di ricarica 2007/2008) e per effettuare campionamenti di singoli eventi di precipitazione a febbraio, giugno e dicembre 2007 e gennaio 2008. I campionatori di pioggia sono costituiti da una tanica di polietilene da 10 L contenenti circa 300 ml di olio di vaselina per prevenire il processo di evaporazione dell'acqua campionata durante i periodi estivi più caldi.

### Falda e sorgente S2

Sono stati effettuati campionamenti in falda e alla sorgente S2 per effettuare le analisi chimiche e le analisi degli isotopi stabili ( $\delta^{18}$ O,  $\delta^{2}$ H) secondo la seguente tempistica: a) al piezometro P1, 1 m sotto il livello piezometrico, con cadenza settimanale; b) alla sorgente S2 con cadenza settimanale; c) al piezometro P1, a 1060 m s.l.m., con cadenza mensile. Durante il periodo di osservazione, la sorgente stagionale S2 è stata attiva da febbraio a maggio 2007.

Il 21 maggio e il 24 settembre 2007 e il 14 gennaio 2008 sono stati effettuati i campionamenti per le analisi di <sup>3</sup>H al piezometro P1 (1 m sotto il livello piezometrico e a 1060 m s.l.m.) ed il 1 aprile 2008 alla sorgente S2.

Per quanto riguarda le analisi di  $\delta^{13}C_{DIC}$ , il 1 aprile 2008 è stato effettuato il campionamento nel piezometro P1 (1 m sotto il livello piezometrico). Inoltre, alla fine di marzo 2008, attraverso un lisimetro, è stata campionata l'acqua che si è infiltrata nel suolo Calcaric Cambisol, in prossimità del piezometro P1.

Il 15 febbraio 2008 sono stati campionati 10 L di acqua alla sorgente S2 ed al piezometro P1 per effettuare le analisi biomolecolari. Alla sorgente S2 l'acqua è stata prelevata direttamente in bottiglie sterili, mentre al piezometro P1 è stato utilizzato un campionatore pneumatico, in acciaio inossidabile a singola valvola nella parte terminale, preventivamente sterilizzato. Una volta prelevato il campione in foro, l'acqua è stata posta in bottiglie sterili.

### *Profili di conducibilità elettrica (EC) e analisi fisicochimiche*

Da gennaio 2007 ad aprile 2008 sono stati effettuati profili di conducibilità elettrica (EC) nel piezometro P1 con una cadenza settimanale attraverso un conduttimetro da foro. La EC è stata misurata con un intervallo di 1 m lungo la verticale. La validità delle misure di EC effettuate con il conduttimetro da foro è stata sempre verificata attraverso le analisi di laboratorio.

Per quanto riguarda i campioni d'acqua di falda e del-

la sorgente, sono state effettuate misure di pH e di EC in laboratorio con pH-metro e conduttimetro. I bicarbonati sono stati determinati attraverso titolazione con HCl. Gli ioni maggiori e la concentrazione di acetato sono stati determinati attraverso l'utilizzo del cromatografo ionico (modello DIONEX ICS-1000) collegato al campionatore automatico DIONEX AS40. Per preservare l'integrità della concentrazione dei cationi, i campioni d'acqua, al momento del prelievo, sono stati acidificati a pH<3 con una soluzione concentrata di HNO3. L'accuratezza delle analisi è stata verificata attraverso il bilancio ionico. Sono state considerate accurate le analisi con un bilancio ionico di  $\pm 5\%$ .

### Analisi chimiche sugli estratti di pasta satura

Sono stati analizzati 18 campioni di suolo appartenente alla tipologia Vitric Andosol e 6 campioni di suolo appartenenti alla tipologia Calcaric Cambisol. Sugli estratti di pasta satura sono state effettuate le analisi chimiche in modo da ottenere informazioni sulla chimica dei soluti in soluzione nel suolo. È stata scelta tale metodologia poiché è più vicina alle condizioni di campo in termini di contenuto di acqua nel suolo. 100-150 g di suolo per ogni campione, essiccati all'aria e setacciati a 2 mm, sono stati portati quasi a saturazione tramite l'aggiunta di acqua Milli-Q, lasciati riposare per una notte e, quindi, mescolati fino ad ottenere una pasta fluida, brillante che scorresse bene se presa con la spatola. La pasta satura è stata centrifugata per recuperare il sovranatante che è stato successivamente filtrato, attraverso filtri in nylon da 0.45 µm, ed analizzato per la determinazione di EC, alcalinità e principali specie ioniche. Il pH del suolo è stato determinato in una sospensione di suolo-acqua (rapporto p/v rispettivamente 1:2.5).

### Analisi isotopiche

Le analisi isotopiche ( $\delta^{18}$ O,  $\delta^{2}$ H,  $\delta^{13}$ C<sub>DIC</sub>, <sup>3</sup>H) sono state effettuate presso il Laboratorio di Geochimica Isotopica dell'Università di Parma, e all'Istituto di Geoscienze e Georisorse del CNR, Pisa. La precisione analitica è stata ±0.1‰ per il  $\delta^{18}$ O, ±1‰ per il  $\delta^{2}$ H, ±0.4‰ per il  $\delta^{13}$ C<sub>DIC</sub> e ±0.9 UT per <sup>3</sup>H.

La composizione di  $\delta^{18}$ O e  $\delta^2$ H è riportata in  $\delta^{\infty}$  rispetto allo standard V-SMOW. La composizione del  $\delta^{13}C_{DIC}$  è riportata in  $\delta^{\infty}$  rispetto allo standard V-PDB.

#### Indagini biomolecolari

I campioni d'acqua sono stati filtrati attraverso filtri di esteri misti di cellulosa (Membrane Filtranti S-Pak<sup>TM</sup>, diametro 47 mm, diametro dei pori 0.22 μm, Millipore Corporation, Billerica, MA). La filtrazione è avvenuta entro 8 ore dal campionamento ed i filtri sono stati conservati a -80°C fino all'estrazione degli acidi nucleici.

L'estrazione degli acidi nucleici è stata effettuata secondo il protocollo descritto da Gich *et alii*, 2005.

La regione V3 dei geni codificanti per l'RNA ribosomale 16S della comunità batterica è stata amplificata mediante PCR (Polymerase Chain Reaction) con la coppia di primers: PRBA338f (5'ACTCCTACGGGAGGCAG-CAG; Lane, 1991) e PRUN518r (5'ATTACCGCG-GCTGCTGG; Muyzer *et alii*, 1993). La lunghezza del frammento amplificato è di 236 pb (paia di basi).

Le dieci sequenze parziali dei geni codificanti per l'RNA ribosomale 16S (accession number da FM180001 a FM180010) sono state depositate nella banca dati dell'EMBL (European Molecular Biology Laboratory).

### Risultati e discussione

Nel piezometro P1 è stato riscontrato un profilo di conducibilità elettrica (EC) non uniforme e variabile nel tempo. È possibile osservare la formazione di tre principali tipologie di profili di EC che si vengono a formare nel corso dell'anno idrologico. La tipologia (1) è stata osservata durante i periodi di ricarica ed è costituita da due differenti orizzonti: un orizzonte di transizione (TL) ed uno più profondo a più alta salinità (HSGL) che risulta essere quasi omogeneo fino almeno alla profondità massima indagata. La tipologia (2) è stata osservata durante il periodo di magra ed è costituita da tre differenti orizzonti: un orizzonte più superficiale, quasi omogeneo, a più bassa EC (ML), l'orizzonte TL e l'orizzonte HSGL. La tipologia (3) è stata osservata durante la fine del periodo di esaurimento ed è caratterizzata da un orizzonte TL poco pronunciato ed un consistente orizzonte HSGL (Figura 2A). L'orizzonte HSGL è sempre stato osservato al di sotto dei 1062 m s.l.m.

In generale, è possibile distinguere un orizzonte più superficiale (LSGL = ML + TL) a bassa EC, che si ispessisce nel corso di eventi di ricarica (Figura 2B), ed un secondo orizzonte (HSGL) a più alta EC, riscontrato sempre al di sotto dei 1062 metri s.l.m, che si mostra pressoché omogeneo.

Le indagini geoelettriche hanno mostrato che, in prossimità della suddetta quota di 1062 metri s.l.m., sussiste un netto contrasto di resistività elettrica ( $\rho$ ). In particolare, i dati ottenuti attraverso il sondaggio elettrico verticale mostrano, dall'alto verso il basso, la presenza di quattro differenti orizzonti: a) un primo orizzonte, dello spessore di circa 3 metri, con  $\rho \cong 40 \ \Omega \cdot m$ ; b) un secondo orizzonte, dello spessore di circa 25 metri, con  $\rho \cong 360 \ \Omega \cdot m$ ; c) un terzo orizzonte, dello spessore di circa 40 metri, con  $\rho \cong$ 2500  $\Omega \cdot m$ ; d) un quarto orizzonte, il cui tetto è posto a circa 1070 m s.l.m., con  $\rho \cong 10.000 \ \Omega \cdot m$ .

Prendendo in considerazione la stratigrafia del piezometro P1 e i risultati delle indagini geofisiche svolte da Petrella *et alii* (2007) all'interno dello stesso acquifero, gli orizzonti individuati corrispondono a (dall'alto verso



Figura 2 - (A) Principali tipologie di profili di conducibilità elettrica (EC) osservati durante il periodo di studio (Legenda: s-suolo; Wsubstrato carbonatico con sistema di discontinuità ben sviluppato; P-substrato carbonatico con sistema di discontinuità scarsamente sviluppato. (B) Variazione di EC nel tempo (i numeri sono valori di EC in µS/cm; la linea rossa è la massima profondità investigata; hfp è il periodo di ricarica; lfp è il periodo di esaurimento; le barre blu sono le precipitazioni).

Figure 2 - (A) Main types of electrical conductivity (EC) profiles observed during the research (s is the soil cover, W is the limestone bedrock with a well-developed fracture network, and P is the limestone bedrock with a poorly-developed fracture network). (B) Time-depth contours of EC (numbers are EC values in  $\mu$ S/cm; red thick line is the investigated depth; hfp is the high-flow period; lfp is the low-flow period; blue bars give the precipitation).

il basso): a) copertura edafica, b) marne e calcari marnosi; c) calcari molto fratturati e con un grado di interconnessione tra le discontinuità relativamente elevato; d) calcari meno fratturati e con un grado di interconnessione tra le discontinuità relativamente basso. Quindi, LSGL e HSGL si posizionano all'interno di orizzonti carbonatici che differiscono in termini di grado di fratturazione e porosità efficace.

Per quanto concerne gli isotopi stabili ( $\delta^{18}$ O,  $\delta^{2}$ H, Figura 3), HSGL e la sorgente S2 hanno una composizione isotopica media più leggera rispetto a quella riscontrata in LSGL. Tenendo conto del noto "effetto altitudine" (Dansgaard, 1954), HSGL ed S2 risultano alimentati da precipitazioni che si infiltrano ad una quota media più alta rispetto alle quote medie di infiltrazione di LSGL. Poiché la composizione isotopica di LSGL all'inizio della ricarica 2007/2008 ( $\delta^{18}$ O = -8.12‰;  $\delta^{2}$ H = - 49.92‰) è molto simile a quella ( $\delta^{18}$ O = -8.19‰;  $\delta^{2}$ H = -51.35‰) delle precipitazioni campionate (Figura 3), nel medesimo periodo nel campionatore prossimo al P1, LSGL è relazionabile ad acque che si infiltrano in zone non molto distanti dal medesimo piezometro. L'origine locale di LSGL è ulteriormente supportata da altri parametri isotopici e chimici.



Figura 3 - Rapporto tra  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H nelle precipitazioni (Local Meteoric Water Line [LMWL]  $\delta^{2}$ H= 8.2  $\delta^{18}$ O + 15.21; R<sup>2</sup> = 0.97) nei campioni di falda. Vengono riportate come riferimento la Global Meteoric Water Line (GMWL; Craig 1961) e la Eastern Mediterranean Meteoric Water Line (EMMWL; Gat & Carmi, 1970).

Figure 3 -  $\delta^{18}O$  vs.  $\delta^2H$  relationship in rainfall (Local Meteoric Water Line [LMWL]  $\delta^2H = 8.2 \ \delta^{18}O + 15.21$ ;  $R^2 = 0.97$ ) and groundwater samples. The Global Meteoric Water Line (GMWL; Craig, 1961) and Eastern Mediterranean Meteoric Water Line (EMMWL; Gat and Carmi, 1970) are given for reference.

La composizione del  $\delta^{13}C_{DIC}$  in LSGL (-15,96‰) è molto simile a quella (-15.77‰) determinata nelle acque di infiltrazione campionate alla base del suolo (Calcaric Cambisol) che si rinviene in prossimità del P1, al di sopra di depositi prevalentemente marnosi e calca-

reo-marnosi, mentre si discosta sensibilmente da quella (-11.51‰) determinata in S2. Inoltre, LSGL e gli estratti da pasta satura ottenuti dal Calcaric Cambisol mostrano significative concentrazioni di acetato ( $\leq$ 4.5 mg/L e  $\leq$ 110.3 mg/L, rispettivamente), mentre S2 e HSGL sono privi di acetato, così come gli estratti da pasta satura ottenuti dal suolo (Vitric Andosol) che affiora estesamente su calcari, nell'ambito del sistema acquifero.

Inoltre, il simile contenuto medio di <sup>3</sup>H in LSGL ed in HSGL (4.5 UT) mostra chiaramente che le differenze in termini idrochimici non sono influenzate da significative differenze in termini di tempi di residenza di queste acque nell'acquifero.

Ciò è anche in accordo con il contenuto di <sup>3</sup>H in S2 (4.4 UT). LSGL, HSGL ed S2 sono tutte da ricollegare ad acque di recente infiltrazione, come confermato dal contenuto di <sup>3</sup>H determinato nelle precipitazioni locali nel medesimo periodo di riferimento (4.6 UT).

Una volta identificata l'origine dell'aloclino con un approccio idrogeologico-geofisico-geochimico, si è proceduto a verificare l'applicabilità di tecniche di biologia molecolare per ottenere informazioni comparabili. Il confronto dei profili di DGGE relativi alla regione V3 del DNA ribosomale (rDNA) 16S, ottenuti da campioni di LSGL ed S2, mostra un pattern di bande completamente diverso tra i due tipi di acque (Figura 4), evidenziando quindi la presenza di due diverse tipologie di comunità batteriche.



Figura 4 – Profili di DGGE dei frammenti di 16S rDNA amplificati dal DNA estratto da campioni di LSGL ed S. *Figure 4 - DGGE profiles of 16S rDNA fragments amplified from DNA extracts from LSGL and S.* 

Inoltre, dal sequenziamento dei geni codificanti per l'RNA ribosomale (rRNA) 16S emerge che in LSGL sono presenti batteri acetato-assimilatori ascrivibili a *Betaproteobacteria* ed a *Bacteroidetes*, strettamente ricollegabili al Calcaric Cambisol affiorante in prossimità del P1, mentre le sequenze estratte da S2 sono attribuibili ad *Enterococcus faecalis, Alphaproteobacteria* e batteri di suoli forestali, ricollegabili alle aree boscate ed alle aree a pascolo che caratterizzano gran parte del bacino di interesse.

### Conclusioni

La validità dell'uso delle comunità microbiche quali traccianti naturali nello studio di dinamiche idrogeologiche è stata sperimentalmente verificata nel sito sperimentale di Acqua dei Faggi, con particolare riferimento all'analisi del processo di infiltrazione diffusa delle acque di precipitazione in un acquifero carbonatico prevalentemente fratturato.

Nel sito sperimentale tutte le indagini (geofisiche, idrogeologiche e idrochimiche) mostrano la formazione di un aloclino non permanente, il cui spessore e la cui configurazione variano nel tempo in funzione dei processi di infiltrazione efficace. In ogni caso, durante il periodo di studio è stato possibile individuare tre principali tipologie di profili di conducibilità elettrica. Il fenomeno osservato è generato dalle acque che si infiltrano nelle strette vicinanze del piezometro di osservazione (nell'area in cui affiora il Calcaric Cambisol) ed è limitato all'orizzonte più superficiale del substrato carbonatico, dello spessore di circa 60 metri, che presenta un più alto grado di interconnessione tra le discontinuità rispetto al substrato sottostante. La sorgente S2 risulta marginalmente alimentata dalle acque appartenenti all'orizzonte a più bassa salinità (LSGL). Infatti, si riscontra che: a) la composizione isotopica del  $\delta^{18}$ O e del  $\delta^{2}$ H nelle acque campionate in LSGL ha la stessa marcatura isotopica delle acque di precipitazioni raccolte nel campionatore di pioggia RWS1 posto in vicinanza del piezometro e differisce dai valori ottenuti nelle acque campionate in HSGL e in S2; b) la composizione del  $\delta^{13}C_{DIC}$  nelle acque campionate in LSGL presenta dei valori molto simili a quelli delle acque campionate alla base del suolo vicino al P1, mentre differiscono dai valori ottenuti dalle acque campionate presso la S2; c) le acque campionate in LSGL sono caratterizzate da una significativa concentrazione di acetato, così come gli estratti di pasta satura ottenuti dal campione di suolo (Calcaric Cambisol) posto vicino al P1, mentre l'acetato risulta assente nelle acque campionate sia in HSGL e sia in S2.

Una volta identificata e caratterizzata l'origine dell'aloclino, sono state analizzate le comunità microbiche presenti nei campioni d'acqua di LSGL e di S2. Le comunità microbiche osservate nei due campioni d'acqua risultano sensibilmente diverse; inoltre, quelle campionate in LSGL sono caratterizzate dalla presenza di batteri acetato assimilatori. Questo risultato correla LSGL al citato Calcaric cambisol affiorante in prossimità del P1.

I risultati ottenuti dalle indagini biomolecolari sono quindi in accordo con le indicazioni ottenute dalle indagini idrogeologiche classiche e dimostrano che le comunità microbiche possono essere utilizzate quali traccianti naturali per lo studio di dinamiche idrogeologiche.

### Bibliografia

Celico F., Petrella E., Celico P., 2006. Hydrogeological behaviour of some fault zones in a carbonate aquifer of Southern Italy: an experimentally based model. Terra Nova, 18, 308-313.

Celico F., Naclerio G., Bucci A., Nerone V., Capuano P., Carcione M., Allocca V., Celico P., 2010. Influence of pyroclastic soil on epikarst formation: a test study in southern Italy. Terra Nova, doi: 10.1111/j.1365-3121.2009. 00923.x

Craig H., 1961. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. Science 133, 1833-1834.

Dansgaard W., 1954. The O18 abundance in fresh water. Geochimica et Cosmochima Acta, 6, 241-260.

De Corso S., Scrocca D., Tozzi M., 1998. Geologia dell'anticlinale del Matese e implicazioni per la tettonica dell'Appennino molisano. Bollettino della Società Geologica Italiama, 117, 419-441.

FAO, 1988. Soil map of the World, Revised Legend, Reprinted with corrections, World Soil Resources Report, 60, Roma, Italy.

Farnleitner A.H., Wilhartitz I., Ryzinska G., Kirschner A.K.T., Stadler H., Burtscher M.M., Hornek, R., Szewzyk U., Herndl G., Mach R.L., 2005. Bacterial dynamics in spring water of alpine karst aquifers indicates the presence of stable autochthonous microbial endokarst communities. Environmental Microbiology, 7, 1248–1259.

Gat J.R., Carmi I., 1970. Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean sea area. Journal of Geophysical Research, 75, 3039-3047.

Gich F., Schubert K., Bruns A., Hoffelner H., Overmann J., 2005. Specific detection, isolation, and characterization of selected, previously uncultured members of the freshwater bacterioplankton community. Applied and Environmental Microbiology, 71, 5908-5919.

Lane D.J., 1991. 16S/23S rRNA sequencing. In Nucleic acid techniques in bacterial systematics. Stackebrandt, E., Goodfellow, M. (Eds.). West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd., pp. 115-175.

Muyzer G., Dewaal E.C., Uitterlinden A.G., 1993. Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel electrophoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified genes coding for 16S rRNA. Applied and Environmental Microbiology, 59, 695-700.

Øvreås L., Forney L., Daae F.L., Torsvik V., 1997. Distribution of bacterioplankton in meromictic lake Saelenvannet, as determined by denaturing gradient gel electrophoresis of PCR-amplified gene fragments coding for16S rRNA. Applied and Environmental Microbiol-

#### ogy, 63, 3367-3373.

Naclerio G., Petrella E., Nerone V., Allocca V., De Vita P., Celico F., 2008. Influence of topsoil of pyroclastic origin on microbial contamination of groundwater in fractured carbonate aquifers. Hydrogeology Journal, 16, 1057-1064.

Petrella E., Capuano P., Celico F. 2007. Unusual behaviour of epikarst in the Acqua dei Faggi carbonate aquifer (Southern Italy). Terra Nova, 19, 82-88.

Petrella E., Falasca A., Celico F., 2008. Natural-gradient tracer experiments in epikarst: A test study in the Acqua dei Faggi experimental site, southern Italy. Geofluids, 8, 159-166.

Petrella E., Capuano P., Carcione M., Celico F., 2009. A high-altitude temporary spring in a compartmentalized carbonate aquifer: the role of low-permeability faults and karst conduits. Hydrological Processes, 23, 3354-3364.

Pronk M., Goldscheider N., Zopfi J., 2009. Microbial communities in karst groundwater and their potential use for biomonitoring. Hydrogeology Journal, doi: 10.1007/s10040-008-0350-x.

Winter C., Hein T., Kavka G., Mach R.L., Farnleitner A.H., 2007. Longitudinal changes in the bacterial community composition of the Danube River: a whole-river approach. Applied and Environmental Microbiology, 73, 421-31.

# Il contributo delle indagini con *heatpulse flowmeter* alla valutazione delle componenti verticali del flusso in acquiferi fratturati e porosi

### Marco Petitta, Valentina Marinelli, Eva Pacioni

Dipartimento di Scienze della Terra, Sapienza Università degli Studi di Roma marco.petitta@uniroma1.it, idrogeologia.laboratorio@uniroma1.it, eva.pacioni@uniroma1.it

### Heatpulse flowmeter logging for the evaluation of vertical flow in fractured and porous aquifers

ABSTRACT: The *heatpulse flowmeter* is a modern tool used to determine vertical component of groundwater flow in piezometers and wells, largely adopted in fractured rock to identify preferential flow from discontinuities. *Flowmeter* loggings have been realised both in a fractured aquifer and in a multilayer one, along some pre-existing screened piezometers, to improve hydrogeological conceptual models, to program hydrochemical monitoring and to check effects of a pump&treat system. Results confirmed the utility of the *heatpulse flowmeter* identifying preferential flow zones in fractured aquifers. In a multilayer porous aquifer, *flowmeter* use demonstrated the role of an aquitard in separating aquifers having different piezometric potentials; at the same time, the efficiency of a mixed system of groundwater remediation (pump&treat and physical barrier) has been verified, evidencing flowpaths below an impermeable barrier towards pumping wells. *Flowmeter* logs close to pumping wells in both aquifers highlighted the flowpaths modified by withdrawals.

*Key terms:* Flowmeter, Vertical flow, Fractured aquifers, Porous aquifers *Termini chiave:* Mulinello da pozzo, Flusso verticale, Acquiferi fratturati, Acquiferi porosi

### Riassunto

L'uso dei mulinelli da pozzo in idrogeologia si è affermato negli ultimi venti anni, comprendendo *flowmeter* in grado di misurare il flusso orizzontale e quelli che consentono invece la valutazione delle componenti verticali di flusso. Nello studio eseguito, è stato utilizzato un *flowmeter* di tipo *heatpulse* (ad onda di calore), modello HFP-2293 *Flowmeter Heatpulse* della MountSopris, utilizzabile in fori da 4" a 8" di diametro.

L'utilità della determinazione delle componenti verticali del flusso sotterraneo tramite *flowmeter* è stata sperimentata per l'individuazione in acquiferi fratturati delle zone in cui si concentra il flusso, identificabili con livelli ad elevata fratturazione, per la valutazione degli scambi in acquiferi porosi multifalda tra livelli acquiferi separati da setti a bassa permeabilità, ed infine per la verifica dell'influenza di interventi atti a modificare il flusso idrico sotterraneo naturale, quali barriere idrauliche e diaframmi plastici.

La sperimentazione è avvenuta in due siti, uno caratterizzato da circolazione per fratturazione e un secondo di natura alluvionale con acquifero multifalda. I risultati ottenuti nell'acquifero fratturato hanno consentito di verificare e implementare il modello concettuale della circolazione idrica sotterranea e l'impostazione di campagne di prelievo differenziato tramite packer rimovibile di acque aventi differenti caratteristiche idrochimiche.

I risultati ottenuti per l'acquifero multifalda hanno

confermato il ruolo di separazione idraulica dell'aquitard interposto tra le due falde superficiale freatica e profonda confinata.

In piezometri molto vicini ai pozzi di emungimento si è evidenziato l'effetto del richiamo del cono di depressione piezometrica, in termini di direzione della falda e aumento della velocità del flusso a causa dell'incremento del gradiente idraulico. In corrispondenza di un diaframma plastico è stato possibile confermare l'efficienza di una barriera idraulica accoppiata ad una barriera fisica, verificando l'azione di richiamo delle acque sotterranee al di sotto della barriera plastica, verso i pozzi di emungimento.

I risultati relativi sia all'acquifero fratturato che a quello poroso multifalda hanno inoltre consentito una quantificazione dei flussi, delle velocità e delle direzioni di movimento delle acque sotterranee. Ciò ha reso possibile in entrambi i casi indagati l'affinamento del modello concettuale della circolazione idrica sotterranea, ma anche l'impostazione di fasi successive di indagine (profondità di campionamento per analisi idrochimiche) e di gestione di situazioni idrodinamiche condizionate da attività antropiche.

### Introduzione

L'uso dei mulinelli da pozzo in idrogeologia si è affermato negli ultimi venti anni, ma una loro ampia applicazione è ancora lontana da essere raggiunta (Hess, 1986; Molz *et*  *alii*, 1989; Paillet, 1998, 2000). Le cause vanno con tutta probabilità ricercate da un lato nel costo non indifferente dell'attrezzatura, e dall'altro nella difficoltà di interpretazione dei risultati ottenuti e, conseguentemente, nella loro effettiva utilità nella risoluzione di problematiche idrogeologiche.

In particolare, si distinguono *flowmeter* in grado di misurare il flusso orizzontale e quelli che consentono invece la valutazione delle componenti verticali di flusso.

La tecnologia applicata nella prima famiglia è ancora oggi in fase di sviluppo e numerose limitazioni nell'effettivo uso e interpretazione dei dati ne consentono applicazioni soltanto in casi molto specifici e in condizioni particolarmente favorevoli, fornendo risultati contrastanti a seconda della tipologia di strumento utilizzato (Wilson *et alii*, 1999).

La famiglia dei *flowmeter* in grado di valutare le componenti verticali del flusso ha avuto una più ampia sperimentazione e la loro efficacia è stata dimostrata dalla letteratura esistente (Paillet, 2004).

In questo lavoro si presentano i risultati di una sperimentazione in situ, realizzata utilizzando un *flowmeter* di tipo *heatpulse* (ad onda di calore), in cui la componente verticale del flusso all'interno del foro viene determinata tramite l'emissione di un'onda di calore, rilevata da appositi termistori posti sullo strumento ad uguale distanza dal punto di emissione.

Rispetto ad altre metodologie, quella relativa al flusso di calore può giovarsi delle esperienze precedenti nell'utilizzo dei log termici in pozzo (Anderson, 2005). La distorsione dell'onda di calore, dovuta al flusso idrico presente nel foro, determina uno sfasamento nell'arrivo ai termistori, che è funzione della velocità e ovviamente della direzione del flusso, consentendo conseguentemente di valutare anche il flusso verticale all'interno dello strumento e quindi anche nel pozzo stesso.

L'utilità della determinazione delle componenti verticali del flusso sotterraneo tramite *flowmeter* è stata verificata nell'ambito delle seguenti problematiche:

- individuazione in acquiferi fratturati delle zone con concentrazione di flusso in entrata nel foro, identificabili con livelli ad elevata fratturazione, in condizioni di flusso naturale e imposto da pompaggio in pozzi adiacenti;

- valutazione degli scambi in acquiferi porosi multifalda tra livelli acquiferi separati da setti a bassa permeabilità, che nel foro vengono identificati tramite flusso preferenziale dal livello permeabile a maggiore potenziale piezometrico verso quello avente livello piezometrico minore;

- verifica dell'influenza di interventi atti a modificare il flusso idrico sotterraneo naturale, quali barriere idrauliche e diaframmi plastici, attraverso l'osservazione di movimenti preferenziali a componente verticale determinati da una rete di flusso modificata dalle attività antropiche, rispetto al deflusso naturale nell'acquifero.

### Materiali e metodi

Lo strumento utilizzato è il modello HFP-2293 *Flowmeter Heatpulse* della MountSopris, utilizzabile in fori da 4" a 8" di diametro, completo di verricello automatico da 200 m e console di comando, oltre che del software per l'elaborazione dei dati, in modo da valutare l'entità del flusso scambiato in foro e la sua velocità. Nel piezometro, il flusso idrico viene fatto obbligatoriamente convergere verso le camere contenenti i termistori e il punto di emissione di calore, tramite l'utilizzo di appositi separatori flessibili di diametro pari a quello del piezometro utilizzato.

L'apposito software utilizzato (*Matrix Heat*) consente la visualizzazione delle curve di risposta dell'impulso termico, la cui posizione rispetto al tempo è funzione inversa dell'intensità del flusso scambiato in direzione verticale: più rapidamente si registra una differenza di comportamento tra i due termistori, più elevato è il flusso verticale scambiato nel tratto esaminato. Dalla curva ottenuta si deduce quindi un valore di flusso (portata) e la sua direzione (dall'alto verso il basso o viceversa); dividendo il valore di flusso calcolato per la sezione utile del piezometro utilizzato, si ricava la velocità degli scambi verticali.

La sperimentazione è stata eseguita su diversi piezometri in siti differenti, tutti rivestiti con tubi in PVC interamente o in parte finestrati, di diametro variabile tra 4" e 6". Per motivi tecnici non è stato possibile procedere ad uno spurgo preventivo dei piezometri. La presenza dei filtri in PVC, e dei relativi prefiltri, tende ad alterare l'osservazione del punto preciso di provenienza del flusso verso il piezometro, in particolare in acquiferi fratturati; si è osservato che tale incertezza, sebbene renda difficoltosa la localizzazione precisa dei flussi in entrata, non inficia la validità della prova nei termini di seguito discussi.

Il flusso calcolato deve intendersi come un flusso reale, di scambio tra i diversi settori dell'acquifero attraverso il piezometro, in corrispondenza dei tratti finestrati. In presenza di tratti non finestrati, l'output della sonda heatpulse può essere associato alla trasmissione della pressione esercitata dall'acquifero intercettato dalla zona finestrata verso i livelli del piezometro privi di finestratura.

Le misure sono state eseguite procedendo dal basso verso l'alto, ovvero dal fondo del piezometro verso la superficie piezometrica, eseguendo di norma una misura ogni metro, a seguito della stabilizzazione del segnale per ogni punto di misura. Ogni misura è stata ripetuta da due a quattro volte, per verificare la congruenza del dato acquisito.

Prima dell'inizio e al termine di ogni prova sono stati acquisiti i livelli piezometrici statici nei piezometri. I dati ottenuti sono stati esaminati ed elaborati fino ad ottenere profili di velocità, in cui i valori positivi rappresentano flussi diretti verso l'alto e quelli negativi flussi diretti verso il basso, rispetto al punto di misura.

### Risultati della sperimentazione

La sperimentazione è avvenuta in due siti, uno caratterizzato da circolazione per fratturazione, in cui l'acquifero è costituito da un banco di travertini litoidi spesso circa 70 m, e un secondo di natura alluvionale con acquifero multifalda, in cui ad una sequenza sabbiosa a giacitura suborizzontale risulta intercalato un livello di limi argillosi spesso da 12 a 20 m, mentre il substrato è costituito da argille e situato a circa 60 m di profondità.

Il primo acquifero indagato è costituito da travertini litoidi, privi di intercalazioni non cementate, con presenza di fratturazione dovuta a tettonica recente, interessato dalla risalita di fluidi mineralizzanti profondi e localmente anche da carsificazione. I due piezometri indagati T1 e T2 hanno profondità analoga pari a circa 70 m, corrispondenti allo spessore totale della formazione dei travertini. Il livello statico è posizionato a circa 18 m dal piano campagna. Sono stati realizzati due log verticali con flowmeter: il primo ha riguardato tutto lo spessore dell'acquifero saturo (log T1, da 70 a 18 m di profondità) in assenza di prelievo da pozzi, mentre il secondo log è stato realizzato sul piezometro T2 durante l'esercizio di un pozzo posto a circa 10 m di distanza dal piezometro, sul quale veniva esercitato un prelievo di oltre 200 L/s (log T2).

I flussi misurati dallo strumento sono relativi alla sola componente verticale e vengono espressi in portata (L/s), oppure in termini di velocità di flusso (m/giorno), dividendo la portata per la sezione del piezometro o pozzo dove vengono realizzate le misure. L'utilizzo delle velocità di flusso consente il confronto tra log realizzati in fori di diametro differente.

Il log T1 (Figura 1) mette in evidenza un'alternanza di picchi negativi e positivi; dal basso verso l'alto, si riconoscono due picchi negativi tra i -65 e i -50 m dal p.c.; una fase a direzione positiva del flusso è riconoscibile, con due picchi distinti, tra -50 e -32 m dal p.c.; verso l'alto segue un nuovo comportamento negativo che torna positivo in corrispondenza della superficie della falda. Le velocità calcolate sono dell'ordine delle centinaia di metri al giorno.

I risultati ottenuti dal log T2 (Figura 2) evidenziano una componente di flusso positivo (diretto verso l'alto) intorno ai 60 m, con velocità massime di circa 200 m/giorno; al di sopra, si osservano numerosi picchi a componente negativa da -55 fino a -19 m dal p.c. aventi intensità di 200-300 m/giorno, intercalati a valori nulli del flusso verticale.

Nell'acquifero poroso multifalda, costituito da alternanze di sabbie, sabbie con limi e limi argillosi, la sperimentazione è stata dapprima eseguita lungo un piezometro esclusivamente finestrato nel livello aquitard intermedio tra un acquifero superficiale e uno profondo, a potenziale più elevato (log M1, Figura 3). Le misure sono state eseguite su tutto lo sviluppo del piezometro, da fondo foro posto a circa 45 m dal p.c. fino al livello della falda in pressione, posizionato a 2 m dalla superficie. Il risultato evidenzia un flusso diretto verso l'alto, intervallato a valori nulli dello scambio verticale, crescente da -46 fino a -37 m dal p.c., in corrispondenza del tetto dell'aquitard e della zona finestrata nel piezometro in osservazione, con velocità non superiori ai 3.5 m/giorno. Nella porzione superiore del piezometro, non finestrata, si è osservato comunque un segnale positivo della stessa intensità (2.5-4 m/giorno).

Gli altri log verticali con *flowmeter* sono stati realizzati tutti nel medesimo acquifero multifalda del caso precedente, sull'acquifero superficiale freatico, all'interno di piezometri finestrati integralmente nello stesso acquifero. Due prove sono state eseguite in prossimità di una barriera idraulica, costituita da pozzi incompleti in emungimento (portate nell'ordine di 2 L/s). Il primo log (M2) è stato realizzato in corrispondenza di un piezometro posto ai limiti del raggio di influenza del pozzo in pompaggio (Fi-



Figura 1 – Andamento delle velocità di flusso (in m/giorno) rispetto alla profondità (in m dal piano campagna) per il piezometro T1. I valori negativi indicano flusso diretto verso il basso, quelli positivi flusso diretto verso l'alto.

Figure 1 - Flow velocity trend (in m/d) with depth (in m b.g.s.) at the piezometer T1. Negative values represent a direction to the bottom, positive ones to the top of the piezometer.



Figura 2 – Andamento delle velocità di flusso (in m/giorno) rispetto alla profondità (in m dal piano campagna) per il piezometro T2. I valori negativi indicano flusso diretto verso il basso, quelli positivi flusso diretto verso l'alto.

Figure 2 – Flow velocity trend (in m/d) with depth (in m b.g.s.) at the piezometer T2. Negative values represent a direction to the bottom, positive ones to the top of the piezometer.



Figura 3 – Andamento delle velocità di flusso (in m/giorno) rispetto alla profondità (in m dal piano campagna) per il piezometro M1. I valori negativi indicano flusso diretto verso il basso, quelli positivi flusso diretto verso l'alto.

Figura 3 – Flow velocity trend (in m/d) with depth (in m b.g.s.) at the piezometer M1. Negative values represent a direction to the bottom, positive ones to the top of the piezometer.

Figura 4 - Andamento delle velocità di flusso (in m/giorno) rispetto alla profondità (in m dal piano campagna) per il piezometro M2. I valori negativi indicano flusso diretto verso il basso, quelli positivi flusso diretto verso l'alto.

Figura 4 – Flow velocity trend (in m/d) with depth (in m b.g.s.) at the piezometer M2. Negative values represent a direction to the bottom, positive ones to the top of the piezometer.



gura 4); in questo caso si sono registrati valori positivi dovuti a flusso diretto verso l'alto, con un picco di 25 m/giorno posizionato a circa metà del tratto finestrato (intorno a -16 m dal p.c.).

L'andamento lungo la verticale dei picchi diretti verso l'alto evidenzia un incremento progressivo del valore del flusso, procedendo da fondo foro fino al massimo osservato, cui segue verso l'alto una graduale diminuzione del flusso positivo, che si azzera in prossimità della superficie piezometrica.

Il successivo log verticale di velocità (M3) è stato eseguito su un piezometro posto nelle immediate vicinanze di un pozzo in emungimento. In questo caso è stato possibile osservare (Figura 5) modesti picchi positivi nella porzione inferiore dell'acquifero, con massimi intorno ai 10 m/giorno, che si annullano intorno a circa -16 m dal p.c.; nella porzione superiore del piezometro si osservano infine flussi verso il basso di entità crescente, fino a raggiungere i 130 m/giorno a circa -7 m dal p.c.. Altri due log verticali di velocità sono stati eseguiti lungo la direzione del flusso idrico a valle di una barriera fisica plastica non immorsata nell'aquitard sottostante, in presenza di prelievi da pozzo posizionati a monte, al fine di valutare le modalità di richiamo verso monte dovute alla barriera idraulica, in corrispondenza dell'ostacolo al flusso determinato dalla barriera fisica. Il primo log (M4) è stato eseguito su un piezometro avente la stessa profondità della barriera fisica, che quindi non raggiunge l'aquitard sottostante. Il profilo di velocità (Figura 6) presenta valori negativi compresi tra -50 e -30 m/giorno, che diminuiscono verso l'alto, fino all'azzeramento in corrispondenza della superficie piezometrica.

Il comportamento del flusso in corrispondenza di un secondo piezometro (M5) localizzato nella medesima posizione, a valle del sistema barriera idraulica/barriera fisica, che però intercetta completamente l'acquifero per attestarsi nell'aquitard sottostante, ha fornito risultati completamente differenti (Figura 7).



Figura 5 – Andamento delle velocità di flusso (in m/giorno) rispetto alla profondità (in m dal piano campagna) per il piezometro M3. I valori negativi indicano flusso diretto verso il basso, quelli positivi flusso diretto verso l'alto.

Figura 5 – Flow velocity trend (in m/d) with depth (in m b.g.s.) at the piezometer M3. Negative values represent a direction to the bottom, positive ones to the top of the piezometer.



Figura 6 – Andamento delle velocità di flusso (in m/giorno) rispetto alla profondità (in m dal piano campagna) per il piezometro M4. I valori negativi indicano flusso diretto verso il basso, quelli positivi flusso diretto verso l'alto.

Figura 6 – Flow velocity trend (in m/d) with depth (in m b.g.s.) at the piezometer M4. Negative values represent a direction to the bottom, positive ones to the top of the piezometer.



Si sono osservate componenti di velocità positive dirette verso l'alto, particolarmente intense nella porzione inferiore dell'acquifero, in assenza della barriera fisica, con valori decrescenti da 30 a 20 m/giorno. Questi valori tendono rapidamente a descrescere proseguendo verso l'alto, per raggiungere i 5 m/giorno nei settori più prossimi al livello piezometrico.

### Interpretazione e discussione dei risultati

I log verticali ottenuti per l'acquifero fratturato forniscono informazioni concordanti con un modello concettuale di flusso idrico sotterraneo tipico della circolazione in mezzi discontinui.

Poiché la circolazione in questi mezzi avviene in corrispondenza delle fratture, le componenti verticali del flusso osservate nei piezometri monitorati possono mettere in evidenza la presenza delle fratture stesse. Infatti, in corrispondenza delle zone interessate da flusso, l'acqua in entrata nel piezometro si muove in direzione verticale in modo divergente, verso il basso e verso l'alto in funzione della posizione delle fratture. Laddove la perforazione non incontra fratture, il flusso in entrata viene totalmente trasmesso con componente verticale dentro il piezometro, essendo pressochè nulla la componente orizzontale in corrispondenza della matrice rocciosa. Di conseguenza, è possibile identificare le zone a circolazione attiva, corrispondenti alle fratture, verificando la presenza di flusso divergente in entrata nel piezometro.

La Figura 8 riporta in modo schematico l'interpretazione dei dati raccolti su T1 in riferimento alla situazione idrogeologica di sito. Sono state individuate tre o quattro fratture principali che alimentano il flusso nell'acquifero intercettato. Nel piezometro, queste fratture corrispondono alle zone di divergenza delle componenti verticali del flusso. La più profonda venuta d'acqua corrisponde alla quota di -65 m dal p.c. ed ha una componente diretta verso il basso. Più in alto, intorno ai -50 m si osserva un flusso divergente molto intenso; ancora Figura 7 – Andamento delle velocità di flusso (in m/giorno) rispetto alla profondità (in m dal piano campagna) per il piezometro M5. I valori negativi indicano flusso diretto verso il basso, quelli positivi flusso diretto verso l'alto.

Figura 7 – Flow velocity trend (in m/d) with depth (in m b.g.s.) at the piezometer M5. Negative values represent a direction to the bottom, positive ones to the top of the piezometer.

una terza zona attiva si riconosce intorno ai 40 m, dove è ben pronunciato soltanto il picco diretto verso l'alto, probabilmente a causa del contrasto con le acque provenienti dalla frattura inferiore.

Un ultimo punto di venuta si registra in prossimità della superficie piezometrica, con flussi di entità minore. La velocità della componente verticale, dell'ordine delle centinaia m/giorno, può essere considerata confrontabile con la velocità orizzontale nell'acquifero, in quanto i trasferimenti verticali avvengono laddove viene impedito il flusso orizzontale, mantenendo quindi costante il modulo del vettore di velocità.



Figura 8 – Schema della circolazione idrica sotterranea ricostruito dai log con *flowmeter* per il piezometro T1. 1) Acquifero fratturato; 2) piezometro utilizzato per il test; 3) componenti verticali del flusso registrate con il *flowmeter* (vedi Figura 1); la lunghezza della freccia indica l'entità del flusso, mentre l'orientazione è soltanto indicativa; 4) livello piezometrico.

Figura 8 – Sketch of groundwater flowpaths based on flowmeter log results for T1 piezometer. 1) Fractured aquifer; 2) Piezometer used for the test; 3) Vertical flow component obtained from flowmeter test (see Figure 1); arrow length indicates flow quantity, while arrow orientation is only indicative; 4) Groundwater table. Queste velocità, corrispondenti a circa  $10^{-3}$  m/s, sono compatibili con quelle tipiche di acquiferi fratturati (Adinolfi Falcone *et alii*, 2008); considerato un gradiente idraulico del 2%, il corrispondente coefficiente di permeabilità risulta nell'ordine di  $10^{-1}-10^{-2}$  m/s. Tali valori sono confrontabili con la trasmissività calcolata per lo stesso acquifero durante prove di emungimento (Carucci *et alii*, 2009), pari a 2x10<sup>-1</sup> m<sup>2</sup>/s, considerato uno spessore saturo di circa 50 m.

Il test condotto sul secondo piezometro, direttamente in condizioni di flusso "forzato" dall'effetto del pompaggio (Figura 9), ha mostrato la presenza di numerosi picchi intervallati da zone a flusso verticale nullo, che può essere spiegata con un fenomeno di amplificazione dell'effetto delle fratture in presenza di richiamo dovuto all'emungimento in atto. I punti dove il flusso verticale risulta nullo possono essere identificati con zone a circolazione attiva, mentre le zone con flusso verticale attivo corrispondono a parti dell'acquifero prive di fratture interessate da circolazione idrica, in corrispondenza delle quali il *flowmeter* evidenzia scambio verticale nel foro piezometrico.



Figura 9 – Schema della circolazione idrica sotterranea ricostruito dai log con *flowmeter* per il piezometro T2. 1) Acquifero fratturato; 2) pozzo in emungimento 3) piezometro utilizzato per il test; 4) componenti verticali del flusso registrate con il *flowmeter* (vedi Figura 2); la lunghezza della freccia indica l'entità del flusso, mentre l'orientazione è soltanto indicativa; 5) livello piezometrico.

Figura 9 – Sketch of groundwater flowpaths based on flowmeter log results for T2 piezometer. 1) Fractured aquifer; 2) Pumping well; 3) Piezometer used for the test; 4) Vertical flow component obtained from flowmeter test (see Figure 2); arrow length indicates flow quantity, while arrow orientation is only indicative; 5) Groundwater table.

La direzione del flusso, orientata verso il basso per tutta la porzione superiore dell'acquifero, fino a circa 55 m di profondità, seguita da una componente diretta verso l'alto intorno a 60 m, può essere facilmente spiegata considerando che la pompa del pozzo in emungimento è posta a 55 m dal piano campagna. Il tal modo, il grafico ottenuto dalla prova con *flo-wmeter* consente anche di ricostruire una generica rete di flusso indotta dal richiamo in atto. Le velocità risultano prossime ai 300 m/giorno e sebbene siano influenzate dal pompaggio, risultano comunque compatibili con la permeabilità dell'acquifero, tenuto conto di un gradiente idraulico imposto dal pompaggio di circa 10%.

Nell'acquifero multifalda, la sperimentazione è stata dapprima eseguita lungo un piezometro esclusivamente finestrato nel livello aquitard, intermedio tra un acquifero superficiale e uno profondo, a potenziale più elevato. L'obiettivo dell'esame delle componenti verticali del flusso è stato quello di verificare l'effettiva pressione determinata dall'acquifero profondo attraverso il livello a bassa permeabilità. L'interpretazione dei risultati (Figura 10) conforta il modello concettuale precedentemente elaborato e conferma che l'aquitard è in grado di tenere separate le due circolazioni idriche. Infatti, il piezometro finestrato esclusivamente nell'aquitard mette in evidenza flussi diretti verso l'alto, quindi espressione di una pressione proveniente dall'acquifero confinato sottostante.



Figura 10 – Schema della circolazione idrica sotterranea ricostruito dai log con *flowmeter* per il piezometro M1, finestrato soltanto nel livello aquitard. 1) acquiferi; 2) aquitard; 3) aquiclude; 4) piezometro utilizzato per il test; 5) componenti verticali del flusso registrate con il *flowmeter* (vedi Figura 3); la lunghezza della freccia indica l'entità del flusso, mentre l'orientazione è soltanto indicativa; 6) componenti della pressione esercitata nella zona del piezometro non finestrata; 7) potenziale piezometrico della falda profonda in pressione; 8) livello piezometrico nella falda superficiale.

Figura 10 – Sketch of groundwater flowpaths based on flowmeter log results for M1 piezometer. 1) Aquifers; 2) Aquitard; 3) Aquiclude; 4) Piezometer used for the test; 5) Vertical flow component obtained from flowmeter test (see Figure 3); arrow length indicates flow quantity, while arrow orientation is only indicative; 6) Vertical flow component due to the hydrodynamic pressure into the unscreened zone of the piezometer; 7) Piezometric head of the confined aquifer; 8) Groundwater table of the shallow aquifer. La componente verticale osservata ha una velocità di soli 3-4 m/giorno e risulta così bassa da porsi al limite della rilevabilità per lo strumento utilizzato. Viste le condizioni (intercettamento del solo aquitard avente una permeabilità dell'ordine di 10<sup>-8</sup> m/s, presenza di potenziali maggiori nella falda confinata), si può interpretare il dato di velocità come espressione non tanto di scambi effettivi, quanto della pressione esercitata sul livello a bassa permeabilità.

L'entità del segnale aumenta progressivamente verso il tetto dell'aquitard, confermando che tale pressione dal basso non viene smaltita attraverso il livello a bassa permeabilità, ma anzi diviene massima in corrispondenza del tetto dell'aquitard. Nel sovrastante acquifero freatico, dove il piezometro non è finestrato, si osserva il mantenimento di tali pressioni provenienti dal basso, visto l'impedimento a scambiare con la falda per la presenza del tubo cieco.

I restanti log sono stati eseguiti sull'acquifero superficiale, per valutare gli effetti della presenza di sistemi di contenimento del flusso, rappresentati da una barriera idraulica e da un diaframma plastico. Va sottolineato che entrambi non raggiungono il substrato rappresentato localmente dall'aquitard (pozzi incompleti e barriera non immorsata).

Nel caso del piezometro posto a distanza significativa dai pozzi di emungimento (Figura 11) si osserva un flusso diretto genericamente verso l'alto, con un massimo nella zona mediana dell'acquifero intercettato. Tale configurazione evidenzia una difficoltà di movimento orizzontale delle acque di falda in corrispondenza della parte mediana dell'acquifero e potrebbe essere dovuta ad una diminuzione locale della permeabilità, correlabile ad esempio ad aumento della componente fine dell'acquifero sabbioso-limoso. Le velocità calcolate sono dell'ordine della decina di metri al giorno.

In prossimità dei pozzi di emungimento, come si può osservare dalla Figura 12, il flusso risulta avere direzioni convergenti verso la captazione, con velocità maggiori nella zona superiore. L'effetto del pompaggio determina infatti un richiamo più elevato dalla porzione superiore dell'acquifero, diretto verso il basso per la presenza del cono di emungimento in acquifero libero; nella parte più profonda dell'acquifero, il flusso presenta invece una componente diretta verso l'alto, interpretabile alla luce della direzione che le linee di flusso devono prendere per raggiungere il pozzo incompleto in emungimento. Le velocità nella zona inferiore dell'acquifero sono confrontabili con quelle precedenti (10 m/giorno circa), ma nella zona superiore per effetto del richiamo raggiungono valori anche 10 volte più elevati, a conferma dell'effetto di richiamo da parte del pozzo.

In presenza di una doppia barriera sia idraulica che fisica, i log eseguiti con il *flowmeter* hanno permesso di verificare il corretto funzionamento del sistema di confinamento. I due casi, relativi ad un piezometro profondo



Figura 11 – Schema della circolazione idrica sotterranea ricostruito dai log con *flowmeter* per il piezometro M2. 1) acquiferi; 2) aquitard; 3) aquiclude; 4) pozzo in emungimento; 5) piezometro utilizzato per il test; 6) componenti verticali del flusso registrate con il *flowmeter* (vedi Figura 4); la lunghezza della freccia indica l'entità del flusso, mentre l'orientazione è soltanto indicativa; 7) potenziale piezometrico della falda profonda in pressione; 8) livello piezometrico nella falda superficiale.

Figura 11 – Sketch of groundwater flowpaths based on flowmeter log results for M2 piezometer. 1) Aquifers; 2) Aquitard; 3) Aquiclude; 4) Pumping well; 5) Piezometer used for the test; 6) Vertical flow component obtained from flowmeter test (see Figure 4); arrow length indicates flow quantity, while arrow orientation is only indicative; 7) Piezometric head of the confined aquifer; 8) Groundwater table of the shallow aquifer.



Figura 12 – Schema della circolazione idrica sotterranea ricostruito dai log con *flowmeter* per il piezometro M3. 1) acquiferi; 2) aquitard; 3) aquiclude; 4) pozzo in emungimento; 5) piezometro utilizzato per il test; 6) componenti verticali del flusso registrate con il *flowmeter* (vedi Figura 5); la lunghezza della freccia indica l'entità del flusso, mentre l'orientazione è soltanto indicativa; 7) potenziale piezometrico della falda profonda in pressione; 8) livello piezometrico nella falda superficiale.

Figura 12 – Sketch of groundwater flowpaths based on flowmeter log results for M3 piezometer. 1) Aquifers; 2) Aquitard; 3) Aquiclude; 4) Pumping well; 5) Piezometer used for the test; 6) Vertical flow component obtained from flowmeter test (see Figure 5); arrow length indicates flow quantity, while arrow orientation is only indicative; 7) Piezometric head of the confined aquifer; 8) Groundwater table of the shallow aquifer. tanto quanto la barriera fisica non immorsata e un altro invece ammorsato nell'aquitard sottostante, hanno fornito risultati completamente differenti. Nel primo caso (Figura 13), il flusso diretto verso il basso tende ad aumentare di intensità alla base della barriera plastica; in questo modo si può ricostruire una rete di flusso che consente il richiamo di acqua verso monte, passando sotto la barriera fisica verso i pozzi di emungimento, in accordo con il modello concettuale e soprattutto con la funzione della barriera fisica. Le velocità osservate sono di qualche decina di metri al giorno, compatibili con l'effetto di richiamo verso monte.



Figura 13 – Schema della circolazione idrica sotterranea ricostruito dai log con *flowmeter* per il piezometro M4. 1) acquiferi; 2) aquitard; 3) aquiclude; 4) barriera fisica di contenimento; 5) pozzo in emungimento; 6) piezometro utilizzato per il test; 7) componenti verticali del flusso registrate con il *flowmeter* (vedi Figura 6); la lunghezza della freccia indica l'entità del flusso, mentre l'orientazione è soltanto indicativa; 8) potenziale piezometrico della falda profonda in pressione; 9) livello piezometrico nella falda superficiale.

Figura 13 – Sketch of groundwater flowpaths based on flowmeter log results for M4 piezometer. 1) Aquifers; 2) Aquitard; 3) Aquiclude; 4) Physical barrier; 5) Pumping well; 6) Piezometer used for the test; 7) Vertical flow component obtained from flowmeter test (see Figure 6); arrow length indicates flow quantity, while arrow orientation is only indicative; 8) Piezometric head of the confined aquifer; 9) Groundwater table of the shallow aquifer.

Nel secondo caso (Figura 14), l'andamento delle componenti verticali del flusso risulta totalmente opposto: il flusso è verso l'alto, con massimi di velocità registrati alla base del piezometro (fino a 30 m/giorno). In questo caso, le linee di flusso che vengono a determinarsi esprimono ugualmente il richiamo di acqua verso i pozzi di emungimento, dal settore più profondo dell'acquifero, dove l'assenza della barriera fisica determina una risalita delle acque direttamente verso il punto di prelievo.

### Conclusioni

I risultati ottenuti dall'utilizzo di un *flowmeter* ad onda di calore in piezometri perforati in un acquifero fratturato

hanno consentito di verificare e implementare il modello concettuale della circolazione idrica sotterranea e l'impostazione di campagne di prelievo differenziato tramite packer rimovibile di acque aventi differenti caratteristiche idrochimiche, in quanto diversamente influenzate dalla risalita di fluidi profondi mineralizzanti. In assenza della caratterizzazione con *flowmeter*, i normali log chimico-fisici non rendevano possibile l'individuazione delle zone di provenienza delle acque, a causa della miscibilità pressoché completa della colonna d'acqua nel foro piezometrico.



Figura 14 – Schema della circolazione idrica sotterranea ricostruito dai log con *flowmeter* per il piezometro M5. 1) acquiferi; 2) aquitard; 3) aquiclude; 4) barriera fisica di contenimento; 5) pozzo in emungimento; 6) piezometro utilizzato per il test; 7) componenti verticali del flusso registrate con il *flowmeter* (vedi Figura 7); la lunghezza della freccia indica l'entità del flusso, mentre l'orientazione è soltanto indicativa; 8) potenziale piezometrico della falda profonda in pressione; 9) livello piezometrico nella falda superficiale.

Figura 14 – Sketch of groundwater flowpaths based on flowmeter log results for M5 piezometer. 1) Aquifers; 2) Aquitard; 3) Aquiclude; 4) Physical barrier; 5) Pumping well; 6) Piezometer used for the test; 7) Vertical flow component obtained from flowmeter test (see Figure 7); arrow length indicates flow quantity, while arrow orientation is only indicative; 8) Piezometric head of the confined aquifer; 9) Groundwater table of the shallow aquifer.

I risultati ottenuti con lo stesso strumento applicato a piezometri finestrati in un acquifero multifalda hanno confermato che attraverso l'aquitard di separazione nel foro di osservazione si determinano scambi verticali verso l'alto. L'interpretazione fornita è di un livello a bassa permeabilità in grado di isolare la falda profonda, in quanto le perdite di carico si trasmettono verso il tetto dell'aquitard, confermando che le due falde sono effettivamente separate idraulicamente.

Nello stesso acquifero multifalda, sono state condotte alcune prove con *flowmeter* in prossimità di pozzi di emungimento e in presenza di diaframmi plastici non immorsati. Nei piezometri molto vicini ai pozzi di emungimento si è evidenziato l'effetto del richiamo del cono di depressione piezometrica, in termini di direzione della falda e aumento della velocità del flusso a causa dell'incremento del gradiente idraulico.

I log eseguiti a valle del diaframma plastico hanno confermato l'efficienza idraulica del sistema misto di barrieramento adottato, costituito da una barriera idraulica accoppiata ad una barriera física. In piezometri non più profondi del diaframma plastico, si evidenzia una decisa componente di flusso diretta verso il basso, ad indicare l'azione di richiamo delle acque sotterranee al di sotto della barriera plastica, verso i pozzi di emungimento. In piezometri più profondi della barriera fisica le componenti verticali sono dirette verso l'alto dalla porzione inferiore dell'acquifero, consentendo di identificare e valutare quantitativamente l'azione di richiamo esercitata al di sotto della barriera plastica.

In conclusione, si può affermare che la sperimentazione tramite log di pozzo con *flowmeter* ad onda di calore ha fornito risultati significativi sia per acquiferi fratturati che per acquiferi porosi multifalda, permettendo una quantificazione dei flussi, delle velocità e delle direzioni di movimento delle acque sotterranee. Ciò ha reso possibile l'affinamento del modello concettuale della circolazione idrica sotterranea nelle aree in esame, nonché l'impostazione di fasi successive di indagine (profondità di campionamento per analisi idrochimiche) e di gestione di situazioni idrodinamiche condizionate da attività antropiche.

### **Riferimenti bibliografici**

Adinolfi Falcone, R., Falgiani, A., Parisse, B., Petitta, M., Spizzico, M., Tallini, M., 2008. Chemical and isotopic ( $\delta$ 180%,  $\delta$  2H‰,  $\delta$ 13C‰, 222Rn) multi-tracing for groundwater conceptual model of carbonate aquifer (Gran Sasso INFN underground laboratory – central Italy). Journal of Hydrology, 357, 368–388.

Anderson, M.W., 2005. Heat as a Ground Water Tracer. Ground Water, 43, 951-968.

Carucci, V., Petitta, M., Preite Martinez, M., Prestininzi, A., 2009. Prospezioni idrogeochimiche finalizzate alla ricostruzione di un modello idrogeologico concettuale nella Piana di Tivoli-Guidonia. Riassunti 3° Congr. Naz. Al-GA, S. Giovanni Valdarno (AR), Febbraio 2009.

Hess, A.E., 1986. Identifying hydraulically conductive fractures with a slow velocity borehole flowmeter. Canadian Journal of Earth Sciences 23, 69–78.

Molz, F.J., Morin, R.H., Hess, A.E., Melville, J.G., Guven, O., 1989. The impeller meter for measuring aquifer permeability variations—evaluation and comparison with other tests. Water Resources Research 25, 1677–1683.

Paillet, F.L., 1998. Flow modeling and permeability estimation using borehole flow logs in heterogeneous fractured formations. Water Resources Research 34, 997–1010.

Paillet, F.L., 2000. A field technique for esti-

mating aquifer parameters using flow log data. Ground Water 38, 510–521.

Paillet, F.L., 2004. Borehole flowmeter applications in irregular and large-diameter boreholes. Journal of Applied Geophysics 55, 39–59.

Wilson J.T., Mandell W.A., Paillet F.L., Bayless E.R., Hanson R.T., Kearl P.M., Kerfoot W.B., Newhouse M.W. & Pedler W.H., 1999. An Evaluation of Borehole Flowmeters Used to Measure Horizontal Ground-Water Flow in Limestones of Indiana, Kentucky, and Tennessee. Water-Resources Investigations Report 01-4139, USGS.

### Clorobenzeni: caratterizzazione dello stato di contaminazione della falda ed individuazione delle fonti inquinanti mediante analisi isotopica

### Luca Alberti, Patrizia Trefiletti

Politecnico di Milano – DIIAR sezione Infrastrutture Viarie – Gruppo di Geologia Applicata luca.alberti@polimi.it, patrizia.trefiletti@polimi.it

# *Chlorobenzenes: characterisation of the groundwater contamination and contaminant sources identification by isotopic fingerprinting*

ABSTRACT: The aim of this paper is to present monochlorobenzene (MCB) isotopic fingerprinting results for contaminant sources characterization in an industrial site. Different studies demonstrated that MCB can degrade under anaerobic conditions too, but few literature studies concerning MCB isotope fractionation are known. In the study area, the historical contamination by chlorobenzenes was well known and remediation actions were implemented. Nevertheless, in recent time, groundwater increasing concentrations of MCB were observed. In this industrial site there are different plants that were active in the past too and for this reason it is not easy to distinguish between old and new contaminant contribution. After a first investigation phase samples for isotopic analysis ( ${}^{13}C/{}^{12}C$ ) were collected. Thanks to different contaminants mix distribution and isotope signatures ( $\delta C$  ranging from -24.5 to -31.2‰) it was possible to show differences between the industrial site area contamination and the down gradient area outside the site boundaries.

*Key terms*: Dechlorination, Fingerprinting, Isotope, Monochlorobenzene (MCB), MCB isotope fractionation *Termini chiave*: Declorinazione, Fingerprinting, Isotopi, Monoclorobenzene (MCB), Frazionamento isotopico del MCB

### Riassunto

Il presente studio illustra i risultati di un'indagine di fingerprinting isotopico realizzata al fine di distinguere le possibili sorgenti di contaminazione da monoclorobenzene (MCB) in un sito industriale. A differenza dei composti più clorurati (es. triclorobenzeni), l'MCB degrada preferenzialmente in condizioni aerobiche fungendo da donatore di elettroni, anche se differenti studi hanno dimostrato che, benché più improbabile, esso può degradare anche in condizioni anaerobiche. Sono conosciuti pochi studi di letteratura sul frazionamento isotopico dell'MCB, tra cui alcuni hanno mostrato un frazionamento significativo di tale composto solo per biodegradazione anaerobica.

L'area di studio in esame è caratterizzata da una contaminazione storica da clorobenzeni, per la quale è implementato un sistema di bonifica e di barrieramento al fine di contrastare la sua migrazione all'esterno. Nonostante ciò, in tempi più recenti, si è assistito ad un incremento di MCB in falda. Attualmente, nel sito, sono attivi degli impianti che utilizzano tale composto ma la proprietà di questi impianti è variata negli ultimi 40 anni. Per questa ragione è nata l'esigenza di distinguere diversi possibili contributi di contaminazione, in particolare tra vecchia e nuova, della falda. In un primo tempo, le investigazioni di campo sono state condotte secondo l'approccio idrochimico classico ricercando anche i parametri redox; in una seconda fase sono invece stati raccolti dei campioni per le analisi isotopiche ( $^{13}C/^{12}C$ ) in piezometri selezionati al fine di avere un quadro complessivo del sito. Grazie alla diversa distribuzione della contaminazione e alle firme isotopiche rilevate (in un range di  $\delta$ C fra -24.5 sino a -31.2‰) è stato possibile mettere in evidenza delle differenze fra la contaminazione dell'area industriale e quella esterna sottogradiente rispetto i confini del sito.

### Introduzione

L'esperienza mostra che l'effettiva comprensione di un evento inquinante è in molti casi un problema di difficile soluzione soprattutto laddove sussistono fattori di incertezza dovuti da un lato all'eterogeneità del sistema, dall'altro alla molteplicità di potenziali fonti ovvero di eventi di rilascio succedutisi nel tempo. Questi ultimi due aspetti rivestono un interesse particolare non solo dal punto di vista tecnico, ma anche da un punto di vista della responsabilità giuridica in capo a chi causa l'inquinamento.

Tale aspetto è oggetto delle discipline di *Forensic Fingerprinting* o *Forensic Geochemistry* in cui vengono utilizzati diversi approcci e metodologie al fine di identificare l'origine di una contaminazione. In tale ambito, l'utilizzo degli isotopi stabili rappresenta uno strumento di elevato interesse per la possibilità di correlare la composizione isotopica di una sostanza o di una miscela rinvenuta nell'ambiente con quella di una potenziale sorgente, ovvero discernere l'effetto di processi di alterazione, tra l'altro indicatori di una permanenza più o meno prolungata nell'ambiente (Dempster et al., 1997; Mansuy et al., 1997, Warmerdam et al., 1995; Sherwood Lollar et al., 1999).

Nel sito oggetto di studio, l'incremento delle concentrazioni di monoclorobenzene nei piezometri di monitoraggio a monte di un intervento di barrieramento idraulico già realizzato ha fatto presumere che esso fosse conseguenza di nuovi sversamenti attribuibili, peraltro, ad una nuova Proprietà. La complessità del problema ben si prestava a testare un approccio di indagine che accoppiasse ad una mera analisi di carattere idrogeologico e idrogeochimico tecniche di *fingerprinting* isotopico al fine di discernere eventuali differenti contributi. L'indagine ha consentito di ottenere non solo tale risultato, ma anche di mettere in evidenza diverse possibili fonti delle contaminazioni riscontrate, nonché l'efficienza della barriera idraulica che costituisce un "setto" di separazione fra nuova e vecchia contaminazione.

### Cenni sull'utilizzo degli isotopi stabili del carbonio e frazionamento del monoclorobenzene

Gli isotopi sono elementi chimici dotati dello stesso numero di protoni (numero atomico) ma di un differente numero di neutroni (numero di massa). L'utilizzo degli isotopi stabili ha avuto uno sviluppo importante negli ultimi anni nell'ambito delle tecniche di caratterizzazione idrogeochimica (*fingerprinting*) per lo studio delle contaminazioni ambientali. In particolare questo vale per gli isotopi del carbonio (C), che sono stati utilizzati inizialmente nella ricerca petrolifera (Sofer, 1984; Wang et al., 1999) e solo più recentemente per gli inquinamenti da idrocarburi (Agarwall & Hinchee, 1991, Hall et al., 1999, Meckenstock et al., 2004) e, meno frequentemente, da composti clorurati (Jendrzejewski et al., 1997; Beneteau et al., 1997; Huang et al., 1999; Sherwood Lollar et al., 1999; Kaschl et al., 2005).

La composizione isotopica è generalmente riportata con la notazione  $\delta$  - (‰), che è funzione del rapporto fra la composizione isotopica del campione oggetto di indagine e quella dello standard. Nel caso del carbonio, il riferimento è costituito da un carbonato marino (Vienna Pee Dee Belemniete standard, (Xpdb)) secondo la seguente relazione:

$$\delta^{13}C[\%_0] = \left(\frac{\binom{13}{C}}{\binom{13}{C}} - 1\right) \times 1000$$

La composizione isotopica di un prodotto dipende dalle caratteristiche delle materie prime utilizzate e dai processi produttivi adottati; per tale motivo un determinato composto porta in se una sorta di firma "isotopica" dipendente da tali fattori la quale permette, una volta che esso venga rilasciato nell'ambiente, di identificare la corrispondenza con la sua sorgente (Dempster et al., 1997; Mansuy et al., 1997, Warmerdam et al., 1995).

D'altra parte, a causa delle differenze nell'energia di attivazione che caratterizza gli isotopi in virtù del loro diverso peso atomico, essi tendono a reagire in modo leggermente differente nei processi chimici, fisici e soprattutto biologici a cui i composti sono sottoposti (Bigeleisen & Wolsberg, 1959).

Le reazioni mediate biologicamente, in particolare, tendono a favorire l'isotopo più leggero (es. <sup>12</sup>C) causando un progressivo arricchimento nel substrato residuo dell'isotopo più pesante (<sup>13</sup>C) (Sherwood Lollar et al., 1999; Bloom et al., 2000, Meckenstock et al., 2004). Questi fenomeni sono noti come "frazionamento" e possono costituire un'evidenza della biodegradazione ovvero, indirettamente, una stima del tempo di persistenza del composto nell'ambiente.

È importante osservare che, a causa della variabilità dei differenti sistemi enzimatici che conducono alla biodegradazione, il frazionamento isotopico che ne consegue può variare di entità essendo molto pronunciato o pressoché nullo in funzione del tipo di substrato e del percorso biodegradativo seguito. Per questa ragione, benchè il frazionamento possa costituire una prova della biodegradazione medesima, la sua assenza non è necessariamente indice che essa non si sia verificata (Meckenstock, 2005).

Per quel che riguarda in particolare il monoclorobencomunemente prodotto zene (MCB). e usato nell'industria petrolchimica e in altre attività come solvente e sgrassante, le indagini isotopiche possono costituire uno strumento interessante per tracciarne l'origine. In relazione alla possibilità di identificare processi biodegradativi attraverso il frazionamento isotopico, si deve sottolineare che esso è stato osservato solo per alcune vie metaboliche. L'MCB, infatti, degrada preferenzialmente in condizioni aerobiche (Kaschl et al., 2005, Weiss et al., 1999) ma, in tal caso, i differenti batteri non sono in grado di produrre frazionamento (Kaschl et al., 2005). La biodegradazione anaerobica dell'MCB è stata invece dimostrata in condizioni denitrificanti e solfato-riducenti (Weiss et al., 1999). Questi processi sono più lenti se comparati con quello aerobico e non sono ancora perfettamente noti i meccanismi che portano alla degradazione di questo composto (Weiss et al., 1999, Kaschl et al., 1999): l'MCB può infatti degradare sia per ossidazione similmente al benzene, ovvero esso può essere ridotto per dealogenazione, nel qual caso l'MCB funge da accettore di elettroni (Kaschl et al., 2005). Benchè questo processo non sia favorevole per l'MCB (van Agteren et al., 1998) per via del basso grado di alogenazione, vi sono alcune evidenze che esso avviene comunque (Nowak et al., 1996, in Kaschl et al., 2005). In ogni caso la biodegradazione anaerobica sembra produrre frazionamento che, come descritto da Kaschl et al. (2005), per un acquifero in condizioni anaerobiche può essere nell'ordine del 4‰.

Questo tipo di comportamento è analogo a quello dell'1,2,4 TCB: la biodegradazione aerobica (non molto favorevole) non produce alcun frazionamento a differenza della dealogenazione ( $\epsilon$ =-3.2 by Dehalococcoides sp. ceppo CBDB1, Griebler et al., 2004°, in Meckenstock, 2005).

### Il caso di studio

Il sito oggetto del presente studio è ubicato in una valle montana larga 2 Km a circa 200 metri di distanza da un fiume (Figura 1). Storicamente interessato da produzioni chimiche sin dai primi decenni del secolo scorso, è caratterizzato da contaminazione da metalli pesanti e composti organici clorurati sia dei terreni che delle acque di falda. A partire dal 1995 l'area è stata oggetto di studi di caratterizzazione e interventi, tra cui un contenimento idraulico mediante coppie di pozzi profondi 10 e 20 metri posto lungo il confine orientale.

Dal punto di vista idrogeologico il sito è caratterizzato da un acquifero alluvionale libero costituito, per i primi venti metri, da sabbie e ghiaie molto grossolane e, con il crescere delle profondità, da una successione di livelli di sabbia, sabbia fine, limi fino a 60-70 metri (Figura 1); lateralmente esso è delimitato da rocce metamorfiche a bassa permeabilità. Le numerose indagini realizzate in sito hanno messo in evidenza una distribuzione eterogenea delle permeabilità, peraltro concorde con la stratificazione testé descritta, che individua un livello superficiale ad elevata permeabilità (da  $1 \times 10^{-3}$  m/s a  $3 \times 10^{-3}$  m/s) che si riduce con la profondità variando da  $2 \times 10^{-4}$ m/s a  $1 \times 10^{5}$  m/s (Leale et al., 2008). La soggiacenza della falda varia da circa 3 a 6 metri da p.c.

## Analisi della distribuzione della contaminazione in falda

La caratterizzazione idrochimica è stata realizzata al fine di fornire informazioni sulla distribuzione spaziale dei contaminanti, le possibili relazioni reciproche e le condizioni redox che possono influenzare i fenomeni biodegradativi. In particolare sono stati monitorati i piezometri con profondità inferiore a 30 metri, essendo questa la porzione storicamente contaminata, e che nelle precedenti campagne avevano mostrato concentrazioni più elevate.

L'analisi dei risultati mette in evidenza una contaminazione, ubicata nella porzione centrale dell'area (Figura 2), costituita da benzene e clorobenzeni i cui rapporti reciproci mettono in evidenza una certa differenza tra la parte interna e quella esterna al sito industriale (montevalle barriera idraulica): a valle della barriera si ha difatti la prevalenza di MCB che costituisce dal 70% al 90% dei composti rilevati, mentre a monte quest'ultimo presenta valori compresi tra il 5% (PE70) e poco più del 50%, per la maggior presenza di diclorobenzeni (Figura 3).

La diversa composizione e la distribuzione delle concentrazioni, si osservi ad esempio il piezometro Pz54T in cui la contaminazione è pressoché assente (Figura 4a), tenderebbero a far escludere una trasmissione della conta-



Figure 1: modello concettuale idrogeologico dell'area di studio (Leale et al., 2008). Figure 1: hydrogeological conceptual model of case study (Leale et al., 2008).



Figura 2: Distribuzione dei punti monitorati e area interessata dalla contaminazione oggetto di studio (rettangolo rosso). In blu sono indicate le isopieze.

Figure 2: monitoring wells distribution and area interested by contamination (red rectangle). The blu lines represent the isopiezometric levels.

minazione verso l'esterno dello stabilimento, anche se non è possibile escludere che l'MCB ivi ritrovato sia frutto di processi degradativi dei composti più clorurati (es. diclorobenzeni; Newhart, 2007).

Peraltro, l'incremento delle concentrazioni di MCB nei piezometri interni al sito nell'ultimo periodo esaminato rende difficile capire se la distribuzione rilevata sia frutto di un nuovo sversamento, ovvero di processi di rilascio in falda da esso indipendenti.

Per tali motivi lo studio si è concentrato soprattutto sull'MCB, per il quale è possibile individuare due *plume* principali: il primo, più a nord (*plume* centrale), comincia ad individuarsi a partire dal Pz55; il secondo (*plume* meridionale) dal piezometro Pz59 (Figura 3).

Il <u>plume centrale</u> è stato delimitato grazie al controllo di 25 piezometri; la concentrazione più alta (pari a 8800  $\mu$ g/l) si individua proprio in corrispondenza del Pz55, ubicato a valle dei serbatoi di MCB. L'assenza di contaminazione in Pz61, posto 35 m a nord, induce a ritenere che il fronte di tale *plume* non sia molto esteso (Figura 4b). A sud non vi sono punti di monitoraggio. Complessivamente le concentrazioni variano da pochi microgrammi/litro a circa 1000. Il piezometro NMW2/30 (fenestrato fino a 30 metri di profondità), fa parte di un *cluster* costituito da 4 punti (30, 40, 50, 60 metri di profondità) che evidenziano una decrescita della concentrazione con la profondità confermando che la contaminazione è stratificata e interessa soprattutto la porzione superficiale più permeabile. Lungo la barriera idraulica il fronte di questo *plume* può essere stimato in circa 80 metri. All'esterno del confine del sito industriale le concentrazioni variano da 13200 sino a 12 microgrammi/l.

Il <u>plume</u> meridionale (Figura 4a) è monitorato attraverso una rete di 19 piezometri di cui solo 7 evidenziano la presenza di MCB e solo 3 con concentrazioni superiori a 40  $\mu$ g/l (Dlgs 152/06). La concentrazione più elevata è stata rilevata in Pz59 (3365  $\mu$ g/l), posto 200 metri a valle idrogeologico della vasca acque di processo (Figura 3). Il *plume* ha un fronte piuttosto ristretto (minore di 80 metri).



Figure 3: Rapporti reciproci fra i diversi contaminanti rilevati nei punti di monitoraggio. *Figure 3: contamination composition in the monitoring wells.* 

A valle della barriera idraulica non si rileva la presenza di MCB nei piezometri Pz54T-PE65bis e Pz08-PE3 facendo presupporre l'assenza di propagazione di tale composto al di fuori del sito (Figura 4a).

### Condizioni redox

Le caratteristiche idrogeologiche dell'area determinano una bassa mineralizzazione della falda per via del breve percorso che le acque di infiltrazione devono percorrere dall'area di alimentazione (Figura 1). L'indagine sulle caratteristiche redox ha riguardato 14 punti di monitoraggio campionati anche per l'analisi isotopica. In tutti i campioni prelevati è stata rilevata la presenza di ossigeno con concentrazioni normalmente molto basse (valore mediano 0.64 mg/l) ad eccezione di alcuni pozzi barriera (W04T, W0T, Pz46T) in cui essa è superiore a 1 mg/l. Si osservi che concentrazioni inferiori a 0.5 mg/l sono compatibili con processi di dealogenazione riduttiva (EPA, 1998: Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water). In ogni caso, le condizioni di anaerobiosi sono evidenziate anche dalla distribuzione degli altri parametri redox (ferro, solfati, NH4/nitrati/nitriti).

In particolare, sulla base dei dati disponibili, nelle acque di falda in corrispondenza dello stabilimento, i nitrati non parrebbero essere presenti in concentrazioni particolarmente significative e potrebbero dunque non costituire l'elettroaccettore privilegiato giustificando parzialmente anche le basse concentrazioni di nitriti (potenzialmente risultante da biodegradazione in condizioni nitratoriducenti). Il ferro disciolto è presente in concentrazioni relativamente basse (mediamente inferiori a pochi mg/l) ma comunque potenzialmente compatibili con processi riduttivi (EPA, 1998), mentre la concentrazione dei solfati (maggiore di 20 mg/l) è tale per cui essi potrebbero competere come elettroaccettori nei processi riduttivi (E-PA, 1998), anche se l'assenza di solfuri tenderebbe ad escludere che tale percorso metabolico sia effettivamente In conclusione, benché le condizioni attivo. dell'acquifero superficiale siano generalmente anaerobiche, le condizioni geochimiche rilevate non sembrano essere molto favorevoli né all'ossidazione anaerobica dell'MCB (per la bassa disponibilità di elettroaccettori) né a processi di dealogenazione riduttiva, anche se sussiste la possibilità che essi si verifichino per una certa compatibilità delle condizioni. Relativamente а quest'ultimo aspetto, non si può escludere un'influenza della barriera idraulica, dato che in prossimità di essa si rilevano ad esempio le concentrazioni più elevate di solfati (anche oltre i 100 mg/l) e quelle più alte di ossigeno, mentre verso l'interno e l'esterno i valori sono molto più ridotti. L'attuale fotografia potrebbe dunque non essere del tutto rappresentativa di quella esistente nel passato prima dell'attivazione della barriera.

### Indagini isotopiche

Durante la campagna per l'indagine isotopica, sono stati raccolti campioni da 12 piezometri di monitoraggio e da due punti del sistema acque reflue rappresentativi delle produzioni attuali dello Stabilimento: il campione SW1, vicino agli impianti di stoccaggio dell'MCB ( $\delta C$ =-28.76 ‰) e il campione SW2, preso prima che l'acqua di processo sia convogliata all'impianto di trattamento ( $\delta C$ = -28.33 ‰).



Figura 4: *plume* centrale b) e meridionale a) di MCB. Sono segnalati i serbatoi e le linee delle acque di processo da cui può derivare l'MCB. Nella figura a) in verde l'area in cui diversi punti di monitoraggio hanno segnalato l'assenza di MCB. *Figure 4: central (b) and south (a) MCB plumes. The MCB tanks and industrial effluent concrete basin are showed. In the Figure a) a green area limits the zone without MCB.* 



Figura 5: composizione isotopica dell'MCB ( $\delta^{13}$ C) nell'area di studio. Le due frecce verdi indicano rispettivamente, a partire dall'alto, il *plume* centrale e quello meridionale. Si osservi la presenza di due macrosettori distinti: uno a monte della barriera, isotopicamente più leggero, e l'altro a valle di essa, isotopicamente più pesante e probabilmente legato ad una vecchia contaminazione dei suoli. *Figure 5: isotopic composition (\delta^{13}C) of MCB in the study area. The green arrows show the central plume (upper arrow) and the south plume (downer arrow). We can distinguish two macroareas: the first, upgradient to the hydraulic barrier, is characterized by a lighter isotopic composition, the downgradient area, isotopically havier, is probably due to a old soil contamination.* 

Gli altri campioni prelevati consentono di identificare alcune peculiarità per i due *plume* di MCB (*plume* centrale, che prende origine da Pz55 e *plume* meridionale che parte da Pz59) precedentemente descritti (Figura 5).

Per il *plume* meridionale, le concentrazioni rilevate sono state sufficienti per poter procedere con l'analisi isotopica solo in 2 punti: in PZ59 e PZ49T i valori di  $\delta$ C sono rispettivamente pari a -31.2 e -28.3 ‰ evidenziando un segno isotopico più pesante lungo la direzione di flusso: tale effetto potrebbe essere attribuito al frazionamento dovuto a processi biodegradativi, ovvero alla miscelazione di due contaminazioni di origine ed età differenti, di cui quella più vecchia isotopicamente più pesante: in corrispondenza della zona sorgente della nuova contaminazione (Pz59) si risente meno dell'effetto di quella vecchia.

Nel *plume* centrale si individuano, invece, due sottoaree: la prima esterna al sito, sottogradiente rispetto alla barriera idraulica, mostra un segno isotopico dell'MCB tra -24.5 a -25.59‰, la seconda, a monte, mostra valori tra -29.9 a -28.8 ‰; solo il piezometro NMW2/30 mostra similitudini con i dati esterni ( $\delta C$ = -25.9‰). Questo piezometro è più profondo degli altri (30 m) e probabilmente interessato marginalmente dal plume. Date le basse concentrazioni che lo caratterizzano, potrebbero essere favoriti processi biodegrativi per dealogenazione riduttiva, peraltro potenzialmente coerenti con le condizioni anaerobiche ivi segnalate (O<sub>2</sub>=0.51 mg/l), a cui potrebbe essere legato un debole frazionamento isotopico (si osservi, infatti, che dove sussistono elevate concentrazioni, come ad esempio nel cuore del plume, le basse quantità di MCB degradato non sarebbero in grado di modificare significativamente il segno isotopico medio (Morrill et al., 2004)). Un'altra possibile giustificazione di tale dato può essere ricercata, in analogia con quanto detto per il plume meridionale, in un effetto residuo di un plume inquinanante più antico, caratterizzato da un segno isotopico più pesante. A favore della prima ipotesi, che nell'attuale fase di studio non è stato possibile corroborare, vi è la considerazione che, nei loro studi, Kaschl et al. (2005) hanno mostrato un analogo livello di frazionamento per un plume in Germania; mentre a favore della seconda vi sono i dati isotopici afferenti all'area esterna. Per quest'ultima è plausibile ipotizzare un'origine della contaminazione dif-



Figure 6: firme isotopiche nella falda all'interno (a sinistra) ed all'esterno (a destra) del confine di stabilimento (linea grigia). *Figure 6: signatures in groundwater inside (left) and outside (right) the industry boundaries (grey line).* 

ferente rispetto a quella rilevata all'interno dello stabilimento: attraverso l'analisi delle foto aeree storiche è infatti stato possibile osservare che, negli anni '70, l'area (PIT1) era stata utilizzata come deposito solidi.

La caratterizzazione dei suoli in tale area, inoltre, dimostra la presenza di MCB nei suoli e un campione di questi, analizzato isotopicamente, ha fornito un valore di  $\delta C$  pari a – 24 ‰, compatibile con quello ritrovato in falda.

In conclusione, la distribuzione isotopica dell'MCB evidenzia due macrosettori distinti (Figura 6): nell'area dello Stabilimento, a monte della barriera idraulica, dove si sono segnalati incrementi di concentrazione di MCB, vi è una composizione più leggera rispetto a quella esterna. Ciò lascia supporre che l'MCB ivi rilevato sia abbastanza recente, ipotesi confermata anche dalla similitudine tra le firme isotopiche delle acque prelevate nel sistema fognario (SW1 e SW2), caratteristiche dell'attuale produzione, e quelle di falda. I dati a disposizione in termini di distribuzione della contaminazione e la sua composizione isotopica lasciano presumere che la sorgente di tale contaminazione sia legata agli impianti che contengono MCB grezzo (isotopicamente leggero e meno degradato) piuttosto che al sistema fognario (δC pari a circa -28‰, leggermente più pesante di quello rilevato nei piezometri Pz55 e Pz59). L'area esterna è caratterizzata da un valore isotopico più pesante di quella interna (valore mediano pari a -25.32‰), probabilmente da attribuirsi ad una vecchia contaminazione dei suoli dovuta all'utilizzo dell'area, durante gli anni '70, come deposito solidi. La differenza fra le composizioni isotopiche dell'area a monte rispetto a quella a valle della barriera costituisce un elemento a supporto dell'efficacia della stessa nel separare i due settori.

### Conclusioni

La caratterizzazione idrogeologica e l'analisi idrochimica possono non essere sufficienti in condizioni complesse per comprendere l'origine e l'evoluzione della contaminazione.

Le indagini di caratterizzazione idrogeochimica possono fornire informazioni utili per il riconoscimento delle sorgenti e/o la comprensione dei processi biogeochimici che hanno interessato la contaminazione.

Nel caso in esame l'utilizzo delle indagini isotopiche ha permesso di distinguere la contaminazione presente all'interno rispetto a quella presente all'esterno del sito attribuendole a sorgenti differenti.

Quella interna è con ogni probabilità da attribuirsi a perdite recenti da impianti-serbatoi di MCB, mentre quella esterna è legata con ogni probabilità ad un'antica attività di deposito solidi avvenuta in quest'area o, in ogni caso, a contaminazioni non recenti.

La differenziazione fra il "mondo interno" e quello "esterno" costituisce un elemento a supporto dell'efficacia del contenimento idraulico in atto.

### Ringraziamenti

Gli Autori ringraziano vivamente l'ing. Giovanni Formentin per gli importanti contributi al lavoro svolto.

### Bibliografia

Agarwall P.K., Hinchee R.E., 1991. Monitoring in situ biodegradation of hydrocarbons by using stable carbon isotopes. Environmental Science and Technology 25: pp. 590-596. Beneteau K. M., Aravena R., Frape S. K., Abrajano T.A., Major D., 1997. Use of environmental isotopes on assessment of anaerobic transformation of tetrachloroethene in groundwater Geological Society of America Abstracts with Programs 29 (6), A-185.

Bigeleisen J., Wolfsberg M., 1959. Theoretical and experimental aspects of isotope effects in

chemical kinetics. Adv. Chem. Phys. 1: pp. 15-76.

Bloom Y., Aravena R., Hunkeler D., Edwards E., Frape S.K., 2000. Carbon Isotope Fractionation during Microbial Dechlorination of Trichloroethene, cis-1,2-Dichloroethene, and Vinyl Chloride: Implications for assessment of Natural Attenuation Environmental Science and Technology, 34: 2768-2772.

Dempster H.S., Sherwood Lollar B., Feenstra S., 1997. Tracing organic contaminants in groundwater: a new methodology using compound specific isotope analysis Environmental Science and Technology, 31: pp. 3193-3197.

EPA, 1998. Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water, EPA/600/R-98/128.

Hall J.A., Kalin R.M., Larkin M.J., Allen C.C.R., Harper D.B., 1999. Variation in stable carbon isotope fractionation during aerobic degradation of phenol and benzoate by contaminant degrading bacteria. Organic Geochemistry 30: pp. 801-811.

Jendrzejewski N., Eggenkamp H. G. M., Coleman M. L., 1997. Sequential determination of chlorine and carbon isotopic composition in single microliter samples of chlorinated solvent Analytical Chemistry 69: pp. 4259-4266.

Huang L., Sturchio N.C., Abrajano Jr T., Heraty L.J., Holt B.D., 1999. Carbon and chlorine isotope fractionation of chlorianted aliphatic hydrocarbons by evaporation Organic Geochemistry 30: pp. 777-785.

Kaschl A. Vogt C., Uhlig S., Nijenhuis I, Weiss H., Kastner M., Richnow H.H., 2005. Isotopic fractionation indicates anaerobic monochlorobenzene biodegradation Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 24, N. 6: pp. 1315-1324.

Leale, Needham, Maione, 2008. In review for CONSOIL 2008 Conference Proceedings.

Mansuy L., Philp R.P., Allen J., 1997. Source identification of Oil Spills Based on the Isotopic Composition of Individual Components in Weathered Oil Samples Environmental Science and Technology 31: pp. 3417-3425.

Meckenstock R.U., Morasch B., Griebler C., Richnow H.H., 2004. Stable isotope fractionation analysis as tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers Journal of Contaminant Hydrology 75: pp. 215-255.

Morrill P.L., Seeparsad D.J., Lacrampe-Coulombe G., Kaiguo M., Edwars E.A., Sleep B.E., MCMaster M.L., Major D.W., Sherwood Lollar B., 2004. Biologically enhanced dissolution of tetrachloroethene: A stable carbon isotope investigation. Proceedings, Batelle Confernce on remediation of chlorinated and recalcitrant Compounds, Session C3: Innovative treatments for DNAPL sources zones. Monterey, CA, USA, May 24-27.

Newhart K.,2007. Environmental Fate of Paradichlorobenzene, California Environmental Protection Agency - California Department of

#### Pesticide Regulation.

Nowak J., Kirsch N.H., Hegenmann W., Stan H.J., 1996. Total reductive dechlorination of chlorobenzenes to benzene by a methanogenic mixed culture enriched from Saale river sediment. Appl. Microbiol. Biotechnol. 45: pp. 700-709.

Sherwood Lollar B., Slater G. F., Ahad J., Sleep B., Spivack J., Brennan M., MacKenzie P., 1999. Contrasting carbon isotope fractionation during biodegradation of trichloroethylene and toluene: Implications for intrinsic bioremediation Organic Geochemistry 30: pp. 813-820.

Sofer Z., 1984. Preparation of carbon dioxide for stable carbon isotope analysis of petroleum fractions. Anal. Chem. 52; pp. 1389-1391.

Van Agteren M.H, Keuning S., Janssen D.B., 1998. Handbook on biodegradation and biological Treatment of Hazardous organic compounds. Kluwer Academic, Dordrect .The Netherlands.

Van Warmerdam E.M., Frape S.K., Aravena R., Drimmie R.J., Flatt H., Cherry J.A. 1995. Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents Applied Geochemistry, 10: pp. 547-552.

Weiss H., Rijnaarts H., Staps S., Merkel P., 1999. Abstracts of the workshop of November 17-18-1999 at Bitterfeld/Germany. Safira project.

# Fluidodinamica di pesticidi nel mezzo non saturo: un esperimento in colonna per il caso della Piana del Fucino, Italia Centrale

### Eva Pacioni<sup>1</sup>, Marco Petitta<sup>1</sup>, Maurizio Guidotti<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze della Terra, Sapienza Università di Roma eva.pacioni@uniroma1.it; marco.petitta@uniroma1.it <sup>2</sup>Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale di Rieti. maurizio.guidotti@arpalazio.it

## Fluidodynamic of pesticides in the unsaturated zone: a column experiment related to the case-study of the Fucino Plain, Central Italy

ABSTRACT: The aim of work is the analysis of flow and transport of pesticides in the unsaturated zone in the Fucino Plain. In this area the need for enhancing productivity has required water withdrawals for irrigation and a growing reliance on fertilisers and pesticides. Pesticides (Linuron in particular) were detected in both surface water (peaks of 13  $\mu$ gL<sup>-1</sup>) and groundwater (peaks of 0,37  $\mu$ gL<sup>-1</sup>). A laboratory experiment has been performed by a soil column; inside the column, the real pesticide (Linuron) application on fold and the related strong rainfall have been replicated. Sampling water has been taking at different depth and time. The experiment has shown a reduced mobility of Linuron in the Fucino soil. This pesticide has been detected only at 1,5 cm depth (first sampling door) and it has not been detected at 15 cm depth (second sampling door), demonstrating a very low possibility of Linuron migration through the soil.

Key terms: Column experiment, Unsaturated zone, Pesticides, Fucino Plain Termini chiave: Esperimento in colonna, Zona insatura, Pesticidi, Piana del Fucino

### Riassunto

Il presente lavoro rientra nell'ambito di un progetto finalizzato alla analisi del flusso e del trasporto di pesticidi nel mezzo non saturo in relazione alla verifica della vulnerabilità specifica della Piana del Fucino a prodotti fitosanitari. L'area, da tempo votata ad un'intensa attività agricola, negli ultimi anni risulta provata dall'imporsi di colture orticole fortemente idroesigenti (Petitta e Burri, 2006), nonché dalla necessità di intensificare la produzione attraverso l'impiego significativo di fertilizzanti e pesticidi.

La sensibilità della Piana a fenomeni di inquinamento delle falde idriche da parte di pesticidi è stata accertata sperimentalmente nel tempo grazie ad alcune campagne di campionamento ed analisi delle acque sotterranee. Dato il ritrovamento in falda di questi composti, si è cercato di verificare sia attraverso indagini di sito che di laboratorio, nonché tramite l'utilizzo di simulazioni numeriche, la dinamica dei prodotti fitosanitari nei terreni in analisi e quindi di capire con quali modalità tali composti possano raggiungere le acque sotterranee nel sistema idrodinamico della Piana.

A tale scopo è stato realizzato in laboratorio un modello fisico semplificato della realtà di sito grazie al quale è stato possibile verificare, in condizioni controllate, la dinamica verticale del pesticida applicato. Il modello utilizzato consiste in una colonna di terreno prelevato direttamente dalla Piana della lunghezza di circa 65 cm. Dopo aver applicato alla colonna un quantitativo di pesticida confrontabile con quello di sito e un regime pluviometrico noto, sono stati prelevati lungo la verticale alcuni campioni di acqua successivamente sottoposti ad analisi. Il sistema è stato inoltre strumentato con sonde per la verifica del contenuto d'acqua e del potenziale di matrice.

I risultati ottenuti hanno permesso di constatare la limitata mobilità verticale dei composti in analisi nei terreni della Piana, come già evidenziato da diverse simulazioni numeriche realizzate precedentemente (Pacioni et alii, 2009). Questi risultati hanno permesso di validare il modello concettuale della dinamica dei pesticidi nell'area realizzato sulla base degli studi precedenti. Tale modello prevede il ruolo limitato svolto dalla percolazione verticale di questi composti nei fenomeni di inquinamento delle falde idriche. Più probabile invece risulta la possibilità di contaminazione di quest' ultime attraverso fenomeni di interscambio con i corpi idrici superficiali, significativamente interessati durante l'anno dalla presenza di pesticidi.

### 1. Introduzione

La Piana del Fucino, collocata nell'ambito territoriale della Marsica (Abruzzo sud-occidentale) rappresenta attualmente una delle maggiori depressioni intramontane dell'Italia centro-meridionale. Il bacino, dell'ampiezza di circa 200 km<sup>2</sup>, risulta caratterizzato dalla presenza di depositi alluvionali e lacustri plio-quaternari (Cavinato et alii, 2002), in genere aventi bassi valori di permeabilità (Petitta e Burri, 2006). Viceversa i rilievi carbonatici che bordano la Piana e che ne rappresentano il bedrock (Figura 1) sono caratterizzati da notevole permeabilità dovuta soprattutto a fenomeni di fessurazione e carsismo andando ad alimentare numerosi gruppi sorgivi presenti lungo i margini del bacino (Petitta e Burri, 2006). Quest'ultimo risulta caratterizzato dalla assenza di un emissario superficiale, mentre il principale immissario è rappresentato dal fiume Giovenco.

L'area risulta interessata da una fitta rete di canali di vario ordine che permette il continuo drenaggio delle acque superficiali; i canali risultano alimentati sia dalle acque di ruscellamento che dalle numerose sorgenti poste lungo il margine del bacino (Burri e Petitta, 2004). I rapporti che intercorrono tra le acque di superficie e quelle sotterranee (Figura 2) si esplicano tramite contributi sotterranei dall'acquifero carbonatico verso l'acquifero multifalda della Piana. Quest'ultimo viene drenato localmente, oltre che dai pozzi presenti, dalla rete di canali che attraversano la Piana. I rapporti canale-falda risultano variabili nel tempo in funzione della ricarica e degli emungimenti stagionali.



Figura 1: Schema idrogeologico del bacino del Fucino (modificato da Burri e Petitta, 2004). Legenda: 1) Depositi quaternari lacustri a bassa permeabilità; 2) Acquiferi quaternari detritici e di conoide; 3) Acquitardi alluvionali e detritici antichi; 4) Aquicludes terrigeni sinorogenici; 5) Acquiferi carbonatici meso-cenozoici; 6) Stazioni termo-pluviometriche; 7) Principali sorgenti; 8) Principali sorgenti lineari; 9) Principali campi pozzi ad uso irriguo; 10) Principali campi pozzi ad uso potabile; 11) Direzioni principali del deflusso idrico sotterraneo.

Figure 1: Hydrological setting of the Fucino Plain (modified from Burri e Petitta, 2004). 1) lower permeability lacustrine deposits (Quaternary); 2) quaternary detrital and fan aquifer; 3) ancient alluvial and detrital aquifer; 4) synorogenic terrigenous aquiclude; 5) meso-cenozoic carbonate aquifer; 6) thermo-pluviometric station; 7) main springs; 8) main streambed springs; 9) main public irrigation wells; 10) main drinking water wells; 11) main groundwater flow direction.



Figura 2: Schema dei rapporti tra acque superficiali e acque sotterranee all'interno della Piana e lungo i margini (modificato da Petitta et alii, 2009).

Figure 2: Relationships between surface water and groundwater in the Plain and at its boundaries (modified from Petitta et alii, 2009).

La Piana presenta un regime pluviometrico di 700 mma<sup>-1</sup>, valori di evapotraspirazione reali calcolati in 450 mma<sup>-1</sup> e conseguentemente 250 mma<sup>-1</sup> di eccedenza idrica, concentrata nel periodo tra Ottobre e Marzo (Burri e Petitta, 2004); l'infiltrazione è stata valutata in 100 mma<sup>-1</sup> nei sedimenti detritico-alluvionali della Piana (Burri e Petitta, 2004).

Il livello statico della falda all'interno della Piana risulta collocato in genere a pochi metri dal piano campagna (da -2 m a -10 m dal pc) e in alcuni casi essa risulta direttamente affiorante (Paludi di Celano). Le variazioni stagionali di tale livello sono in media dell'ordine del metro (Bianchi Fasani et alii, 2008).

Dal punto di vista idrogeologico la circolazione idrica sotterranea risulta vincolata alla presenza di un aquitard superficiale, corrispondente arealmente all'antico lago e caratterizzato comunque da una non trascurabile circolazione idrica. Al di sotto di questo livello a bassa permeabilità è riconoscibile un acquifero multifalda, caratterizzato da eteropie laterali e verticali di permeabilità, contenente una falda in pressione alimentata sia dagli acquiferi carbonatici circostanti che dal substrato carbonatico sepolto (Petitta e Burri, 2006).

Fin dalla sua totale bonifica, avvenuta nella seconda metà del 1800, la Piana è stata oggetto di un crescente sfruttamento agricolo, che ha portato negli ultimi anni ad un progressivo degrado sia quantitativo che qualitativo delle risorse idriche locali, dovuto sia alle pratiche irrigue che all'utilizzo diffuso di fertilizzanti e pesticidi (Burri e Petitta, 2004).

Sebbene il riequilibrio idrico globale risulti ancora efficacemente garantito dall'azione di ricarica degli acquiferi carbonatici circostanti la Piana (Mellini et alii, 2007) e i fenomeni di contaminazione più significativi sembrino interessare soltanto le acque superficiali, negli ultimi anni numerose indagini confermano l'insinuarsi nell'area di problematiche quali-quantitative che rendono il sistema idrogeologico locale particolarmente sensibile.

Studi recenti hanno evidenziato l'interazione tra il crescente sviluppo della produzione agricola e l'aumento della domanda idrica nell'ultimo ventennio (Burri e Petitta, 2004; Petitta et alii 2005; Petitta e Burri, 2006); inoltre si è constatato che sia le acque superficiali che quelle sotterranee sono interessate, in alcuni periodi dell'anno, dalla presenza di pesticidi (Ruggieri et alii, 2005; Pacioni e alii 2007) e di nitrati (Petitta et alii, 2005; Petitta et alii, 2009).

Basandosi sulla conoscenza del calendario agronomico della Piana e sui risultati di un precedente campionamento svoltosi nel 2004 (Ruggieri et alii, 2005), nel corso del 2006 è stato monitorato il contenuto in pesticidi sia delle acque superficiali che di quelle sotterranee (Pacioni et alii, 2007). Il monitoraggio ha permesso di identificare il Linuron e il Dicloran come i pesticidi maggiormente presenti nelle acque superficiali (Tabella 1). In particolare sono stati rinvenuti hot-spot di Linuron particolarmente significativi (max 13  $\mu$ gL<sup>-1</sup>); lo stesso composto è stato anche rinvenuto nell'acqua di un pozzo profondo 30 m completamente fenestrato.

Il modello concettuale dell'idrogeologia locale (Figura 2) prevede la possibilità di interscambio all'interno della Piana tra acque di superficie e acque di falda. Tale processo potrebbe giustificare il ritrovamento in falda dei composti in analisi qualora durante il periodo estivo, caratterizzato da un notevole sfruttamento della falda per uso irriguo, si inneschino fenomeni di drenaggio dai canali verso la falda.

Il presente lavoro rientra nell'ambito di un progetto mirato a verificare la vulnerabilità specifica ad alcuni pesticidi della Piana e a fornire quindi uno strumento aggiuntivo all'attività di gestione e tutela della risorsa idrica locale in risposta alle problematiche sopra descritte.

Tabella 1: Sintesi della concentrazione di pesticida rinvenuta nelle acque di campionamento del 2006 (20 punti di campionamento); n.r: non ritrovato; ~ ritrovato in un solo campione. La percentuale di ritrovamento rappresenta il numero di campioni in cui è stato ritrovato il pesticida rispetto al totale dei campioni.

Pesticida µgL <sup>-1</sup>		apr-06	giu-06	set-06	Pesticida µgL <sup>-1</sup>		apr-06	giu-06	set-06
Linuron	max	11,00	13,13	0,17	Metolaclor	max	n.r.	~	n.r.
	med.	1,00	1,72	0,1		med.	n.r.	3,23	n.r.
	min	0,21	0,3	0,07		min	n.r.	~	n.r.
	% di ritrova- mento	85%	100%	44%		% di ritrova- mento		3%	
Dicloran	max	2,33	~	0,56	Teburtialzina	max	n.r.	~	n.r.
	med.	0,46	0,08	0,08		med.	n.r.	1,64	n.r.
	min	0,03	~	0,06		min	n.r.	~	n.r.
	% di ritrova- mento	35%	3%	38%		% di ritrova- mento		3%	
Carbaryl	max	n.r.	n.r.	~	Promicidone	max	n.r.	~	
	med.	n.r.	n.r.	0,16		med.	n.r.	0,5	1,16
	min	n.r.	n.r.	~		min	n.r.	~	
	% di ritrova- mento			3%		% di ritrova- mento		3%	3%

Table 1: Summary of pesticide concentration detected in 2006 sampling water (20 point of sampling); n.r.: not found; ~ detected just in a sample. The occurrence is the ratio between number of samples with pesticide and total number of samples.

A tale scopo si è cercato di verificare la capacità di attenuazione naturale della zona vadosa nei confronti dei composti considerati e di valutare il possibile rischio di inquinamento per le falde idriche locali, tenendo in considerazione le caratteristiche sia del ciclo idrologico naturale che di quello integrato dall'attività antropica.

A partire dai dati ottenuti da indagini di sito multidisciplinari e da quelli calcolati tramite la realizzazione di alcune simulazioni numeriche, si è ricostruito il modello concettuale della dinamica dei composti in analisi nella Piana (Pacioni et alii, 2009); la validità di tale modello è stata successivamente confortata dai risultati di un esperimento di laboratorio realizzato all'interno di una colonna di terreno prelevato direttamente dalla Piana. All'interno del sistema fisico realizzato si è cercato di riprodurre, seppur in maniera semplificata, le realtà di sito e di monitorare, in condizioni controllate, la possibilità di percolazione verticale di uno dei composti maggiormente rinvenuti nell'area (Linuron).

Il modello di laboratorio permette una verifica lungo la verticale (analisi monodimensionale) della dinamica del composto considerato. Le maggiori semplificazioni introdotte nel sistema sono dovute all'impossibilità di replicare gli effetti legati alla presenza della coltura (effetto radicale) e allo scorrimento per runoff delle precipitazioni applicate. Limitazioni ulteriori sono legate alle modalità di campionamento eseguito in modo puntuale al centro del sistema. La tecnica analitica utilizzata per l'analisi dei campioni (vedi paragrafo 2.3) presenta inoltre un limite strumentale di rilevabilità pari a concentrazioni minime di circa 1  $\mu$ gL<sup>-1</sup>. Date le caratteristiche pedologiche dell'area, caratterizzata da suoli giovani e intensamente rimaneggiati, non è stato invece necessario introdurre semplificazioni relative alla presenza di particolari orizzonti pedologici. La metodologia utilizzata per la riproduzione in laboratorio di un modello fisico della realtà di sito e i risultati ottenuti dalla successiva sperimentazione vengono illustrati nei paragrafi successivi.

### 2. Metodologia

### 2.1 Struttura del modello

La colonna utilizzata per la sperimentazione e realizzata in plexiglass (Pacioni, 2009) è lunga circa 70 cm (di cui 65 riempiti di terreno) per un diametro di 10 cm; è dotata di un punto di ingresso sommitale della soluzione acquosa e uno di uscita sul fondo; è fornita inoltre di 10 uscite laterali di campionamento, una ogni sette centimetri (Figura 3). In corrispondenza di ciascuna uscita laterale, la colonna è dotata di alloggi utili a fornire protezione esterna ad appositi campionatori adatti al campionamento di composti organici in condizioni di parziale saturazione; questi ultimi, della lunghezza di 10 cm, sono stati infissi nella colonna per 5 cm, in modo da campionare circa al centro del sistema. Il tappo superiore è caratterizzato da un sistema di fori disposti a raggiera per facilitare una distribuzione uniforme della soluzione iniettata e simulare più verosimilmente la dinamica delle precipitazioni. Il tappo inferiore invece è costituito da un cilindro tronco-conico della lunghezza di 10 cm. Quest' ultimo è stato riempito di ghiaietto drenante al fine di facilitare il rapido smaltimento delle piogge iniettate ed evitare quindi l'innesco di fenomeni di risalita capillare alla base della colonna. Il sistema è stato inoltre strumentato lungo la verticale con tre sonde per la verifica del contenuto d'acqua e due sonde per la misura del potenziale di matrice (Figura 3).



Figure 3: Colonna utilizzata per l'esperimento di laboratorio. Figure 3: Column used in the laboratory experiment.

### 2.2 Sperimentazione

Date le peculiari carattteristiche dei suoli della Piana non è stato necessario riprodurre all'interno della colonna particolari livelli con caratteristiche pedologiche e/o sedimentologiche e stratigrafiche. Infatti il Fucino è caratterizzato da suoli giovani che non presentano, in genere, una vera organizzazione in orizzonti (Chiucchiarelli et alii, 1994, 2006), soprattutto nella zona superficiale ripetutamente interessata dalle pratiche di aratura (Figura 4).

Il terreno utilizzato, prelevato direttamente dalla Piana, è stato classificato secondo la classificazione USDA come silt clay loam; esso risulta caratterizzato da un contenuto in sostanza organica pari al 3,5% e da conducibilità idraulica a saturazione pari a  $1,8 * 10^{-5}$  m/s; la misura di questo



Figura 4: Profilo stratigrafico di un suolo tipo della Piana del Fucino (Chiuchiarelli et alii, 2006); il rettangolo rosso mette in evidenza la porzione più superficiale di terreno comunemente interessata dalle pratiche di aratura.

Figure 4: Typical soil profile of Fucino Plain (Chiucchiarelli et alii, 2006); the red rectangle evidences the most superficial portion of soil, commonly interested by agricultural activity.

ultimo parametro è stata eseguita sperimentalmente in laboratorio tramite un permeametro a carico variabile e rappresenta il valore medio ottenuto da sei prove realizzate sullo stesso terreno. Tale valore risulta in accordo con la conducibilità idraulica misurata direttamente in sito tramite prova infiltrometrica e pari a 3,6 \*  $10^{-5}$  m/s (Curtacci, 2006).

Il pesticida utilizzato per la sperimentazione è il Linuron (diserbante) applicato generalmente nella Piana nella concentrazione di 1kg/ha (Burri et alii, 2008) durante il periodo primaverile.

A partire dalla concentrazione applicata in sito si è risaliti alla quantità totale di pesticida da applicare sulla superficie della colonna (80 cm<sup>2</sup>) così da poter replicare la realtà di campo. L'applicazione del pesticida è avvenuta per iniezione dal top della colonna di 70 ml di una soluzione a concentrazione 12 mgL<sup>-1</sup>. Subito dopo l'iniezione del pesticida è cominciata la fase di applicazione delle piogge (precipitazioni efficaci). Al fine di facilitare la veicolazione del composto iniettato verso il basso si è deciso di riprodurre un sistema di piogge particolarmente intenso. Un'analisi preliminare eseguita attraverso la realizzazione di simulazioni numeriche ha permesso di verificare le precipitazioni che durante l'anno favoriscono maggiormente la mobilità del Linuron (Pacioni et alii, 2007). In questo modo si è constatato che le precipitazioni più influenti sul sistema, ai fini dell'infiltrazione, sono quelle dei mesi di settembre, ottobre, novembre e dicembre. Sono state quindi prese in considerazione le precipitazioni efficaci giornaliere riferite a questi quattro mesi, concentrate e applicate in due mesi, corrispondenti al periodo della sperimentazione. Le precipitazioni efficaci sono state ottenute sottraendo alle precipitazioni totali l'evapotraspirazione potenziale giornaliera, calcolata con il metodo di Mintz e Walker (1993) che mette in relazione l'evapotraspirazione potenziale con la temperatura giornaliera. I dati pluviometrici utilizzati sono riferiti all'anno 2005 (stazione termopluviometrica Fucino Ottomila).

Durante l'esperimento, al fine di evitare di rimuovere attraverso il campionamento eccessivi quantitativi di acqua dal sistema e limitare così la possibilità di veicolazione dei composti analizzati, sono stati eseguiti due campionamenti (Figura 5) ai rubinetti posti alle profondità di circa 15, 30 e 43 cm (10 ml per ciascun campione) e un campionamento al rubinetto posto alla profondità di circa 1,5 cm (10 ml). Sul fondo della colonna i campioni di acqua sono stati prelevati quotidianamente. Tutti i campioni prelevati sono stati conservati in frigorifero fino al momento delle analisi eseguite presso i laboratori dell'ARPA Rieti.



Figura 5: Dettaglio di campionamento. *Figure 5: Sampling detail.* 

### 2.3 Analisi del contenuto in pesticidi

Il metodo utilizzato per l'analisi del contenuto in pesticidi dei campioni di acqua prelevati dalla colonna è definito APAT 5060. Tale metodo prevede l'estrazione di pesticidi da matrici acquose mediante l'utilizzo di colonnine SPE C18. Una volta attivata la colonnina con metanolo ed acqua, vengono fatti passare attraverso la stessa 100 ml di campione al flusso di circa 5 ml/minuto. Terminato il passaggio del campione, la colonnina viene fatta asciugare sotto leggero flusso di azoto, e successivamente i pesticidi trattenuti sono fatti eluire con 3 ml di acetato di etile e 3 ml di diclorometano. L'eluato viene portato sotto flusso di azoto a 1 ml ed 1 µl dello stesso viene iniettato in un gascromatografo munito di rilevatore a spettrometria di massa. Nel caso del Linuron, i campioni sono costituiti da 10 ml del campione prelevato, portato a 100 ml con acqua distillata.

### 3. Risultati e discussione

Nel corso dell'esperimento sono stati rilevati 47  $\mu$ gL<sup>-1</sup> di Linuron a circa 1,5 cm di profondità (primo punto di campionamento); non sono state invece riscontrate concentrazioni rilevabili nel secondo punto di prelievo (circa 15 cm di profondità), né negli altri campioni prelevati a profondità maggiori, per tutta la durata dell'esperimento (60 giorni). Dato il limite strumentale di rilevabilità dei composti in analisi, pari nel caso in esame a 1  $\mu$ gL<sup>-1</sup>, non si può escludere comunque che concentrazioni di pesticida inferiori a tale limite, ma superiori al limite di legge  $(0,1 \ \mu gL^{-1};$  D.L, 31/2001), possano essere transitate oltre il primo punto di campionamento.

Durante l'esperimento, subito dopo l'applicazione del pesticida, sono stati eseguiti campionamenti al primo e al secondo rubinetto, rispettivamente posizionati a 1,5 e 15 cm di profondità.

Dati i risultati ottenuti si è cercato di verificare, a partire dalla concentrazione di pesticida applicata, quale fosse la concentrazione teorica attesa al primo punto di campionamento, procedendo nel seguente modo (Pacioni, 2009).

### A) Analisi dei dati di partenza

Durante la sperimentazione sono stati applicati sulla superficie del terreno 70 ml di una soluzione contenente 12.000  $\mu$ gL<sup>-1</sup> di Linuron. Complessivamente sono stati quindi applicati al top della colonna 840  $\mu$ g di principio attivo. Se si considerano 1,5 cm di spessore, profondità a cui è collocato il primo punto di campionamento, e una superficie di 80 cm<sup>2</sup> corrispondente alla superficie della colonna, si ottiene un volume totale pari a 120 cm<sup>3</sup>. Tale volume rappresenta la somma del volume del solido V<sub>s</sub> e del volume dei vuoti V<sub>v</sub>:

$$V_t = V_s + V_v = 120 \text{ cm}^3$$
 (1)

### B) Calcolo della massa del terreno e dell'acqua

Dato il valore di porosità efficace di un terreno tipo silt clay loam, si è calcolato dapprima il volume dei vuoti  $(V_v)$ pari al 43% di 120 cm<sup>3</sup> (Espa et alii, 2002) e successivamente il volume  $(V_s)$  e la massa  $(M_s)$  del solido (Tabella 2). Inoltre dato il valore del contenuto d'acqua ( $\theta$ ), misurato sperimentalmente a 5 cm di profondità, sono stati calcolati il peso ( $M_w$ ) e il volume ( $V_w$ ) occupati dall'acqua (Tabella 2).

Tabella 2: Sintesi dei dati di partenza e dei risultati relativi al calcolo della massa e del volume della porzione di terreno investigato.

Table 2: Summary available data and result of mass and volume of investigation soil.

Volume totale	Volume dei	Volume del	Volume del
considerato (V <sub>t</sub> )	vuoti (V <sub>v</sub> )	solido (V <sub>s</sub> )	liquido (V <sub>w</sub> )
120 cm <sup>3</sup>	51,6 cm <sup>3</sup>	68,4 cm <sup>3</sup>	20, 4 cm <sup>3</sup>
Porosità efficace	Contenuto	Massa del	Massa del
	d'acqua ( <i>θ</i> )	solido (M <sub>s</sub> )	liquido (M <sub>w</sub> )

### C) Distribuzione del pesticida tra suolo e acqua

Dato il contenuto in sostanza organica del suolo (3,5%) e la solubilità del Linuron (75 mg/l, Carsel et alii, 2003), con l'ausilio di un apposito calcolatore messo a disposizione dal software IPTM-cs (Chu e Mariño, 2007) utilizzato per la realizzazione di alcune simulazioni numeriche (Pacioni et alii, 2007), si è ottenuto un coefficiente di distribuzione suolo/acqua del composto iniettato (K<sub>d</sub>) di 8,12 cm<sup>3</sup>/g.

### D) Volumi di pesticida attesi nel suolo e nell'acqua

Si è impostato un sistema di due equazioni in due incognite. Supponendo che tutto il pesticida applicato fosse presente nei primi 1,5 cm di terreno, si è imposto che la concentrazione di composto al solido ( $C_s$ ) moltiplicato per la massa del solido, più la concentrazione del composto in acqua ( $C_w$ ) per la massa dell'acqua, all'interno dei primi 1,5 cm di terreno, fosse uguale al totale di composto applicato; inoltre, poiché il coefficiente di ripartizione suolo acqua ( $K_d$ ) è definito come il rapporto tra la concentrazione al suolo e la concentrazione in acqua (Capri et alii, 1999), si è posto il rapporto tra la concentrazione al suolo e la concentrazione in acqua uguale a tale coefficiente:

$$\begin{cases} (C_s * M_s) + (C_w * M_w) = 8,4 * 10^{-4} g & (2) \\ C_s/C_w = 8,12 \text{ cm}^3/g & (3) \end{cases}$$

Sostituendo a  $C_s$  l'espressione derivante dall'equazione (3), si ottiene che:

$$(8, 12 * C_w) * M_s + (C_w * M_w) = 8.4 * 10^{-4} g \qquad (4)$$

ovvero

$$C_w [(8,12 * M_s)] + M_w = 8,4 * 10^{-4} g$$
 (5)

Da tale relazione segue che:

$$C_W = \frac{8.4 \times 10^{-4}}{(8.12 \times M_s)^* M_W} \tag{6}$$

La concentrazione in acqua di un composto  $C_w$  viene espressa come rapporto tra la massa di composto in acqua (g) per il volume di acqua (cm<sup>3</sup>), mentre la concentrazione al suolo è espressa come rapporto tra la massa di composto al suolo (g) e la massa del suolo (g). Moltiplicando quindi la  $C_w$  precedentemente ottenuta, pari a circa 1 \* 10<sup>-6</sup> g/cm<sup>3</sup>, per il volume di acqua presente nel suolo (20,4 cm<sup>3</sup>), si è ottenuto il totale di principio attivo potenzialmente presente in acqua, pari a circa 20,4 µg; inoltre, a partire dalla relazione  $C_s = 8,12 * C_w$  e dalla massa del solido pari a 86,127 g, si è calcolato un valore di 820 µg di principio attivo potenzialmente presente al suolo.

### E) Concentrazione del pesticida in acqua.

Dividendo la quantità totale di pesticida teoricamente presente in acqua per il totale delle precipitazioni applicate il primo giorno, a cui deve essere aggiunto il volume della soluzione applicata (totale 227 ml), si ottiene che la concentrazione teorica del pesticida in acqua al primo rubinetto è di circa 89  $\mu$ gL<sup>-1</sup>.

Partendo dal totale di principio attivo presente in acqua dopo i primi 1,5 cm (20,4  $\mu$ g) e applicando, seguendo il procedimento precedentemente illustrato, la relazione:

$$C_W = \frac{20.4 * 10^{-6}}{(8.12 * M_s) + M_W} \tag{7}$$

si ottiene che, dopo altri 1,5 cm (totale 3 cm dal top della colonna), la concentrazione di pesticida presente in acqua sarebbe potenzialmente pari a circa 2 \*  $10^{-2} \mu g/cm^3$ ; moltiplicando questo valore per il volume totale di acqua presente in 1,5 cm di suolo  $(20,4 \text{ cm}^3)$ , si è ottenuto il totale di pesticida teoricamente presente e pari a 0,38 µg. Dividendo questo valore per il totale delle precipitazioni applicate (227 ml), si è calcolata una concentrazione attesa di 2,6 µgL<sup>-1</sup>. Analogamente, eseguendo gli stessi calcoli, a partire dalla quantità totale di principio attivo stimata per questa profondità (0,38 µg), dopo ulteriori 1,5 cm (4,5 cm dal top della colonna) la concentrazione del composto attesa in acqua diventerebbe  $4 * 10^{-2} \mu g L^{-1}$ . Tale valore risulta al di sotto del limite strumentale rilevabile. E' quindi plausibile che al di sotto di 4,5 cm di profondità non siano state rinvenute concentrazioni apprezzabili di pesticida.

### F) Tempo di dimezzamento in acqua del pesticida

Bisogna osservare che in questa analisi non si tiene conto del tempo di dimezzamento in acqua del composto, variabile tra 7 e 12 giorni (Crum e Alderink, 1998). Considerando che il campionamento è stato eseguito un giorno dopo l'applicazione, al fine di calcolare il valore teorico effettivo di concentrazione, si può sottrarre al valore calcolato la quantità di pesticida che teoricamente non è più rilevabile, a causa del naturale processo di dimezzamento del composto stesso, pari a circa 1/20 della stessa concentrazione. La concentrazione teorica calcolata a 1,5 cm di profondità (89 µgL<sup>-1</sup>) corrisponderebbe quindi ad una concentrazione effettiva pari a 84 µgL<sup>-1</sup>.

# *G)* Velocità di flusso e coefficiente di permeabilità nel mezzo parzialmente saturo

I risultati di una prova di flusso con tracciante colorante eseguita nei terreni utilizzati per l'esperimento, replicando lo stesso regime pluviometrico, hanno permesso di verificare che la velocità del flusso all'interno del sistema è di circa 30 cm/d. Il picco della curva di tracciamento infatti è stato rinvenuto, a 15 cm di profondità dalla superficie della colonna, dopo circa 12 ore dall'applicazione della soluzione colorante. Dato questo valore si può affermare che in un giorno (tempo di campionamento) il flusso imposto con la pioggia abbia oltrepassato sia il primo punto di campionamento collocato a 1,5 cm di profondità che il secondo collocato a 15 cm.

Si osserva infine che, dato il contenuto d'acqua del sistema ( $\theta = 17\%$ ), misurato a circa 5 cm di profondità il primo giorno dell'esperimento, si può stimare teoricamente la conducibilità idraulica del terreno insaturo ( $k_{ins}$ ) utilizzando la seguente equazione (Van Genucthen, 1980):

$$k_{ins} = K_s S_e^{1/2} \left[ 1 - \left( -S_e^{1/m} \right)^m \right]^2; \qquad m = 1 - \frac{1}{n}$$
(8)

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \tag{9}$$

 $K_s$  (1,2 m/d) è la conducibilità idraulica a saturazione misurata sperimentalmente;  $\theta_s = 0,43$  è il contenuto d'acqua a saturazione (Carsel e Parrish, 1988),  $\theta_r = 0,089$ è il contenuto d'acqua residuo (Carsel e Parrish, 1988) e n = 1,48 è una costante caratteristica per ciascun tipo di terreno (Kosugi et alii, 2002). Il valore di k<sub>ins</sub> così calcolato risulta pari a circa 0,2 m/d, corrispondente a circa 2,3 \* 10<sup>6</sup> m/s. In Figura 6 vengono sintetizzati i risultati ottenuti dall'esperimento.

### H) Confronto con i risultati sperimentali

I risultati ottenuti attraverso la precedente analisi risultano in accordo con quanto verificato sperimentalmente: infatti, al primo rubinetto dopo un giorno dall'applicazione è stata ritrovata una concentrazione di 47 µgL<sup>-1</sup>; tale valore risulta dello stesso ordine di grandezza rispetto a quello calcolato teoricamente e pari a 84 µgL<sup>-1</sup>. La divergenza che intercorre tra i due valori può essere attribuita alle modalità di campionamento, che si sono protratte nello stesso punto per 24 ore; il valore verificato sperimentalmente non rappresenterebbe quindi il picco di concentrazione atteso al primo rubinetto bensì un valore mediato sulle 24 ore di campionamento. Nessuna concentrazione apprezzabile è stata invece rinvenuta nel campione prelevato al secondo rubinetto collocato a 15 cm di profondità, nè in altri campioni prelevati successivamente nei vari punti di campionamento, come previsto dall'analisi teorica.

Il monitoraggio del contenuto d'acqua (% in volume) ha permesso di verificare che durante la sperimentazione tale parametro si è mantenuto sempre al disotto del limite di saturazione del sistema con punte massime del 26% (Figura 7). L'analisi dei valori di contenuto d'acqua e potenziale di matrice, rimasti pressoché costanti nel tempo alle diverse profondità, ha inoltre reso possibile verificare il regolare smaltimento delle precipitazioni applicate.

Infine il valore di pH di due campioni di acqua prelevati alla base della colonna, rispettivamente pari a 7,94 e 8,47, ha permesso di constatare le condizioni di alcalinità che caratterizzano il sistema. L'insieme dei risultati ottenuti dall'esperimento in colonna è in accordo con il modello concettuale della dinamica dei pesticidi nei suoli e nelle acque della Piana, precedentemente elaborato sulla base di osservazioni di sito e dei risultati ottenuti da alcune simulazioni numeriche (Pacioni et alii, 2009). Tale modello prevede che il raggiungimento della falda da parte di questi composti, messo in evidenza dai risultati dei campionamenti, possa essere spiegato, piuttosto che attraverso la filtrazione verticale all'interno del mezzo non saturo, attraverso l'interazione tra le acque superficiali e quelle sotterranee, condizionata dall'utilizzo locale della risorsa idrica e dei prodotti fitosanitari (Figura 8).



Figura 6: Schema del destino del pesticida nell'esperimento in colonna realizzato.  $P_{eff}$  = precipitazioni efficaci;  $C_L$  = concentrazione della soluzione di Linuron;  $C_A$  = concentrazione di Linuron attesa; h = profondità di campionamento; t = tempo trascorso tra l'applicazione del composto e il primo campionamento; 1), 2), 3) = possibili processi degradativi del composto applicato;  $k_{ins}$  = conducibilità idraulica del sistema parzialmente saturo;  $V_{flux}$  = velocità del flusso; le frecce in blu indicano la percolazione verticale del Linuron.

Figure 6: Pesticide fate scheme in column experiment.  $P_{eff} = effective rainfall; C_L = Linuron solution concentration; <math>h = sampling depth; C_A = attended Linuron concentration; <math>t = time between contaminant application and first sampling; 1), 2), 3) = possible degradation processes of contaminant; <math>K_{ins} = unsaturated hydraulic conductivity; V_{flux} = flux velocity; the blue arrow indicate the Linuron vertical infiltration.$ 

A seguito dei fenomeni di precipitazione primaverile e degli eventi irrigui estivi, i pesticidi applicati e trattenuti dagli strati più superficiali di suolo possono raggiungere i canali limitrofi attraverso processi di ruscellamento; successivamente, l'incremento estivo dei pompaggi per uso irriguo può consentire la veicolazione di questi composti



Figura 7: Variazione del contenuto d'acqua con la profondità all'interno della colonna per diversi tempi dall'inizio dell'esperimento. Figure 7: Water content variability with depth inside the column at different times from start experiment.

dai canali verso le falde più superficiali a causa dell'inversione del rapporto canale/falda. Dato il cospicuo incremento della domanda idrica all'interno della Piana e il complesso sistema idrologico locale dovuto alla presenza dei numerosi canali, si può ritenere che soprattutto nel periodo estivo, quando il prelievo dai pozzi diventa particolarmente intenso, possano innescarsi fenomeni di drenanza di acqua dai canali, contenenti significative concentrazioni di pesticida, verso le falde immediatamente sottostanti (Pacioni et alii, 2009).



Figura 8: Modello concettuale della dinamica dei pesticidi nella Piana durante il periodo estivo (da Pacioni et alii, 2009). Figure 8: Conceptual model of pesticide dynamics in the Plain during summer (from Pacioni et alii, 2009).

### 4. Conclusioni

I risultati ottenuti dall'esperimento in colonna realizzato confermano quanto messo in evidenza da numerose simulazioni numeriche realizzate precedentemente alla sperimentazione (Pacioni et alii, 2007) e cioè la limitata mobilità verticale nel suolo considerato dei composti in analisi. L'esperimento è stato condotto applicando al sistema dapprima un quantitativo di pesticida (Linuron) confrontabile con quello applicato in sito e successivamente un regime pluviometrico noto. Il prelievo di campioni di acqua effettuato a varie altezze e la strumentazione del sistema con sonde per la verifica del contenuto d'acqua e del potenziale di matrice, ne hanno permesso il monitoraggio durante la sperimentazione. I risultati evidenziano che il principio attivo applicato sulla superficie della colonna, in concentrazione di 12.000 µgL<sup>-1</sup>, è stato veicolato dalle precipitazioni applicate fino a 1,5 cm di profondità (primo punto di campionamento), mentre non ha mai raggiunto, in concentrazioni superiori ad 1 µgL<sup>-1</sup> (minimo strumentale rilevabile), la profondità di 15 cm (secondo punto di campionamento). La concentrazione di pesticida rilevata a 1,5 cm di profondità è stata di 47  $\mu$ gL<sup>-1</sup>. Data la modesta concentrazione di contaminante rinvenuta in acqua si può ritenere che la maggior parte di esso sia rimasto adsorbito al suolo oppure abbia subito fenomeni di degradazione e/o trasformazione in altro composto. Data la quantità totale di pesticida e di precipitazioni applicate il primo giorno dell'esperimento, il contenuto d'acqua del sistema, il coefficiente di ripartizione suolo/acqua del terreno, il volume e la massa del terreno e dell'acqua calcolati considerando la sezione della colonna e uno spessore di 1,5 cm (primo punto di campionamento), nonché la densità e la porosità efficace del terreno e densità dell'acqua, si è calcolata la concentrazione teorica di pesticida attesa al primo punto di campionamento, pari a circa 89  $\mu$ gL<sup>-1</sup>. Seguendo un procedimento analogo, si è potuto verificare che a circa 4,5 cm di profondità la concentrazione attesa risulta al di sotto del limite strumentale rilevabile. I risultati di una prova di flusso con tracciante

colorante hanno dimostrato inoltre che, in un giorno, il flusso imposto con la pioggia ha oltrepassato sia il primo punto di campionamento collocato a 1,5 cm di profondità che il secondo collocato a 15 cm (velocità del flusso: 30 cm/d). La concentrazione teorica attesa a diverse profondità calcolata attraverso la precedente analisi risulta quindi in accordo con quanto verificato sperimentalmente. La limitata mobilità dei composti in analisi potrebbe essere attribuita da un lato alla significativa presenza di sostanza organica rilevata nel terreno, in grado di facilitare i fenomeni di adsorbimento degli antiparassitari (Capri et alii, 1999), dall'altro alla particolare natura carbonatica dei suoli della Piana che, influendo sulle caratteristiche di alcalinità del sistema, può facilitare la degradazione per idrolisi di diversi pesticidi, tra cui quelli derivanti

### Bibliografia

Bianchi Fasani G., Cavinato G.P., Petitta M., G. Scarascia Mugnozza G., Voltaggio M., 2008. The engineering geological model of Celano town area for seismic microzonation activites. Soil Dynamics and Earthquake Engineering 28, 978-985.

Burri E., Pacioni E., Petitta M., 2008. Nitrati e Pesticidi nelle acque del bacino del Fucino in funzione della disponibilità della risorsa idrica e dell'attività agricola. Atti dei convegni Lincei 232, 97-111.

Burri E., Petitta M., 2004. Agricultural changes affecting water availability: from abundance to scarcity (Fucino Plain, central Italy). Irrigation and Drainage 53, 287-299.

Capri, E., Padovani, L., Trevisan, M., 1999. La previsione della contaminazione delle acque sotterranee da prodotti fitosanitari. Pitagora Editrice Bologna, 215 pp.

Carsel R.F., Imhoff J.C., Hummel P.R., Cheplick J.M., A.S. Donigian Jr., 2003. PRZM-3, A Model for Predicting Pesticide and Nitrogen Fate in the Crop Root and Unsaturated Soil Zones - Users Manual for Release 3.12, 420 pp.

Carsel R.F., Parrish R.S., 1988. Developing joint probability distributions of soil water retention characteristics Water Resources Research 24, 755-769.

Cavinato G.P., Carusi C., Dall'Asta M., Miccadei E., Piacentini T., 2002. Sedimentary and tectonic evolution of Plio-Pleistocene alluvial and lacustrine deposits of Fucino basin (Central Italy). Sedimentary Geology 148, 29-59.

Chiucchiarelli I., Di Cioccio A. M., Santucci S., 1994. Caratterizzazione granulometrica dell'orizzonte superficiale dei suoli della Piana del Fucino. Regione Abruzzo, Ente Regionale di Sviluppo Agricolo, Avezzano, 31 pp.

Chiucchiarelli I., Paolanti M., Rivieccio R., Santucci S., 2006. Atlante dei Suoli. Carta dei Suoli della Regione Abruzzo scala 1:250.000 ARSSA Regione Abruzzo, 247 pp.

Chu X., Marino M., 2007. IPTM-CS: A

dall'urea come il Linuron (Capri et alii, 1999).

Date le informazioni acquisite dalla sperimentazione di laboratorio e da indagini precedenti (Pacioni et alii, 2007; Pacioni, 2009; Pacioni et alii, 2009), si può concludere che il processo di percolazione verticale di pesticidi contribuisca soltanto in modo limitato alla contaminazione delle acque sotterranee della Piana del Fucino. Di conseguenza, data la concentrazione di pesticidi rilevata comunque in falda (Pacioni et alii, 2009), i fenomeni di interscambio tra le acque dei canali che solcano la Piana (ampiamente interessate dalla presenza di pesticidi) e quelle sotterranee, facilitati dall'incremento dei pompaggi stagionali, si possono ritenere la causa più probabile della veicolazione dei composti indagati verso le acque di falda.

Windows-based integrated pesticide transport Te model for a canopy-soyl system. Environmental Modelling and Software 22, 1316-1327.

Crum S.J.H., Alderink G.H., 1998. Fate of the herbicide linuron in outdoor experimental ditches. Chemosphere 36, 2175-2190.

Curtacci M., 2006. Rapporti tra attività agricola e risorsa idrica nella Piana del Fucino (Abruzzo): Indagini sulla distribuzione dei nitrati nelle acque superficiali e sotterranee. Tesi di laurea inedita. Università degli Studi di Roma "La Sapienza". A.A. 2005-2006.

Decreto legislativo 31/2001. Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umana. Gazzetta Ufficiale Serie Generale n. 52 del 03/03/2001.

Espa S., Tizzoni M., Moroni M., Petrucciani G., 2002. La valutazione del rischio nitrati in Agricoltura: un approccio alla definizione ed all'elaborazione. Volume realizzato da Land Engineering s.c.a.r.l. e Regione Lazio nell'ambito del Programma triennale di ricerca agricola, agroambientale, agroalimentare e agroindustriale del Lazio annualità 2000.

Kosugi, K., Hopmans J. W., Dane J. H. (2002), Parametric models, in Methods of Soil Analysis, part 4, Physical Methods, edited by J. H. Dane and G. C. Soil Science Society. of American, Madison, Wis, 739-755.

Mellini F., Petitta M., Wasimi S.A., 2007. Stochastic hydrologic simulation for water availability evaluation in Fucino Plain, Central Italy. Water International 31 (5), 844-855.

Mintz Y., Walker., G. K., 1993. Global fields of soil moisture and land surface evapotranspiration derived from observe precipitation and surface air temperature. Journal Applied Meteorology 32, 1305 – 1334.

Pacioni E., 2009. Analisi monodimensionale del flusso e del trasporto di pesticidi nel mezzo non saturo in relazione alla vulnerabilità dell'acquifero alluvionale poroso della Piana del Fucino. Tesi di dottorato in Scienze della Terra XXI ciclo. Università degli Studi di Roma "La Sapienza.

Pacioni E., Petitta M., Burri E., Fanelli M., Mazzeo P., Ruggieri F., 2009. Water Susceptibility to Contamination by Pesticides in Farmlands in the Fucino Plain, Central Italy". Environmental Earth Science, DOI 10.1007/s12665-009-0337-5; published online: 17 November 2009.

Pacioni E., Petitta M., Marino M. A., 2007. Simulation by IPTM-cs model of pesticides found in surface water and growndwater of the Fucino Plain, Italy. In : B.W. Webb & D.De Boer eds. Water Quality and Sediment Behoviour of the Future: Predictions for the 21st Century, IAHS Red Book 314, 188-196.

Petitta M., Burri E., 2006. Memoria illustrativa della Carta Idrogeologica del Fucino, 74 pp.

Petitta M., Burri E., Del Bon A., Marchetti A., 2006. Carta Idrogeologica del Fucino. Scala 1:50.000.

Petitta M., Burri E., Del Bon A., Pannunzio G., 2005. Water and agriculture management: environmental problems in the Fucino Plain (Central Italy), in "Nitrates in groundwater" (L. Razowska-Jaworek and A. Sadurski eds.), IAH Selected Papers 5, 269-277.

Petitta M., Fracchiolla D, Aravena R., Barbieri M., 2009. Application of isotopic and geochemical tools for the evaluation of the nitrogen cycle in an agricultural basin, the Fucino Plain. Central Italy. Journal of Hydrology DOI: 10.1016/j.jhydrol.2009.04.009.

Ruggieri F., Fanelli M., Di Pasquale D., Burri E., Petitta M., Mazzeo P., 2005. Evaluation by chemical parameters of the pollution state of the agricultural-industrial settlement of the Pucino Plain. Annali di Chimica 95, 607-616.

Van Genuchten M.Th., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils . Soil Science Society American Journal 44, 892-898.
## Un modello dual-porosity per l'analisi dell'infiltrazione in mezzi porosi rigonfianti con reticoli di fratture

#### Annalisa Galeandro, Vincenzo Simeone

Politecnico di Bari – Facoltà di Ingegneria di Taranto - Dipartimento di Ingegneria per l'Ambiente e per lo Sviluppo Sostenibile a.galeandro@email.it, v.simeone@poliba.it

#### A dual-porosity model for analysing the infiltration in swelling porous media with networks of fractures

ABSTRACT: Simplification of heterogeneous soils by mean of dual porosity systems (based on different interacting regions) made possible the analysis of water infiltration mechanisms in unsaturated zone. Some dual-porosity/permeability models normally assume similar equations for both domains while others suppose different formulations for the two regions, using Poiseuille's equation, or cinematic wave theory or Richards formulation. Most of existing literature models (dual-porosity, dual-permeability and multi-region models) don't take account of shrinking-swelling dynamics of clayey soils that cause the closure of fractures and hold water flow. For this purpose, an "evolving" dual-porosity model has been pointed out, in which fractures behave like pipes subjected to progressive narrowing due to water content increase in the swelling matrix. In this paper the application of the model to loamy fractured soils and the corresponding results are provided.

*Key terms:* Dual-porosity models, Dual-permeability models, Preferential flow, Soil cracks. *Termini chiave:* Modelli dual-porosity, Modelli dual-permeability, Flusso preferenziale, Terreni fessurati.

#### Riassunto

Il flusso idrico nei mezzi porosi strutturati può essere descritto usando modelli a porosità o a permeabilità duale, in cui si individuano due regioni interagenti (matrice microporosa e macropori o fratture) con proprietà idrauliche differenti. In questi modelli, l'analisi del mezzo può essere semplificata studiando separatamente i due domini come sistemi omogenei con caratteristiche proprie ma tenendo conto della loro interazione reciproca: il mezzo dual-porosity è dunque dato dalla sovrapposizione di questi due sistemi.

Nelle ultime decadi sono stati sviluppati molti modelli di simulazione del flusso preferenziale nella zona insatura: modelli relativamente semplici (a porosità singola) e modelli più complessi come quelli a porosità/permeabilità duale o a porosità/permeabilità multipla.

La maggior parte dei modelli esistenti non tiene conto delle dinamiche di rigonfiamento-ritiro dei terreni argillosi che causano la chiusura delle fessure e ostacolano il flusso idrico. A questo scopo è stato costruito un modello a porosità duale "evolvente", in cui le fessure si comportano come tubi di flusso soggetti a progressivo restringimento per aumento del contenuto d'acqua nella matrice rigonfiante. La fessura viene considerata come una parete bagnata con effetto di diffusione dell'acqua verso la matrice. Parte della portata di afflusso viene trattenuta dalla matrice per assorbimento laterale mentre parte passa, per effetto della gravità, attraverso le fessure che, richiudendosi per effetto del rigonfiamento del terreno, ostacolano il flusso idrico. Il trasferimento di acqua dalle fessure alla matrice è modellato attraverso l'equazione di Richards con l'introduzione di un termine di interazione, mentre il processo di diffusione dell'acqua nella matrice è calcolato in funzione delle differenze di potenziale tra elementi adiacenti.

Nel modello è stato poi considerato il caso della presenza, ad una certa profondità, di un livello a maggiore permeabilità che introduce gli effetti indotti dalla stratificazione del terreno dando luogo alla formazione di una barriera capillare.

Il modello realizzato necessita, come input, dei dati relativi alla geometria del sistema, delle proprietà idrauliche della matrice secondo van Genuchten e Mualem e del valore di intensità di pioggia, per un totale di 10 parametri iniziali e fornisce, come output, la distribuzione dei contenuti d'acqua nella matrice istante per istante, le portate che attraversano le fessure e le quantità d'acqua che vengono assorbite lateralmente dalla matrice. Oltre a ciò, il modello fornisce i valori delle aperture delle fessure nel tempo, ricollegando ad essi le portate circolanti.

L'applicazione del modello ad un terreno limoso fessurato ha mostrato come, in caso di precipitazione intensa, il flusso verticale raggiunga in pochi minuti profondità notevoli (1,5 m e più) mentre nel caso di pioggia poco intensa è limitato agli strati più superficiali e avviene in tempi maggiori, a causa della diversa disponibilità di acqua e alla diversa diffusione nella matrice. Circa la chiusura delle fessure, nel caso di pioggia breve e intensa, è emerso un rigonfiamento degli elementi di terreno più o meno uniforme a cui corrisponde una chiusura costante della fessura. Piogge poco intense causano, invece, un rigonfiamento differenziato e irregolare localizzato in superficie.

#### Introduzione

L'infiltrazione è uno dei processi più importanti che hanno luogo nella zona vadosa (o insatura) e coinvolge acque di precipitazione e fluidi di varia natura prodotti dalle attività antropiche, che penetrano nel terreno raggiungendo, ove le condizioni litologiche lo permettano, la zona satura. Questo processo può avvenire attraverso due principali meccanismi di flusso, uniforme e non uniforme: il primo produce un fronte umido stabile, parallelo alla superficie del terreno, mentre il secondo porta ad un fronte umido irregolare (Hendrickx e Flury, 2001).

La causa di tale irregolarità nel flusso sta nel movimento dell'acqua più rapido in certi punti della zona vadosa piuttosto che in altri. Questo movimento non uniforme di acqua è comunemente detto "flusso preferenziale" e include tutti quei fenomeni in cui acqua e soluto si muovono lungo certe vie preferenziali bypassando la matrice porosa.

Le cause che portano al flusso preferenziale sono diverse: caratteristiche strutturali quali fessure e fratture nel terreno, oppure particolarità quali l'idrorepellenza, l'intrappolamento di aria, la presenza di strati di terreno inclinati che deviano il flusso, piccoli canali solcati dalle radici delle piante o da lombrichi e vermi, presenza di macropori e di altre caratteristiche strutturali (Hendrickx e Flury, 2001).

Questi terreni fortemente eterogenei possono essere trattati come sistemi "a porosità duale" (Figura 1), ovvero mezzi costituiti da due regioni porose distinte, con proprietà idrauliche contrastanti e tra loro interagenti, delle quali una corrisponde alla matrice porosa o agli aggregati e l'altra include gli spazi inter-aggregati riempiti di materiale grossolano, i macropori, le fratture o le fessure, che



Figura 1 - Sistema a porosità duale (Inyang *et alii*, 2000, modificata).

Figure 1 – Dual porosity system (Inyang et alii, 2000, modified).

sono altamente conduttivi se paragonati con la matrice (Simunek *et alii*, 2003).

Nell'ambito di questo lavoro, dopo un breve esame di alcuni modelli esistenti in letteratura per la simulazione del flusso idrico in tali sistemi, sarà rivolta una particolare attenzione verso quei terreni fini e fessurati, soggetti ai fenomeni di ritiro e rigonfiamento e per i quali è stato messo a punto un modello a porosità duale che tiene conto dell'evoluzione dinamica delle fessure durante il processo di infiltrazione.

#### Modelli matematici per sistemi a porosità/permeabilità duale

Lo studio dei processi di flusso preferenziale e di trasporto di soluto in condizioni di non equilibrio ha ricevuto molta attenzione nelle scienze della terra e dell'agricoltura. Questo sia per i problemi di infiltrazione legati alla percolazione delle acque di pioggia verso le risorse idriche sotterranee, sia per le implicazioni ambientali connesse con l'accelerazione del movimento dei contaminanti agricoli e non (fertilizzanti, pesticidi, residui tossici, ecc) verso le acque sotterranee. Le ultime due decadi hanno visto lo sviluppo di un numero relativamente grande di modelli che affrontano matematicamente queste problematiche (Simunek et alii, 2003).

In particolare, il flusso preferenziale nei mezzi strutturati (sia nei terreni macroporosi che nelle rocce fratturate) può essere descritto usando una varietà di modelli a porosità e a permeabilità duale. Questi assumono il sistema costituito da due regioni interagenti e che si differenziano a seconda di come è modellato il movimento di acqua e soluto nella regione microporosa: i primi (a porosità duale) ipotizzano che l'acqua nella matrice sia ferma, mentre i secondi (a permeabilità duale) tengono conto del flusso di acqua anche nella matrice (Figura 2).

In particolare, alcuni approcci per calcolare il flusso nei macropori o nei pori interaggregati richiamano l'equazione di Poiseuille (Ahuja e Hebson, 1992), altri, invece, i modelli di infiltrazione di Green Ampt e di Philip (Ahuja e Hebson, 1992; Chen e Wagenet, 1992) o ancora l'equazione dell'onda cinematica (Germann, 1985; Germann e Beven, 1985; Jarvis, 1994) e in special modo l'equazione di Richards (Gerke e van Genuchten, 1993a).

Un modello molto semplice a porosità duale si ottiene quando l'equazione di Richards è combinata con equazioni composite di tipo a doppio picco per le proprietà idrauliche.

Per esempio, Othmer *et alii* (1991) e Durner (1994) hanno diviso il mezzo poroso in due (o più) regioni sovrapposte e hanno suggerito di usare per ciascuna regione una funzione del tipo van Genuchten–Mualem (van Genuchten, 1980) delle caratteristiche idrauliche del terreno. La sovrapposizione lineare delle funzioni per ogni particolare regione dà le funzioni per l'intero sistema poroso multimodale (Durner *et alii*, 1999).



Figura 2 - Modelli "dual-porosity" e "dual-permeability" (Cliffor, 2001). Figure 2 – Dual-porosity and dual-permeability models (Clifford, 2001).

Philip (1968) e van Genuchten e Wierenga (1976) hanno indicato un ulteriore approccio dual-porosity per il flusso di acqua, basato su una formulazione mista dell'equazione di Richards per descrivere il flusso di acqua nelle fratture e un'equazione di bilancio di masse per descrivere le dinamiche relative all'umidità nella matrice come segue:

$$\frac{\partial \theta_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ K(h) \left( \frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] - S_f - \Gamma_w \tag{1}$$

$$\frac{\partial \theta_m}{\partial t} = -S_m + \Gamma_w \tag{2}$$

dove si è usato il pedice f per indicare le fratture, i pori inter-aggregati o i macropori, e il pedice m per rappresentare la matrice solida, i pori intra-aggregati o la matrice rocciosa, e dove  $S_f e S_m$  sono termini riduttivi per entrambe le regioni, e  $\Gamma_w$  la velocità di trasferimento dell'acqua dai pori inter-aggregati ai pori intra-aggregati (ovvero il termine di scambio tra le due regioni). Il trasferimento tra le due regioni è assunto proporzionale alla differenza di concentrazione tra il fluido mobile e quello immobile.

Un modello "dual-porosity" alternativo è stato suggerito da Germann (1985) e Germann e Beven (1985), che usarono l'equazione dell'onda cinematica per descrivere il movimento gravitazionale dell'acqua nei macropori:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + C \frac{\partial q}{\partial z} + cr\theta_f = 0 \tag{3}$$

dove r è l'assorbanza dei macropori e in cui la densità di flusso q e la velocità dell'onda cinematica C sono legate come segue:

$$C = \frac{\partial q}{\partial \theta_f} \tag{4}$$

che rappresenta la velocità di propagazione di un'onda come, ad esempio, un fronte drenante.

Un vantaggio di questo approccio è che non sono richieste proprietà di ritenzione idrica della regione macroporosa e dunque il numero di parametri può essere ridotto, anche se la determinazione dei parametri richiesti dal modello risulta particolarmente gravosa. Uno svantaggio è che l'equazione dell'onda cinematica è limitata al flusso verticale guidato dalla gravità.

Circa i modelli a permeabilità duale, uno dei primi fu realizzato da Skopp *et alii* (1981), che hanno sviluppato un modello a due-regioni per il flusso stabile, in cui i pori del terreno sono suddivisi in macropori (porosità interaggregati) e matrice (porosità intra-aggregati). In questo modello l'acqua in entrambe le regioni è mobile e le regioni possono distinguersi in termini di coefficienti di dispersione, porosità e velocità di flusso.

Un noto modello "dual-permeability" per simulare il flusso di acqua insaturo in terreni strutturati o rocce fratturate è da attribuirsi a Gerke e van Genuchten (1993a). Il modello include due tipi di sistemi porosi: un sistema di macropori o fratture e un sistema meno permeabile costituito dalla matrice, nei quali l'acqua è assunta mobile. Il flusso idrico insaturo è simulato dall'equazione di Richards in entrambe le regioni porose. Il trasferimento di acqua tra i due sistemi porosi è modellato attraverso una equazione di velocità di primo ordine dipendente dalla differenza di potenziale di matrice tra i due sub-domini.

Il principale vantaggio risultante dall'utilizzo dei modelli a porosità/permeabilità duale consiste nella possibilità di tener conto degli effetti del flusso nei macropori sull'idrologia sotterranea, sulla velocità di infiltrazione e sulla distribuzione dell'acqua nel terreno insaturo e quindi sulle sue principali implicazioni, legate all'accelerazione del moto attraverso la zona vadosa delle acque di pioggia e di fertilizzanti o inquinanti applicati in superficie ed al diverso modo degli strati di terreno più superficiali di trattenere le acque di pioggia.

Ciascuno dei modelli sopra richiamati presenta aspetti positivi e negativi che possono renderlo preferibile ad altri, a seconda dello scopo dell'indagine.

A titolo di esempio, i modelli "dual-porosity" basati sulla teoria dell'onda cinematica (Germann e Beven, 1985) presentano il vantaggio di non richiedere proprietà di ritenzione idrica della regione macroporosa, riducendo il numero di parametri richiesti, ma trascurano gli effetti della capillarità a differenza dei modelli basati sull'equazione di Richards (Gerke e van Genuchten, 1993a) che possono essere adatti anche per lo studio di fenomeni come l'evapotraspirazione nei quali la gravità non è fondamentale. Altri modelli a porosità duale, come quelli basati sulla sovrapposizione delle curve caratteristiche dei due domini o quelli basati sulla geometria del sistema, sono poco adatti a simulare il comportamento di questi sistemi a causa della complessa applicazione anche a situazioni normali, alla forte irregolarità geometrica dei terreni o alla variabilità nel tempo delle vie di flusso preferenziale (Simunek *et alii*, 2003).

A conclusione di questa sintetica illustrazione è però necessario sottolineare come tutti i modelli richiedano molti parametri di input per caratterizzare entrambi i sistemi porosi e gli scambi che fra essi avvengono, rendendone difficile l'applicazione, specialmente nel caso di modelli che utilizzano le equazioni di Richards. Si tratta sia di parametri di stato, che di parametri che caratterizzano il comportamento del terreno, che raramente sono disponibili. Fra l'altro alcuni dei parametri che caratterizzano il comportamento del terreno a volte non hanno unità di misura ben definite, essendo inseriti in modelli spesso di tipo esponenziale. Si tratta pertanto di parametri ai quali risulta difficile assegnare un ben preciso significato fisico e per i quali non sono disponibili procedure standardizzate per la loro determinazione. I valori, anche laddove misurati, sono affetti da errori ed incertezze elevatissimi, che pertanto possono incidere notevolmente su valutazioni di carattere applicativo.

Molti approcci sono pertanto limitati ad applicazioni teoriche e a studi di laboratorio realizzati sotto condizioni ben definite e controllate (Simunek *et alii*, 2003).

## Implicazioni connesse con la presenza di fratture e le dinamiche di ritiro/rigonfiamento

La presenza di particelle fini caratterizzate da elevata superficie specifica e da minerali argillosi che danno luogo a fenomeni di rigonfiamento e di ritiro, sono fra le principali cause della formazione di fessure nei terreni, che influiscono in diversi modi sui processi di infiltrazione.

L'acqua entrando in contatto con le particelle fini interagisce e si lega con la superficie di queste, dando luogo ad una espansione volumetrica del terreno. La presenza di fessure favorisce l'infiltrazione riducendo il ruscellamento ed aumenta la superficie di scambio fra il terreno e le acque di pioggia.

Le fessure possono condurre acqua e soluti ad elevate velocità attraverso la zona insatura e dunque incidere negativamente sulla qualità delle acque sotterranee (Bouma, 1981; Beven e German, 1982; Jarvis *et alii*, 1991).

Per effetto dei fenomeni di ritiro e rigonfiamento le

dimensioni delle fessure sono influenzate dalla distribuzione del contenuto d'acqua e dalle proprietà del terreno, espresse dalla relazione tra volume del terreno deformato e contenuto d'acqua (Tempany, 1917; Haines, 1923). Nei terreni argillosi, infatti, la struttura porosa cambia con l'umidità a causa delle dinamiche di rigonfiamento-ritiro dei materiali. Durante l'infiltrazione i fenomeni di rigonfiamento tendono a chiudere le fessure, riducendo il flusso idrico (Figura 3). Di conseguenza, le condizioni per il flusso di acqua e il trasporto di soluti non sono proprietà stazionarie e pertanto la modellazione dei processi di infiltrazione risulta piuttosto complessa (Vogel *et alii*, 2005).



Figura 3 - Il fenomeno del rigonfiamento. *Figure 3 – The phenomenon of swelling.* 

La dinamica della chiusura delle fessure è un fenomeno molto complesso su cui non esiste una ampia e consolidata letteratura scientifica a causa delle difficoltà di misurazione e del gran numero dei parametri in gioco. I valori delle aperture, infatti, non possono essere misurati direttamente né in campo né in laboratorio poiché sono sensibili al disturbo causato dal campionamento e perché le loro dimensioni sono a volte molto piccole fino al decimo di millimetro (McKay, 1993).

L'evoluzione delle fessure nel tempo non è considerata nei modelli esistenti, il cui utilizzo è limitato a causa dei troppi parametri richiesti e dalla difficoltà di poter reperire dati sufficientemente attendibili. Da queste considerazioni emerge la necessità di un modello capace di contemplare entrambi gli effetti e che permetta di simulare il flusso a partire dai dati relativi alla matrice e, per quanto riguarda le fessure, dai dati di conducibilità a saturazione e dalle caratteristiche geometriche facilmente rilevabili in superficie (spaziatura e apertura delle fessure).

#### Il modello proposto

#### Schematizzazione del sistema di fessure e dati di input

Sulla base delle riflessioni ed osservazioni espresse è stato messo a punto un modello che simula il flusso idrico in un terreno fessurato rigonfiante considerandolo come un mezzo a porosità duale in cui le fessure costituiscono il dominio macroporoso, mentre il terreno compreso tra esse costituisce il dominio microporoso rigonfiante. Il modello mette in relazione il rigonfiamento della matrice per aumento del contenuto d'acqua con la chiusura delle fessure e riproduce il flusso nelle fessure stesse tenendo conto di questo fenomeno.



Disegno non in scala

Figura 4 - Schematizzazione del sistema di fessure. Figure 4 - Simplification of fracture system.



Figura 5 - Schematizzazione del sistema di fessure (sezione verticale)

Figure 5 - Simplification of fracture system (vertical section).

Il terreno è stato schematizzato come un mezzo caratterizzato da un reticolo regolare di fessure sub-verticali che interessano un mezzo poroso (mezzo microporoso) omogeneo. Il modello si basa sull'idea che le fessure si comportino come tubi di flusso soggetti a progressivo restringimento e sul trascurare il flusso verticale nella matrice, che è significativo solo per i primi centimetri di terreno. Per modellare il trasferimento di acqua dalle fessure alla matrice è stato utilizzato l'approccio delle equazioni di Richards con l'introduzione di un termine di scambio, mentre il processo di diffusione dell'acqua nella matrice è stimato in funzione delle differenze di potenziale tra elementi adiacenti.

Il modello realizzato necessita, come input,

dell'intensità di pioggia, della geometria del sistema, delle caratteristiche di stato ed idrauliche del materiale e fornisce come output la distribuzione dei contenuti d'acqua nella matrice istante per istante, le portate che attraversano le fessure e le quantità d'acqua che vengono assorbite lateralmente dalla matrice. Oltre a ciò, il modello stima i valori delle aperture delle fessure nel tempo, assumendo una legge di variazione lineare dei fenomeni di rigonfiamento al variare del contenuto d'acqua.

Il terreno è schematizzato come un mezzo poroso omogeneo nel quale è presente un reticolo di fessure subverticali, caratterizzate da una profondità *s*, un'apertura in sommità  $\delta_{max}$ , un'apertura minima  $\delta_{min}$  (a profondità *s*) e una spaziatura *a* (Figure 4 - 5). Il sistema di fessure risulta caratterizzato anche dalla conducibilità idraulica a saturazione  $K_{fs}$ .

Per quanto riguarda la matrice, devono essere noti i valori del contenuto d'acqua iniziale e residuo  $\theta_i e \theta_r$ , del contenuto d'acqua a saturazione  $\theta_s$ , della conducibilità idraulica a saturazione  $K_{ms}$  e dei parametri  $\alpha$  ed n necessari per caratterizzare le proprietà del materiale attraverso le relazioni (5) e (6) di van Genuchten (1980) e (7) di Mualem (1976):

$$\theta(\psi) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{\left[1 + \alpha |\psi|^n\right]^m} \qquad per \quad \psi < 0 \tag{5}$$

$$\theta(\psi) = \theta_s \qquad per \quad \psi \ge 0 \qquad (6)$$

con:

$$m = 1 - \frac{1}{n}$$

$$K = K_s S_{\theta}^{l} \left[ 1 - \left( 1 - S_{\theta}^{\frac{1}{m}} \right)^{m} \right]^2$$
(7)

dove

$$S_{\theta} = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}$$

è l'effettiva saturazione ed *l* è un fattore empirico generalmente pari a 0,5 (Simunek *et alii*, 2003).

Altro dato fondamentale è l'intensità di pioggia *i*, che si assume costante per tutta la durata dell'evento meteorico.

Nell'ipotesi di intensità di pioggia costante, di ruscellamento nullo ed assumendo nullo il flusso verticale di acqua nella matrice, la portata di afflusso per centimetro di fessura è data da:

$$Q_0 = \frac{i \cdot a}{4} \cdot 2 \qquad \left(cm^3 / s\right) \tag{8}$$

dove i è l'intensità di pioggia ed a è la spaziatura tra le fessure.

#### Modello di flusso "dual-porosity"

La fessura viene considerata come una parete bagnata, a pressione atmosferica, con effetto di diffusione

dell'acqua verso la matrice. Parte della portata di afflusso viene trattenuta dalla matrice per assorbimento laterale per effetto della suzione, propagandosi orizzontalmente attraverso un meccanismo di diffusione. La restante parte fluisce nelle fessure.

Il flusso all'interfaccia tra le fessure e la matrice è stato modellato attraverso l'equazione di Richards con l'introduzione di un termine di trasferimento e da risolversi attraverso separazione delle variabili e successiva integrazione. Il processo di diffusione dell'acqua nella matrice, invece, è modellato in funzione delle differenze di potenziale tra elementi adiacenti.

Il sistema è stato discretizzato nello spazio, suddividendolo in elementi di dimensioni piuttosto piccole rispetto a quelle totali (Figura 6) e per il quale si procede al calcolo per intervalli di tempo dell'ordine della decina di secondi. La discretizzazione spaziale è riferita ad un piano bidimensionale x-z: la terza dimensione (nella direzione di sviluppo della fessura) si assume pari ad 1 cm, in modo che tutti i calcoli siano riferiti ad 1 cm di fessura.



Figura 6 - Discretizzazione del sistema. Figure 6 - System discretization.

#### 1) Trasferimento di acqua all'interfaccia fessuramatrice

Per il trasferimento dell'acqua all'interfaccia fessuramatrice il modello fa riferimento all'equazione di Richards:

$$\frac{\partial \theta_m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( K_m \frac{\partial h_m}{\partial z} + K_m \right) + \frac{\Gamma_w}{1 - w}$$
(9)

in cui *w* è il rapporto tra il volume delle fratture (interaggregati) e il sistema poroso totale,  $h_m$  è il potenziale,  $K_m$ la conducibilità idraulica,  $\theta_m$  il contenuto d'acqua,  $\Gamma_w$  il termine di trasferimento dell'acqua. Trattandosi di un modello a porosità duale, il termine

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( K_m \frac{\partial h_m}{\partial z} + K_m \right)$$

risulta pari a zero.

Il termine di trasferimento  $\Gamma_w$  può essere espresso proporzionalmente alla differenza del grado di saturazione oppure alla differenza tra il potenziale di suzione nelle fessure e nella matrice. Nell'ottica di poter poi estendere il modello per implementare anche il flusso idrico verticale nella matrice (ottenendo così un modello "dualpermeability"), si è scelto di adottare l'espressione del termine di trasferimento basata sulla differenza dei potenziali proposta da Gerke e van Genuchten (1993a) che, nonostante sia di più complessa determinazione, tiene conto del fatto che la reale forza determinante il flusso sia proprio la differenza di potenziale:

$$\Gamma_{w} = \alpha_{w} (h_{f} - h_{m})^{p} \quad (s^{-1})$$
<sup>(10)</sup>

in cui  $\alpha_w$  è un coefficiente del trasferimento di masse del primo ordine [L<sub>-1</sub>T<sub>-1</sub>] e *p* un esponente introdotto per rappresentare meglio il fenomeno e assunto qui pari ad 1.

Il potenziale di suzione relativo alla fessura è in questo caso nullo, avendo ipotizzato che la fessura è bagnata e a pressione atmosferica. Il trasferimento dell'acqua dipende, attraverso il coefficiente  $\alpha_w$ , dalla geometria locale del mezzo. Gerke e van Genuchten hanno indicato valori di questo coefficiente per alcune semplici geometrie. In particolare, per un mezzo poroso con geometrie ben definite (ovvero caratterizzato da macropori o fratture schematizzabili come rettangolari), il coefficiente di trasferimento di massa del primo ordine  $\alpha_w$  può essere definito come segue:

$$\alpha_{w} = \frac{\beta}{d^{2}} K_{a} \gamma_{w} \quad (\text{cm}^{-1} \text{ s}^{-1})$$
(11)

in cui  $\beta$  è un coefficiente geometrico adimensionale, d [L] è pari alla metà dell'ampiezza caratteristica del blocco di matrice,  $K_a$  è la conducibilità effettiva [LT<sup>-1</sup>] della matrice in corrispondenza o in prossimità dell'interfaccia frattura/matrice e  $\gamma_w$  è un fattore di scala adimensionale. Per la geometria assunta del sistema, si ha (Gerke e van Genuchten, 1993a) che  $\beta$  può essere assunto pari a 3. Circa la conducibilità idraulica efficace  $K_a$  all'interfaccia frattura/matrice, si è scelto di adottare il valore della conducibilità idraulica a saturazione della matrice. Gerke e van Genuchten (1993b) evidenziano che è quasi impossibile definire accuratamente la conducibilità idraulica all'interfaccia e suggeriscono di assumere, in prima approssimazione la conducibilità idraulica della matrice  $K_m$ pari a:

$$K_a = K_{ms} \qquad (\text{cm/s}) \tag{12}$$

Per quanto riguarda il fattore di scala  $\gamma_w$ , esso può essere ottenuto per interpolazione dalla Tabella 1 (Gerke e van Genuchten 1993a), ponendo l'esponente *p* pari ad 1. Per ciascun elemento di interfaccia, dunque, è possibile separare le variabili ed integrare:

$$\partial \theta_m = \frac{\Gamma_w}{1 - w} \partial t \tag{13}$$

$$\int \partial \theta_m = \int \frac{\Gamma_w}{1 - w} \, \partial t \tag{14}$$

Tabella 1 - Fattori di scala per diverse condizioni iniziali, per diverse tessiture della matrice e per diversi valori dell'esponente p (Gerke e van Genuchten, 1993a). ı).

Table 1	- Scaling coefficients for	different initial condition	ns $h_{m,i}$ and for some value	es of p (Gerke, van	Genuchten, 1993a
---------	----------------------------	-----------------------------	---------------------------------	---------------------	------------------

	gw					
$h_{m,i}(cm)$	p=1,0	p=1,25	p=1,50	p=1,75	p=2,00	
Coarse						
-30	1,29	0,571	0,252	0,1110	0,04910	
-100	1,23	0,410	0,136	0,0453	0,01500	
-330	0,73	0,202	0,056	0,0157	0,00440	
-1000	0,58	0,154	0,041	0,0109	0,00297	
-3000	0,54	NC	NC	NC	NC	
		Mediu	m			
-30	1,13	0,512	0,231	0,1040	0,04670	
-100	1,05	0,352	0,117	0,0391	0,01310	
-330	0,79	0,198	0,049	0,0125	0,00313	
-1000	0,43	0,085	0,017	0,0034	0,00067	
-3000	0,23	0,039	0,007	0,0013	0,00019	
-15000	0,12	NC	NC	NC	NC	
Fine						
-30	1,32	0,403	0,184	0,0840	0,03900	
-100	0,76	0,255	0,086	0,0290	0,00990	
-330	0,58	0,145	0,037	0,0090	0,00240	
-1000	0,37	0,070	0,014	0,0026	0,00051	
-3000	0,19	0,029	0,004	0,0007	0,00009	
-15000	0,06	NC	NC	NC	NC	

NC indica la non convergenza nella soluzione numerica dell'equazione del flusso

ottenendo quindi:

$$\Delta \theta_m = \frac{\Gamma_{\rm w}}{1 - {\rm w}} \Delta t \tag{15}$$

$$\Delta \theta_m = \frac{\alpha_w (h_f - h_m)^p}{1 - w} \Delta t =$$

$$= \frac{\frac{3}{d^2} K_a \gamma_w (h_f - h_m)^p}{1 - w} \Delta t$$
(16)

Quest'ultima equazione permette, noto il contenuto d'acqua iniziale  $\theta_i$  dell'elemento di interfaccia considerato, di determinare il contenuto d'acqua  $\theta_f$  dell'elemento stesso dopo un certo intervallo di tempo  $\Delta t$ :

$$\theta_f = \theta_i + \Delta \ \theta_m \tag{17}$$

Poiché è noto sia il contenuto d'acqua iniziale che il volume dell'elemento j-esimo, è possibile ricavare il volume di acqua che transita nell'elemento stesso:

$$\Delta V_w^{(j)} = V_{elem} \cdot \Delta \theta_m \qquad (\text{cm}^3) \tag{18}$$

dove

$$V_{elem} = L \cdot H \cdot 1 \qquad (cm^3) \qquad (19)$$

che fornisce la portata che attraversa la parete della fessura in corrispondenza dell'elemento j-esimo:

$$Q_{ads}^{(j)} = \frac{\Delta V_w}{\Delta t} \qquad (\text{cm}^3/\text{s}) \tag{20}$$

e la densità di flusso:

$$q_{ads}^{(j)} = \frac{Q_{ads}^{(j)}}{A^{(j)}}$$
 (cm/s) (21)

dove  $A^{(j)}$  è l'area di interfaccia tra fessura e matrice in corrispondenza dell'elemento j-esimo, pari a  $H \cdot l \text{ cm}^2$ .

#### 2) Processo di diffusione dell'acqua nella matrice e rigonfiamento

Poiché il modello è a porosità duale, si avrà nel sistema esclusivamente un processo di diffusione dell'acqua, per effetto delle differenze di potenziale tra elementi adiacenti, guidato dalla seguente relazione:

$$q = -\frac{K(\theta)\,\partial h(\theta)}{\partial x} \tag{22}$$

dove q è la densità di flusso (cm/s) ed esprime la quantità di acqua che passa tra un elemento e l'altro di una stessa striscia di terreno,  $\partial h(\theta)$  è la differenza tra i potenziali dei due elementi (pari alla differenza tra potenziali di matrice  $\psi$ , essendo uguali i potenziali gravitazionali z di entrambi gli elementi) e  $\partial x$  la distanza in orizzontale tra i punti medi dei due elementi a contatto. Il potenziale di matrice  $\psi(\theta)$  va calcolato attraverso la relazione di van Genuchten (1980), mentre la conducibilità idraulica  $K(\theta)$  attraverso l'espressione di Mualem (1976).

Attraverso l'equazione (22), noto il contenuto d'acqua iniziale  $\theta_i^{(k)}$  dell'elemento di terreno k-esimo, la densità di flusso  $q_{k-1,k}$  può essere espressa come segue (Figura 7):



Figura 7 - Processo di diffusione nella matrice. Figure 7 – Diffusion process in matrix.

Dalla precedente, si ottiene la portata:

$$Q_{k-1,k} = q_{k-1,k} \cdot A^{(k)}$$
 (cm<sup>3</sup>/s) (24)

dove  $A^{(k)}$  è l'area di interfaccia tra i due elementi attraversata dal flusso.

Tale portata permette di calcolare il volume di acqua in transito:

$$\Delta V_{w} = \frac{Q_{k-1,k}}{\Delta t} \qquad (\text{cm}^{3}) \tag{25}$$

Quindi la variazione di contenuto d'acqua dell'elemento k-esimo è data da:

$$\Delta \theta_m^{(k)} = \frac{\Delta V_w}{V_{elem}} \qquad (\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}) \tag{26}$$

Il contenuto d'acqua nell'elemento alla fine dell'intervallo di tempo sarà pertanto:

$$\boldsymbol{\theta}_{f}^{(k)} = \boldsymbol{\theta}_{i}^{(k)} + \Delta \boldsymbol{\theta}_{m}^{(k)} \quad (\mathrm{cm}^{3} \,\mathrm{cm}^{-3})$$
(27)

Tale procedimento deve essere ripetuto per tutti gli elementi in cui è suddiviso il sistema.

Nota la portata in afflusso e la quantità di acqua che viene assorbita dal primo strato di matrice, è possibile procedere al calcolo, per semplice differenza, della portata che fluisce verticalmente nella fessura e che si rende disponibile all'assorbimento laterale del secondo strato sottostante. Ciò vale per tutti i successivi strati (Figura 8).

$$Q_{\nu}^{(j+1)} = Q^{(j)} - 2 \cdot Q_{ads}^{(j)} \qquad (\text{cm}^3/\text{s})$$
(28)

da cui si ricava, dividendo per l'area della sezione attraversata (pari a  $\delta x I \text{ cm}^2$ ), la densità di flusso  $q_v^{(j+1)}$  (cm/s) che dovrà essere confrontata con il valore della conducibilità idraulica a saturazione della fessura  $K_{fs}$ .

Poiché il valore di  $\delta$  non è costante nel tempo ma varia in funzione della distribuzione dei contenuti umidi nella matrice e del conseguente rigonfiamento della matrice stessa, è necessario trovare una legge che leghi l'ampiezza della fessura alla variazione di contenuto d'acqua.



Figura 8 - Modello di flusso. *Figure 8 – Flow model.* 

Anche la conducibilità idraulica a saturazione della fessura  $K_{fs}$  risente del fenomeno di rigonfiamento, riducendosi al diminuire dell'ampiezza  $\delta$  fino ad annullarsi per totale chiusura della fessura stessa.

Per quanto riguarda il primo aspetto, ovvero il calcolo dell'ampiezza  $\delta$  della fessura in funzione dell'umidità della matrice, è necessario definire una legge di rigonfiamento e di chiusura delle fessure. In studi precedenti circa le caratteristiche dei terreni fessurati, Novak (1999) ha ottenuto, attraverso interpolazione di dati derivanti da misure in sito e da calcoli sperimentali, una relazione lineare tra la porosità delle fessure e l'area rappresentativa della superficie di terreno) e il contenuto d'acqua nella matrice w, giustificando, in questa sede, l'utilizzo di una legge di rigonfiamento lineare, che leghi il volume della matrice al suo contenuto d'acqua.

La legge di rigonfiamento deve innanzitutto riferirsi alle dimensioni  $L \ge H$  di un singolo elemento in cui è discretizzata la matrice, per cui il volume iniziale dell'elemento di terreno è pari a:

$$V_i = L \cdot H \cdot 1 \quad (\text{cm}^3) \tag{29}$$

La legge di rigonfiamento fornisce il volume dell'elemento di terreno in funzione del contenuto d'acqua raggiunto come segue:

$$V = a \cdot \theta + b \qquad (\text{cm}^3) \tag{30}$$

dove *a* e *b* sono coefficienti calcolati imponendo che per contenuto d'acqua residuo il volume sia pari a  $V_i$  e per contenuto d'acqua massimo (saturo) si sia avuto un aumento di volume del 20%:

$$V_i = a \cdot \theta_{res} + b \tag{31}$$

 $1, 2 \cdot V_i = a \cdot \theta_{sat} + b \tag{32}$ 

La variazione di volume di un singolo elemento è quindi data da:

$$\Delta V = a \cdot \theta_f + b - a \cdot \theta_i - b = a(\theta_f - \theta_i) \quad (\text{cm}^3) \quad (33)$$

Nell'ipotesi che l'aumento di volume si verifichi esclusivamente attraverso espansione laterale dell'elemento (H=cost), si ha per ogni elemento:

$$\Delta L = \frac{\Delta V}{H} \quad (\text{cm}) \tag{34}$$

da cui si ottiene il rigonfiamento totale:

$$\Delta L_{tot} = \sum \Delta L \quad (cm) \tag{35}$$

L'ampiezza della fessura che ne deriva è data da:

$$\delta_f = \delta_i - 2 \cdot \Delta L_{tot} \quad (cm) \tag{36}$$

dove  $\delta_i$  è l'ampiezza iniziale della fessura.

Per quanto riguarda invece la legge di variazione della conducibilità idraulica a saturazione delle fessure, si ipotizza che la conducibilità sia funzione dell'apertura della fessura stessa secondo una legge logaritmica:

$$K_{fs} = c \cdot \ln(\delta_f) + d \quad \text{per } \delta_f > 0 \tag{37}$$

$$K_{fs} = 0 \qquad \text{per } \delta_f = 0 \tag{38}$$

dove c e d sono coefficienti calcolati imponendo le condizioni:

$$K_{fs} = K_{fs\_max} \qquad \text{per } \delta_f = \delta_{f\_max} \qquad (39)$$

$$K_{fs} = 0$$
 per  $\delta_f = 0,0001$  (cm) (40)

#### Applicazione numerica del modello: simulazione del processo di infiltrazione in un terreno limoso rigonfiante e fessurato

Di seguito sono presentati i risultati ottenuti dall'applicazione del modello descritto ad un sistema poroso rigonfiante nel quale è presente un reticolo di fessure caratterizzate da una profondità s=200 cm, un'apertura in sommità  $\delta_{max}=0.5 \text{ cm}$ , un'apertura minima  $\delta_{min}=0.1 \text{ cm}$  (a profondità *s*) e una spaziatura a=50 cm (Figure 4 – 5). Il sistema di fessure risulta caratterizzato anche dalla conducibilità idraulica a saturazione  $K_{fs}=0.1 \text{ cm/s}$ .

Le caratteristiche della matrice sono tratte da Simunek et alii (2003), con riferimento all'applicazione da parte degli stessi autori del modello "single-porosity" di Ross e Smettem ad un terreno limoso, e riassunte in Tabella 2 insieme alle caratteristiche delle fessure. Il valore del contenuto d'acqua iniziale nella matrice è stato impostato pari a 0,033 cm<sup>3</sup>cm<sup>-3</sup> coerentemente con l'assunzione, da parte di Simunek *et alii* (2003), di potenziale di matrice iniziale pari a -150 cm.

Tabella	2 - Car	atteristic	he della	matrice	e delle	fessure.
Table 2	– Feati	ires of m	atrix an	nd fractur	·es.	

MATRICE				
$\theta_{res}$	0,02	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>		
$\theta_{iniz}$	0,033	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>		
$\theta_{sat}$	0,35	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>		
K <sub>ms</sub>	7,22.10-4	cm/s		
$\alpha$ (van Genuchten 1980)	0,041	cm <sup>-1</sup>		
n (van Genuchten 1980)	1,96	-		
m (van Genuchten 1980)	0,49	-		
FESSURE				
K <sub>fs</sub>	0,1	cm/s		
Spaziatura	50	cm		
apertura in sommità	0,5	cm		
apertura alla base	0,1	cm		

È stato simulato il processo di infiltrazione sia in caso di precipitazione breve e intensa che in caso di precipitazione poco intensa ma prolungata, al fine di comprendere le differenze di comportamento dello stesso sistema in condizioni diverse.

Per quanto riguarda l'afflusso di acqua, la prima elaborazione condotta riguarda un evento meteorico caratterizzato da un'intensità di pioggia di 50 mm/h e durata di 5 min (evento meteorico A), mentre la seconda riguarda una precipitazione di intensità 5 mm/h e di durata di 50 min (evento meteorico B), entrambi corrispondenti ad una pioggia complessiva di 4 mm.

#### Discretizzazione del sistema

Ad ogni parete della fessura corrisponde una porzione di matrice di dimensioni 25 cm x 200 cm (Figura 9), che è stata discretizzata in elementi di dimensioni 1 cm x 10 cm (Figura 6), ottenendo 20 strati di terreno suddivisi ciascuno in 25 elementi di ampiezza pari ad 1 cm. Per quanto riguarda la terza dimensione (nella direzione di sviluppo della fessura), ciascun elemento ha uno spessore di 1 cm.

Relativamente alla discretizzazione temporale, l'elaborazione è stata condotta suddividendo la durata delle precipitazioni in intervalli di tempo di 10 secondi.

#### Legge di rigonfiamento e chiusura delle fessure

Per i valori adottati di contenuto d'acqua residuo e saturo, per le dimensioni assegnate a ciascun elemento e imponendo che per contenuto d'acqua massimo (saturo) si sia avuto un aumento di volume del 20%, le costanti della legge di variazione volumetrica dell'elemento di terreno ricavate attraverso le equazioni 30, 31 e 32 sono:

$$a = 6,06 \ (cm^{3} m^{3}m^{-3}) \ e \ b = 9,88 \ (cm^{3})$$



Disegno non in scala

Figura 9 - Porzione del sistema soggetta ad analisi. Figure 9 - System portion subjected to analysis.

#### Legge di variazione della conducibilità idraulica a saturazione delle fessure

Secondo quanto indicato nelle equazioni 37, 38, 39 e 40, per la geometria delle fessure assunta e considerando una conducibilità idraulica massima a saturazione di 0,1 cm/s, si ottiene la legge di variazione della conducibilità idraulica delle fessure:

 $K_{fs} = 1,17 \cdot 10^{-2} \cdot \ln(\delta_f) + 1,08 \cdot 10^{-2} \qquad \text{per } \delta_f > 0$  $K_{fs} = 0 \qquad \text{per } \delta_f = 0$ 



Figura 10 - Legge di variazione volumetrica dell'elemento di terreno.

Figure 10 - Law of volumetric variation of soil element.

*Calcolo di alcuni parametri necessari per l'elaborazione* Per poter calcolare la variazione di contenuto d'acqua degli elementi all'interfaccia con la fessura, è necessario conoscere il valore dei coefficienti  $w \in \alpha_w (cm^{-1} s^{-1})$ .

Il coefficiente *w* è dato dal rapporto tra il volume delle fratture (inter-aggregati) e il sistema poroso totale.



Figura 11 - Legge di variazione della conducibilità idraulica a saturazione delle fessure.

*Figure 11 - Variation law of fractures saturated hydraulic conductivity.* 

Pertanto, nota la geometria del sistema, considerando una porzione di terreno di superficie pari ad  $1 \text{ m}^2$ , al cui interno ricadono 4 fessure, si ottiene:

$$w = \frac{\frac{s}{2} \cdot (\delta_{\max} + \delta_{\min}) \cdot 100 \cdot 4}{s \cdot 100 \cdot 100} = 0,012$$

Relativamente al parametro  $\alpha_{w}$ , esso è definito come:

$$a_{w} = \frac{\beta}{d^{2}} K_{a} \gamma_{w} \quad (\text{cm}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

Per la geometria del sistema, si ha (Gerke e van Genuchten, 1993a) che  $\beta$  può essere assunto pari a 3 e d è pari a 25 cm. Circa la conducibilità idraulica efficace  $K_a$ all'interfaccia frattura/matrice, si è adottato il valore della conducibilità idraulica a saturazione della matrice  $K_{ms}=0,000722$  cm/s. Il valore del fattore di scala  $\gamma_w$  è stato ottenuto per interpolazione dalla Tabella 1 (Gerke e van Genuchten, 1993a), ponendo l'esponente p pari ad Ied ottenendo un valore pari a 0,715.

Il valore di  $\alpha_w$  che ne deriva è pari a 2,48·10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (in discreto accordo con le indicazioni di Simunek *et alii*, (2003), che pongono  $\alpha_w$  pari a 1·10<sup>-7</sup> cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).

#### Simulazione del processo di infiltrazione per gli eventi meteorici A e B: osservazioni e confronto tra i risultati

Noti la geometria del sistema, le proprietà idrauliche del dominio microporoso (matrice) e macroporoso (fessure), i parametri calcolati precedentemente e le caratteristiche degli eventi meteorici (ovvero intensità e durata della precipitazione), è stato possibile procedere con l'elaborazione dei dati e la simulazione del processo di infiltrazione nelle fessure e nella matrice ad intervalli di tempo di 10 secondi.

Circa l'evento meteorico A ( $i=50 \text{ mm/h}, t_p=5 \text{ min}$ ), la

portata di afflusso per centimetro di fessura corrispondente è pari a  $3,47\cdot10^{-2}$  cm<sup>3</sup>/s.

Relativamente all'evento meteorico B (i=5 mm/h,  $t_p=50 \text{ min}$ ), la portata di afflusso per centimetro di fessura che si ottiene è pari a  $3,47 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$ .

Dalle elaborazioni condotte e relative a due eventi meteorici ben distinti, emergono alcune importanti differenze di comportamento del sistema.

Innanzitutto, dai grafici in Figure 12 - 13 relativi alla propagazione del fronte umido nel tempo, ma anche dalle Figure 14 - 15, emerge come in caso di precipitazione breve e intensa (evento meteorico A) il flusso verticale sia tale che l'acqua raggiunge rapidamente (in 5 minuti) una profondità di 180 cm circa, mentre nel caso di pioggia prolungata e poco intensa, si osserva come il flusso verticale nella fessura sia limitato ai primi 60-70 cm di spessore e avvenga in tempi molto più ampi (si raggiunge la profondità massima di 60-70 cm dopo 50 minuti). Tale effetto è in parte dovuto alla diversa disponibilità di acqua nei due casi ma anche alla sua diversa propagazione nella matrice per assorbimento laterale.

A causa della differente portata in afflusso nella fessura, a parità di tempo intercorso dall'inizio della precipitazione, si osserva, per il caso A, una maggiore profondità raggiunta dall'acqua nella fessura ed una minore propagazione orizzontale nella matrice.

Come emerge dalla Figura 12, il processo di diffusione orizzontale dell'acqua relativo all'evento meteorico A è inizialmente limitato agli elementi di interfaccia fessura-matrice, arrivando ad interessare, al termine della precipitazione, solo pochi centimetri (2-3 cm) di terreno immediatamente a contatto con la fessura.



Figura 12 - Propagazione del fronte umido al termine della precipitazione (evento meteorico A).

Figure 12 - Wetting front propagation at the end of meteoric event A.

Per l'evento meteorico B (Figura 13), invece, il processo di diffusione nella matrice è tale da interessare orizzontalmente una porzione maggiore di terreno (fino a 5-6 cm). Ne consegue un maggiore assorbimento dell'acqua durante il tempo di pioggia nel caso B rispetto al caso A, che si manifesta anche in una differenza nei contenuti d'acqua degli elementi interessati dal flusso: al termine dei due eventi meteorici, infatti, si osserva un contenuto d'acqua massimo pari a  $0,07 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  nel caso A (per t=300 s) e pari a  $0,18 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  nel caso B (per t=3000 s).



Figura 13 - Propagazione del fronte umido al termine della precipitazione (evento meteorico B).

*Figure 13 - Wetting front propagation at the end of meteoric event B.* 

Un'altra importante osservazione riguarda la chiusura delle fessure (Figure 16 - 17). Nel caso di pioggia breve e intensa (evento A), poiché il flusso interessa quasi tutta la fessura, emerge un rigonfiamento degli elementi di terreno più o meno uniforme (sia nel tempo che nello spazio) in tutti gli strati in cui è stata suddivisa la matrice. A ciò corrisponde una chiusura piuttosto costante della fessura, le cui pareti nel tempo si mantengono quasi parallele alla configurazione iniziale. Considerando invece l'evento meteorico B, si nota un rigonfiamento della matrice piuttosto differenziato e irregolare: il flusso verticale nella fessura, limitato a profondità minori rispetto al caso A, limita il rigonfiamento a questo stesso spessore, per cui si osserva che la fessura tende a richiudersi in sommità e a rimanere inalterata laddove non è interessata dal flusso (ciò è dovuto anche all'aver assunto il mezzo come "dual-porosity", ovvero non considerando il flusso verticale nella matrice, che qualora fosse significativo, contribuirebbe alla chiusura della fessura anche in assenza di flusso in essa). Ad ogni modo, a parità di tempo, emerge una maggiore chiusura nel caso B rispetto al caso A.

Circa l'evento meteorico B, è interessante osservare

un altro aspetto: se l'evento fosse caratterizzato da una maggiore durata, si potrebbe giungere a completa chiusura della fessura in sommità, bloccando completamente il flusso nella fessura e lasciando l'acqua in arrivo disponibile al ristagno o al ruscellamento superficiale.

Nelle Figure 18 - 19 - 20 - 21 è possibile osservare le portate e le densità di flusso che interessano la fessura, sottolineando i diversi spessori interessati dai processi di infiltrazione (sia orizzontale che verticale) e le diverse quantità di acqua coinvolte.

È inoltre interessante osservare (Figura 22) come, per gli eventi meteorici esaminati, le portate circolanti nelle fessure a parità di profondità siano sensibilmente differenti, per effetto non solo delle differenze di afflusso ma



Figura 14 - Variazione del contenuto d'acqua negli elementi di interfaccia fessura-matrice (evento meteorico A).

Figure 14 - Water content variation in the elements at the interface matrix/fracture (event A).



Figura 16 - Chiusura delle fessure nel tempo (evento meteorico A). Figure 16 - Closure of fractures in time (event A).

anche di assorbimento nella matrice.

#### Conclusioni

Nell'ambito del presente articolo, è stato proposto un nuovo modello a porosità duale "evolvente" che permette, attraverso parametri stimabili sulla base dei dati di letteratura, di modellare il flusso nella zona vadosa mettendo in relazione il rigonfiamento della matrice per aumento del contenuto d'acqua con la chiusura delle fessure. A tal proposito, il terreno è schematizzato come un mezzo poroso omogeneo nel quale è presente un reticolo di fessure sub-verticali.



Figura 15 - Variazione del contenuto d'acqua negli elementi di interfaccia fessura-matrice (evento meteorico B). Figure 15 - Water content variation in the elements at the interface matrix/fracture (event B).



Figura 17 - Chiusura delle fessure nel tempo (evento meteorico B). Figure 17 - Closure of fractures in time (event B).



Figura 18 - Portata (cm $^3$ /s) attraverso la fessura (evento meteorico A).

Figure 18 - Flow rate  $(cm^3/s)$  through fractures (event A).



Figura 20 - Densità di flusso (cm/s) attraverso la fessura (evento meteorico A).

Figure 20 - Flow density (cm/s) through fractures (event A).

Il modello di simulazione proposto si basa sull'idea che le fessure si comportino come tubi di flusso soggetti a progressivo restringimento e che il flusso nella matrice sia solo orizzontale.

Il modello a porosità duale così ottenuto è stato adottato per simulare il processo di infiltrazione in un terreno limoso caratterizzato da fessure da ritiro, sia in caso di precipitazione breve e intensa che in caso di precipitazione poco intensa ma prolungata. I risultati ottenuti sono significativamente differenti a seconda dell'intensità di pioggia. In caso di precipitazione intensa il flusso verticale raggiunge in pochi minuti profondità significative anche superiori a 1,5 m, mentre nel caso di pioggia poco



Figura 19 - Portata (cm<sup>3</sup>/s) attraverso la fessura (evento meteorico B).





Figura 21 - Densità di flusso (cm/s) attraverso la fessura (evento meteorico B).

Figure 21 - Flow density (cm/s) through fractures (event B).

intensa è limitato ai primi centimetri, a causa della diversa disponibilità di acqua nei due casi ma anche della diversa propagazione dell'acqua nella matrice per assorbimento laterale. Questa differenza di assorbimento si manifesta anche in una differenza nei contenuti d'acqua degli elementi interessati dal flusso. Circa la chiusura delle fessure, nel caso di pioggia breve e intensa, è emerso un rigonfiamento degli elementi di terreno più o meno uniforme (sia nel tempo che nello spazio) in tutta la matrice, a cui corrisponde una chiusura piuttosto costante della fessura. Piogge poco intense causano, invece, un rigonfiamento piuttosto differenziato e irregolare.

Il modello realizzato consente un'analisi abbastanza



Figure 22 - Flusso nella fessura (eventi A e B a confronto). Figure 22 - Flow in fractures (comparison between events A and B).

dettagliata dei fenomeni e delle loro conseguenze. Sebbene siano necessari parecchi parametri iniziali (non superiori ad altri modelli esistenti), molti di essi sono determinati in maniera relativamente semplice: ad esempio, apertura e spaziatura delle fessure sono dati leggibili in superficie.

La possibilità di analizzare i processi di infiltrazione nel terreno tenendo conto della dinamica di chiusura delle fessure rende il modello realizzato fortemente innovativo, poiché permette di contemplare processi finora ignorati dagli altri studi. In definitiva, si può concludere che il modello presenta il vantaggio di poter essere applicato a diverse situazioni: permette di schematizzare il terreno come un sistema a porosità duale ignorando il flusso verticale dell'acqua nella matrice. Una futura evoluzione potrà essere quella di consideralo un sistema a permeabilità duale completo in cui si aggiunge la componente verticale del flusso nel dominio microporoso.

#### **Bibliografia**

Ahuja L.R., Hebson C., 1992. Root Zone Water Quality Model, GPSR Technical Report No. 2, USDA, ARS, Fort Collins, CO.

Beven K., Germann P., 1982. Macropores and water flow in soils. Water Resour. Res. 18 (5), 1311–1325.

Bouma J., 1981. Soil morphology and preferential flow along macropores. Agric. Water Manage. 3, 235-250.

Chen, C., Wagenet, R.J., 1992. Simulation of water and chemicals in macropore soils. Part 1. Representation of the equivalent macropore influence and its effect on soil water flow. J. Hydrol. 130, 105–126.

Clifford K. H., 2001. Dual-porosity vs. dualpermeability models of matrix diffusion in fractured rock, International High-Level Radioactive Waste Conference Lus Vegas, NV, April 29-May 3.

Durner W., 1994. Hydraulic conductivity estimation for soils with heterogeneous pore structure, Water Resour. Res. 30, 211–233.

Durner W., Priesack E., Vogel H.J., Zurmuhl T., 1999. Determination of parameters for flexible hydraulic functions by inverse modeling. In: van Genuchten M.Th., Leij F.J., Wu L. (Eds.), Characterization and Measurement of the Hydraulic Properties of Unsaturated Porous Media, University of California, Riverside, CA, 817–829.

Gerke, H.H., van Genuchten, M.Th., 1993a. A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. Water Resour. Res. 29, 305–319.

Gerke H.H., van Genuchten M.Th., 1993b. Evaluation of a first-order water transfer term for variably saturated dual-porosity flow models. Water Resour. Res. 29, 1225–1238.

Germann P.F., Beven K., 1985. Kinematic wave approximation to infiltration into soils with sorbing macropores. Water Resour. Res. 21 (7), 990–996.

Germann P.F., 1985. Kinematic wave approach to infiltration and drainage into and from soil macropores. Trans. ASAE 28, 745–749.

Haines W.B., 1923. The volume-changes associated with variations of water content in soil, J. Agric. Sci. 13, 296-310.

Hendrickx J.M.H., Flury M., 2001. Uniform and preferential flow, mechanisms in the vadose zone, conceptual models of flow and transport in the fractured vadose zone. National Research Council, National Academy Press, Washington, DC, 149–187.

Inyang H.I., Clifford J. B., 2000. Remediation

in rock masses, Asce Press.

Jarvis N.J., 1994. The MACRO Model (Version 3.1). Technical Description and Sample Simulations, Reports and Dissertations 19. Department of Soil Science, Swedish University of Agricultural Science, Uppsala, Sweden, 51.

Jarvis N.J., Bergstrom L., Dik P.E., 1991. Modelling water and solute transport in macroporous soil. II. Chloride breakthrough under nonsteady flow. J. Soil Sci. 42, 71-81.

McKay L. D., Cherry J.A., Gillham R.W., 1993. Field experiments in a fractured clay till. 1. Hydraulic conductivity and fracture aperture. Water Resources Research, 29 (4) 1149-1162.

Mualem Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resour. Res., 12, 513-515.

Novak V., 1999. Soil-crack characteristics – estimation methods applied to heavy soils in the NOPEX area. Agricultural and Forest Meteorology 98-99, 501-507.

Othmer H., Diekkruger B., Kutilek M., 1991. Bimodal porosity and unsaturated hydraulic conductivity. Soil Sci. 152 (3), 139–150.

Philip J.R., 1968. The theory of absorption in aggregated media, Aust. J. Soil Res. 6, 1–19

Simunek J., Jarvis N.J., van Genuchten M.Th., Gardena A., 2003. Review and comparison of

models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. Journal of Hydrology 272, 14–35.

Skopp J., Gardner W.R., Tyler E.J., 1981. Solute movement in structured soils: Two-region model with small interaction. Soil Sci.Soc. Am. J. 45, 837–842. Tempany H.A., 1917. The shrinkage of soils. J. Agr. Sci. 8, 312-333.

van Genuchten M.Th., 1980. A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 892–898.

van Genuchten M.Th., Wierenga P.J., 1976.

Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 40, 473–481.

Vogel H. J., Hoffmann H., Roth K., 2005. Studies of crack dynamics in clay soil. I. Experimental methods, results and morphological quantification. Geoderma, 125, 203-211.

## Potential calculation according to the Gouy and the Stern model for kaolinite and smectite

### Giovanni Spagnoli<sup>1</sup>, Tomás Fernández-Steeger<sup>1</sup>, Hui Hu<sup>1</sup>, Martin Feinendegen<sup>2</sup>, Rafig Azzam<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Engineering Geology and Hydrogeology, RWTH Aachen University, Germany, spagnoli@lih.rwth-aachen.de <sup>2</sup>Geotechnical Engineering, RWTH Aachen University, Germany

#### Calcolo del potenziale per caolinite e smectite mediante i modelli di Gouy e Stern

*RIASSUNTO: Il sistema argilla-elettrolite è caratterizzato dalla interazione tra ioni alla superficie delle particelle di argilla. Le più accreditate teorie per calcolare il potenziale alla superficie e la distribuzione del potenziale sono quelle di Gouy e Stern. Il lavoro tratta del calcolo del potenziale alla superficie per caolino e smectite puri mecolati ad acqua, 1 M NaCl ed etanolo puro. È stato anche calcolata la distribuzione del potenziale mediante il modello di Stern.* 

ABSTRACT: The clay-electrolyte system is characterized by the interaction between ions on the surface of the clays. The most important theory to compute the potential at surface and potential distribution are the ones of Gouy and Stern. The following paper deals with the quantitative computation of the potential at the surface for pure kaolinite and smectite mixed with water, 1 M NaCl and pure ethanol. Besides, an attempt has been made to compute the potential distribution by means of the Stern model.

*Key terms:* Clay, Electrolyte, Gouy potential, Stern potential, Water, Ethanol, NaCl *Termini chiave:* Argilla, Elettrolite, Potenziale di Gouy, Potenziale di Stern, Acqua, Etanolo, NaCl

#### Introduction

Clay particles are per definition colloidal in size, so their properties are determined and dominated by their large surface area per mass and hence, by their surface forces. To understand the behaviour of clayey soil, it is necessary to consider both the crystal structure of clay minerals and the surface chemistry of clay–water suspensions.

Kaolinite has a two-sheet layer structure, one silica tetrahedral sheet and one alumina octahedral sheet. There is no tendency for substitution in these layers. No cations are found between the layers. Na-smectite has a three-sheet layer structure, one alumina octahedral sheet sandwiched between two silica tetrahedral sheets. There is some substitution of  $Mg^{2+}$  for  $Al^{3+}$  in the octahedral layer of this clay. The negative charge produced by this

substitution is balanced by an interlayer cation, in our case Na<sup>+</sup> (Figure 1). There is also substitution in this structure, substitution of  $Al^{3+}$  in the tetrahedral layer or substitution of  $Mg^{2+}$  or  $Fe^{3+}$  in the octahedral layer. The interlayer cation is usually K<sup>+</sup>. Na-smectite has a particularly high exchange capacity and kaolinite has nearly none.

The clay crystals (i.e., particles in our context) are on a whole electrically balanced, so they do not carry an electrical charge. Two effects, however, can create a charge: the specific sorption of ions (e.g., protons on surface) giving rise to a variable charge and the substitution of metal cations with cations of a different charge (e.g.,  $Al^{3+}$  for  $Si^{4+}$  or  $Mg^{2+}$  for  $Al^{3+}$  substitution), yielding a permanent charge.



Figure 1: Schematic representation of the clay minerals. (A) Kaolinite and (B) Na-smectite. Figura 1: Rappresentazione schematica del reticolo dei minerali argillosi. (A) Caolinite e (B) Na-smectite.

The latter mechanism is important for smectites, which have an interlayer charge < 0.6 per formula unit compared to micas with an interlayer charge of around one. The reduced interlayer charge in smectites reduces the electrostatic attraction to levels, where it becomes energetically favourable to hydrate the interlayer cations, which, in turn results in the expansion of the interlayer (swelling) due to the coordination of water molecules around the interlayer cations. These interlayer cations become not only accessible from outside the crystal (i.e., they produce the cation exchange capacity), they detach partly from the particle surface, when smectites are brought into pure water. This detachment, in turn, leaves a negatively charged particle surrounded by a diffuse layer of counter cations (the diffuse double layer DDL, see Figure 2). The electric potential created on the particle surface is not directly measurable, but it is approximately equal to the zeta potential, which reflects the mobility of a charged particle within an electric field (van Olphen, 1963).



Figure 2: Scheme of a clay particle with ions distributed in the diffuse double layer. The free water molecules and the water molecules, which are part of the hydration shell around the ions, are not shown.

Figura 2: Schema di una particella di argilla con gli ioni distribuiti nel due strati esterni. Le molecole dell'acqua libera e le molecole dell'acqua che fanno parte dello strato di idratazione intorno agli ioni non sono mostrate.

The counter ions are electrostatically attracted by the oppositely charged surface. However, their concentration is high near the particle surface and it decreases with increasing distance from the surface. This phenomenon was recognized by Gouy and Chapman (van Olphen, 1963).

The repelling forces are caused by the overlapping of two double layers with charges equal in sign. These repelling forces scale with  $1/r^2$ , therefore an increasing ionic strength (i.e., smaller extension of the DDL) allows smaller distances between the particles. Eventually, the distances become so small that the always acting and generally attractive van-der-Waals forces exceed the repelling ones. For quantitative purposes, the Gouy theory make the following assumptions:

- Ions in the double layer are considered point charges without interaction among them;
- Charge on the particle surface is uniformly distributed;
- The static dielectric constant of the medium is independent of position;
- The extension of the diffuse double layer  $\kappa^{-1}$  is given by

(1)

$$\frac{1}{K} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon RT}{2n_0 e^2 v^2}\right)^{1/2}$$

The absolute temperature T is given in K and the ionic concentration in the bulk solution  $n_0$  in mol/L.  $\varepsilon_0$  and  $\varepsilon$ are the electric permittivity of vacuum and the relative dielectric constant of the pore fluid, respectively whereas  $v^2$  is the valence of the prevailing cation. The constants are the elementary charge ( $e = 1.602 \cdot 10-19$  C) and the gas constant (R = 8.3145 J/mol·K) (Israelachvili, 1991; Mitchell et al., 2005). According to equation 1, the value of 1/K depends on the characteristics of the dissolved salts and the fluid phase. However, the actual value of the potential at any distance depends also on the type of clay and the conditions in the pore solutions. This relationship shows that the thickness of the double layer varies inversely with the valence and the square root of the concentration and directly with the square root of the dielectric constant of pore fluids.

#### Potential according to the Gouy theory

The counter ions of the double layer are subjected to two opposing tendencies. Electrostatic forces attract them to the charged surface, while diffusion tends to bring them away from the surface toward the equilibrium solution (van Olphen, 1963). When equilibrium is established in the double layer, the average local concentration of ions at a distance x from the surface can be expressed as a function of the average electric potential,  $\Phi$ , at a distance according to Boltmann's theorem.

The local density of charge and the local electric potential are related by Poisson' equation:

$$d^{2}\Phi/dx^{2} = -(4\pi/\varepsilon)\rho \tag{2}$$

In which  $d^2\Phi/dx^2$  is the variation of the field strength,  $-d\Phi/dx$ , with distance and  $\varepsilon$  is the dielectric constant of the medium. According to van Olphen (1963) and Mitchell et al. (2005) combining the Poisson' equation with the Boltzmann's theorem, one obtained the fundamental differential equation for the double layer:

$$d^{2}\Phi/dx^{2} = -(8\pi v e/\varepsilon)\sinh(v e\Phi/kT)$$
(3)

If one rewrite the equation 3 using the following quantities (van Olphen, 1963):

$$y = ve\Phi / kT \tag{4}$$

$$z = ve\Phi_0 / kT \tag{5}$$

$$\xi = \kappa x \tag{6}$$

equation 3 becomes:

$$d^2 y / d\xi^2 = \sinh y \tag{7}$$

If one considered small surface potentials,  $\Phi \ll 25$  mV and  $z \ll 1$  (van Olphen, 1963), the equation 7 becomes:

$$d^2 y / dx^2 = \kappa^2 \Phi \tag{8}$$

where:

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\kappa} \tag{9}$$

and the potential decreases purely exponential with distance.

If the double layer charge is given by (Mitchell et al., 2005):

$$\rho = -\int_{0}^{\infty} \rho dx \tag{10}$$

the slope of the potential function at the surface can be found from equation 7 if the boundary condition for the first integration are that for  $\xi = 0$ ;  $y = z(\Phi = \Phi_0)$ :

$$\sigma = (2n\varepsilon kT/\pi)^{1/2}\sinh(z/2) \tag{11}$$

From equation 11 the surface potential for a pure kaolinite and a pure smectite has been computed for water, 1 M NaCl and pure ethanol (Table 1).

Table 1: Computation of the potential for pure kaolinite and smectite according to the Gouy model.

Tabella 1: Calcolo del potenziale per caolinite e smectite pure in base al modello di Gouy.

Material	Fluid	electrolyte conc. (ions/m <sup>3</sup> )	dielectric constant	Φ <sub>0</sub> (mV)
Smectite	Kaolinite	6.02 x 10 <sup>20</sup>	79.5	496
Smectite	1 M NaCl	6.02 x 10 <sup>24</sup>	79.5	264
Smectite	Ethanol	6.02 x 10 <sup>24</sup>	25,0	525
Smectite	1 M NaCl	6.02 x 10 <sup>20</sup>	25,0	293
Kaolinite	Kaolinite	6.02 x 10 <sup>20</sup>	79.5	474
Kaolinite	1 M NaCl	6.02 x 10 <sup>24</sup>	79.5	241
Kaolinite	Ethanol	6.02 x 10 <sup>20</sup>	25,0	503
Kaolinite	1 M NaCl	6.02 x 10 <sup>24</sup>	25,0	270

The values listed in Table 1 show as the values obtained by empirical formulas cannot represent the real conditions. In fact, the first limitation of the Gouy model is that the ions are considered as point charges. The mobile counter ions in the diffuse double-layer constitute a highly polarisable layer at each interface. This attraction becomes significant at small distances (< 4nm) (Israelachvili, 1991). Besides, the ions are considered present at the wall where the electric potential is the highest.

## Potential distribution according to the Stern theory

In the Stern model, the counter ions are statistically distributed over the Stern layer charge closest to the surface and a diffuse layer outside the Stern layer in the solution.

Since:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \tag{12}$$

where  $\sigma$  is the total charge area (C/m<sup>2</sup>),  $\sigma_1$  is the charge in the Stern layer (C/m<sup>2</sup>) and  $\sigma_2$  is the charge in Gouy layer (C/m<sup>2</sup>).

The charge in the Stern layer can be derived by an approximate statistical treatment of the number of available position for the cations in the Stern layer and a specific attraction between the surface and the cations in the form of a specific adsorption ( $\varphi$ ).

The charge in the Gouy layer can derived based on the exponential relationship between the ion concentration (e) and the electrical potential in solution ( $\Phi$ ) as described in the Boltzmann's theorem. The equations are the following:

$$\sigma_1 = \frac{N_1 zF}{1 + (N_A / Mc_0) \exp(-(zF\Phi_s + \varphi) / RT)}$$
(13)

in which  $N_1$  is the number of adsorption spot on 1 m<sup>2</sup> of the surface,  $N_A$  is the Avogadro's number, M is the molecular weight of the solvent,  $\Phi_S$  is the potential on the border between Stern and Gouy layers,  $\varphi$  is the specific adsorption potential of the counter ions at the surface.

The charge of the Gouy layers is given by equation 14:

$$\sigma_2 = \sqrt{8c_0\varepsilon_0\varepsilon RT} \sinh\frac{eF\Phi_s}{2RT} \tag{14}$$

Substituting in equation 13:

$$\sigma = \frac{N_1 zF}{1 + (N_A / Mc_0) \exp(-(zF\Phi_s + \varphi) / RT)} + (15) + \sqrt{8c_0\varepsilon_0\varepsilon RT} \sinh\frac{eF\Phi_s}{2RT}$$

Moving  $\sigma_1$  to the left side:

$$\sigma - \sigma_1 = \sqrt{8c_0\varepsilon_0 \varepsilon RT} \sinh \frac{eF\Phi_s}{2RT}$$
(16)

Developing the equation:

$$\Phi_{s} = -\frac{2RTa\sinh\left(\frac{\sigma_{1}}{2\sqrt{2}c_{0}\sqrt{\varepsilon\varepsilon_{0}RT}} - \frac{\sigma}{2\sqrt{2}c_{0}\sqrt{\varepsilon\varepsilon_{0}RT}}\right)}{eF}$$
(17)

We need to find  $\Phi_s$  for a determined value of  $\sigma$ . An iteration program has been written to get the value of  $\Phi_s$ :

3.7

$$\frac{2RTa \sinh\left(\frac{\frac{N_{1}zF}{1+(N_{A}/Mc_{0})\exp(-(zF\Phi_{s}+\varphi)/RT)}}{2\sqrt{2}c_{0}\sqrt{\varepsilon\varepsilon_{0}RT}} - \left(\frac{\sigma}{2\sqrt{2}c_{0}\sqrt{\varepsilon\varepsilon_{0}RT}}\right)\right)}{eF}$$
(18)

Solving the equation by knowing that for Na-Smectite  $\sigma$  is 1.09 (C/m<sup>2</sup>) and for Kaolinite is 0.7 (C/m<sup>2</sup>).

To obtain the value of  $\Phi_0$  we use the following equation by considering the molecular condenser as an ideal parallel plate capacitor (Sridharan et al., 1996):

$$\Phi_0 - \Phi_s = \frac{\sigma \delta}{\varepsilon_0 \varepsilon'} \tag{19}$$

$$\Phi_{0} = \frac{\varepsilon_{0} \Phi_{s} \varepsilon' - \sigma \delta}{\varepsilon_{0} \varepsilon'}$$
(20)

where  $\varepsilon_0$  e is the permittivity of vacuum,  $\varepsilon'$  is the dielectric constant of solvent in the Stern layer,  $\delta$  is the

thickness of Stern layer.

To get the distribution of electrical potential with distance x from the particle surface we use the following expression:

$$\Phi(x) = \begin{cases} \Phi_0 - \frac{\Phi_0 - \Phi_d}{d} x, x < d, Stern \\ \frac{2RT}{zF} \ln \frac{e^{\kappa(x-d)} + \tanh \frac{zF\Phi_d}{4RT}}{e^{\kappa(x-d)} - \tanh \frac{zF\Phi_d}{4RT}}, x > dGouy \end{cases}$$
(21)



Figure 3: Stern model computed for a smectite (left) with water and 1 M NaCl and for a kaolinite (right) for the same fluids. Figure 3: Modello di Stern calcolato per una smectite (sinistra) con acqua e 1 M NaCl e per una caolinite (destra) con lo stesso fluido.



Figure 4: Stern model computed for a smectite (left) with water and ethanol and for a kaolinite (right) for the same fluids. Figura 4: Modello di Stern calcolato per una smectite (sinistra) con acqua ed etanolo e per una caolinite (destra) con lo stesso fluido.

Table 2: Computation of the potential for pure kaolinite and smectite according to the Stern model.

Material	Fluid	electrolyte conc (ions/m <sup>3</sup> )	dielectric constant	Φ <sub>s</sub> (mV)
Smectite	Water	6.02 x 10 <sup>20</sup>	79.5	461
Smectite	1 M NaCl	6.02 x 10 <sup>24</sup>	79.5	74
Smectite	Ethanol	6.02 x 10 <sup>24</sup>	25,0	467
Kaolinite	Water	6.02 x 10 <sup>20</sup>	79.5	443
Kaolinite	1 M NaCl	6.02 x 10 <sup>24</sup>	79.5	58
Kaolinite	Ethanol	6.02 x 10 <sup>20</sup>	25,0	486

Tabella 2: Calcolo del potenziale per caolinite e smectite pure mediante il modello di Stern.

The value at the surface,  $\Phi_0$ , computed with the Stern model reaches values which are extremely high and therefore unrealistic. The results shown in Figures 3 and 4 therefore begins from the Stern surface, with d = 0.5nm (Shang et al., 1994).

#### Conclusions

The computation of the Stern and Gouy layer has been performed. The nature of the double layer in a clayelectrolyte system depends on the type of clay, surface charge, electrolyte concentration and dielectric constant of pore fluids. The double layer influences many fields in geology such as the petroleum engineering or simply the hydraulic conductivity of clays if these are mixed with fluids different of water. The potential obtained for Gouy theory are higher than those obtained for the Stern theory. From a mathematical point of view the influence of the electrolyte concentration has a strong impact on the variation of potential and potential distribution. The impact of dielectric constant of pore fluids does not lead to a variation of potential at the surface.

#### Acknowledgments

This paper (publication number GEOTECH-1321) was written in conjunction with the INPROTUNNEL project, which was funded by the German Federal Ministry for Education and Research under the R&D programme "Geotechnologies". The authors herewith acknowledge the support given by this institution and would also like to thank Prof. Helge Stanjek from RWTH Aachen University and Prof. Asuri Sridharan from the Dept. of Civil Engineering of Indian Institute of Science for the assistance for the potential calculations.

#### References

Israelachvili, J., 1991. Intermolecular and Surface Forces, Academic Press.

Mitchell, J.K and Soga, K., 2005. Fundamentals of Soil Behavior. John Wiley and Sons. Shang, J.Q., Lo, K.Y. and Quigley, R.M., 1994. Quantitative determination of potential distribution in Stern-Gouy double layer model. Canadian Geotechnical Journal. **31**(5) 624–636. Sridharan, A. and Satyamurty, P.V., 1996. Potential-distance relationships of clay-water systems considering the stern theory. Clays and Clay Minerals, 44 (4), 479-484.

van Olphen, H., 1963. An introduction to clay colloid chemistry. John Wiley and Sons.

## Indici

#### Indice degli autori

Alberti Luca 51 Azzam Rafig 87

Bucci Antonio 33

Celico Fulvio 33

Dall'Olio Lorella 15

Feinendegen Martin 87 Fernández-Steeger Tomás 87 Francani Vincenzo 3

#### Indice dei termini chiave

Acqua 87 Acquiferi fratturati 41 Acquiferi porosi 41 Argilla 87

Caratterizzazione 5 Cloruro di vinile 15 Comunità microbiche 33

Declorinazione 51 Direct-push 15

Elettrolite, Esperimento in colonna 61 Etanolo 875

Ferrara 15

#### Key terms index

Characterization 5 Clay 87 Column experiment 61 Contaminant transport 5 Contaminated site 15

Dechlorination 51 Direct-push 15 Dual-permeability models 71 Dual-porosity models 71

Electrolyte 87 Ethanol 87

Ferrara 15 Fingerprinting 51 Flowmeter 41 Fumagalli Letizia 5

Galeandro Annalisa 71 Gargini Alessandro15 Guidotti Maurizio 61

Hu Hui 87

Marinelli Valentina 41

Naclerio Gino 33

Pacioni Eva 41, 61

Pasini Monica 15 Petitta Marco 41, 61 Petrella Emma 33 Picone Sara 15

Simeone Vincenzo 71 Spagnoli Giovanni 87 Stefani Marco 15

Trefiletti Patrizia 51

Fingerprinting 51 Flusso preferenziale 71 Flusso verticale 41 Frazionamento isotopico del MCB 51

Gouy potenziale 87

Idrogeologia 33 Isotopi 51

MACRO 5 Modelli dual-permeability 71 Modelli dual-porosity 71 Monoclorobenzene (MCB) 51 Mulinello da pozzo 41

NaCl 87

Pesticidi 61 Piana del Fucino 61 Plume 15

Sito contaminato 15 Stern potenziale 87

Terreni fessurati71 Traccianti naturali 33 Trasporto dei contaminanti 5

Vapori 15

Zona insatura 5, 61

Fractured aquifers 41 Fucino Plain 61

Gouy potential 87

Hydrogeology 33

Isotope 51

MACRO 5 MCB isotope fractionation 51 Microbial communities 33 Modelling 5 Monochlorobenzene (MCB) 51

NaCl 87 Natural tracers 33 Pesticides 61 Plume 15 Porous aquifers 41 Preferential flow 71

Soil cracks 71 Stern potential 87

Unsaturated zone 5, 61

Vapours 15 Vertical flow 41 Vinyl chloride 15

Water 87



#### Dallo statuto dell'AIGA, Associazione Italiana di Geologia Applicata e Ambientale

#### Art. 2

L'A.I.G.A. è un'associazione scientifica senza fini di lucro.

L'Associazione ha per scopo:

a. promozione, svolgimento, coordinamento e diffusione di studi e ricerche di base ed applicate su tematiche di Geologia Applicata (dal rilevamento geologico-tecnico alla geologia tecnica, dalla idrogeologia alla geofisica applicata, dalla pianificazione e gestione delle georisorse, compresa quella idrica, alla protezione dell'ambiente e del territorio, dallo studio dei rischi geologici, agli interventi per la loro mitigazione, ecc.);

b. promozione e presentazione, ad istituzioni ed enti pubblici e privati di studi e proposte di provvedimenti relativamente a problemi generali e locali riguardanti la Geologia Applicata e Ambientale;

c. promozione di iniziative atte a favorire la creazione in Italia di Centri di Studio e di Ricerca in ramo geologico applicativo;

d. collegamento e corrispondenza con associazioni ed istituzioni scientifiche sia nazionali, sia internazionali che raccolgono ricercatori e studiosi nei settori di interesse della Geologia Applicata e Ambientale;

e. informazione in merito a progetti, programmi di ricerca, studi, risultati di lavori, calendari di manifestazioni (congressi, seminari, corsi di perfezionamento, ecc.) nazionali ed internazionali, riguardanti la Geologia Applicata e Ambientale;

f. promozione di scambi culturali e collaborazioni, anche attraverso rapporti di confederazione, con istituzioni, associazioni scientifiche e tecniche, anche di settori diversi, con il fine di garantire la presenza della specifica cultura geologico-applicativa nei problemi relativi allo studio e gestione del territorio e dell'ambiente;

g. collegamento con le università, gli Istituti Scientifici per il perfezionamento, la specializzazione e l'aggiornamento e per favorire l'orientamento delle attività formative accademiche verso le moderne esigenze della società nei riguardi della Geologia Applicata e Ambientale;

h. promozione di iniziative nel campo delle norme, raccomandazioni, linee guida, allo scopo di renderle più efficaci dal punto di vista geologico-applicato e ambientale ed aderenti alle moderne esigenze, anche con riferimento alle normative straniere.

Per favorire lo svolgimento degli scopi elencati, l'A.I.G.A.: ·

- promuove ed organizza congressi, convegni ed altri incontri scientifici, sia a carattere nazionale, sia a carattere internazionale; ·
- costituisce direttamente, o partecipa, a commissioni di studio su problemi generali e locali; ·
- fornisce, a richiesta, la propria consulenza a Ministeri, Enti, Comitati e Commissioni anche a carattere interdisciplinare;
- promuove la pubblicazione e la diffusione di risultati delle ricerche a carattere geologico applicativo e ambientale.

# http://aiga.geoitalia.org



# http://aiga.geoitalia.org

## Richiesta di associazione

Dati personali (tutti i dati sono obbligatori)

Cognome:	Nome:
Luogo di nascita:	Data di nascita:
Indirizzo email:	
Indirizzo postale:	
Via/Piazza:	N. civico:
CAP: Comune:	Provincia:
Ente di appartenenza (eventuale):	
Iscrizione in qualità di socio:	

Ordinario  $\Box$  Junior  $\Box$  Sostenitore  $\Box$ 

Allegare il curriculum vitae (se per via elettronica in formato pdf, rtf, doc, odt, txt, max 3 mega)

#### Legge 675/96 e successive modificazioni (D. Lgs 196 del 30 giugno 2003 - Tutela della Privacy)

Premesso che AIGA-Associazione Italiana Geologia Applicata e Ambientale acquisisce i dati dei soci esclusivamente per gli scopi inerenti alla propria attività, si informa che, ai sensi dell'articolo 10 della legge 675/96 "Tutela delle persone e di altri soggetti rispetto al trattamento dei dati personali" e successive modificazioni (D. Lgs 196 del 30 giugno 2003), i dati vengono raccolti per le finalità strettamente correlate all'instaurazione e prosecuzione del rapporto associativo e precisamente: gestione del rapporto associativo fra l'associato e AIGA; indagini statistiche; invio di:

1) informazioni relative ad iniziative culturali, congressuali, promozionali, scientifiche promosse da AIGA;

2) prodotti editoriali di AIGA;

3) informazioni inerenti attività di interesse per gli associati da parte di Enti pubblici e privati.

I dati verranno trattati con le seguenti modalità: registrazione ed elaborazione su supporto cartaceo e magnetico; informazione tramite sistema telematico; organizzazione degli archivi in forma automatizzata e non automatizzata. Titolare del trattamento ad ogni effetto di legge è il Segretario dell'AIGA - Associazione Italiana Geologia Applicata e Ambientale. I dati richiesti all'associato sono strettamente funzionali all'instaurazione e prosecuzione del rapporto con AIGA. Per questo motivo il trattamento dei dati che l'associato fornisce per il perseguimento da parte di AIGA delle finalità sopra esposte, non necessita del consenso dell'associato stesso, in quanto un suo eventuale rifiuto avrebbe come conseguenza l'impossibilità di instaurare o proseguire il rapporto.

Riguardo invece alla comunicazione dei dati a terzi (altre Associazioni Scientifiche italiane o straniere aventi finalità analoghe, e/o Aziende del settore, Ordini e Collegi professionali) si richiede il consenso scritto dell'associato, fermo restando che, secondo quanto disposto dall'art.13 della Legge n. 675/96 sulla Tutela dei Dati Personali, l'associato in qualsiasi momento ha diritto di consultare, far modificare o cancellare i propri dati o semplicemente opporsi al loro utilizzo scrivendo a: Segreteria AIGA c/o Prof. Corrado Cencetti - Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, via Duranti 93 - 06125 Perugia.

In particolare, considerato che l'AIGA fa parte di "Geoitalia, Federazione Italiana di Scienze della Terra - Onlus" (Geoitalia FIST - Onlus), il presente consenso al trattamento dei dati personali s'intende esteso anche alla ptrdetta associazione Geoitalia FIST-Onlus.

Firma per accettazione

.....

Firma

.....

La domanda di iscrizione all'AIGA può essere inoltrata per via elettronica (metodo consigliato) a partire dal sito dell'AIGA <u>http://aiga.geoitalia.org</u>, oppure inviando copia del modulo e del curriculum al segretario Prof. Corrado Cencetti, Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, via Duranti 93 - 06125 Perugia.

#### Note per gli autori

Lingua. Le lingue della rivista sono l'Italiano e l'Inglese, ma sono benvenuti anche lavori nelle altre lingue più diffuse della Unione Europea (Francese, Spagnolo, Tedesco). Tutti gli articoli devono essere preceduti da un riassunto in Inglese (Abstract), a sua volta preceduto dal titolo dell'articolo tradotto in Inglese. Le didascalie delle Figure e delle Tabelle, nella lingua originale dell'articolo, devono avere anche la traduzione in Inglese. Dopo l'Abstract in Inglese, ogni articolo in lingua diversa dall'Inglese inizierà con un riassunto nella lingua dell'articolo.

Invio del manoscritto. Ogni manoscritto proposto per la stampa dovrà essere inviato al seguente indirizzo di posta elettronica: giornale@geoitalia.org. I manoscritti saranno revisionati da almeno due revisori. Gli autori sono invitati a segnalare i nomi di studiosi che potrebbero revisionare il manoscritto, senza che questo costituisca un impegno per la rivista. La politica della rivista per la revisione dei manoscritti prevede che il nome dei revisori non sia segreto, salvo il caso di specifica richiesta da parte dei revisori stessi. L'invio di un manoscritto alla rivista significa che lo stesso rappresenta un'opera di ingegno originale degli autori, che il manoscritto non è stato pubblicato in precedenza e che non è stato inviato contemporaneamente ad altre riviste.

**Preparazione del manoscritto.** Il manoscritto deve essere preparato con un word processor, con interlinea doppia, in una sola colonna e con ampi margini. L'Abstract in Inglese non deve superare le 150 parole, deve essere formato da un unico paragrafo, non deve contenere citazioni bibliografiche e neppure riferimenti al testo. L'Abstract deve essere considerato come un testo autosufficiente, che può essere diffuso anche separatamente dall'articolo. Il riassunto nella lingua originale dell'articolo può essere più lungo, senza tuttavia superare le 500 parole.

Gli autori sono invitati ad utilizzare la terminologia della IUGS e le unità di misura S.I.

La prima pagina dovrà contenere il titolo dell'articolo il nome (per esteso) ed il cognome degli autori, il nome dell'Istituzione di appartenenza e l'indirizzo e-mail di ogni autore, l'Abstract in Inglese. Dovrà essere inoltre indicato a quale degli autori deve essere inviata la corrispondenza relativa all'articolo (autore corrispondente) e, per quest'ultimo dovrà essere indicato anche l'indirizzo postale e il numero del Fax. Dalla seconda pagina in poi troverà posto il riassunto nella lingua dell'articolo ed il testo dell'articolo. Non utilizzare per il titolo del lavoro il carattere tutto maiuscolo.

Le didascalie delle Figure e delle Tabelle e la Bibliografia dovranno trovare posto in pagine separate da quelle del testo.

**Citazioni bibliografiche.** Nel testo, le citazioni bibliografiche possono avere due forme: (a) tra parentesi rotonda il cognome (o i cognomi) dell'autore, seguito da una virgola e dall'anno di pubblicazione dell'articolo, (b) il cognome dell'autore (o degli autori) seguito dall'anno di pubblicazione tra parentesi rotonda. Non utilizzare per le citazioni nel testo il maiuscoletto o il carattere tutto maiuscolo. L'espressione *et alii* è preferita a quella *et al.* Tutte le citazioni nel testo devono trovare corrispondenza nella Bibliografia e viceversa.

**Tabelle.** Le Tabelle devono essere compilate in fogli separati e devono essere numerate secondo la loro successione nel testo. Le Tabelle potranno essere accompagnate da una didascalia esplicativa del contenuto. Nel testo si dovranno trovare riferimenti a tutte le Tabelle, nella forma: Tabella 1, Tabella 2 ecc.

**Figure.** Tutte le Figure devono essere numerate secondo la loro posizione nel testo, nel quale si devono trovare riferimenti a tutte le Figure, nella forma: Figura 1, Figura 2 ecc.

Le scritte presenti nei disegni devono avere dimensioni adeguate, e comunque devono essere leggibili anche dopo l'eventuale riduzione della dimensione del disegno. Nel preparare i disegni sarà necessario tenere conto del formato della pagina di stampa.

Le fotografie devono essere di buona qualità, in modo da essere leggibili anche nella stampa.

Gli autori che rivogliono indietro gli originali delle Figure devono comunicarlo al momento dell'invio del lavoro o, al più tardi, quando restituiscono le bozze.

**Bibliografia.** I riferimenti bibliografici devono essere riportati in ordine alfabetico, utilizzando il carattere normale, cioè senza maiuscoletto, tutto maiuscolo, corsivo o grassetto. La forma deve essere la seguente: "Cognome, N., 2005. Titolo dell'articolo per esteso. Nome della rivista 24 (2), 234-251". Gli ultimi numeri rappresentano: il numero del volume, (il numero del fascicolo, se è necessario), le pagine iniziale e finale dell'articolo.

**Testo finale per la stampa**. Completato il processo di revisione, gli autori dovranno redigere il testo finale per la stampa in forma elettronica e con le seguenti modalità. Il manoscritto dovrà essere suddiviso in differenti files, contenenti rispettivamente: (a) Titolo, Autori, Titolo in Inglese ed Abstract; (b) Riassunto e Testo; (c) Didascalie delle Figure e delle Tabelle; (d) Bibliografia; (e) Tabelle; (f) Figure (eventualmente). Ogni file deve avere un nome che permetta di riconoscere facilmente il contenuto del file.

Il testo deve essere in una sola colonna, con interlinea singola, non giustificato a destra, senza spaziatura alla fine dei

paragrafi e con il minimo di formattazione automatica.

**Bozze.** Sarà predisposta una sola serie di bozze, che saranno inviate all'autore corrispondente per essere controllate prima della stampa. E' necessario che gli autori non facciano sulle bozze correzioni che consistono in una modifica del testo accettato per la stampa.

**Estratti.** Di ogni articolo saranno predisposti 25 estratti gratuiti. Ulteriori copie degli estratti devono essere ordinate, a pagamento, in occasione della restituzione delle bozze.

**Contributo per la stampa.** L'Aiga richiede agli autori un contributo per la stampa pari a 18 Euro per ogni facciata del lavoro.

- 3 Contenuti della sessione di idrogeologia applicata all'inquinamento Francani V.
- 5 Caratterizzazione e modellizzazione del Non Saturo nella protezione del suolo e nelle acque FUMAGALLI L.
- 15 Acquiferi contaminati da cloruro di vinile sotto un asilo nido: strategie di investigazione e rischio sanitario

GARGINI A., PASINI M., PICONE S., STEFANI M., DALL'OLIO L.

- 33 Le comunità microbiche quali traccianti naturali nello studio di dinamiche idrogeologiche: un esempio nel sito sperimentale di Acqua dei Faggi, Molise Bucci A., Petrella E., Navlerio G., Celico F.
- 41 Il contributo delle indagini con *Heatpulse flowmeter* alla valutazione delle componenti verticali del flusso in acquiferi fratturati e porosi Petitta M., Marinelli V., Pacioni E.
- 51 Clorobenzeni: caratterizzazione dello stato di contaminazione della falda ed individuazione delle fonti inquinanti mediante analisi isotopica ALBERTI L., TREFILETTI P.
- 61 Floidodinamica di pesticidi nel mezzo non saturo: un esperimento in colonna per il caso della Piana del Fucino, Italia Centrale Pacioni E., Petitta M., Guidotti M.
- 71 Un modello dual-porosity per l'analisi dell'infiltrazione in mezzi porosi rigonfianti con reticoli di fratture GALEANDRO A., SIMEONE V.
- 87 Potential calculation according to the Gouy and the Stem model for kaolinite and smectite Spagnoli G., Fernandez-Steeger T., Hu H., Feinendegen M., Azzam R.
- 93 Indici