UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



Dottorato di Ricerca in Valorizzazione e Gestione delle Risorse Agro-Forestali

XVIII CICLO

Tesi per il conseguimento del titolo

Dipartimento di Ingegneria Agraria ed Agronomia del Territorio

Studio del trasporto di un tracciante anionico alla scala di pieno campo: metodologia sperimentale ed interpretazione dei risultati mediante modelli convettivo-dispersivi e stocastico-convettivi.

Coordinatore Chiar.^{mo} Prof. Antonio Cioffi **Candidato** Dott. Ing. Alessandro Comegna

Tutore Chiar.^{mo} Prof. Ing. Guido D'Urso

Relatore Chiar.^{mo} Prof. Ing. Angelo Sommella

Gennaio 2006

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



Dottorato di Ricerca in Valorizzazione e Gestione delle Risorse Agro-Forestali

Analisi e Modellistica dei Sistemi Agro-Forestali

XVIII CICLO

Tesi per il conseguimento del titolo

Dipartimento di Ingegneria Agraria ed Agronomia del Territorio

Studio del trasporto di un tracciante anionico alla scala di pieno campo: metodologia sperimentale ed interpretazione dei risultati mediante modelli convettivo-dispersivi e stocastico-convettivi.

Coordinatore Chiar.^{mo} Prof. Antonio Cioffi

Candidato Dott. Ing. Alessandro Comegna

Tutore Chiar.^{mo} Prof. Ing. Guido D'Urso

Relatore Chiar.^{mo} Prof. Ing. Angelo Sommella

Gennaio 2006

<u>Indice</u>	Pag.	» I
Riassunto-Abstract		» 1
Capitolo 1		» 3
1.1 Introduzione		» 3
1.2 Variabilità spaziale del trasporto		» 5
1.3 Oggetto della tesi		» 7
Approfondimento: 1.0 La scala spaziale in Idrologia del suolo		» 9
Capitolo 2 Il movimento dell'acqua nel suolo		» 10
2.1 Generalità e definizioni		» 10
2.2 Il campo di moto in condizione di non saturazion	e	» 14
2.3 Metodi di misura dei parametri idraulici del suole	Э	»18
2.4 Flusso in presenza di macropori		» 21
Capitolo 3 Il movimento dei soluti nel suolo		» 23
3.1 Problematiche		» 23
3.2 Concentrazioni residenti e di flusso		» 24
3.3 Tecniche di monitoraggio degli inquinanti		» 26
3.4 Ripartizione del soluto tra le facies costitutive		
del suolo come sistema polifasico		» 29
3.5 Equazione Convezione-Dispersione		» 30
3.5.1 Convezione		» 30
3.5.2 Dispersione		» 31
3.5.3 Flusso convettivo-dispersivo		» 33
Approfondimenti:		
3.0 I soluti nei sistemi naturali ed agricoli		» 35
3.1 Modalità degli apporti		
3.2 Dispersione di soluto in un campo di velocità parabolico		
3.3 Equazione di continuità		

Capitolo 4 Il movimento dei soluti alla scala di pieno campo:

		Regionalizzazione	Pag.	» 40
	4.1	Variabilità spaziale delle proprietà idrauliche ed		
		idrodispersive del suolo: Rassegna Bibliografica		» 40
	4.2	Limiti dell'equazione convezione-dispersione (CD)	» 42
	4.3	Trasporto di soluti in suoli eterogenei:		
		Approccio stocastico		» 43
	4.3.1	Caratterizzazione della variabilità spaziale		» 44
	4.3.2	Fattori di scala		» 46
	4.3.3	Modelli stocastici meccanicistici a tubi di flusso		» 49
	4.3.3.1	Integrazione stocastica delle equazioni del trasport	0	» 51
	4.3.3.1.a	Metodo Monte Carlo (<i>MC</i>)		» 51
	4.3.3.1.1	Campionamento stratificato a Ipercubo Latino		» 52
	4.4	Modelli multidominio (MIM)		» 53
	4.5	Modelli stocastici non meccanicistici: Funzioni di		
		trasferimento (TFM)		» 55
	4.5.1	Misura dei parametri del modello TFM		» 57
	4.6	Calibratura e validazione dei modelli		» 62
	4.6.1	Criteri statistici di valutazione		» 62
	Approfe	ondimenti:		
	4.0 Scal	a spaziale lagrangiana		» 65
	4.1 Mod	lello stocastico meccanicistico di Dagan e Bresler		» 67
Cap	itolo 5	La sperimentazione condotta in tenimento di Pontic	elli	» 69
	5.1	Il sito sperimentale		» 69
	5.2	Metodologia sperimentale		» 70
	5.3	I modelli		» 72
	5.3.1	Modello convettivo-diapersivo CD		» 73
	5.3.2	Modello multidominio MIM		» 73
	5.3.3	Modello funzione di trasferimento CLT		» 74

Capitolo (6 Risultati e discussioni	Pag.	» 75
6.1	Caratterizzazione idraulica del mezzo		» 75
6.2	Distribuzioni del contenuto d'acqua $\theta(z,t)$		» 78
6.3	Distribuzioni delle concentrazioni residenti $C_r(z,t)$		» 84
6.4	Bilancio di massa		» 93
6.5	Identificazione dei parametri del trasporto e calibr	atura	» 95
6.6	Capacità predittive dei modelli		» 97
6.7	Valutazioni dell'errore statistico delle predizioni		» 102
Capitolo (7 Considerazioni conclusive		» 112
Bibliograj	fia		» 115
Ringrazia	menti		» 126
Appendice	e 1		
Misura del c	contenuto idrico mediante riflettometria nel		
dominio del	tempo (TDR)		» 128
Appendice	e 2		
Misura del p	ootenziale matriciale mediante metodo tensiometrico		» 133
Appendice	e 3		
Misura della	a concentrazione ionica mediante ionometria selettiva	L	» 135
Appendice	e 4		
Misura della	a conducibilità idrica a saturazione, in pieno campo co	on	
il metodo de	el pozzo trivella o Test di Amoozegar e Warrick		» 137

<u>Riassunto</u>

Studio del trasporto di un tracciante anionico alla scala di pieno campo: metodologia sperimentale ed interpretazione dei risultati mediante modelli convettivo-dispersivi e stocastico-convettivi.

In questo lavoro si analizza una applicazione del classico modello convettivo-dispersivo (CD), del modello multidominio (MIM) e del modello funzione di trasferimento lognormale (CLT) di Jury (1982) utilizzando le distribuzioni di densità di flusso s(z,t) di un soluto conservativo applicato sotto forma di sale (KCl) misurate in pieno campo alla scala 40x7x1 m³, in un suolo sabbioso insaturo (Andosuolo) morfologicamente omogeneo sino alla profondità di 1 m, localizzato in tenimento di Ponticelli (NA). È stato osservato che nell'epipedon del suddetto suolo, si instaura un trasporto caratterizzato da un regime pre-asintotico con modesti mixing laterali che non è stato possibile descrivere con il modello CD. Anche se il modello MIM, che compartimentalizza la fase liquida nei domini mobile-immobile, ha consentito di ridurre le discrepanze tra densità di flusso di soluto osservate e simulate; la sua complessità non risulta giustificata visto che i parametri ottenuti per ottimizzazione risultano tra loro correlati. Eccellente risulta invece l'accordo tra distribuzioni misurate e simulate con il modello funzione di trasferimento CLT che può essere assunto come modello candidato per una descrizione sufficientemente precisa del trasporto alle scale spaziali e temporali che sono proprie dell'esperimento di Ponticelli.

<u>*Parole chiave:*</u> trasporto dei soluti; esperimenti di pieno campo; modelli deterministici e stocastici.

<u>Abstract</u>

Field scale transport of an anionic tracer in an unsaturated soil: experimental design and simulation using convective-dispersive and stochastic models.

Non reactive solute concentration (Cl⁺) and water content profiles were intensively measured within an area of 40x7 m² to a depth of 1.0 m in an unsaturated sandy Andosoil located in Poticelli close to Naples. Convectivedispersive model CD, mobile-immobile model MIM and stochastic convective model CLT of Jury (1982), were employed to simulate solute transport under unsaturated condition. The results suggest that transport processes, in our experiments, have not fully developed to the Fickian regime at water content less than θ_{max} . Because the classical CD equation does not adequately describe the movement of solutes under pre-Fickian regime, MIM model was employed to reproduce the BTC obtained under unsaturated condition. Although the MIM model adequately reproduce the observed BTC, the MIM model parameters are obtained by optimization, and unique solutions may not be obtained because of the parameters are often correlated. CLT model, which assumes logarithmic distribution of the water velocity, gives adequate prediction of solute displacement in the soil epipedon until z=0.90 m.

<u>Key words</u>: solute transport; field experiment; deterministic and stochastic models.

<u>Capitolo 1</u>

1.1 Introduzione

L'interesse ai meccanismi di trasporto, attraverso i primi orizzonti di suolo, di soluti inerti o reattivi applicati al piano campagna è finalizzato a determinare la presenza e la localizzazione di masse di soluto residue nel terreno e l'eventuale presenza di una frazione di tale massa che trovi recapito in falde poco profonde.

Questi aspetti previsionali sono legati ad esigenze diverse riconducibili in definitiva a due obiettivi gestionali spesso concomitanti e contrapposti: la difesa delle risorse idriche disponibili ed una corretta pratica agricola.

Dal punto di vista sanitario, in presenza di una falda poco profonda, il rischio è senza dubbio legato al tipo di sostanza rilasciata, infatti anche nel caso di sostanze soggette a fenomeni di degrado, può manifestarsi un aumento della persistenza del prodotto quando questo abbia superato i primi orizzonti del suolo più ricchi di materia organica e popolazioni microbiche.

Dal punto di vista agronomico invece, solo attraverso la corretta localizzazione di masse di fertilizzanti e fitofarmaci, immessi nel corso di precedenti pratiche agricole, è possibile ipotizzare dosi e metodi di applicazione di nuove sostanze.

Solo in quest'ultimo decennio i molteplici problemi connessi alla tutela dal degrado del suolo e delle circolazioni idriche, con il recupero di risorse non convenzionali, con una razionale gestione coordinate di risorse diverse, hanno portato ad una crescita di sensibilità nei confronti dei processi di trasporto che impegnano i sistemi naturali.

È stata soprattutto evidenziata la pericolosità dei processi di inquinamento diffuso nei riguardi delle risorse sotterranee particolarmente vulnerabili per ampiezza della superficie di contorno direttamente esposta ad apporti da riferire all'uso del territorio (*Giura et al. 1992; Carravetta 1996; Severino e Santini 2004*).

Attraverso paralleli contributi nella messa a punto di tecniche sperimentali per il monitoraggio delle sostanze inorganiche, organiche e biologiche eventualmente presenti nei suoli e negli acquiferi (*Kachanosky, et al., 1992; Comegna et al.,*

1997), nell'approfondimento dello strumento matematico, nel più diffuso ricorso al calcolo numerico (*Santini, 1992*), nonché nella caratterizzazione su base statistica dei sistemi naturali (*Jury et al., 1987; Kutilek e Neilsen, 1994; Comegna e Vitale, 1996*), sono stati acquisiti risultati di particolare rilievo.

Dal punto di vista teorico una completa e dettagliata definizione per via analitica diretta delle caratteristiche salienti del processo di moto nello strato di suolo interessato dai processi richiamati si presenta irta di difficoltà, tuttora insuperate, soprattutto quando si osservi il caso di processi di infiltrazione di liquidi che portano in soluzione o in sospensione sostanze interagenti tra loro con la fase liquida e con la matrice solida del suolo: trasportate dall'acqua interessata dal moto di filtrazione sostanze anche pericolose per il loro carattere di tossicità, penetrano nel suolo, in parte rimangono nella zona sede degli apparati radicali, in parte si spostano verso gli strati più profondi. La tortuosità e le notevoli irregolarità delle sottilissime vie di deflusso, la presenza di meati (biopori, pori ciechi, crepacciature) le cui dimensioni e continuità dipendono dalla geometria entro cui il moto praticamente avviene, rallentano o accrescono le velocità con le quali il liquido acquisisce spazi sempre più estesi (Beven e German, 1992), agevolano i processi di precipitazione e di rilascio delle parti trasportate, favoriscono lo sviluppo del fenomeno della dispersione idrodinamica nonché l'estrinsecarsi dei processi di scambio e riduzione di massa derivanti da reazioni chimiche, biochimiche e da acquisizione da parte di organismi viventi (Selim, 1992).

I criteri di studio attualmente più seguiti riguardano la messa a punto di modelli matematici di simulazione del moto, delle trasformazioni e degli assorbimenti radicali (*Addiscott, 1992*). In quest'ordine di idee *Neilsen e Biggar (1962)* per primi hanno messo a punto un modello matematico convettivo-dispersivo (*CD*) molto semplice per la simulazione di traccianti ionici del tipo Cl^{-} , Br^{-} . *Davidson et al. (1977*) hanno anche simulato il moto unidimensionale nel suolo di acque contenenti composti azotati del tipo di quelli normalmente presenti nei fertilizzanti e nei reflui (NH_{4}^{-} , NO_{3}^{-2}) ed i processi di scambio ionico connessi:

sono altresì portati in conto i processi di convezione e di dispersione idrodinamica insieme con l'adsorbimento radicale e le trasformazioni microbiologiche dell'azoto (nitrificazione, denitrificazione e assorbimento).

Solo sulla base di recenti studi è sempre più evidente che modelli siffatti non esauriscono la conoscenza dei fenomeni nella loro globalità e tra l'altro risultano difficilmente applicabili alla scala territoriale a ragione dell'eterogeneità dei mezzi porosi naturali e del gran numero di parametri chimici, fisici e biologici da considerare (*Jury e Fluhler, 1992*). I risultati ottenuti con tali modelli vanno integrati dunque con quelli dedotti in base a prove sviluppate nell'ambiente: il confronto del modello con i risultati di misure di pieno campo consentirà da un lato una graduale correzione del modello stesso, dall'altro un valido strumento per lo studio della misura in cui il fenomeno dell'inquinamento si modifica al variare delle caratteristiche e dell'importanza degli apporti in condizioni ambientali diverse.

1.2 Variabilità spaziale del trasporto

Con riferimento specifico alla variabilità spaziale osservata nel trasporto dei soluti (*Yury et al., 1987; Neilsen, 1973*), esiste oggi un ampio consenso sul fatto che questa sia da ricondurre principalmente alla variabilità della conducibilità idraulica del mezzo. La trattazione matematica delle relazioni fra conducibilità idraulica e proprietà di trasporto viene comunemente svolta attingendo alla teoria dei processi stocastici.

L'approccio stocastico alla descrizione del trasporto di soluti, inizialmente limitato agli acquiferi (*Gelhar e Axness, 1983; Dagan, 1989*), con una distribuzione delle velocità casuale ma persistente nel tempo, è stato esteso alla zona non satura dove invece le proprietà del trasporto sono funzioni fortemente non lineari del contenuto d'acqua (*Dagan e Bresler, 1979; Dagan e Bresler, 1983; Severino e Indelman, 2004*). Vengono in tali studi discusse quali interazioni fra natura della formazioni porose e natura dei soluti si manifestino macroscopicamente alle scale che interessano la protezione e la gestione dei suoli

e degli acquiferi con l'evidente suggerimento che i problemi indotti dalle scale non siano affatto trascurabili.

Nel caso di sostanze solubili o parzialmente solubili, siano esse reattive o non con il terreno, la caratteristica principale dei processi di trasporto è la naturale variabilità spaziale del fenomeno che può manifestarsi con meccanismi estremamente diversi al variare delle scale di osservazione (Approfondimento 1.0). Lo studio del movimento dei soluti in laboratorio, su campioni di suolo prelevati in "situ", è stato per lungo tempo la tecnica maggiormente impiegata dagli studiosi impegnati nelle definizioni dei meccanismi fondamentali del processo di trasporto (van Genucthen e Wierenga, 1986). Tuttavia, in seguito alle prime esperienze di campo, si è rilevato come fenomeni che ad una scala locale sono chiaramente descrivibili attraverso equazioni del tipo convettivo-dispersivo (CDE) in certi casi risultano non più descrivibili, ad una scala di campo, attraverso equazioni dello stesso tipo (Jury e Fluhler, 1992). Ne deriva che allo stato attuale, esperienze sui fenomeni di trasporto effettuate in laboratorio possono essere utili univocamente per verificare nuove teorie di trasporto, nonché per determinare in condizioni sperimentali semplici e controllate i processi alla base dei più complessi fenomeni, come quelli legati alla diffusione di sostanze in fase liquida non acquosa o in fase gassosa.

Resta comunque indispensabile, nel caso di sostanze mobili, il prelievo di campioni per le caratterizzazioni del mezzo e per le determinazioni dei contenuti di inquinante residuo, o di curve di adsorbimento.

Nei fenomeni di trasporto ad una scala parcellare o di campo il processo risulta convettivo-dispersivo unicamente nel caso di suoli particolarmente omogenei ed in assenza di condizioni che favoriscono instabilità nel movimento dell'acqua. Tali condizioni possono essere dipendenti da più cause, come la presenza di fessurazioni da essiccamento o in condizioni di alimentazione non uniforme o risultare intrinseche nella struttura del mezzo, come nel caso in cui zone a macroporosità diffuse siano interconnesse ad una frazione caratterizzata da porosità molto minore, definita come la matrice del mezzo. Fenomeni di

instabilità possono localizzarsi in corrispondenza del passaggio tra orizzonti del profilo pedologico di caratteristiche idrauliche diverse (*Jury e Roth, 1990*).

Il moto dei soluti si presenta quindi con caratteristiche fortemente variabili da punto a punto e la teoria del processo da utilizzarsi nella modellazione può discendere quindi, unicamente da una sperimentazione in pieno campo.

Sia in mezzo saturo che insaturo, il comportamento convetivo-dispersivo è risultato spesso un comportamento limite cui il fenomeno tende solo ai maggiori valori del tempo e\o solo a distanza dalla sorgente di inquinante (*Jury e Gardner, 1991*). In ogni caso nei processi di infiltrazione al crescere della estensione del campo di moto, il comportamento convettivo-dispersivo è sempre ininfluente risultando il fenomeno dominato dalla variabilità spaziale della velocità di filtrazione.

1.3 Oggetto della tesi

Lo studio della propagazione dei soluti nei mezzi porosi naturali, rappresentati dai suoli agrari e forestali, è oggi volto a modificare una consolidata tradizione che misura i parametri idrodispersivi con prove locali, essendo provato che ciò che condiziona i caratteri della dispersione è una misura delle proprietà eterogenee del campo di moto filtrante.

Le formazioni porose naturali sono eterogenee, ostentano una marcata variabilità spaziale delle loro proprietà geometriche ed idrauliche. Tale variabilità sfugge, in genere ad ogni precisa descrizione quantitativa, vuoi per l'impossibilità di definire con completezza le informazioni sulla struttura della formazione, vuoi perché in molti problemi tale minuta conoscenza è inutile. In molte circostanze l'interesse è centrato sui comportamenti macroscopici di larghe porzioni delle formazioni porose, ciò che conduce a processi di media delle caratteristiche di interesse, di flusso o di trasporto nello spazio.

Un tale processo di media filtra scale di variazione più piccole della scala del volume di controllo *REV*, associate con l'eterogeneità e le grandezze mediate possono rappresentare bene i processi di flusso e trasporto.

7

Un tale processo e la sua rappresentatività nei problemi di flusso nei mezzi porosi saturi ed insaturi, si descrivono matematicamente in modo statistico (*Dagan*, 1989).

Dalla precedente esposizione dei processi che hanno luogo nel trasporto di inquinanti alle varie scale di osservazione risulta evidente l'importanza della scala parcellare come anello di congiunzione tra fenomeno locale e fenomeno regionale. Lo scopo di questa tesi è quello di studiare, con riferimento ad un suolo tipico della Campania, i principali meccanismi attraverso i quali si esplica il trasporto nel suolo, in condizioni di drenaggio naturale, mediante l'applicazione di differenti modelli deterministici e stocastici.

Attraverso una analisi della rispondenza dei modelli: i) convettivo-dispersivo (*CD*) ii) a due domini mobile-immobile (*MIM*) e iii) stocastico-convettivo lognormale (*CLT*), si intende valutarne l'efficacia nella descrizione del fenomeno di trasporto alla scala di pieno campo, in condizioni di regime di moto della fase liquida quasi-stazionario.

Si procederà innanzitutto ad una discussione: i) nel *capitolo 2*, dei processi di trasporto della fase liquida , ii) nel *capitolo 3*, dei processi di trasporto di soluto inerte a scala di campo, riguardo condizioni di moto monodimensionale nella zona insatura, iii) nel *capitolo 4*, dei modelli risolutori proposti in letteratura, iv) nel *capitolo 5*, si descriveranno gli esperimenti da cui sono state tratte tutte le osservazioni sui parametri che figurano nei modelli, infine v) nel *capitolo 6* verranno tratte alcune considerazioni e fatti alcuni commenti anche richiamando indirizzi di ricerca ancora scarsamente ripresi nel settore dell'Idraulica Agraria ed Ambientale.

La scala spaziale in Idrologia del suolo

L'unità strutturale elementare di un ipotetico suolo è il profilo pedologico del suolo (*pedon scale*). Si nota come la scala pedon così come la scala di laboratorio siano scale macroscopiche denominate *Darciane*. A questa scala i pori non vengono individualmente presi in considerazione essendo parte del *REV* in cui il moto della fase liquida è retto dall'equazione di *Darcy*.

Alla megascala si fa poi una distinzione tra: i) scala pedologica (*pedotop scale*) e ii) scala dell'unità di mappa. Questa distinzione è dettata dalla natura della variabilità delle proprietà fisiche, chimiche ed idrauliche del suolo.

Nell'ambito dell'unità di mappa la variabilità è stocastica e deterministica al tempo stesso, mentre alla scala pedologica la variabilità è strettamente stocastica.



Fig.a.1: La scala spaziale in idrologia (da Kutilek e Nielsen, 1994).

<u>Capitolo 2</u>

Il movimento dell'acqua nel suolo

Il trasporto di sostanze inquinanti solubili o parzialmente solubili è connesso intimamente con il movimento dell'acqua nel suolo. Proprio la presenza di una elevata variabilità nel tempo e nello spazio della velocità dell'acqua giustifica i fenomeni dispersivi che si manifestano nel movimento della maggior parte degli agenti inquinanti a qualunque scala si osservi il fenomeno.

2.1 Generalità e definizioni

Si chiama zona insatura (riferita al sistema suolo-acqua), quella parte di matrice porosa del terreno caratterizzata da spazi intergranulari (pori) occupati sia dall'acqua allo stato liquido e di vapore, sia dall'aria. Lo spessore di tale zona, viene misurato, dal piano campagna alla superficie libera della falda, avendo definito quest'ultima come la superficie equipotenziale sulla quale la pressione relativa dell'acqua è nulla. Il dominio in esame, o almeno i suoi strati più superficiali (fino a circa 2 metri dal piano campagna) è generalmente definito *suolo*.

Il moto dell'acqua nella zona insatura, determinato da un evento di precipitazione, prende il nome di processo di infiltrazione, la cui maggiore o minore intensità è, come evidenziato dall'esperienza, fortemente caratterizzato dal contenuto d'acqua presente nel sistema e dalla tipologia della matrice solida. Quest'ultima è caratterizzabile dalla tessitura ovvero dalla composizione granulometrica e dalla struttura che caratterizzando la tipologia di aggregazione di singoli granuli ne condiziona la caratteristiche di trasmissività idraulica.

La caratterizzazione tessiturale del suolo si effettua attraverso la determinazione delle percentuali in peso del materiale, che presentino diametro caratteristico minore o uguale a predeterminati valori soglia in funzione della classificazione adottata [Fig.2.1], tramite la separazione per setacciatura e sedimentazione in colonna d'acqua di un campione di suolo rimaneggiato.



<u>Fig.2.1</u>: Differenti classificazioni della tessitura di un suolo in funzione delle dimensioni del diametro delle particelle (da Cavazza e Patruno, 2005).

Il diagramma delle percentuali in peso rispetto ai diametri caratteristici prende il nome di curva granulometrica [Fig.2.2] e permette di classificare il tipo di suolo in esame, una volta note le percentuali di sabbia, limo e argilla, secondo una delle classificazioni adottate.



In [Fig.2.3] si riporta il diagramma utilizzato dalla classificazione USDA che risulta di largo impiego.



Fig.2.3: Caratterizzazione della tessitura del suolo secondo l'USDA (da Cavazza, 1981).

Se la determinazione della tessitura individua il tipo di suolo in esame la caratterizzazione idraulica del suolo, ossia la determinazione dei parametri che intervengono nell'equazione di moto dell'acqua attraverso la matrice porosa, è fortemente influenzata dalla struttura del suolo. Al contrario dell'analisi tessiturale la caratterizzazione idraulica del suolo deve essere condotta su campioni di suolo non rimaneggiati, raccolti in modo da non distruggere i legami strutturali in campo o in laboratorio (*Cavazza, 1981*).

In tabella 2.1 vengono elencati i cosiddetti coefficienti notevoli dell'Idrologia, le cui definizioni possono agevolmente dedursi dalla schematizzazione di [Fig.2.4], di un ipotetico suolo mostrante volumi e massa delle tre facies costitutive, in assegnato volume rappresentativo.

Parametri						
Tina	Cimbolo	Definizione		Campo		
Про	Simidoio			di variazione		
Porosità	f	Rapporto tra il volume dei vuoti ed il volume totale del campione	$\frac{V_f}{V_t}$	0.3-0.6		
Massa volumica apparente	$ ho_b$	Rapporto tra il peso del secco del suolo ed il volume totale	$\frac{M_s}{V_t}$	1300-1800 (Kg/m ³)		
Peso specifico reale	γs	Rapporto tra il peso secco di suolo ed il volume occupato dalle particelle di suolo	$\frac{M_s}{V_s}$	2600-2700 (Kg/m ³)		
Indice dei vuoti	е	Rapporto tra il volume occupato dai pori e quello occupato dai solidi	$\frac{M_{_f}}{V_s}$	0.2-3.0		
Contenuto idrico gravimetrico	W	Rapporto tra il peso del suolo e il peso dello stesso essiccato a 105°C in 24 h	$rac{M_w}{M_s}$	_		
Contenuto idrico volumetrico	θ	Rapporto tra il volume d'acqua ed il volume totale del campione	$rac{V_w}{V_t}$	_		
Grado di saturazione	S	Rapporto tra il contenuto d'acqua e la porosità	$\frac{\theta}{f}$	0-1		
Contenuto d'acqua residuo	θ_r	Rapporto tra il volume di acqua residuo ed il volume totale del campione	$\frac{V_r}{V_t}$	0-0.05		
Contenuto idrico volumetrico a saturazione	$ heta_s$	Massimo contenuto in acqua di un campione di suolo (tutti i pori sono riempiti da acqua)	$\theta_s = f$	0.3-0.6		

Tab.2.1: Coefficienti notevoli.

Le masse delle facies sono riportate a sinistra dello schema: la massa dei solidi M_s , la massa dell'acqua M_w , la massa dell'aria M_a e la massa totale M_t . I volumi delle stesse facies sono riportati a destra dello schema: volume dell'aria V_a , volume dell'acqua V_w , volume dei pori $V_f = V_a + V_w$, volume dei solidi V_s e volume totale o macroscopico V_t .



Fig.2.4: Schematizzazione del suolo come sistema trifasico.

2.2 Il campo di moto in condizione di non saturazione

L'acqua, in seno all'ammasso poroso, muove in maniera assai poco prevedibile. Il suo movimento resta determinato dall'equilibrio locale di forze di natura diversa che, per effetto, si sommano o si sovrappongono alla forza di gravità. Nello studio dei fenomeni di filtrazione usualmente si rinuncia ad una descrizione molecolare e microscopica del fenomeno. Si preferisce riferire le diverse grandezze ad un volume elementare di controllo (*REV*) che consente di considerare il mezzo poroso, per sua natura discontinuo, come mezzo continuo (*Bear, 1972*). In effetti la tradizionale teoria del continuo che media equazioni di bilancio microscopiche, sul volume elementare, affronta lo studio dei mezzi porosi ammettendo implicitamente l'esistenza di una scala naturale al di sotto della quale valgono le equazioni suddette e al di sopra della quale è possibile mediare in maniera significativa le geometria dei solidi e vuoti, facendo appunto riferimento ad un continuo fittizio. Tale approccio filtra in sostanza le complesse strutture delle formazioni porose a piccola scala e ne esprime l'effetto

macroscopico su moto e trasporto tramite parametri medi da definire sperimentalmente.

Una trattazione completa del problema dell'analisi del campo di moto a potenziale è riportata in *Santini (1992)*, mentre si riporta di seguito lo schema classico introdotto da *Richards (1931)* che analizza il processo di moto nelle ipotesi che:

- il moto dell'acqua avvenga soltanto allo stato liquido senza che si manifestino passaggi di stato;
- l'unica fase aeriforme presente sia quella relativa all'aria che si considera completamente interconnessa all'interno della matrice porosa;
- ✓ il campo di forze che governa il moto dell'aria all'interno della matrice porosa risulti trascurabile rispetto a quello che si esercita sull'acqua;
- ✓ l'aria sia a pressione atmosferica;
- le forze agenti sulla massa d'acqua presenti siano quelle di massa, quelle viscose e quelle di tensione superficiale.

In tali ulteriori ipotesi la *legge di Darcy* che esprime il flusso d'acqua in un mezzo insaturo si scrive:

$$\vec{q} = -K(\theta)\nabla\psi \tag{2.1}$$

in cui \vec{q} è la velocità di filtrazione, *K* la conducibilità idraulica del mezzo poroso, $\nabla \psi$ è il gradiente del potenziale del campo di moto ($\psi = h + z$).

A differenza di quanto avviene nei processi di filtrazione, attraverso ammassi porosi saturi, la presenza di aria interconnessa nei pori riduce la sezione effettiva di deflusso dell'acqua incrementando la tortuosità dei percorsi, per cui la conducibilità *K* risulterà variabile con il contenuto d'acqua in volume θ .

Per quanto riguarda l'altezza piezometrica h, è da notare che nella zona insatura assume valori negativi per cui, nella letteratura di fisica del suolo, è invalso l'uso di riferirsi ad essa con termini quali "*suzione*" o "*tensione*". Inoltre come dimostrano esperienze di laboratorio e di campo il legame tra θ ed h non è unico ma è esprimibile attraverso una funzione di isteresi a più valori.



Alla equazione (2.1) si associa l'equazione di continuità per un volume elementare di suolo omogeneo [Fig.2.5].

Fig.2.5: Volume elementare di matrice porosa.

che può esser scritta nel limite Δx , Δy , $\Delta z \rightarrow 0$ nella forma:

$$\frac{\partial(\rho\theta)}{\partial t} = -\nabla(\rho q) \tag{2.2}$$

in cui :

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$$
 è l'operatore gradiente, mentre $\nabla \cdot \vec{q}$ è il prodotto scalare dei

vettori $\nabla e \overrightarrow{q}$.

Nel caso di liquido incomprimibile (ρ =*costante*) e scheletro solido indeformabile per la *legge di Darcy* (2.1) si ottiene l'espressione:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla \left(K \nabla \psi \right) \tag{2.3}$$

che viene di solito indicata come equazione di Darcy-Richards.

Per assegnata legge $\theta(h)$ facendo riferimento ad *h* come variabile indipendente, per asse z orientato verso il basso, si ottiene infine:

$$C\frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \left[K \nabla (h+z) \right] \tag{2.4}$$

dove $C = \frac{\partial h}{\partial \theta}$ è la capacità capillare del mezzo poroso.

Considerando la forma diffusiva della (2.4) e per moto monodimensionale lungo la verticale z, introducendo il coefficiente di diffusione $D = K \frac{dh}{d\theta}$ si ha:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial z} \right] + \frac{\partial K(\theta)}{\partial z}$$
(2.5)

che evidenzia come nelle ipotesi fatte, il profilo di umidità si sposti per causa di sovrapposizione di un effetto prodotto dalle forze di tensione superficiale, puramente diffusivo, ed un effetto causato dalla forza di gravità che descrive la perturbazione dell'acqua all'interno dell'ammasso poroso.

Qualitativamente lungo la verticale [Fig.2.6], il profilo di umidità, in fase di infiltrazione, si presenta caratterizzato da quattro zone distinte con differente contenuto d'acqua: una zona satura prossima alla superficie, una zona di transizione insatura, una zona di trasmissione, a contenuto d'acqua pressoché costante, ed infine, una zona limitata in profondità con contenuto d'acqua in riduzione che culmina nel fronte di infiltrazione che si configura come la linea di demarcazione del suolo asciutto dal suolo bagnato.



Fig.2.6: Generico profilo del contenuto idrico lungo la verticale durante il processo di infiltrazione.

2.3 Metodi di misura dei parametri idraulici del suolo

L'utilizzo della *legge di Darcy-Richards*, quale sintesi macroscopica del bilancio della quantità di moto all'interno di mezzi porosi naturali, conduce in definitiva alla definizione di grandezze fondamentali nello studio di processi ad essi relative, vale a dire le $\theta(h)$ e $K(\theta)$ indicative del particolare assetto strutturale del mezzo e della resistenza da esso offerta al flusso. Relativamente all'impiego della (2.5) va ricordato che la caratterizzazione idraulica del mezzo, allorché risulta h<0, dà luogo alla esecuzione di due distinte prove, ciascuna condotta secondo differenti tecniche sperimentali. Nella prima, in sito o in laboratorio, il mezzo in esame è interessato da un transitorio di inumidimento o esaurimento, nel corso del quale vengono effettuate determinazioni del contenuto d'acqua θ e di potenziale *h* attraverso osservazioni con specifici sensori (*TDR*, sonda a neutroni, tensiometri) opportunamente disposti (*Klute e Dirksen, 1986*).

Essendo la fase gassosa a pressione atmosferica, le condizioni di prova rientrano in pratica nel campo di variabilità $-500 \le h \le 0$, cioè in presenza di contenuti d'acqua anche non piccoli. Entro questi ambiti, le elaborazioni dei risultati portano alla definizione della legge $\theta(h)$.

Nella seconda prova, relativamente ai minori valori di θ , la caratterizzazione ha luogo in laboratorio e le determinazioni del contenuto d'acqua sono effettuate operando sul campione in equilibrio con la fase liquida in quiete a pressione atmosferica.

La prova si sviluppa in esaurimento per valori, di volta in volta, crescenti delle pressioni cui è portata la fase gassosa. Dalle curve di tensione così ottenute può dedursi con riferimento alla equazione (2.4) la corrispondente legge $K(\theta)$. Quali esempi in [Fig.2.7] vengono fornite rispettivamente le curve primarie $\theta(h)$ e $K(\theta)$ ottenute in fase di drenaggio operando su numerosi campioni non rimaneggiati di suolo sabbioso pedologicamente classificabile come andosuolo (*Romano, 2000*).



<u>Fig.2.7</u>: Esempi di curve di ritenzione idrica $\theta(h)$ (a sinistra) e di conducibilità $K(\theta)$ (a destra) relative a campioni di suolo non rimaneggiati prelevati lungo un allineamento di 135 m in tenimento di Acerra (NA); (da Romano 2000).

Il legame funzionale tra l'altezza piezometrica h e il contenuto d'acqua θ può essere espresso mediante opportune espressioni matematiche.

Nel modello elaborato da *van Genuchten (1980)*, la cui rispondenza è stata verificata per numerosi suoli, la funzione $\theta(h)$ ha espressione:

$$\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{\left[1 + (\alpha|h|)^n\right]^m}$$
(2.6)

in cui θ_s è il contenuto d'acqua alla saturazione, θ_r è il contenuto d'acqua residuo, α , $n \in m$ sono parametri da determinare con tecniche di regressione non lineare ricercando il migliore adattamento con i dati sperimentali. Se si pone $m = 1 - \frac{1}{n}$ allora il modello di conducibilità idraulica di *Mualem*, (1976):

$$K(\theta) = K_s \Theta^{\tau} \left[\frac{\int_{0}^{\theta} h^{-1} d\theta}{\int_{0}^{1} h^{-1} d\theta} \right]^2$$
(2.7)

in cui $\Theta = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}$ è definito nell'intervallo [0,1] e τ =0.5 (fattore di tortuosità), potrà essere così scritto in funzione dei parametri del modello di van Genucthen

potrà essere così scritto in funzione dei parametri del modello di *van Genucthen* (1980):

$$K(h) = K_{s} \frac{\left\{1 - (\alpha|h|)^{n-1} \left[1 + (\alpha|h|)^{n}\right]^{-m}\right\}^{2}}{\left[1 + (\alpha|h|)^{n}\right]^{\frac{m}{2}}}$$
(2.8-a)

dove K_s è la conducibilità idrica alla saturazione.

Infine per il legame $K(\theta)$ potrà utilizzarsi l'espressione:

$$K(\theta) = K_0 \exp[\beta(\theta - \theta_s)]$$
(2.8-b)

in cui K_0 e β sono parametri della regressione ed, in particolare con K_0 si è indicata la conducibilità idraulica alla saturazione mentre, β definito nell'intervallo $0 < \beta < 30$, è un parametro legato alla tessitura dei suoli.

In pratica la misura della caratteristiche idrauliche $\theta(h) \in K(\theta)$ con metodi diretti risultano complesse e laboriose e richiedono tempi notevoli (*Comegna et al., 1989*). Per evitare, in parte, queste limitazioni dei metodi diretti, è stato proposto di valutare i parametri che figurano nelle relazioni analitiche (2.6) e (2.8) mediante un'unica prova in transitorio e accoppiando un'inversione dell'equazione differenziale che regge il processo di moto (2.5) a tecniche di ottimizzazione parametrica. Si procede ricercando quei valori dei parametri delle funzioni $\theta(h)$ e $K(\theta)$ in modo da minimizzare gli scarti tra i valori di alcune grandezze caratteristiche misurate nel corso del transitorio di prova (contenuto d'acqua, potenziale idrico, flussi etc...) e quelli ottenuti per via analitica risolvendo l'equazione differenziale che definisce il problema (*Santini e Ciollaro, 1988; Romano, 1993*).

Gli oneri eccessivi cui si è fatto cenno, legati all'impiego dei metodi diretti e qualche complessità dei metodi di stima dei parametri rendono poi queste tecniche addirittura improponibili quando la caratterizzazione deve essere estesa a superfici ampie (comprensorio irriguo, bacino idrografico). Per superare queste difficoltà di recente si ricorre alla determinazione delle proprietà idrauliche del suolo mediante relazioni di regressione essenzialmente empiriche, note in letteratura con il termine di *pedotransfer functions (PTF) (Romano e Palladino, 2002)*. Tale tecnica consiste essenzialmente nel valutare le funzioni di ritenzione idrica e di

conducibilità idrica di un suolo solo sulla base di misure di alcune grandezze fisico-chimiche del mezzo poroso, quali: la tessitura, la massa volumica apparente e il contenuto in materia organica *(Tietje e Tapkenhinrichs, 1993)*.

2.4 Flusso in presenza di macropori

Molto più complesso è il caso di mezzi porosi nei quali la presenza di macropori ($\phi > 30 \mu$ m) influisce in maniera determinante sul processo di infiltrazione dell'acqua nel suolo. Volumi di acqua che possono rilevarsi di entità anche notevole possono infatti defluire attraverso vie preferenziali, determinando un inumidimento del mezzo a profondità notevolmente maggiori di quelle raggiunte dal trasporto nella matrice. In tali condizioni l'equazione di *Darcy-Richards* non è certo sufficiente a descrivere il fenomeno fisico nella sua globalità e pertanto sono state elaborate nuove teorie la cui applicabilità va riferita alle effettive caratteristiche del suolo (*Beven e German, 1982*).

Il moto dell'acqua nei biopori, macropori e crepacciature della matrice è certamente un moto caotico. In breve: allorché l'acqua comincia ad infiltrarsi alla superficie del suolo, la permeabilità della parete di pori risulta dapprima molto bassa; per i maggiori valori del tempo, il contenuto idrico della parete cresce causando un netto incremento della permeabilità; l'acqua potrà essere drenata con maggiore velocità, ma ciò causerà una nuova riduzione della permeabilità; si assisterà ad un rallentamento del moto dell'acqua e ad una nuova crescita dei valori del contenuto d'acqua e così di seguito. A titolo di esempio si osservi la [Fig.2.8] (per maggiori dettagli si veda *Di Pietro e Melayah, 1994*).



<u>Fig.2.8</u>: Simulazione del moto dell'acqua in un macroporo con la tecnica del LGA (Latice Gas Cellular Automata) (da Di Pietro e Melayah, 1994).

Il succedersi di questi cicli di saturazione-drenaggio è altamente non lineare e caratteristico del feedback che può condurre il sistema verso un comportamento caotico.

In ogni caso si sottolinea che la trattazione di questa problematica esula dalle finalità della presente tesi.

<u>Capitolo 3</u>

Il movimento dei soluti nel suolo

Dati i rapidi cambiamenti subiti dal territorio per effetto di forzanti antropiche, uno degli aspetti su cui ormai da alcuni anni è incentrata l'attenzione di chi opera nel settore della protezione e gestione delle risorse idriche e pedologiche, è quello della dispersione idrodinamica dei contaminanti nel suolo, nelle acque di superficie e negli acquiferi naturali. Si registra infatti una crescita del pericolo sia per le qualità che per le disponibilità delle risorse.

3.1 Problematiche

Il rischio di inquinamento può essere legato a fonti puntuali o diffuse. Per un discorso limitato alle sorgenti diffuse dell'inquinamento che influenzano le acque di ricarica del ciclo idrologico, l'aspetto della salvaguardia di tali fonti idriche viene ad assumere un ruolo di notevole importanza. Per tali attività non è possibile, se non attraverso una difficile e rigorosa gestione territoriale controllare e rimuovere all'origine il rischio legato ad apporti a volte massivi, di composti chimici di sintesi o naturali (*Approfondimento 3.0*).

Lo studio degli aspetti chimici dell'apporto di tali sostanze nel terreno (*Approfondimento 3.1*) è stato affrontato già da un decennio con impegno di numerosi ricercatori; si dispone quindi di una letteratura scientifica che illustra una discreta e complessa casistica. Sintesi interessanti si trovano in *Jury et al.* (1991) e Cavazza (1981).

In questa sede un ulteriore richiamo agli aspetti fisici del moto dei contaminanti nel terreno risulterà tuttavia opportuno per più ragioni: i) innanzitutto per completezza di trattazione nell'ambito del più generale tema della mobilità dei soluti nei suoli in relazione con l'inquinamento delle acque di superficie e sotterranee, ii) in secondo luogo perché la letteratura agronomica corrente troppo spesso sembra ignorare molti aspetti di tale problema ed infine iii) per tener conto dei più recenti sviluppi dell'idrologia del terreno agrario (*Santini, 1994*).

3.2 Concentrazioni residenti e di flusso

Lo studio della dispersione di un soluto in un mezzo poroso passa necessariamente attraverso le misure sistematiche della concentrazione nel tempo e nello spazio. Due tipi di rilievi di concentrazione sono possibili: i) in un punto fisso del campo di moto, al variare del tempo, ovvero ii) in più punti del campo di moto, allo stesso tempo. Questi due tipi di rilievo forniscono due differenti descrizioni del processo di trasporto, rispettivamente Euleriana e Lagrangiana. La descrizione delle concentrazioni nel tempo in un punto fisso dello spazio ad una prefissata profondità *z* ad esempio, fornisce una *curva di eluizione (breakthrough curve* sinteticamente *BTC*).

Si definisce invece distribuzione di concentrazione il profilo di concentrazione nello spazio, ad esempio, lungo la verticale, in un prefissato istante.

Le concentrazioni rilevabili, attraverso il prelievo di campioni di soluzione, differiscono tuttavia da quelle misurate mediante l'analisi chimica dei campioni di suolo prelevati attraverso carotaggio.

Si definisce concentrazione di flusso C^{f} , il rapporto tra la densità di flusso di soluto *s* e la portata idrica specifica (o densità di flusso dell'acqua) *q* per cui risulta:

$$C^f = \frac{s}{q} \tag{3.1}$$

in cui *s* dimensionalmente è $[ML^{-2}T^{-1}]$, mentre *q* $[LT^{-1}]$.

Una concentrazione di flusso è quindi, come si evince dalla schematizzazione di [Fig.3.1], una concentrazione pesata attraverso il flusso di acqua.



<u>Fig.3.1</u>: Rappresentazione schematica della densità di flusso di soluto s e della densità di flusso dell'acqua q con riferimento ad un generico piano di controllo.

Di solito si ritiene che una capsula porosa di estrazione misuri, per piccole depressioni ad essa applicate, una concentrazione di flusso *Jury et al.* (1991).

Si definisce invece concentrazione residente totale C_t^r , la massa di soluto per unità di volume di suolo. Per moto unidimensionale, la concentrazione residente può essere definita come:

$$C_t^r = \frac{M_{soluto}}{V_t} \tag{3.2}$$

in cui M_{soluto} [M] è la massa di soluto mentre V_t [L³] è il volume macroscopico del suolo ($V_a+V_w+V_s$).

Questo tipo di concentrazione si ritiene misurabile attraverso l'analisi di colonne di suolo prelevate tramite carotaggio *Jury et al. (1991)* o mediante rilievi *TDR (Vanclooster et al., 1993; Comegna et al., 1997)*.

Si definisce poi concentrazione residente fluida C_l^r , la massa di soluto M_{soluto} rispetto al volume di liquido V_w :

$$C_l^r = \frac{M_{soluto}}{V_w} \tag{3.3}$$

Le concentrazioni di cui sopra sono, infine, legate tra loro dalle seguenti relazioni:

$$C_l^r = \frac{C_l^r}{\theta} \tag{3.4}$$

in cui θ rappresenta il contenuto idrico volumetrico e

$$C^{f} = C_{l}^{r} - \frac{D}{v} \frac{\partial C_{l}^{r}}{\partial z}$$
(3.5)

in cui *D* rappresenta il coefficiente di dispersione apparente $[L^2T^{-1}]$, *v* $[LT^{-1}]$ la velocità effettiva dell'acqua e *z* [L] la direzione del moto.

Resta quindi determinato che, di solito, le curve di eluizione sono relative alle concentrazioni di flusso C^f , mentre i profili di concentrazione si riferiscano a concentrazioni residenti C_t^r o C_l^r .

I fenomeni di diffusione e di dispersione sono da tempo studiati sulla base di approcci probabilistici.

In termini probabilistici le curve di risposta, opportunamente adimensionalizzate, possono considerarsi funzioni di densità di probabilità dei tempi di arrivo di un inquinante ad una assegnata profondità *z*:

$$f^{f}(z,t) = \frac{C^{f}(z,t)}{\int_{0}^{+\infty} C^{f}(z,t') dt'}$$
(3.6)

I profili di concentrazione adimensionalizzati in maniera analoga, rappresentano invece la distribuzione di probabilità delle profondità che un soluto può raggiungere in un tempo prefissato:

$$f^{r}(z,t) = \frac{C^{r}(z,t)}{\int_{0}^{+\infty} C^{r}(z',t)dz'}$$
(3.7)

Per entrambe le distribuzioni è possibile calcolare media e varianza attraverso l'espressione del momento *N-simo*:

$$E(z^{N}) = \int_{0}^{\infty} t^{N} f(x) dx$$
(3.8)

risultando la media pari al momento del primo ordine e, la varianza espressa come:

$$\operatorname{Var}(x) = E(x^2) - E^2(x)$$
 (3.9)

La stima dei parametri dei modelli di trasporto può quindi essere fatta eguagliando la media e la varianza delle funzioni di densità di probabilità dei tempi di arrivo dell'inquinante, stimate dal modello, alla media e alla varianza della analoga funzione dedotta dal rilievo sperimentale rispettivamente ad una profondità z nel caso di una curva di risposta; ad un prefissato tempo t nel caso di un profilo di concentrazione.

3.3 Tecniche di monitoraggio degli inquinanti

Nel caso di sostanze solubili relativamente poco reattive, esperienze su fenomeni di trasporto in mezzo poroso insaturo sono state condotte in passato con tecniche diverse [Fig.3.2]:

- i) analizzando i tempi di arrivo di soluti ad una profondità di riferimento, con l'esame di soluzioni prelevate mediante capsule porose di estrazione, ovvero localizzando la posizione della nube di soluto nel suolo a diversi tempi di applicazione in superficie, attraverso carotaggio o mediante riflettometria nel dominio del tempo *TDR* (*Butters e Jury, 1989; Roth et al., 1991; Kachanosky et al., 1992*);
- ii) scavando trincee da cui osservare la posizione degli inquinanti nel suolo dopo un certo tempo dalle applicazioni in superficie (*Shulin et al., 1987*);
- iii) analizzando l'arrivo di inquinanti all'effluente di campi drenati (*Kladivko et al., 1991*).



Fig.3.2: Tecniche di monitoraggio alla scala di pieno campo (da Roth, 1996).

Il primo tipo di monitoraggio molto impiegato in letteratura, facendo riferimento a rilievi puntuali, risulta poco efficace nel caso di moti per vie preferenziali e poco praticabile al crescere dell'area sottoposta all'indagine, per il numero di rilievi necessario onde giungere ad una corretta ricostruzione della posizione dell'inquinante nel suolo.

Il secondo metodo, utile per la individuazione di eventuali fenomeni di moto preferenziale, risulta invece praticabile su aree di modesta estensione ed è praticamente un metodo puramente distruttivo: in seguito alla applicazione di un colorante distribuito uniformemente sulla superficie del suolo e, successivamente alle infiltrazione di un volume prestabilito di acqua irrigua o di pioggia è possibile visualizzare mediante scavo di apposita trincea l'impronta lasciata nel suolo dal passaggio del fronte di inumidimento e, congiuntamente la posizione occupata dalla soluzione nel suolo al momento dello scavo (*Ghodrati e Jury, 1990*).

Il terzo metodo, anche se marginalmente impiegato, risulta promettente perché consente da un lato di rilevare l'ordine di grandezza dei fenomeni di flusso preferenziale e dall'altro perché, attraverso la determinazione dell'apporto di inquinante al dreno nel tempo, è possibile analizzare dati che fanno già riferimento ad una scala di campo, senza necessità di ulteriori ipotesi statistiche sulla variabilità spaziale dei parametri di trasporto.

La modellazione dei fenomeni di trasporto ad una scala regionale è sovente legata alla possibilità di estendere i risultati relativi a scale di osservazione di minori dimensioni. Queste valutazioni passano quindi per l'identificazione dei processi di trasporto superficiali o sotterranei, per l'identificazione di aree pedologiche strutturalmente affini, per la definizione dei carichi inquinanti e dei processi di trasporto che hanno luogo in ciascuna di tali aree, per la possibilità di combinare in un quadro di insieme le informazioni di dettaglio acquisite.

Per le difficoltà che allo stato attuale presenta l'analisi di tali fenomeni a quella scala è usuale il ricorso a metodi di monitoraggio che, sulla base di informazioni di minore dettaglio sui suoli interessati dal trasporto, cercano di identificare quali prodotti risultano non utilizzabili nella pratica agricola, perché caratterizzati da tempi di arrivo in falda inferiori a quelli di decadimento dei prodotti stessi. Per tali sostanze, meno mobili, la presenza nel suolo è connessa invece più alla variabilità spaziale di alcuni fattori dominanti come il pH o il contenuto di materia organica del suolo e solo in maniera trascurabile alla variabilità della velocità di filtrazione *Jury et al.* (1991).

3.4 Ripartizione del soluto tra le facies costitutive del suolo come sistema polifasico

Il soluto può distribuirsi tra le varie facies con concentrazioni:

- ✓ C_l^r nella fase liquida, caratterizzata da contenuto idrico volumetrico θ ;
- ✓ C_g^r nella fase gassosa, caratterizzata da un contenuto volumetrico di aria *a*;
- ✓ C_{ad}^{r} nella fase adsorbita della materia organica del suolo o alla superficie dei minerali argillosi, espressa in massa di materiale adsorbito per massa di terreno secco, con densità dalla matrice solida del suolo ρ_b , risultando quindi:

$$C_t^r = \rho_b C_{ad}^r + \theta C_l^r + a C_g^r \tag{3.10}$$

La concentrazione di soluto nella fase gassosa può considerarsi, per sostanze poco volatili, praticamente trascurabile.

I fenomeni di adsorbimento alla fase solida possono influenzare, in maniera sostanziale, il moto di molte sostanze chimiche, fertilizzanti e fitofarmaci, nel suolo. Solo nel caso di sostanze non reattive la concentrazione residente totale C_t^r coincide con la concentrazione residente liquida C_l^r .

La relazione esistente, in condizione di equilibrio, tra la quantità di sostanza adsorbita e la concentrazione della sostanza in soluzione a temperatura costante, è conosciuta come *isoterma di adsorbimento*.

Molti studi sono stati compiuti, per lo più sulla base di esperienze su campioni di suolo rimaneggiati, sui più svariati agenti chimici, per determinare le forme di tali isoterme. Sulla base di tali esperimenti si sono sviluppati diagrammi come quelli di [Fig.3.3] nella quale sono riportati tre andamenti caratteristici di isoterme di adsorbimento.



Fig.3.3: Alcune isoterme di adsorbimento (da Cavazza e Patruno, 2005).

La più semplice di tali curve è rappresentata dalla isoterma di adsorbimento lineare di equazione:

$$C_{ad}^r = k_d C_l^r \tag{3.11}$$

con k_d coefficiente di distribuzione [L³M⁻¹] tra la concentrazione della fase liquida e concentrazione della fase adsorbita. Considerando, quindi, che la fase dissolta ed adsorbita si trovino istantaneamente in equilibrio durante il processo di trasporto, la derivata temporale della concentrazione adsorbita può scriversi:

$$\frac{\partial C_{ad}^r}{\partial t} = k_d \frac{\partial C_l^r}{\partial t}$$
(3.12)

3.5 Equazione Convezione-Dispersione

I processi che più tipicamente caratterizzano il trasporto di soluti nel terreno agrario sono: a) la convezione e b) la dispersione.

3.5.1 Convezione

I soluti muovono con la fase liquida alla velocità media $v=q/\theta$. È possibile calcolare quindi una densità di flusso di soluto mediante l'equazione:

$$s_{conv} = qC \tag{3.13}$$

in cui C è la concentrazione del soluto nella fase liquida.
3.5.2 Dispersione

La dispersione idrodinamica è attiva quando il liquido è in moto ed è del tutto predominante quando la velocità è relativamente grande. Questo fenomeno è legato alla distribuzione delle velocità del campo di moto ed alla natura complessa dei mezzi porosi. Le principali cause che caratterizzano il processo di dispersione come più espressivamente si evince dalla schematizzazione di [Fig.3.4] sono dipendenti da:

- 1. i moti casuali delle molecole del soluto (*diffusione ionico-molecolare*);
- 2. le distribuzioni paraboliche delle velocità nei pori (*Approfondimento 3.2*);
- 3. i differenti diametri dei pori (Legge di Poiseuille);
- 4. la geometria del sistema poroso (tortuosità, continuità etc...).



Fig.3.4: Variabilità delle velocità locali determinate da diversi processi (da Roth, 1996).

La diffusione molecolare agisce in tutte le direzioni ed è microscopicamente descritta dalla *Legge di Fick*:

$$s_{diff} = -D_{diff} \theta \frac{dC}{dz} \tag{3.14}$$

dove D_{diff} [L²T⁻¹] è il coefficiente di diffusione:

$$D_{diff} = D_0 \tau \tag{3.15}$$

funzione della diffusione D dei soluti in acqua e dalla tortuosità del sistema poroso τ esprimibile mediante la relazione di *Kutilek e Nielsen (1994)*.

$$\tau(\theta) = \theta^{\frac{2}{3}} \tag{3.16}$$

Differentemente dal processo diffusivo, la dispersione è causata dalle variabilità delle velocità locali nell'ammasso poroso; è tuttavia microscopicamente analoga, alla diffusione molecolare:

$$s_{disp} = -D_{disp} \theta \frac{dC}{dz}$$
(3.17)

Le densità di flusso s_{diff} e s_{disp} , essendo analoghe, non possono essere separate. È possibile, quindi, definire un coefficiente di dispersione apparente che descrive il mixing complessivo determinato rispettivamente da diffusione e dispersione $D=D_{diff}+D_{disp}$; per cui complessivamente si ha l'equazione di convezione-dispersione:

$$s = -D\theta \frac{dC}{dz} \tag{3.18}$$

Indagini sperimentali (*Kutilek e Nielsen, 1994*) su suoli omogenei hanno mostrato che tra *D* e *v* esiste una relazione del tipo:

$$D = \lambda v + \tau D_0 \tag{3.19}$$

È possibile quindi definire una proprietà materiale del mezzo λ [L] denominata, in fisica del suolo, *dispersività* che esprime le proprietà dispersive del mezzo poroso. Ai maggiori valori di v la (3.19) viene approssimata dalla seguente espressione: $D \cong \lambda v$ (3.20)

3.5.3 Flusso convettivo-dispersivo

Sommando tutte le componenti del flusso si ottiene l'espressione generale:

$$s = qC - D\theta \frac{dC}{dz} \tag{3.21}$$

Affiancando alla (3.21) l'equazione di continuità (Approfondimento.3.3):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial s}{\partial z} \tag{3.22}$$

la forma generalizzata dell'equazione convezione-dispersione (*CD*) assume la forma:

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D\frac{\partial C}{\partial z} \right] - \frac{\partial vC}{\partial z} - \mu RC$$
(3.23)

in cui μ è il coefficiente di decadimento del soluto. Se poi, come spesso accade, nelle esperienze di laboratorio e di campo che vengono condotte imponendo alla fase liquida un regime di moto stazionario ed in assenza di pozzi o sorgenti, la (3.23) si semplifica come segue:

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v\frac{\partial C}{\partial z}$$
(3.24)

in cui R è il fattore di ritardo:

$$R = 1 + \frac{\rho_b k_d}{\theta} \tag{3.25}$$

Nel caso di interazioni nulle tra soluto e matrice risulta k_d =0 ed R=1. In molti casi risulta R<1 (*van Genuchten e Wierenga, 1986*), il che sta a significare che il soluto è assoggettato a forme di esclusione anionica.

Il coefficiente di decadimento μ introdotto nella (3.23) deriva dalla caratteristica di molti agenti chimici di decadere a seguito di reazioni chimiche o biologiche. Sebbene molteplici siano i fattori che influenzano le reazioni di decadimento nel terreno agrario e che quindi una certa variabilità della intensità delle reazioni sia da ipotizzare con il variare della temperatura, *pH*, contenuto di materia organica, densità di popolazioni microbiche ecc, si assume spesso che la perdita in termini di massa di soluto sia esprimibile attraverso la relazione:

$$\frac{dM}{dt} = -\mu M \tag{3.26}$$

in cui μ è la costante di decadimento legata al tempo di emivita $t_{\frac{1}{2}}$ del soluto esprimibile mediante la:

$$t_{\frac{1}{2}} = \ln\left(\frac{2}{\mu}\right)$$
 (3.27)

e quindi si ha:

$$M(t) = M_0 \exp(-\mu t)$$
 (3.28)

Pertanto una sostanza che subisce un decadimento del primo ordine, perde massa con una velocità che si riduce esponenzialmente con il tempo.

I soluti nei sistemi naturali ed agricoli

I soluti presenti in tali sistemi possono distinguersi in: 1) fertilizzanti, 2) fitofarmaci, 3) prodotti di scarto delle industrie, includenti: i) metalli pesanti, ii) composti organici, iii) batteri e virus e iv) sali.

Il moto dei soluti dal suolo verso le acque di superficie e sotterranee implica quasi sempre un degrado della risorsa idrica. Nel caso dei fertilizzanti, la loro eluviazione implica pure una degradazione sottoforma di perdita di fertilità che può essere causa di danni economici per le aree a vocazione agricola. È anche utile classificare i soluti in funzione della loro stabilità chimica e reattività con i costituenti del suolo. Pertanto i soluti possono essere classificati in i) conservativi, ii) labili, iii) reattivi, iv) non reattivi e v) traccianti.

I soluti conservativi risultano chimicamente e fisicamente inerti e non sono assoggettati ad alcuna reazione irreversibile. Cloruri e bromuri sono esempi di soluti conservativi, spesso impiegati in idrologia come traccianti.

I soluti labili sono quelli che vanno incontro a reazioni reversibili o irreversibili, che alterano la forma chimica o la fase fisica che occupano nel suolo. Le reazioni sono di natura fisico-chimica o biochimica e la massa del soluto può crescere o diminuire nel tempo. Nitrati, SO_4^{-2} , $H_2PO_4^-$ e NH_4^+ sono esempi di soluti labili che possono essere soggetti a mineralizzazioni, immobilizzazioni microbiche e a reazioni di ossidoriduzione nel suolo. Molti soluti come ad esempio i fitofarmaci sono labili e, vanno incontro a decomposizioni che possono essere descritte mediante reazioni di decadimento del primo ordine, mentre la loro labilità è quantificata in termini di emivita.

I soluti reattivi vanno incontro a reazioni reversibili e irreversibili con i costituenti del suolo. L'adsorbimento sulle superfici della matrice solida del suolo è la più comune reazione; ulteriori reazioni sono la precipitazione e la dissoluzione. I cationi e gli anioni si comportano, in varia misura, come soluti reattivi del suolo.

Molecole elettricamente neutre come ad esempio NO_2^- in soluzione e l'urea, che non reagiscono con la matrice o, possono precipitare sotto forma di composti insolubili, vengono denominati non reattivi. Gli anioni come ad esempio NO_3^- , $C\Gamma$ e Br^- , che non vengono fortemente adsorbiti, non formano sali insolubili e sono classificati come non reattivi.

I traccianti sono soluti conservativi, non reattivi impiegati per "tracciare" il moto della fase liquida nei mezzi porosi. I traccianti, in particolare: fluoresceina e blu di metilene possono essere impiegati per identificare vie di deflusso e distribuzione dei pori e, per evidenziare l'effettivo volume di trasporto del suolo. Esempi di traccianti impiegati in laboratorio e in campo includono e Cl^{-} , Br^{-} , acido pentafluorobenzenico (PFBA) e trizio ${}^{3}H_{2}O$. Attraverso l'inversione della curva di eluviazione dei traccianti è possibile pervenire ad una stima dei parametri idrodispersivi del suolo.

Modalità degli apporti

Un apporto di soluto, in un lasso temporale infinitamente piccolo, prende il nome di impulso di *Dirac*. Esempi che approssimano l'impulso di Dirac includono l'applicazione di fertilizzanti molto solubili ed altri fitofarmaci.

Una rappresentazione schematica delle differenti forme di input di soluto al suolo in termini di concentrazioni e loro trasformazioni in concentrazioni di output è fornita nella rappresentazione di [Fig.a.1].



<u>Fig.a.1</u>: Diagramma concettuale mostrante differenti input e tipiche forme di curve di eluizione BTC dopo passaggi attraverso il volume di trasporto (da White et al., 1998).

Dispersione di soluto in un campo di velocità parabolico

Si consideri un ipotetico mezzo poroso impegnato dal campo eterogeneo di velocità illustrato nella schematizzazione di [Fig.a.1].

Le particelle che entrano in tale campo a z_0 e al tempo t_0 , raggiungeranno nel tempo incrementale Δt lo spazio Δz con media $\langle z \rangle$ e varianza σ_z^2 a causa delle differenti velocità.

Nella fase iniziale di questo processo riesce lecito pensare che le particelle conservino le velocità che esse acquistano sin dall'inizio. Conseguentemente la varianza degli spazi percorsi crescerà col tempo in accordo alla eterogeneità del campo di moto. In una seconda fase, si fa l'ipotesi che ogni singola particella possa mutare la sua velocità a seguito di salti di traiettoria e per diffusione molecolare. Pertanto nel limite, per i maggiori valori del tempo, ogni particella esplorerà tutte le differenti velocità del campo. In accordo con il teorema del limite centrale la distribuzione delle distanze percorse tende ad una distribuzione *Gaussiana* con assegnata media e varianza.



Fig.a.1: Dispersione del soluto in un campo di moto parabolico (da Roth, 1996).

Equazione di continuità

Si consideri un volume elementare di controllo $V = \Delta x \Delta y \Delta z$ e di sezione $A = \Delta x \Delta y$.

La densità di flusso di un ipotetico soluto in questo volume è:



<u>Fig.a.1</u>: Rappresentazione schematica di un volume elementare di suolo $\Delta x \Delta y \Delta z$.

La variazione di soluto immagazzinato ΔM è data da:

$$\Delta M = [q(z) - q(z + \Delta z)] A \Delta t + \omega V \Delta t \qquad (a.2)$$

La variabile ω denota una sorgente ($\omega > 0$) oppure un pozzo ($\omega < 0$). Dividendo l'equazione (*a*.1) per $V\Delta t$ e sostituendo A e V rispettivamente con $A = \Delta x \Delta y$ e

$$V = \Delta x \Delta y \Delta z \ e^{\Delta M} /_{V} \ \text{con } \Delta C_{TOT} = \frac{\Delta M} /_{V} \ \text{si ha:}$$
$$\frac{\Delta C_{TOT}}{\Delta t} = -\frac{\Delta q}{\Delta z} + \omega$$
(a.3)

in cui $\Delta q = q(z + \Delta z) - q(z)$.

Per incrementi infinitesimi di spazio e di tempo è possibile passando alle derivate parziali ∂z e ∂t scrivere la seguente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial z} + \omega \tag{a.4}$$

Capitolo 4

Il movimento dei soluti alla scala di pieno campo: Regionalizzazione

Occorre tenere presente che la validità dei risultati forniti dai modelli, presentati nel capitolo precedente, dipende dalla qualità dei dati in ingresso, che per valutazioni di pieno campo sono in larga parte influenzati dalla variabilità spaziale delle proprietà idrauliche ed idrodispersive dei suoli, osservabili anche in mezzi naturali mediamente omogenei. Pertanto, anche con l'impiego di modelli matematici, è estremamente difficile una descrizione dettagliata nel suolo delle grandezze caratteristiche del moto dell'acqua e del soluto.

4.1 Variabilità spaziale delle proprietà idrauliche ed idrodispersive del suolo: Rassegna Bibliografica

Una definizione deterministica delle eterogeneità di un mezzo poroso richiede un elevato numero di rilievi nel dominio sede della circolazione idrica sotterranea e allorché si passa alla studio della zona insatura, che si ritiene estesa dalla superficie del suolo fino al piano di falda, la caratterizzazione del mezzo pone notevoli problemi di pari rilievo. Data la complessità del problema, in quest'ultimo trentennio, numerose ricerche sono state rivolte allo studio della variabilità spaziale delle proprietà fisiche ed idrauliche e per alcuni suoli rappresentativi si è pervenuti con diversi approcci metodologici ad una valutazione quantitativa della variabilità.

Nielsen e collaboratori (Nielsen et al., 1973) per primi, operando su di una superficie di *150 ha*, uniforme dal punto di vista pedologico, hanno determinato in 20 località, scelte casualmente, ed a 6 profondità le curve di conducibilità $K(\theta)$ e quelle di ritenzione θ (*h*) unitamente ad altri parametri fisici del suolo.

I dati raccolti mostrano una notevole variabilità da zona a zona ed hanno consentito di individuare per ciascuna grandezza rilevata, la corrispondente distribuzione di frequenza.

Successivamente altri Autori (*Carvallo et al., 1976; Ciollaro e Comegna, 1989*), seguendo le strade indicate da *Nielsen*, hanno condotto indagini per caratterizzare

le eterogeneità di aree di ampiezza diversa. Le variazioni nello spazio delle proprietà fisiche, idrauliche ed idrodispersive del suolo sono state considerate da questi Autori come irregolari, determinate da innumerevoli parametri secondo leggi complesse in modo da apparire sostanzialmente casuali e pertanto sono state descritte con procedimenti statistici. Le proprietà di tipo statico (contenuto idrico, porosità, tessitura) sono risultate caratterizzate da leggi di distribuzione di probabilità normale, mentre quelle dinamiche (conducibilità idraulica, densità di flusso, coefficiente di dispersione idrodinamica, dispersività) hanno mostrato notevole variazione anche in aree di modesta estensione con distribuzioni di probabilità lognormale.

Da quanto detto appare evidente che una caratterizzazione completa dei suoli che tenga conto della variabilità spaziale può non essere facilmente perseguibile per motivi di costo e di tecniche di misura. Per poter fronteggiare queste difficoltà si è cercato di dare espressioni analitiche semplici alle leggi $K(\theta)$ e $\theta(h)$ mediante modelli parametrici con limitato numero di parametri (*Nielsen et al., 1983*). Con tali modelli è stato poi possibile mettere a punto tecniche di misura relativamente semplici che prevedono il rilievo di un limitato numero di grandezze del campo di moto, consentendo di individuare i parametri che compaiono nelle espressioni analitiche assegnate alle relazioni $K(\theta)$ e $\theta(h)$ (*Russo e Bresler, 1980; Jones e Wagenet, 1984; Comegna et al., 1996*).

Per un più proficuo utilizzo dei dati nei modelli stocastici, un'altra possibilità è rappresentata dal ricorso al concetto di similitudine geometrica dei mezzi porosi da tempo ipotizzato da *Miller e Miller (1956*). Assumendo che la teoria di similitudine risulti verificata in condizioni di pieno campo, i valori locali delle proprietà idrauliche ed idrodispersive, misurate in zone diverse, possono dedursi dai corrispondenti valori medi attraverso la distribuzione spaziale del valore locale di opportuno rapporto di similitudine α_r . In questo modo è possibile pervenire alla caratterizzazione idraulica per le varie zone conoscendo le distribuzioni nello spazio di α e le curve medie dei parametri idraulici nel dominio considerato.

Questo concetto anche se non trova rispondenza in natura è stato applicato riferendo il potenziale h e la conducibilità K al grado si saturazione (S) e valutando la distribuzione spaziale del parametro α , non con riferimento alla microeterogeneità del mezzo, ma assegnando alle curve $K(\theta) \in \theta(h)$ espressioni analitiche e facendo in modo che le curve misurate in zone diverse si adattassero tra loro nel modo migliore. L'applicazione di questo concetto di similitudine ai mezzi insaturi ha avuto di recente delle conferme (*Hopmans et al., 1988; Ciollaro e Comegna, 1989*).

In ogni caso l'approccio stocastico convenzionale adottato è consistito nel trattare le osservazioni, relative alle proprietà studiate, come grandezze statisticamente indipendenti e svincolate dalla loro posizione spaziale. Solo in questi ultimi anni sono state condotte indagini che hanno chiaramente messo in luce l'esistenza di una struttura spaziale della eterogeneità (*Gajem et al., 1981; Russo e Bresler, 1981; Viera et al., 1983; Romano, 2000; Comegna e Vitale, 1993*).

4.2 Limiti dell'equazione convezione-dispersione (CD)

Nell'applicare l'equazione convezione-dispersione (*Approfondimento.4.0*), tarata in laboratorio, alla modellizzazione dell'evoluzione spazio-tempo delle concentrazioni dei contaminanti a scala reale, ci si trova di fronte al difficile compito di descrivere il campo di moto spazialmente variabile della zona insatura eterogenea. L'intrinseca eterogeneità posseduta dal mezzo alla scala di campo, complica non poco l'indagine, tanto da rendere scettici sulle possibilità di descrizione deterministica dei fenomeni. Per questa eterogeneità, per le incerte distribuzioni spaziali delle proprietà idrauliche, verosimilmente più adeguato risulta l'approccio con modelli stocastici che possono rilevarsi utile supporto all'analisi, in quanto sono in grado di tener conto della incertezza tipica dei processi analizzati e fondamentale strumento per la previsione dell'estensione della zona contaminata e dei corrispondenti livelli di concentrazione di inquinanti. La configurazione spaziale del mezzo che si considera è da ritenersi solo una delle infinite possibilità, appartenenti ad una popolazione statistica contraddistinta da

un certo numero di parametri rappresentativi delle sue caratteristiche globali ed essendo le proprietà fisiche ed idrauliche di interesse, interpretate di conseguenza quali funzioni aleatorie delle variabili corrispondenti.

Citando i risultati di Nielsen et al. (1973), di Biggar e Nielsen (1976), Dagan e Bresler (1979) e Bresler e Dagan (1979) hanno considerato il trasporto dei soluti alla scala di campo come un processo stocastico. Simile approccio è stato poi seguito da Bresler e Dagan (1981 e 1983), Jury (1982), Sposito et al. (1986), Destouni e Cvetkovic (1988), Cvetkovic e Destouni (1989), Destouni e Cvetkovic (1991), Destouni (1992), Destouni e Graham (1995), Sassner et al. (1994), Severino e Indelman (2004) e Santini e Severino (2004). Butters e Jury (1989), Butters e Jury (1989) hanno anche osservato la natura monodimensionale del trasporto su superfici molto estese. Russo (1991) ha dimostrato nessun apparente mixing del soluto nel piano orizzontale, mentre la localizzazione del centro di massa del soluto e la dispersione intorno ad esso varia considerevolmente nel tempo nella direzione verticale. L'esperimento numerico di Russo (1991) ha anche mostrato che la scala di correlazione della concentrazione del soluto nel piano orizzontale è circa pari a 1 metro e ciò giustificherebbe come meglio si dirà nel seguito l'ipotesi di indipendenza dei tubi di flusso formulata da Dagan e Bresler (1979).

4.3 Trasporto di soluti in suoli eterogenei: Approccio stocastico

Differentemente dall'approccio deterministico, i modelli stocastici prendono esplicitamente in considerazione la variabilità delle proprietà del suolo che vengono considerate come variabili casuali. A causa della natura stocastica delle proprietà del suolo, i parametri di ingresso dei modelli di trasporto ed i parametri in uscita sono anche variabili casuali.

Due fasi sono previste nell'approccio stocastico. Nella prima fase si procede alla caratterizzazione della variabilità spaziale delle proprietà del mezzo poroso e ciò implica l'identificazione della funzione di densità di probabilità (pdf) e della struttura di correlazione spaziale delle proprietà di interesse.

La seconda fase implica poi la predizione dei momenti statistici delle variabili di interesse a partire dai momenti statistici delle proprietà del mezzo poroso.

4.3.1 Caratterizzazione della variabilità spaziale

Ipotesi fondamentale comune a tutti i modelli stocastici è che i parametri del trasporto, che in realtà sono funzioni con valori distribuiti nello spazio, siano rappresentabili come variabili casuali, con valori discreti assegnati in accordo ad una distribuzione di probabilità. Si ricorda che si definisce variabile casuale, una variabile associata a qualche parametro osservabile i cui valori assunti sono aleatori e quindi caratterizzati da una qualche distribuzione di probabilità. Poiché l'intera popolazione di tutte le possibili realizzazioni di un evento non è mai nota, la probabilità può essere stimata solo in modo approssimato mediante ripetute osservazioni effettuate in condizioni teoricamente identiche.

Nello specifico, con riferimento alle proprietà idrauliche del suolo, esse assumono prefissati valori con riferimento ad uno dato volume rappresentativo *REV*. Se tali proprietà possono essere misurate in un assegnato punto senza alcuna alterazione del mezzo poroso allo studio, il valore in quel punto risulta noto con certezza. Tali parametri sono denominati *variabili regionali (Journel e Huijbregts, 1978)*.

Per applicare il concetto di probabilità ad una variabile regionale si fa l'ipotesi che essa sia funzione casuale nello spazio, considerando le misure di quella proprietà in differenti punti come se fossero ripetute prove dello stesso evento. Pertanto, perché una variabile sia casuale nello spazio dovrà assumere valori in differenti siti caratterizzati da una distribuzione di probabilità.

Una variabile casuale Y può essere funzione di un parametro x inteso come tempo o come spazio. Essa viene denotata con Y(x). In generale, ciascun valore del parametro ha una funzione di densità di probabilità (*pdf*). $Y(x_1)$ e $Y(x_2)$ devono essere descritte mediante la *pdf* congiunta. Tuttavia è impossibile misurare la *pdf* se soltanto un valore $Y(x_i)$ è disponibile in x_i a caratterizzare la *pdf*. Per superare queste difficoltà generalmente si assume che la variabile casuale sia stazionaria almeno per quanto attiene i suoi due primi momenti. Una variabile casuale con stazionarietà del secondo ordine ha le proprietà descritte nelle seguenti equazioni (4.1), (4.2) e (4.3):

 \checkmark La speranza matematica o valore medio di *Y*:

$$E[Y(x)] = m(x) = \int Yf(Y, x)dY$$
(4.1)

 \checkmark La varianza di *Y*:

$$\operatorname{Var}[Y(x)] = E\{[Y(x) - m(x)]^2\} = s^2(x)$$
(4.2)

✓ La covarianza di *Y*:

$$C[Y(x_1), Y(x_2)] = E\{[Y(x_1)m(x_1)][Y(x_2) - m(x_2)]\}$$

= $\iint [Y(x_1) - m(x_1)][Y(x_2) - m(x_2)]f[Y(x_1), Y(x_2)]dY_1dY_2$ (4.3)

In cui $f[Y(x_1), Y(x_2)]$ è la funzione di densità di probabilità congiunta di Y_1 e Y_2 . In effetti l'approccio stocastico non può essere perseguito senza far riferimento ad alcune ipotesi semplificatrici, dal momento che le *pdf* in ciascun punto dello spazio non sono ne possono dedursi da singole realizzazioni del parametro in assegnato sito.

Il tipico andamento di una traccia di variabile casuale Y(x) stazionaria è riportato nella [Fig.4.1].



Fig.4.1: Esempio di traccia di variabile casuale stazionaria del secondo ordine.

Per ogni punto il valore della variabile è casuale ed oscilla intorno allo stesso valore medio m_o . Inoltre la correlazione fra $Y(x_1)$ e $Y(x_2)$ non dipende da x_1 e x_2 ma solo dalla loro differenza.

Una seconda ipotesi centrale nell'approccio stocastico è quello di assumere che il set di valori di Y disponibili abbia in effetti proprietà equivalenti alla popolazione di Y descritta dalla sua *pdf*. Si tratta della cosiddetta ipotesi *ergodica* la quale implica che le medie di insieme quali quelle definite nelle (4.1) e (4.2) possono essere sostituite da medie spaziali e che le repliche spaziali di Y possono essere utilizzate per costruire una *pdf* di Y. Fisicamente la media di insieme deve essere considerata come la media aritmetica di ripetute misure di una proprietà in assegnato sito sotto le medesime condizioni esterne. La media di insieme è una stima non distorta con minima varianza dalla proprietà, descrivibile mediante una distribuzione di probabilità con momenti finiti.

4.3.2 Fattori di scala

La variabilità spaziale delle proprietà idrauliche del suolo viene frequentemente descritta con fattori di scala.

Miller e Miller (1956) ipotizzando che le geometrie interne del suolo in punti diversi siano tra loro in similitudine [Fig.4.2], hanno mostrato che è possibile riferire i valori del potenziale e della conducibilità idraulica, misurati in zone diverse ai corrispondenti valori medi attraverso la distribuzione spaziale del valore locale del rapporto di similitudine α^* .



<u>Fig.4.2</u>: Illustrazione di due mezzi simili in stati simili. Le due lunghezze caratteristiche λ_1 , λ_2 collegano punti corrispondenti nei due mezzi, (da Miller e Miller, 1956).

Tali relazioni derivate da leggi fisiche sono date da:

$$h_r = \left(\frac{\alpha_m}{\alpha_r}\right) h_m \tag{4.4}$$

$$K_r = \left(\frac{\alpha_r}{\alpha_m}\right)^2 K_m \tag{4.5}$$

in cui i pedici *m* e *r* indicano rispettivamente il mezzo di riferimento ed il mezzo scalato. Il fattore di scala viene definito dal rapporto $\frac{\alpha_r^*}{\alpha_m^*}$.

Per rendere più generalizzabile il concetto di similitudine i fattori di scala vengono ottenuti legando le funzioni idrauliche in assegnato sito ad una funzione idraulica media. Invece di assumere il concetto di similitudine di *Miller*, in senso stretto, sarebbe possibile e sufficiente fare riferimento alla cosiddetta similitudine funzionale (*Simmons et al., 1979*) In effetti soltanto le componenti lineari della variabilità spaziale delle funzioni idrauliche vengono descritte dai fattori di scala, ciò implica che la variabilità spaziale delle funzioni di riferimento $h^*(\theta) \in K^*(\theta)$:

$$h(\theta, x) = \alpha_1(x)h^*(\theta) \tag{4.6}$$

$$K(\theta, x) = \alpha_2(x)K^*(\theta) \tag{4.7}$$

in cui α_i è un fattore di scala che caratterizza la natura stocastica delle proprietà idrauliche ed *x* è un vettore contenente le coordinate spaziali. Per esempio la parte lineare delle variabilità di entrambe $\theta(h)$ e $K(\theta)$ descritte dalle parametrizzazioni di *van Genuchten* (equazione 2.7 e 2.8) è legata ai parametri α e K_s , mentre la parte non lineare della variabilità di entrambe $\theta(h)$ e $K(\theta)$ viene descritta dal parametro *n*. Il metodo quindi della normalizzazione funzionale sarebbe applicabile solo quando risulti modesta la variabilità di *n*.

A titolo di esempio nelle [Figg.4.3.a, b] vengono riportati i risultati ottenuti elaborando con la teoria esposta, i dati di potenziale rilevati da *Ciollaro e Comegna (1989)* nell'orizzonte *B* di un suolo in tenimento di *Ginosa*. Si può notare come la dispersione dei punti [Fig.4.3.a] subisce una drastica riduzione

facendo riferimento ad una opportuna distribuzione del parametro α [Fig.4.3.b]. Come osservato da *Warrick et al.* (1977), e *Ciollaro e Comegna* (1989) i fattori di scala seguono quasi sempre una distribuzione lognormale.



Fig.4.3: Curve di tensione relative all'orizzonte B: a) valori sperimentali, b) valori corretti (da Ciollaro e Comegna, 1989).

4.3.3 Modelli stocastici meccanicistici a tubi di flusso

Si può immaginare che per aree indagate sufficientemente ampie, anche in mezzi nei quali localmente sia verificata l'esistenza di un processo di trasporto convettivo-dispersivo, risulti preponderante, in una descrizione probabilistica del fenomeno, la variabilità spaziale della velocità di filtrazione locale rispetto alla dispersione che localmente la nube di soluto ha subito. Un tipico esempio di procedimento di tipo stocastico è quello nel quale il suolo è immaginato costituito da un insieme di tubi di flusso [Fig.4.4]. Un'unica teoria di processo di trasporto locale è considerata valida a parametri costanti in ciascun tubo di flusso, ma a parametri variabili da un tubo di flusso ad un altro. Questo modello (sinteticamente *STM*) si basa sulle seguenti ipotesi:

- il suolo sia formato da un insieme di tubi di flusso indipendenti, tali cioè da non scambiare tra loro soluto durante il trasporto;
- le proprietà rilevanti per il fenomeno di trasporto siano costanti lungo la direzione di flusso all'interno di ciascun tubo di flusso;
- i tubi di flusso abbiano tutti origine sulla superficie di ingresso del volume di trasporto, coincidenti, nelle ipotesi formulate, con la superficie del terreno e, terminino sulla superficie di uscita. Siano cioè soggetti tutti alle stesse condizioni iniziali ed al contorno;
- la soluzione del problema di trasporto ad una scala di campo sia uguale alla media di insieme delle soluzioni del problema di trasporto all'interno di ciascun tubo di flusso.



<u>Fig.4.4</u>: Schematizzazione di un processo di trasporto di soluto: convettivo-dispersivo (a sinistra) e solo convettivo (a destra).

Con riferimento alla [Fig.4.4], in funzione della scala di osservazione, i tubi di flusso possono essere: pori, crepacciature, digitazioni, regioni della matrice con velocità relativamente ben definita e costante in ciascun tubo di flusso, comunque variabile casuale distribuita sul piano orizzontale. Nel caso di tubi di flusso non interagenti, la particella di soluto muove per tutto il tempo confinata nel tubo di flusso ed il processo è detto *convettivo*; se la particella, invece, muove lateralmente, esperando tutte le velocità del campo di moto, il processo è detto *convettivo-dispersivo*.

Un ben noto modello *STM* (*Approfondimento 4.1*) per descrivere il trasporto di un soluto non reattivo è quello sviluppato da *Bresler e Dagan (1979)* (nel seguito sinteticamente indicato con *BD*). Le particelle di soluto muovono per convezione in ciascun tubo di flusso con la stessa velocità dell'acqua che è una funzione della densità di flusso idrico addotto alla superficie del suolo e delle proprietà idrauliche dei tubi di flusso. Nel modello *BD* l'unica variabile casuale presa in considerazione è K_s , la cui variabilità viene descritta dalla distribuzione lognormale del fattore di scala. Conseguentemente la distribuzione del soluto, in

un mezzo poroso eterogeneo verrà decritta come una funzione della *pdf* del fattore di scala α_2 . Più in generale il primo momento della concentrazione C(z,t) sarà dato da:

$$\left\langle C(z,t)\right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} C(z,t,\lambda_1\dots\lambda_n) f_{\lambda}(\lambda_1\dots\lambda_n) d\lambda_1\dots d\lambda_n$$
(4.8)

in cui $C(z,t,\lambda_1...\lambda_n)$ è la concentrazione di soluto (soluzione del modello di trasporto) alla profondità z ed al tempo t (per la generica verticale) nel tubo di flusso; $\lambda_1...\lambda_n$ sono i parametri del trasporto in ciascun tubo di flusso e $f_{\lambda}(\lambda_1...\lambda_n)$ è la *pdf* multivariata congiunta dei parametri del trasporto.

La variabilità locale delle curve di eluizione implica una dispersione alla scala di campo, maggiore della dispersione alla scala locale:

$$\operatorname{Var}[C(z,t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \left[C(z,t,\lambda_1\dots\lambda_n) - \left\langle C(z,t) \right\rangle \right]^2 f_{\lambda}(\lambda_1\dots\lambda_n) d\lambda_1\dots d\lambda_n$$
(4.9)

Il calcolo delle (4.8) e (4.9) richiede una integrazione stocastica del modello deterministico, quindi è opportuno richiamare che mentre il modello *STM* si riferisce a tutte le possibili realizzazioni del mezzo, i dati del campo vengono ottenuti da medie spaziali, ovvero risulta:

$$\overline{C}(z_j, t_k) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i(z_j, t_k) \approx \langle C(z_j, t_k) \rangle$$
(4.10)

4.3.3.1 Integrazione stocastica delle equazioni del trasporto

Non sempre è semplice integrare le (4.8) e (4.9) esattamente. Tuttavia una stima numerica può ottenersi mediante i metodi: *i) Monte Carlo* e *ii) Ipercubo Latino*.

4.3.3.1.a Metodo Monte Carlo (MC)

Si ricorda qui, solo brevemente, che il metodo *MC* è una tecnica di simulazione molto utilizzata nell'approccio stocastico. Tale metodo può considerarsi una procedura step-wise con: i) generazione sequenziale di proprietà idrauliche come parametri di input e ii) soluzioni deterministiche delle equazioni del trasporto per ciascuna realizzazione dei parametri di input. *Smith e Freeze*

(1979a), per primi, hanno introdotto il metodo Monte Carlo nell'analisi del processo di moto dell'acqua in mezzo saturo caratterizzato da una conducibilità strutturata. *Amoozegar et al.* (1982) hanno utilizzato *MC* per lo studio del trasporto di soluto inerte in funzione della variabilità spaziale della velocità dell'acqua e della dispersione idrodinamica.

Con riferimento alle (4.8) e (4.9) è necessario generare un campo random di N valori di λ_i (per i=1...N) che siano distribuiti secondo assegnata legge con nota media e varianza. Le (4.8) e (4.9) vengono allora sostituite dalle seguenti:

$$\left\langle C(z,t)\right\rangle = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} C(z,t,\lambda_i)$$
(4.11)

$$\operatorname{Var}[C(z,t)] = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left[C(z,t,\lambda_i - \langle C(z,t) \rangle) \right]^2$$
(4.12)

4.3.3.1.b Campionamento stratificato a Ipercubo Latino

Questo metodo (*Mc Key, 1979*) è un metodo di campionamento stratificato di una *cdf (funzione di probabilità cumulata)* finalizzato a ridurre l'elevato numero di campionamenti richiesto dal metodo *Monte Carlo*.

Bisogna tener presente che anche una singola quadratura ponderata sulla pdf di λ può comportare un onere computazionale molto elevato quando si ricorre al metodo *MC*.

Bresler eDagan (1983) suggeriscono che l'integrazione delle (4.8) e (4.9) possa essere effettuata con il metodo dell'*ipercubo latino* dividendo la distribuzione cumulata *cdf* della normale standardizzata Z in N classi di uguale ampiezza $(0, \frac{1}{N}), (\frac{1}{N}, \frac{2}{N}), ..., (N - \frac{1}{N}, 1)$ e calcolando il valore di λ in corrispondenza del centro di ciascuna classe. Pertanto la probabilità assegnata a ciascuna classe è $\frac{1}{N}$; per assegnato set di valori μ_y e σ_y il valore di Y della i-sima classe risulta:

$$Y_i = Z_i \sigma_y + \mu_y \tag{4.13}$$

in cui Z_i è la standardizzata centrale sulla i-sima classe ed il valore λ_i viene calcolato mediante la seguente:

$$\lambda_i = \exp(Y_i) \tag{4.14}$$

La media di C(z,t) viene approssimata utilizzando l'espressione:

$$\left\langle C(z,t)\right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} C(z,t,\lambda_i) \qquad i=1....N;$$

$$(4.15)$$

similmente l'espressione per la stima della varianza sarà:

$$\operatorname{Var}[C(z,t)] = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left[C(z,t,\lambda_i - \langle C(z,t) \rangle) \right]^2$$
(4.16)

Le stime approssimate delle (4.15) e (4.16) risulteranno migliori al crescere di N.



<u>Fig. 4.5</u>: Definizione grafica del campionamento a Ipercubo Latino a partire da una funzione di distribuzione cumulata (da Smith e Diekkruger, 1996).

Bresler e Dagan (1983), hanno dimostrato che, utilizzando valori di N>20, le stime non migliorano; in ogni caso il numero di classi per definire la *pdf* è quasi sempre minore di un ordine di grandezza rispetto a quello richiesto dal campionamento *MC*.

4.4 Modelli multidominio (MIM)

In ricorrenti situazioni di pieno campo, soprattutto negli strati superficiali del suolo, le variazioni di struttura, di tessitura e varie anomalie geometriche della matrice porosa, possono comportare significative ed imprevedibili variazioni nel tempo e nello spazio dei processi di moto dell'acqua e dei soluti. Inoltre la presenza di crepacciature superficiali che caratterizzano molti suoli e la proliferazione di macroporosità causate dalla fauna terricola e da una elevata presenza di radici, possono creare by-pass verticali e vie di deflusso preferenziali che producono, durante le piogge o l'apporto irriguo, un trasferimento dei soluti da parte dell'acqua di infiltrazione, più rapido dell'avanzamento del fronte medio di inumidimento, con una alterazione delle scale spaziali e temporali del processo di scambio di massa tra i diversi domini porosi della matrice ed una conseguente accelerazione dei processi di contaminazione.

Un'altra importante caratteristica dei processi di trasporto dei soluti nei suoli strutturati è la crescita della dispersione al crescere della densità di flusso idrico q, poiché più macropori vengono attivati, con conseguente aumento delle variabilità del campo delle velocità. Una conseguenza di ciò è che la relazione lineare tra D e v, equazione (3.20), la quale non è più valida nei suoli strutturati. La seguente relazione, come hanno dimostrato *Kutilek e Nielsen (1994*), risulterebbe più appropriata nella forma:

$$D = \lambda v^n \tag{4.17}$$

con n > 1 e λ ed n parametri di adattamento.

Infine una riduzione del mixing del soluto nei macropori con quello che muove più lentamente nelle matrici si traduce in una crescita di *D* con la profondità del profilo.

La equazione (3.24) in effetti implica che tutta la fase liquida partecipi liberamente al trasporto convettivo dei soluti e che tutti i siti di adsorbimento risultino in eguale modo accessibili per il soluto se dovrà aver luogo l'assorbimento. La (3.24) predice quindi curve di eluizione (*BTC*) che sono sigmoidi e simmetriche nella forma. Numerosi esperimenti in laboratorio, su campioni non rimaneggiati e, in pieno campo (scala parcellare), hanno mostrato varie deviazioni da questo tipo di distribuzioni simmetriche. In questi casi, le *BTC* sperimentali frequentemente mostrano anticipi o ritardi di fuoriuscita del soluto. Recentemente per tener conto di queste manifestazioni è stato utilizzato un modello (*MIM*) (van Genuchten and Wierenga, 1977; Comegna et al., 2001) che

rappresenta lo spazio occupato dalla fase liquida suddivisibile in due domini rispettivamente a contenuto d'acqua mobile θ_m e a contenuto d'acqua immobile θ_{im} . Il trasporto di soluto nella regione mobile è descritto dal modello *CD* (equazione 3.24) e, lo scambio di soluto tra i due domini viene modellato da un processo di diffusione con cinetica del primo ordine:

$$\theta \beta \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta (1 - \beta) \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta \beta D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta \beta v_m \frac{\partial C_m}{\partial z}$$
(4.18)

$$\theta(1-\beta)\frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha(C_m - C_{im})$$
(4.19)

in cui β è il rapporto θ_m / θ , *1-\beta* è il rapporto θ_{im} / θ , *C_m* e *C_{im}* sono le concentrazioni nei due domini, *D_m* è il coefficiente di dispersione per la regione mobile, α è il coefficiente di scambio, *v_m* è la velocità media della fase liquida nella regione mobile. Tuttavia poiché i parametri del modello non possono essere dedotti attraverso misure dirette (sono in realtà solo parametri di *best fitting*), in definitiva risultano privi di significato fisico.

4.5 Modelli stocastici non meccanicistici: Funzioni di trasferimento (TFM)

Recentemente *Jury* (1982) ha formulato un modello stocastico detto funzione di trasferimento, di cui una schematizzazione è riportata in [Fig.4.5]. Le due ipotesi principali che consentono l'applicazione di una funzione di trasferimento sono:

- 1) linearità del processo di trasporto;
- 2) stazionarietà del processo di trasporto.



Fig.4.6: Interpretazione del modello di Jury (1982).

La linearità del processo di trasporto consente di applicare al volume di controllo [Fig.4.6] il principio di sovrapposizione degli effetti e quindi di esprimere la concentrazione di soluto in uscita dal sistema, alla generica profondità z=L, mediante l'integrale di convoluzione:

$$C(L,t) = \int_{0}^{+\infty} C_{in}(t-t') f_{L}(t') dt'$$
(4.20)

ove C(L,t) è la concentrazione di soluto osservata al tempo t ed alla profondità z=L; C_{in} è la concentrazione applicata alla superficie z=0; $f_L(t')$ rappresenta la funzione di densità di probabilità dei tempi di arrivo del soluto, essa caratterizza la dinamica interna del volume di trasporto e, trasforma un segnale di ingresso,

matematicamente modellabile con la funzione δ -Dirac, in un segnale di uscita; infine $f_L(t')dt'$ è la probabilità che una molecola di soluto applicata alla superficie del suolo z=0 al tempo t=0 si presenti all'interfaccia posta a quota z=L nel lasso temporale t, t+dt. La stazionarietà consente invece di formulare una relazione *ingresso-uscita* che risulti indipendente dal tempo di applicazione del soluto.



<u>Fig. 4.7</u>: Illustrazione schematica di un volume di controllo V racchiuso da una superficie S e contenente un volume di trasporto V_{st} delimitato da una superficie S_{st} (da Jury and Roth, 1990).

4.5.1 Misura dei parametri del modello TFM

Per la misura dalla $f_L(t)$ di un soluto non reattivo è necessario ricorrere ad esperimenti di moto miscibile: in breve con vari dispositivi all'uopo approntati, un impulso di soluto di massa M_0 viene applicato alla superficie di ingresso del sistema di moto e si procede in contemporanea al monitoraggio della concentrazione di soluto a prefissata profondità z=L. Questa operazione può essere, matematicamente rappresentata, mediante la funzione δ -Dirac, la quale è definita come:

$$\delta(t) = \begin{cases} \infty & t = 0\\ 0 & t \neq 0 \end{cases}$$
(4.21-a)

Tale funzione può definirsi come il limite per $\sigma \rightarrow 0$ (avendo inteso indicare con σ la deviazione standard) della gaussiana:

$$\delta(t) = \lim_{\sigma \to 0} f(t,\sigma) \tag{4.21-b}$$

ove si è posto:

$$f(t,\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left[-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right]$$
(4.22)

In particolare si può verificare che:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\delta(t-t_0)dt = f(t_0)$$
(4.23)

Indipendentemente dalla geometria del sistema risulta:

$$f_L(t) = M_0^{-1} C_{out}(t) \tag{4.24}$$

 M_0 , che non necessariamente deve essere misurato all'ingresso del sistema, si può calcolare a partire dalla massa di soluto raccolto in uscita mediante la seguente espressione:

$$M_{0} = \int_{0}^{+\infty} C_{out}(t') dt'$$
 (4.25)

Una volta ottenuta la $f_L(t)$ si valuta poi la frazione di volume del mezzo poroso in cui ha sede il trasporto del soluto, rapportando il primo momento della $f_L(t)$ alla effettiva lunghezza del volume di trasporto (V_{st}). Il volume V_{st} risulta approssimativamente pari alla frazione di θ che partecipa direttamente al processo di moto che nel caso *CD* prende il nome di acqua mobile θ_m .

Mediante le (4.24) e (4.25) si dimostra che la $f_L(t)$ ha la proprietà:

$$\int_{0}^{+\infty} f_L(t) dt = 1$$
 (4.26)

Da questa proprietà segue immediatamente che $f_L(t)$ è una funzione di densità di probabilità. Pertanto essa può essere approssimata da una distribuzione di probabilità nota funzione di un limitato numero di parametri incogniti, e da

stimare utilizzando i dati sperimentali. Ciò consente di adattare i risultati dell'integrazione ai dati di concentrazione sperimentalmente ottenuti.

È da tenere presente che i parametri del trasporto, misurati in pieno campo, quasi sempre possono essere approssimati da una legge di distribuzione lognormale. Per tale tipo di distribuzione la funzione di densità di probabilità $f_L(t)$ è data da:

$$f_L(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma t}} \exp\left(-\frac{(\ln(t) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$
(4.27)

in cui μ è la media dei logaritmi di $t \in \sigma^2$ la corrispondente varianza.

D'altra parte il modello *CD* per le stesse condizioni al contorno ed iniziali, fornisce una funzione di densità di probabilità detta distribuzione di *Fick*:

$$f_L(t) = \frac{L}{2\sqrt{\pi Dt^3}} \exp\left(-\frac{(L-vt)^2}{4Dt}\right)$$
(4.28)

È possibile poi derivare una *pdf* $f_z(t)$ per assegnata profondità *z* del profilo in termini della *pdf* alla profondità di riferimento *z*=*L*:

$$f_z(t) = \frac{L}{z} f_L\left(\frac{tL}{z}\right) \tag{4.29}$$

Un processo che obbedisce alla (4.29) è detto *stocastico-convettivo* (*Jury et al.,* 1992). Pertanto il modello funzione di trasferimento per la profondità *z* assume la forma:

$$C(z,t) = \int_{0}^{+\infty} \frac{L}{z} f_{L}\left(\frac{Lt'}{z}\right) C_{in}(t-t') dt'$$
(4.30)

La pdf di Fick (4.29) assume allora, alla generica profondità z, la forma:

$$f_z(t) = \frac{z}{2\sqrt{\pi Dt^3}} \exp\left(-\frac{(z-vt)^2}{4Dt}\right)$$
(4.31)

Analogamente l'ipotesi di processo stocastico-convettivo (4.29) allorché applicata alla *pdf* lognormale (4.27) fornisce il seguente risultato (modello *CLT*):

$$f_{z}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma t}} \exp\left(-\frac{\left(\ln\left(\frac{tL}{z}\right) - \mu\right)^{2}}{2\sigma^{2}}\right)$$
(4.32)

I parametri *D*, *v*, $\mu \in \sigma$ delle equazioni (4.31) e (4.32) sono da stimare o con il metodo dei momenti o con quello dei minimi quadrati o con il metodo della massima verosomiglianza.





Fig.4.8: Concentrazioni di soluto a differenti profondità, predette dai modelli CD e CLT; i modelli sono calibrati alla profondità z=50 cm (da Jury e Roth, 1990).

I modelli *CD* e *CLT* consentono di pervenire a risultati identici allorché calibrati alla medesima profondità z=L (vedasi Fig.4.8), tuttavia quando le proprietà del mezzo non sono statisticamente identiche alla profondità z>L essi forniscono invece previsioni sulle concentrazioni del soluto nettamente diverse. *Jury e Sposito (1985)* hanno dimostrato che le varianze relative ai modelli *CD* e *CLT* risultano rispettivamente:

$$\operatorname{Var}_{z}^{CD}(t) = \frac{2Dz}{v^{3}}$$

$$(4.33)$$

$$\operatorname{Var}_{z}^{CLT}(t) = \frac{z^{2}}{L^{2}} \exp(2\mu) \left[\exp(2\sigma^{2}) - \exp(\sigma^{2}) \right]$$
(4.34)

e conseguentemente, poiché nel primo caso la varianza cresce linearmente con z mentre nel secondo caso con il quadrato della profondità, quando si applica il modello lognormale (*CLT*) è attesa una maggiore dispersione del soluto a parità di profondità.

Attualmente una carenza di osservazioni sperimentali in campo preclude una scelta preferenziale tra i due tipi di modello.

In conclusione il modello *TFM* offre il vantaggio teorico di incorporare la variabilità spaziale del mezzo di trasporto, non richiede una esplicita formulazione dei parametri che operano all'interno del mezzo poroso e risulta matematicamente corretto alla scala di applicazione; tuttavia l'esperimento prototipo di calibrazione

richiesto per generare la *pdf* è complesso ed oneroso e ciò può rappresentare un limite.

4.6 Calibratura e validazione dei modelli

A fronte dell'ampia modellistica oggi disponibile, non è stato possibile definire affidabili ed universalmente riconosciute procedure di testaggio dei modelli.

I profili di concentrazione oppure le curve di eluizione (*BTC*) di un soluto, determinate a partire da misure sperimentali di pieno campo, possono essere impiegate per calibrare un dato modello, per un assegnato valore del tempo oppure per una fissata quota; provvedendo all'aggiustamento dei parametri in modo tale da ottenere una soddisfacente simulazione. Altre simulazioni sono poi necessarie per differenti valori del tempo o per differenti quote. Se la seconda delle simulazioni risulta accettabile, il modello potrà considerarsi validato. In questa fase i parametri non vengono più modificati, se ciò avvenisse si tratterebbe soltanto di una ricalibratura del modello (*ASTM, 1984*). I pochi parametri usati nella simulazione possono dedursi direttamente dalle misure di pieno campo e pertanto, per l'impiego del modello, è richiesto in contemporanea una calibratura e una validazione. Soltanto un modello calibrato e validato potrà essere impiegato a scopo previsionale.

4.6.1 Criteri statistici di valutazione

Un modello fornisce una buona rappresentazione della realtà soltanto se può essere impiegato per predire un dato fenomeno osservabile. Al fine di valutare l'affidabilità del modello è possibile, in prima istanza, mettere a confronto *media* e *deviazione standard* rispettivamente dei dati osservati e di quelli calcolati. Un secondo criterio è quello di ricorrere ad una rappresentazione grafica molto efficace della concordanza tra i dati misurati e i dati simulati. In questi grafici è possibile valutare la dispersione dei dati intorno alla *retta di identità (1:1)*, essendo i dati al di sopra di essa sovrastime del modello ed i dati al di sotto sottostime. Possono essere quindi individuati trend particolari in rapporto alla

variabile in studio o può essere individuato un intervallo di valori nel quale le capacità previsionali del modello possono essere scarse o insufficienti.

Infine, l'analisi degli errori residui, può essere ulteriormente affrontata mediante il calcolo di opportuni indici statistici, quali l'errore medio residuo (*ME*), l'errore quadratico medio residuo (*MSE*) e l'efficienza del modello (*EF*).

Le espressioni matematiche che descrivono queste misure sono:

$$\checkmark \qquad ME = \sum_{i=1}^{N} \frac{\left(M_i - E_i\right)}{N} \tag{4.35}$$

$$\checkmark \qquad MSE = \frac{\sum_{i=1}^{N} (M_i - E_i)^2}{N}$$
(4.36)

$$\checkmark \qquad EF = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N} (E_i - M_i)^2}{\sum_{i=1}^{N} (M_i - \overline{M})^2}$$
(4.37)

in cui E_i e M_i rappresentano rispettivamente i valori calcolati con il modello e quelli osservati, \overline{M} invece rappresenta la media dei valori stimati, infine N è il numero totale di osservazioni disponibili.

Si osservi che l'indice *ME* risulta definito nell'intervallo $]-\infty,+\infty[$, l'*MSE* assume valori compresi nell'intervallo $[0,+\infty[$, infine l'efficienza del modello risulta definita nell'intervallo [0,1].

L'indice *ME* fornisce una misura della distorsione tra il modello ed i valori osservati: valori prossimi allo zero, indicano una buona concordanza tra i dati simulati con quelli osservati; valori negativi indicano una complessiva sovrastima da parte del modello, viceversa se l'indice assume valori positivi. L'*MSE* è una misura della dispersione dei dati sperimentali attorno alla retta di identità. Tale dispersione aumenta con l'aumentare del valore di detto indice. Infine l'*EF* fornisce una indicazione complessiva circa la capacità previsionale del modello: essa migliora con l'approssimarsi all'unità.

In ricorrenti situazioni, a causa di una molteplicità di scale spaziali e temporali, numerose incertezze possono essere introdotte nei modelli e conseguentemente il problema della validazione risulta di difficile soluzione. In ogni caso, tale problema risulta legato alla specifica scala di applicazione, alla struttura e ai possibili scopi per cui viene costruito il modello. Inoltre il protocollo di misure da intraprendere dovrebbe essere finalizzato allo sviluppo stesso del modello, da definirsi mediante stretta collaborazione tra modellatore ed utilizzatore. Per ciascun specifico problema poi è assolutamente necessario stabilire che cosa si deve misurare, il numero delle misure, il luogo e la frequenza di esse.

Recentemente vari ricercatori hanno inteso sottolineare che, mentre in linea di massima è possibile calibrare i modelli, impossibile sarebbe una loro validazione in senso stretto. *Addiscott e Wagenet (1985), Konivov e Bredehoft (1992); Beven (1993)*, hanno anche osservato che non sono ancora stati individuati criteri universali per la validazione dei modelli.

In conclusione, si può sostenere che i modelli sono utili non perché riproducono la realtà ma perché la interpretano semplificandola. A causa degli elementi di semplificazione introdotti, nessun modello potrà essere impiegato a scopo previsionale al di fuori del suo contesto di validazione e ciò è tanto più necessario quanto più i modelli vengono impiegati. In definitiva è essenziale trovare una conferma della efficacia dei modelli in sperimentazioni applicative diffuse e differenziate.

Scala spaziale lagrangiana

Il problema della validità dei modelli CD, è legato essenzialmente ad un problema di scala. È noto infatti che i modelli convettivo-dispersivi sono asintoticamente diffusivi.

Dato un campo di moto con variabilità spaziale dei parametri del mezzo poroso, sede del moto, caratterizzati da una stazionarietà del secondo ordine, si definisce *scala lagrangiana* del sistema quella distanza macroscopica L_m nella direzione del moto alla quale ogni molecola di soluto ha avuto l'opportunità di esperire, cioè di campionare efficientemente in senso statistico le locali velocità del campo di moto associabili alla eterogeneità del mezzo poroso. A tale caratteristica scala spaziale, si assume che il coefficiente di dispersione idrodinamica *D* abbia raggiunto, per mixing laterale, un valore pressoché costante.

Una semplice schematizzazione assunta ad illustrare questo criterio di validità dei modelli *CD* è quello riportata nella rappresentazione di [Fig.a.1].



<u>Fig.a.1</u>: Fronte di avanzamento di un soluto che muove con velocità v_1 nel dominio (a) e v_2 nel dominio (b).

Nella situazione mostrata il mezzo di trasporto risulta costituito da due domini porosi paralleli: (a) e (b), con differenti livelli di contenuto idrico θ_1 e $\theta_2=0.5\theta_1$ con differenti velocità della fase liquida rispettivamente pari a v_1 e $v_2=2v_1$. Come è evidente il modello *CD* cadrà in difetto per i minori valori del tempo $(t=t_1$ e $t=t_2)$, mentre può essere applicato solo per i maggiori valori del tempo $t=t_3$ allorché i fronti del soluto si riallineeranno in un unico fronte che muoverà con velocità media pari a $\frac{3}{4}v_2$.

Diversamente dalle condizioni vigenti nei mezzi porosi omogenei, in ricorrenti situazioni di pieno campo, le variazioni di struttura e tessitura del suolo comportano significative alterazioni dei processi di moto, inoltre alcune anomalie geometriche (vedi Fig.a.2) possono creare vie preferenziali del moto con conseguenti distorsioni delle scale spaziali e temporali del processo di scambio di massa di soluto tra differenti porzioni della matrice porosa.



Fig.a.2: Schematizzazione di un particolare tipo di trasporto attribuibile a via preferenziale.

Come evidenziato da *Beven e German (1982)* sono attese scale lagrangiane con valori maggiori dello spessore del mezzo considerato, in altre parole L_m tende a diventare infinitamente grande.

Matheron e De Marsily (1980) ritengono che anche se non esistono sufficienti riscontri sperimentali, nel caso degli acquiferi sia possibile ipotizzare che L_m possa assumere valori nel campo $0.1 \le L_m \le 10 m$.

Pertanto ciò che va assolutamente posto in rilievo è che i modelli *CD* cadono in difetto allorché applicati a sistemi con scale spaziali inferiori a quella lagrangiana.
Modello stocastico meccanicistico di Dagan e Bresler

Il modello di *Dagan e Bresler* (1979) considera il suolo come un insieme di colonne [Fig.a.1], realizzazioni di un processo stocastico sconosciuto, statisticamente equivalenti alla scala regionale ma localmente differenti, ognuna caratterizzata da propri parametri idraulici.



Fig.a.1: Schematizzazione del modello a tubi di flusso di Dagan e Bresler.

Di conseguenza, mentre lungo ciascuna colonna il moto del soluto viene descritto deterministicamente, la concentrazione $\langle C(z,t) \rangle$ riferita alla scala di campo:

$$\langle C(z,t)\rangle = \int \dots \int C(z,t,K_s,\theta_s,\theta_r,\beta)f(K_s,\theta_s,\theta_r,\beta)dK_sd\theta_sd\theta_rd\beta \qquad (a.1)$$

si otterrà mediando i singoli contributi una volta fissata la distribuzione di probabilità congiunta $f = f(K_s, \theta_s, \theta_r, \beta)$ della conducibilità idraulica a saturazione K_s , dei contenuti d'acqua saturo e residuo $\theta_s e \theta_r$ rispettivamente e dell'esponente β che figurano nell'espressione di *Brooks e Corey* (1964) per il calcolo della curva di conducibilità, essendo:

$$C(z,t,K_s,\theta_s,\theta_r,\beta) \tag{a.2}$$

la soluzione dell'equazione convezione-dispersione lungo la generica verticale. Se si considera la superficie sufficientemente estesa, relativamente alla scala di correlazione del set dei parametri casuali $(K_s, \theta_s, \theta_r, \beta)$, la media di insieme e la media spaziale nel dominio orizzontale *x*,*y* risultano con buona approssimazione raffrontabili (ipotesi ergodica di *Bresler e Dagan, 1979*).

Inoltre l'ipotesi di assenza di correlazione tra le colonne di suolo autorizza, in forza del teorema della probabilità totale, a riguardare la suddetta distribuzione come prodotto ordinario delle distribuzioni di probabilità di ciascun parametro.

Da numerosi studi, sia di laboratorio che di pieno campo, si è osservato che la conducibiltà a saturazione K_s varia in modo nettamente maggiore rispetto agli altri parametri (*Santini et al., 1995*), per cui è ragionevole considerare K_s come l'unica variabile aleatoria che si ammette distribuita secondo il modello lognormale:

$$f(K_s) = \frac{1}{K_s * \sqrt{2\pi \ln(1+\xi^2)}} \exp\left(-\frac{\left(\ln\frac{K_s}{\langle K_s \rangle} * \sqrt{1+\xi^2}\right)^2}{2\ln(1+\xi^2)}\right)$$
(a.3)

essendo $\langle K_s \rangle$ e ξ rispettivamente il valor medio ed il coefficiente di variazione (supposti costanti in virtù dell'ipotesi di stazionarietà) di K_s . Pertanto la concentrazione media a scala di campo si scrive come:

$$\langle C(z,t)\rangle = \int C(z,t,K_s)f(K_s)dK_s$$
 (a.4)

che può essere espressa in forma chiusa (Severino e Indelman, 2004).

Negli ultimi quindici anni il modello di *Dagan e Bresler* è stato generalizzato per descrivere vari processi di trasporto. Una rassegna delle differenti estensioni è fornita da *Cetkovic et al. (1992)* e *Dagan (1993)*. Esistono anche applicazioni per descrivere alle scale di pieno campo il trasporto di soluti reattivi tenendo conto anche della eterogeneità verticale dei profili di suolo (*Destouni, 1992*).

<u>Capitolo 5</u>

La sperimentazione condotta in tenimento di Ponticelli

L'esperimento di moto miscibile, di cui nel seguito si riferisce, può considerarsi esperimento prototipo condotto alla scala intermedia tra la parcella e il pieno campo con duplice finalità:

- i) espandere un database ad una scala di pratico interesse sia per scenari di interesse agronomico che ambientale;
- ii) utilizzare i dati dell'esperimento per testare vari modelli del trasporto alcuni dei quali annoverabili nella classe dei modelli stocastici.

5.1 Il sito sperimentale

L'indagine è stata condotta su un suolo sabbioso (*classifica: USDA*), pedologicamente classificabile come *Andosuolo*, localizzato in *Ponticelli (NA*): $40^{\circ}52'00'' N e 1^{\circ}53'00'' E$.

Trattasi di un suolo rappresentativo di un'ampia fascia di suoli vulcanici vesuviani formatisi in posto per deposizione eolica di vulcaniti fortemente amminutate. Nella deposizione normalmente si verifica una stratificazione in funzione della densità del materiale [Fig.5.1].

Si rileva come fino ad una profondità di circa 0.90 m i valori della massa volumica apparente (ρ_b) siano praticamente costanti e pari circa a 1.15 g/cm³; successivamente, fino alla profondità di circa 1.20 m si nota la presenza di uno strato caratterizzato da valori di $\rho_b < 1.0$ g/cm³. Questo perché nel suolo preso in considerazione, a causa della forte azione antropica, si è avuto una intensa modificazione dell'*epipedon* divenuto meno soffice, più denso e più ricco di sostanza organica, mentre lo strato compreso tra 0.90 e 1.20 m ha conservato le caratteristiche originarie del suolo andico caratterizzato da sofficità, colore scuro, elevata porosità.



Fig.5.1: Orozonizzazione del profilo modale del suolo di Ponticelli.

La tessitura del suolo, da riferire allo strato $0 \le z \le 0.90$ *m*, può rilevarsi dall'esame dei dati riportati nella tabella 6.2 del *capitolo* 6.

5.2 Metodologia sperimentale

Ai fini di una caratterizzazione idraulica del suolo in esame, è stata approntata, sotto serra coperta da film polietilenico, una parcella di dimensione $50x7m^2$ [Fig.5.2]. Su di un allineamento laterale della parcella sono state infisse a differenti profondità (z=0.30, z=0.60, z=0.90 m) e ad interasse di 1 m, 120 sonde trifilari in acciaio per i rilievi del contenuto d'acqua θ che sono stati effettuati con il metodo della riflettometria nel dominio del tempo *TDR* (*Topp et al., 1980; Appendice 1*). Su di un allineamento parallelo, ad una distanza di 0.50 m dall'allineamento delle sonde, sono stati installati 120 tensiometri per il rilievo del potenziale idrico h (*Appendice 2*).



Fig.5.2: Schema dell'apprestamento sperimentale.

Si è quindi effettuata una prova di drenaggio, diffusamente impiegata per la determinazione in campo delle proprietà idrauliche dei suoli che, con riferimento al metodo del profilo istantaneo (*Comegna et al., 1989*), utilizza valori di potenziale h e contenuti d'acqua θ misurati in contemporanea durante un processo di redistribuzione della fase liquida, con evaporazione impedita alla superficie del suolo.

Preliminarmente alla conduzione della prova di trasporto, l'apprestamento sperimentale è stato alimentato mediante un impianto di irrigazione a *minisprinklers* (coefficiente di uniformità $CU = 100 \left[\frac{\sum (x_i - \overline{x})}{n\overline{x}} \right] = 80\%$, in cui

 $(x_i - \overline{x})$ è lo scostamento di ogni singola osservazione dalla media \overline{x} ed *n* il numero delle osservazioni) che ha consentito, mediante apporto irriguo giornaliero di intensità pari a 10 mm/d, il raggiungimento del regime di stazionarietà per il moto della fase liquida circolante nei profili di suolo. Successivamente si è provveduto ad applicare all'intera superficie della parcella un impulso di Cl⁻, di massa specifica pari a 105 g/m², sotto forma di *KCl*, quindi all'eluviazione del cloro per un periodo di circa 40 giorni mediante apporto irriguo di acqua di fonte con una intensità di 10 mm/g [Fig.5.3].



Fig.5.3: Parcella sperimentale in tenimento Ponticelli, prima (a) e durante (b) l'apporto di soluto sotto forma di sale KCl.

Il monitoraggio spazio-temporale della concentrazione residente del cloro $C^{r}_{l}(z,t)$, l=1, 2..., 40 *m* è stato effettuato in 7 campagne di misura ad intervalli di tempo crescenti (97, 167, 263, 335, 407, 573, 742 ore).

In particolare, per ciascuna campagna si è provveduto lungo l'allineamento in corrispondenza di ciascun sito di misura, con incrementi di 0.10 m e sino alla profondità di 1,0 m, al prelievo di campioni di suolo rimaneggiati mediante un campionatore *Edelman*. Sono stati complessivamente prelevati 4000 campioni di suolo. Per la determinazione del contenuto d'acqua, i campioni sono stati essiccati in stufa a $105^{\circ}C$ per un periodo di 48 ore. Per la ricerca del cloro residente, si è provveduto ad estrarlo, mediante filtro millipore (0.45 mµ), da sospensioni appositamente ottenute mettendo in contatto fase solida e fase liquida nel rapporto ponderale 1:2. La concentrazione ionica del cloro presente in soluzione è stata determinata mediante il metodo della ionometria selettiva (*Appendice 3*). Al termine della prova, in corrispondenza di ciascun sito di misura, alla profondità media di 0.15 e 0.45 m del profilo, è stata misurata la conducibilità idrica del suolo alla saturazione con il metodo del pozzo-trivella (*Amoozegar e Warrick, 1986; Appendice 4*).

5.3 I modelli

Vengono di seguito proposte le soluzioni analitiche impiegate per l'implementazione dei modelli utilizzati per la simulazione del processo di trasporto del soluto.

5.3.1 Modello convettivo-dispersivo CD

Partendo dall'equazione generale convezione-dispersione:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z}$$
(5.1)

ricordando che la densità di massa di soluto *s* è legata alla concentrazione di flusso di soluto C^{f} dalla relazione $s = C^{f} \theta v$ ed, imponendo le seguenti condizioni iniziali ed al contorno:

$$\begin{cases} s(z,0) = 0\\ s(0,t) = m\delta(t) \end{cases}$$

la (5.1), opportunamente riscritta per *s*, fornisce la seguente soluzione:

$$s(z,t) = \frac{zm}{2t\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\left(\frac{z-vt}{2\sqrt{Dt}}\right)^2\right]$$
(5.2)

in cui *m* rappresenta la massa di soluto applicata per unità di superficie.

5.3.2 Modello multidominio MIM

Secondo quanto suggerito da diversi Autori (van Genuchten, 1977; Gupta et al., 1999), è possibile schematizzare un processo di trasporto in un mezzo poroso caratterizzato da vie di deflusso preferenziali, facendo ricorso ad un modello multidominio, in letteratura noto come *Mobile Immobile Model (MIM)*, che ipotizza che il flusso idrico muova attraverso vie di deflusso preferenziali, mentre risulti immobile nelle rimenti parti del dominio considerato. L'interazione tra le due regioni avviene esclusivamente per diffusione.

Per un impulso di soluto sommistrato alla superficie del suolo è possibile esprimere la densità di massa di soluto facendo ricorso alla seguente espressione:

$$s(z,t) = m \exp\left[-\frac{\alpha}{\theta_m}t\right] f(z,t) + \int_0^{+\infty} \psi(t,T) f(z,T) dT$$
(5.3)

mentre $f(z,t) \in \psi(t,T)$ sono esprimibili mediante le espressioni:

$$f(z,t) = \frac{1}{\overline{T} \left[4\pi \left(\frac{\lambda}{z} \left(\frac{t}{T} \right)^3 \right]^{\frac{1}{2}}} \exp \left[-\frac{\left(1 - \frac{t}{T} \right)^2}{4 \left(\frac{\lambda}{z} \left(\frac{t}{T} \right) \right)} \right]$$
(5.4)

$$\psi(t,T) = \frac{\alpha^2}{\theta_m \theta_{im}} T \exp\left[-\frac{\alpha}{\theta_m} T - \frac{\alpha}{\theta_{im}} t + \frac{\alpha}{\theta_{im}} T\right] \hat{I}_1 \left[\frac{\alpha^2}{\theta_m \theta_{im}} T(t-T)\right] H(t-T)$$
(5.5)

dove $\overline{T} = \frac{z\theta}{q}$ rappresenta il tempo di transito medio, H(t) è la funzione

Heaviside ed $\hat{I}_1(W) = I_1 \frac{\left(2W^{\frac{1}{2}}\right)}{W^{\frac{1}{2}}}$ essendo I_I la funzione di *Bessel* del primo

ordine modificata.

5.3.3 Modello funzione di trasferimento CLT

La probabilità che un soluto, addotto alla superficie z=0 al tempo t=0, raggiunga assegnata profondità z=l nel lasso temporale $t-t+\Delta t$, è data da f(t)dt in cui f(t) rappresenta la funzione di densità di probabilità dei tempi di attraversamento o di transito (*pdf*). La *pdf* del modello *CLT*, come proposto da *Jury e Roth* (1990) può essere descritta utilizzando una distribuzione di frequenza lognormale e in definitiva la densità di massa di soluto la si può esprimere:

$$s(z,t) = \frac{m}{\left(\frac{t}{z}\right)\sqrt{2\pi(1+\xi(t)^{2})}} \exp\left(-\frac{\left(\ln\left(\frac{t}{z}\right)}{\mu(t)}\right) - \sqrt{1+\xi(t)^{2}}\right)^{2}}{2\ln(1+\xi(t)^{2})}\right)$$
(5.6)

in cui *l* rappresenta una profondità di riferimento, solitamente riferibile alla quota alla quale il modello viene calibrato, $\mu(t) \in \xi(t)$ sono rispettivamente media e coefficiente di variazione dei tempi di transito alla quota *l*.

<u>Capitolo 6</u>

Risultati e Discussioni

6.1 Caratterizzazione idraulica del mezzo

Si ricorda in questa sede solo brevemente che la prova di caratterizzazione idraulica è stata condotta sulla parcella di $50x1.5 m^2$, imponendo sulla superficie del suolo un tirante d'acqua praticamente costante nel tempo finché non venivano raggiunte, nel mezzo poroso considerato (almeno per le quote attrezzate con i sensori di misura), valori del potenziale idrico prossimi allo zero. Impedita poi, con un telo di plastica l'evaporazione dalla superficie superiore, è stata seguita l'evoluzione nel tempo del processo di drenaggio, effettuando misure di contenuto d'acqua θ e potenziale *h*, a tre differenti profondità: *z*=0.30, 0.60, 0.90 m.

Le misure in simultanea di potenziale h e contenuto d'acqua θ effettuate, durante il processo di drenaggio, per i valori z considerati sono riportati nel diagramma di [Fig.6.1].



Fig.6.1: Scatter dei valori θ(h), riferito alle tre differenti profondità di riferimento: z=0.3 (●), 0.6 (○) e 0.9 (▲) metri.

Si nota che le coppie di valori θ -*h* risultano contenute in una fascia abbastanza ristretta del grafico ed evidenziano una spiccata omogeneità del suolo in esame.

Le curve di ritenzione $\theta(h)$, relative alle diverse profondità considerate sono poco differenti tra loro; è possibile dunque con approssimazione accettabile per questo tipo di indagine, caratterizzare lo strato di suolo $0 \le z \le 0.90 m$ con una unica curva di ritenzione, ricavata a partire dalla equazione (2.6) del *capitolo 2* utilizzando i parametri riportati in *tabella 6.1*.

I dati rilevati sono stati poi elaborati per ricavare la conducibilità idraulica del suolo mediante il metodo del profilo istantaneo (*Hillel, 1998*).

Infatti integrando l'equazione differenziale del moto unidimensionale dell'acqua (*equazione 2.4, capitolo 2*) tra z=0 e la profondità Z di riferimento e tenendo presente che il valore del flusso, in corrispondenza della superficie del suolo è nullo, si ottiene:

$$\int_{0}^{Z} \frac{\partial \theta}{\partial t} dz = \left[K(\theta) \left(\frac{\partial h}{\partial z} - 1 \right) \right]_{z=Z}$$
(6.1)

da cui:

$$\left[K(\theta)\right]_{z=Z} = \frac{\int_{0}^{Z} \frac{\partial \theta}{\partial t} dz}{\left[\frac{\partial h}{\partial t} - 1\right]_{z=Z}}$$
(6.2)

La equazione (6.2) scritta in forma discreta consente di valutare la conducibilità idraulica utilizzando i dati sperimentali.

Le elaborazioni descritte hanno consentito di pervenire alla rappresentazione $K(\theta)$ riportate nella [Fig.6.2].



Fig.6.2: Scatter dei valori $K(\theta)$, riferito alle tre differenti profondità di riferimento: z=0.3 (•), 0.6 (\circ) e 0.9 (•) metri.

Le coppie di valori *K*- θ , mostrano una maggiore variabilità. Le curve *K*(θ) relative alle tre profondità *z*=0.30, 0.60, 0.90 *m*, sono state interpolate mediante la relazione (2.8-b) riportata nel *capitolo* 2. Il valore di contenuto d'acqua alla saturazione θ_s adottato e, i risultati delle regressioni effettuate per individuare le relazioni (2.6, 2.7 e 2.8-b) sono riportati in *tabella* 6.1.

Tabella.6.1: Valori dei parametri delle relazioni 2.6, 2.7 e 2.8-b di van Genuchten.

$\theta_s (cm^3/cm^3)$	$\theta_r(cm^3/cm^3)$	α (cm ⁻¹)	п	K_0 (cm/h)	β
0.53	0.15	0.00153	1.67	1.0	28.0

In *tabella 6.2*, sono riportati infine per le applicazioni, i valori dei principali indici statistici di alcune variabili fisiche del suolo, quali la percentuale di sabbia, limo e argilla nonché la massa volumica apparente ρ_b . È agevole riscontrare come i valori della deviazione standard (σ), come quelli del coefficiente di variazione (*CV*) siano indicativi di un elevato grado di omogeneità del suolo in esame.

Anche gli indici statistici relativi ad alcuni valori delle curve di ritenzione idrica, in particolare il contenuto d'acqua alla saturazione θ_s e quelli $\theta_{.100}$ e $\theta_{.200}$, per h=-100 cm e -200 cm e di conducibilità idrica satura K_s unitamente a quelli non saturi $K_{0.4}$ e $K_{0.3}$, mostrano l'esistenza di una variabilità spaziale contenuta.

Indici statistici CV (%) μ σ Sabbia (%) 53.43 2.50 4.27 Proprietà Limo (%) 34.69 1.98 5.71 fisiche: Argilla (%) 7.08 1.83 25.84 0.05 4.40 $\rho_b(g/cm^3)$ 1.15 $\theta_s(\text{cm}^3/\text{cm}^3)$ 0.500 0.019 3.60 0.390 0.023 θ_{-100} (cm³/cm³) 6.00 Proprietà θ_{-200} (cm³/cm³) 0.340 0.022 6.50 idrauliche: K_s (cm/h) 1.0 0.580 58.0 70.0 $K_{0.4}$ (cm/h) 0.060 0.042 $K_{0.3}$ (cm/h) 0.004 0.0019 74.0

<u>Tabella.6.2</u>: Indici statistici (media μ , deviazione standard σ e coefficiente di variazione CV) per alcune proprietà fisiche ed idrauliche misurate in tenimento di Ponticelli.

6.2 Distribuzioni del contenuto d'acqua $\theta(z,t)$

Durante lo svolgimento della prova si è monitorato, a tre differenti profondità (z=0.30, 0.60 e 0.90 m), per i diversi profili (l=40) a differenti tempi $97 \le t_i \le 741.5$ ore, il contenuto idrico volumetrico θ .

I profili di umidità $\theta(z)$, riferiti ai differenti siti e alle differenti campagne di misura, sono riportati nelle [Fig.6.3.a, b, c, d, e, f, g], mentre in [Fig.6.3.h] vengono messi a confronto i profili medi di umidità, per mostrare in modo più espressivo la stazionarietà del processo di moto della fase liquida.









80





81



Fig.6.3.a, b, c, d, e, f, g, h: Profili medi di umidità riferiti alle sette campagne di misura.

Dai grafici si nota come, nel tempo le curve mantengano pressoché invariata la loro forma, caratterizzata da un andamento lineare fino alla profondità di circa 0.65 m e, poi da una sorta di gibbosità fino alla massima quota investigata.

Tale scostamento dal trend lineare del contenuto idrico volumetrico è attribuibile ad una variazione della tessitura del suolo misurata a circa 0.90 m. La presenza di un orizzonte andico sepolto, con differenti proprietà fisiche (sabbia grossa 70%, sabbia fine 19%, limo 6% e argilla 5%), influenza i profili di umidità nella porzione di suolo immediatamente sovrastante. A fronte di quanto asserito, riesce lecito ipotizzare che il moto della fase liquida nella direzione *z*, possa essere approssimato da un regime quasi-stazionario.

Per quantificare la variabilità del contenuto idrico θ sono stati calcolati media θ e coefficiente di variazione $CV(\theta)$ per le differenti profondità del profilo e per i differenti valori del tempo. Come mostrato nella *tabella 6.3*, molti valori del CV risultano minori del 10%.

t (h)	Statistiche					z(m)				
	Statisticite	0.05	0.15	0.25	0.35	0.45	0.55	0.65	0.75	0.85
97.0	$\overline{ heta}$	0.34	0.32	0.32	0.32	0.33	0.34	0.39	0.40	0.37
	$CV(\theta)$	0.04	0.04	0.06	0.07	0.07	0.08	0.10	0.11	0.13
166.5	$\overline{ heta}$	0.34	0.32	0.32	0.31	0.32	0.35	0.39	0.40	0.38
	$CV(\theta)$	0.06	0.05	0.05	0.06	0.07	0.11	0.14	0.18	0.13
263.0	$\overline{ heta}$	0.33	0.32	0.32	0.31	0.32	0.35	0.41	0.40	0.38
	$CV(\theta)$	0.05	0.05	0.10	0.10	0.06	0.07	0.16	0.15	0.14
335.0	$\overline{ heta}$	0.34	0.33	0.32	0.32	0.33	0.36	0.41	0.41	0.37
	$CV(\theta)$	0.05	0.04	0.04	0.06	0.05	0.11	0.16	0.16	0.17
406.5	$\overline{ heta}$	0.33	0.32	0.32	0.32	0.32	0.36	0.40	0.40	0.38
	$CV(\theta)$	0.05	0.04	0.04	0.05	0.11	0.12	0.14	0.13	0.15
573.0	$\overline{ heta}$	0.33	0.33	0.32	0.32	0.32	0.35	0.41	0.40	0.37
	$CV(\theta)$	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.09	0.14	0.17	0.19
741.5	$\overline{ heta}$	0.34	0.33	0.33	0.32	0.33	0.35	0.39	0.40	0.37
	$CV(\theta)$	0.04	0.05	0.04	0.05	0.07	0.08	0.14	0.19	0.20

Tabella.6.3: Media e coefficiente di variazione del contenuto idrico volumetrico distinti per rilievo e profondità.

6.3 Distribuzione delle concentrazioni residenti $C_r(z,t)$

I valori delle concentrazioni residenti, acquisiti in tutti i siti di misura per i differenti valori del tempo, sono stati mediati e riportati, in funzione della profondità *z*, nelle rappresentazioni di [Fig.6.4.a, b, c, d, e, f, g].











85







<u>Fig. 6.4.a., b., c., d., e., f. g</u>: Profili di concentrazione C_r misurati nei differenti siti e nelle differenti campagne, con indicazione del profilo medio (linea in grassetto).

t(h)	Statistiche					z(m)				
1 (11)	Statisticite	0.05	0.15	0.25	0.35	0.45	0.55	0.65	0.75	0.85
97.0	\overline{C}_r	0.59	0.83	0.57	0.31	0.16	0.13	0.13	0.12	0.11
	CV	0.61	0.52	1.03	1.36	1.09	0.81	0.76	0.69	0.79
166.5	\overline{C}_r	0.23	0.44	0.53	0.44	0.26	0.14	0.09	0.08	0.08
	CV	1.20	0.77	0.57	0.74	1.10	1.48	0.91	0.69	1.19
263.0	\overline{C}_r	0.08	0.16	0.24	0.32	0.38	0.36	0.23	0.14	0.11
	CV	0.59	1.18	1.16	0.88	0.74	0.91	1.16	1.31	1.70
335.0	\overline{C}_r	0.08	0.10	0.12	0.17	0.23	0.34	0.45	0.37	0.24
	CV	0.33	1.41	1.07	1.27	1.11	0.93	0.68	0.79	0.98
406.5	\overline{C}_r	0.07	0.08	0.10	0.14	0.17	0.20	0.23	0.21	0.16
	CV	0.67	0.84	0.61	0.75	0.67	0.70	0.81	1.04	0.90
573.0	\overline{C}_r	0.07	0.07	0.06	0.06	0.08	0.14	0.20	0.26	0.25
	CV	0.33	0.29	0.26	0.39	0.82	1.06	1.10	0.95	0.84
741.5	\overline{C}_r	0.12	0.12	0.12	0.12	0.13	0.14	0.18	0.21	0.26
	CV	0.44	0.33	0.30	0.33	0.29	0.43	0.66	0.73	0.84

<u>Tabella.6.4</u>: Media e coefficiente di variazione della concentrazione residente distinti per rilievo e profondità.

La media e i valori CV delle C_r sono riportati nella *tabella 6.4* per le differenti profondità dei profili e per differenti valori del tempo. Attraverso il confronto delle *tabelle 6.3* e *6.4*, si evince che i valori CV delle C_r risultano molto più elevati di quelli del contenuto idrico volumetrico θ specialmente nella zona del fronte di infiltrazione. Per le C_r risulta che il CV assume valori compresi tra *0.52* e *1.70*. I più elevati valori del CV delle C_r sono generalmente localizzati in corrispondenza dei valori di picco delle concentrazioni.

Un conveniente metodo, poi, per valutare la variabilità orizzontale del trasporto è quello di esaminare la distribuzione spaziale del cosiddetto volume di trasporto che può definirsi come la frazione del volume dei pori che risulta attiva nel trasporto del soluto; equivalentemente si può anche parlare di contenuto d'acqua mobile θ_m (*Jury e Fluhrer, 1992*). In ciascun sito, sotto l'ipotesi di un regime quasi stazionario della fase liquida, si può assumere con buona approssimazione $\theta_m = qt/z_{Cmax} = q/v$ in cui, q=0.0417 cm/h è la densità di flusso idrico alla superficie del suolo, z_{Cmax} la profondità alla quale risulta $C_r = C_r^{max}$, *t* il tempo di misura e v = z/t è la velocità media del trasporto. Con riferimento alla sola campagna di misura t=97 ore, come mostrato in *tabella 6.5*, il contenuto medio in acqua mobile $\theta_m = 0.23$ è risultato pari a 0.67θ con un coefficiente di variazione CV=0.240.

Sotto l'azione della dispersione e del processo di eluviazione, il soluto è stato trasportato alle maggiori profondità del profilo. Si osserverà, nella [Fig.6.4.a], come già per il tempo t=97 ore, la concentrazione $C_r(z)$ vari rimarchevolmente nei differenti siti di misura. La rappresentazione di [Fig.6.5], mostra l'andamento con la profondità sia del profilo di concentrazione medio \overline{C}_r sia della deviazione standard σ_{Cr} , e più espressivamente evidenzia, analogamente a quanto asserito da *Russo (1991)*, come la varianza assuma il massimo valore alla profondità alla quale è localizzato il picco di concentrazione.



<u>*Fig.6.5*</u>: Profili di concentrazione \overline{C}_r e deviazione standard σ_{Cr} a t=97 ore.

Sempre con riferimento alla campagna di misura t=97 ore, è stato possibile pervenire ad una stima dei parametri idrodispersivi D e v, con un algoritmo di ottimizzazione che minimizza la somma dei quadrati dei residui tra valori misurati e valori calcolati delle concentrazioni, mediante una soluzione analitica dell'*equazione* (3.24) del *capitolo* 3 proposta da *van Genuchten e Wierenga* (1986). I risultati di questi calcoli sono riportati nella *tabella* 6.5 e nelle rappresentazioni di [Fig.6.6.a, b]; nelle stesse si nota una notevole variabilità dei valori D e v, lungo l'allineamento legata evidentemente alle caratteristiche locali del suolo allo studio con fluttazioni intorno alla media fortemente dipendenti dal punto di rilevazione; più contenuta risulta invece la variabilità del contenuto idrico medio dei profili [Fig.6.6.c].

Posizione	$\frac{Z_{Cmax}}{(cm)}$	<i>t</i> (<i>h</i>)	z _{Cmax} /t (cm/h)	v (cm/h)	(cm^2/h)	λ (cm)	R^2	$\overline{ heta}$
1	15	97	0.155	0.120	0.160	1.33	0.72	0.32
2	15	97	0.155	0.130	0.180	1.38	0.72	0.36
3	25	97	0.258	0.240	0.180	0.75	0.81	0.37
4	25	97	0.258	0.260	0.310	1.19	0.71	0.34
5	25	97	0.258	0.240	0.380	1.58	0.97	0.36
6	25	97	0.258	0.240	0.330	1.38	0.94	0.36
7	25	97	0.258	0.290	0.310	1.07	0.81	0.36
8	25	97	0.258	0.200	0.410	2.05	0.96	0.35
9	15	97	0.155	0.120	0.120	1.00	0.99	0.36
10	35	97	0.361	0.270	0.180	0.67	0.69	0.34
11	25	97	0.258	0.200	0.850	4.25	0.71	0.35
12	15	97	0.155	0.100	0.140	1.40	0.95	0.34
13	25	97	0.258	0.210	0.400	1.90	0.95	0.33
14	15	97	0.155	0.120	0.250	2.08	0.88	0.34
15	25	97	0.258	0.200	0.260	1.30	0.94	0.34
16	25	97	0.258	0.200	0.210	1.05	0.95	0.36
17	15	97	0.155	0.160	0.054	0.34	0.83	0.36
18	15	97	0.155	0.130	0.200	1.54	0.79	0.34
19	15	97	0.155	0.150	0.200	1.33	0.96	0.35
20	15	97	0.155	0.060	0.025	0.42	0.98	0.32
21	15	97	0.155	0.110	0.150	1.36	0.99	0.34
22	15	97	0.155	0.170	0.130	0.76	0.95	0.34
23	15	97	0.155	0.110	0.220	2.00	0.91	0.32
24	15	97	0.155	0.095	0.510	5.37	0.97	0.33
25	15	97	0.155	0.080	0.100	1.25	0.89	0.36
26	15	97	0.155	0.120	0.150	1.25	0.85	0.33
27	15	97	0.155	0.059	0.022	0.37	0.99	0.32
28	15	97	0.155	0.110	0.073	0.66	0.99	0.33
29	15	97	0.155	0.110	0.062	0.56	0.92	0.34
30	15	97	0.155	0.061	0.032	0.52	0.99	0.32
31	15	97	0.155	0.110	0.140	1.27	0.96	0.34
32	15	97	0.155	0.140	0.170	1.21	0.94	0.35
33	35	97	0.361	0.340	0.500	1.47	0.94	0.37
34	15	97	0.155	0.150	0.610	4.07	0.87	0.37
35	15	97	0.155	0.100	0.120	1.20	0.99	0.36
36	15	97	0.155	0.059	0.023	0.39	0.89	0.36
37	15	97	0.155	0.140	0.330	2.36	0.76	0.34

Tabella.6.5: Parametri del modello CD valutati con il codice di .calcolo CXTFIT lungo l'allineamento al tempo t=97 ore.





91





<u>Fig.6.6</u>: (a), (b), (c) e (d) distribuzioni lungo l'allineamento dei valori D, v, $\lambda \in \theta$.

Un quadro sintetico della variabilità forniscono le statistiche elaborate utilizzando i dati di *tabella 6.5* e riportate nella *tabella 6.6*, dove sia gli elevati valori del coefficiente di variazione CV, sia i valori (<1) dei rapporti *Moda/Media* indicano che le distribuzioni dei valori D e v possono, con buona approssimazione, essere descritti da una distribuzione di probabilità lognormale.

$T u Della . 0.0. That ci statistici aescrittivi aet valori 0, 0_m, v e L$
--

Parametri	media	Deviazione Standard	CV	$[1+CV^2]^{-3/2}$
$\theta(cm^3/cm^3)$	0.346	0.015	0.043	0.997
$\theta_m(cm^3/cm^3)$	0.232	0.056	0.240	0.919
v (cm/h)	0.154	0.070	0.456	0.753
$D(cm^2/h)$	0.229	0.179	0.778	0.524
λ (cm)	1.462	1.073	0.734	0.534

*moda/media

6.4 Bilancio di massa

Per l'applicazione dei modelli di trasporto, presentati nel *capitolo 5*, è essenziale procedere alla stesura del bilancio di massa di soluto. Nondimeno il bilancio di massa è importante anche per valutare sia l'efficienza delle tecniche di campionamento adottate sia l'affidabilità dei dati raccolti.

Con riferimento alla [Fig.6.7] determinato un profilo per ciascuna profondità, il bilancio specifico di massa è stato determinato a partire dalle curve di eluizione (*BTC*) della densità di massa di soluto *s* valutando l'area da esse sottesa.



Fig.6.7: Curve di eluizione s(t), osservate alle differenti profondità del profilo.

Nel diagramma a barre che segue sono riportati i risultati di tale calcolo. In tale grafico è stato riportato sulle ascisse il rapporto tra la massa di soluto recuperata e quella somministrata, espressa in percentuale mentre, sulle ordinate è stata indicata invece la profondità di riferimento.

Si nota che il bilancio di massa è complessivamente rispettato; infatti in media il 97% della massa di soluto somministrata è stata recuperata. Occorre poi notare come alle profondità di 0.15, 0.25 e 0.55 m, il rapporto massa recuperata/massa somministrata ecceda il 100%.



massa recuperata/massa somministrata (%)

Fig.6.8: Bilancio di massa espresso in termini del rapporto massa recuperata/massa somministrata alle differenti profondità di riferimento.

Poiché non vi sono note sorgenti di Cl⁻ nel suolo esaminato, gli errori osservati nel bilancio di massa sono plausibilmente dovuti ad errori di misura dai quali non si può mai completamente prescindere e, in ogni caso gli "eccessi" di massa sono relativamente modesti.

6.5 Identificazione dei parametri del trasporto e calibratura

Per valutare la capacità dei modelli nel riprodurre le dinamiche del trasporto è necessaria una calibratura ed una validazione dei modelli stessi.

I parametri dei modelli allo studio sono stati identificati con tecniche di ottimizzazione non lineari, alla medesima quota di riferimento. Nel caso specifico, si è scelta la profondità di 0.45 m. tale scelta è motivata dal fatto che a tale quota dal piano campagna, riesce lecito ipotizzare il meccanismo del trasporto sufficientemente maturo (attesa la asintoticità dei meccanismi diffusivi che influenzano in particolare i modelli fondati sull'equazione convezionedispersione) e, quindi i valori assunti dai parametri possono in linea di massima essere presi a rappresentare l'intero processo.

Nella *tabella 6.7* sono indicati, per ciascun modello, i valori dei parametri, che sono stati dedotti per i modelli *CD*, *CLT* e *MIM*.

	PARAMETRI							
Modelli	θ (cm ³ /cm ³)	$\theta_m (\mathrm{cm}^3/\mathrm{cm}^3)$	α (h ⁻¹)	<i>v</i> (cm/h)	λ (cm)	$\mu(t)$ (h)	$\xi(t)$	
CD	_	_	_	0.16	3.0	_	-	
CLT	_	—		—		311.4	0.341	
MIM	0.35	0.27	0.0003	—	2.45	—	-	

Tabella.6.7: Parametri dei modelli CD, CLT e MIM.

Nella [Fig.6.9] vengono mostrate le simulazioni ottenute con i tre modelli, utilizzando i parametri ottimizzati a z=0.45 m. Ciò dimostra che gli esperimenti basati sul monitoraggio delle concentrazioni ad una sola profondità del profilo, non possono in alcun modo essere utilizzati per tentare di discriminare i modelli stessi e quindi i meccanismi fisici che spiegano l'evoluzione dei processi di trasporto.



<u>Fig. 6.9</u>: Dati sperimentali s(t) e simulati, con i differenti modelli, alla quota di calibrazione z=0.45 metri.

6.6 Capacità predittive dei modelli

Risulta evidente che la calibrazione dei modelli va fatta su un numero di osservazioni tale da superare il numero di gradi di libertà che i parametri concedono ai modelli stessi. Ad esempio se il modello ha due parametri, la validità del modello tra due profondità z_1 e z_2 è provata solo se il modello, i cui parametri sono stati stimati sulla curva di risposta *BTC* alla profondità z_1 , è capace di predire esattamente la curva di risposta alla profondità z_2 .

Per ottenere le curve medie s(z,t) di eluizione della massa di soluto, i valori locali $s(z_i,t)$ sono stati calcolati come segue:

$$\bar{s}(z,t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} s(z_i,t)$$
(6.4)

I valori di *s* (punti discreti) per ognuna delle profondità di osservazione (z=0.15,...,0.85 m), vengono forniti nelle rappresentazioni di [Fig.6.10] unitamente alle simulazioni ottenute con i modelli *CD*, *MIM* e *CLT*, senza ulteriore modifica dei parametri.

















<u>Fig. 6.10</u>: Curve di eluizione s(t) misurate alle differenti profondità del profilo (•) e simulate con i modelli MIM, CLT e CD.

A partire dalla profondità z=0.55 m il modello *CLT* descrive bene i dati sperimentali e risulta nettamente più adeguato del *CD*.

Richiamando le ipotesi a fondamento dei due modelli, discusse nel *capitolo 4*, si conclude che, nell'*epipedon* del suolo esaminato, il tempo di mixing laterale del soluto risulta molto più grande del tempo di transito del soluto alle profondità del profilo z>0.85~m. Conseguentemente il modello *CLT* che trascura il mixing laterale e considera il mezzo come un insieme di colonne parallele ed indipendenti, con differenti velocità locali della fase liquida, fornisce una buona descrizione della dispersione del soluto nel tempo. Nell'*epipedon* del profilo quindi il coefficiente di dispersione cresce proporzionalmente con la profondità. Una indiretta conferma per tale interpretazione viene offerta dalle misure di dispersione trasversale mostrate da *Ellisworth e Jury (1991)* che hanno trovato che la dispersione laterale del soluto risulta insignificante nei primi *3 m* del profilo di suolo da essi considerato.

I risultati del confronto suggeriscono che il processo di trasporto nell'*epipedon*, risulta caratterizzato da un regime cosiddetto *pre-asintotico* (o *pre-Fickiano*). Poiché il classico modello *CD* a due parametri cade in difetto sotto tale regime, è stato impiegato anche il modello *MIM* che fornisce a sua volta una eccellente rappresentazione delle *BTC* sperimentali.

I risultati di questo confronto in generale indicano quindi che, a $\theta < \theta_{max}$, il mezzo risulta caratterizzato dalla presenza di acqua nella fase immobile, da una più elevata dispersione e da un più modesto scambio di massa tra i due domini mobile-immobile.

L'eccellente rappresentazione fornita dai modelli *MIM* e *CLT* si arresta alla profondità di 0.85 m. Allo stato, per il suolo esaminato, non è consentito fornire ulteriori rappresentazioni del moto del soluto negli orizzonti sottostanti, i quali configurandosi come delle discontinuità, potrebbero eventualmente agevolare il mixing laterale del soluto e favorire un regime *Fikiano* del trasporto.

6.7 Valutazioni dell'errore statistico delle predizioni

Per saggiare quantitativamente la rispondenza dei modelli vengono fornite nelle *tabelle 6.8* alcuni indici statistici quali l'errore medio residuo (*ME*) l'errore quadratico medio (*MSE*) e l'efficienza del modello (*EF*).

ME								
Profondità (m)	CD	CLT	MIM					
0.15	5.63E-05	-1.64E-05	3.23 E-05					
0.25	8.67E-06	1.19E-05	2.34 E-06					
0.35	-3.15E-06	1.46E-06	-3.16 E-06					
0.45	-1.20E-06	-3.66E-08	-2.79 E-06					
0.55	-1.33E-06	6.72E-06	3.49 E-06					
0.65	-105E-05	4.62E-06	6.45 E-06					
0.75	-2.13E-06	9.22E-06	1.74 E-05					
0.85	1.15E-05	1.88E-05	2.74 E-05					

Tab.6.8.a: Errore medio residuo riferito al confronto tra concentrazioni misurate e simulate alle differenti profondità.
MSE				
Profondità (m)	CD	CLT	MIM	
0.15	9.31E-09	1.93E-08	2.64E-09	
0.25	1.06E-09	1.31E-08	1.33E-09	
0.35	2.73E-09	1.28E-09	4.17E-10	
0.45	3.43E-09	2.67E-11	1.72E-10	
0.55	1.61E-09	1.83E-10	3.63E-10	
0.65	3.51E-09	6.45E-10	3.00E-10	
0.75	1.31E-09	5.80E-10	9.71E-10	
0.85	3.06E-09	1.98E-09	1.09E-09	

Tab.6.8.b: Errore quadratico medio riferito al confronto tra concentrazioni misurate e simulate alle differenti profondità.

Tab.6.7.c: Efficienza riferita al confronto tra concentrazioni misurate e simulate alle differenti profondità.

EF				
Profondità (m)	CD	CLT	MIM	
0.15	0.90	0.78	0.97	
0.25	0.98	0.76	0.98	
0.35	0.90	0.95	0.98	
0.45	0.87	1.00	0.99	
0.55	0.93	0.99	0.98	
0.65	0.76	0.96	0.98	
0.75	0.89	0.95	0.92	
0.85	0.72	0.82	0.90	

Come già riportato nel *capitolo 4*, l'*ME* rileva la presenza di una possibile distorsione (ad esempio una sovrastima o sottostima sistematica dei valori misurati presi come riferimento), mentre l'*MSE* fornisce una misura dello scatter dei valori introno alla retta di identità 1:1; infine l'*EF* è una stima della capacità previsionale del modello.

I confronti del modello *CLT* e *MIM* con i dati sperimentali mostrano che entrambi, con i più bassi valori degli errori statistici *ME* e *MSE* e con i più elevati valori dell'*EF*, descrivono in modo eccellente le concentrazioni medie areiche del soluto alle differenti profondità del profilo. Una più espressiva sintesi dei risultati ottenuti è riportata nelle rappresentazioni di [Figg.6.11] in cui è possibile valutare la dispersione intorno alle rette di identità, essendo i punti al di sopra di queste rette sovrastime dei modelli e i punti al di sotto delle rette sottostime. Si nota essenzialmente che i dati simulati con il *CD* risultino maggiormente dispersi intorno alle rette.















Fig.6.11: Valori misurati vs valori simulati con indicazione della retta di identità (1:1).

Nelle [Figg.6.12], infine, in cui sono riportati i residui dei modelli per le differenti profondità, è dato osservare che il modello *MIM* favorisce in generale una migliore descrizione degli anticipi e dei ritardi del soluto.





108













Fig.6.12: Rappresentazione dei residui in funzione del tempo per le differenti profondità, per i modelli MIM, CD e CLT.

<u>Capitolo 7</u>

Considerazioni conclusive

I risultati presentati confermano che il set di dati raccolti a Ponticelli con tecniche di carotaggio, risultano consistenti con il bilancio di massa dell'anione $C\Gamma$ e conseguentemente sufficientemente affidabili per la validazione di differenti modelli del trasporto.

Le distribuzioni delle concentrazioni residenti di soluto analizzate manifestano una grande variabilità da sito a sito, soprattutto nella zona del profilo dove risulta localizzato il picco di concentrazione (CV>80%) a fronte di una più modesta variabilità del contenuto d'acqua θ (CV<10%).

È stato poi osservato che, nella zona insatura dell'andosuolo esaminato, si instaura sino alla profondità di circa 0.90 m, un trasporto caratterizzato da un regime pre-Fickiano con modesti mixing laterali.

Il classico modello *CD* a due parametri è risultato inadeguato per la descrizione delle distribuzioni delle densità di flusso di soluto, affette, sotto tale regime da asimmetrie positive, a causa della incapacità del modello stesso a descrivere il moto diffusivo dell'acqua nel dominio della fase immobile.

L'esistenza di un contenuto d'acqua immobile ($\theta_{im}=0.23$), unitamente ad eterogeneità a piccola scala della struttura del suolo, ha reso più difficile la trattazione del trasporto nel suolo allo studio, a tal punto da giustificare, nel prosieguo della presente ricerca, il ricorso ad una versione più sofisticata del modello *CD*, rappresentata dal modello *MIM* che compartimentalizza la fase liquida nei domini *mobile-immobile*.

Anche se il modello *MIM* ha consentito di ridurre la discrepanza tra distribuzioni misurate s_M e simulate s_E , comunque la complessità del modello stesso non è giustificata visto che i parametri ottenuti, mediante ottimizzazione, non hanno un significato fisico e non sono, in generale, attese soluzioni univoche a causa della correlazione esistente tra i parametri stessi.

È stato poi evidenziato l'eccellente accordo tra distribuzioni misurate e simulate con il modello *CLT* che può essere assunto come *modello candidato* per una descrizione, sufficientemente precisa, del trasporto alle scale temporali e spaziali che sono proprie dell'esperimento condotto in Ponticelli.

Le difficoltà insite nell'assumere a priori una teoria di processo, da utilizzarsi nella modellazione alla scala di pieno campo, viene evidenziata se si mettono a confronto le conclusioni della presente tesi, con quelle di *Roth et al. (1991)*. Essi, conducendo una sperimentazione molto simile a quella considerata, su suolo *"Bulach"* a tessitura sabbiosa e morfologicamente caratterizzato da accentuata *orozonizzazione*, hanno osservato che il modello *CD* fornisce una accurata descrizione delle *BTC* medie sino alla profondità di *3.0 m*. Diversamente da quanto possa dedursi dalla morfologia, il suolo *Bulach* risulterebbe quindi omogeneo alla scala del trasporto mentre il suolo *Andico* esaminato, non lo sarebbe anche se morfologicamente omogeneo sino alla profondità di *1.0 m*. Alle stesse conclusioni pervengono *Butters e Jury (1989)* che sperimentando su suolo franco sabbioso *"Etiwanda"*, morfologicamente omogeneo, hanno proposto il modello *CLT* che è risultato adeguato sino alla profondità di *1.8 m*.

Riesce lecito attribuire tale comportamento al differente spessore degli orizzonti caratteristici dei profili pedologici dei suoli citati, che risultano dell'ordine di 0.1 *m*. nel suolo *Bulach* e di un ordine di grandezza più grande nel suolo *Etiwanda* e nell'*Andosuolo* di Ponticelli.

Gli orizzonti presenti nei mezzi insaturi e le giaciture degli stessi, in molti casi, mediamente ortogonali alla direzione delle velocità, verrebbero a configurarsi comunque come delle discontinuità che possono omogeneizzare le caratteristiche del trasporto, sia accrescendo il mixing laterale sia interrompendo le strutture di correlazione longitudinale nel volume di trasporto.

In ogni caso l'aver osservato che la morfologia degli strati caratteristici del profilo pedologico dei suoli può indirizzare il trasporto verso un processo convettivodispersivo (*CD*) o verso un processo stocastico-convettivo (*SC*) è di particolare interesse, allorché regioni areicamente estese, devono essere indagate. In tale evenienza le informazioni sulla morfologia degli orizzonti genetici, di più agevole acquisizione, possono rappresentare una base di partenza importante per selezionare appropriati modelli ed appropriati parametri.

La metodologia, complessivamente messa a punto a Ponticelli, potrà comunque risultare altamente utile in sperimentazioni similari finalizzate all'ottenimento di stime, sufficientemente precise, dei parametri del trasporto chimico. Per le applicazioni sarà necessario effettuare ulteriori elaborazioni dei dati acquisiti, per fornire un contributo di conoscenza anche sulle strutture di correlazione dei parametri idrodispersivi, mediante tecniche statistiche che discendono dalla *teoria della variabile regionalizzata*.

Intanto i risultati ottenuti, in questa fase della ricerca, lasciano intravedere una possibile utilizzazione dei modelli stocastici (meccanicistici e non) già nei concreti casi del risanamento dei suoli agrari soggetti, nei primi orizzonti, a fenomeni di degrado causati da gestioni agronomiche intensive così come da possibili incidenti ecologici.

Bibliografia

Addiscott T.M., Wagenet R.J.(1985). *Concept of solute leaching in soils: a review of modelling approaches*. J.Soil Sci., 36, 411-424.

Amoozegar-Fard D., Nielsen D.R., Warrick W.W., (1982). Soil solute concentration distribution for spatially varying pore water velocities and apparent diffusion coefficients. Soil Sci. Soc. Am. J., 46, 3-9.

Amoozegar A., Warrick A.W., (1986). *Field measurements of saturated hydraulic conductivity*. In: A. Klute Ed.; Methods of soil Analysis, Part I. Physical and Mineralogical Methods, Monograph Series 9. Am. Soc. Agron., Madison, WI.

ASTM (American Society for Testing Materials), (1984). *Standard practice for evaluating environmental fate models of chemicals*. Am.Soc. Test Mater., Philadelphia, P.A., E9, 78-81

Bear J., (1972). Dynamics of fluids in porous media. Elsevier, New York.

Beven K., Germann P., (1982). *Macropores and water flow in soils*. Water Resour. Res., 18, 1311-1325.

Beven K., (1993) *Prophecy, reality and uncertainty in distributed hydrological modelling*. Adv. in Water Resour., 16, 41-51.

Biggar J.W., Nielsen D.R., (1975). *Spatial variability of the leaching charateristics of a field soil*. Water Resour. Res., 12, 78-84.

Bresler E. and Dagan G., (1979). *Solute dispersion in unsaturated heterogeneous soil at field scale, 2, Applications*. Soil Sci. Soc. Am. J., 43, 467-472.

Bresler E. and Dagan G., (1981). Convective and pore scale dispersive solute transport in unsaturated heterogeneous fields. Water Resour. Res., 17, 1683-1693.

Bresler E. and Dagan G., (1983). Unsaturated flow in spatially variable fields, solute transport models and their application to two fields. Water Resour. Res., 19, 429-435.

Brooks P.M., Corey A.T., (1964). *Hydraulic properties in porous media*. Hydrol. Paper 3, University of Colorado, Fort Collins.

Butters G., Jury W.A., (1989). *Field scale transport of bromide in an unsaturated soil. 2. Dispersion modelling.* Water Resour. Res., 25, 1582-1588.

Carravetta R., (1996). *Il degrado della circolazione sotterranea nell'Italia Meridionale*. Pubbl. Dpt. Ing. Civile, II Università degli Studi di Napoli, 1-7.

Carvallo H.O., Cassel D.K., Hammond J., Bakr A., (1976). *Spatial variability of in situ unsaturated hydraulic conductivity of Maddock sandy loan*. Soil Sci., 31, 315-331.

Cavazza L., (1981). Fisica del terreno agrario. UTET-Torino (Ed.).

Cavazza L., Patruno A., (2005). Terreno agrario. REDA (Ed.).

Ciollaro G., Comegna V., Ruggiero C., (1989). *Spatial variability of soil water status in the field soil*. Acta Horticulturae, 278, 633-642.

Ciollaro G., Comegna V., (1989). Studio della variabilità spaziale delle proprietà idrologiche del suolo mediante il concetto di similitudine. Irrigazione e Drenaggio, 3, 49-56.

Comegna V., Ciollaro G., Ruggiero C., (1989). *Confronto tra metodi di campo e di laboratorio per la misura delle caratteristiche idrologiche del suolo*. Irrigazione e Drenaggio, 3, 67-72.

Comegna V., Vitale C.,(1993). *Space-time analysis of water status in a volcanic Vesuvian soil*. Geoderma, 60, 135-158.

Comegna V., Vitale C., (1996). *Analisi statistiche delle proprietà idrauliche del suolo*. Ed. CUSL, Salerno, 1-181.

Comegna V., Damiani P., D'Anna F., Ruggero C., (1996). Comparison of different field methods for determining hydraulic conductivity curve of a volcanic Vesuvian soil. Geoderma, 73, 231-244.

Comegna V., Coppola A., Sommella A., (1997). Determinazione dei parametri del trasporto chimico in mezzo poroso saturo mediante la riflettometria nel dominio del tempo. Convegno Naz. AIIA, Vol. I, 285:295.

Comegna, V., Coppola, A., Sommella, A., (2001). *Effectiveness of equilibrium and physical non-equilibrium approaches for interpreting solute transport through undisturbed soil columns*. J. Contam. Hydrol., 50, 121-138.

Cvetkovic V., Destouni G., (1989). Comparison between resident and fluxaveraged concentration models for field scale solute transport in the unsaturated zone. Contaminant Transport in Groundwater, Kobus & Kinzebach. Cvetkovic V., Shapiro A.M., Dagan G., (1992). A solute flux approach to transport in heterogeneous formations, 2. Uncertainty analysis. Water Resour. Res., 28, 1377-1388.

Dagan G., Bresler E. (1979). Solute dispersion in unsaturated heterogeneous soil at field scale: Theory, Soil Sci. Soc. Am. J., 43, 461-467.

Dagan G., Bresler E. (1983). Unsaturated flow in spatially variable fields: Derivation of models of infiltration and redistribution. Water Resour. Res., 19, 413-420.

Dagan G., (1989). Flow and Transport in Porous Formations. Springer Verlag Publisher, 465.

Dagan G., (1993). *The Bresler-Dagan model of flow and transport: recent theoretical developments*. In Water flow and solute transport in soils (Ed. Russo and G.Dagan), 13-32. Springler-Verlag, Berlin Heidelberg.

Davidson G. M., Rao P.S.C., Selim M.H. (1977). *Simulation of nitrogen movement, transformation and plant uptake in the root zone*. Proc. of National Conference "Irrigation Return Flow Quality Management", Colorado St. University.

Destouni G. and Cvetkovic V., (1988) *The effect of the heterogeneity on large scale solute transport in the unsaturated zone*, Nordic Hydrological Conference, Rovaniemi.

Destouni G. and Cvetkovic V., (1991). *Field mass arrival of sorptive solute into the groundwater*. Water Resour. Res., 27, 1315-1325.

Destouni G.,(1991). Applicability of the steady-state flow assumption for solute advection in field soils, Water Resour. Res., 27, 2129-2140.

Destouni G., (1992). *The effect of vertical heterogeneity on field scale solute flux*. Water Resour. Res., 28, 1303-1309.

Destouni G., (1992). *Prediction uncertainty in solute flux through heterogeneous soil*. Water Resour. Res., 28, 793-801.

Destouni G. e Graham W., (1995). Field solute transport through an internal heterogeneous soil-groundwater system. Water Resour. Res., 31, 1935-1944.

Di Pietro L. V., Melayah A. (1994). *Modelling water infiltration in unsaturated porous media by interacting lattice gas–cellular automata*. Water Resour. Res., 20, 2785-2792.

Ellsworth T.R, Jury W.A., Ernst F.F., Shouse P.J., (1991). *A three-dimensional field study of solute transport through unsaturated, layered, porous media. I. methodology, mass recovery and mean transport.* Water Resour. Res., 27, 951-965.

Gajem Y.M., Warrick A.W., Myers D.E., (1981). *Spatial dependence of physical properties of typic torrifluvent soil*. Soil Sci. Soc. Am.J., 45, 709-715.

Gelhar L.W., Axness C.L. (1983). *Three-dimensional stochastic analysis of macrodispersion in aquifers*. Water Resour. Res., 19, 161-180.

Ghodrati M., Jury W.A., (1990). *A field study using dyes to characterize preferential flow of water*. Soil Sci. Soc. Am. J., 54, 1588-1563.

Giura R., De Wrachien D., Troisi S., Gandolfi C., Fallico C., (1992). *La salvaguardia delle acque sotterranee*. Gruppo Naz. Delle Catastrofi Idrogeol., CNR Ediz. Bios, Cosenza.

Gupta A., Destouni G., Bergen M.B., (1999). *Modelling tritium and phosphorus transport by preferential flow in structured soil*. J. Contam. Hydrol., 35, 389–407.

Hillel D., (1971). Soil and water, physical principles and processes. Accademic Press Inc., London.

Hillel D., (1998). Environmental soil physics. Accademic Press Inc., London, 771.

Hopmans J.W., Shukking H., Torfs P.J.J., (1988). *Two-dimensional steady state unsaturated flow in heterogeneous soil with autocorrelated soil hydraulic properties*. Water Resour. Res., 24, 2005-2017.

Journel A.G., Huijbregts C.J., (1978). *Mining geostatistics*. Accademic Press Inc., London.

Jones A.J., Wagenet R.J., (1984). In situ estimation of hydraulic conductivity using simplified methods. Water Resour. Res., 20, 1620-1626.

Jury W.A., (1982). *Simulation of transport using a transfer function model*. Water Resour. Res., 18, 363-368.

Jury W.A., Sposito G., (1985). *Field calibration and validation of solute transport models for the unsaturated zone*. Soil Sci. Soc. Am. J., 49, 1331-1341.

Jury A.W., Russo D., Sposito G. (1987), *The spatial variability of water and* solute transport properties in unsaturated soil, Hilgardia, 55, 1-31.

Jury A., Roth K., (1990). *Transfer functions and solute movement through soil*. Birckhäuser Verlag, 226.

Jury W.A., Gardner W.R., Gardner W.H., (1991). *Soil physics*. Wiley, NY, 5th Ed., 327.

Jury A.W., Fluhler H. (1992). *Transport of chemicals through soil: Mechanisms, Models and Field Applications*. Adv. in Agronomy 47, 141-195.

Kachanosky R.G., Pringle E., Ward A. (1992). *Field measurement of solute travel time using time domain reflectometry*. Soil Sci. Soc. Am. J., 56, 47-52.

Kladivko E.J., Van Scoyoc G.E., Monke E.J., Oates K.M., Pask W., (1991). *Pesticide and nutrient movement into subsurface tile drains on a silt loam soil in Indiana*. J. Environ. Qual., 20, 264-270.

Klute A., Dirksen C., (1986). *Hydraulic conductivity and diffusivity: Laboratory methods*. In: Klute A., ed., Methods of soil analysis, Part 1: Physical and Minerological Methods, Monograph 9. Am. Soc. Agrom., Madison, WI.

Konikov L.F., Bredehoft J.D., (1992). *Groundwater models cannot be validated*. Adv. in Water Resour., 15, 75-83.

Kutilek M., Nielsen D.R. (1994). Soil Hydrology. Catena Verlag. Geoscience Publisher.

Matheron G., Marsily de G., (1980). Is transportation in porous media always diffusive? A counter example. Water Resour. Res., 16, 901-917.

McKay M.D., Beckman R.J., Conover W.J., (1979). A comparison of three methods for selecting values of input variables in the analysis of output from a computer code. Technometrics, 21 (2), 37-46.

Miller E.E., Miller R.D., (1956). *Physical theory for capillary flow phenomena*. J. Appl. Phys., 27, 324-332.

Mualem Y., (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resour. Res., 12, 513-522.

Nielsen D.R., Biggar J.W., (1962). *Miscible displacement in soils: Theoretical considerations*. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 26, 216-221.

Nielsen D.R., Biggar J.W. Erh K.J., (1973). *Spatial variability of field measured soil water properties*. Hilgardia, 42, 215-259.

Nielsen D.R., Reichardt F., Wierenga P.J., (1983). *Characterization of field measured soil water properties*. Proceedings of Symposium on Isotope and Radiation Techniques in Soil Physics and Irrigation Studies: International Atomic Energy Agency, Vienna.

Nielsen D.R., van Genuchten M.Th., Biggar J.W., (1986). *Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone*. Water Resour. Res., 22, 89S-108S.

Richards L.A., (1932). *Capillary conduction of liquids through porous media*. Physics, 1, 318-333.

Romano N. (1993). Use of inverse method and geostatistics to estimate soil hydraulic conductivity for spatial variability analysis. Geoderma, 60, 169-186.

Romano N., (2000). *Applicazioni di tecniche geostatistiche per la caratterizzazione idraulica dei suoli*. Riv. di Ing. Agr., 4, 216-225.

Romano N., Palladino M., (2002). *Prediction of soil water retention using soil physical data and terrain attributes*. Journal of Hydrology, 265 (1/4), 56-75.

Roth K., Jury W.A., Fluhler H., Attinger W., (1991). *Field scale transport of chloride through an unsaturated field soil*. Water Resour. Res., 27, 2533-2541.

Roth K., (1996). Lectures notes in soil physics. University of Hohenheim.

Russo D., Bresler E., (1980). *Field determination of soil hydraulic properties for statistical analysis*. Soil Sci. Soc. Am. J., 44, 697-702.

Russo D., Bresler E., (1981). Soil hydraulic properties as a stochastic processes. Soil Sci. Soc. Am. J., 45, 682-687.

Russo D., (1991). Stochastic analysis of simulated vadose solute transport in a vertical cross section of heterogeneous soil during nonsteady water flow. Water Resour.Res., 27, 267-283.

Russo D. and Moshe B.,(1992). *Statistical analysis of spatial variability in unsaturated flow parameters*. Water Resour. Res., 28, 1911-1925.

Santini A., Ciollaro G., (1988). *Determinazione delle caratteristiche idrauliche del suolo con un metodo di stima dei parametri*. Atti del XXI Convegno di Idraulica e Costruzioni Idrauliche, l'Aquila, parte I, 341-358.

Santini A. (1992). *Modelling water dynamics in the soil-plant-atmosphere system for irrigation problems*. Excerpta, 6, 133-166.

Santini A., (1994). Aspetti idrologici della conservazione del suolo. Riv. di Agronomia, 28, 258-272.

Santini A., Romano N., Ciollaro G., Comegna V., (1995). Evaluation of a laboratory inverse method for determining unsaturated hydraulic properties of a soil under different tillage practices. Soil Science, 160, 340-351.

Sassner M., Jensen K.H., Destouni G., (1994). *Chloride migration in heterogeneous soil. 1 Experimental methodology and results.* Water Resour. Res., 30, 735-745.

Sassner M., Jensen K.H., Destouni G., (1994). *Chloride migration in heterogeneous soil. 2 Stochastic modelling*. Water Resour. Res., 30, 747-758.

Schulin R., van Genuchten M.Th. Flühler H. and Ferlin P., (1987). *An* experimental study of solute transport in a stony field soil. Water Resour. Res., 23, 1785-1794.

Selim M.H. (1992). *Modelling the transport and retention of inorganics in soils*. Adv. in Agronomy, 47, 331-385.

Severino G. and Santini A., (2000). *Studio del trasporto di pesticidi in suoli eterogenei parzialmente saturi*. 27° Convegno di Idraulica e Costruzioni Idrauliche.

Severino G., Santini A., Sommella A., (2003) *Determining the soil hydraulic conductivity by means of a field scale internal drainage*. J. Contam. Hydrol., 273, 234-248.

Severino G., Indelman P., (2004). Analytical solutions for reactive transport under Infiltration-Redistribution Cycle. J. Contam. Hydrol., 70, 89-115. Severino G. and Santini A., (2004). Un modello di trasporto di pesticidi in suoli eterogenei. Riv. di Ing. Agr., 2, 33-42. Simmons C.S. Nielsen D.R., Biggar J.W., (1979). Scaling of field-measured soilwater properties. Hilgardia, 47, 77-173.

Smith L., Freeze R.A., (1979a). *Stochastic analysis of steady state groundwater flow in a bounded domain, I, one-dimensional simulation.* Water Resour. Res. 15, 521-528.

Smith E.R., Diekkruger B., (1996). *Effective soil water characteristic and ensemble soil water profiles in heterogeneous soils*. J. Geophysical Res., 32, 1993-2002.

Sposito G., Jury W., Gupta V.K., (1986). Fundamental problems in the stochastic convection-dispersion model of solute transport in aquifers and field soils. Water Resour. Res., 22, 77-88.

Tietje O., Tapkenhinrichs M., (1993). *Evaluation of pedo-transfer function*. Soil Sci. Soc. Am. J., 57, 1088-1095.

Tomer M.D., Clothier B.E., Vogeler I., Green S., (1999). *A Dielectric water content relationship for sandy volcanic soils in New Zeland*. Soil Sci. Soc. Am. J., 63, 777-781.

Topp G.G., Davis J.L., Annan A.P., (1980). *Electromagnetic determination of soil water content measurements in coaxialtransmission lines*. Water Resour. Res., 16, 574-582.

van Genuchten M.Th., Wierenga P.J (1977). Mass transfer studies in sorbing porous media: II Experimental evaluation with tritium (${}^{3}H_{2}O$). Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 272-278.

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. (1986). Solute dispersion coefficient and retardation factor. In A. Klute (Ed) Methods of soil analysis, Part 1° e 2° Agronomy J.

Vanclooster M., Mallants D., Diels J., Feyen J. (1993). *Determining local-scale solute transport parameters using time domain reflectometry (TDR)*. J. Hydrol., 148, 93-107.

Viera S.R., Hatfield J.L., Nielsen D.R., Biggar W., (1983). *Geostatistical theory* and application to variability of some agronomical properties. Hilgardia, 51, 1-25

Warrick A.W., Mullen G.J., Nielsen D.R, (1977b). *Scaling field-measured soil hydraulic properties using a similar media concept*. Water Resour. Res., 15, 355-362.

White R.E., Heng L.K., Edis R.B., (1998). *Transfer function approach to modeling solute transport in soils*. In Physical Nonequilibrium in Soils, modeling and application, H. Magdi Selim (Ed), Chelsea, Michigan.

Ringraziamenti

Molte sono le persone che desidero ringraziare per avermi consentito di svolgere l'esperienza molto ricca del Dottorato di Ricerca.

In primo luogo rivolgo un doveroso ringraziamento al prof. Alessandro Santini per avermi concesso l'opportunità di svolgere questa esperienza; desidero poi dire grazie al coordinatore del Dottorato di Ricerca prof Antonio Cioffi, al tutore prof. Guido D'Urso al mio relatore prof. Angelo Sommella ed all'ingegnere Gerardo Severino i quali nel corso di questi anni hanno sostenuto con interesse le tematiche oggetto delle mie attività di Dottorato, incentivandomi e spronandomi con utili consigli. Analoga gratitudine poi vorrei esprimere nei confronti dei professori Nunzio Romano e Antonio Coppola.

Un sentito ringraziamento è quindi indirizzato a tutte le componenti del Dpt. Di Ingegneria Agraria ed Agronomia del Territorio, in particolare a Paola di Fiore e Aldo Esposito, i quali si sono prodigati presso il laboratorio mettendomi a disposizione l'attrezzatura e i materiali per condurre le ricerche applicative riferite alla mia tesi, nonché per avermi fornito la loro qualificata esperienza tecnica.

Devo poi ringraziare i professori Georgia Destouni e Vladimir Cvetkovic del Dpt.of Water Resources Engineering del Royal Institute of Technology di Stoccolma, per avermi ospitato ed illuminato insieme all'ingegnere Gerardo Severino sull'importanza e sulle potenzialità della teoria stocastica del trasporto nei mezzi porosi eterogenei.

Ringrazio infine i miei colleghi ed amici Mario Palladino, Giovanni Battista Chirico, Benedetto (Fabrizio) Sica e Ugo Lazzaro, i quali mi sono stati vicino fornendomi quel necessario sostegno morale di cui ogni Dottorando necessita.

the y

Misura del contenuto idrico mediante riflettometria nel dominio del tempo (TDR)

Misura del contenuto idrico mediante riflettometria nel dominio del tempo TDR

Il metodo della *riflettometria nel dominio del tempo (TDR)* per la misura del contenuto idrico del suolo è stato introdotto in fisica del suolo da *Topp et al.* (1980).

Tale metodo prevede la misura delle costanti di propagazione di onde o segnali elettromagnetici (*EM*) nel terreno. Velocità di propagazione ed attenuazioni dipendono infatti dalle proprietà fisiche del mezzo, in particolare dal contenuto idrico θ e dalla conducibilità elettrica apparente EC_a . All'atto della misura viene generato mediante un tester (molto impiegato è il tester della Tektronix modello 150xB/C) un impulso elettrico che si propaga lungo una linea di trasmissione (antenna) a due o tre conduttori metallici [Fig.a.1], inseriti nel terreno, che fungono da elettrodi, mentre il terreno stesso agisce da dielettrico.



Fig.a.1: Geometria delle sonde TDR a due e tre guide conduttrici.

I conduttori rappresentano guide per le onde *EM* ed il segnale si propaga nel mezzo come onda piana; all'estremità della linea di trasmissione il segnale viene riflesso e rinviato al ricevitore *TDR*. Il tempo Δt che intercorre tra la partenza dell'impulso e la ricezione del segnale riflesso è proporzionale alla costante dielettrica ε del suolo e pertanto al contenuto idrico volumetrico del suolo (la costante dielettrica dell'acqua è pari a 81, mentre quella del suolo e dell'aria sono rispettivamente $\cong 10$ e $\cong 1$).

Topp et al. (1980) hanno dimostrato che ε è funzione principalmente di θ e solo marginalmente dipende dal tipo di terreno, dalla massa volumica apparente, contenuto salino e temperatura.

Invocando la teoria dei campi elettromagnetici, è possibile valutare, la velocità media di propagazione v del segnale lungo una linea di trasmissione di lunghezza L, la seguente relazione:

$$v = \frac{2L}{\Delta t} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}} \tag{a.1}$$

In cui c è la celerità (ovvero la velocità della luce nel vuoto).

In [Fig.a.2] è riportato il grafico di una ipotetica registrazione (traccia) relativa ad un mezzo poroso omogeneo: in ascisse è rappresentato il tempo, in ordinate l'ampiezza dell'impulso. Come si può rilevare dalla figura, è possibile individuare il punto B corrispondente all'ingresso del segnale nel suolo ed il tempo Δt_s impiegato dall'impulso per percorrere tutta la linea di trasmissione e tornare indietro dopo la riflessione subita all'estremità.



Tempo

Fig.a.2: Diagramma Tensione vs Tempo riferito ad una sonda bifilare infissa verticalmente nel suolo.

Dalla equazione (a.1) è poi possibile ricavare il valore della costante dielettrica ε attraverso la misura del solo tempo di transito del segnale Δt mediante l'espressione:

$$\varepsilon = \left(\frac{c\Delta t}{2L}\right)^2 \tag{a.2}$$

Un polinomio di terzo grado del tipo:

$$\theta = -0.053 + 0.0292\varepsilon + 5.5^{-4}\varepsilon^2 + 4.3^{-6}\varepsilon^3 \tag{a.3}$$

consente infine di legare $\varepsilon e \theta$.

Il polinomio sopra riportato cade in difetto nel caso di suoli organici e vulcanici (Tomer et al., 1999). È stato necessario quindi ricavare una curva specifica di calibrazione per il suolo allo studio che di seguito viene riportata nella rappresentazione di [Fig.a.3].



Fig.a.3: Curva di taratura ottenuta su suolo andico (Ponticelli).

In [Fig.a.4] è mostrata unitamente al *tester* [Fig.a.5] la trincea realizzata lungo la maggiore dimensione della parcella per la collocazione in posizione delle sonde *TDR* a differenti profondità del profilo.



<u>Fig.a.4</u>: Trincea realizzata per il posizionamento delle sonde TDR.



Fig.a.5: Tester della Tektronix impiegato per la misura del contenuto idrico volumetrico.

Misura del potenziale matriciale mediante metodo tensiometrico

Misura del potenziale matriciale mediante metodo tensiometrico

La misura in sito del potenziale è stata effettuata mediante tensiometri con capsule in ceramica porosa aventi le seguenti caratteristiche tecnologiche:

Tabella.a.1: Caratteristiche tecnologiche delle capsule porose impiegate per le misure di pieno campo.

Porosità (µm)	Punto di bolla (<i>bar</i>)	Conduttanza $K(cm^3 s^{-1}mbar^{-1})$
1.0	1.0	5.80E-06

Il rilievo del potenziale è stato effettuato con trasduttore del tipo *estensimetrico* con fondo scala di *1.0 bar* ed una sensitività $S=10^4$ mmbar/cm³.

Conseguentemente il tempo di risposta complessivo in acqua dell'insieme capsula-trasduttore, è risultato: $\tau = \frac{1}{KS} = 1.8s$.

Il trasduttore di pressione è stato collegato (vedasi Fig.a.1), per l'acquisizione automatica dei dati, ad un *microdatalogger "Tensimeter"* della *Eikelcamp*.



<u>Fig.a.1</u>: Accoppiamento tensiometro-tensicorder della Eikelcamp impiegato per l'acquisizione in automatico del potenziale matriciale.

Misura della concentrazione ionica mediante ionometria selettiva

Misura della concentrazione ionica mediante ionometria selettiva

La misura della concentrazione dello ione cloro Cl è stata eseguita in laboratorio adottando il seguente protocollo:

- ✓ 100 g di terreno rimaneggiato, prelevato in campo mediante sonda *Edelman*, sono stati essiccati a $105^{\circ}C$ e quindi setacciati su staccio da 2 *mm*.
- ✓ Il terreno essiccato è stato posto a contatto con 200 g di acqua distillata in modo da formare una sospensione nel rapporto ponderale 1:2.
- ✓ La sospensione è stata agitata più volte e poi lasciata a riposo per 24 ore.
- \checkmark La sospensione è stata filtrata con filtro della *Millipore* da 0.23 μm .
- ✓ La concentrazione dello ione *Cl* nel filtrato è stata rilevata con uno ionometro della *Methrom* (*modello* 781).
- ✓ La sensitività minima dell'elettrodo ionospecifico (*modello 60502-120*) è di $5 \ 10^{-5} M$.
- ✓ Il volume minimo di soluzione su cui è stata effettuta la misura di concentrazione è di 5 cm^3 .



Fig.a.1: Ionometro per la determinazione della concentrazione del Cl⁻.

Misura della conducibilità idrica a saturazione, in pieno campo con il metodo del pozzo trivella o Test di Amoozegar e Warrick (1986)

Metodo del pozzo trivella o Test di Amoozegar e Warrick (1986)

Per eseguire questo test è necessario:

- Creare nel suolo, mediante un campionatore *Edelman*, un pozzetto
 [Fig.a.1] di assegnato diametro e di assegnata profondità.
- ✓ Riempire il pozzetto con acqua.
- ✓ Misurare nel pozzetto l'escursione del pelo libero dell'acqua nel tempo.



Fig.a.1: Schema del pozzetto realizzato per la misura dell'abbassamento del pelo libero dell'acqua.

Il computo della conducibilità idrica a saturazione viene quindi eseguito come segue:

Supponendo che il gradiente idraulico sia *unitario* è possibile scrivere invocando la *legge di Darcy*:

$$Q(t_i) = KA(t_i) = 2K\pi r(h(t_i) + r/2)$$
(a.1)

Si calcola l'area $A(t_i)$ interessata dal processo di infiltrazione dell'acqua nel suolo al tempo generico t_i con la seguente relazione:

$$A(t_i) = 2\pi r h(t_i) + \pi r^2 \qquad (a.2)$$

in cui *r* rappresenta il raggio del pozzetto e $h(t_i)$ il livello del pelo libero dell'acqua nel pozzetto al tempo t_i .
Se durante l'intervallo temporale dt si ha una escursione del pelo libero di dh, la quantità d'acqua infiltrata nel suolo risulterà essere data da:

$$Q(t_i) = -\pi r^2 \frac{dh}{dt} \tag{a.3}$$

Sostituendo la *a*.2 nella *a*.3 si ha:

$$2K\pi rh\left(t_i + r/2\right) = -\pi r^2 \frac{dh}{dt}$$
(a.4)

Integrando tra i limiti:

$$t_{i}=t_{1}, h(t_{i})=h(t_{1}) \text{ e } t_{i}=t_{n}, h(t_{i})=h(t_{n}), \text{ si ottiene:}$$

$$\frac{2K}{r} = (t_{n}-t_{1}) = \ln(h(t_{1})+\frac{r}{2}) - \ln(h(t_{n})+\frac{r}{2}) \qquad (a.5)$$

Passando ai logaritmi e riorganizzando i termini si ha:

$$K = 1.15r \frac{\ln(h(t_1) + \frac{r}{2}) - \ln(h(t_n) + \frac{r}{2})}{t_n - t_1} = 1.15(tg\alpha)r$$
(a.6)

Passando alla rappresentazione $(h(t_1) + r/2)$ vs t su scala semilogaritmica si ottiene una retta con pendenza $tg \alpha$ [Fig.a.2].



<u>Fig.a.2</u>: Valori log(h+r/2) vs t impiegati per la stima di tg α .



Nella [Fig.a.3] che segue è riportata l'attrezzatura di campo impiegata per la misura della conducibilità idraulica.

<u>Fig.a.3</u>: Attrezzatura di campo impiegata per la misura della conducibilità idraulica.