

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"

in consorzio con
SECONDA UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
UNIVERSITÀ "PARTHENOPE" NAPOLI

in convenzione con
ISTITUTO PER L'AMBIENTE MARINO COSTIERO
C.N.R. STAZIONE ZOOLOGICA "ANTON DOHRN"

Dottorato in Scienze ed Ingegneria del Mare
XXV ciclo

Tesi di Dottorato

Trattamento dei sedimenti contaminati nelle aree costiere
mediante tecniche di capping

Relatore:
Prof. Michele Di Natale
Co-relatore:
Prof. Dino Musmarra

Candidata:
Bortone
Immacolata

Coordinatore del Dottorato:
Prof. Alberto Incoronato

A.A.2011/2012

Indice

<i>Introduzione</i>	1
<i>Capitolo I - La problematica dei sedimenti contaminati</i>	4
I.1. <i>Caratteristiche dei sedimenti</i>	4
I.2. <i>La contaminazione dei sedimenti</i>	8
I.3. <i>Sorgenti di contaminazione</i>	11
I.4. <i>Tipologie di contaminazione dei sedimenti</i>	12
I.5. <i>Vie e modalità di esposizione</i>	18
<i>Capitolo II – Normativa tecnica sui sedimenti contaminati</i>	22
II.1. <i>Normativa comunitaria</i>	22
II.2. <i>Normativa italiana</i>	26
II.3. <i>Normativa internazionale</i>	29
<i>Capitolo III – Fenomeni di trasporto degli inquinanti nei letti di sedimenti</i>	34
III.1. <i>Diffusione molecolare</i>	35
III.2. <i>Advezione</i>	38
III.3. <i>Adsorbimento</i>	40
III.4. <i>Bioturbazione</i>	43
III.5. <i>Degradazione</i>	52
III.6. <i>Deposizione e risospensione</i>	53
III.7. <i>Equazione di trasporto degli inquinanti</i>	54
<i>Capitolo IV – Tecniche di bonifica. Progettazione di un sediment capping</i>	57
IV.1. <i>Tecniche di bonifica per sedimenti contaminati</i>	57
IV.1.1 <i>Trattamenti Biologici</i>	59
IV.1.2. <i>Trattamenti Fisico-Chimici</i>	62
IV.1.3. <i>Trattamenti Termici</i>	65
IV.2. <i>Sediment capping</i>	66
IV.2.1. <i>Progettazione di un sediment capping</i>	68
IV.2.2. <i>Caratteristiche di un sediment capping</i>	73
IV.2.2.1. <i>Materiali del capping</i>	76
IV.2.2.2. <i>Tecniche di messa in opera</i>	80
IV.2.3. <i>Modellazione di un sediment capping</i>	85

<i>Capitolo V – Applicazione del modello CoreTRans ad un caso studio</i>	<i>93</i>
V.1. Lago Hartwell (USA).....	93
V.2. Scenari di studio.....	99
V.3. Parametri di input per il modello numerico.....	99
<i>Capitolo V – Risultati.....</i>	<i>105</i>
VI.1. Trasporto di PCB.....	106
VI.1.1. Dinamica naturale di PCB.....	112
VI.2. Trasporto in presenza di sediment capping.....	115
VI.2.1. Caso A: sediment capping spessore 10 cm.....	115
VI.2.2. Caso B: sediment capping spessore 20 cm.....	118
VI.2.3. Caso C: sediment capping spessore 30 cm.....	120
VI.3. Confronti ed ulteriori considerazioni.....	123
<i>Conclusioni.....</i>	<i>127</i>
<i>Appendice.....</i>	<i>129</i>
Appendice A. Standard di qualità.....	129
Appendice B. CoReTrans.....	140
<i>Bibliografia.....</i>	<i>152</i>

Indice delle Figure

<i>Figura I. 1 - Formazione dei sedimenti.</i>	5
<i>Figura I. 2 -Granulometria dei sedimenti.</i>	7
<i>Figura I. 3 - Digramma di Hjulstrom delle velocità di sedimentazione e di risospensione.</i>	8
<i>Figura I. 4 -Meccanismi di interazione tra contaminanti e sedimenti.</i>	10
<i>Figura I. 5 -Vie di esposizione con sedimenti contaminati.</i>	20
<i>Figura II. 1 - Suddivisione in regioni degli USA attuata dall'EPA (da Baciocchi et al. 2009).</i>	30
<i>Figura III. 1 - Fenomeni di trasporto nei sedimenti.</i>	35
<i>Figura III. 2 - Un esempio di vari organismi bentonici e come influenzano il destino dei contaminanti e dei trasporti nel letto sedimenti (tratto da Rhoads, 1974).</i>	44
<i>Figura III. 3 - Intensità dell'attività di bioturbazione a seconda della profondità dei sedimenti (Palermo et al., 1998).</i>	45
<i>Figura III. 4 - Diagramma schematico della colonna di sedimenti con tre strati attivi biologici 1, 2, 3 e un sottostante strato omogeneo 4 (con nessuna miscelazione).</i>	49
<i>Figura III. 5 - Modello cilindrico schematico che rappresenta uno strato di sedimenti con fenomeni di bioturbazione nella parte superiore e il corrispondente profilo di concentrazione risultante nell'acqua interstiziale (Aller, 2001).</i>	51
<i>Figura IV. 1 - Tecniche di intervento su sedimenti contaminati.</i>	58
<i>Figura IV. 2 - Sediment capping (Palermo et al., 1998).</i>	66
<i>Figura IV. 3 - Schema delle fasi di progetto di un intervento di sediment capping in situ (Palermo et al., 1998).</i>	69
<i>Figura IV. 4 - Esempio di configurazione di capping in situ (Blasland and Bouck engineers, 1990).</i>	78
<i>Figura IV. 5 - Spargimento mediante betta (Palermo et al., 1998).</i>	81
<i>Figura IV. 6 - Spargimento mediante draga (Palermo et al., 1998).</i>	81
<i>Figura IV. 7 - Spargimento mediante condotta (Palermo et al., 1998).</i>	81
<i>Figura IV. 8 - Spargimento mediante una betta in movimento (Palermo et al., 1998).</i>	82
<i>Figura IV. 9 - Condotta con dispositivo di dissipazione (Palermo et al., 1998).</i>	82
<i>Figura IV. 10 - Diffusore sommerso (Palermo et al., 1998).</i>	83
<i>Figura IV. 11 - Betta con spandisabbia (Palermo et al., 1998).</i>	83
<i>Figura IV. 12 - Draga a tramoggia (Palermo et al., 1998).</i>	84
<i>Figura IV. 13 - Modello di schematizzazione di un sediment capping passivo (a) e attivo (b).</i>	86
<i>Figura IV. 14 - Flussi in un sediment capping e nei sedimenti (Palermo et al., 1998).</i>	87
<i>Figura IV. 15 - Rappresentazione schematica dei vari componenti del capping (Reible e al., 2003)</i>	90
<i>Figura V. 1 - Inquadramento territoriale del lago Hartwell (South Carolina, USA).</i>	94
<i>Figura V. 2 -Lago Hartwell (South Carolina, USA).</i>	94
<i>Figura V. 3 - Localizzazione dei transetti nel lago Hartwell (Brenner et al., 2004).</i>	96

Figura V. 4 – Percentuali di concentrazioni dei congeneri di PCB per il transetto T-IA rispettivamente alle profondità di 2,50 cm(a), 7,50 cm (b) e 72,50 cm (c).	97
Figura V. 5 – Profilo di concentrazioni di PCB totali nel transetto T-IA.	97
Figura V. 6 – Percentuali di concentrazioni dei congeneri di PCB per il transetto T-IB rispettivamente alle profondità di 2,50 cm(a), 7,50 cm (b) e 72,50 cm (c).	98
Figura V. 7 – Profilo di concentrazioni di PCB totali nel transetto T-IB.....	98
Figura V. 8 – Modelli di rappresentazione di sedimenti contaminati senza ricoprimento (a) e con ricoprimento (b).	100
Figura VI. 1 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB per effetto del solo meccanismo di diffusione al variare di D_{eff}	108
Figura VI. 2 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB per effetto dei meccanismi di diffusione e bioturbazione al variare di h_{bio}	109
Figura VI. 3 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB per effetto dei meccanismi di diffusione ed adsorbimento al variare di K_D	110
Figura VI. 4 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB per effetto dei meccanismi di diffusione e degradazione al variare di λ	111
Figura VI. 5 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{bio}=5cm$)...	113
Figura VI. 6 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{bio}=10cm$).	113
Figura VI. 7 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{bio}=5cm$) ...	114
Figura VI. 8 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{bio}=10cm$) .	114
Figura VI. 9 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{cap}=10$ cm e $h_{bio}=5cm$).....	116
Figura VI. 10 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{cap}=10$ cm e $h_{bio}=10$ cm).....	116
Figura VI. 11 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{cap}=10$ cm e $h_{bio}=5$ cm).....	117
Figura VI. 12 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{cap}=10$ cm e $h_{bio}=10$ cm).....	117
Figura VI. 13 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{cap}=20$ cm e $h_{bio}=5$ cm).....	118
Figura VI. 14 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{cap}=20$ cm e $h_{bio}=10$ cm).....	119
Figura VI. 15 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{cap}=20$ cm e $h_{bio}=5$ cm).....	119
Figura VI. 16 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{cap}=20$ cm e $h_{bio}=10$ cm).....	120
Figura VI. 17 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{cap}=30$ cm e $h_{bio}=5$ cm).....	121

Figura VI. 18 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{cap}=30$ cm e $h_{bio}=10$ cm).....	121
Figura VI. 19 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{cap}=30$ cm e $h_{bio}=5$ cm).....	122
Figura VI. 20 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{cap}=30$ cm e $h_{bio}=10$ cm).....	122
Figura VI. 21 - Andamento del flusso di PCB totali Φ nel tempo al variare di h_{cap} e h_{bio} in T-IA.....	124
Figura VI. 22 - Andamento dei flussi di PCB totali nel tempo al variare di h_{cap} e h_{bio} in T-IB.....	125
Figura B. 1 - Schema della struttura di CoReTranS.....	141
Figura B. 2 - Interfaccia grafica di CoReTranS.	142
Figura B. 3 - Come aggiungere un meccanismo al modello.	142
Figura B. 4 - Caricamento o salvataggio di dati nel modello.	143
Figura B. 5 - Plug in o stima dei parametri del modello.	143
Figura B. 6 - Selezione della condizione iniziale del modello.....	144
Figura B. 7 - Selezione della condizione a contorno per il modello.....	144
Figura B. 8 - Esempio di (a) un profilo di concentrazione di acqua interstiziale di un contaminante; (b) concentrazione di contaminanti in forma di tabella, e, (c) sintesi del modello di simulazione visualizzati nella GUI.....	145
Figura B. 9 - Schematizzazione degli oggetti nel modello.....	146

Indice delle Tabelle

Tabella I. 1 –Interazioni tra contaminanti e sedimenti.....	10
Tabella III. 1- Porosità in funzione della profondità di sedimento.	38
Tabella III. 2- Valori dei coefficienti a_K e b_K per contaminanti organici nell'equazione (III.19).....	42
Tabella V. 1 - Caratteristiche del lago Hartwell.....	93
Tabella V. 2 - Valori dei parametri utilizzati nel modello per i transetti T-IA e T-IB.....	103
Tabella V. 3 - Coefficienti D_{bio} al variare dello spessore del capping h_{cap} rispettivamente nei transetti T-IA e T-IB.....	104
Tabella V. 4 - Coefficienti k_{bl} e η al variare di h_{cap} e h_{bio} rispettivamente nei transetti T-IA e T-IB.	104
Tabella VI. 1 - Concentrazioni di PCB totali all'interfaccia nel tempo al variare di h_{cap} in T-IA e T-IB per $h_{bio}=5cm$	126
Tabella VI. 1 - Concentrazioni di PCB totali all'interfaccia nel tempo al variare di h_{cap} in T-IA e T-IB per $h_{bio}=10cm$	126
Tabella A. 1 - Standard di qualità europei per le acque superficiali.....	131
Tabella A. 2 - Concentrazioni Soglia di Contaminazione per suolo e sottosuolo ai sensi della D.Lgs. 152/2006.	134
Tabella A. 3 - Standard di qualità italiani nella colonna d'acqua per le sostanze di priorità.....	136
Tabella A. 4 - Standard di qualità ambientale nella colonna d'acqua per alcune delle sostanze non appartenenti all'elenco di priorità.	138
Tabella A. 5 - Standard di qualità dei sedimenti (acque marino-costiere e di transizione).	138
Tabella A. 6 - Standard di qualità ambientale nei sedimenti (corpi idrici marino-costieri e di transizione) per altre sostanze non appartenenti all'elenco di priorità.	139
Tabella A. 7 - Standard di qualità del biota per la determinazione dello stato chimico (1) (2).	139
Tabella B. 1 - Equazioni costitutive del modello CoReTranS.	150

Introduzione

Dagli anni cinquanta ad oggi è andato sempre aumentando lo sviluppo e lo sfruttamento della fascia costiera ed il derivante impatto antropico su di essa, conseguente ad un elevato numero di attività industriali insediatesi sulla costa e un aumento dei traffici marittimi, sia in aree portuali che non. Da tali attività industriali e commerciali deriva la contaminazione, diretta delle acque marine mediante sversamenti fognari, acque industriali, attività cantieristiche ed indiretta dei sedimenti marini.

I sedimenti costituiscono il sito preferenziale di accumulo per molte sostanze inquinanti ed, in qualche modo, conservano a lungo gli effetti degli eventi di contaminazione susseguitisi nel tempo. La contaminazione dei sedimenti presenti in un corpo idrico non provoca soltanto un peggioramento della qualità delle acque ma comporta anche un rischio continuo e a lungo termine per gli ecosistemi e la salute umana a causa della diffusione e risospensione dei contaminanti nella colonna d'acqua ed al trasferimento degli inquinanti ai vari livelli trofici attraverso la catena alimentare. Una buona qualità dei sedimenti risulta essenziale per migliorare l'ambiente marino e di conseguenza per la salute di tutti quegli organismi che, pur non vivendo perennemente a contatto col sedimento, nutrendosi del benthos, possono accumulare nei loro tessuti sostanze chimiche tossiche attraverso fenomeni di bioaccumulo e biomagnificazione.

La valutazione quantitativa degli effetti ecologici immediati sui sedimenti contaminati è una questione controversa, in quanto i rischi possibili nel corso del tempo sono piuttosto difficili da valutare. A tal proposito, poiché sia gli effetti che i rischi sono legati alle concentrazioni di contaminante, è necessario quindi sviluppare modelli che simulino la variazione di concentrazioni negli strati di sedimenti e nella colonna d'acqua sovrastante ed utilizzare adeguate tecniche in grado di contenere e diminuire la contaminazione nel corso del tempo.

La quantità complessiva di sedimenti contaminati in Italia come in molti paesi d'Europa non è stata ancora stimata (Power, 2002), ma i dati raccolti negli Stati Uniti rivelano le possibili dimensioni del problema nei paesi industrializzati. L'Agenzia di protezione ambientale americana (US-EPA) infatti ha stimato che i sedimenti contaminati rappresentano il 20% dei siti contaminati di priorità nazionale (US EPA, 2005b), mentre l'agenzia di qualità National Survey stima che circa il 12% dei sedimenti sottostanti le acque superficiali interne sono contaminate da oltre 97 diverse specie di sostanze chimiche con probabili effetti nocivi alla vita acquatica associati (US EPA, 1997b).

Una delle tecniche più utilizzate per anni per risolvere il problema dei sedimenti contaminati è stata la semplice escavazione di questi mediante tecniche di dragaggio (finalizzate anche al mantenimento della navigabilità delle vie d'acqua, ad aumentare la batimetria del fondale e prevenire allagamenti conseguenti all'insabbiamento alle foci dei fiumi), con il successivo trasferimento dei materiali dragati direttamente in discarica oppure in appositi impianti di trattamento. Tale tecnica però, non è risolutiva e presenta palesi svantaggi, associati ai rischi dovuti alla fase di scavo, movimentazione e trasporto, a cui si aggiungono i grandi volumi di sedimenti associati generalmente difficili e costosi da gestire. Il conferimento in discarica inoltre ha costi sempre maggiori e non sempre le strutture ricettive, che forniscono la loro disponibilità, hanno risorse e tecnologie per una gestione all'avanguardia del materiale stesso. Nasce, quindi, l'esigenza di sviluppare idonee ed efficienti tecnologie di bonifica in situ che siano in grado di ridurre i rischi su elencati ed i costi di gestione dei sedimenti. Tra queste si elenca la tecnica del "*sediment capping*", oggetto di studio del seguente lavoro di tesi. Tale tecnologia consiste essenzialmente nel confinamento passivo *in situ* dei sedimenti limitando in tal modo la risospensione e diffusione della contaminazione nella colonna d'acqua sovrastante.

Nella prospettiva dell'applicazione di un *sediment capping*, nel seguente lavoro, si sono individuate le variabili di processo e i principali meccanismi chimico-fisici che ne influenzano il dimensionamento, applicandole poi ad un caso studio. A tal fine è stato utilizzato un modello predittivo di trasporto di contaminanti in grado di verificare l'efficacia della soluzione adottata nel breve, medio e lungo termine, con l'applicazione del modello a diverse ipotesi di spessore di ricoprimento. I risultati hanno dimostrato che la tecnica di *capping* può essere una valida soluzione in diverse condizioni.

In particolare il lavoro è stato strutturato come segue.

Il capitolo I introduce il problema del trattamento dei sedimenti, illustrandone le cause e le varie tipologie di contaminazione, con i possibili rischi associati sia per l'uomo che le

specie acquatiche. Una panoramica sulla normativa italiana, comunitaria e le linee guida internazionali inerenti la bonifica dei sedimenti contaminati è riportata poi nel capitolo II. Nel capitolo III si analizzano i meccanismi che maggiormente influenzano il trasporto di contaminanti nei letti di sedimenti, esaminando come questi sono importanti al fine di predire l'andamento della contaminazione nel tempo. Nel capitolo IV, invece, sono introdotte le diverse tecniche di bonifica per sedimenti contaminati, focalizzando poi l'attenzione su quella del *sediment capping*, di cui ne sono state esaminate le caratteristiche di progettazione e le modalità di messa in opera; a cui segue la descrizione dei lavori che hanno trattato tale tecnologia, con l'intento di inquadrare come essa è stata studiata finora, come funziona e come può essere modellata. E' inoltre descritto il modello numerico utilizzato per la valutazione dell'efficacia del *capping*. Nel capitolo V è esposto il caso studio in esame con le analisi di scenario considerate ed i parametri di input che sono stati applicati al modello. Infine, nel capitolo VI sono discussi i risultati.

Capitolo I - La problematica dei sedimenti contaminati

I.1. Caratteristiche dei sedimenti

Il termine "sedimenti" indica tutti i materiali solidi che derivano da processi naturali, essenzialmente prodotti da processi di degradazione ed alterazione delle rocce terrestri per opera di molteplici fattori che agiscono nell'atmosfera, nella idrosfera e nella biosfera (termoclastismo, crioclastismo, azioni meccaniche causate da precipitazioni meteoriche, venti, ed acque superficiali, azione di agenti chimici, azione di organismi viventi); il sedimento è, pertanto, il prodotto di "eventi e trasformazioni che le rocce subiscono ripetutamente nel tempo" (US EPA, 1998a).

I sedimenti sono generalmente costituiti da una componente inorganica ovvero da depositi clastici (es. sabbie e argille) derivanti dall'erosione e dal trasporto delle rocce, e da una componente organica costituita da materia proveniente dalle attività metaboliche della vita acquatica, nonché dalla deposizione degli stessi organismi.

Una frazione secondaria sia della componente inorganica che organica può inoltre derivare dalla deposizione di particolato (polveri, pollini) di origine atmosferica.

Se ne deduce che la composizione del sedimento è strettamente legata alle caratteristiche idrodinamiche, morfologiche e chimico-fisiche dell'ambiente di deposizione oltre a dipendere dalle caratteristiche litologiche della roccia madre e che i sedimenti per questo possono presentare ampia varietà di composizione fisico-chimica, caratteristiche biologiche ed eco tossicologiche. Essi rivestono un ruolo fondamentale nei sistemi acquatici, oltre che per le interazioni con l'acqua interstiziale e coi livelli idrici sovrastanti e poiché costituiscono l'habitat per numerosi organismi e sostegno di tutta la fauna acquatica.

I sedimenti una volta prodotti, vengono trasportati per azione della forza di gravità, delle acque, o dei ghiacci (alte latitudini ed altitudini) in zone dove avviene la sedimentazione e l'accumulo (bacini di sedimentazione marini e continentali) subendo, lungo il tragitto tra il luogo di provenienza e di deposizione finale, numerosi processi di trasformazione (variazione delle modalità di trasporto e della tessitura del materiale) (Figura I.1).



Figura I.1 - Formazione dei sedimenti.

Nei bacini sedimentari, i sedimenti posti a maggiore profondità, sono soggetti ad un processo di diagenesi, processo che implica delle modificazioni chimico-fisiche, che concorrono alla trasformazione dei sedimenti in rocce sedimentarie e che successivamente, al variare delle condizioni di temperatura e pressione, possono trasformarsi in rocce metamorfiche (ciclo litogenetico). Le rocce sedimentarie, le rocce metamorfiche e le rocce vulcaniche, esposte agli agenti esogeni (alterazione e degradazione) riescono a dare origine a nuovi sedimenti.

Gli ambienti sedimentari, intesi come ambienti deposizionali (in contrapposizione agli ambienti nei quali avviene l'erosione del sedimento) si possono distinguere in continentali (lacustri, fluviali o glaciali), marini e di transizione o misti (lagune, estuari, delta).

I fiumi sono i maggiori responsabili del trasporto del materiale eroso dall'ambiente continentale verso quello marino. L'erosione nei fiumi è il risultato del processo distruttivo, dovuto essenzialmente all'azione fisica (corrasione) e, in parte, chimica (corrosione) delle correnti. Essa ha sempre andamento regressivo, nel senso che a valle si sposta progressivamente verso monte. L'intensità del fenomeno, oltre che dalla portata e dalla velocità del fiume e dalla natura delle rocce attraversate, è determinata dalla qualità e dalla quantità del materiale trasportato (capacità di trasporto), nel senso che gli urti di questo contro le sponde e il fondo dell'alveo possono accentuare notevolmente l'azione

corrasiva della corrente stessa. La deposizione, o alluvionamento, avviene per diminuzione di velocità della corrente o per eccessivo apporto di materiale. I depositi fluviali sono organizzati generalmente in strati e/o lenti classati, gradati, a giacitura orizzontale costituiti da alternanze di ghiaie, sabbie, limi ed argille. (La gradazione è un indice quindi dell'energia del corso d'acqua, può essere diretta, quando le particelle più grossolane stanno alla base e le loro dimensioni diminuiscono progressivamente verso l'alto (a testimonianza di una diminuzione dell'energia del mezzo di trasporto). Nel caso opposto, invece, quando vi è un aumento dell'energia del corso d'acqua che causa la deposizione verso l'alto di particelle di maggiori dimensioni, la gradazione è inversa).

In ambiente marino i diversi tipi di depositi sono associati anche alle variazioni del livello marino si possono così distinguere successioni sedimentarie che testimoniano il passaggio dall'ambiente continentale a quello tipicamente marino (innalzamento del livello marino) caratterizzati alla base dalla presenza di sedimenti di natura continentale (depositi fluviali, dune) su cui si appoggiano i depositi marini. Contemporaneamente verso il mare aperto si sviluppa una successione marina con alla base depositi riconducibili all'ambiente di mare costiero su cui si appoggiano depositi di mare più profondo (fanghi calcarei e silicei). Naturalmente in caso di un abbassamento del livello marino si registrerebbero delle successioni inverse con depositi marini alla base, coperti da depositi di transizione (lagune) e continentali (fluviali).

La caratteristica principale dei sedimenti ai fini del trasporto nell'ambiente acquatico è la granulometria, che influenzando il comportamento dinamico dei granuli del sedimento nel fluido, ne determina l'espansione e lo spostamento nello spazio e nel tempo.

La classificazione granulometrica prescinde dalla natura chimica o chimico-mineralogica delle particelle e prende in considerazione esclusivamente la dimensione. Le particelle sono distinte in classi granulometriche così come riportato in Figura I.2, partendo da particelle di argilla (clay), con dimensioni che partono da 1 μm , per poi passare alla sabbia (sand) e ghiaia (gravel) le cui dimensione delle particelle sono maggiori di 100 mm.

La mobilità dei sedimenti dipende dall'interazione tra la sollecitazione idrodinamica della corrente, che tende a mobilitare la singola particella, e le azioni resistenti (peso, attrito, ecc) che tendono ad opporsi al movimento.

Una volta rilasciate in un ambiente marino o fluviale, le particelle di sedimento sono soggette all'azione della corrente che se dispone di sufficiente energia può trasportarle nella direzione di flusso per una distanza ed un tempo variabile a seconda delle

caratteristiche idrauliche della corrente locale prevalente in quel luogo, a quella profondità ed in quel particolare momento. Allo stesso tempo le particelle possono affondare, galleggiare o mantenersi in una posizione neutrale in funzione della loro densità, rispetto al mezzo circostante.

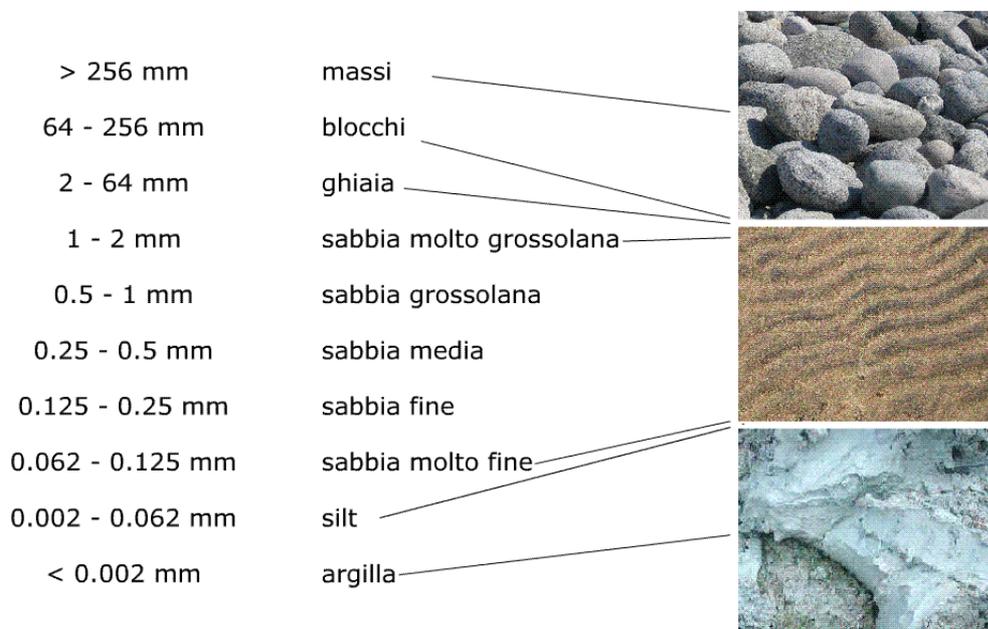


Figura I. 2 -Granulometria dei sedimenti.

La velocità di caduta è espressa dalla legge di Stokes in condizioni viscoso e dalla legge d’impatto in condizioni inerziali. In entrambe i casi essa dipende dal comportamento idraulico del granulo, dalla viscosità e dalla densità del fluido. Mantenendo costanti i parametri fluidi, la velocità di caduta decresce con il diminuire delle dimensioni della particella, con la forma che si scosta da quella sferica (caso limite di una forma a lamella) del peso specifico ed in condizioni di elevata concentrazione, quando è disturbata dalle altre particelle. Inoltre, nel caso di particelle aventi piccole dimensioni ($<100 \mu\text{m}$), secondo la relazione di Reynolds, gli effetti viscosi sono più importanti rispetto a quelli inerziali. Ogni particella sarà pertanto soggetta a delle forze verticali ed orizzontali e la deposizione finale è data dal vettore risultante delle due velocità simultanee, diviso il tempo di caduta della particella stessa.

Le particelle più fini, come le argille o i limi, che hanno dimensioni inferiori ad un μm , presentano una velocità di sedimentazione estremamente bassa tale da rimanere in sospensione nel fluido ed essere trasportate per periodi molto lunghi (Kavanaugh and Leckie, 1980) (Figura I.3); infatti durante gli eventi di piena, queste particelle possono

essere trasportate facilmente in sospensione per lunghissime distanze, rimanendo in sospensione per tempi lunghi. I tempi di sedimentazione sono ancora più lunghi se le particelle non sono sferiche (in ragione dell'aumento del rapporto superficie-volume) e/o in presenza di fenomeni di turbolenza (Ricci Lucchi, 1980).

Gli aggregati di particelle più grandi invece si mettono in moto soltanto al superamento di un certo valore critico di portata e si spostano in aderenza al fondo o per salti intermittenti, coprendo distanze variabili a seconda delle dimensioni.

E' l'interazione flussi - sedimenti che comporta, quindi, da un lato la deposizione dei sedimenti, l'erosione o il trasporto con la conseguente variazione della granulometria lungo l'alveo o nella direzione di flusso della corrente e, dall'altro, lo sviluppo di forme di fondo.

Zone di deposizione per i sedimenti sono canali, corsi d'acqua, fiumi, pianure alluvionali, zone umide, laghi, estuari e i mari.

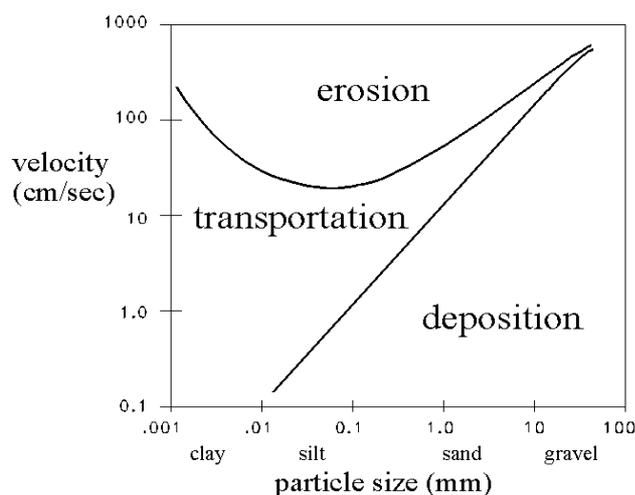


Figura I. 3 - Digramma di Hjulstrom delle velocità di sedimentazione e di risospensione.

1.2. La contaminazione dei sedimenti

I sedimenti rappresentano il comparto ambientale identificabile come il punto di raccolta sia dei materiali provenienti dalle rocce nelle terre emerse, sia di quanto sversato nell'ambiente dalle attività dell'uomo. Essi costituiscono il sito preferenziale di accumulo per molte sostanze inquinanti.

I sedimenti contaminati sono definiti dall'EPA (Environmental Protection Agency) come "il terreno, la sabbia, la materia organica o altri minerali che si accumulano sul fondo del

corpo idrico e che, contenendo materiali tossici o pericolosi, possono danneggiare la salute umana e l'ambiente" (U.S. EPA, 1998a).

La proporzione relativa dei contaminanti fra sedimento e acqua interstiziale dipende dal tipo di contaminante e dalle proprietà fisiche e chimiche del sedimento e dell'acqua (quali solubilità e densità). L'acqua interstiziale è definita come quella che riempie gli spazi tra le particelle di sedimento, non essendo legata ai granuli di materia organica ed inorganica da forze di superficie, come l'adsorbimento e la capillarità.

Nella maggior parte dei sistemi acquatici, la frazione di sedimenti in sospensione e gli strati superiori dei sedimenti depositati sono caratterizzati da concentrazioni di inquinanti superiori a quelle della colonna d'acqua sovrastante, dove essi tendono ad accumularsi anche in concentrazioni estremamente elevate (Power and Chapman, 1992). Gli inquinanti associati alla fase solida infatti possono essere trasportate per lunghe distanze o possono essere sottratti ad essa in seguito a cambiamenti delle condizioni ambientali naturali (attività della biosfera, condizioni climatiche, risospensione del sedimento) o di origine antropica (attività di dragaggio, ecc.). Tali cambiamenti possono indurre una variazione dei parametri chimico fisici (pH, potenziale di ossido riduzione, salinità, temperatura, ecc.) provocando la mobilizzazione degli inquinanti ed il loro ingresso in fase acquosa e/o anche la trasformazione in sostanze nocive, andando a costituire una sorgente secondaria di inquinamento ed un pericolo per l'ambiente (Figura I.2).

I contaminanti seguono anche tutti i normali processi sedimentari dei composti naturali di trasporto e deposizione. Si può quindi considerare l'inquinamento dei sedimenti come un aspetto particolare dei processi sedimentari (Forstner, 1989; Salomos and Forstner, 1980). L'insieme delle interazioni possibili tra contaminanti e sedimenti sono riportati nella Tabella I.1, nella quale sono annotati i rispettivi effetti sulla mobilità riferiti al tipo di contaminazione, schematizzati anche in Figura I.4.

Il processo che più aumenta la motilità degli inquinanti è il trasporto di massa.

Il trasferimento di massa di una sostanza chimica dai sedimenti alla colonna d'acqua sovrastante dipende dalle caratteristiche dei sedimenti e dei contaminanti e dalle interazioni tra questi e da una serie di meccanismi e/o reazioni che si sviluppano naturalmente nell'ambiente acquatico e che verranno ampiamente descritti nel Capitolo III. Più complesso è invece la schematizzazione del percorso dei microrganismi perché occorre considerare anche i parametri che ne condizionano lo sviluppo.

Nel processo di trasporto di massa nell'ambiente acquatico, i bacini più importanti ai fini del percorso degli inquinanti, sono quelli marini: nel mare, infatti, confluiscono per effetto

di fenomeni di trasporto, la maggior parte dei sedimenti che interessano il comparto idrico.

Processo	Tipo di contaminazione	Effetto
Adsorbimento	Organica/inorganica	Ritardo
Scambio ionico	Inorganica	Ritardo
Precipitazione	Inorganica	Ritardo
Dissoluzione	Organica/inorganica	Aumento di mobilità
Ossido-riduzione	Organica/inorganica	Trasformazione/ritardo
Idrolisi	Organica/inorganica	Trasformazione
Complessazione	Organica/inorganica	Ritardo/aumento di mobilità
Volatilizzazione	Organica	Trasferimento ad altra fase
Intrappolamento o filtrazione	Organica/inorganica	Ritardo
Trasformazioni biologicamente mediate	Organica/inorganica	Trasformazione/ritardo
Trasferimento di massa	Organica	Aumento di mobilità

Tabella I. 1 -Interazioni tra contaminanti e sedimenti

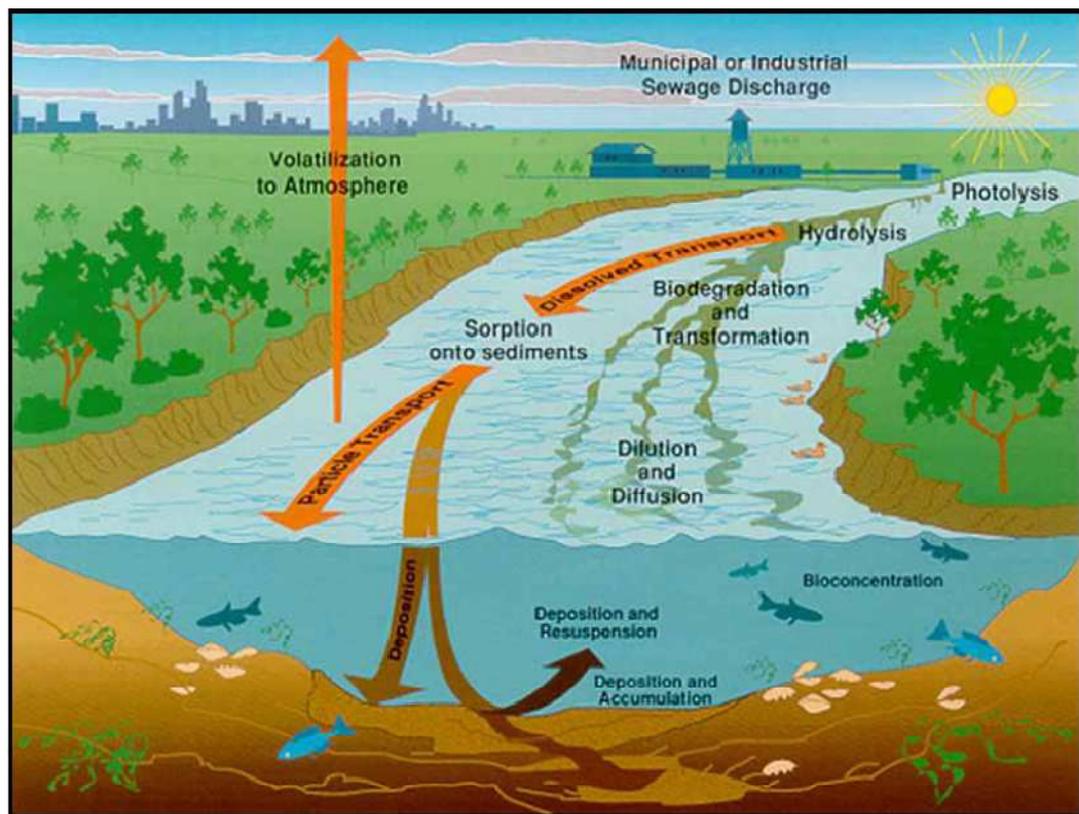


Figura I. 4 -Meccanismi di interazione tra contaminanti e sedimenti.

1.3. Sorgenti di contaminazione

È ben noto in letteratura che i sedimenti acquatici tendono ad essere contaminati da inquinanti sia inorganici ed organici e che questi ultimi, una volta adsorbiti al materiale particolato sospeso (biotico e/o abiotico), ne seguono il destino e vengono trasferiti per sedimentazione sul fondo, dove si stabilisce un equilibrio solido/liquido che, generalmente, comporta un arricchimento in elementi e composti tossici nell'acqua interstiziale (Knight, 1984; Cairns et al., 1984; Salomons et al., 1987; Tessier e Campbell, 1987; Chapman, 1987), causando una conseguente riduzione della qualità del corpo idrico. In tal modo, la contaminazione può interessare direttamente gli organismi bentonici (Ciborowski and Corkum, 1988; Giesy et al., 1988; Schloesser, 1988; Giesy e Hoke, 1989; 1990), o indirettamente altri organismi attraverso la catena alimentare, attraverso i fenomeni di risospensione e rilascio che rendono di nuovo biodisponibili gli inquinanti (Lee et al., 1978; Jones and Lee, 1978; Malueg et al., 1983; Nebeker et al., 1983).

La contaminazione dei sedimenti in acque naturali e artificiali è il risultato non solo delle attività umane come l'urbanizzazione, l'industrializzazione, e l'agricoltura, tenendo conto dello scarico di flussi di sostanze tossiche o nocive nei corsi d'acqua e nei mari, ma anche di attività naturali come il dilavamento e l'erosione a cui questi ultimi sono soggetti, le erosioni vulcaniche, gli incendi boschivi, la biosintesi effettuata dalle piante o dai batteri, ecc. Di conseguenza si deduce che variegata possono essere le tipologie di contaminazione e come il problema abbia importanza rilevante.

Oltre quindi che in naturali o antropiche, le sorgenti di contaminazione possono essere, pertanto, differenziate anche in primarie e secondarie così come in puntuali (per esempio gli scarichi industriali) o diffuse (per esempio deposizione atmosferica). Le sorgenti primarie sono rappresentate dall'elemento che è causa di inquinamento, mentre quelle secondarie sono identificate con gli elementi soggetti alla contaminazione diretta, che a loro volta diventano fattori di trasferimento degli inquinanti verso altri comparti ambientali o verso i bersagli. Dette attività possono essere praticate sulla terra ferma, nei corpi idrici o in mare aperto; queste ultime di particolare interesse perché possono avere effetto diretto sui fondali marini, che rappresentano la riserva più ampia di sedimenti.

L'identificazione e il controllo delle sorgenti di contaminazione rappresentano tipicamente le fasi più importanti e critiche che sono alla base di qualsiasi processo di risanamento di sedimenti contaminati. Intendendosi per "controllo delle sorgenti" l'insieme degli interventi volti ad eliminare o a ridurre, per quanto possibile, il rilascio

dei contaminanti dalle fonti dirette ed indirette verso corpo idrico in esame” (US EPA, 2005a).

Gli interventi di controllo delle sorgenti sono spesso a largo-raggio di portata e possono includere:

- l’eliminazione o il trattamento dei contaminanti dalle acque reflue o dagli efflussi delle acque sotterranee (per esempio, installando i sistemi di trattamento supplementari prima dello scarico);
- l’isolamento o il contenimento delle sorgenti (per esempio, il capping del terreno contaminato) con i relativi controlli ingegneristici;
- la riduzione del carico inquinante delle sorgenti puntuali e diffuse basata sul TMDL (*Total Maximum Daily Load*, massimo carico inquinante che un corpo idrico può ricevere in un giorno, parametro introdotto dall’EPA nel 1999);
- l’implementazione di migliori pratiche di gestione (per esempio, riducendo i rilasci chimici nei canali di scolo delle acque piovane);
- la rimozione o contenimento dei sedimenti potenzialmente mobili negli *hot spots*.

1.4. Tipologie di contaminazione dei sedimenti

Per quanto attiene alla natura della contaminazione, come già accennato, ai sedimenti sono tipicamente associate una o più categorie di inquinanti, organici e inorganici, quali idrocarburi policiclici aromatici (IPA) da processi di combustione (King et al., 2004; Law et al., 2002; Woodhead et al., 1999; Zhou et al., 1998, 1999), idrocarburi clorurati come bifenili policlorurati (PCB) (Edgar et al., 2003; Harrad et al., 1994; Owens et al., 2001; Tyler and Millward, 1996; Zhou et al., 1999), idrocarburi mono-aromatici, nutrienti, cianuri, composti organo-metallici e metalli pesanti (Hudson-Edwards et al., 1997; Lord and Morgan, 2003; Merrington and Alloway, 1994; Pirrie et al., 2003; Young, 1997; Charlesworth and Foster, 1999; Foster et al., 1991; Jennifer and John, 1994). composti organici, per esempio fosforo dai detersivi e fertilizzanti (Pretty et al., 2003). E’ in aumento anche la preoccupazione per la contaminazione delle acque e dei sedimenti da contaminanti micro organici (MOCs), come ad esempio, i pesticidi dai terreni agricoli (Holthaus et al., 2002; Johnson et al., 1998; Thomas et al., 2001), prodotti farmaceutici per la cura personale, prodotti presenti negli effluenti da impianti di trattamento delle acque reflue, ecc. (Long et al., 1998; Warren et al., 2003).

Tali sostanze possono raggrupparsi prevalentemente in:

- nutrienti: composti contenenti fosforo e azoto;
- sostanze organiche;
- IPA: composti organici aromatici che si accumulano generalmente in forma solida nei bacini fluviali;
- composti organici persistenti: PCB e DDT;
- metalli: soprattutto ferro, manganese, piombo, cadmio, zinco e mercurio.

Il comportamento di un dato contaminante nell'ambiente è largamente influenzato dalle sue proprietà fisico-chimiche (Schwarzenbach et al. 1993). La sua pericolosità infatti è associata a caratteristiche come la tossicità, la persistenza e la biodisponibilità. Sulla base di queste proprietà esso collaborerà e/o reagirà con le componenti ambientali e divisorie dei diversi comparti ambientali (ad esempio aria, acqua, sedimenti). Questo è importante per i processi di trasporto ambientali e resistenza alla degradazione, nonché per la biodisponibilità e la tossicità potenziale per gli organismi viventi.

I contaminanti organici, presenti nel sedimento, in parte vengono adsorbiti sulle particelle fini ed in parte sono intrappolati nell'acqua interstiziale del sedimento. Inoltre tali inquinanti si distribuiscono diversamente nei mezzi saturi o insaturi a seconda dei valori di solubilità in acqua, densità e coefficiente di ripartizione suolo-acqua. I composti organici caratterizzati da bassa solubilità non si dissolvono completamente in acqua rimanendone separati in una fase definita liquida non acquosa (NAPL).

I composti presenti in tale fase liquida non acquosa si distinguono in leggeri (LNAPL) o densi (DNAPL) a seconda che presentino una densità inferiore o superiore alla densità dell'acqua (Fountain, 1998, Newell et al., 1998).

I contaminanti inorganici, come i metalli, invece, sono adsorbiti nei sedimenti e possono combinarsi ai solfuri presenti nel sedimento.

Ad esempio, i metalli legati alla sostanza organica o quelli in forma di solfuri insolubili possono essere rilasciati per effetto di processi di ossidazione; altri metalli in traccia (in particolar modo il mercurio) possono subire reazioni di mutilazione o essere convertiti per via biologica in altre forme metallo-organiche.

Di seguito sono descritte le principali classi di inquinanti che si ritrovano nei sedimenti.

Nutrienti

Vengono chiamati comunemente sali nutritivi o nutrienti alcuni elementi, disciolti nell'acqua in forma di ioni, che vengono utilizzati dagli organismi per il loro sviluppo e

tra questi i più importanti sono l'azoto e il fosforo. Essi sono elementi fondamentali per la crescita degli esseri viventi in quanto sono insostituibili componenti delle proteine, del DNA e di molti altri composti che costituiscono gli organismi viventi vegetali (microalghe, macroalghe e piante acquatiche in genere) e, indirettamente, quella degli animali acquatici, dai molluschi ai pesci.

Gli animali possono assimilare azoto e fosforo solo come composti organici, nutrendosi di piante o di altri animali, mentre i vegetali possono assumere questi elementi direttamente dal suolo o dall'acqua, in forma inorganica (come ioni), incorporandoli poi in composti organici; in particolare, i vegetali acquatici assorbono l'azoto ed il fosforo in proporzione costante, circa 15 atomi di azoto per ogni atomo di fosforo.

La disponibilità di sali nutritivi è un fattore che regola la crescita dei vegetali, ma allo stesso tempo i vegetali nel loro ciclo di sviluppo condizionano le concentrazioni di azoto e fosforo. Ad esempio, per le alghe come la lattuga di mare, la crescita procede a velocità elevate in presenza di alte concentrazioni di azoto e fosforo, mentre lo sviluppo rallenta in condizioni di scarsa disponibilità.

La concentrazione di azoto e fosforo tende ad aumentare nei fiumi e nelle zone costiere all'aumentare del numero di insediamenti urbani, di fabbriche, di allevamenti di bovini e suini, e dell'utilizzo di fertilizzanti in agricoltura.

L'aumento di sali nutritivi nell'ecosistema acquatico genera un aumento della biomassa algale (consumatori primari). Quando la crescita algale non è più controllata dalla riduzione di nutrienti o da altri fattori, si forma una biomassa sempre più consistente destinata al degrado (catena del detrito). Se in acqua è disponibile una quantità sufficiente di ossigeno disciolto (necessario alla respirazione degli organismi operanti in aerobiosi), la catena del detrito è mantenuta attiva da funghi e batteri, procedendo senza problemi alla mineralizzazione della sostanza organica; se la demolizione della biomassa avviene con un consumo eccessivo di ossigeno e con una velocità maggiore di quella di rigenerazione dell'ossigeno stesso, si instaurano condizioni anaerobiche o anossiche che favoriscono gli organismi degradatori anaerobi; questi ultimi compiono i processi di demolizione della biomassa liberando composti per lo più tossici (tra i quali l'ammoniaca e l'idrogeno solforato). Di conseguenza vi è un peggioramento della qualità delle acque con fenomeni di intorbidimento del fondo, di perdita di trasparenza generale e di colorimento delle acque (dal rosso al verde), con produzione di cattivi odori, morie di pesci e della fauna bentonica e quindi, danni alle attività economiche, soprattutto turistiche (limitazioni alla balneazione).

Per effetto degli intensi flussi di sedimentazione organica dalle acque, i sedimenti contengono spesso riserve molto abbondanti di carbonio, azoto, e fosforo, che possono essere ceduti alle acque secondo modalità e flussi non sempre prevedibili. I nutrienti contenuti nei sedimenti sono trattenuti o rilasciati a seconda delle condizioni chimico-fisiche e delle attività batteriche ad esse associate.

Sostanze organiche

Le sostanze organiche presenti nell'acqua vengono più o meno rapidamente demolite da parte dei diversi tipi di microrganismi (principalmente dai batteri) che nel compiere il processo di decomposizione consumano ossigeno. La quantità di sostanza organica che viene decomposta è proporzionale al consumo di ossigeno che si verifica nella massa d'acqua (BOD). Per BOD s'intende la domanda biologica di ossigeno, cioè la quantità di ossigeno (espressa in milligrammi per litro d'acqua) necessaria ai microrganismi (batteri) per decomporre le sostanze organiche presenti in un litro di acqua. Un basso valore di BOD corrisponde ad uno scarso consumo di ossigeno dipendente da una bassa concentrazione di sostanze organiche nel campione d'acqua. Un'elevata concentrazione di sostanze organiche di per sé non rappresenta un pericolo per la sopravvivenza delle specie acquatiche vegetali e animali ma comporta un elevato consumo di ossigeno da parte dei microrganismi presenti. Se il consumo è molto intenso (cioè il BOD è molto alto) si può verificare una riduzione della disponibilità di ossigeno disciolto per gli organismi acquatici e si può arrivare sino al suo completo esaurimento (anossia) e quindi la morte degli organismi vegetali e animali, tra cui pesci e molluschi di interesse commerciale.

Idrocarburi policiclici aromatici

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) costituiscono un numeroso gruppo di composti organici formati da uno o più anelli benzenici. In generale si tratta di sostanze solide a temperatura ambiente, sostanze scarsamente solubili in acqua, degradabili in presenza di radiazione ultravioletta ed altamente affini ai grassi presenti nei tessuti viventi. (Brenner et al, 2002;. Youngblood and Blumer, 1975). Molti sono noti per causare effetti mutageni e cancerogeni (White, 1986). Gli IPA sono principalmente formati durante la combustione incompleta di combustibili come carbone, petrolio, gasolio e legno. A causa della loro idrofobicità e forte affinità con la materia organica, essi finiscono spesso in sedimenti acquatici attraverso lo scarico diretto o per deposizione atmosferica. Essi possono anche essere anche prodotti naturali di trasformazioni da precursori formate

come risultato di processi diagenetici, di conseguenza sedimenti contaminati da IPA sono infatti ampiamente diffusi (King et al, 2004; Liu et al, 2005; Naf et al, 1994;. Simpson et al, 1998a;. Wild and Jones, 1995).

Sono contenuti nel carbone e nei prodotti petroliferi (particolarmente nel gasolio e negli olii combustibili). Essi vengono emessi in atmosfera come residui di combustioni incomplete in alcune attività industriali (cokerie, produzione e lavorazione di grafite, trattamento del carbon fossile) e nelle caldaie (soprattutto quelle alimentate con combustibili solidi e liquidi pesanti); inoltre sono presenti nelle emissioni degli autoveicoli (sia diesel che benzina). L'inquinamento delle acque può risultare anche da meccanismi di trasporto, cosicché anche quando emessi in forma gassosa in atmosfera, essi tendano rapidamente a condensare e a venire adsorbiti sulla superficie delle particelle di fuliggine e di cenere o giungere al suolo attraverso meccanismi di precipitazione, sia di tipo gravitazionale e diffusionale che meteorologico.

Essi sono tra i composti organici volatili più pericolosi per la salute dell'uomo (US EPA, 1983; ATSDR, 1995). L'assorbimento degli IPA da parte dell'uomo può avvenire per inalazione di polveri, aerosol o vapori, essendo presenti come sostanze adsorbite sul particolato, per ingestione di alimenti contaminati o attraverso la cute. Per quanto riguarda le conseguenze sulla salute, mentre non sono stati rilevati casi di effetti tossicologici acuti, un numero considerevole di Idrocarburi Policiclici Aromatici presentano attività cancerogena, sia in esperimenti di laboratorio che tramite indagini epidemiologiche. In particolare le stime della Organizzazione Mondiale della Sanità indicano che nove persone su centomila esposte ad una concentrazione di 1 ng/m³ (1 nanogrammo è un milionesimo di grammo) di benzo(a)pirene sono a rischio di contrarre il cancro. Pericolosità ancora più elevata rispetto agli Idrocarburi Policiclici Aromatici è stata dimostrata da IPA con azoto e ossigeno, anch'essi generati nelle combustioni incomplete.

Policlorobifenili (PCB)

I PCB sono composti organici policlorurati ad alto peso molecolare che tendono a mostrare una forte idrofobicità, bassa mobilità e velocità di degradazione bassi. Hanno una forte partizione su sedimenti, sono altamente assimilabili dagli animali acquatici e tendono alla bioamplificazione nella catena alimentare (Barnthouse et al, 2003;. Brenner et al, 2004; Jones et al, 1995). Sono sostanze reattive che, oltre ad essere soggette a fenomeni di migrazione, possono subire in condizioni anaerobiche la degradazione attraverso

processi biologici. I composti organici policlorurati (PCOCs) sono tra i contaminanti più studiati, in particolare PCB e pesticidi organoclorurati (OCP). I policlorobifenili (PCB) sono una famiglia di 209 composti aromatici costituiti da molecole di bifenile variamente clorate: sono molecole sintetizzate a partire dall'inizio del secolo scorso (dalla Monsanto) e prodotte commercialmente fin dal 1930. A differenza delle diossine e dei furani, i PCB sono quindi sostanze chimiche prodotte deliberatamente tramite processi industriali. A causa della loro tossicità e della loro tendenza a bioaccumularsi sono attualmente in buona parte banditi. Dei 209 composti (detti congeneri), 12 hanno caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche paragonabili a quelle di diossine e furani e sono perciò detti "dioxine like", ossia simili alle diossine, e si indicano con la sigla PCB DL.

Negli anni è stato dimostrato che provocano il cancro negli animali e effetti negativi significativi sull'ambiente e la salute umana, come danni al fegato, al sistema immunitario e riproduttivo, irritazione della pelle, e alterazioni del sistema endocrino (ATSDR, 1997; US EPA, 1996).

DDT

Il DDT è un composto organico clorurato persistente ed altamente resistente nell'ambiente, ottenuto dalla reazione dell'1,1,1-tricloretoano con il clorobenzene (C_6H_5Cl). È una sostanza cristallina incolore praticamente insolubile nell'acqua ma altamente solubile nei grassi e in molti solventi organici.

Il DDT è altamente tossico verso le forme di vita acquatiche, inclusi i gamberi d'acqua dolce e di mare e molte altre specie di pesci. È considerato moderatamente tossico verso le forme di vita anfibia, specialmente negli stati larvali. Inoltre si accumula nei pesci e in altre specie acquatiche, conducendo a danni a lungo termine.

Il DDT non è particolarmente tossico nei confronti degli esseri umani se confrontato con altri fitofarmaci e, finora, non è stata scoperta alcuna proprietà cancerogena. A tal proposito, sono stati condotti numerosi studi, in alcuni dei quali il DDT è stato applicato direttamente sui vestiti e usato nei saponi, non dimostrando alcun effetto sulla salute.

Il DDT e i suoi metaboliti si accumulano lungo la catena alimentare, il che comporta che i predatori sono maggiormente esposti ai danni da DDT rispetto ad altri animali dello stesso ambiente che si trovano più in basso nella piramide alimentare. Ha, inoltre, delle proprietà insetticide molto potenti; uccide aprendo i canali del sodio nei neuroni degli insetti e causando loro spasmi incontrollati e la morte.

Metalli

Tra i metalli che si ritrovano nei sedimenti si elencano soprattutto cadmio, rame, piombo, zinco e mercurio.

I metalli sono sostanze dette conservative, perché non sono soggetti a fenomeni di tipo biologico o chimico che ne modificano la concentrazione totale, però tendono fortemente ad adsorbirsi sulla superficie solida dei materiali e sulla sostanza organica, per cui sono scarsamente mobili. Tuttavia, variazioni delle condizioni da aerobiche ad anaerobiche, pH, presenza di solfati, clorurati, carbonati, microrganismi, ecc. influiscono sulla solubilità e quindi sull'adsorbimento alla matrice solida: possono renderli suscettibili alla solubilizzazione e quindi mobili, come ad esempio, l'arsenico che in condizioni anaerobiche diventa più solubile; oppure, meno solubili come il piombo, il nichel e lo zinco. Il mercurio, in presenza di solfati contenuti nell'acqua interstiziale e di sostanza organica subisce in condizioni anaerobiche la metilazione, attraverso l'attività di batteri, e viene ridotto a sostanza organica che si bioaccumula nei pesci.

Molte di queste sostanze, anche se presenti nell'acqua in piccole concentrazioni, non provocano direttamente la morte degli animali acquatici, ma si accumulano in alcune parti del loro corpo, come i muscoli o gli organi interni. S'instaura in questo modo un fenomeno chiamato bioaccumulo, secondo il quale le sostanze inquinanti si concentrano in quantità sempre maggiore nell'organismo più piccolo e conseguentemente in quello più grande, fino all'uomo, causando gravi danni alla salute. L'uomo quindi, pur non entrando direttamente in contatto con l'acqua inquinata, risente dell'inquinamento cibandosi degli animali che in essa vivono. Ognuno di essi ha degli effetti diversi nell'uomo e negli organismi acquatici.

1.5. Vie e modalità di esposizione

La presenza di sostanze contaminanti nei sedimenti produce effetti dannosi alla salute umana ed agli organismi bentonici presenti, i quali possono assorbire le sostanze tossiche ed influenzare a loro volta gli organismi appartenenti a livelli trofici superiori.

Per valutare il rischio connesso ai sedimenti contaminati occorre definire le modalità di esposizione, le vie di esposizione ed il livello di esposizione dei recettori ai contaminanti presenti. Le modalità di esposizione attraverso le quali può avvenire il contatto tra il contaminante ed il bersaglio variano in funzione delle vie di esposizione.

Una schematizzazione delle vie di esposizione dei contaminanti presenti nei sedimenti coi possibili recettori è riportata in Figura I.5.

Generalmente nei sedimenti contaminati, laddove si riscontrino contaminanti soggetti a bioaccumulazione, la principale modalità di esposizione per i recettori umani è rappresentata dall'ingestione di biota, più comunemente pesci, anche se in base al tipo di contaminante e all'uso del sito può essere significativo il rischio derivante dal contatto diretto con i sedimenti, l'acqua o i terreni di golenia, attraverso l'ingestione accidentale o il contatto epidermico.

A sua volta le vie di esposizione per il biota possono essere:

- ~ ingestione di pesci/crostacei/invertebrati bentonici;
- ~ ingestione accidentale di sedimenti;
- ~ assorbimento diretto di acqua.

Secondo il Decreto Legislativo 152/06, di cui si tratterà nel capitolo II, si ha una esposizione diretta ad una contaminazione se l'esposizione avviene direttamente laddove è la sorgente di contaminazione mentre l'esposizione indiretta si verifica nel caso in cui il contatto del recettore con la sostanza inquinante avviene a seguito della migrazione dello stesso e quindi avviene ad una certa distanza dalla sorgente.

Per poter caratterizzare il rischio, prioritariamente all'individuazione delle vie e delle modalità di esposizione, occorre individuare i cosiddetti Contaminanti Indice (COC, *Chemical of Concern*), che rappresentano le sostanze che costituiscono la maggior fonte di rischio in un sito.

Criteri di scelta dei COC sono:

- tossicità, persistenza, mobilità;
- prevalenza (come distribuzione e concentrazione media e massima nello spazio);
- coinvolgimento nelle esposizioni più significative;
- frequenza di determinazione;
- legame con le attività che hanno interessato il sito;
- trattabilità.

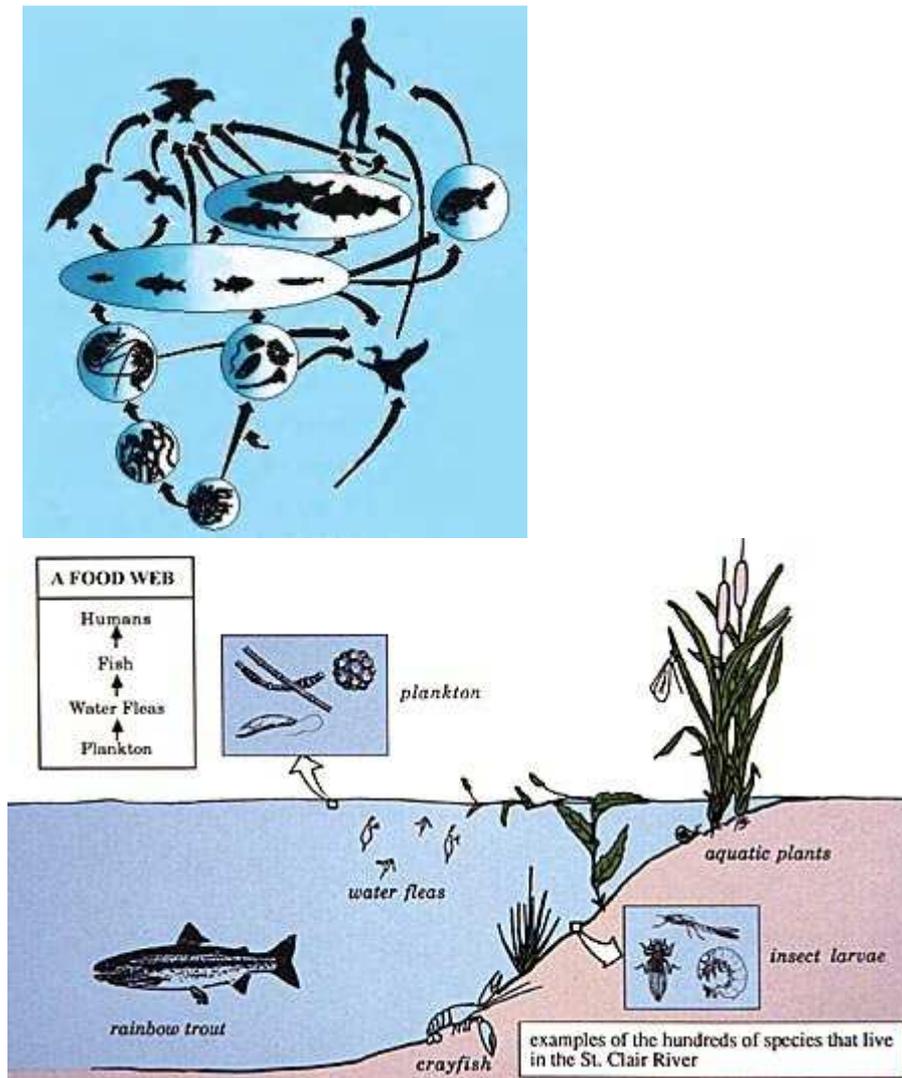


Figura I. 5 -Vie di esposizione con sedimenti contaminati.

Il Criterio US-EPA (1989) per la scelta dei COC è quello di escludere:

- le sostanze che, al termine dell'indagine sul sito, risultino presenti con una frequenza minore o uguale al 5%;
- le sostanze il cui contributo al rischio totale, per ciascun comparto, risulta inferiore a un limite percentuale dell'1%.

Dopo aver individuato i COC, per poter caratterizzare il rischio, occorre valutare i danni alla salute che determina l'esposizione ai COC e contestualizzare il rischio al sito da bonificare. A tal fine viene effettuata una *valutazione dose-risposta* per valutare i danni alla salute umana e definire la mortalità indotta sulla popolazione campione al variare delle dosi di contaminate assunte.

Il risultato di questa valutazione consiste nella definizione di parametri di tossicità relativi a ciascuna delle sostanze indice (COC).

Per svilupparla si fa riferimento a:

- le caratteristiche di esposizione, distinte in acuta o cronica;
- la tipologia di contaminanti, distinti in cancerogeni e non cancerogeni.

Generalmente nella valutazione del *rischio sanitario* (inteso come rischio per la salute umana) si dovrebbero considerare sia i rischi cancerogeni che non cancerogeni connessi con le seguenti vie di esposizione:

- ingestione di pesci o altro biota caratteristico del sito ;
- contatto cutaneo con i sedimenti contaminati;
- ingestione accidentale di sedimenti contaminati;
- inalazione di contaminati in fase di vapore o di particolato;
- ingestione di acque superficiali allorché queste siano utilizzate come potabili.

Apposite analisi dovrebbero valutare i rischi da esposizione ai terreni di golena, per i quali le modalità di esposizione possono includere il contatto diretto, ingestione e consumo di raccolti, bovini e prodotti a loro volta esposti ai contaminanti presenti nel terreno di golena.

L'attinenza e l'importanza delle vie e delle modalità di esposizione al rischio variano a seconda dello specifico contaminante.

Capitolo II – Normativa tecnica sui sedimenti contaminati

La normativa relativa alla gestione dei sedimenti si presenta piuttosto complessa, essendo i sedimenti correlati a diverse matrici ambientali (acqua e suolo). Di conseguenza vi sono vari regolamenti, direttive europee e decreti che si riferiscono ad essi, ma nessuno ne affronta il problema in maniera completa. Benché numerose linee guida accennino alla questione dei sedimenti contaminati e dei materiali di dragaggio, al momento non esiste un approccio integrato. Il quadro normativo tuttavia è in fase di espansione, grazie all'implementazione di atti quali la direttiva relativa alle discariche di rifiuti (*Landfill Directive*), la direttiva quadro sullo smaltimento dei rifiuti (*Waste Framework Directive*) e la direttiva quadro sulle risorse idriche (*Water Framework Directive*).

Di seguito sono esaminati brevemente gli strumenti normativi europei ed italiani di recente emanazione riguardanti la determinazione di livelli di qualità ambientale che le acque ed i sedimenti, sia nelle acque interne che marino-costiere, devono possedere per non arrecare danno all'ambiente in generale, agli organismi acquatici e all'uomo. Infine sono riportate quelli internazionali.

II.1. Normativa comunitaria

Nell'ambito della normativa europea, la problematica dei sedimenti contaminati può essere affrontata facendo riferimento a norme che possono essere raggruppate seguendo i due filoni principali delle risorse idriche e dei rifiuti.

Per quanto riguarda la tematica acque, la Direttiva 2000/60/CE, cosiddetta Direttiva Acque (*Water Framework Directive - WFD*), istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque. La suddetta Direttiva recepisce le precedenti disposizioni in materia di tutela delle acque e una serie di indicazioni derivanti dalle Convenzioni in materia di

protezione delle acque marine dall'inquinamento (Convenzione Barcellona, 1976; Convenzione Parigi 1992) con l'obiettivo di mantenere e migliorare la qualità degli ambienti acquatici, di cui i sedimenti costituiscono un elemento fondamentale. La WFD mira quindi alla salvaguardia dei sedimenti in maniera indiretta, tendendo a combattere l'inquinamento idrico, processo che nel lungo periodo può innalzare a tal punto il livello qualitativo dei sedimenti da consentire di trasferirli nuovamente o di farne un uso diretto.

Tale direttiva si propone di istituire un quadro per la protezione delle acque superficiali interne, delle acque di transizione, delle acque costiere e delle acque sotterranee, con i seguenti obiettivi:

- impedire un ulteriore deterioramento, proteggere e migliorare lo stato degli ecosistemi acquatici e degli ecosistemi terrestri e delle zone umide direttamente dipendenti dagli ecosistemi acquatici sotto il profilo del fabbisogno idrico;
- agevolare un utilizzo idrico sostenibile fondato sulla protezione a lungo termine delle risorse idriche disponibili;
- eliminare le sostanze pericolose prioritarie e contribuire a raggiungere valori vicini a quelli del fondo naturale per le concentrazioni in ambiente marino di sostanze presenti in natura.
- mirare alla protezione rafforzata e al miglioramento dell'ambiente acquatico, anche attraverso misure specifiche per la graduale riduzione degli scarichi, delle emissioni e delle perdite di sostanze prioritarie e l'arresto o la graduale eliminazione degli scarichi, delle emissioni e delle perdite di sostanze pericolose prioritarie;
- assicurare la graduale riduzione dell'inquinamento delle acque sotterranee ed impedirne l'aumento;
- contribuire a mitigare gli effetti delle inondazioni e della siccità.

La WFD richiede di effettuare una classificazione in tipi dei corpi idrici (ad esempio fiumi, laghi, canali artificiali) sulla base di descrittori morfometrici e della composizione prevalente del substrato geologico. Per ogni tipo devono essere individuati gli ambienti di riferimento dello stato ecologico attraverso l'analisi di diversi elementi, tra cui i fattori di pressione antropica, le caratteristiche chimico-fisiche delle acque e la struttura delle comunità biologiche. Nell'allegato V della direttiva vengono inoltre riportati gli elementi qualitativi per la classificazione dello stato ecologico di fiumi, laghi, acque di transizione, acque costiere e corpi idrici superficiali artificiali e fortemente modificati. Per ciascuno di

essi, vengono indicate le definizioni normative per la classificazione dello stato ecologico sufficiente, buono ed elevato.

La Direttiva prevede a tal fine che il Parlamento europeo e il Consiglio adottino misure specifiche per combattere l'inquinamento idrico prodotto dai singoli inquinanti o gruppi di inquinanti che presentino un rischio significativo per l'ambiente acquatico o proveniente dall'ambiente acquatico (articolo 16).

Nell'ambito della Direttiva in esame, il buono stato chimico delle acque (che insieme a quello ecologico per i corpi idrici superficiali o a quello quantitativo per i corpi idrici sotterranei definisce il buono stato complessivo) si considera raggiunto quando "la concentrazione degli inquinanti misurata nei corpi idrici non supera gli standard di qualità ambientale fissati nell'allegato IX, e in forza dell'articolo 16, paragrafo 7 e di altre normative comunitarie pertinenti che istituiscono standard di qualità ambientale a livello comunitario" (articolo 2, punto 23).

In essa vengono fissati infatti "Standard di qualità ambientale (SQA) o environmental quality standard (EQS)", definiti come la concentrazione di un particolare inquinante o gruppo di inquinanti nelle acque, nei sedimenti o nel biota che non deve essere superata per tutelare la salute umana e l'ambiente (articolo 2, punto 35). In questa accezione, gli SQA (o EQS) non sono pertanto dei valori il cui superamento determina in via automatica la necessità di approfondimenti sito-specifici, ma essi costituiscono semplicemente dei valori limite nella concentrazione delle sostanze inquinanti da raggiungere a lungo termine nelle diverse categorie di corpi idrici in quanto contribuiscono a determinare il buono stato dei corpi idrici superficiali e sotterranei.

A tali valori vengono applicati determinati fattori di sicurezza in relazione alla qualità dei dati disponibili, così come previsto dal TGD (*Technical Guidance Document*), un documento tecnico che stabilisce i principi per la valutazione dei rischi delle sostanze notificate, e dal Regolamento 1488/94/CE, che stabilisce i principi per la valutazione dei rischi delle sostanze esistenti.

Con la Decisione 2455/01, successivamente, sono stati individuati 33 standards, relativi alla concentrazione di sostanze prioritarie o gruppi di inquinanti, ossia delle misure specifiche e delle proposte per il controllo delle emissioni.

Le sostanze prioritarie costituiscono una lista di sostanze chimiche che, a causa delle loro proprietà chimico-fisiche e di tossicità, e per via della loro diffusione negli ambienti acquatici europei, rappresentano un rischio significativo per le acque superficiali nei sedimenti e nel biota e per l'uomo che, come precedentemente sottolineato, risulta esposto

a tali sostanze attraverso il consumo di pesci o molluschi contaminati e acqua potabile, o anche attraverso le attività di tipo ricreativo come la balneazione.

Successivamente nel 2008 è stata emanata la Direttiva 2008/105/CE, sulla base degli obblighi previsti dall'articolo 16 della Direttiva 2000/60/CE. Nella proposta di direttiva viene riportata una lista di 41 sostanze, costituita dalle 33 sostanze che erano state già individuate dalla Decisione 2455/2001 più altre 8 sostanze soggette a riesame per l'eventuale classificazione come sostanze prioritarie o sostanze pericolose prioritarie, lasciando però agli stati membri il compito di definire, se necessario, norme nazionali per gli altri inquinanti (nel rispetto comunque delle norme comunitarie). In essa si evidenzia la necessità di attuare attività di monitoraggio non solo sulle acque, ma anche sui sedimenti e sul biota, con frequenza adeguata a fornire dati sufficienti per un'analisi attendibile della variazione di concentrazione a lungo termine delle sostanze prioritarie che tendono ad accumularsi (articolo 4, paragrafo 9). Considerata la mancanza di informazioni sufficienti e adeguate sulle concentrazioni attuali delle sostanze prioritarie nel biota e nei sedimenti, infatti, si afferma anche che "in questa fase è opportuno limitare la definizione di SQA a livello comunitario alle sole acque di superficie". Tuttavia, per alcune categorie di acque superficiali, gli Stati membri possono decidere di applicare gli standard di qualità per i sedimenti o il biota anziché quelli previsti nell'Allegato 1 parte A che sono relativi alle acque (articolo 3, paragrafo 2).

Gli standard di qualità proposti per le 33 sostanze prioritarie sono differenziati per le acque superficiali interne, come fiumi e laghi, e per le altre acque superficiali, ovvero acque di transizione, acque costiere e territoriali, riportati in Tabella A.1 dell'Appendice A.

Per ogni tipologia di corpo idrico vengono inoltre considerati due tipi di standard:

- Una quantità media calcolata su un periodo di un anno (SQA-MA), in modo da garantire la qualità a lungo termine dei sistemi acquatici;
- Una concentrazione massima permessa misurata per la specifica sostanza (SQA-CMA), al fine di limitare le punte di inquinamento.

Attualmente, però, tali valori sono semplicemente indicativi per le specie acquatiche poiché in realtà a livello comunitario non sono stati ancora stabiliti degli standard di qualità dei sedimenti. In presenza di questa lacuna normativa i diversi stati membri possono singolarmente decidere quale approccio utilizzare relativamente alla qualità dei sedimenti essendo tali standard semplicemente, allo stato attuale, uno strumento per la valutazione ed il raggiungimento di obiettivi di qualità dei corpi idrici. Alcuni a tal

proposito hanno deciso di utilizzare come valori limite quelli fissati per i suoli contaminati.

Per quanto riguarda la tematica rifiuti, le diverse direttive (es: Direttiva 91/156/CE, Direttiva 1999/31/CE (*Landfill Directive*), Direttiva 2008/98/CE (*Waste Directive*), ecc.) sanciscono fundamentalmente il principio della minimizzazione della produzione di rifiuti e della ricerca di sistemi alternativi di gestione, che nel caso dei sedimenti di dragaggio si può tradurre nella individuazione di modalità di gestione basate sul concetto di sedimento come “risorsa” da riutilizzare.

In particolare, la Direttiva 2008/98/CE affronta alcuni aspetti di fondamentale importanza, quali:

- una definizione più precisa delle nozioni di rifiuto, recupero e smaltimento;
- l’introduzione di un approccio che tenga conto dell’intero ciclo di vita dei prodotti e dei materiali, e non solamente della fase in cui diventano rifiuti;
- l’incentivazione del recupero dei rifiuti e dell’utilizzazione dei materiali di recupero per preservare le risorse naturali;
- l’introduzione di nuove definizioni (“prevenzione”, “riutilizzo”, “preparazione per il riutilizzo”, “trattamento” e “riciclaggio”).

In più tale Direttiva arriva ad escludere dal suo ambito di applicazione i sedimenti di acque superficiali (art. 2, comma 3), a condizione che:

- siano non pericolosi;
- siano movimentati per la gestione delle acque e dei corsi d’acqua, la prevenzione delle inondazioni, la riduzione degli effetti di inondazioni o di siccità ed il ripristino dei suoli.

II.2. Normativa italiana

Nonostante il crescente interesse verso i sedimenti contaminati, anche a livello nazionale non è ancora disponibile una normativa specifica, ma vengono fornite indicazioni sui sedimenti dai decreti vigenti in materia di rifiuti e di qualità dei corpi idrici.

Tra i decreti vigenti si fa riferimento fundamentalmente al D.Lgs. n.152 del 2006 cosiddetto Testo Unico Ambiente, successivamente corretto ed integrato (D.Lgs. 4/08 e il D.M. 56/09). In tale decreto viene adottata la logica contenuta nella Direttiva 2000/60/CE (WFD), per quanto riguarda le acque e vengono inoltre recepite diverse direttive riguardanti i rifiuti e l’ambiente (come ad esempio Direttiva 91/156/CEE riguardante i rifiuti, Direttiva 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi, Direttiva 2004/95/CE sulla

responsabilità ambientale in materie di prevenzione e riparazione del danno ambientale, ecc.). Vengono ribaditi, infatti, alcuni dei principi della politica comunitaria, ossia quelli di prevenzione, del chi inquina paga e di riduzione dell'inquinamento. Tale decreto, per le acque, i sedimenti e il biota, limita la presenza di contaminanti a concentrazioni superiori di quelle considerate "di sicurezza", identificando degli standard di qualità ambientali per tutelare la salute umana e l'ambiente. Esso disciplina nella parte terza, la difesa del suolo e la lotta alla desertificazione, la tutela delle acque dall'inquinamento e la gestione delle risorse idriche e, nella parte quarta, la gestione dei rifiuti e la bonifica dei siti contaminati.

In particolare sono indicati due tipi di concentrazioni, ossia le Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) e le Concentrazioni Soglia di Rischio (CSR). I valori di CSC (indicati nella Parte Quarta, Titolo V, del decreto), rappresentano le concentrazioni al di sopra delle quali è necessario effettuare la Caratterizzazione e l'Analisi del Rischio Sito Specifica del sito: sono pertanto valori di attenzione, che conferiscono al sito lo stato di "sito potenzialmente contaminato". I valori di CSR rappresentano, invece, le concentrazioni di accettabilità per un sito: per concentrazioni al di sopra di CSR un sito viene definito "contaminato" e si deve dunque procedere ad interventi di bonifica e/o messa in sicurezza.

La Caratterizzazione di un sito è identificabile con l'insieme delle attività che permettono di ricostruire i fenomeni di contaminazione a carico delle matrici ambientali, in modo da ottenere le informazioni di base su cui prendere decisioni realizzabili e sostenibili per la messa in sicurezza e/o bonifica del sito. L'Analisi di Rischio Sanitario Ambientale sito-specifica, invece, permette di quantificare il danno tossicologico per l'uomo e/o l'ambiente per l'effetto della presenza di una sorgente inquinante, i cui rilasci possono giungere, attraverso vie di migrazione diverse, ad un soggetto recettore potenzialmente esposto e, fondamentalmente mediante essa sono stimate le CSR.

A livello nazionale non essendo stati ancora stabiliti degli standard di qualità specifici, per i sedimenti vengono spesso utilizzati i valori di concentrazioni CSC, fissati per suolo e sottosuolo riferita alla specifica destinazione d'uso degli stessi, del D.Lgs. 152/06, riportati nella Tabella A.2 (Appendice A), e la procedura di risanamento riportata nello stesso decreto per il risanamento.

Inoltre il D.Lgs. 152/06 riporta anche degli standard di qualità dei corpi acquatici (allegato 1 alla Parte Terza del decreto), in ottemperanza alla Direttiva Europea 2000/60/CE per il raggiungimento del cosiddetto "buono stato delle acque superficiali", che sono connessi in maniera trasversale alla qualità dei sedimenti. Esso infatti sostituisce

il D.M. 367/03, uno tra i primi regolamenti concernenti la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose riferiti alle acque interne superficiali e marino-costiere.

In riferimento a tali standard è poi entrato in vigore nel 2009, il D.M. 56/09 per quanto riguarda le acque marino-costiere, il quale a sua volta recepisce una parte importante della Direttiva Europea 2008/105/CE e il D.M. 260/10 per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali. Essi contengono i nuovi criteri di monitoraggio e classificazione dei corpi idrici e in parte sostituiscono l'Allegato 1 alla Parte Terza del D.Lgs. 152/06.

In particolare, nel D.M. 56/09 sono elencati gli standard di qualità per le sostanze prioritarie (P), prioritarie pericolose (PP), rimanenti (E) e sostanze non prioritarie nelle diverse matrici rappresentative di un buono stato chimico delle acque dei corpi idrici marino-costieri e di transizione facendo riferimento anche ai sedimenti. Così come per la Direttiva 2008/105/CE, sono indicati sia gli standard di qualità ambientale calcolati con la media aritmetica annua della concentrazione da rispettare in relazione allo specifico inquinante (SQA-MA), e sia quelli calcolati come concentrazioni massime ammissibili da non superare mai in ciascun sito di monitoraggio (SQA-CMA). Nelle acque in cui sia scientificamente dimostrata la presenza di metalli in concentrazioni di fondo naturali superiori ai limiti tabellari, allora tali livelli di fondo costituiscono gli standard da rispettare. Analisi supplementari possono essere eseguite sul biota al fine di acquisire ulteriori elementi conoscitivi utili a determinare le cause di degrado del corpo idrico e fenomeni di bioaccumulo. Gli standard sono stati elaborati sulla base di una procedura articolata, condivisa da tutti gli Stati Membri, tenendo conto sia degli effetti ecotossicologici (attraverso l'uso di saggi biologici acuti e cronici e applicazione di fattori di sicurezza) che degli effetti sulla salute umana.

Valori di tali sostanze oltre gli standard di qualità ambientale declassano un corpo idrico in uno stato "non buono" dopodiché devono essere attuate delle misure per risanare il corpo idrico stesso. Nella Tabella A.3 (Appendice A) sono riportati gli standard di qualità nella colonna d'acqua per le sostanze dell'elenco di priorità (SQA-MA e SQA-CMA) così come riportate nel D.M. 56/09, indicando quelle prioritarie (P), quelle prioritarie pericolose (PP) e quelle rimanenti (E) incluse nell'elenco delle priorità.

Inoltre nel D.M. 56/09 sono stati individuati anche standard di qualità per altre sostanze che non sono quelle prioritarie che permettono di verificare il buono stato ecologico dell'acqua. Tali altre sostanze sono individuate dai vari stati membri sulla base della loro

presenza nei bacini idrografici e i valori di riferimento sono riportati nella Tabella A.4 (Appendice A).

Per quanto riguarda i sedimenti, per alcune sostanze dell'elenco di priorità previsto dalla Direttiva Europea, sono stati individuati standard di qualità che possono sostituire gli standard di qualità della colonna d'acqua (Tabella A.5- Appendice A). E sono stati inoltre indicati degli standard anche per alcune sostanze non presenti nell'elenco di priorità (quali Arsenico, Cromo, PCB, Diossine) (Tabella A.6 – Appendice A). Tali standard però possono essere applicati solamente per i corpi idrici marino-costieri e di transizione (lagune, estuari).

Nel caso in cui vi sia un superamento dello standard del sedimento (anche nel caso in cui la colonna d'acqua sia conforme agli standard individuati) per le sostanze dell'elenco di priorità (Tabella A.3), è obbligatorio utilizzare saggi biologici per valutare in maniera scientifica gli effetti sull'ecosistema ed anche avviare indagini ulteriori per verificare gli effetti sulla salute umana, così come riportato nel D.Lgs. 152/06.

Infine la Tabella A.7 (Appendice A) contiene gli standard di qualità (SQA-MA) del biota che concorrono alla definizione dello stato chimico delle acque superficiali: in essa, il DM 56/09 recepisce per talune specifiche sostanze i valori limite inseriti nella Direttiva 2008/105/CE.

II.3. Normativa internazionale

A livello internazionale per quanto riguarda la qualità dei sedimenti numerosi sono gli approcci mediante i quali si sono prevalentemente definite delle linee guida più che delle vere e proprie norme. Tali guide sono definite *Sediment quality Guidelines* ed indicano degli standard numerici (Standard di Qualità Ambientali- SQA, ovvero *Environmental Quality Standards - EQS*) che si riferiscono a dei valori di concentrazioni chimiche che si ritengono protettive delle risorse biologiche e/o predittive di possibili effetti avversi per tali risorse. Molti di tali approcci sono stati sviluppati all'interno di diverse agenzie federali, statali e provinciali negli Stati Uniti e in seguito adattati a realtà ambientali di altri paesi extraeuropei (Canada, Australia) allo scopo di elaborare proprie metodiche per l'indicazione di tali standard.

I principali metodi utilizzati possono essere suddivisi in tre categorie:

1. Metodi empirici, i quali si fondano su dati di campo e sono in grado di fornire correlazioni tra dati di concentrazioni chimiche di contaminanti nei sedimenti

e corrispondenti effetti biologici provocati dallo stato dell'inquinamento sugli organismi bentonici;

2. Metodi teorici, che sono invece basati su correlazioni teoriche formulate fra le concentrazioni di contaminanti nei sedimenti e le concentrazioni delle medesime sostanze nell'acqua interstiziale.
3. Metodi combinati, che impiegano approcci metodologici sia teorici che pratici.

Negli Stati Uniti d'America non sono stati definiti degli standard di qualità dei sedimenti univoci per tutti gli Stati. Ogni stato, infatti, può definire singolarmente i valori di riferimento e il metodo da utilizzare per identificare gli standard di qualità.

Gli approcci metodologici vengono scelti in base ai recettori finali (organismi bentonici che vivono nei sedimenti, fauna locale oppure l'uomo), il grado di rischio che si decide assumere, l'area geografica per la quale si vogliono applicare (analisi sito-specifica, regionale o nazionale), e il loro impiego specifico (strumento di screening, obiettivi di bonifica o per stabilire la tossicità di un campione) (MacDonald, 1994; MacDonald et al., 2000).

In alcuni Stati è indicato un singolo valore soglia; in altri, invece, si utilizza l'approccio combinato (multi-livello) comprendente più valori di soglia; mentre per alcune regioni, come quelle nella zona est (Regione 3, 4 e 5) (Figura II.1) i limiti per la qualità dei sedimenti di acque interne sono definiti dagli uffici regionali dell'EPA.

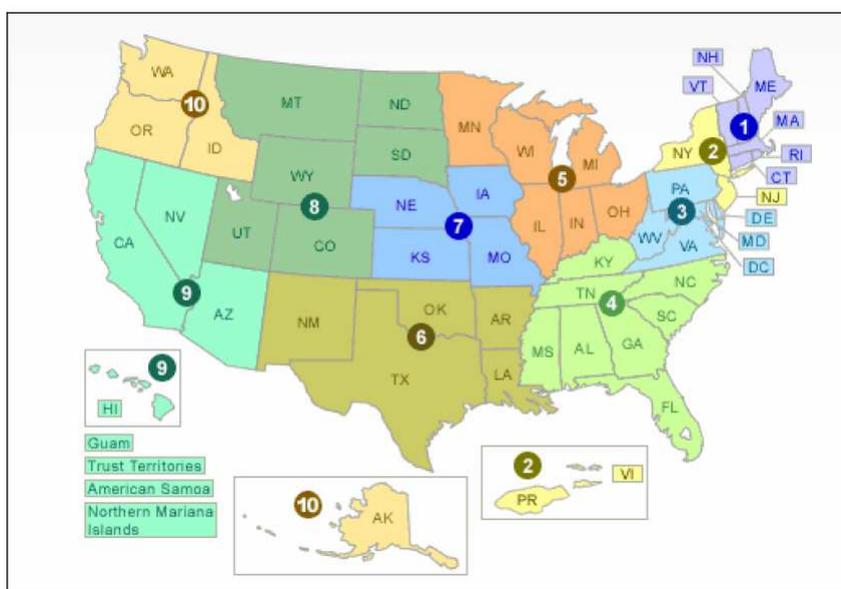


Figura II. 1 - Suddivisione in regioni degli USA attuata dall'EPA (da Baciocchi et al. 2009).

In Canada, invece, le linee guida utilizzate per la qualità dei sedimenti (*Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*), sono state ricavate utilizzando le informazioni tossicologiche disponibili in base al protocollo ufficiale definito dal Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 1995). Diversi studi hanno cercato di unire i dati biologici con quelli ottenuti dalle analisi chimiche per stabilire una relazione tra la concentrazione di ogni composto misurata nel sedimento e gli effetti biologici nocivi osservati. Dall'unione dei dati chimici e biologici è stato creato un database, chiamato Database degli Effetti Biologici dei Sedimenti (*Biological Effects Database for Sediments - BEDS*) all'interno del quale sono indicate due concentrazioni di riferimento per ciascuna tipologia di contaminante:

- il livello soglia di effetto (*Threshold Effect Level - TEL*) che rappresenta il valore di concentrazione al di sotto del quale ci si aspetta che raramente si verifichino degli effetti biologici dannosi;
- il livello probabile di effetto (*Probable Effects Level - PEL*), che rappresenta il livello al di sopra del quale ci si aspetta che si verifichino frequentemente degli effetti dannosi.

In base a tali parametri possono a loro volta essere individuati tre intervalli di concentrazione:

- 1) Intervallo minimo di effetto se concentrazione è inferiore al TEL ($C < TEL$), nel quale si verificano raramente effetti dannosi; .
- 2) Intervallo possibile di effetto, se la concentrazione è compresa fra TEL e PEL ($TEL < C < PEL$), nel quale c'è la possibilità di avere effetti nocivi.
- 3) Intervallo probabile di effetto, se la concentrazione è superiore al PEL ($C > PEL$) nel quale si verificano frequentemente effetti biologici dannosi.

E' comunque importante sottolineare che tali standard di qualità ambientale sono considerati semplicemente da supporto alla decisione, ed hanno comunque necessità di approfondimento mediante indagini in sito.

Così come per la qualità dei sedimenti anche per la movimentazione di questi, nel panorama internazionale, i contributi normativi risultano carenti di una vera e propria regolamentazione specifica ed esauriente nel settore che includa l'attività stessa. Per la gestione del materiale dragato è possibile desumere indicazioni di carattere generale in alcune convenzioni internazionali, protocolli e linee guida mirate essenzialmente alla

prevenzione dell'inquinamento marino per effetto dello scarico di rifiuti e di altre sostanze, di cui solo alcune rivolte alla questione del dragaggio.

Tali riferimenti normativi sono raggruppabili in:

- *La Convenzione di Londra del 1972 per la Prevenzione dell'inquinamento marino generato dallo scarico in mare di rifiuti e altre sostanze e risoluzioni adottate;*
- *la Convenzione OSPAR, del 1992 (Convenzione Ospar, 1992), legata alla protezione dell'ambiente marino del nord-est atlantico, che sostituisce la Convenzione di Oslo del 1972 (Convenzione Oslo, 1972) e la Convenzione di Parigi del 1974 (Convenzione Parigi, 1974);*
- *la Convenzione di Bucarest del 1992 (Convenzione Bucarest, 1992) riguarda la protezione del Mar Nero, prevedendo la sottoposizione dell'attività di dragaggio svolta nel Mar Nero a specifica autorizzazione da parte delle competenti autorità nazionali;*
- *la Convenzione di Helsinki, del 1992 (Convenzione Helsinki, 1992), si riferisce alla protezione dell'ambiente marino nella zona del Mar Baltico;*
- *la Convenzione di Parigi, del 1992 (Convenzione Parigi, 1992), alla protezione dell'ambiente marino nell'Atlantico nord-orientale;*
- *la Convenzione di Barcellona, del 1976 (protocollo Dumping del 1995)(Convenzione Barcellona, 1976), riguarda l'inquinamento del Mar Mediterraneo;*
- *UNEP-MAP, 1995 - Protocollo per la protezione dell'ambiente marino e delle regione costiera del Mediterraneo (Convenzione di Barcellona 1995);*
- *UNEP-MAP, 1995 - Protocollo per la prevenzione e l'eliminazione dell'inquinamento nel Mar Mediterraneo prodotto dai scarichi effettuati da navi e aerei o prodotto da incenerimento a mare (Protocollo Dumping 1995);*
- *IMO, 1996 - Protocollo della Convenzione del 1972 per la Prevenzione dell'inquinamento marino generato dallo scarico in mare di rifiuti e altre sostanze e risoluzioni adottate;*
- *IMO, 1997 - Specific guidelines for assessment of dredged material*
- *IMO, 2000 - Guidelines for the assessment of wastes or other matter that may be considered for dumping*
- *UNEP-MAP, 2005 - Linee guida per la movimentazione di materiali geologici inerti e incontaminati.*

Lo sversamento in mare aperto di materiale dragato nei bacini portuali è stato, inizialmente ed in molti casi, preferito ad altre attività sia per la rapidità ed economicità, sia perché la grande diluizione sembrava poter minimizzare qualsiasi potenziale impatto negativo nell'ecosistema marino. Solo successivamente, negli anni '60, si è sentita la

necessità di un accordo internazionale che regolasse il “dumping” a mare, considerando che i materiali dragati contengono non solo materia organica spesso non degradabile ma anche elementi chimici potenzialmente pericolosi (Wolfe, 1989; Tack and Verloo, 1998).

La principale convenzione che ha regolato il Dumping è stata la Convenzione di Londra del 1972. La Convenzione suddivide i contaminanti in due liste: quelli inclusi nella “lista nera” che non possono essere scaricati (mercurio, cadmio, materiali radioattivi, petrolio e derivati, ecc.), e quelli appartenenti alla “lista grigia” il cui rilascio è limitato, con lo scopo di assicurare che le caratteristiche del materiale da depositare in mare rispettino determinati criteri di qualità (Volterra et al., 1994). In particolare, erano annesse ad essa le linee guida per orientare scelte ed operazioni relative al dragaggio dei porti del documento *Dredged Material Assessment Framework* (DMAF). In tale documento sono forniti dei parametri funzionali alla determinazione della sorte dei materiali di risulta dall’attività di dragaggio e, quindi, di ogni decisione relativa allo sversamento o meno degli stessi in mare. Un certo pregio va riconosciuto anche alle trattazioni di alcune organizzazioni internazionali come ad esempio quella istituita dalla EPA/USACE (Environmental Protection Agency/U.S. Army Corps of Engineers) nel 1998 chiamata “*Evolution of dredged material proposed for discharge in waters of the U.S.*”, la quale ha preso, accuratamente, in considerazione gli impatti dello smaltimento dragato nelle acque, interne, costiere e nell’oceano. Altre indicazioni sull’attività di dragaggio inoltre sono fornite dall’ *Environmental code of practice* della *European Sea Ports Organisation* (ESPO - www.espo.be) nel 2003.

Alla convenzione di Londra sono poi seguite altre, tra le quali si annoverano quella di Oslo del 1972 quella di Barcellona del 1976. Anche se alcune di esse sono specifiche per alcune aree geografiche, tutte fondamentalmente confermano i principi di “chi inquina paga”, che attribuisce al soggetto che introduce sostanze inquinanti nell’ambiente la responsabilità di sostenere i costi per le misure di riduzione dell’inquinamento prodotto e di “gestione integrata delle zone costiere”, col quale ogni intervento in fascia di territorio costiero deve essere contestualizzato nell’ambito di una gestione “integrata”, che contempra tutti gli aspetti socio-economici, oltre che quelli ambientali. Ed inoltre riconoscono il concetto “scarico” in mare come un evento comunque perturbativo per l’ambiente, anche se limitato al solo impatto fisico nel caso di sedimenti non contaminati, tendendo a promuovere opzioni di gestione alternative e l’utilizzo benefico dei materiali dragati con o senza specifici trattamenti, e introducendo il concetto di sedimento come una “risorsa” da recuperare, piuttosto che un materiale di rifiuto.

Capitolo III – Fenomeni di trasporto degli inquinanti nei letti di sedimenti

I primi lavori sulla modellazione del trasporto reattivo nei sedimenti in ambienti acquatici sono stati fatti per indagare la “*early*” diagenesi, un insieme di processi che in generale descrivono tutte le trasformazioni che avvengono negli strati più alti dei sedimenti (Berner, 1980). Tali trasformazioni comprendono processi fisici (quali la diffusione, l'advezione), chimici (quali la degradazione ed adsorbimento) e biologici (quali la bioturbazione) come anche processi di trasporto. La distribuzione e l'interazione biogeochimica dei contaminanti all'interno dello strato di sedimento possono essere predette quantitativamente mediante l'applicazione di modelli diagenetici. Tali modelli sono tradizionalmente sviluppati come descrittori abiotici del trasporto di contaminanti negli strati di sedimenti (Berner, 1964; Goldberg and Koide, 1962; Tzur, 1971). Essi sono essenzialmente simili all'equazione di advezione-diffusione tipicamente usata per descrivere il trasporto reattivo nel sottosuolo (Domenico and Palciauskas, 1979; Nguyen et al, 1982; Bear, 1972; Bear and Bachmat, 1986; Hassanizadeh and Gray, 1979). Inoltre entrambi i modelli derivano dall'utilizzo dell'approccio “*volume averaging*” della teoria generale del continuo (Bear and Bachmat, 1986).

Allo stato attuale, i modelli di trasporto reattivi forniscono una descrizione (sia a livello abiotico che biotico) del destino e il comportamento dei contaminanti, al fine di dare un quadro coerente di ciò che accade nei sedimenti.

I principali meccanismi presenti in un letto di sedimenti sono rappresentati in Figura III.1 (Boudreau, 1996). Essi sono costituiti prevalentemente da diffusione molecolare, advezione, adsorbimento, bioturbazione, degradazione da parte di microrganismi e deposizione/risospensione, che verranno descritti nel seguente capitolo tenendo conto dei

recenti sviluppi avutisi negli ultimi anni per ciascuno di essi, per poi ottenere l'equazione di trasporto degli inquinanti.

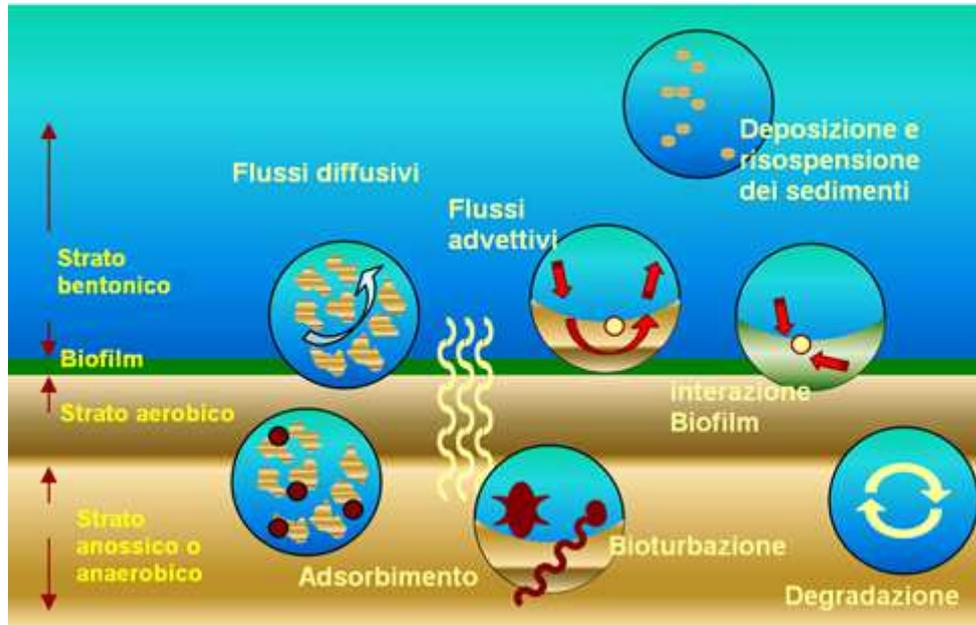


Figura III.1 – Fenomeni di trasporto nei sedimenti.

La descrizione quantitativa di tali processi può consentire lo sviluppo di un modello predittivo del processo, il quale può aiutare ad identificare e valutare le strategie appropriate da utilizzare per l'attenuazione, mitigazione o bonifica dei sedimenti contaminati.

III.1. Diffusione molecolare

La diffusione molecolare è definita come il processo attraverso il quale le specie ioniche e molecolari in acqua vengono trasportate mediante movimento molecolare da aree ad alte verso aree a basse concentrazioni (Fetter, 1994).

La forza motrice della diffusione molecolare è il gradiente di concentrazione. Il flusso di contaminante J ($\text{g}/\text{m}^2\text{s}$) può essere descritto mediante la legge di Fick (Crank, 1975) ossia mediante l'equazione:

$$J = -\phi(x) D_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{III.1})$$

dove C è la concentrazione del contaminante nell'acqua interstiziale (g/m^3), $\phi(x)$ è la porosità del sedimento in funzione della profondità di sedimento x , e D_{eff} è il coefficiente di diffusione effettiva (cm^2/s).

Per i sistemi in cui la concentrazione cambia nel tempo la concentrazione di soluto nel tempo può essere espressa mediante la seconda legge di Fick, pari a (Fetter 1988):

$$\frac{dC}{dt} = D_{eff} \frac{d^2C}{dx^2} \quad (\text{III.2})$$

La diffusività efficace D_{eff} nei mezzi porosi può essere calcolata dal coefficiente di diffusione molecolare, D in acqua tenendo conto della porosità e tortuosità. La tortuosità dei sedimenti rappresenta essenzialmente il percorso tortuoso attraverso cui diffondono le molecole contaminanti nello strato di sedimenti.

Il fattore tortuosità θ^2 viene utilizzato per calcolare il coefficiente di diffusività efficace. Per stimare D_{eff} viene utilizzata una relazione costitutiva simile a quello proposto da Millington e Quirk (1961) pari a:

$$D_{eff} = D\phi(x)^{\frac{4}{3}} \quad (\text{III.3})$$

Boudreau (1996), tuttavia, ha considerato l'uso dell'equazione di Weissberg modificata, in quanto descrive meglio i dati inerenti sedimenti marini e lacustri (per esempio il valore di R^2 è 0,65).

Il fattore di tortuosità θ^2 , approssimata utilizzando l'equazione di Weissberg modificata è data da:

$$\theta^2 = 1 - \ln[\phi(x)^2] \quad (\text{III.4})$$

In assenza di misure reali, il coefficiente D per contaminanti disciolti in acqua può essere stimato usando delle equazioni empiriche, come Stokes-Einstein o equazioni basate su volumi molari di contaminante (Niesner and Heintz, 2000; van der Wielen et al, 1997), come quelli sviluppati da Wilke-Chang (Chang and Wilke, 1955)

$$D = 7.4 \times 10^{-8} \frac{T(\Phi MW)^{0.5}}{\mu V^{0.6}} \quad (\text{III.5})$$

o da Reddy-Doraiswamy (Reddy and Doraiswamy, 1967)

$$D = 10 \times 10^{-8} \frac{TMW^{0.5}}{\mu V^{1/3} V_s^{1/3}} \quad (\text{III.6})$$

e Hayduk-Laudie (Hayduk and Laurie, 1974):

$$D = 13.26 \times 10^{-5} \mu^{-1.14} V^{-0.589} \quad (\text{III.7})$$

dove T è la temperatura assoluta (K), V è il volume molare del contaminante ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$), μ , la viscosità dell'acqua (cP), e MW , V_s , Φ sono rispettivamente il peso molecolare (g/mol), il volume molare e una costante (cioè, con un valore tipico di 2,6 per l'acqua) relativa alle specie di contaminanti nell'acqua interstiziale. Tutte queste correlazioni sono basate su inerenti volumi molari di contaminanti, approssimata con il metodo di Le Bas (Lebas, 1915). Uno studio fatto da Sastri et al. (1996) su volumi molari riguardo sostanze liquide ha dimostrato l'efficacia del metodo di Le Bas nella stima del volume V .

L'equazione di Stokes-Einstein è invece data da:

$$D = \frac{k_{\text{Boltzman}} T}{6\pi\mu_w r_{\text{HOC}}} \quad (\text{III.8})$$

dove k_{Boltzman} è la costante di Boltzman ($1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2\text{kg/s}^2\text{-K}$), T è la temperatura assoluta (K), μ_w è la viscosità dell'acqua (cP) e r_{HOC} è il raggio della particella contaminante (m). Tale equazione è valida solo per molecole sferiche (McClung and Kivelson, 1968).

La porosità è tipicamente modellata sulla base di un previsto stato stazionario di compattazione. Ciò implica che la porosità non è inclusa nel modello di equazione (Equazione III.1) come quantità differenziale ma si presume invariante nel tempo, ma la si può considerare variante con la profondità x . In Tabella III.1 sono riportate 5 equazioni utilizzate in letteratura per il calcolo della porosità nei sedimenti. Tali relazioni, tranne per l'espressione di potenza, sono funzioni di quattro parametri: il valore porosità del sedimento-acqua (ϕ), la porosità alla profondità infinita (ϕ_∞), e la profondità di sedimento (h). L'espressione (5) utilizza due parametri di adattamento (a_P e b_P), che vengono ricavati sperimentalmente. La relazione (4) è la correlazione più comunemente utilizzato per il calcolo dei valori di porosità (SOETAERT et al., 1996). Boudreau e Bennett (1999) hanno proposto una equazione esponenziale inversa, per parametrizzare la porosità mentre Allan et al. (2004) hanno dimostrato l'applicabilità di una equazione di legge di potenza ai loro profili di porosità.

La valutazione della porosità dei sedimenti richiede un'attenta caratterizzazione del sito, in quanto questo parametro è incluso in tutti i termini dell'equazione di trasporto e, quindi, un valore errato della porosità si tradurrebbe in una errata previsione della distribuzione dei contaminanti nel letto di sedimenti.

L'integrazione di tutti i parametri in una singola equazione (equazione III.9) porta ad un processo monodirezionale di diffusione all'interno della colonna di sedimenti e dall'acqua omogenea sovrastante, espresso come:

$$\frac{\partial[\varphi(x)C]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\varphi(x)D}{\theta^2} \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\varphi(x)D}{1 - \ln[\varphi(x)^2]} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{III.9})$$

Tipi di porosità	Funzioni
1- Costante	$\varphi(x) = \varphi_o$
2- Lineare	$\varphi(x) = \varphi_\infty + (\varphi_o - \varphi_\infty) \left[1 - \frac{x}{h} \right]$
3- Esponenziale	$\varphi(x) = \varphi_\infty + (\varphi_o - \varphi_\infty) \exp \left[-\frac{x}{h} \right]$
4- Esponenziale inversa	$\varphi(x) = \frac{\varphi_o \varphi_\infty}{\varphi_\infty + (\varphi_o - \varphi_\infty) \exp \left[-\frac{x}{h} \right]}$
5- Potenza	$\varphi(x) = a_p h \exp(-b_p)$

Tabella III. 1- Porosità in funzione della profondità di sedimento.

III.2. Advezione

Il trasporto di contaminanti per effetto del meccanismo di advezione in un letto di sedimenti può essere causato da molteplici processi come quello di deposizione (burial), compattazione e/o flusso idrologico in caso di presenza di una falda sotterranea (Boudreau, 1997 ; Palermo et al., 1998). Le onde e i flussi delle maree sono altrettanto noti per indurre il trasporto advettivo nei sedimenti permeabili in prossimità degli estuari e nelle zone marine (Huettel and Webster, 2001).

L'advezione dell'acqua interstiziale dovuta alla deposizione è conseguenza del movimento dell'interfaccia sedimento-acqua rispetto all'acqua nei pori. L'espulsione dell'acqua interstiziale a seguito della compattazione dello strato di sedimenti, influenza anche il trasporti di contaminanti all'interno dello strato di sedimenti stesso (Berner, 1980). I flussi idrologici, invece, possono essere attribuiti a gradienti di pressione o di densità (ad esempio, termici o convettivi). Anche processi naturali, come forti correnti/tempesta e le infiltrazioni attive delle acque sotterranee possono provocare il flusso di acqua nei sedimenti attraverso i pori.

L'advezione può essere definita come il processo attraverso il quale l'acqua interstiziale in movimento porta con sé i soluti disciolti (Fetter, 1988) ed espressa mediante l'equazione:

$$J_A = u\phi(x)C \quad (\text{III.10})$$

dove u è la velocità di advezione media del flusso (cm/s), ulteriormente descritta mediante l'equazione di Darcy (equazione III.11) (Bear, 1972), ossia:

$$u = \frac{k}{\phi\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} - \rho g \right) \quad (\text{III.11})$$

dove, a sua volta, k è la permeabilità dei sedimenti (m^2), μ è la viscosità dinamica dell'acqua interstiziale (cP), $\partial P/\partial x$ è il gradiente spaziale di pressione (Pa/m), e ρ è la densità dell'acqua (kg/m^3) e g è l'accelerazione di gravità ($9,8 \text{ m}/\text{s}^2$). Assumendo condizioni di equilibrio idrostatico (cioè, $\partial u/\partial x=0$) lungo la colonna di sedimenti, si ottiene un'equazione differenziale di secondo ordine per il gradiente di pressione. Il valore della permeabilità può essere stimata usando varie equazioni empiriche come rivisto da Boudreau (1997), tra cui, la più utilizzata è l'equazione Carman-Kozeny (Bear, 1972), pari a:

$$k = \frac{d_p^2}{180} \left(\frac{\phi^3}{(1-\phi)^2} \right) \quad (\text{III.12})$$

dove d_p è il diametro medio del grano sedimento (m).

Per tali equazioni di permeabilità si tiene conto che la materia inorganica all'interno degli spazi interstiziali degli aggregati di particelle, il diametro del grano e la porosità dei sedimenti siano abbastanza uniformi (Boudreau, 1997; Huettel and Webster, 2001).

La permeabilità dei sedimenti può essere calcolata approssimativamente anche con la conducibilità idraulica h_c definita dall'equazione:

$$k = \frac{h_c \mu}{\rho g} \quad (\text{III.13})$$

dove k è la permeabilità dei sedimenti, g è l'accelerazione di gravità, ρ e μ sono, rispettivamente, la densità e la viscosità dell'acqua nei pori.

I flussi idrologici creano una miscelazione laterale conosciuta come dispersione all'interno dei sedimenti. Tale tipo di miscelazione è generalmente ottenuta dalla legge di Fick, dove il flusso di contaminanti dovuto alla dispersione (J_D) è dato dall'equazione:

$$J_D = -\phi(x)D_\alpha \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{III.14})$$

Il coefficiente di dispersione idrodinamica D_a è funzione della velocità dell'acqua interstiziale u e della dispersività efficace D_{eff} ed è espresso come (Rutgers van der Loeff, 1981; Webster and Taylor, 1992):

$$D_a = D_{eff} + \alpha_D u \quad (III.15)$$

Dove α_D è definita dispersività (m) ed è caratteristica del mezzo poroso.

L'importanza dei trasporti di dispersione/advezione rispetto alla diffusione molecolare può essere calcolata utilizzando un parametro adimensionale idrologico chiamato numero di Peclet (Boudreau, 1997). Per valori del parametro di Peclet minori di 1, la dispersione/advezione può essere trascurata. Al contrario, quando i valori di permeabilità sedimenti superano 10^{-12} m², si considera che il trasporto attraverso l'interfaccia acqua-sedimento sia dovuto principalmente al flusso advettivo di acqua contaminata nei pori (Huettel et al., 2003).

L'advezione viene considerato generalmente come un processo continuo se c'è deflusso delle acque sotterranee (Palermo et al., 1998).

III.3. Adsorbimento

L'adsorbimento è un fenomeno superficiale, determinato dall'attrazione esercitata tra cariche o gruppi funzionali non ionizzati dei contaminanti (che in questo caso rappresentano l'adsorbato) nei confronti della componente minerale o organica del sedimento (specie adsorbente), che consente un trasferimento selettivo dei composti costituenti il contaminante da una fase liquida ad una fase solida. Tale meccanismo nelle particelle di sedimento ritarda il trasporto di contaminanti. Il processo inverso, ossia quando i contaminanti vengono disciolti nell'acqua interstiziale è invece chiamato desorbimento.

I parametri che incidono su tale meccanismo sono:

- proprietà chimico-fisiche dell'adsorbato (es. carica netta, distribuzione di carica, peso molecolare, ecc);
- parametri fisici (temperatura, ecc);
- presenza di specie chimiche in competizione;
- caratteristiche del sedimento (es. composizione mineralogica, tessitura, pH, ecc).

A seconda della natura delle forze in gioco e dunque dell'entità dell'energia dei legami che si generano tra le molecole del contaminante e il materiale adsorbente, vale a dire il sedimento, si distinguono, in genere, diversi tipi di adsorbimento:

- *fisico* (reversibile): le forze responsabili del processo sono di natura fisica, quali forze di attrazione elettrostatica e forze di Van der Waals, per cui le energie in gioco risultano di entità relativamente modesta (dell'ordine di 10- 20 kJ/mol), di conseguenza il processo di adsorbimento non dà luogo in tal caso ad una significativa ridistribuzione della densità elettronica né per le molecole di adsorbato né per il materiale adsorbente. Tale adsorbimento è un processo reversibile e, data la sua stessa natura, dà luogo alla formazione di uno strato multimolecolare di contaminante sulla superficie del sedimento;
- *chimico* (irreversibile o solo parzialmente reversibile): ha luogo a seguito della formazione di legami che presentano un'energia di legame tra le molecole del contaminante e il materiale adsorbente, la cui entità è confrontabile con quella dei legami chimici. Poiché le energie in gioco (dell'ordine di 50-150 kJ/mol) risultano di entità superiore a quelle caratteristiche dell'adsorbimento fisico, si assiste ad una significativa alterazione della densità elettronica delle specie coinvolte.

L'adsorbimento di tipo chimico è spesso di natura irreversibile, inoltre in conseguenza del fatto che le forze di legame diminuiscono rapidamente al crescere della distanza, esso dà luogo alla formazione di uno strato monomolecolare di contaminante sulla superficie del sedimento.

Quando l'adsorbimento è sufficientemente veloce e reversibile, e si può considerare che esista una condizione di equilibrio all'interfaccia sedimento- acqua dei pori (Rubin, 1983). Nell'ipotesi di equilibrio locale, la variazione della concentrazione di contaminanti nell'acqua interstiziale viene immediatamente accompagnata da un cambiamento della concentrazione adsorbita nei sedimenti \bar{C} , ossia:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \frac{\partial \bar{C}}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} = \rho_b K \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{III.16})$$

dove \bar{C} è la concentrazione di contaminanti sulla fase solida (g/kg), K rappresenta la pendenza dell'isoterma di adsorbimento e ρ_b è la densità di bulk.

L'equilibrio tra i meccanismi di adsorbimento e desorbimento è descritto in generale da un modello lineare di partizione (equazione III.17) (Chiou et al., 1979; Karickhoff et al., 1979). Il modello lineare di partizione ha un unico parametro, il coefficiente di partizionamento K_D , definito come:

$$K_D = \frac{\bar{C}}{C} \quad (\text{III.17})$$

Inoltre K_D può essere calcolato dall'equazione:

$$K_D = f_{OC} K_{OC} \quad (\text{III.18})$$

K_{OC} è stimato utilizzando una relazione lineare specifica (LFER), basata sulla relazione tra il coefficiente di adsorbimento della sostanza organica del contaminante e il coefficiente di ripartizione dell'ottanolo-acqua (K_{ow}), ossia:

$$\log K_{OC} = a_K \log K_{ow} + b_K \quad (\text{III.19})$$

In Tabella III.2 sono riportati i coefficienti a_K e b_K nell'equazione (III.19) per diverse classi di contaminanti.

Contaminanti	a_K	b_K	R^2 ^a	N_C ^b	Riferimenti
PCB	0.74	0.15	0.96	32	(Sabljić <i>et al.</i> , 1995)
IPA	0.98	-0.32	0.98	14	(Chiou <i>et al.</i> , 1986)

Tabella III. 2- Valori dei coefficienti a_K e b_K per contaminanti organici nell'equazione (III.19)

Diversi lavori, che hanno trattato i fenomeni di adsorbimento hanno mostrato, tuttavia, che il modello lineare è spesso insufficiente e sottostima le effettive concentrazioni di contaminanti adsorbiti in condizioni di basse concentrazioni di contaminanti totali disciolti (Karapanagioti *et al.*, 2000; Klaineidam *et al.*, 1999; Xia and Ball, 1999; Xing and Pignatello, 1997). L'adsorbimento non lineare viene generalmente modellato utilizzando l'isoterma di Langmuir (Equazione III.20) o Freundlich (equazione III.21), (Schwarzenbach *et al.*, 1993; Weber Jr. and DiGiano, 1996) date rispettivamente dalle equazioni:

$$\bar{C} = \frac{Q_o b C}{1 + b C} \quad (\text{III.20})$$

$$\bar{C} = K_F C^{n_F} \quad (\text{III.21})$$

dove Q_o è la capacità massima di assorbimento costante (g/kg), b è il parametro soluto-superficie, K_F è il fattore di capacità Freundlich, ed n_F è il parametro di linearità. Il modello dell'isoterma di Langmuir è basato sul concetto di una limitata capacità di adsorbimento dei sedimenti, dove i siti di adsorbimento mostrano la stessa energia libera in saturazione. Il modello di Freundlich, invece, presuppone che esistono vari tipi di siti di adsorbimento.

III.4. Bioturbazione

In alcuni ambienti deposizionali il processo naturale più importante che causa la risalita dei contaminanti agli strati superficiali del sedimento è la *bioturbazione*, definita come il movimento di sedimento derivante dalle attività degli organismi acquatici. Anche se questo movimento può avvenire secondo diverse direzioni, predomina il mescolamento verticale che porta gli agenti inquinanti agli strati superficiali, da cui si attiva la maggior parte dei meccanismi di esposizione. Da tempo è stato riconosciuto che il macrobenthos, la meiofauna e il microbenthos nello strato di sedimenti accrescono il trasporto di contaminante nelle particelle di sedimenti attraverso una serie di attività biologiche (quali la ricerca di cibo, lo scavare e la respirazione di tali organismi), come illustrato anche in Figura III.2 (Aller, 1982; Aller and Aller, 1992; Aller and Aller, 1998), le quali determinano il fenomeno di bioturbazione.

Essa, quindi, dipende sia dall'attività degli organismi della dimora inferiore, quali ad esempio i molluschi, che di organismi più grandi, quali pesci e mammiferi acquatici.

Gli effetti della bioturbazione includono:

- la miscelazione degli strati del sedimento;
- l'alterazione delle forme chimiche degli agenti inquinanti;
- la bioaccumulazione ed il trasporto degli agenti inquinanti dal sedimento all'acqua interstiziale o alla colonna d'acqua.

Molti organismi della dimora inferiore spostano fisicamente le particelle del sedimento durante le attività quali locomozione, alimentazione e costruzione del riparo. Queste attività possono alterare la struttura, la biologia e la chimica del sedimento, ma il limite e la grandezza dell'alterazione dipende dall'ubicazione, dal tipo di sedimento, come anche dal tipo di contaminanti e di organismi presenti nel sedimento e generalmente tendono a diminuire con la profondità (Figura III.3).

Un fattore che influenza l'esposizione è la profondità a cui avviene la miscelazione fisica del sedimento, conosciuta come "zona di miscelazione". Per valutare la profondità della zona di miscelazione e quindi la potenziale bioturbazione è necessario analizzare parametri come le caratteristiche del sito (quali, salinità, temperature dell'acqua, profondità, variazione stagionale), il tipo di sedimento (ossia distribuzione granulometrica, contenuto di sostanza organica, densità del sedimento) e tipo di organismo (organismi presenti e/o probabili a colonizzare la zona).

Tipicamente, la popolazione degli organismi bentonici è più estesa nello strato superiore (alcuni centimetri) del sedimento. In acque dolci, il decrescere della densità demografica

con la profondità è tale che lo strato miscelato è comunemente profondo 5 - 10 centimetri (NRC, 1997), anche se può essere più profondo, in particolare nelle acque marine nelle quali si riscontrano elevate percentuali di organismi della dimora inferiore.

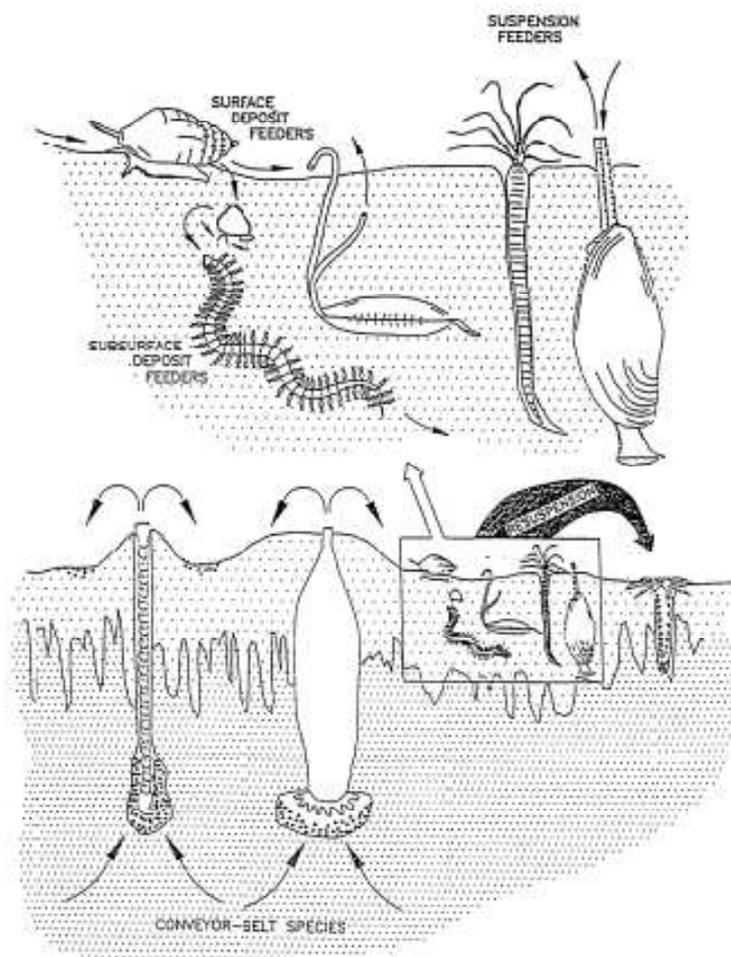


Figura III. 2 - Un esempio di vari organismi bentonici e come influenzano il destino dei contaminanti e dei trasporti nel letto sedimenti (tratto da Rhoads, 1974).

Nel corso degli ultimi decenni, vari modelli sono stati sviluppati per descrivere il trasporto "biogenico" negli ecosistemi acquatici. Ed è stato definito in maniera diversa negli anni come, diffusione biogenica (Boudreau, 1986a; Matisoff and Wang, 1998) e anche advezione biogenica (Hammond et al., 1985; Huettel et al., 1998).

È stato osservato, tuttavia, che il tentativo di definire la complessità e la dinamica del "biota" nei sedimenti attraverso questi modelli non rispetta completamente i dati osservati.

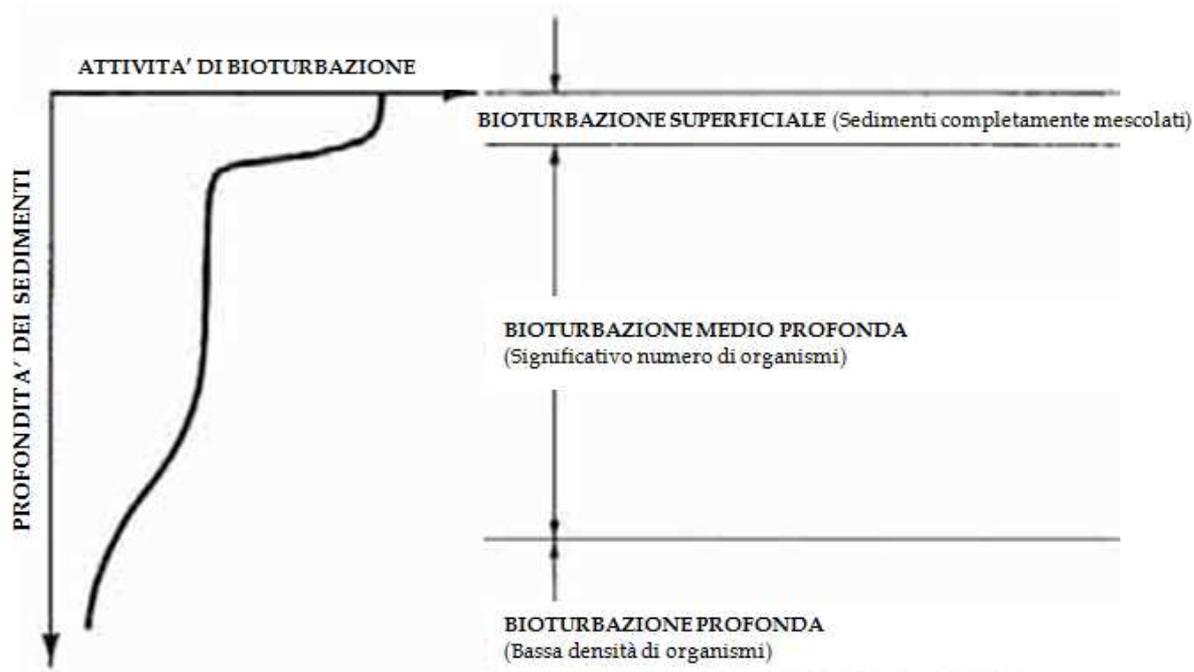


Figura III. 3 - Intensità dell'attività di bioturbazione a seconda della profondità dei sedimenti (Palermo et al., 1998).

Altre tecniche utilizzate per quantificare la bio-turbazione sono modelli stocastici (Boudreau, 1986a, Boudreau, 1986b), i metodi alle differenze finite (Francois et al, 1997; SOETAERT. et al, 1996) e la teoria delle catene di Markov (Shull, 2001; Trauth, 1998).

Boudreau (1986b), ha originariamente adottato un criterio per distinguere i processi di trasporto biologici locali da quelli non locali. Un processo di trasporto o di reazione è stata categoricamente descritto da Boudreau (1986b, 1997), come locale se dipende dai parametri valutati in un punto specifico. Per esempio, il flusso diffusivo J è un processo locale perché D_{eff} e C sono valutati ad una determinata profondità x . Allo stesso modo, l'advezione e la cinetica di reazione sono considerati come processi locali. Un processo non locale, al contrario, coinvolge parametri valutati in più di un punto e permette il trasporto di materiale da una posizione all'altra senza passare per i punti intermedi.

Meysman et al. (2003) hanno invece proposto una classificazione dei modelli di bioturbazione esistenti utilizzando il criterio di "località" che fornisce una base quantitativa per decidere se un modello di trasporto biologico è descritto come locale o non locale. I criteri ricavati per le derivazioni (Meysman et al., 2003) sono i seguenti:

1. Criterio di frequenza. Per un processo non locale, eventi di bioturbazione (cioè, fistolizzazione, alimentazione, ecc.) devono essere sufficientemente frequenti rispetto al tempo di miscelazione del tracciante introdotto nel sistema in esame.
2. Criterio di simmetria. Per un processo locale, lo spostamento sedimento deve essere casuale sia nella direzione di z che nel tempo. Tuttavia, la casualità direzionale richiede la stessa probabilità di una particella che si muove in una direzione (cioè verso l'alto o verso il basso).
3. Criterio di lunghezza. Per un processo locale, lo spostamento del sedimento deve essere sotto una scala sufficientemente piccola (cioè, la distanza media attraverso cui una la particella si sposta durante un evento di bioturbazione deve essere inferiore a quella di un tracciante introdotto nel sistema in esame).

Di conseguenza possono essere distinti due tipi di modelli di bioturbazione:

- modelli di biodiffusione locali;
- modelli di scambio non locali.

Inoltre, la bioturbazione come trasporto locale è espressa mediante l'equazione di Fick che descrive la miscelazione biologica dei sedimenti come un processo diffusivo (Berner, 1980; Boudreau, 1986a; Goldberg and Koide, 1962). Boudreau (1986a, 1986b) ha distinto inoltre i tipi di miscelazione biologica in miscelazione intrafase e miscelazione interfase.

La miscelazione intrafase caratterizza la distribuzione del contaminante come risultato della miscelazione biologica dei sedimenti e dell'acqua interstiziale senza modificare il profilo di porosità nello strato di sedimenti. Il flusso J_{bio} di biodiffusione che descrive tale meccanismo può essere espresso come:

$$J_{bio} = -D_{bio}^{pw} \frac{\partial[\phi(x)C]}{\partial x} \quad (III.22)$$

Dove D_{bio}^{pw} è il coefficiente di biodiffusione nell'acqua dei pori (cm^2/s). L'effetto della miscelazione biologica dei sedimenti e dell'acqua interstiziale sulla distribuzione dei contaminanti e l'influenza di tale tipo di miscelazione sul profilo della porosità dello strato di sedimenti viene indicato come miscelazione interfase, dato come:

$$J_{bio} = -\phi(x) D_{bio}^p \frac{\partial C}{\partial x} \quad (III.23)$$

dove D_{bio}^p è il coefficiente di diffusione efficace dovuto al trasporto biologico (ad esempio, la miscelazione dei sedimenti e dell'acqua dei pori per effetto della macrofauna (Aller and Yingst, 1985), della meiofauna (Aller and Aller, 1992) e del macrozoobenthos (Glud and Fenchel, 1999)). Il lavoro di Meysman et al. (2005), tuttavia, ha dimostrato che

la miscelazione interfase è il modello di biodiffusione corretto sotto l'ipotesi di porosità stazionaria. In particolare si nota che la diffusione intesa come mescolamento di particelle è chiamata bioturbazione, mentre la diffusione intesa come mescolamento dell'acqua interstiziale è chiamata bioirrigazione (Lampert and Reible, 2009).

Volendo tener conto di entrambi i coefficienti di bio diffusione si ottiene un coefficiente D_{bio} stimato come:

$$D_{bio} = D_{eff} + D_{bio}^{pw} + \rho_b K_D D_{bio}^p \quad (III.24)$$

Dove D_{bio}^{pw} coefficiente di diffusione dell'acqua interstiziale, ossia coefficiente di bioirrigazione, D_{bio}^p è il coefficiente di bio-diffusione delle particelle, ossia coefficiente di bioturbazione, mentre ρ_b , K_D e D_{eff} sono rispettivamente la densità, il coefficiente di partizione e il coefficiente di diffusività dello strato di sedimenti.

È importante notare che lo spessore del layer di bioturbazione e il coefficiente di bioturbazione sono parametri difficili da valutare e quantificare. I valori medi del coefficiente D_{bio}^p nei sedimenti sia per contaminanti reattivi che non reattivi sono in genere tre o dieci volte superiori a quelli previsti per la diffusione molecolare (Aller and Yingst, 1985; Devol and Christensen, 1993; Forster et al, 1995; Tahey et al., 1994). Thoms et al. (1995) hanno presentato una sintesi delle profondità di bioturbazione osservate e dei coefficienti di bio-diffusione raccolti da numerosi studi, considerando diverse specie di animali di tutto il mondo sia in acque dolci che salate. Tali dati sono stati separati in categorie di acque dolci e acque di estuari ed analizzati da Lampert e Reible (2006). I principali valori aritmetici del coefficiente di bio-diffusione sono rispettivamente $1.23 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $3.95 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ per ambienti di acque dolci e acque di estuari, mentre i valori medi per la profondità di bio-turbazione sono 5.5 cm e 12.3 cm per ambienti di acque dolci e acque di estuari, rispettivamente. Quindi per un sistema di acque dolci assunzioni ragionevoli per il coefficiente di diffusione bioturbativa e la profondità sono pari a $2.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ e 5.5 cm.

Meno lavoro è stato fatto, invece, per quantificare i coefficienti di diffusione per lo strato interessato da fenomeni di bio-irrigazione, D_{bio}^{pw} . Wood (1975) ha osservato un tasso di irrigazione nello strato più superficiale di sedimento pari a 4 cm per *oligocheti* di 1.46-1.48 $\mu\text{l}_{\text{acqua}}/\text{verme}/\text{h}$ a 1°C e 9,5-15,0 $\mu\text{l}_{\text{acqua}}/\text{verme}/\text{h}$ a 20°C. Cunningham (2002) ha trovato un tasso simile pari a 6,3 $\mu\text{l}_{\text{acqua}}/\text{verme}/\text{h}$ a 20°C in *oligochaete* e *Limnodrilus hoffmeisteri*. Nei sedimenti contaminati la densità di *oligochaete* può essere pari a 10,000-100,000 vermi/m², assumendo 50.000 vermi/m² a 10°C per cui la bioirrigation è diretta in modo casuale nei più superficiali 5 cm di sedimento, il coefficiente di diffusione di

bioirrigation è di circa 1×10^{-5} cm²/s. Grandi organismi marini in grado di muovere acque a tassi maggiori anche se la densità dell'organismo è inferiore.

L'effettivo coefficiente di diffusione della bioirrigazione per il trasporto dell'acqua interstiziale da *Yoldia limatula* è risultato essere circa 1×10^{-3} cm²/sec (Aller and Yingst, 1978). Quindi, una stima ragionevole di un coefficiente di diffusione di bioirrigazione è 1×10^{-5} cm²/s nelle acque dolci e 5×10^{-4} cm²/s nelle acque degli estuari.

Tuttavia, tali parametri sono difficile da stimare e finora non sono state sviluppate equazioni per la loro approssimazione.

- **Modelli di scambio locali.**

Per i modelli di scambio locali, l'equazione 3-D costitutiva (equazione III.25) proposta da Aller (1980) definisce una media funzionale del micro-ambiente che in pratica viene assunta come una struttura cilindrica orientata verticalmente ed irrigata (Figura III.4), pari a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{bio} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{D_{bio}}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \sum R \quad (\text{III.25})$$

dove r è la distanza radiale dal centro dell'asse di riferimento (m). Lo studio di Boudreau (1984) sui rivelatori di bromo ha mostrato, tuttavia, che la bioturbazione indotta dai flussi contaminanti che prevedeva l'utilizzo della forma più semplice del modello cilindrico (equazione III.25) non era diversa rispetto a se modellato usando un termine di trasferimento di massa, con un coefficiente di trasmissione costante per descrivere lo strato bioturbato. Inoltre, l'applicazione del modello cilindrico è limitato a causa della complessità di rappresentare i modelli, che variano in funzione della profondità di sedimenti.

Anche se il modello di biodiffusione ha dimostrato di essere uno strumento di modellazione significativo nel predire gli effetti bioturbazionali, non riesce ancora a contenere i dati osservati in studi di bioturbazione. La validità del modello di bioturbazione di Fick è stato esaminato criticamente da Boudreau (1986a, 1986b), Boudreau e Imboden (1987), Wheatcroft et al. (1990), e più recentemente, da Meysman et al. (2003).

Da questi studi, il modello di biodiffusione, per essere considerato come fenomeno di trasporto locale, richiede essenzialmente che la miscelazione di sedimenti debba essere (1) casuale rispetto alle scale spaziali e temporali dei processi modellati (cioè, simmetria

criterio) e (2) di piccola scala rispetto a qualsiasi distribuzione campionaria (cioè criterio di lunghezza). Meysman et al. (2003), quindi, hanno dedotto che il meccanismo di biodiffusione locale è un caso speciale di un meccanismo più inclusivo, ossia del meccanismo di scambio non locale.

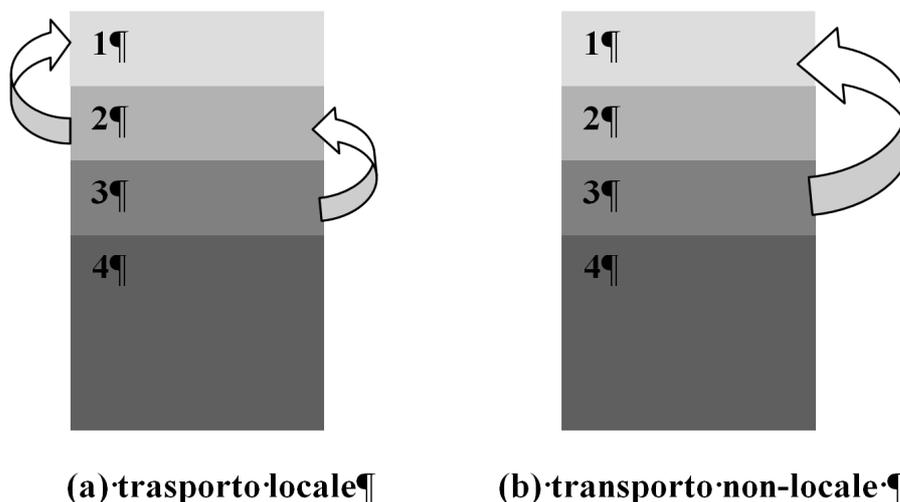


Figura III. 4 – Diagramma schematico della colonna di sedimenti con tre strati attivi biologici 1, 2, 3 e un sottostante strato omogeneo 4 (con nessuna miscelazione).

Spostamento di particelle dal layer 2 a 1 o dal livello 3-2 è descritto come un processo locale mentre il trasporto di particelle non adiacenti tra strati (ad esempio, livello 3 a 1) è un processo non locale. (Adattato da Boudreau e Imboden (1987).

- **Modelli di scambio non locali.**

I modelli di biodiffusione, nonostante la loro semplicità ed ampia applicabilità, non sono ancora in grado di descrivere meccanicamente tutti gli effetti sul trasporto di contaminanti della fauna bentonica, infatti essi non possono tener conto delle attività biogeniche, dati i complessi contorni geometrici interni di tali attività e la dipendenza dal tempo. Questa mancanza ha portato al secondo meccanismo di bioturbazione, detto modello di scambio non-locale di bioirrigazione (Boudreau, 1986b). Il modello non-locale di bioirrigazione, può essere derivato dal modello cilindrico (Equazione III.25), che simula il trasferimento di massa attraverso le pareti di un tubo al variare della diffusione molecolare per effetto del fenomeno di bioturbazione (Figura III.5).

L'analogo monodimensionale (1-D) a tale modello ma dovuto alla bioirrigazione è dato da:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \eta(C_w - C) \quad \text{(III.26)}$$

dove η è il coefficiente di trasferimento di massa (1/s) e C_W è la concentrazione di contaminanti nell'acqua sovrastante (g/m³).

Thibodeaux e Bierman (2003) hanno recentemente proposto un'equazione empirica (equazione III.26) per valutare il coefficiente di trasferimento di massa, tenendo conto allo stesso tempo dell'effetto di meccanismo di diffusione-trasporto con adsorbimento ritardato, espressa come:

(III.27)

$$\eta = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{h_{bio}}{D_{bio}^{pw} K_D \rho_b}}$$

dove β è il coefficiente di desorbimento all'interfaccia con lo strato bentonico (m/s), h_{bio} è la profondità dello strato bioturbato (m), e K_D è il coefficiente di partizione del contaminante (l/kg) (equazione III.18). Il modello teorico definisce chiaramente gli effetti di bioturbazione allo strato limite con l'acqua. Si prevede che quando tale equazione è utilizzata, viene ceduto meno contaminante all'acqua sovrastante, a causa della partizione di contaminante rispetto al contenuto di materia organica del sedimento.

Il tasso di desorbimento all'interfaccia con l'acqua, β , è dettato dal coefficiente di trasferimento di massa dello strato bentonico al contorno, k_{bl} , che è funzione della turbolenza e taglio della colonna d'acqua sovrastante. Il coefficiente k_{bl} ha un ampio intervallo di valori e dipende da diversi parametri. Thibodeaux (1996) stima mediante delle equazioni empiriche un intervallo di valori che varia tra 1.5 e 80 cm/h. Di conseguenza il tasso di miscelazione dell'acqua interstiziale tende ad essere molto più alto numericamente rispetto ai coefficienti di diffusione delle particelle, ma è generalmente di minore importanza a causa della natura fortemente sorbente della maggior parte dei sedimenti contaminanti.

Koretsky et al. (2002), invece, hanno utilizzato un approccio stocastico di quantificazione della bioirrigazione. Per simulare la rete di distribuzione delle tane nei sedimenti è stata creata una rete 3-D di tane di vermi, gamberi e granchi che utilizzano parametri ecologici, come le aree di superficie delle tane dipendenti dalla profondità e dalla lunghezza diffusiva radiale. Non sono state però valutate le concentrazioni di contaminante lungo la profondità della tana cilindrica.

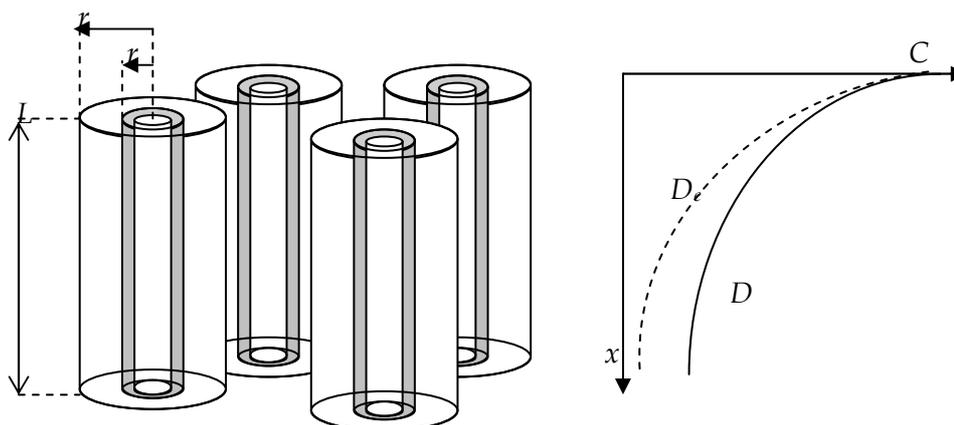


Figura III. 5 - Modello cilindrico schematico che rappresenta uno strato di sedimenti con fenomeni di bioturbazione nella parte superiore e il corrispondente profilo di concentrazione risultante nell'acqua interstiziale (Aller, 2001).

Il secondo meccanismo di trasporto non locale riguarda essenzialmente il trasporto biogenico dei grani di sedimento solido. Una funzione di scambio non locale per modellare l'effetto riguardo l'accumulo di organismi di alimentazione nello strato di bioturbazione è stata sviluppata da Boudreau (1986b) nella forma di equazione integrale - differenziale pari a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \int_0^L \varphi K(x : x', t) C(x', t) dx' - \varphi C(x, t) \int_0^L K(x' : x, t) dx' \quad (\text{III.28})$$

dove la funzione di scambio $K(x : x', t)$ è valutata dai punti x a x' (corrispondente alla profondità dei sedimenti) lungo lo strato di sedimenti.

Tale funzione di scambio è stata sviluppata sulla base di principi stocastici nella modellazione dello spostamento delle particelle (Gardiner, 1985).

I modelli di scambio non locali sono raramente utilizzati nello studio della bioturbazione (Boudreau, 1986b, Boudreau and Imboden, 1987; Francois et al, 1997; Francois et al, 2001; Shull, 2001; SOETAERT et al, 1996), presumibilmente a causa della soluzione numerica complicata dell'equazione integrale-differenziale (Equazione III.28).

In quanto tale, è necessaria una conoscenza approfondita dell'accoppiamento delle attività di bioturbazione con i meccanismi di trasporto di contaminanti nello strato di sedimenti. Di conseguenza dovrebbero essere fatte ulteriori indagini per valutare i meccanismi di bioturbazione utilizzando sia parametri chimici che ecologici. Inoltre, dovrebbero essere perseguiti studi riguardo la correlazione di tali parametri di modellazione con la profondità, la variazione temporale della concentrazione di contaminanti all'interno della "tana", e la distribuzione spaziale delle reti -tana nello strato di sedimenti.

III.5. Degradazione

Gli acquiferi non sono ambienti sterili, ma ospitano comunità microbiche più o meno attive a seconda delle condizioni ambientali in cui si trovano. Con la loro attività i microrganismi influenzano notevolmente la presenza ed il trasporto di molte specie chimiche e, in particolare, dei contaminanti organici rilasciati nel sottosuolo. Di conseguenza, le proprietà chimiche dei sedimenti non sono soltanto determinate da equilibri di natura chimico-fisica, ma sono anche il risultato dei processi biochimici attuati dalle specie microbiche.

Nei processi di biodegradazione i microrganismi sono in grado di utilizzare i contaminanti per le loro attività vitali al fine di ottenere energia e materiale cellulare per la crescita ed il mantenimento. L'energia è ottenuta attraverso una serie di reazioni di ossido-riduzione, che risultano nel trasferimento di elettroni da un composto, donatore di elettroni, che viene così ossidato, a un accettore di elettroni che è, invece, ridotto.

La degradazione di contaminanti organici in un letto di sedimenti può essere chimicamente e/o biologicamente mediata. Vie di degradazione chimica includono l'idrolisi, l'ossidazione-riduzione (redox) i processi e le reazioni fotochimiche (Leenheer, 1991). Favorevoli condizioni geochimiche e idrologiche, come variazioni di pH ed elevate concentrazioni di ossidante-riducente (ad esempio, O₂, Fe (II, III), Mn (II, IV), i radicali OH) sostanzialmente guidano la degradazione abiotica di contaminanti organici idrofobici (HOCs).

I microrganismi potrebbero metabolizzare o co-metabolizzare substrati come HOCs, che non hanno nemmeno producono molta energia, in varie condizioni di ossidoriduzione (vale a dire, aerobici, anaerobici, batteri solfato-riducenti o metanogenica).

L'impatto della degradazione biologica sul trasporto dei contaminanti in un letto di sedimenti è tipicamente descritto con una legge cinetica di primo ordine, ossia:

$$\frac{dC}{dt} = \lambda C \quad (\text{III.29})$$

dove λ è la costante di velocità di degradazione (1/s).

La costante di degradazione microbica λ , è ottenuta considerando il tempo di emivita dei contaminanti $t_{1/2}$, mediante l'equazione:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (\text{III.30})$$

Dove $t_{1/2}$ è l'emivita o il tempo di dimezzamento di una sostanza radioattiva o biodegradabile, ossia il tempo richiesto affinché la concentrazione della sostanza sia pari alla metà del valore iniziale.

L'equazione del primo ordine nei modelli di trasporto in genere, approssima sia la degradazione della fase dissolta nell'acqua interstiziale che di quella adsorbita al materiale solido, considerandola costante nel tempo e con la profondità, anche se questa non lo è per entrambi.

III.6. Deposizione e risospensione

Il processo di deposizione è il processo naturale per il quale materiale proveniente dalla degradazione di rocce preesistenti o altri materiali tende a depositarsi in ambiente subacqueo formando il letto di sedimenti. Tale materiale poi può essere sottoposto a fenomeni di risospensione dal letto di sedimenti alla colonna d'acqua per effetto di attività naturali o di origine antropica.

Attività naturali possono essere la bioturbazione od anche eventi sporadici, quali tempeste, le correnti, le maree e le inondazioni stagionali. Mentre attività antropiche sono attività umane, quali le operazioni di dragaggio e smaltimento dei rifiuti contaminati, noti per causare massiccia miscelazione di sedimenti.

Questi disturbi possono portare a cambiamenti nelle proprietà fisiche e chimiche dei sedimenti (Eggleton and Thomas, 2004), favorendo/sfavorendo alcuni dei meccanismi che determinano il trasporto di contaminanti nell'ambiente acquatico. Per esempio, Wainright e Hopkinson (1997) hanno rilevato come può essere accelerata la velocità di degradazione dei contaminanti in sedimenti anossici esposti a condizioni aerobiche a seguito a risospensione e Lin et al. (2003) hanno evidenziato, invece, che il cambiamento di stato aerobico influisce sul flusso diffusivo di contaminanti attraverso l'interazione acqua-sedimento. Il rimescolamento degli inquinanti nelle particelle di sedimenti, sia compattato che sospeso, è influenzato, quindi, anche da questi eventi di deposizione/risospensione.

Per spiegare l'effetto della risospensione e deposizione dei sedimenti sono stati sviluppati diversi modelli. Boudreau e Imboden (1987), con un modello di miscelazione del tipo *burrow-and-fill*, hanno dato una descrizione di trasporto non locale di scambio utilizzando un tasso netto di sedimenti di miscelazione, R_N , espresso come:

$$R_N = -K_s(x,t)[(1-\phi)q - (1-\phi(0))C_o] \quad \text{(III.31)}$$

dove il fattore di rimozione del sedimento $K_s(x, t)$ è assunto pari al fattore riempimento di sedimento (Jørgensen and Boudreau, 2001). Mentre, Sherwood et al. (2002) hanno integrato nell'equazione monodimensionale di diffusione-advezione, la deposizione e la perdita di sedimenti a partire dalla risospensione per mezzo dell'azione di onde. Nel modello di Sherwood, la deposizione dei sedimenti è stato simulata come un processo di advezione, una volta stimata la velocità di sepoltura (*burial velocity*).

D'altro canto sono stati sviluppati diversi modelli che incorporano gli effetti del mare e delle onde nella risospensione dei sedimenti (Kuhrt et al, 2004; Wang et al, 2005). Tuttavia, l'impatto della deposizione e risospensione dei sedimenti sul trasporto di contaminanti è ancora incerto, di conseguenza non è stato ancora sviluppato un modello predittivo coerente ed efficace.

III.7. Equazione di trasporto degli inquinanti

La migrazione verticale e la distribuzione di una singola sostanza chimica all'interno di un letto di sedimenti è tipicamente descritta dall'equazione differenziale parziale o sistemi di equazioni, che si basano sull'equazione diagenetica (Berner, 1980; Boudreau, 1997), che tiene conto dei meccanismi di cui si è ampiamente discusso finora. Essa assume la forma di una equazione alle derivate parziali del secondo ordine che esprime il bilancio di massa nell'intorno di un punto all'interno dei sedimenti (che costituisce una particolare forma dell'equazione di advezione-diffusione (Bear, 1972)) pari a:

$$\varphi \frac{\partial C^k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varphi D_{eff} \frac{\partial C^k}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\varphi u C^k) + q_s C^k + \sum R_n \quad (III.32)$$

dove C^k è la concentrazione totale dell'inquinante k disciolto (ML^{-3}), φ la porosità efficace (porosità effettiva del mezzo che tiene conto solo dei vuoti interconnessi), D_{eff} è il coefficiente di dispersione (L^2T^{-1}) (equazione III.3), t è il tempo, u è la velocità di filtrazione attraverso i pori dei sedimenti (LT^{-1}), q_s è la portata volumetrica per unità di volume (T^{-1}) (positiva se è sorgente e negativa se è emissione) e R_n è il termine reazioni chimiche.

Il termine reazione chimica, comprendente i meccanismi di adsorbimento, degradazione, e bio-turbazione, può essere scritto come:

$$\sum R_n = -\rho_b \frac{\partial \bar{C}^k}{\partial t} - (\lambda_1 \varphi C^k - \lambda_2 \rho_b \bar{C}^k) + \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\varphi D_{bio} \frac{\partial C^k}{\partial x} \right) - \varphi \eta (C^k - C_w^k) \right) \quad (III.33)$$

dove:

ρ_b è la densità del mezzo sottosuolo, (ML⁻¹);

\bar{C}^k è la concentrazione della specie k assorbite sui solidi sottosuolo, (MM⁻¹);

λ_1 è la velocità di degradazione di 1 ordine della fase disciolta (T⁻¹);

λ_2 è la velocità di degradazione di 1 ordine della fase adsorbita (T⁻¹);

D_{bio} è il coefficiente di diffusività efficace dovuto al fenomeno di bioturbazione, (L²T⁻¹)
(equazione III.24);

η è l'effettivo coefficiente di trasferimento di massa (equazione III.27)(T⁻¹);

C_w^k è la concentrazione della specie k di contaminante nella colonna d'acqua sovrastante, (ML⁻³).

Sostituendo l'equazione (III.33) nell'equazione (III.32) e trascurando l'indice di specie per semplicità di presentazione, l'equazione (III.32) diventa:

$$\varphi \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varphi D_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\varphi u C) - (\lambda_1 \varphi C - \lambda_2 \rho_b \bar{C}) + \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\varphi D_{bio} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \varphi \eta (C - C_w) \right) + q_s C \quad (III.34)$$

Per i vari processi di adsorbimento generalmente è assunto l'equilibrio locale (LEA) (cioè che l'adsorbimento è sufficientemente veloce rispetto alla scala dei tempi di trasporto). Con tale assunzione si può esprimere l'equazione (III.34) nella forma seguente:

$$\varphi R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varphi D_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\varphi u C) - R(\lambda \varphi C) + \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\varphi D_{bio} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \varphi \eta (C - C_w) \right) + q_s C \quad (III.35)$$

dove λ è la velocità di degradazione che considera sia λ_1 che λ_2 (equazione III.29), mentre R è il fattore di ritardo, che è un fattore adimensionale definito come:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\varphi} \frac{\partial \bar{C}}{\partial C} \quad (III.36)$$

Quest'ultima, considerando l'equazione (III.17), può essere riscritta come:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\varphi} K_D \quad (III.37)$$

Quando la condizione LEA non è appropriata, i processi di adsorbimento possono essere anche rappresentati attraverso un'equazione cinetica di trasferimento di massa di primo ordine, come discusso nella sezione sulle reazioni chimiche.

La variazione di concentrazione nel tempo è pari a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{\varphi R} \left[\underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left(\varphi D_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} \right)}_{\text{diffusione}} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} (\varphi u C)}_{\text{advezione}} - \underbrace{R(\lambda \varphi C)}_{\text{deg radazione}} + \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\varphi D_{bio} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \varphi \eta (C - C_w) \right)}_{\text{bio-turbazione}} + \underbrace{q_s C}_{\text{deposizione}} \right] \quad (\text{III.38})$$

L'equazione (III.38) esprime quindi la variazione della quantità di inquinante (sia disciolta che adsorbita) che si ha all'interno di un letto di sedimenti, dovuta ai processi di dispersione, advezione, deposizione, degradazione microbica, bioturbazione ed adsorbimento.

Capitolo IV – Tecniche di bonifica. Progettazione di un sediment capping

Quello dei sedimenti è un problema piuttosto recente anche per quanto riguarda i trattamenti di bonifica; infatti per essi non esistono interventi *ad hoc*, ma si cerca di adattare le tecnologie messe a punto per rifiuti, fanghi e suoli.

Nel seguente capitolo vengono descritte le principali tecnologie di risanamento che possono essere utilizzate per il trattamento di sedimenti contaminati, per poi approfondire quella oggetto di studio, ossia il *sediment capping* ed evidenziarne le caratteristiche di progetto, le tecniche di messa in opera ed illustrarne la modellazione.

IV.1. Tecniche di bonifica per sedimenti contaminati

La bonifica di sedimenti contaminati mira alla eliminazione e alla riduzione della mobilità e/o la tossicità delle concentrazioni di inquinanti all'interno di questi ultimi per mezzo di adeguati trattamenti.

Qualunque azione di bonifica deve necessariamente disporre di una accurata caratterizzazione del sito di interesse. Quest'ultima mira a determinare la distribuzione spaziale, orizzontale e verticale delle concentrazioni dei contaminanti, le principali caratteristiche dei fondali e le possibili relazioni tra la distribuzione dei contaminanti e le caratteristiche granulometriche dei sedimenti, al fine di comprendere se è possibile limitare il più possibile gli interventi di trattamento o rimozione (dragaggio) a quelle zone dove la contaminazione è più elevata.

Le tecniche di bonifica per sedimenti contaminati possono essere classificate "*in situ*" ed "*ex situ*" (Figura IV.1). Le tecnologie "*in situ*" prevedono il trattamento o il semplice confinamento dei sedimenti senza rimozione di questi dal sito stesso. Tra le tecniche di

contenimento si elencano il *sediment capping* e l'utilizzo di barriere verticali. Il trattamento invece può essere effettuato mediante tecniche fisico/chimiche o biologiche.

Le tecniche di tipo "ex situ", invece, prevedono un preliminare intervento di dragaggio dei sedimenti, a cui può seguire il semplice smaltimento in discarica o il trattamento in impianto fissi o mobili combinato con una successiva fase di recupero/riutilizzo del materiale decontaminato. Ovviamente la scelta dei trattamenti "ex situ" è condizionata dalle caratteristiche dell'area, dalla disponibilità di spazi e risorse, dalle caratteristiche quali-quantitative dei sedimenti e dalla loro destinazione finale.

I trattamenti "ex situ" più utilizzati si suddividono in trattamenti di tipo biologico, di tipo termico, di tipo fisico-chimico, che sono descritti nei paragrafi che seguono, o anche la combinazione di più trattamenti.

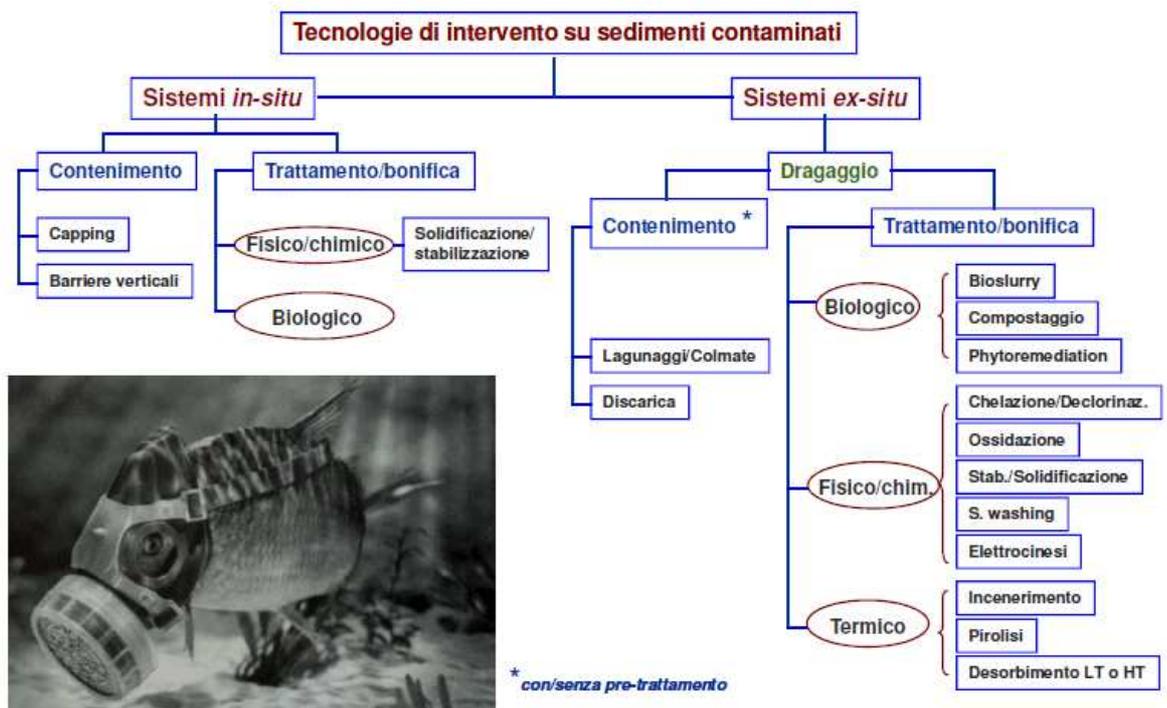


Figura IV. 1 - Tecniche di intervento su sedimenti contaminati.

Il dragaggio è essenzialmente l'operazione di scavo che viene eseguita mediante draghe per asportare i sedimenti contaminati dal fondo subacqueo. Dal punto di vista tecnico esso consta di una prima fase di scavo, a cui segue quella di trasporto ed infine la fase di deposito temporaneo o permanente del materiale. La fase di dragaggio può presentare inconvenienti chimico/fisici ed ambientali (come aumento della torbidità, delle concentrazioni di materiale in sospensione, della domanda chimica di ossigeno (COD), della dispersione di nutrienti), e pertanto necessita di adeguate precauzioni. Gli effetti

chimici delle operazioni di dragaggio maggiormente pericolosi per l'ambiente accadono quando i contaminanti, non legati permanentemente ai sedimenti, sono rilasciati dal materiale dragato verso l'ambiente per qualche variazione chimico-fisica (De Wolf and Baeteman, 1991).

Ad oggi le tecnologie per il trattamento dei sedimenti contaminati risultano in continuo aggiornamento. A fronte di ciò, è fondamentale che le nuove tecnologie siano sottoposte ad un attento processo di valutazioni e di prova, prima che possano essere applicate su scala reale. Un sito contaminato potrebbe richiedere anche la combinazione di svariate procedure per ottenere il ripristino delle condizioni ottimali.

IV.1.1 Trattamenti Biologici

I trattamenti biologici si basano sull'ossidazione biologica della sostanza organica biodegradabile da parte di particolari microrganismi. Tale tecnologia (chiamata anche *bioremediation*) sfrutta la capacità di microrganismi o piante di degradare composti tossici e trasformarli in forme più semplici e meno tossiche. Essi infatti, trovando un substrato di crescita favorevole, utilizzano i contaminanti presenti nei sedimenti come fonte di nutrimento ed energia. La struttura chimico-fisica dei composti organici influenza l'abilità dei microrganismi ad utilizzarli come fonte di cibo.

Tali processi possono avvenire in modo spontaneo (attenuazione naturale), oppure essere promossi attraverso l'apporto di ossigeno (nel caso di processi di tipo aerobico) e nutrienti.

La biodegradazione può avvenire sia per via aerobica che per via anaerobica. I processi aerobici generalmente procedono più velocemente e danno luogo ad un'ossidazione più completa rispetto a quelli anaerobici. Alcuni composti (ad esempio PCB con maggior numero di molecole di cloro) però possono essere degradati solo da microrganismi anaerobici. La degradazione per via aerobica si è dimostrata la più efficace nella riduzione dei contaminanti alifatici (ad esempio Esano) e degli idrocarburi aromatici del petrolio (ad esempio Benzene, Naftaline) tipicamente presenti nelle benzine e nei combustibili diesel (El Fantroussi et al., 1998). La degradazione per via anossica, anaerobica e cometabolica, invece, è frequentemente applicata per il trattamento di sedimenti contaminati da composti clorurati.

L'utilizzo di processi di tipo biologico è considerato un sistema efficiente ed economicamente conveniente. Nell'applicazione di tali tecniche può essere previsto anche

l'utilizzo di microrganismi "alloctoni", isolati in laboratorio, per la degradazione di uno specifico contaminante. E' questo il caso delle tecniche di *bioaugmentation*.

Possono essere inoltre utilizzati gli enzimi prodotti dal metabolismo di un substrato a parte dei microrganismi per degradare i contaminanti (cometabolismo). La degradazione biologica può essere mediata anche dalle piante (phytoremediation). Esistono, infatti, diverse tipologie di piante in grado di accumulare e/o degradare i contaminanti.

I parametri chiave che determinano l'efficacia/efficienza di un trattamento di tipo biologico sono:

- la conducibilità idraulica dei sedimenti che controlla la distribuzione di ossigeno e nutrienti;
- la biodegradabilità dei contaminanti che determina la velocità e l'efficacia di degradazione degli stessi da parte dei microrganismi;
- l'ubicazione della contaminazione all'interno degli strati di sedimenti.

I trattamenti di tipo biologico sono generalmente più efficaci in mezzi a permeabilità medioalta, ma, in alcuni casi, in particolare per la degradazione anaerobica e/o anossica, si possono ottenere buoni risultati anche in sedimenti meno permeabili di matrice argillosa o limosa. La biodegradabilità di un contaminante rappresenta la sua capacità di essere metabolizzato (o cometabolizzato) da microrganismi ed è condizionata dalla struttura e dalle caratteristiche fisico chimiche del contaminante stesso (ad es: solubilità in acqua, coefficiente di partizione ottanolo/acqua, ecc.). I composti organici altamente solubili con basso peso molecolare tenderanno ad essere degradati più rapidamente dei composti poco solubili ad elevato peso molecolare. La bassa solubilità in acqua dei composti maggiormente complessi li rende, infatti, meno biodisponibili ai microrganismi. Di conseguenza le molecole più grandi e più complesse (ad es: PCE, TCE, ecc) possono essere degradate più lentamente o, addirittura, essere recalcitranti alla degradazione per via biologica. Altro fattore limitante dell'efficienza/efficacia del trattamento può essere la profondità alla quale si trova la contaminazione all'interno del sedimento.

I trattamenti biologici in situ avvengono favorendo, quindi, la proliferazione di determinate specie microbiche, in base alle caratteristiche del sito e al tipo di contaminazione. Quelle ex situ possono essere distinte in tecniche che utilizzano:

- Bioreattore (*Bioslurry*): la fanghiglia sedimento-acqua (contenuto di solidi 15-40%) è continuamente miscelata con opportuni nutrienti sotto condizioni controllate all'interno di appositi reattori, che sono generalmente aerobici (in quanto è prevista l'insufflazione di aria o di altre fonti di ossigeno); possono ottenersi, però,

anche condizioni anaerobiche e/o una successione di stadi aerobici e anaerobici, a seconda del tipo di processo che si vuole realizzare.

- Biopile: utilizzati prevalentemente per bonificare sedimenti contenenti idrocarburi, questi sistemi sono costituiti da pile con apposito sistema di aerazione per fornire ossigeno ai microbi, un sistema di iniezione/irrigazione per fornire nutrienti e cometaboliti ed un sistema di raccolta del percolato per tenere sotto controllo l'eccesso di umidità proveniente dalla pila. I tempi di bonifica possono dipendere dalla concentrazione iniziale di idrocarburi, nutrienti, temperatura.
- Landfarming: unità di trattamento confinate (per esempio serbatoi), nelle quali vengono collocati i sedimenti, miscelati con opportuni ammendanti. Lo strato di sedimenti trattato è di circa 15-20 cm e la sua regolare coltivazione, l'aggiunta di nutrienti ed in alcuni casi inoculi di batteri, sono pratiche normalmente richieste per ottimizzare le condizioni per una rapida biodegradazione.
- Compostaggio: processo biologico controllato dove i contaminanti organici sono convertiti dai microrganismi (in condizioni aerobiche e anaerobiche) in innocui prodotti di reazione. Tipicamente, condizioni termofile (da 54 °C a 65 °C) devono essere mantenute. L'incremento di temperatura sono il risultato del calore prodotto dai microrganismi durante la degradazione del materiale organico nel sedimento. I sedimenti sono mescolati con ammendanti organici, come trucioli di legno, cortecce, paglia, che vengono aggiunti per assorbirne l'umidità, aumentarne la porosità e per fornire una fonte di carbonio degradabile. La massima efficienza di degradazione si realizza attraverso il mantenimento dell'ossigenazione, irrigazione e monitorando spesso il contenuto di umidità e la temperatura.
- Bioremediation in CFD (Confined Disposal Facilities): utilizzano vasche di colmata (o CDFs) come unità di trattamento per la biodegradazione dei sedimenti. Una vasca di colmata è una struttura ingegneristica per il contenimento di materiale dragato. Le vasche racchiudono l'area di accumulo dei sedimenti sopra il livello del mare, isolando il materiale dragato dalle acque. Il trattamento di bioremediation prevede l'utilizzo di ossigeno, i nutrienti e gli altri additivi vengono introdotti nel CDF proprio come se si trattasse di un reattore biologico e in esso avviene la degradazione dei contaminanti organici; ciò costituisce una valida alternativa al solo stoccaggio in una normale vasca di colmata.
- Phytoremediation: consiste nell'uso delle piante per rimuovere, contenere o rendere innocui contaminanti ambientali. Tale definizione si applica a tutti i

processi biologici, chimici e fisici che sono influenzati dalle piante e che contribuiscono alla bonifica e al recupero di ambienti o matrici contaminati. In tale trattamento, le piante sono utilizzate sia per mineralizzare ed immobilizzare composti organici tossici nella zona radicale, che accumulare e concentrare metalli ed altri composti inorganici estratti dal suolo nella porzione aerea. Tale tecnica risulta essere spesso più conveniente da un punto di vista economico e, soprattutto, di minore impatto ambientale.

IV.1.2. Trattamenti Fisico-Chimici

I trattamenti fisico-chimici possono essere distinti in processi di natura fisica, i quali sono volti a favorire il trasferimento dei contaminanti dalla fase solida che costituisce il materiale ad un'altra fase (in genere liquida o gassosa) o a produrne la separazione dalla matrice solida stessa, e processi di natura chimica, i quali hanno in genere lo scopo di modificare la struttura chimica dei contaminanti riducendone la tossicità o favorendone la possibilità di separazione dalla matrice solida. Tali trattamenti sono generalmente applicati "ex situ", sebbene siano stati sviluppati anche alcuni processi che possono essere applicati "in situ". Tra questi ultimi si possono citare:

- Stabilizzazione/Solidificazione: trattamenti finalizzati a ridurre la mobilità degli inquinanti presenti nel sedimento, attraverso un'azione di fissazione chimico-fisica e strutturale del contaminante all'interno di una matrice inerte. In particolare la Stabilizzazione è definita come l'insieme di tecniche in grado di ridurre il potenziale pericoloso del sedimento attraverso la conversione dei contaminanti nella loro forma meno solubile, quindi, meno mobile e, in generale, meno tossica; Mentre la Solidificazione è l'insieme di tecniche che operano la trasformazione del sedimento in una massa solida ad alta integrità strutturale. Si ottiene, così, una riduzione sia della superficie di contatto tra sedimento ed acque di percolazione, sia della mobilità dell'inquinante nel sedimento per effetto della fissazione (chimica e fisica). Essi provocano una alterazione fisica che migliora alcune proprietà "ingegneristiche" dei sedimenti come resistenza a compressione, capacità portante, resistenza ad erosione, durabilità e permeabilità e contribuisce a formare un materiale solido, che riduce l'accessibilità dei contaminanti all'acqua ed intrappola i solidi contaminati dentro una matrice molto stabile.
- Neutralizzazione: i contaminanti nei sedimenti possono essere neutralizzati con l'aggiunta di sostanze chimiche;

- Precipitazione: applicata per la rimozione dei metalli, viene realizzata solitamente con l'aggiunta di basi per la formazione di idrossidi insolubili.

Nel considerare la compatibilità dell'applicazione di trattamenti chimico-fisici "in situ" è necessario valutare se l'impiego di agenti chimici nel trattamento possa comportare a breve o a lungo termine impatti negativi sull'ambiente circostante all'area di intervento, i quali possono essere legati alla tossicità intrinseca dei reagenti impiegati ovvero alla formazione di sottoprodotti di reazione potenzialmente nocivi. Per tali ragioni, le applicazioni di interventi in situ sono in genere limitati a quelle situazioni in cui la zona interessata dalla contaminazione può essere confinata durante le operazioni di trattamento o isolata dal punto di vista idraulico dall'ambiente circostante.

I trattamenti "ex situ" comprendono:

- Chelazione: La chelazione non è altro che un particolare tipo di reazione di complessazione, cioè di una reazione in cui uno ione o una molecola con un atomo contenente una coppia di elettroni spaiata, o con un atomo sufficientemente elettronegativo, si sostituisce ad una molecola di solvente coordinata ad uno ione metallico in soluzione, con formazione di una specie complessa. Un agente chelante è quindi un legante polidentato che può formare, mediante il processo di chelazione appunto, diversi gruppi coordinati con uno ione metallico, dando luogo così ad una struttura ciclica che avvolge come una tenaglia (dal greco "chela") il metallo.
- Declorinazione: Il processo di declorinazione, invece, rimuove le molecole di Cloro da contaminanti come i PCB, le diossine e i pentaclorofenoli attraverso l'aggiunta di reagenti in condizioni alcaline e ad elevate temperature: i prodotti di reazione così ottenuti sono molto meno tossici dei contaminanti di partenza. Normalmente i reagenti chimici vengono miscelati ai sedimenti a temperature comprese tra 110 °C e 340 °C, il miscuglio viene tenuto in agitazione per alcune ore, nella quali si ha il rilascio dei contaminanti volatili e semivolatili, che vengono fatti condensare e poi trattati in un sistema a carboni attivi. Il materiale trattato viene opportunamente lavato per eliminare le tracce dei reagenti e infine, prima dello stoccaggio, è essiccato; a volte è necessario anche un aggiustamento del pH. Questa tecnologia produce reflui acquosi che vanno opportunamente trattati, risulta evidente che più basso è il contenuto di solidi dell'alimentazione, maggiore sarà il volume di acque reflue da trattare. Uno dei

processi più usati è il trattamento di dealogenazione chimica con APEG per la rimozione dei composti alogenati aromatici (PCB, alogenati, pesticidi).

- Ossidazione: processo che degrada i contaminanti, usando sostanze con potenziale redox elevato. L'ossidazione chimica prevede l'aggiunta di reagenti chimici allo scopo di distruggere i contaminanti. Le reazioni di ossidazione distruggono o convertono i contaminanti in forme meno pericolose e meno tossiche, più stabili e/o degradabili biologicamente. La reazione di ossidazione riguarda il trasferimento di elettroni da un composto ad un altro, in particolare, un composto è ossidato (perde elettroni) e uno si riduce (acquista elettroni). La maggior parte dei contaminanti organici è adsorbita alla matrice solida, pertanto, diventa cruciale, per una rapida ed efficiente ossidazione, la dissoluzione (desorbimento) dei contaminanti nella fase acquosa: l'adsorbimento dei contaminanti organici alle particelle di suolo o sedimento diminuisce drasticamente il tasso di degradazione e rende i contaminanti inaccessibili alla degradazione.
- Sediment washing: processo di trattamento di tipo fisico-chimico nel quale il materiale contaminato viene sottoposto a lavaggio con agenti estraenti allo scopo di creare condizioni idonee alla mobilizzazione degli agenti inquinanti. Tipicamente viene realizzato ex situ, ma è facilmente applicabile on site con una notevole riduzione dei costi di trasporto del materiale contaminato (costi variabili in relazione al tipo di rifiuto che viene trasportato, oltre ad essere in funzione della distanza). Tale processo è stato a lungo sperimentato per applicazioni a suoli contaminati, mentre risultano ad oggi noti relativamente pochi esempi di applicazione al caso dei sedimenti. L'applicabilità riguarda diversi tipi di contaminanti, da quelli organici agli inorganici e ai radionuclidi; spesso, solventi diversi o soluzioni di lavaggio a diverso pH e concentrazione sono utilizzati in catena così da poter aumentare l'efficienza del processo nella rimozione dei contaminanti. Il tipo di agenti estraenti utilizzati nei trattamenti di lavaggio varia in funzione della natura della contaminazione nonché delle modalità con le quali i diversi contaminanti si trovano legati al materiale solido.
- Elettrocinesi: una delle tecnologie di risanamento dei suoli contaminati più innovative e di relativamente recente applicazione, e si dimostra particolarmente efficace per la rimozione di metalli pesanti, contaminanti organici e radionuclidi da suoli a grana fine, poco permeabili all'aria e all'acqua, per i quali le tecniche tradizionali risultano inefficaci. Tale tecnica, attraverso l'applicazione di un campo

elettrico ottenuto con elettrodi infissi nel terreno, induce un flusso di acqua, particelle cariche e ioni a muoversi all'interno del suolo o del sedimento, anche se caratterizzato da bassa permeabilità. I meccanismi attraverso i quali avviene la migrazione dell'acqua e dei contaminanti verso gli elettrodi sono essenzialmente tre: elettromigrazione, elettrosmosi e elettroforesi. Dopo che i contaminanti sono stati trasportati verso l'elettrodo, questi vengono rimossi congiuntamente alla soluzione, la quale deve essere pertanto avviata al trattamento. Tale approccio risulta il più seguito quando i contaminanti sono metalli pesanti.

IV.1.3. Trattamenti Termici

I trattamenti termici consentono di rimuovere, distruggere o immobilizzare un'ampia gamma di contaminanti organici ed inorganici presenti nei sedimenti. Durante l'applicazione di un trattamento termico, i diversi contaminanti presenti nei sedimenti possono prendere parte ad una o più delle seguenti reazioni:

- volatilizzazione delle specie caratterizzate da elevata tensione di vapore;
- trasformazione in forme meno pericolose;
- intrappolamento all'interno della massa fluida.

In funzione della temperatura di processo, i trattamenti termici possono essere classificati in:

- trattamenti di termodistruzione (incenerimento, pirolisi, gassificazione, ossidazione ad alta pressione);
- trattamenti di immobilizzazione dei contaminanti (vetrificazione, termodistruzione al plasma).
- trattamenti di separazione dei contaminanti (desorbimento);

IV.2. Sediment capping

Il “capping” è una tecnologia in-situ per la “messa in sicurezza” di siti di sedimenti contaminati. Consiste nel porre sopra il deposito contaminato una copertura subacquea (dEtta appunto *cap* o *capping*) (Figura IV.2), costituita da uno o più strati di materiale granulare pulito (sedimenti puliti, suolo, sabbia, ghiaia) e/o sintetico (geotessili, liners), allo scopo di contenere e isolare i sedimenti dall’ambiente circostante e, quindi, ridurre significativamente il rischio di esposizione degli organismi acquatici ai contaminanti e l’estensione della contaminazione.

Il *capping* è simile al processo di attenuazione naturale dovuto alla sedimentazione, appunto perché la deposizione di sedimenti puliti crea una barriera naturale tra il contaminante e la colonna d’acqua sovrastante.

Capping innovativi possono comprendere elementi permeabili o impermeabili in più strati contenenti materiali alternativi e/o additivi, che garantiscono una maggiore attenuazione del flusso dei contaminanti.

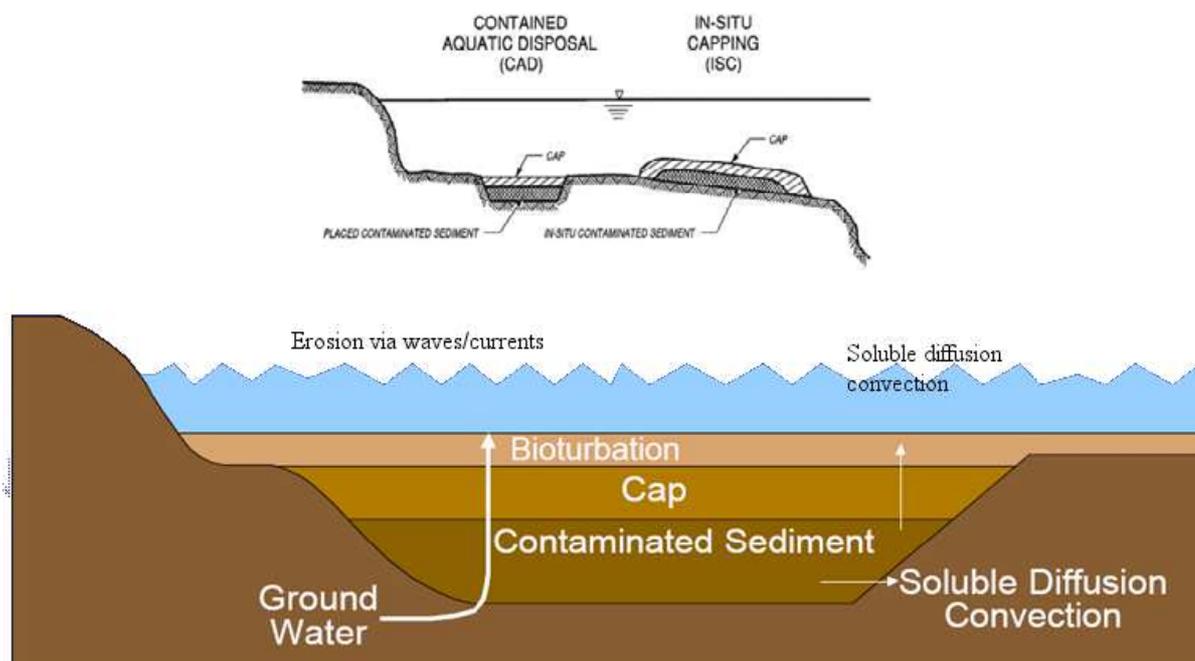


Figura IV. 2 - Sediment capping (Palermo et al., 1998).

I contaminanti possono rimanere immobilizzati nei sedimenti per molti anni in quanto tendono ad adsorbirsi ad essi formando legami molto forti. Tuttavia, a causa di vari fenomeni, questi possono essere rilasciati e migrare attraverso l’acqua interstiziale, come descritto nel capitolo III:

- sospensione di sedimenti in superficie, causata da forze erosive naturali o di origine antropica;
- bioturbazione, generata da organismi bentonici;
- ciclo della catena alimentare;
- meccanismi di advezione e di diffusione;
- trasporto in acque superficiali verso altri corpi ricettori.

Pertanto, la copertura deve essere progettata allo scopo di:

- isolare fisicamente i sedimenti dagli organismi bentonici che interagiscono con essi, mescolandoli e muovendoli, contribuendo pertanto al rilascio di contaminanti in acqua;
- stabilizzare i sedimenti e proteggerli dall'erosione in modo da prevenire la ri-sospensione ed il trasporto di questi verso altri corpi ricettori;
- isolare chimicamente i sedimenti per ridurre il flusso di contaminanti disciolti o colloidali nell'acqua.

Il capping può essere realizzato singolarmente o in combinazione con altre tecnologie quando da solo non è fattibile: ad esempio, dopo una parziale rimozione dei sedimenti, per garantire un livello minimo sufficiente per la navigazione o per il controllo del flusso (*Contained Aquatic Disposal, CAD*), o per rafforzare il recupero naturale, quando il tasso di sedimentazione naturale non è sufficiente.

Esso, rispetto alle tecnologie che prevedono la rimozione dei sedimenti contaminati, presenta i seguenti vantaggi:

- ✓ Minimo rischio di ri-sospensione dei sedimenti;
- ✓ Riduzione dei rischi associati al trasporto e allo smaltimento di sedimenti contaminati;
- ✓ Minimizzazione dei fenomeni di erosione;
- ✓ Riduzione della capacità degli organismi che operano "bioturbazione", di spostare i contaminanti verso la superficie;
- ✓ Impatto più contenuto sulle comunità locali;
- ✓ Tempi rapidi di riduzione dell'esposizione ai contaminanti;
- ✓ Minore necessità di infrastrutture in termini di gestione del materiale;
- ✓ Costi contenuti, se i materiali di copertura sono disponibili in sito.

D'altro lato però presenta le seguenti limitazioni:

- ✓ Permanenza dei sedimenti contaminati nell'ambiente acquatico;
- ✓ Possibile risospensione di sedimenti contaminati in fase di messa in opera;

- ✓ Limitazioni all'uso del sito (riduzione della profondità, limitazioni alla navigazione, ancoraggio, posa di infrastrutture sommerse, ecc.);
- ✓ Modifiche dell'habitat e conseguente possibili condizioni non favorevoli allo sviluppo della comunità biologica.

IV.2.1. Progettazione di un sediment capping

La progettazione di un *sediment capping*, consta di diverse fasi, mostrate in Figura IV.3. Il primo passo consiste nella definizione degli obiettivi di bonifica a valle della selezione della tecnologia di risanamento, con lo studio delle condizioni del sito che influiscono sulla sua fattibilità ed efficacia. È importante quindi, una valutazione preliminare delle condizioni di applicabilità e di fattibilità, con una valutazione dei meccanismi che compromettono l'integrità e la funzionalità del *capping* seguita dalla verifica di fattibilità dell'intervento. Dopodiché seguono il design delle componenti e la scelta dell'equipaggiamento e tecnica di posizionamento migliori per il sito in esame. Per valutare l'efficacia dell'intervento è fondamentale sviluppare un programma di monitoraggio, sia durante la costruzione che dopo la messa in opera, e un programma di gestione del sito che includa tutti gli interventi da attuare, sulla base dei risultati ricavati dal monitoraggio e delle indicazioni per la manutenzione. Nello studio di fattibilità deve essere inclusa la valutazione di tutti gli impatti ambientali che possono essere generati dalla realizzazione dell'intervento. Naturalmente, la fattibilità dell'intervento deve essere valutata anche in termini di costi, comprensivi di quelli per il monitoraggio e la manutenzione.

L'applicabilità del *capping* dipende dalle seguenti caratteristiche del sito in esame:

- *Caratteristiche fisiche del sito.*

Le condizioni del sito fanno riferimento non solo lo stato attuale, ma anche quello futuro, perché deve essere garantita l'efficacia dell'intervento a lungo termine. La batimetria del sito influisce enormemente sia sulla posa del *capping*, che sulla stabilità di quest'ultimo dopo un certo tempo. Un substrato relativamente piatto e una pendenza bassa sono caratteristiche ideali per la realizzazione di un intervento di *capping*, in quanto consentono un'accurata disposizione del materiale di copertura, con dispersione minima, e garantiscono la stabilità a lungo termine. Pendenze elevate sono da evitare, poiché si aggiunge una componente della forza di gravità nella direzione del moto che allontana il materiale dalla zona contaminata; la scabrezza del

substrato oppone resistenza allo scorrimento e quindi, riduce la velocità, ma genera dei vortici che influiscono sul processo di posa.

A ciò si aggiunge la profondità dell'acqua, altro elemento da considerare per determinare la fattibilità e l'efficacia dell'intervento. Infatti, più elevata è la profondità dell'acqua, maggiore è la dispersione del materiale di copertura. Più alta è la colonna d'acqua, più lungo è il percorso che il materiale pulito deve compiere, di conseguenza tende a galleggiare e a depositarsi in un'area più lontana. Si otterrebbe, pertanto, una copertura sottile lungo un'area maggiore rispetto a quella effettivamente contaminata.

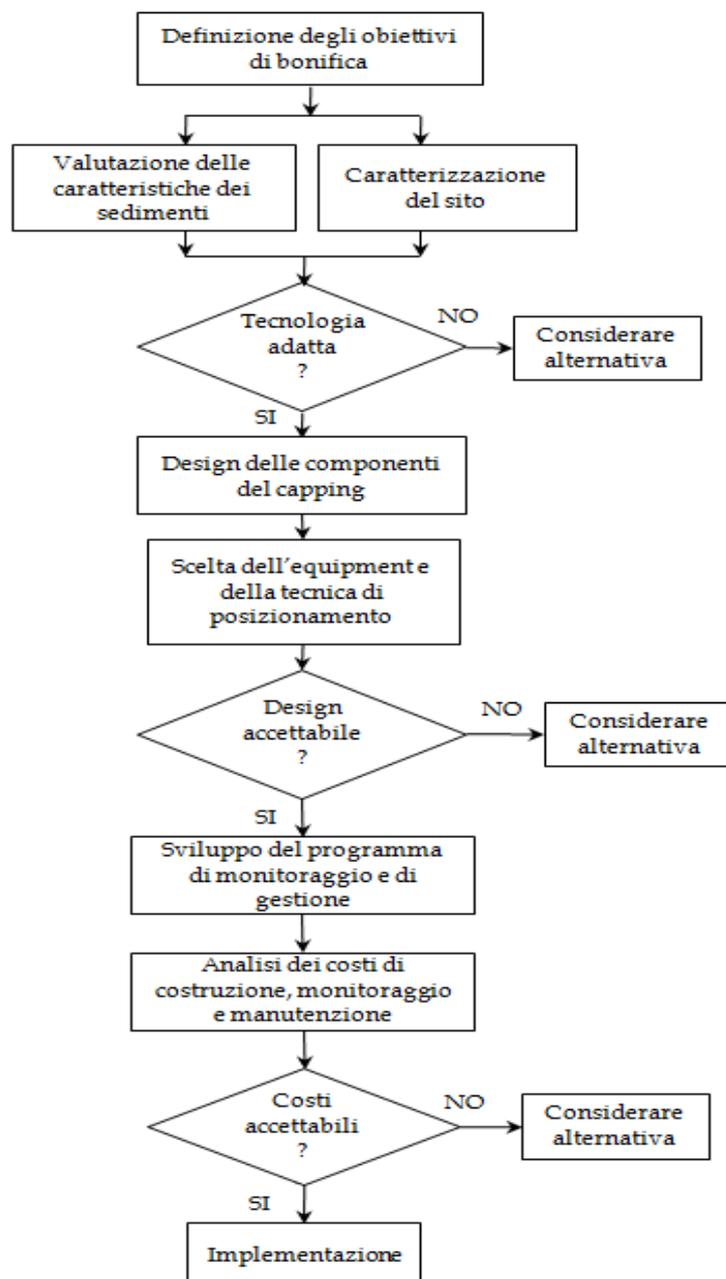


Figura IV. 3 - Schema delle fasi di progetto di un intervento di sediment capping in situ (Palermo et al., 1998).

- *Condizioni idrodinamiche*

Le correnti ad elevata energia di trasporto (correnti superficiali, che interessano cioè la colonna d'acqua) possono rendere particolarmente difficoltosa la posa della copertura, creando una forte dispersione del materiale, e compromettono la stabilità a lungo termine di questa (correnti profonde). Ad un'elevata energia di trasporto corrisponde, infatti, un'elevata azione erosiva: la corrente esercita, pertanto, una forza tangenziale sulla superficie della copertura, mettendo in moto il materiale che la compone e facendone perdere la funzionalità.

Ambienti acquatici appropriati per la realizzazione del *capping* sono costituiti da porti protetti, fiumi caratterizzati da bassa energia di trasporto, ambienti di estuario, ambienti lacustri. In genere, acque aperte e profonde sono meno influenzate dal vento o da correnti di vento e meno soggette ad erosione rispetto a quelle costiere più basse, dove le azioni delle onde o indotte dalla navigazione possono essere molto significative.

In alcuni ambienti ad elevato idrodinamismo è comunque possibile applicare il *sediment capping*, ma sono richiesti *capping* più complessi e materiali in grado di resistere a forti azioni erosive (come ad esempio *capping* con armatura in pietra), e quindi attrezzature e tecniche più complesse e costose. Da tenere in considerazione nel progetto di *capping* sono anche gli effetti provocati da eventuali onde di piena e da altri eventi periodici dovuti a climi freddi (ad esempio l'erosione glaciale) e le fluttuazioni del livello idrico, perché modificano il regime del flusso.

La copertura stessa può modificare le condizioni idrodinamiche del sito, soprattutto nei fiumi, perché riduce la profondità e restringe il flusso. Pertanto, è necessario valutare se tali variazioni possono alterare in modo significativo o meno la capacità di trasporto del flusso. Se non sono significative, l'accumulo di sedimenti puliti sul *capping* nelle aree di deposizione può incrementarne l'efficacia, in quanto tale accumulo rafforza la capacità di isolamento e aumenta la consolidazione del letto di sedimenti sottostanti.

- *Condizioni geotecniche/geologiche*

Lo studio delle condizioni geotecniche/geologiche del sito deve includere la valutazione:

- della stratificazione del letto del corpo idrico;
- della profondità del substrato roccioso;

- delle proprietà fisiche degli strati sottostanti il deposito di sedimenti.

Tale valutazione è necessaria per determinare la capacità di consolidazione degli strati sottostanti i sedimenti dopo la posa della copertura, e quindi per determinarne lo spessore.

- *Condizioni idrogeologiche*

Lo studio delle condizioni idrogeologiche del sito è di fondamentale importanza, non solo per determinare la fattibilità dell'intervento, ma anche per la progettazione del *capping*. Importante è infatti definire il regime del flusso dell'acqua di falda e le interazioni di questa con l'acqua superficiale, in quanto gradienti idraulici molto elevati possono spingere l'acqua ad attraversare i sedimenti contaminati e la copertura, causando sia la sospensione del materiale contaminato che pulito, con conseguente rilascio di contaminanti nella colonna d'acqua sovrastante. Di conseguenza, è preferibile un ambiente caratterizzato da un acquifero con fenomeni di ricarica moderati e quindi gradienti idraulici bassi, in modo che l'acqua di falda non interferisca con i sedimenti contaminati.

In assenza di infiltrazione di una falda acquifera, il trasporto di contaminanti attraverso i sedimenti è governato da processi di diffusione, guidati da un gradiente di concentrazione tra i sedimenti stessi e la colonna d'acqua sovrastante. Il lento trasporto diffusivo potrebbe impiegare migliaia di anni ad attraversare lo strato di isolamento ed attenuare il gradiente di concentrazione. Di conseguenza, il flusso di contaminazione massima nella colonna d'acqua diminuisce di diversi ordini di grandezza, e le concentrazioni di contaminante nell'acqua rimangono inferiori al livello di tossicità.

- *Caratteristiche dei sedimenti contaminati*

I sedimenti contaminati devono essere caratterizzati dal punto di vista fisico, chimico e biologico. La determinazione delle caratteristiche fisiche dei sedimenti consente di prevedere il comportamento di questi sia durante che dopo la messa in opera dello strato di ricoprimento e, quindi, di avere informazioni riguardo:

- il grado di dispersione dei sedimenti durante la messa in opera del *capping*;
- le caratteristiche del deposito;
- la stabilità a lungo termine;
- la resistenza all'erosione.

I test fisici e le valutazioni sui sedimenti devono includere:

- l'identificazione visiva;
- la distribuzione granulometrica;

- la densità;
- il contenuto naturale di acqua;
- i limiti di Atterberg (tali limiti indicano il valore limite del contenuto di acqua per il quale si registra una transizione dello stato fisico del terreno);
- il contenuto organico;
- la classificazione USCS (*Unified Soils Classification System*, sistema di classificazione in cui le terre a grana grossa sono classificate sulla base della granulometria, mentre quelle a grana fine sulla base delle caratteristiche di plasticità).

Le caratteristiche dei sedimenti contaminati influiscono sia sulla scelta del tipo di materiale da utilizzare per la copertura, che delle attrezzature e tecniche di messa in opera e di monitoraggio.

Altri parametri da valutare sono quelli geotecnici e cioè la resistenza al taglio e il grado di consolidazione potenziale, per determinare la capacità dei sedimenti di sopportare il peso del *capping* e la stabilità di quest'ultimo.

Anche per gli strati sottostanti i sedimenti contaminati è necessaria una caratterizzazione dal punto di vista fisico perché, insieme a quella relativa ai sedimenti contaminati, è possibile determinare il grado di consolidazione del *capping*.

Può essere necessaria anche un'analisi dell'acqua dal punto di vista fisico per determinare la concentrazione del materiale solido sospeso e la salinità.

Il materiale del *capping* deve essere compatibile con i sedimenti contaminati. La caratterizzazione chimica e biologica deve comprendere il tipo e la concentrazione dei contaminanti, la distribuzione orizzontale e verticale dei contaminanti nel deposito, così come il grado di mobilità e di tossicità dei contaminanti e la tendenza ad accumularsi negli organismi animali e vegetali. La determinazione delle proprietà chimiche e biologiche è di fondamentale importanza perché la copertura può modificare le condizioni chimiche e biologiche del sito contaminato. La copertura, infatti, può cambiare le condizioni dello strato su cui poggia da aerobiche ad anossiche, favorendo la solubilizzazione, ad esempio, dei metalli in acqua e la decomposizione di contaminanti di origine organica.

- *Uso del corpo idrico e presenza di infrastrutture*

E' necessario valutare l'uso o la destinazione d'uso futura del corpo idrico e la presenza di infrastrutture nel corpo idrico o nelle vicinanze, perché la copertura potrebbe interagire e sfavorire:

- la navigabilità (per attività commerciali e ricreative);
- le attività ricreative (pesca, balneazione);
- le opere di presa;
- le stazioni di controllo del flusso;
- gli scarichi di effluenti o di portate di piena;
- gli attraversamenti di servizi pubblici;
- la costruzione di paratie, pile di ponti, ecc.;
- le attività nelle vicinanze della copertura.

Condizioni ideali per l'applicabilità del *capping* sono laddove il traffico dei natanti è basso o, comunque, controllato, e laddove vi sono infrastrutture compatibili con il *capping* e/o assenza di ostruzioni nelle vicinanze.

- *Caratteristiche dell'habitat*

Lo studio delle caratteristiche dell'habitat è di fondamentale importanza non solo per valutare se il materiale del *capping* è compatibile con l'habitat e con le specie acquatiche che vivono all'interno di esso affinché non vengano compromesse la funzionalità e la stabilità, ma anche per progettare un *capping* in modo da ridurre l'inevitabile alterazione o perdita dell'habitat e delle risorse acquatiche a seguito della sua realizzazione.

Essendo lo strato più alto della copertura soggetto a fenomeni di sedimentazione e ad altri processi naturali che hanno la capacità di modificare il contenuto di sostanza organica presente in esso e, quindi, il comportamento degli organismi che vivono nell'area, il *capping* può provocare l'alterazione dell'habitat presente nell'ambiente acquatico, favorendo la ricolonizzazione. In alcuni casi è possibile favorire l'habitat desiderato realizzando la copertura con un materiale appropriato.

Il nuovo habitat che si viene a creare deve essere però compatibile con il materiale della copertura e non compromettere la funzionalità e la stabilità di questa.

Quindi, bisogna valutare se l'habitat modificato dalla presenza della copertura rappresenti un beneficio per l'ambiente o se la modifica rappresenti un danno troppo importante.

IV.2.2. Caratteristiche di un sediment capping

A seconda dei requisiti, il *capping* può avere una struttura semplice oppure complessa, ossia può essere costituito da un singolo strato o da più strati di materiali differenti,

inclusi materiali che operano un trattamento dei contaminanti all'interno di esso. Ad ogni modo l'obiettivo principale è quello di garantire:

- stabilizzazione/protezione dall'erosione;
- isolamento fisico;
- isolamento chimico.

Per assolvere tali funzioni il *capping* può essere costituito da uno o due componenti scelti e dimensionati in modo tale da stabilizzare i sedimenti contaminati sottostanti e proteggerli dall'erosione e prevenire così la risospensione ed il trasporto di questi nella colonna d'acqua sovrastante. Per stabilizzare i sedimenti contaminati occorre valutare la capacità di questi di migrare verso l'alto per i moti a cui è soggetto il *capping*.

Quando si progetta un filtro bisogna prevedere anche la possibile formazione di gas dovuta alla degradazione della sostanza organica contenuta nei sedimenti contaminati. Il gas salendo genera forze verticali che spingono sul *capping*, soprattutto se costituito da materiale a bassa permeabilità, destabilizzandolo o contribuendo alla migrazione dei contaminanti in esso. Il *capping* deve essere anche in grado di resistere alle forze erosive che ne possono compromettere l'integrità. Tali forze sono associate a fenomeni naturali o di origine antropica e il loro potenziale di erosione dipende dall'entità dell'azione tangenziale che esercitano sul fondo e dalle caratteristiche dei sedimenti (dimensione dei grani, mineralogia e densità).

Per determinare il livello di protezione che deve garantire il *capping* si devono studiare i fenomeni che possono mettere in crisi la funzionalità e l'integrità del *capping* e cioè:

- le correnti fluviali;
- le correnti indotte dalle fluttuazioni del livello idrico (maree);
- le correnti indotte dai flussi di piena dovuti ad eventi estremi;
- la turbolenza generata dalle eliche dei motori dei natanti.

E quindi i parametri che li caratterizzano:

- la velocità della corrente sul fondo;
- l'altezza della colonna d'acqua;
- le caratteristiche dei natanti.

Tra questi fenomeni si considera quello con maggior potenziale erosivo in base al quale verrà scelto e dimensionato il materiale del *capping* e lo spessore. Il maggior potenziale erosivo può essere dovuto o ad un alto tasso di erosione o ad un'elevata frequenza di accadimento del fenomeno, perché anche fenomeni che esercitano una bassa azione tangenziale sono, comunque, in grado di mettere in moto il trasporto solido, se frequenti.

La progettazione del *capping* si basa, quindi, su un'analisi dettagliata della frequenza dell'azione erosiva, dovuta ad un'onda di piena o alla normale corrente del corpo idrico, su uno specifico materiale del *capping* in un tempo prefissato. I risultati di questa analisi consentono di determinare lo spessore di materiale soggetto ad erosione nel tempo stabilito e di progettare, quindi, lo spessore dello strato che dovrà resistere a tale fenomeno.

Vi sono diversi metodi per determinare le forze erosive, che vanno da semplici tecniche analitiche a complessi modelli numerici. La frequenza viene determinata dai dati storici dei flussi e delle altezze di pioggia. Il tempo di ritorno e la frequenza degli eventi da prendere in considerazione dipendono dalla gravità dell'impatto generato se il *capping* venisse eroso e se i contaminanti venissero trasportati nella colonna d'acqua e dalla persistenza dei contaminanti. In caso di fenomeni erosivi ordinari normali, il *capping* viene progettato per resistere a forze erosive con tempo di ritorno di 20 anni, mentre in caso di fenomeni erosivi causati da eventi estremi si considera un evento con tempo di ritorno di 100 anni.

Nel caso in cui la forza erosiva dominante è generata dalle eliche dei motori dei natanti questa viene calcolata a partire dalle seguenti informazioni: tipo e diametro dell'elica, potenza del motore e distanza verticale tra il fondo del canale e l'elica.

Quando dalla valutazione delle forze erosive emerge che il materiale del *capping* considerato non è sufficientemente resistente, allora si può considerare un'armatura in pietra.

Un altro requisito che deve avere il *capping* è quello di assicurare l'isolamento dei sedimenti contaminati dagli organismi acquatici, che vivono o si nutrono nella zona in corrispondenza della superficie d'interfaccia acqua-sedimenti, allo scopo di evitare il diretto contatto con i contaminanti e di ridurre la capacità di questi organismi di interagire con i sedimenti contaminati (bioturbazione), e quindi di impedire che si verifichino effetti negativi, quali:

- aumento dell'estensione dell'area contaminata da coprire;
- la bioaccumulazione, cioè il trasferimento della contaminazione ad altre forme di vita superiore, attraverso la catena alimentare;
- la migrazione attraverso i pori della matrice solida e il rilascio dei contaminanti nella colonna d'acqua.

Per determinare i componenti del *capping*, compatibili con le specie presenti, e lo spessore che deve avere per assicurare tale funzione bisogna valutare il grado di bioturbazione che può influire sul *capping* e per fare questo occorre conoscere:

- le specie degli organismi acquatici nativi e che ci si aspetta colonizzino il materiale del *capping*;
- la profondità che possono raggiungere gli organismi bentonici, che dipende dal comportamento associato ad essi e dalle caratteristiche del substrato;
- la densità di popolazione della specie dominante.

Poiché tale valutazione è affetta da numerose incertezze si assume uno spessore pari alla massima profondità che può essere raggiunta dagli organismi predominanti. In questo modo la bioturbazione interesserà soltanto il *capping* e non i sedimenti. In genere, la zona soggetta alla maggiore attività di bioturbazione è di 5-10 cm, quindi un *capping* sottile con uno spessore maggiore di 10 cm può essere efficace.

Un altro fenomeno da tenere in considerazione, inoltre, è la consolidazione che si può verificare dopo la messa in opera. Se i sedimenti, o il materiale del *capping*, sono caratterizzati da una granulometria fine, a causa del peso degli strati sovrastanti nel primo caso o del peso proprio nel secondo, subiscono una compressione che comporta un aumento della pressione neutrale dell'acqua contenuta nei pori e che dà luogo all'espulsione di questa, mentre il volume del deposito contaminato o del *capping* nella zona caricata diminuisce.

IV.2.2.1. Materiali del *capping*

I materiali comunemente utilizzati per il *sediment capping* sono sabbia, limo e argilla, per i quali precedenti studi ne hanno dimostrato l'efficacia (Reible et al., 2005; Palermo et al., 1998).

Anche i materiali del *capping*, come descritto per i sedimenti contaminati, devono essere caratterizzati dal punto di vista fisico, chimico e biologico, in quanto come già detto, devono essere compatibili con l'ambiente nel quale verranno posti.

La sabbia è facilmente reperibile, facile da collocare sul fondo del corpo idrico e relativamente economica. E' stabile anche su pendenze ripide e attrae specie di organismi che non hanno la capacità di penetrare in profondità. Pertanto, risulta essere particolarmente efficace nell'isolare i sedimenti contaminati dagli organismi bentonici e dalla colonna d'acqua sovrastante e nello stabilizzare i sedimenti e proteggerli dall'erosione.

Il materiale fine rappresenta, inoltre, un'efficace barriera al flusso di contaminanti dovuto ai meccanismi di avvezione e di diffusione. Infatti, essendo coesivo e ad elevato contenuto di frazione organica, forma forti legami con gli inquinanti, trattenendoli e rallentandone la migrazione all'interno del *capping*, soprattutto se si tratta di contaminanti organici idrofobici.

Per questa ragione, è preferibile utilizzare suoli o sedimenti sabbiosi naturali, contenenti una frazione di materiale fine e di carbonio organico, piuttosto che sabbia pulita ricavata da cave o lavata, per garantire una maggiore capacità di contenimento delle sostanze inquinanti, anche se questa soluzione può comportare un incremento di torbidità in acqua durante la messa in opera. I materiali a granulometria fine (limo e argilla), hanno infatti una maggior tendenza a galleggiare durante la messa in opera, anche in ambienti acquatici poco dinamici, e questo ne rende difficile il posizionamento, col risultato di un *capping* che potrebbe essere poco compatto e più esteso dell'effettiva area da coprire. Hanno una bassa resistenza al taglio e un elevato contenuto d'acqua, quindi sono materiali comprimibili e pertanto instabili.

Quando il *capping* deve garantire un livello di protezione dall'erosione molto elevato è possibile incrementare lo spessore del *capping*, oppure ricorrere a materiale granulare avente dimensioni maggiori di quelle della sabbia o, ancora, ad armature in pietra. Ghiaia e ciottoli, infatti, hanno una elevata resistenza al taglio, ma non sono importanti nei fenomeni di scambio e assorbimento superficiale, pertanto non contribuiscono a rallentare la migrazione dei contaminanti. In questi casi, la stabilità dei sedimenti contaminati può essere garantita mediante uno strato di materiale avente una porosità intermedia, che funge da filtro, tra la parte più fine e quella più grossolana del sedimento contaminato tale da permettere un facile passaggio dell'acqua e impedire il passaggio delle particelle solide più fini attraverso gli interstizi dei grani, che altrimenti eroderebbero il materiale del *capping* fino a formare un vero e proprio condotto, pregiudicandone la stabilità.

Il filtro può essere costituito da materiale granulare, da un geotessile o da una combinazione dei due (Figura IV.4).

I geosintetici (geomembrane semipermeabili e geotessili permeabili) sono difficili da posizionare e la messa in opera è particolarmente costosa. Tuttavia, evitano il miscuglio del materiale pulito del *capping* con quello contaminato durante la posa e migliorano la stabilità dei sedimenti sottostanti; questi materiale li proteggono dall'erosione e consentono una consolidazione uniforme, migliorandone il comportamento meccanico.

Inoltre, costituiscono una barriera per gli organismi bentonici e riducono il flusso di contaminanti.

Per migliorare l'efficacia di contenimento è possibile realizzare dei *capping*, detti reattivi, che operano dei trattamenti del contaminante.

Per migliorare la capacità di isolamento chimico del *capping* può essere utilizzata una ampia gamma di additivi e di materiali alternativi (HSRC/S&SW, 2002).

Come materiali alternativi alla sabbia vengono utilizzati terreni o sabbia emendata per controllare la permeabilità e, di conseguenza, i contaminanti idrofobici, quali:

- bentonite o aquablock™ (Reible, 2006), argille rigonfianti per controllare la permeabilità, riducendo il trasporto avvertivo dei contaminanti e favorendo la degradazione o l'adsorbimento nel *capping*;
- organoclay, argille organiche in grado di controllare la migrazione degli inquinanti in fase liquida non acquosa, NAPL. Sono molto efficaci nell'assorbire petrolio, agenti tensioattivi e solventi, compresi il chetone etilico metilico, l'alcool t-butilico (TBA) e altri.

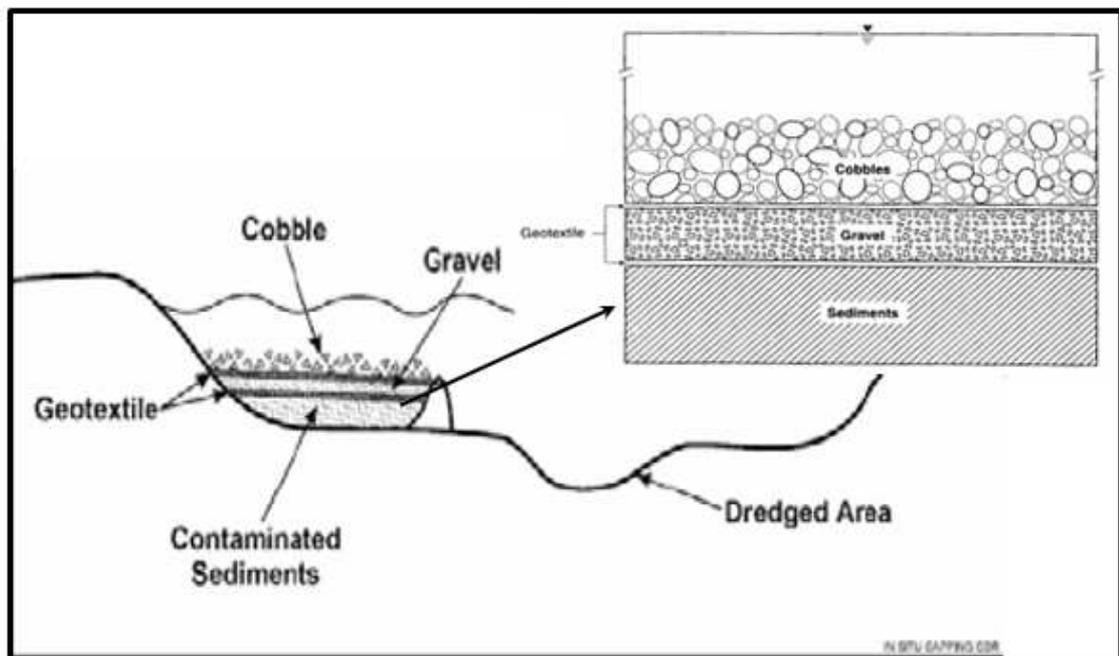


Figura IV. 4 - Esempio di configurazione di *capping* in situ (Blasland and Bouck engineers, 1990).

Come additivi vengono impiegati:

- coke o carbonio attivo, per trattenere i contaminanti organici. Il coke presenta una capacità di adsorbimento analoga a quella di un materiale ad elevato contenuto di

carbonio organico. Anche il carbonio attivo ha un'elevata capacità di adsorbimento e, inoltre, riduce la biodisponibilità dei contaminanti organici, tuttavia:

- a causa della sua densità e della presenza di aria rende difficoltosa la messa in opera e favorisce i fenomeni di risospensione, con conseguente diminuzione della stabilità dell'intervento;
 - a causa delle sue dimensioni determina il rischio dell'assorbimento delle particelle da parte degli organismi bentonici;
 - è costoso.
- apatite, per trattenere i metalli;
 - ferro zero valente, per favorire la rimozione dei PCB, dei composti clorurati e dei metalli, ma che presenta svantaggi inerenti i costi, gli effetti che il ferro può avere sull'ecosistema ed al fatto che il ferro è soggetto a passivazione e quindi la sua efficacia è limitata nel tempo.
 - fosfati sono ottenuti dalla frantumazione di rocce fosfatiche;
 - biopolimeri (*BioSoilTM*) (Reible, 2006): per legare metalli e/o sostanze organiche. Se in forma granulare possono essere mescolati con le sabbie, se liquidi possono essere iniettati direttamente nei sedimenti.
 - acido fitico, che può essere iniettato nei sedimenti per l'effetto chelante che ha sul fosforo.

L'aggiunta di questi non elimina completamente la migrazione dei contaminanti attraverso il *capping*, però aumenta in modo significativo la capacità del *capping* di trattenerli. Alcuni materiali attivi sono già stati testati sul campo (www.hsrb-ssw.org/ana-index.html). Il lavoro sul fiume Anacostia "*Active capping Demonstration Project*" ed i risultati sono stati ben documentati da Reible et al. (2004, 2005 e 2006; US EPA, 2004).

L'utilizzo di materiali alternativi, tuttavia, presenta ulteriori limiti che dipendono da valutazioni su:

- trasporto e destino degli agenti inquinanti specifici che non si comportano nei modi convenzionali, come il mercurio;
- gradiente fisico, chimico e biologico all'interno delle barriere;
- influenza sui processi di trasporto facilitati dalla migrazione del gas o del NAPL;
- modifiche delle barriere che possono migliorare i processi di intrappolamento e degradazione dei contaminanti.

IV.2.2.2. Tecniche di messa in opera

La messa in opera del materiale è un'operazione molto delicata da cui dipende l'efficace riuscita dell'intervento. E' di fondamentale importanza pertanto scegliere la tecnica di messa in opera più appropriata.

La messa in opera può avvenire in due modi:

- deposito del materiale sciolto sopra lo strato di sedimenti contaminati;
- realizzazione di barriere con il materiale insaccato.

Nel caso delle barriere con materiale insaccato, i materiali prescelti vengono insaccati, in modo da impedirne la dispersione e messi a coprire lo strato di sedimenti contaminati costituendo delle barriere, dette attive. Tale soluzione presenta i seguenti vantaggi come allunga la vita dei materiali, limita i costi dell'intervento e supera le difficoltà connesse con l'introduzione dei reagenti nello strato di sedimenti contaminati.

Durante la posa, infatti, si può verificare:

- dispersione del materiale pulito;
- risospensione dei contaminanti a causa dell'impatto del materiale pulito sul fondo;
- miscuglio eccessivo tra i sedimenti contaminati e il materiale pulito.

Pertanto, è importante selezionare la tecnica di messa in opera più appropriata in modo da evitare la generazione di tali fenomeni.

Un modo per eseguire l'intervento con accuratezza ed evitare la generazione di tali fenomeni è scaricare il materiale del *capping* in modo graduale, facendo avvenire la consolidazione senza generare pressioni interstiziali e cedimenti del substrato.

Vi sono differenti tecniche di messa in opera per materiale granulare, meccaniche o idrauliche, che possono essere eseguite in superficie o in profondità, che verranno descritte di seguito.

Tecniche di messa in opera in superficie

Le tecniche di messa in opera in superficie convenzionali consistono nello scarico del materiale granulare da una betta (*barge placement*) (Figura IV.5), o da una draga per lo scarico di fango (*hopper placement*) (Figura IV.6) o mediante condotta (*pipeline placement*) (Figura IV.7).

Lo scarico da una betta è una tecnica meccanica che viene utilizzata quando il materiale della copertura viene ricavato mediante scavo meccanico in aree adiacenti o in cave ed è quindi relativamente asciutto. Le altre due sono tecniche idrauliche che vengono utilizzate quando il materiale è ottenuto mediante dragaggio e si presenta, quindi, sotto forma di fanghiglia. Il materiale scaricato in superficie mediante la betta discende rapidamente la

colonna d'acqua come un getto denso e si accumula sul fondo formando una copertura compatta, anche se una certa quantità di materiale viene dispersa in acqua.

Le due tecniche idrauliche comportano, invece, una fase di discesa del materiale più lenta, una dispersione maggiore e una copertura meno compatta perché il materiale tende a fluire. Lo scarico diretto mediante condotta risulta essere quella più dispersivo e più lento, pertanto la copertura sarà più sottile e più estesa rispetto all'area effettivamente da coprire. Lo scarico mediante la draga ha, invece, caratteristiche intermedie tra le due tecniche sopraindicate.

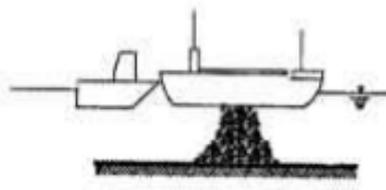


Figura IV. 5 - Spargimento mediante betta (Palermo et al., 1998).

La scelta della tecnica deve essere fatta in base al grado di dispersione del materiale nella colonna d'acqua e al fondo. Queste tecniche sono adatte per la copertura di aree contaminate di piccole dimensioni e caratterizzate da un substrato grossolano. Quando l'area contaminata è estesa o quando si ha la necessità di uno scarico di materiale graduale e controllato è da preferire l'utilizzo di altre tecniche.

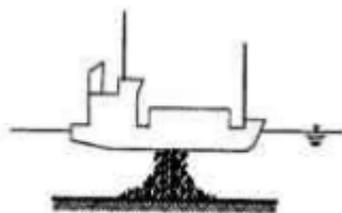


Figura IV. 6 - Spargimento mediante draga (Palermo et al., 1998).



Figura IV. 7 - Spargimento mediante condotta (Palermo et al., 1998).

Altra tecnica utilizzata prevede lo spargimento mediante movimento della betta (*spreading by barge movement*), in cui la betta utilizzata è del tipo "split barge", cioè è dotata di uno scarico di fondo con apertura controllata.

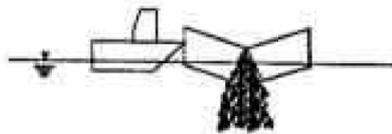


Figura IV. 8 - Spargimento mediante una betta in movimento (Palermo et al., 1998).

La graduale apertura dello scarico ed un movimento in avanti e indietro della betta (mediante due rimorchiatori laterali) favoriscono una lenta e accurata distribuzione del materiale sul fondo.

Questa tecnica è adatta per coprire aree contaminate estese con materiale grossolano.

Non è adatta con materiale fine (limo e argilla), le cui proprietà coesive tenderebbero a creare dei legami con le estremità dell'apertura fino a causare per il troppo peso la totale e incontrollata fuoriuscita del materiale, anche se l'apertura è parzialmente aperta. Se il materiale fine ha un elevato contenuto d'acqua la fuoriuscita sarebbe ancora più rapida.

Un'altra limitazione nell'uso di tale tecnica è la profondità dell'acqua; in acque basse infatti non può essere applicata perché sono necessarie determinate profondità per l'apertura dello scarico, per le eliche dei rimorchiatori e per il traino della betta.

Altra tecnica consiste nello spargimento mediante gettata idraulica (*hydraulic washing of coarse sand*). In essa il materiale grossolano viene trasportato su una betta a fondo piatto e scaricato in acqua mediante il getto d'acqua ad elevata pressione. Questa tecnica consente di realizzare una copertura uniforme, senza perdita improvvisa di materiale, in corpi idrici caratterizzati da basse profondità (≤ 3 metri).

Infine si elenca anche la condotta con dispositivo di dissipazione dell'energia (*pipeline with baffle plate or box*) (Figura IV.9), in cui il materiale grossolano, sotto forma di fanghiglia, viene scaricato mediante una condotta alla cui estremità è posto un dispositivo di dissipazione dell'energia. Tale dispositivo può essere una piastra o una cassa forata.

Questa tecnica viene generalmente utilizzata per coperture sottili su aree estese.

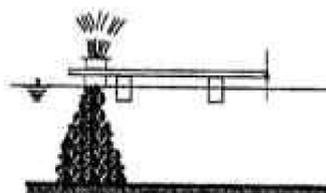


Figura IV. 9 - Condotta con dispositivo di dissipazione (Palermo et al., 1998).

Tecniche di messa in opera in profondità

Tra le tecniche di messa in opera in profondità una delle più utilizzate è il diffusore sommerso (*Submerged diffuser*) (Figura IV.10). Il diffusore è un tubo a sezione variabile collegato all'estremità di una condotta montata su una betta. Esso, posto in profondità, scarica il materiale radialmente sul fondo e con velocità ridotta. Essendo isolato dalla colonna d'acqua, è in grado di rendere minima la dispersione di materiale. Il movimento della betta, inoltre, consente di spargere il materiale in modo da coprire aree estese.

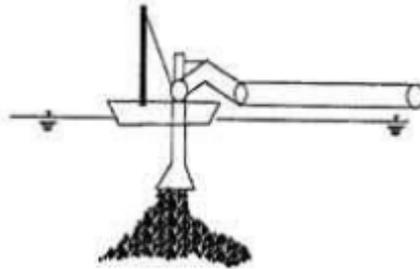


Figura IV. 10 - Diffusore sommerso (Palermo et al., 1998)

Altra tecnica è quella che utilizza una betta con spandisabbia (*Sand spreader barge*) (Figura IV.11). Il materiale viene mescolato con acqua in modo da formare un impasto semiliquido e pompato con uno spandisabbia, applicato su una betta (ancorata al fondo), verso una condotta sommersa che scarica il materiale direttamente sul fondo.

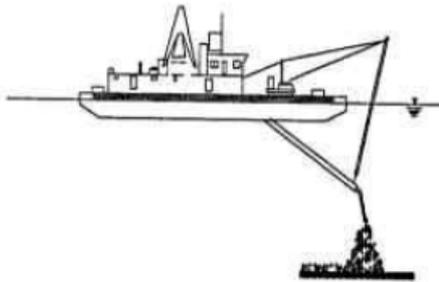


Figura IV. 11 - Betta con spandisabbia (Palermo et al., 1998).

Grazie al sistema di ancoraggio della betta e di sollevamento della condotta sommersa, tramite argano, è consentito un movimento da una parte all'altra e in avanti della condotta in modo da distribuire il materiale sul fondo in maniera accurata e formare, anche, una copertura su aree estese.

Può essere anche utilizzata la draga a tramoggia (*Gravity-fed downpipe*) che consiste in una condotta verticale di grande diametro collegata ad una betta munita di un convogliatore di tipo meccanico. Quest'ultimo alimenta la condotta che scarica il materiale

sul fondo. Lo scarico del materiale è isolato dalla colonna d'acqua sovrastante per cui non si ha dispersione di materiale. Tuttavia, si ha un forte impatto del materiale sul fondo.

A causa del peso e della natura rigida della condotta è necessario tener conto della forza che correnti e onde possono esercitare su di essa. Anche in questo caso, grazie al sistema di ancoraggio e di sollevamento con argano, analoghi a quelli della betta spandisabbia, è possibile coprire un'area estesa posta anche in profondità fino a 40 piedi (circa 12 metri).

Infine si elenca la draga con pompa refluenta (*Hopper dredge pump-down*) (Figura IV.12), dove una pompa scarica il materiale sul fondo mediante una condotta avente sezione analoga a quella di un diffusore. Tale tecnologia può essere utilizzata fino a profondità di 60-70 piedi (18-20 metri).

Per realizzare armature in pietra si utilizzano le stesse tecniche per la protezione delle sponde degli alvei e delle spiagge dall'erosione.

Se la profondità del corpo idrico è bassa, i ciottoli possono essere posti manualmente con l'aiuto di una gru ancorata a terra, oppure possono essere scaricati con una benna e sparsi tramite bulldozer. Se, invece, la profondità è elevata il materiale viene scaricato sul sito contaminato da una betta o mediante condotta.

Durante la posa si può verificare la distruzione o la penetrazione degli altri componenti della copertura per l'impatto dei ciottoli e per i cedimenti differenziali di questi. Per ridurre tale effetto è necessario scaricare il materiale a poca distanza dal substrato mediante benne o farlo scivolare da una chiatta collegata alla betta.

Data l'incertezza associata a questa tecnica di posa si incrementa del 50% lo spessore della copertura. I teli o le membrane vengono saldati insieme sulla betta, posizionati sul sito contaminato tramite gru e ancorati sul fondo con massi. Il posizionamento dei teli deve essere veloce, soprattutto in presenza di correnti, onde, maree. Tale tecnica richiede l'uso di molte bette e molta manodopera e, pertanto, è molto costosa; inoltre è adatta solo per acque basse.

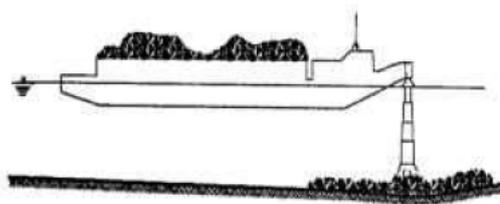


Figura IV. 12 - Draga a tramoggia (Palermo et al., 1998).

IV.2.3. Modellazione di un sediment capping

Anche se ci sono lacune riguardo l'applicazione del "sediment capping", diversi autori hanno ne hanno dimostrato l'applicabilità, sia sperimentale che in sito (Reible et al., 2006; Eek, 2008; Eek et al., 2008) ed è stato determinato attraverso il monitoraggio che è una tecnica tecnicamente fattibile e stabile sia in condizioni normali di mare che in presenza di onde (Wang et al., 1991). La fattibilità del capping è stata determinata, inoltre, attraverso esperimenti sui sedimenti contaminati ricoperti da sedimenti puliti eseguiti dalla New England Division, New York District e US army Corps of Engineers (Wang et al., 1991). A causa però delle differenze nella qualità, nelle caratteristiche e la posizione dei sedimenti coinvolti, la varietà degli agenti inquinanti, delle correnti, delle resistenze meccaniche dei sedimenti ed il materiale utilizzato per il ricoprimento stesso, la bonifica mediante capping risulta essere specifica del sito, e dunque necessita di sperimentazione e di modellazione (Herrenkohl et al., 2001). Attualmente la progettazione di tale tecnica è studiata da diversi autori ed è per lo più basata su modellazione matematica affiancata da prove di laboratorio (Sturgis and Gunnison, 1988; Arega and Hayter, 2007; Eek et al., 2008; Go et al., 2009).

Un sistema di capping è modellato considerando 3-4 strati di diverso spessore come indicato in Figura IV.13. Sopra il letto di sedimenti, è previsto lo strato di capping h_{cap} , uno strato di bioturbazione h_{bio} e la colonna d'acqua che prevede anche uno strato biologico attivo h_{bl} chiamato strato bentonico (Palermo et al., 1998). Uno strato di materiale adsorbente con spessore h_{cap2} può eventualmente essere disposto sul fondo del capping all'interfaccia con i sedimenti contaminati nel caso il capping sia reattivo. All'interfaccia acqua-sedimento il flusso di contaminante è dettato dal coefficiente di trasferimento di massa dello strato bentonico al contorno K_{bl} .

La migrazione verticale e la distribuzione di una singola sostanza chimica all'interno del capping è tipicamente descritto dall'equazione differenziale parziale (equazione III.38) tipicamente chiamata di diffusione/advezione che descrive il trasporto di contaminanti in letti di sedimenti descritta al capitolo III, scritta complessivamente come:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (uC) + \sum R_n \right] \quad (IV.1)$$

dove C è la concentrazione totale dell'inquinante disciolto (ML^{-3}), ϕ la porosità, D_{eff} è il coefficiente di dispersività (L^2T^{-1}), t è il tempo, u è la velocità di filtrazione attraverso i pori dei sedimenti (LT^{-1}), R_n è il termine reazioni chimiche ed R il fattore di ritardo.

Tali fenomeni coinvolgono sia la porzione di contaminante disciolta nell'acqua interstiziale, che quella adsorbita alla particella solida fine o alla sostanza organica sospesa nell'acqua.

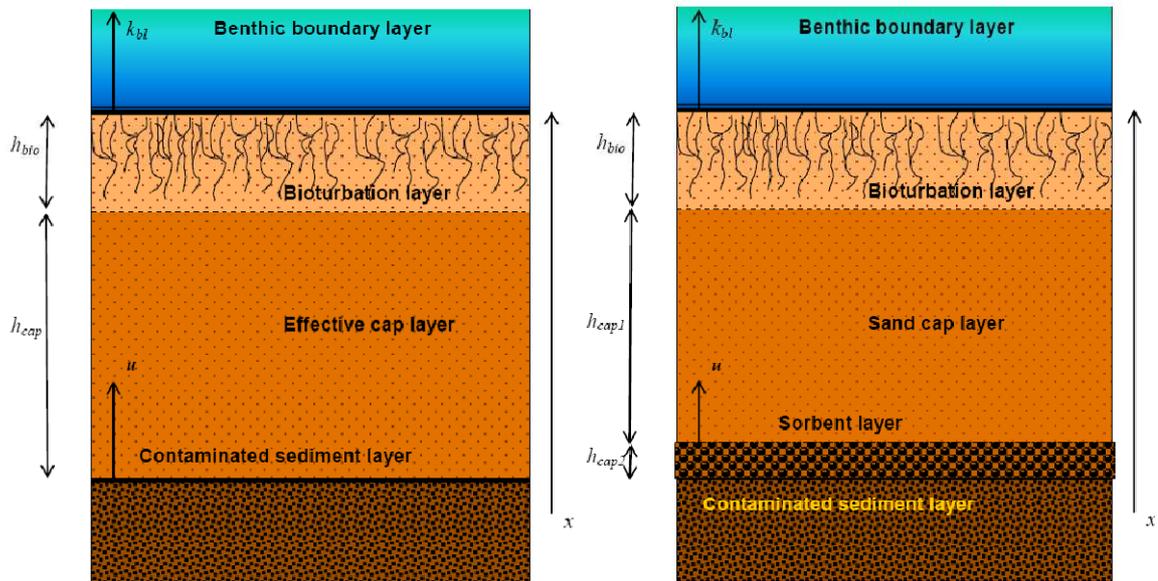


Figura IV. 13 - Modello di schematizzazione di un *sediment capping* passivo (a) e attivo (b).

L'equazione (IV.1) è stata applicata alla risoluzione della previsione del trasporto di contaminanti in presenza di *sediment capping* sia in maniera analitica che numerica come di seguito descritto.

Modelli analitici

Diversi ricercatori hanno riportato modelli per la previsione del flusso di contaminanti attraverso uno strato di ricoprimento (*capping*) o hanno sviluppato test di laboratorio per valutare gli spessori di materiale richiesti per l'isolamento fisico. La maggior parte dei modelli si basa sulla semplice diffusione di contaminanti dai sedimenti sottostanti contaminati attraverso il materiale di ricoprimento (Thoma et al., 1993; Dueri et al., 2002, Liu et al., 1998; Li and Cleall, 2010, Go et al., 2013), altri invece utilizzano l'equazione advezione-diffusione (V.1), tenendo conto di più meccanismi e assumendo ipotesi semplificate per l'approccio analitico (ad esempio, la concentrazione costante all'interfaccia *capping*-sedimento, spessore infinito del modello del *capping* (Palermo et al., 1998; Reible et al., 2009).

Un modello analitico ben noto di analisi per i sistemi di *capping* è fornito dall'Appendice B della guida dell'EPA "Guidance to Subaqueous In-Situ Capping" (Palermo et al., 1998). Tale

modello stazionario presuppone uno strato di *capping* semi-infinito e concentrazione costante di contaminanti nei sedimenti sottostanti. Tali ipotesi prevedono una stima conservativa del flusso, ma non forniscono i mezzi per analizzare le proprietà chiave per la progettazione del *capping*, tra cui:

- 1) la natura transitoria del sistema, compresa l'eliminazione della contaminante,
- 2) adsorbimento non lineare all'interno degli strati di sedimento e del *capping*,
- 3) proprietà fisiche eterogenee e le condizioni iniziali, e
- 4) *capping* a strati finiti multipli, tra cui uno strato bioattivo.

In particolare è assunto che il flusso di contaminanti passante per ciascuno strato è come indicato in Figura IV.14.

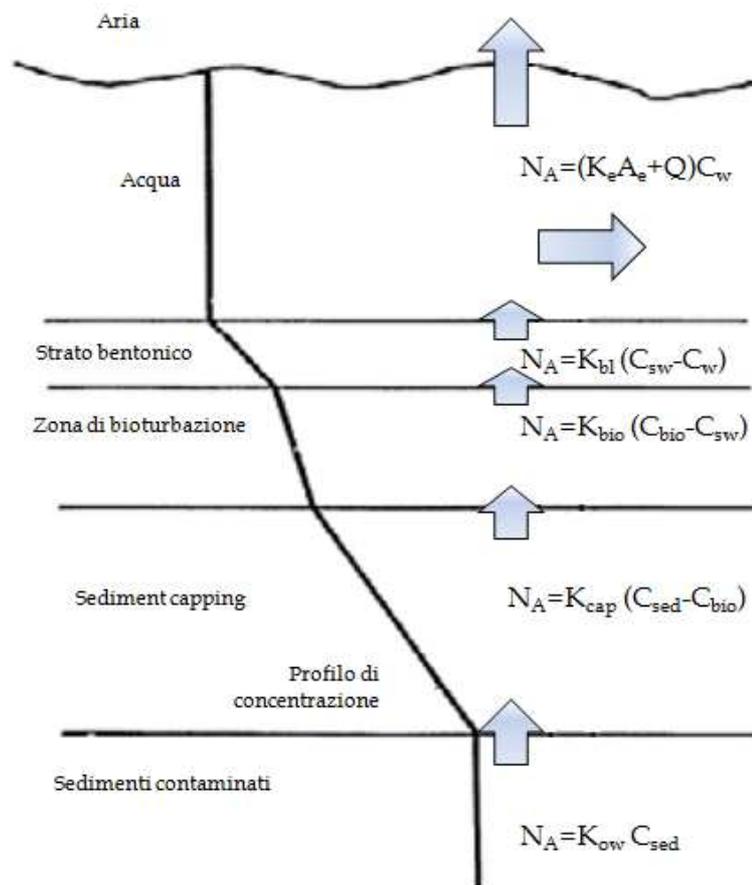


Figura IV. 14 - Flussi in un sediment capping e nei sedimenti (Palermo et al., 1998).

In termini di coefficienti di trasporto di massa il flusso dei contaminanti attraverso ogni strato può essere descritto dall'equazione

$$M = FA_s = k_{ow} A_s C_{sed} = K_{cap} A_s (C_{sed} - C_{bio}) = K_{bio} A_s (C_{bio} - C_{sw}) = K_{bl} A_s (C_{sw} - C_w) = (K_e A_e + Q) C_w \quad (IV.2)$$

dove:

M : tasso di perdita del contaminante dal sistema (mg/d);

- k_{ow} : coefficiente di trasporto di massa totale (cm/d);
 A_s : area del deposito contaminato (m²);
 A_e : area della superficie di evaporazione (m²);
 k_{cap} : coefficiente di trasporto di massa nel capping (cm/d);
 C_{sed} : concentrazione del contaminante in soluzione (ng/cm³);
 C_{bio} : concentrazione del contaminante sulla superficie del capping (ng/cm³);
 C_{sw} : concentrazione del contaminante all'interfaccia sedimento/acqua (ng/cm³);
 k_{bio} : coefficiente di trasporto di massa nello strato soggetto a bioturbazione (cm/d);
 k_{bl} : coefficiente di trasporto di massa nello strato esposto agli organismi bentonici (cm/d);
 k_e : coefficiente di trasporto di massa evaporata (cm/d);
 Q : portata (cm³/d);
 C_w : concentrazione del contaminante nella colonna d'acqua (ng/cm³);

Dall'equazione (IV.2), è possibile determinare le concentrazioni dei contaminanti o i relativi flussi nei vari strati del *capping* e nella colonna d'acqua, ponendo complessivamente che il flusso di contaminante attraverso ciascun strato del *capping* è uguale alla somma del tasso di evaporazione e di scorrimento del contaminante all'interno della colonna d'acqua.

Secondo Palermo et al. (1998), affinché il modello chimico di circolazione sia completo, si deve tener conto della componente advettiva, ossia della componente a breve termine dovuta al consolidamento dei sedimenti contaminati sottostante il *capping* e tener conto della componente advettiva-dispersiva e diffusiva, che considera il movimento dei contaminanti a seguito di movimento dell'acqua interstiziale dopo che il *capping* si è stabilizzato. Ma attualmente non sono stati ancora sviluppati test di laboratorio e procedure che tengano conto di tutti i meccanismi e della loro interazione all'interno dello strato di *capping*.

La consolidazione del *capping*, Δh_{cap} , riduce lo spessore effettivo che assicura l'isolamento fisico; pertanto, per far sì che rimanga inalterato, si incrementa lo spessore del *capping* di un determinato spessore Δh_{cap} (Palermo et al., 1998). Il fenomeno non ha come conseguenza il rilascio dei contaminanti, dal momento che è costituito da materiale pulito, anzi, riduce la permeabilità e la porosità del *capping*, che impediscono la migrazione dei contaminanti attraverso di esso, sia per avvezione che per diffusione. Al contrario, la consolidazione dei sedimenti, Δh_{sed} , dovuta al peso del materiale del *capping*, provoca

l'espulsione del volume d'acqua interstiziale dei sedimenti contaminati, che entra nel *capping*, innescando un flusso di contaminanti.

Per determinare le perdite di contaminante a breve termine, cioè che si verificano durante la costruzione per la consolidazione del substrato, Palermo et al. (1998) hanno suggerito un modello che si basa sul meccanismo di advezione, mentre per determinare quelle a lungo termine, cioè che si verificano durante il ciclo di vita dell'opera, hanno suggerito invece un modello che considera entrambi i meccanismi, advezione e diffusione, separatamente.

Le perdite a breve termine hanno luogo durante la consolidazione del substrato comprimibile a causa del peso del materiale del *capping* sovrastante.

La consolidazione è un fenomeno che si verifica in un arco di tempo dell'ordine di qualche mese. Comparato al ciclo di vita del *capping* è un tempo molto breve, pertanto si assume che la consolidazione sia un fenomeno istantaneo. Sulla base di questa assunzione si calcola lo spessore del *capping* per contenere le perdite di contaminante a breve termine nel seguente modo:

- se il contaminante non si adsorbe sulle particelle solide, lo spessore del *capping* deve essere almeno uguale all'altezza che l'acqua raggiunge all'interno di esso per effetto della consolidazione che, a sua volta, è uguale alla profondità fino alla quale si verifica espulsione di acqua dai pori per effetto della compressione:

$$\Delta h_{sed,pw} = \frac{\Delta h_{sed}}{\phi}$$

dove:

ϕ : porosità del materiale del *capping* (perché il flusso interessa soltanto gli spazi vuoti tra i grani del materiale del *capping*);

Δh_{sed} : cedimento del substrato che viene calcolato attraverso modelli di consolidazione.

- se, invece, il contaminante si adsorbe sulle particelle solide, la profondità di penetrazione è minore rispetto al caso precedente perché grazie ai processi di scambio e di assorbimento superficiale il contaminante si accumula all'interno del *capping*, rallentandone quindi la migrazione:

$$\Delta h_{sed,k} = \frac{\Delta h_{sed}}{R}$$

dove:

$\Delta h_{sed,k}$: cedimento del substrato;

A : tipologia di contaminante;

R : fattore di ritardo;

Per semplicità si ipotizza che la concentrazione della sostanza contaminante presente nell'acqua interstiziale tra i grani dei sedimenti rimanga costante, e cioè pari al valore che aveva prima della posa del *capping* (condizioni statiche). Condizione che comporta una sovrastima del flusso, ma che tuttavia garantisce maggior sicurezza.

Per le perdite a lungo termine, invece, lo spessore effettivo del *capping* (Figura IV.15) che deve garantire l'efficacia dell'intervento a lungo termine è dato da:

$$\Delta h_{eff} = h_0 - h_{bio} - \Delta h_{cap} - \Delta h_{sed,A} \quad (IV.3)$$

dove:

h_0 : spessore iniziale del *capping* subito dopo la posa;

h_{bio} : spessore del *capping* soggetto a bioturbazione;

Δh_{cap} : cedimento dovuto alla consolidazione del *capping*;

$\Delta h_{sed,A}$: spessore del *capping* interessato dal flusso di contaminanti per via della consolidazione del substrato e cioè dalle perdite a breve termine.

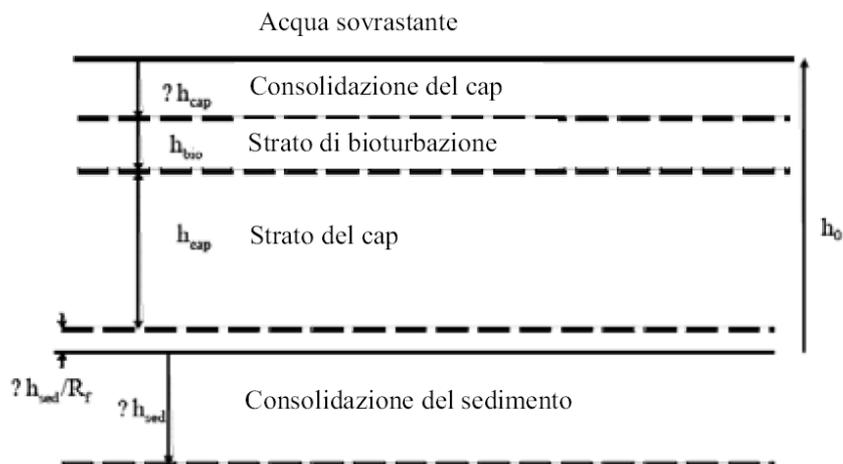


Figura IV. 15 - Rappresentazione schematica dei vari componenti del capping (Reible e al., 2003)

Oltre al modello di Palermo et al. (1998), modelli analitici migliorati di *capping* sono stati sviluppati da alcuni autori (Reible et al., 2004; Reible et al., 2009). Tali modelli forniscono una rappresentazione semplice ed efficace di un sistema di *capping* (un sistema transitorio e uno strato di ricoprimento finito), però, sono ancora limitati dalle ipotesi semplificative di proprietà fisiche uniformi e le concentrazioni iniziali uniformi, così come da condizioni al contorno e caratteristiche statiche. Reible et al. (2004) in particolare stimano il tempo di

breakthrough e lo spessore richiesto del *sediment capping*, utilizzando la seguente equazione, che anche si basa sul modello di advezione-diffusione:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{Rx - ut}{\sqrt{4RD_{eff}t}} \right) + \exp \left(\frac{ux}{D_{eff}} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{Rx + ut}{\sqrt{4RD_{eff}t}} \right) \right] \quad (IV.4)$$

Dall'equazione (IV.4) il tempo di *breakthrough* e il tempo di stato stazionario sono funzione rispettivamente al tempo necessario a raggiungere il 5% e il 95% del flusso in stato stazionario attraverso lo spessore h_{cap} . Anche se fisicamente non realistico, tale approccio di modellazione può approssimare le soluzioni del dominio finito per brevi tempi transitori, quando il contaminante è a una certa distanza dal limite superiore del *capping* e domina il trasporto advettivo. Tale approccio, tuttavia, non è applicabile quando le condizioni nella parte superiore del *capping* (ad esempio, l'attività bentonica o fluttuazioni carbonio organico) influenzano in maniera significativa il trasporto dei contaminanti.

Un approccio alternativo è quello di utilizzare modelli semi-analitici. Sono chiamati modelli semi-analitici quei modelli che utilizzano equazioni implicite e necessitano di più complicate tecniche di sovrapposizione o successive valutazioni. Per esempio, Liu et al. (1998) hanno risolto l'ipotesi di continuità all'interfaccia (cioè, il flusso e la concentrazione) utilizzando un metodo più generalizzato per trasformare l'integrale dall'equazione (V.1). Tale metodo converte essenzialmente l'insieme di equazioni di advezione-diffusione in una serie di equazioni differenziali ordinarie, successivamente risolte come un sistema lineare (un metodo *sign-count* è stato utilizzato per valutare numericamente gli autovalori risultanti).

Li e Cleall (2011) anche hanno utilizzato modello simile per il dimensionamento di un *capping* con diverse ipotesi per quanto riguarda le condizioni all'interfaccia con la colonna d'acqua (Li and Cleall, 2011).

Modelli numerici

Un altro approccio di modellazione per il *capping* di sedimenti è quello di utilizzare metodi numerici, per i quali la griglia o la rappresentazione del sistema può effettivamente approssimare variazioni nei parametri del modello su più livelli. Tale capacità è intrinseca e permette al modello numerico di valutare il *capping*, variando facilmente i materiali da utilizzare, i tassi di biodegradazione e lo spessore del cap.

Un modello numerico è il modello RECOVERY v3.0 della US Army Corps of Engineers (Ruiz et al., 2001; Ruiz e Schroeder, 2001), il quale è stato applicato al caso studio del fiume Duwamish in Seattle, Washington, dimostrando la sua capacità di predire la migrazione dei contaminanti e quindi il corretto funzionamento del *capping*. Il sistema è stato modellato come un letto di sedimenti a strati con una colonna d'acqua sovrastante ben miscelata. La stratificazione verticale dello strato di sedimento ha permesso di studiare vari casi variando lo spessore, porosità, e le concentrazioni di contaminanti, utilizzando una combinazione di dimensioni adattive del quarto ordine di Runge-Kutta (colonna d'acqua) e Crank-Nicholson (strati di sedimenti). Profili di concentrazione di contaminante, sia monitorati che simulati, hanno dimostrato l'efficacia del *capping*. Murphy et al. (2006) ha anche dimostrato l'efficacia del carbone attivo-coke e del suolo, utilizzando un modello unidimensionale di trasporto e tenendo conto dei meccanismi di adsorbimento non lineare e degradazione di primo ordine. Le equazioni del modello sono state simulate utilizzando MATLAB v6.5 e FEMLAB v3.0a, risolutore commerciale agli elementi finiti.

Altro modello numerico sviluppato recentemente è CoReTrans (Go et al., 2009), utilizzato per dimensionare uno strato di *capping* per sedimenti contaminanti da Fenantrene (Go et al., 2009), utilizzato anche nel seguente lavoro di tesi. Esso è un modello (descritto in Appendice), che sviluppato in ambiente Java e quindi utilizzando un approccio ad oggetti orientati (*object-oriented* - OO), permette la simulazione monodimensionale (1-D) delle reazioni organiche dei contaminanti e del trasporto all'interno del letto di sedimenti. Il modello CoReTrans applica al letto di sedimenti l'equazione del trasporto di contaminanti descritta nel paragrafo III.7 (equazione III.38), tenendo conto quindi di tutti i meccanismi che influenzano il trasporto di un certo contaminante in uno strato di sedimenti ampiamente descritti nel capitolo III. La struttura del modello è ampiamente descritta in Appendice B, dove sono riportate anche le equazioni incluse nel modello. In particolare nel seguente lavoro di tesi, CoReTrans è stato applicato ad un caso studio che verrà descritto nel capitolo che segue.

Capitolo V – Applicazione del modello CoreTRans ad un caso studio

Nel seguente capitolo viene riportato l'inquadramento e la descrizione del sito di interesse. In esso sono raccolti i dati utilizzati per simulare il trasporto dei contaminanti presenti dai sedimenti alla colonna d'acqua sovrastante, e valutare il confinamento utilizzando un *sediment capping*.

V.1. Lago Hartwell (USA).

L'area di studio fa riferimento ad un lago, sito nel South Carolina, USA (Stati Uniti d'America), esaminato in collaborazione con l'Imperial College di Londra.

Il lago Hartwell è un lago artificiale che confina con la Georgia e South Carolina (Figura V.1). E' uno dei laghi più grandi e più popolari del Carolina e fu costruito dalla US Army Corps of Engineers tra il 1955 e il 1963 ai fini del controllo delle inondazioni e della produzione di energia idroelettrica oltre che per la navigabilità. Autorizzato per attività di ricreazione (Figura V.2), sport d'acqua, fornitura di acqua, pesce e gestione della fauna selvatica, ha un'area di oltre 23.000 ettari e profondità massima di 56 metri (Tabella V.1), per un totale di circa 56.000 ettari di acqua ed un litorale di 963 miglia (circa 1500 km). Esso è alimentato dai fiumi Tugarloo e Seneca, siti rispettivamente a nord-ovest e nord-est (Figura V.2).

Area	23,000 ha
Profondità media	14 m
Profondità massima	56 m
Litorale	963 miglia

Tabella V. 1 - Caratteristiche del lago Hartwell.



Figura V. 1 – Inquadramento territoriale del lago Hartwell (South Carolina, USA).

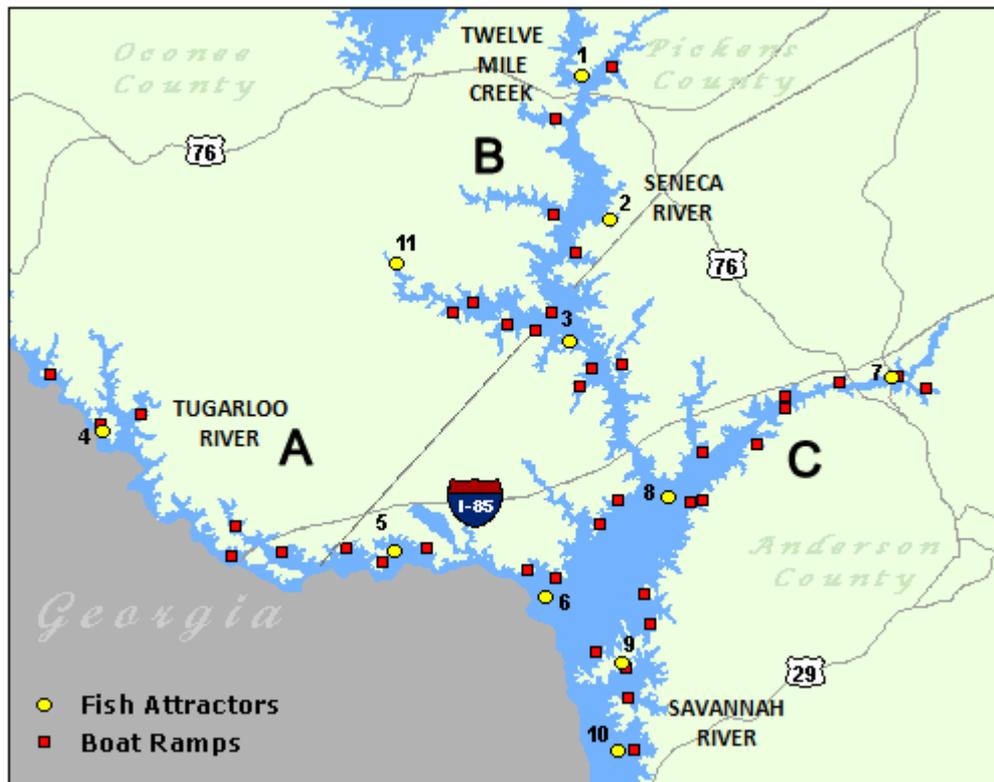


Figura V. 2 – Lago Hartwell (South Carolina, USA).

Il lago Hartwell è stato oggetto di studio per diversi autori negli ultimi anni, molti dei quali documentano la presenza di alte concentrazioni di PCB nei sedimenti (Brenner, 2004). La contaminazione è stata originata da un impianto di produzione di condensatori a Sangamo-Weston (SC) che ha scaricato effluenti contenenti PCB nel “Twelve Mile Creek” (Figura V.3), poi confluiti nel lago, orientativamente dal 1955 fino al 1977 (Farley et al., 1994), ossia fin quando l'uso del PCB è stato vietato presso l'impianto dalla Toxic Substances Control Act (LaGrega et al., 2001), (anche se l'impianto è rimasto in funzione fino al 1987, momento in cui l'azienda è stata venduta (US EPA, 2005c)). A partire dal 1987 fino agli anni più recenti, sono stati raccolti diversi dati al fine di individuare l'estensione geografica della contaminazione da PCB e le regioni del lago più contaminate (Germann, 1988; Brenner et al., 2004; Pakdeesusuk et al., 2005; Sivey and Lee, 2007), collezionando informazioni sia sulle caratteristiche biologiche e geochimiche che geotecniche dei sedimenti. Le analisi di tali indagini hanno mostrato che i più alti livelli di PCB sono stati presenti proprio nell'insenatura di Mile Creek a Nord del lago, portando alla aggiunta dell'intero sito dal nome “Sangamo-Weston/Twelve Mile Creek/Lake Hartwell” alla Lista di Priorità Nazionale (National Prior List-NPL) dell'EPA nell'anno 1990 (US EPA, 2004b). Nel 1994, una *record of decision* (ROD) suggerì come tecnica di risanamento del lago, la copertura dei sedimenti contaminati mediante “*capping*” naturale con monitoraggio continuo, e fu stabilito da raggiungere il limite (*cleanup requirement*) di 1 µg/g per i PCB totali (US EPA, 2004b). Intendendo per *capping* naturale il ricoprimento dei sedimenti contaminati con una sufficiente quantità di sedimenti puliti in modo tale che i residui di PCB non possono entrare nella catena alimentare acquatica (Brenner et al., 2004).

Durante un campionamento nel 2000 e 2001, furono prelevati oltre 280 campioni da 18 carote (*cores*) sezionate a intervalli di 5 cm per una profondità totale di 1m per 107 congeneri di PCB (Brenner et al., 2004) lungo 10 transetti (T16, W7, Q, P, O, N, L, J, I, T6) (Figura V.3), ai quali successivamente furono aggiunte altre 8 carote (3 al transetto L ed O (T-OA, T-OB e T-OC e T-LA, T-LB e T-LC) e 2 al transetto I, chiamati rispettivamente T-IA e T-IB) (Magar et al., 2005a). Tali dati miravano non solo a determinare i profili dei 107 congeneri di PCB, ma anche a quantificare i tassi di deposizione dei sedimenti, i tassi di degradazione, per poter prevederne, di conseguenza, il recupero (Brenner et al., 2004; Magar et al., 2005b). Da tale insieme di dati, in particolare si è avuto il più basso tasso di accumulo di sedimenti nei campioni T-IA e T-IB, a cui fa riferimento il seguente lavoro. In Figura V.4 e Figura V.6, sono riportate la composizione totale dei congeneri di PCB rilevati per i due transetti, rispettivamente alle profondità di 2,50 cm (a), 7,50 cm (b) e

72,50 cm (c); mentre, in Figura V.5 e Figura V.7, sono riportati i profili di concentrazione di PCB totali con la profondità.

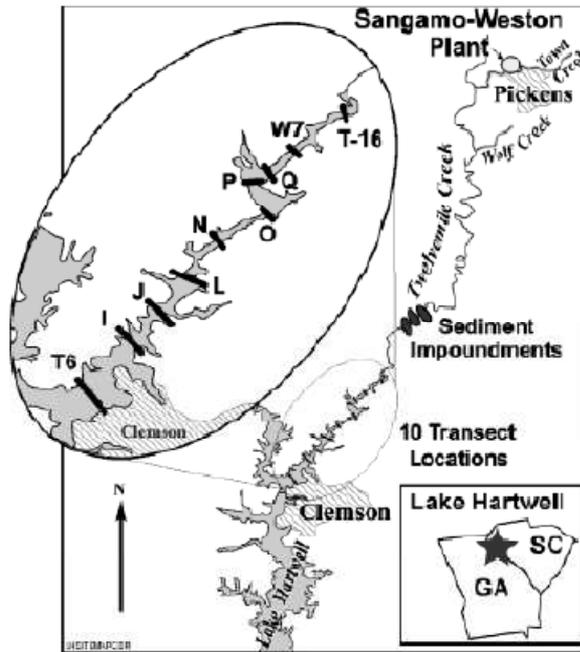


Figura V. 3 – Localizzazione dei transetti nel lago Hartwell (Brenner et al., 2004).

Come si nota dalle figure, le concentrazioni di PCB totali sono molto alte a circa 20 cm di profondità, rilevando picchi di concentrazione rispettivamente pari a 19.274,28 ng/g (19,27 mg/kg) per T-IA e 25.064,65 ng/g (25,06 mg/kg) per T-IB, dopodiché gradualmente diminuiscono con la profondità, per entrambi i campionamenti. Tale profilo è indicativo di una prima contaminazione da una sorgente puntiforme (cioè, impianto di produzione) su una durata finita e una successiva riduzione di PCB in ingresso (con l'interruzione dell'utilizzo PCB all'interno dell'impianto).

Uno studio effettuato (Go, 2009) ha dimostrato che la migrazione di PCB nel letto di sedimenti è influenzata dai meccanismi di diffusione, adsorbimento, degradazione e deposizione all'interno del lago. Tenendo conto di un periodo di 22 anni, stimato in base all'uso dei PCB nello stabilimento, infatti è stata simulata, la distribuzione verticale di PCB nel sito in seguito allo scarico, col modello numerico CoReTrans, mostrando una buona corrispondenza coi dati misurati, benché il modello presenti una limitazione per il meccanismo di deposizione (tale limitazione però non ha riportato problemi, essendo la deposizione bassa).

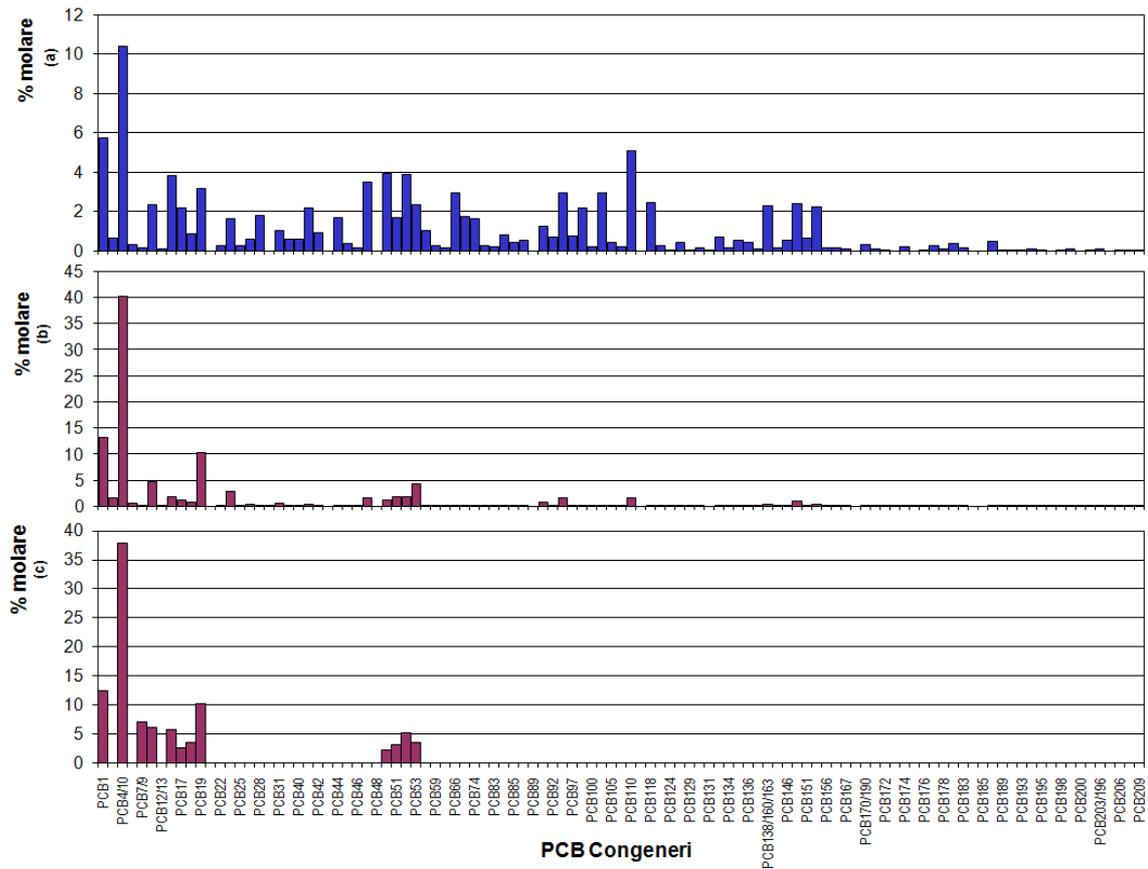


Figura V. 4 – Percentuali di concentrazioni dei congeneri di PCB per il transetto T-IA rispettivamente alle profondità di 2,50 cm(a), 7,50 cm (b) e 72,50 cm (c).

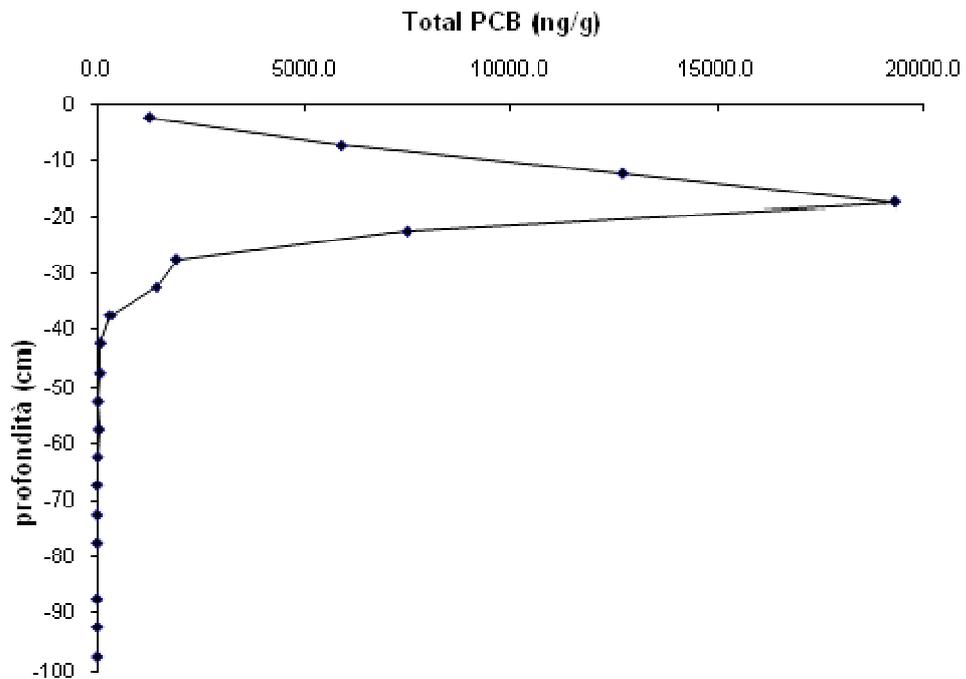


Figura V. 5 – Profilo di concentrazioni di PCB totali nel transetto T-IA.

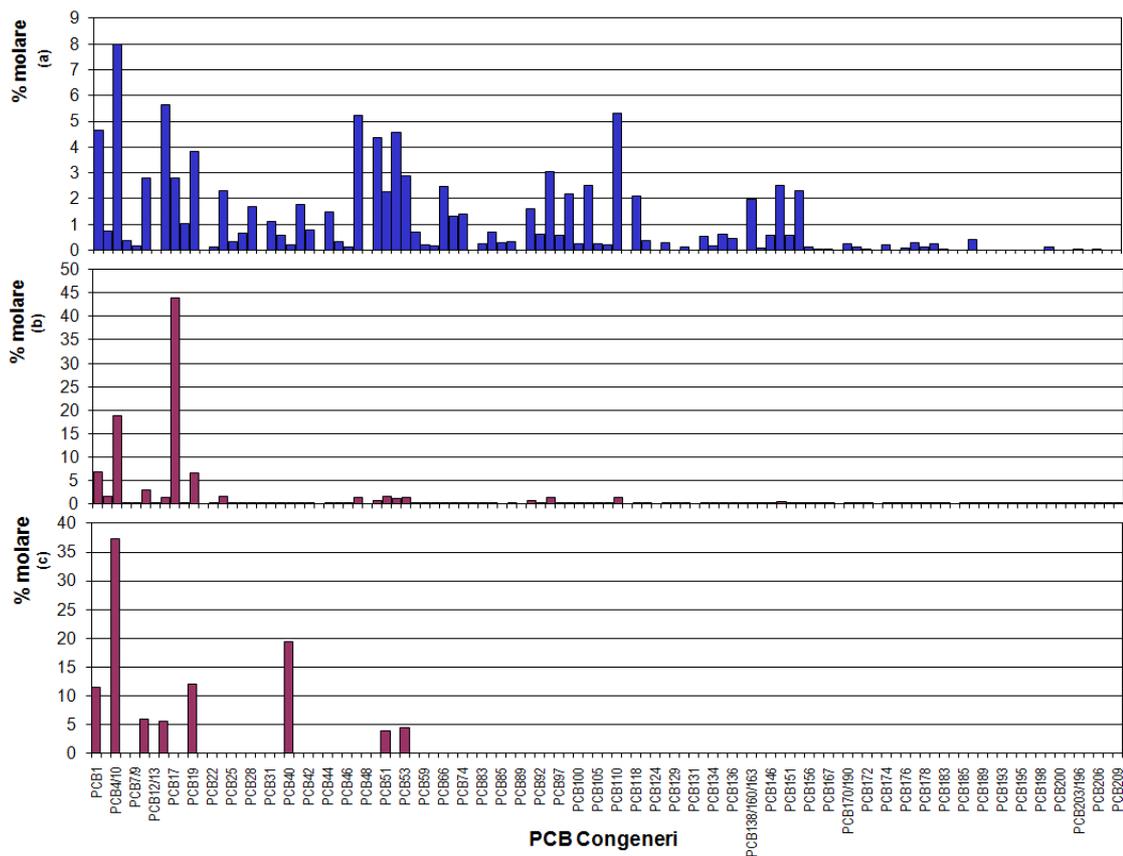


Figura V. 6 – Percentuali di concentrazioni dei congeneri di PCB per il transetto T-IB rispettivamente alle profondità di 2,50 cm (a), 7,50 cm (b) e 72,50 cm (c).

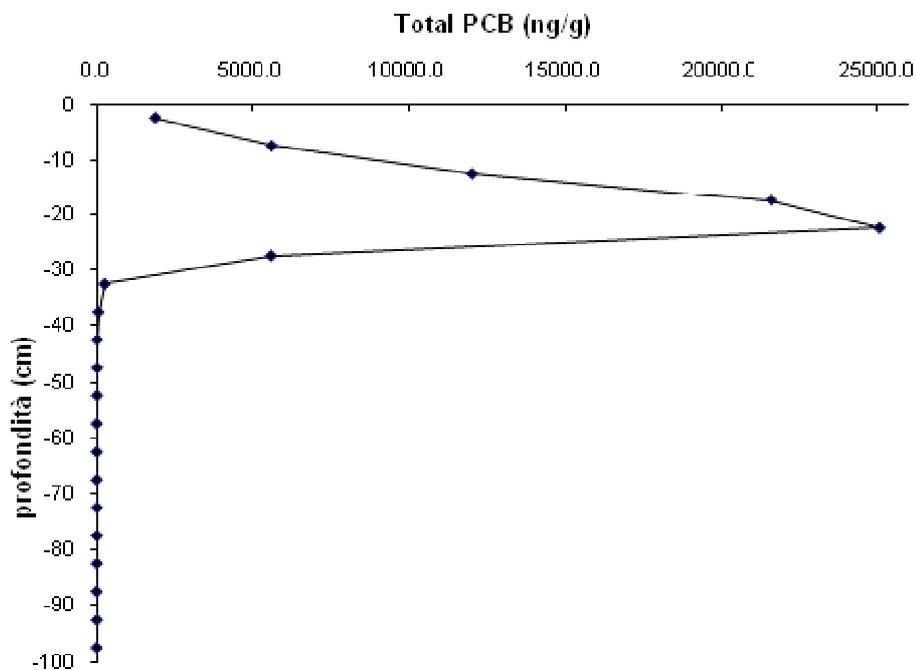


Figura V. 7 – Profilo di concentrazioni di PCB totali nel transetto T-IB.

V.2. Scenari di studio

Nel seguito sono illustrati gli scenari di studio analizzati inerenti le simulazioni effettuate relativamente alla scelta dello spessore del capping necessario al confinamento dei PCB totali per i transetti T-IA e T-IB.

In particolare sono stati analizzati :

- Trasporto PCB totali per T-IA e T-IB, senza intervento.
- Dimensionamento capping passivo facendo riferimento a diversi spessori

Caso A: $h_{cap} = 10$ cm

Caso B: $h_{cap} = 20$ cm

Caso C: $h_{cap} = 30$ cm

Il dimensionamento del *capping* è stato effettuato tenendo conto dei meccanismi di diffusione, adsorbimento, bioturbazione e degradazione. In particolare, per ognuno dei tre spessori di *capping* analizzati si è fatto riferimento a due spessori di strati di bioturbazione pari rispettivamente a 5 cm e 10 cm. Dal confronto di singoli sottocasi si arriva a stabilire lo spessore ottimale del *capping* (cioè che rilascia valori < del valore limite 1 mg/kg indicato dall'EPA per il caso in esame), per il sito in esame, considerando gli effetti dei meccanismi analizzati.

V.3. Parametri di input per il modello numerico

Per simulare il trasporto delle concentrazioni di PCB totali nei transetti T-IA e T-IB e il trattamento mediante *capping* è stato utilizzato il modello CoReTrans (Go et al., 2009), utilizzando i parametri resi disponibili dagli studi suddetti ed in collaborazione con l'Imperial College di Londra.

L'equazione del modello utilizzata in CoReTrans per simulare il trasporto all'interno degli spessori di sedimenti per il caso studio, ha tenuto conto dei meccanismi di diffusione, bioturbazione e bioirrigazione, e di degradazione (trascurando in questo lavoro il meccanismo di deposizione), data come:

$$\phi R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - R(\lambda \phi C) + \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D_{bio} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \phi \eta (C - C_w) \right) \quad (V.1)$$

dove D_{eff} è il coefficiente di diffusività efficace (L^2/T), λ è la velocità di degradazione ($1/T$), D_{bio} è il coefficiente di diffusività efficace dovuto al fenomeno di bioturbazione (L^2/T) (equazione III.24), η è l'effettivo coefficiente di trasferimento di massa ($1/T$) (equazione III.27).

L'equazione (V.1) è stata applicata ad un modello monodimensionale costituito da 2 strati, come schematizzato in Figura V.8(a) nel caso di sedimenti non ricoperti dallo strato di *capping*, mentre da 3 strati come indicato in Figura V.8(b), quando si considera lo strato di ricoprimento (*sediment capping*).

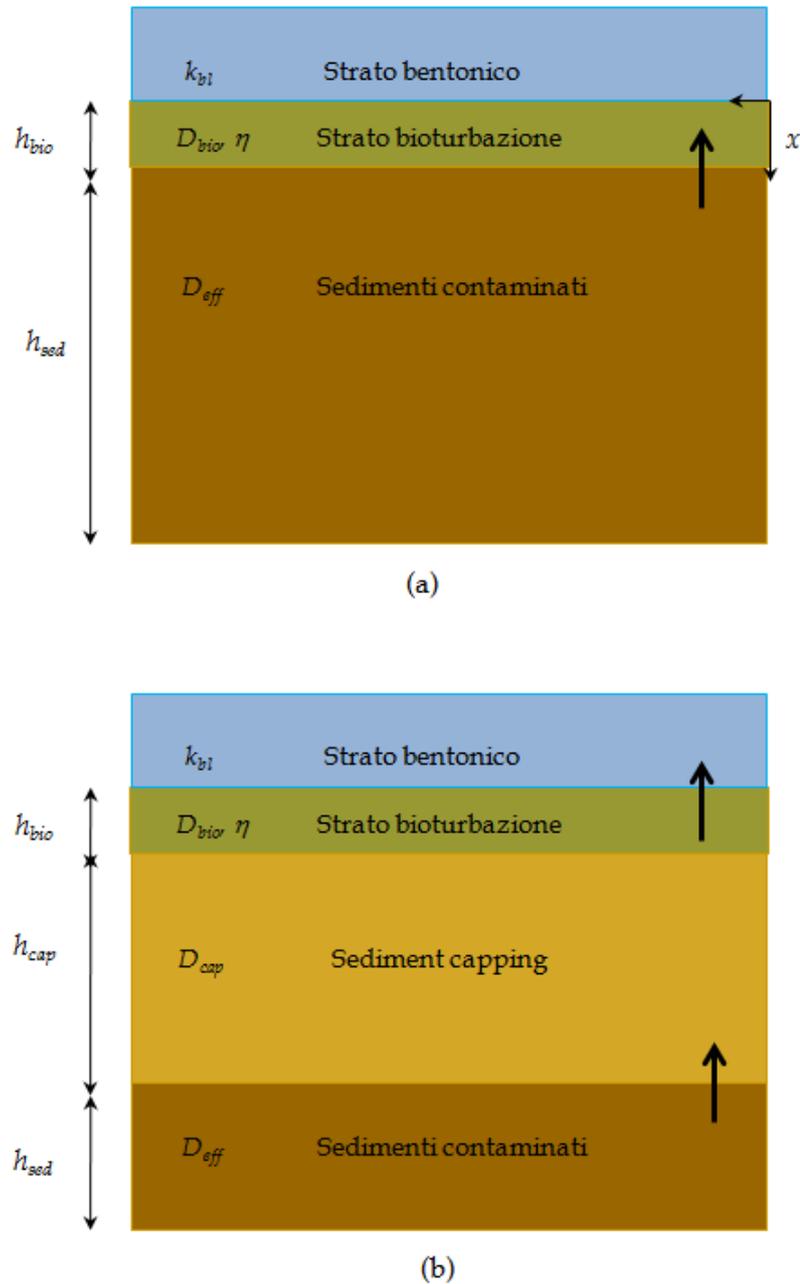


Figura V. 8 – Modelli di rappresentazione di sedimenti contaminati senza ricoprimento (a) e con ricoprimento (b).

Le condizioni iniziali ed al contorno dell'equazione (V.1) sono diverse nel caso di analisi del trasporto per sedimenti ricoperti o non ricoperti dallo strato di *capping*.

Per sedimenti non ricoperti da *capping*, alla precedente equazione (V.1) sono applicate le seguenti condizioni iniziali e al contorno

Condizione iniziale

$$C(x, t)|_{t=0} = C_{PCB} \quad (V.2)$$

Condizioni al contorno all'interfaccia acqua-sedimento

$$-D_{bio} \frac{dC_{bio}(x, t)}{dx} \Big|_{x=0} - k_{bl} C_{bl}(x, t) \Big|_{x=0} = 0 \quad (V.3)$$

Condizioni al contorno alla base dei sedimenti

$$\frac{dC(x, t)}{dx} \Big|_{x=h_{sed}} = 0 \quad (V.4)$$

La condizione iniziale si basa sull'ipotesi che inizialmente il sedimento è contaminato dalle concentrazioni di PCB totali misurate in sito, le quali variano con la profondità e nel tempo.

Mentre le condizioni al contorno indicano rispettivamente che all'interfaccia acqua sedimenti, la massa diffusa dal sedimento è uguale alla massa trasportata nello strato bentonico e che non vi è flusso di contaminanti verso il basso, ossia sul fondo dei sedimenti.

Per il sistema ricoperto da *capping*, all'equazione del trasporto di un contaminante (V.1) sono state applicate, invece, le condizioni iniziali e al contorno che seguono

Condizione iniziale nei sedimenti

$$C(x, t)|_{t=0} = C_{PCB} \quad (V.5)$$

Condizione iniziale nel *capping*

$$C(x, t)|_{t=0} = 0 \quad (V.6)$$

Condizioni all'interfaccia acqua-sedimento

$$-D_{bio} \frac{dC_{bio}(x, t)}{dx} \Big|_{x=0} - k_{bl} C_{bl}(x, t) \Big|_{x=0} = 0 \quad (V.7)$$

Condizioni all'interfaccia sedimenti-*capping*

$$D_{cap} \frac{dC(x,t)}{dx} \Big|_{x=h_{cap}} = D_{eff} \frac{dC(x,t)}{dx} \Big|_{x=h_{cap}} \quad (V.8)$$

Condizioni alla base dei sedimenti

$$\frac{dC(x,t)}{dx} \Big|_{x=h_{sed}} = 0 \quad (V.9)$$

Si è assunto, quindi, che la concentrazione è nulla all'interno del *capping* alla condizione iniziale e che c'è continuità di concentrazione e di flusso all'interfaccia tra il *capping* e il sedimento.

Nel modello CoReTranS, così come indicato nell'equazione (V.1), il meccanismo di bioturbazione è integrato come un semplice meccanismo di diffusione, a cui è collegato un coefficiente di bioturbazione, D_{bio} , mentre il modello di scambio non locale (di bioirrigazione) è simulato utilizzando la semplice formula di irrigazione (equazione III.26), definito dal coefficiente di trasferimento di massa η .

Il coefficiente di diffusività efficace D_{eff} è stato valutato come:

$$D_{eff} = \frac{D}{\theta^2 \left(1 + \frac{\rho_b}{\phi} K_D \right)} \quad (V.10)$$

dove il fattore di tortuosità θ^2 è stato stimato utilizzando l'equazione di Weissberg modificata (III.4), mentre il coefficiente di diffusione molecolare è stato stimato utilizzando la relazione empirica di Wilke- Chang (equazione III.5).

Il coefficiente di partizione K_D è stato calcolato utilizzando i valori della K_{OC} e dalla frazione di carbonio organico, f_{oc} , secondo l'equazione (III.18), nella quale K_{OC} per i PCB è stato ottenuto dall'equazione (III.19) e i parametri riportati in Tabella III.2. La densità di massa del sedimento è stata stimata per il sito pari a $2,5 \text{ g cm}^{-3}$ (Farley et al., 1994).

La velocità di degradazione λ è stato ricavata da vari autori per il sito in esame, dove si è mostrato che la degradazione di PCB avviene principalmente per meccanismi di dechlorinazione (Pakdeesusuk et al., 2005; Magar et al., 2005). Essendo non molto per i transetti in esame, essa è stata posta per i PCB pari a $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ d}^{-1}$ (Davis, 2003).

Una sintesi dei valori dei parametri utilizzati nel modello rispettivamente per i transetti T-IA e T-IB sono riportati in Tabella V.1. In particolare sono anche mostrati i valori medi dei parametri per i 107 congeneri di PCB analizzati.

Lo spessore dello strato di bioturbazione e il coefficiente di bioturbazione sono parametri difficili da valutare e quantificare. Come descritto nel paragrafo III.4, Il coefficiente di bioturbazione tiene conto sia dei meccanismi di bioturbazione che di bioirrigazione

(Reible et al., 2006); non essendo tali parametri indicati in nessuno dei lavori disponibili inerenti il lago Hartwell, lo spessore di bioturbazione è stato posto pari sia 5 cm che 10 cm, mentre il coefficiente di bioturbazione è stimato utilizzando l'equazione (III. 24), considerando dei valori di D_{bio}^{pw} e D_{bio}^p posti rispettivamente pari a $1 \cdot 10^{-5}$ cm²/s e $2,3 \cdot 10^{-7}$ cm²/s (Go, 2009).

Parametri	T-IA	T-IB
Profondità sedimenti, x (cm)	100	100
Numero di celle	100	100
Porosità, ϕ	0.52	0.49
Frazione organica di carbonio, f_{oc}	0.02	0.02
Tasso di sedimentazione, w (g/cm ² y)	2.02	2.21
Coefficiente di diffusione, D_{eff} (cm ² /s)	$9.60 \cdot 10^{-6}$	$9.60 \cdot 10^{-6}$
Fattore di degradazione, λ (1/d)	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$
Densità dei sedimenti, ρ_b (kg/l)	2.5	2.5
Temperatura, T (K)	288	288
Log K_{ow} (l/kg)	5.17	5.2
Coefficiente di partizione, K_D (l/kg)	187.2	188.1
Volume molare, V (mol/cm ³)	237.7	323
Fattore di ritardo, R	468.7	468.3

Tabella V. 2 - Valori dei parametri utilizzati nel modello per i transetti T-IA e T-IB.

Il coefficiente di trasferimento di massa η (1/T) è stato a sua volta calcolato mediante l'equazione (III.27) divisa per h_{bio} , ossia:

$$\eta = \frac{1}{\frac{h_{bio}}{\beta} + \frac{h_{bio}}{D_{bio} K_D \rho_b}}$$

Nella quale il coefficiente di desorbimento all'interfaccia con l'acqua, β , (m/s) è posto pari al coefficiente di trasferimento di massa dello strato bentonico, k_{bl} (Palermo et al., 1998). Quest'ultimo è funzione a sua volta della turbolenza nella colonna d'acqua sovrastante, come indicato dall'equazione (Palermo et al., 1998):

$$k_{bl} = \frac{Sh \cdot D_{bio}}{h_{bio}}$$

Dove Sh è il numero di Sherwood, calcolato a sua volta mediante l'equazione:

$$Sh = 0.036 Re^{0.8} Sc^{1/3}$$

dove il numero di Reynolds, Re , è pari a $Re = \frac{h_{bio} u}{\nu}$

il numero di Schmidt, Sc , è pari a $Sc = \frac{\nu}{D_{bio}^{pw}}$

ν è la viscosità cinematica dell'acqua e u è la velocità dell'acqua nello strato bentonico, quest'ultima posta pari a $5 \cdot 10^{-7}$ m/s (Li and Cleall, 2011).

In Tabella V.2 sono riportati i diversi valori di D_{bio} , calcolati secondo la relazione (III.15) ed al variare dello spessore degli strati di capping studiati sia per il transetto T-IA che T-IB.

D_{bio} (cm ² /s)	T-IA	T-IB
<i>no capping</i>	7.580E-05	6.635E-05
h_{cap} =10 cm	7.585E-05	6.645E-05
h_{cap} =20 cm	7.756E-05	6.646E-05
h_{cap} =30 cm	8.295E-05	6.651E-05

Tabella V. 3 - Coefficienti D_{bio} al variare dello spessore del capping h_{cap} rispettivamente nei transetti T-IA e T-IB.

In Tabella V.3 sono riportati i valori di k_{bl} e η , calcolati al variare dello spessore del capping, h_{cap} , e dello strato di bioturbazione, h_{bio} , rispettivamente per i transetti T-IA e T-IB, utilizzati nelle diverse simulazioni e calcolati tenendo conto delle equazioni su descritte.

	$h_{bio}=5$ cm		$h_{bio} =10$ cm	
T-IA				
h_{cap} (cm)	k_{bl} (m/w)	η (1/w)	k_{bl} (m/w)	η (1/w)
<i>no capping</i>	1.47E-03	2.94E-02	1.25E-03	1.25E-02
h_{cap} =10 cm	1.54E-03	3.09E-02	1.34E-03	1.34E-02
h_{cap} =20 cm	1.64E-03	3.28E-02	1.43E-03	1.43E-02
h_{cap} =30 cm	1.75E-03	3.51E-02	1.53E-03	1.53E-02
T-IB				
h_{cap} (cm)	k_{bl} (m/w)	η (1/w)	k_{bl} (m/w)	η (1/w)
<i>no capping</i>	1.40E-03	2.81E-02	1.22E-03	1.22E-02
h_{cap} =10 cm	1.40E-03	2.81E-02	1.22E-03	1.22E-02
h_{cap} =20 cm	1.40E-03	2.81E-02	1.22E-03	1.22E-02
h_{cap} =30 cm	1.41E-03	2.81E-02	1.22E-03	1.22E-02

Tabella V. 4 - Coefficienti k_{bl} e η al variare di h_{cap} e h_{bio} rispettivamente nei transetti T-IA e T-IB.

Capitolo V – Risultati

Nel seguente capitolo sono riportati i risultati ottenuti dalle simulazioni numeriche sulla base degli scenari di studio del piano di lavoro riportato al paragrafo V.2. Per ognuna delle condizioni di lavoro analizzate sono stati riportati i risultati dell'andamento spaziale e temporale delle concentrazioni di PCB nei transetti T-IA e T-IB, confrontato con il valore limite di concentrazione considerato, ed il valore delle concentrazioni all'interfaccia con lo strato bentonico, coi relativi flussi.

L'analisi dei profili delle concentrazioni di PCB totali all'interno dell'area di studio parte dalla valutazione delle sole dinamiche naturali nei sedimenti, cioè nel caso in cui non venga effettuato alcun intervento di bonifica. Successivamente, viene messo in luce l'effetto della presenza dello strato di *sediment capping*, ossia con uno strato di sedimenti puliti di ricoprimento, verificandone diversi spessori e tenendo conto, allo stesso tempo, di due diverse profondità interessate da fenomeni di bioturbazione.

In particolare sono stati analizzati:

- Trasporto PCB totali per T-IA e T-IB.
- Dimensionamento *capping* passivo facendo riferimento a diversi spessori

Caso A: $h_{cap}= 10$ cm

Caso B: $h_{cap}= 20$ cm

Caso C: $h_{cap}= 30$ cm

Due spessori di strati di bioturbazione, h_{bio} . ($h_{bio}=5$ cm e $h_{bio}=10$ cm) per ognuno dei casi considerati. Inoltre è riportata un'analisi di ogni singolo meccanismo considerato per lo studio del trasporto dei PCB, al fine di identificarne gli effetti sulla variazione dei profili di concentrazione in sito.

VI.1. Trasporto di PCB.

Lavori precedenti hanno dimostrato che per il caso in esame, il trasporto della contaminazione di PCB nel letto di sedimenti è influenzato principalmente dai meccanismi di diffusione, adsorbimento, bioturbazione, degradazione e deposizione (il meccanismo di deposizione è stato trascurato nel seguente lavoro) (Go, 2009). In particolare è stata effettuata una prima analisi di ogni singolo meccanismo suddetto, separatamente, al fine di identificarne gli effetti sulla variazione dei profili di concentrazione in sito. A titolo di esempio è stato considerato come condizione iniziale, il profilo di concentrazione del transetto T-IB (Figura V.7), avente maggiori concentrazioni di PCB totali. Di seguito sono riportati i risultati riferiti al trasporto per i soli meccanismi di diffusione (Figura VI.1), di diffusione e di bioturbazione (Figura VI.2), di diffusione e di adsorbimento (Figura VI.3) ed, infine, per effetto della diffusione e della degradazione (Figura VI.4).

Nello studio dell'effetto del meccanismo di diffusione, riportato in Figura VI.1, sono confrontati i profili di concentrazione di PCB totali, normalizzati per maggiore semplicità di rappresentazione, al variare di tre coefficienti di diffusione di diverso ordine di grandezza, rispettivamente pari a $D_1=10^{-4}$ cm²/s (a), $D_2=10^{-5}$ cm²/s (b) e $D_3=10^{-5}$ cm²/s (c). Come ci si aspettava, per valori di diffusione maggiori, le concentrazioni di PCB tendono a diminuire molto più velocemente. Infatti preso di riferimento uno stesso tempo $t=100$ settimane (weeks), per diffusività pari a D_1 (Figura VI.1(a)) il valore all'interfaccia sarà prossimo a zero, al contrario della diffusività D_3 dove è circa 0,5 (Figura VI.1(c)).

Lo stesso approccio è stato seguito per studiare la bioturbazione, ossia la "miscelazione" indotta dalle attività di organismi negli strati superiori. Per esaminare tale fenomeno è stato variato la profondità dello strato di bioturbazione, h_{bio} e il conseguente coefficiente di scambio, η , dipendente da h_{bio} , secondo la relazione (III.27). In Figura VI.2 sono riportati i profili di concentrazione per un valore di diffusione D_{eff} posta pari a $D_2=10^{-5}$ cm²/s (Figura VI.(b)), ed al variare dello spessore dello strato di bioturbazione, pari rispettivamente a $h_{bio1}=5$ cm (a), $h_{bio2}=10$ cm (b), e $h_{bio3}=15$ cm (c), questi ultimi rappresentati di colore verde. I profili di concentrazione riportati in Figura VI.2, se confrontati alla Figura VI.1(b), mostrano chiaramente gli effetti della bioturbazione, che comporta una diminuzione delle concentrazioni di inquinante all'interfaccia per effetto delle attività della fauna bentonica. Ciò mostra quindi che la diffusione biogenica aumenta il trasporto dal sedimento alla colonna d'acqua sovrastante. Come si nota, al

crescere di h_{bio} , infatti, si ha una diminuzione del valore del picco di concentrazione ($C \setminus C_0$) al tempo $t=10$ settimane (weeks), da un valore pari a 0,6 circa (Figura VI.2(a)) a valori prossimi a 0,5 (Figura VI.2(c)).

In Figura VI.3 sono riportati invece i profili di concentrazione di PCB per effetto dei meccanismi di diffusione e adsorbimento, quest'ultimo descritto mediante il coefficiente di partizione K_D , posto rispettivamente pari a $K_{D1}=50$ l/kg (a), $K_{D2}=200$ l/kg (b) e $K_{D3}=500$ l/kg (c). Dal coefficiente K_D dipende il fattore di ritardo R (equazione III.36), che descrive la velocità con cui si muove un contaminante in un mezzo e l'affinità relativa del contaminante stesso con il sistema. Tanto più elevato è K_D e quindi R , tanto maggiore è l'effetto di adsorbimento, con un conseguente rallentamento della propagazione del contaminante. Come si nota dalle Figure VI.3 (a), (b) e (c), infatti, a parità di diffusività D_{eff} , all'aumentare di K_D , il trasporto del contaminante nella colonna d'acqua rallenta notevolmente, avendo concentrazioni maggiori nei sedimenti.

Infine, in Figura VI.4 è illustrata la variazione dei profili di concentrazione di PCB per effetto dei meccanismi di diffusione e degradazione microbica, dove il coefficiente di degradazione λ è stato posto rispettivamente pari a $\lambda_1=3.4 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ (a), $\lambda_2=3.4 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ (b), e $\lambda_3=3.4 \cdot 10^{-5} \text{ d}^{-1}$. Come già descritto nel capitolo III, per degradazione microbica si intendono l'insieme dei processi biologici naturali, che modificano i composti trasformandoli in strutture più semplici e quindi degradandoli, modificandone quindi anche la tossicità. Dai profili in figura si vede chiaramente che, a parità di diffusività D_{eff} , al diminuire di λ le concentrazioni di PCB diminuiscono molto più lentamente, rispetto alle concentrazioni in Figura VI.1(b), passando per il tempo $t=10$ settimane (weeks) da un valore della concentrazione all'interfaccia pari a circa 0,4 per λ_1 ad un valore maggiore di 0,5 per λ_3 .

Tale calibrazione ha mostrato come diversi parametri fisico- chimici considerati, possano influenzare l'andamento e quindi favorire o sfavorire la risospensione degli inquinanti nella colonna d'acqua superiore e variare quindi la risposta del modello.

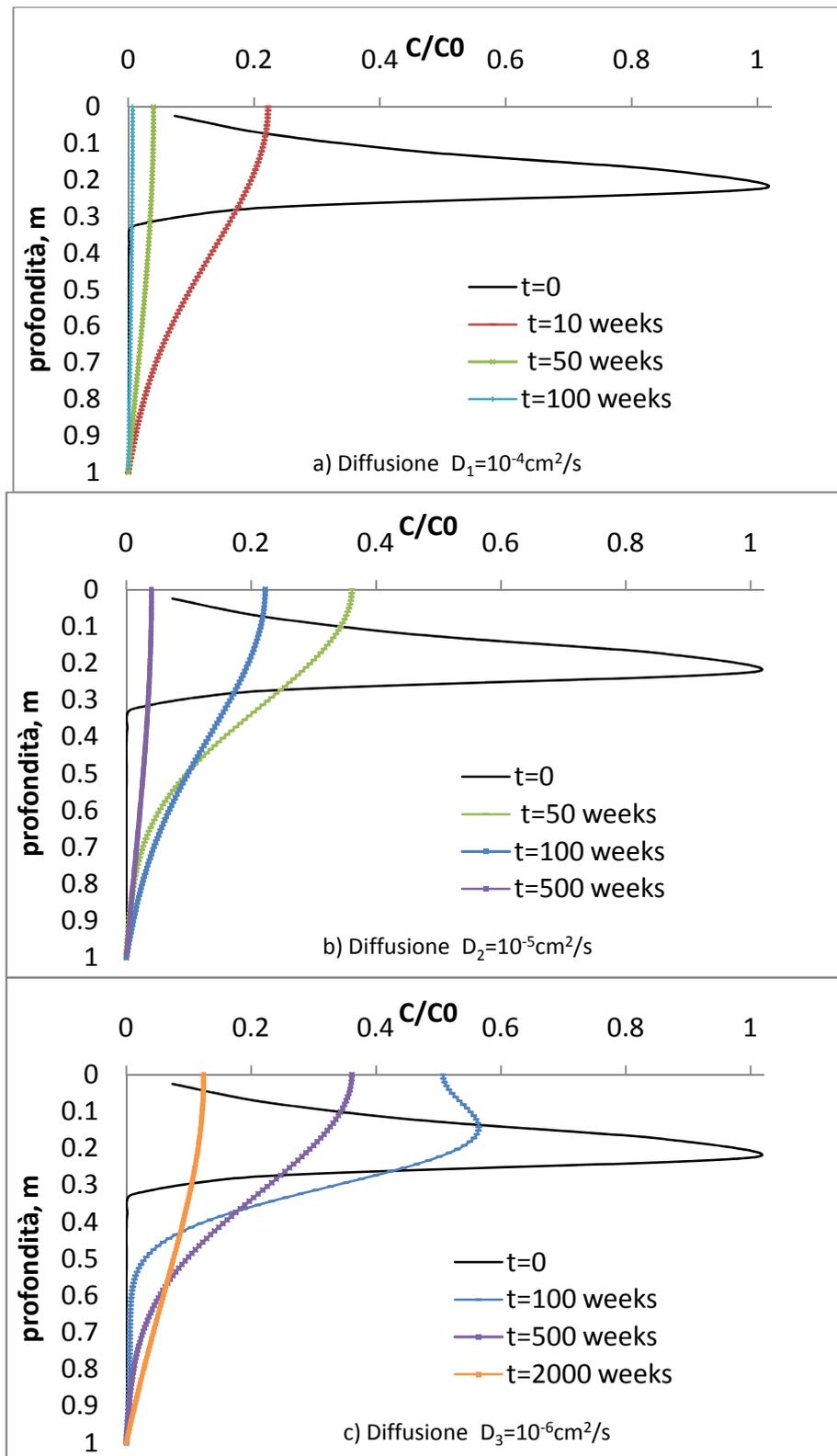


Figura VI. 1 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB per effetto del solo meccanismo di diffusione al variare di D_{eff} .

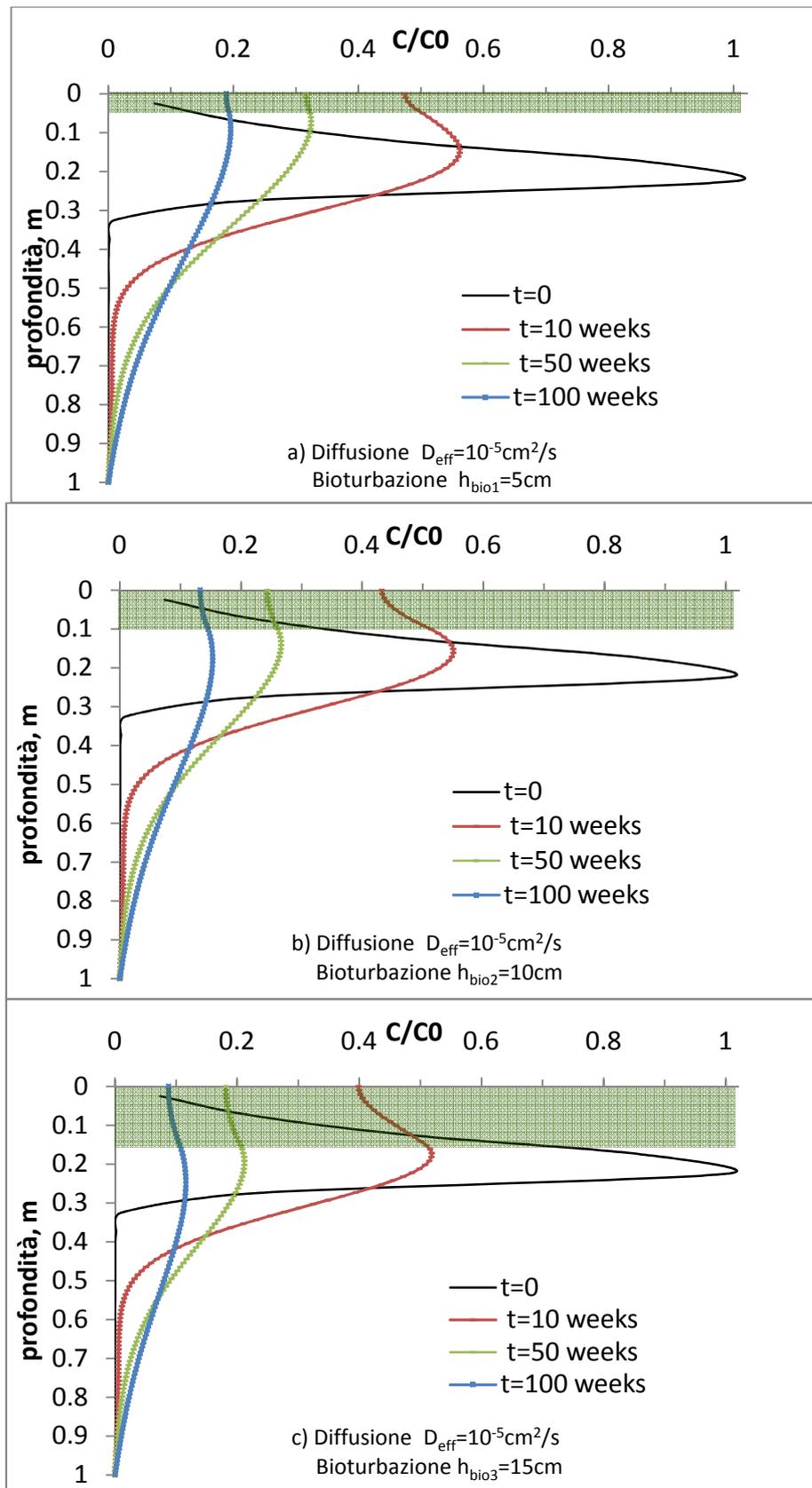


Figura VI. 2 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB per effetto dei meccanismi di diffusione e bioturbazione al variare di h_{bio} .

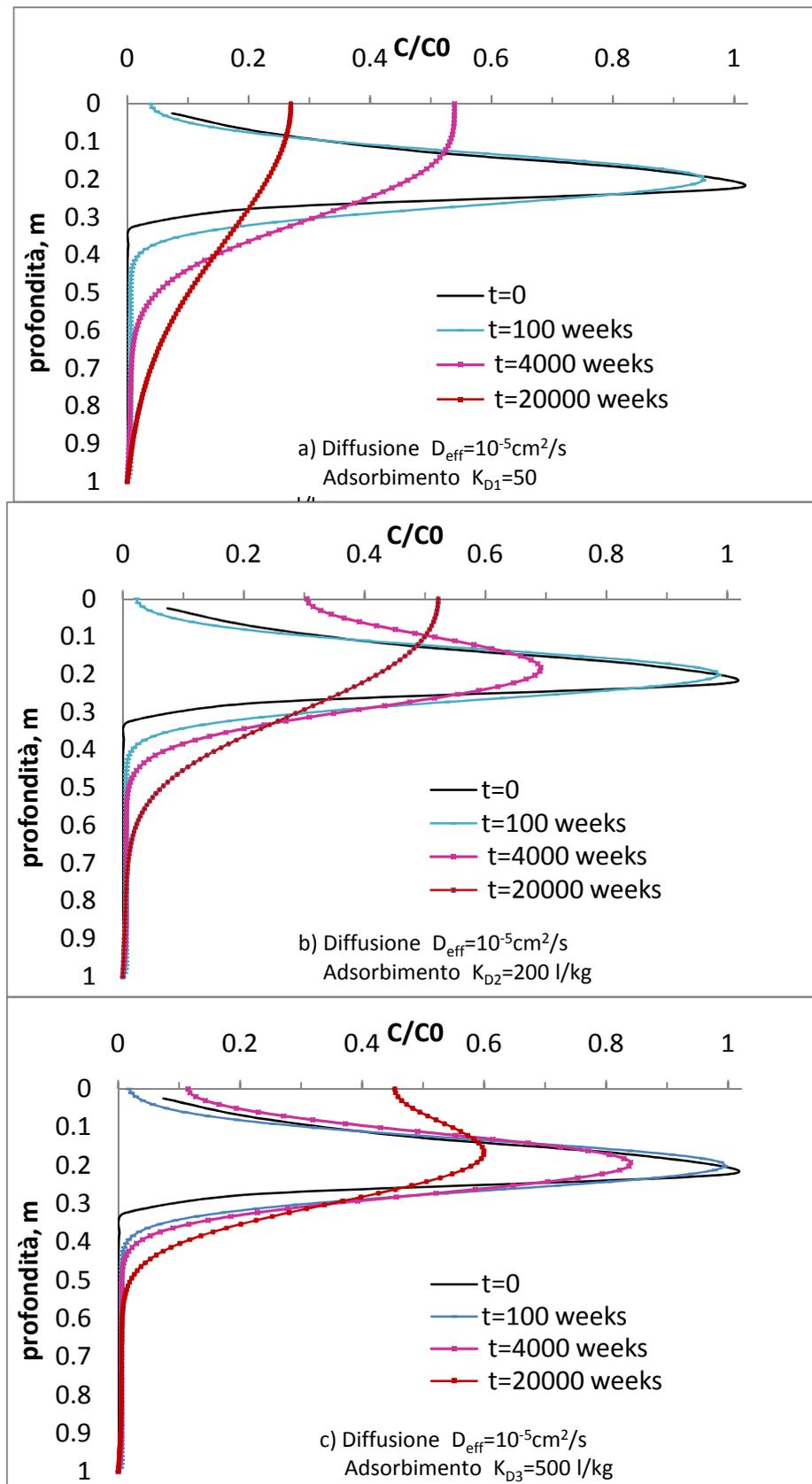


Figura VI. 3 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB per effetto dei meccanismi di diffusione ed adsorbimento al variare di K_D .

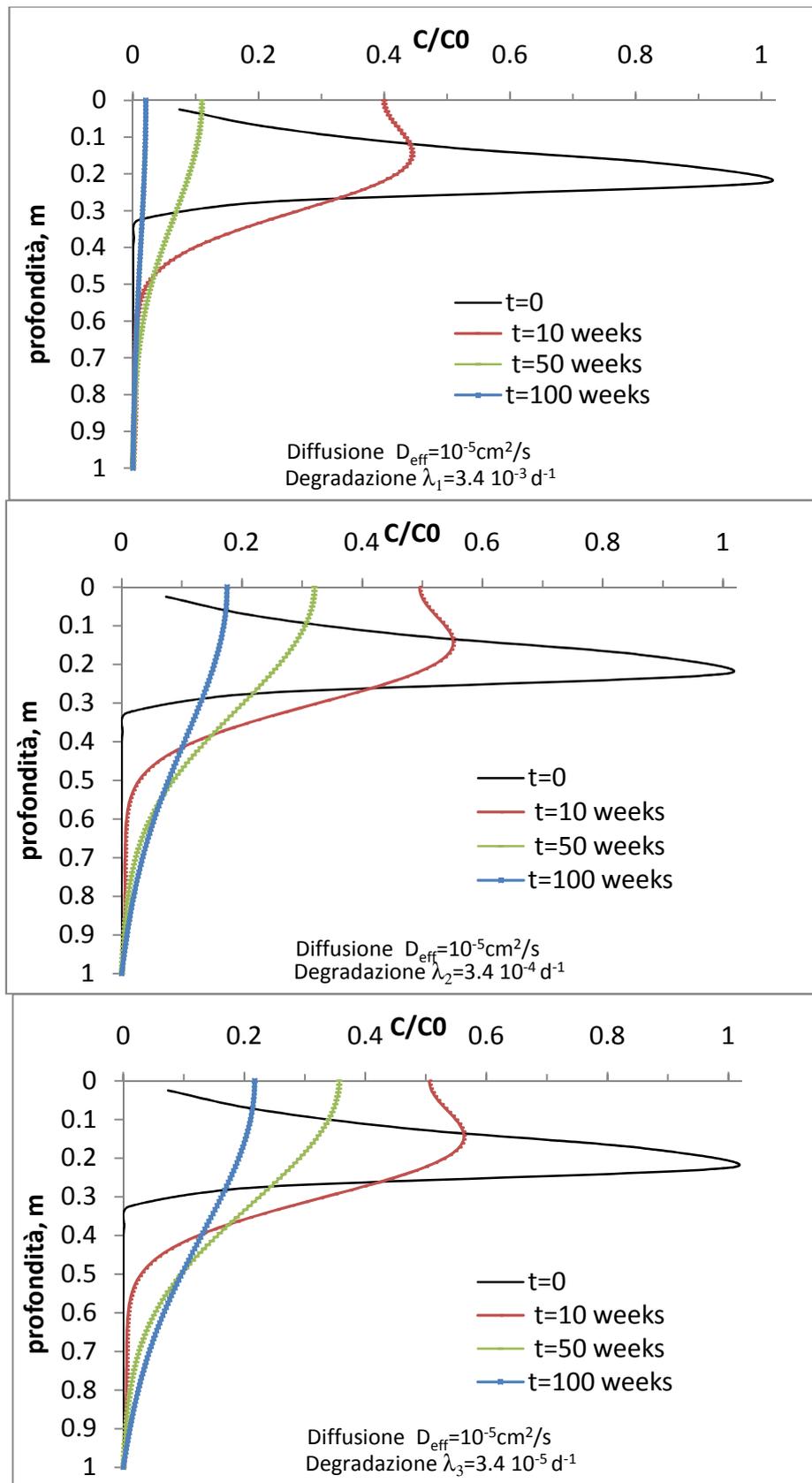


Figura VI. 4 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB per effetto dei meccanismi di diffusione e degradazione al variare di λ .

VI.1.1. Dinamica naturale di PCB.

Al fine di ottenere gli andamenti delle concentrazioni PCB nel tempo e nello spazio, ipotizzando il semplice decorrere di dinamiche naturali all'interno del letto di sedimenti, è stata effettuata una opportuna simulazione senza ipotesi di intervento, riferita ad un periodo di osservazione di oltre 150 anni (10000 weeks), per entrambi i transetti del lago Hartwell, T-IA e T-IB, oggetto di studio. I fenomeni considerati per lo studio del trasporto sono quelli di diffusione, bioturbazione, adsorbimento e di degradazione, come sopra descritto. In particolare per il fenomeno di bioturbazione, sono stati studiate due diverse profondità, $h_{bio.}$, pari rispettivamente a 5cm e 10cm.

Nelle Figure VI.4, VI.5, VI.6 e VI.7 sono riportati i profili di concentrazione di PCB totali al variare della profondità e del tempo, rispettivamente per T-IA e T-IB, nella naturale dinamica partendo dalle condizioni iniziali (Figura V.5 e Figura V.6), nell'ipotesi di alcun trattamento, per $h_{bio.} = 5\text{cm}$ (Figura VI.4 e Figura VI.6) e per $h_{bio.} = 10\text{cm}$ (Figura VI.5 e Figura VI.7), dove lo strato di bioturbazione è rappresentato di colore verde.

In particolare si è scelto di rappresentare le concentrazioni di PCB totali normalizzate, per semplicità di rappresentazione, a partire dalla condizione iniziale ($t=0$) e per tempi successivi, pari a rispettivamente a 1000, 3000, 5000, 8000, 10000 settimane (weeks) (corrispondenti rispettivamente a circa 20, 60, 100, 150 e 200 anni), confrontati con il valore limite di riferimento indicato dall'EPA (US EPA, 2004).

Come si nota dalle figure (Figura VI.5, Figura VI.6, Figura VI.7, Figura VI.8), i PCB totali si disperdono nella colonna d'acqua sovrastante nel corso del tempo per entrambi le ipotesi di spessore dello strato di bioturbazione, con concentrazioni sempre maggiori rispetto al limite 1 mg/kg, sia in T-IA che T-IB, sebbene con andamenti diversi, dovuti alle caratteristiche diverse, quali la porosità e quindi diffusività ed alle diverse profondità del picco di contaminazione di PCB dei due punti analizzati.

Tali risultati mostrano che, tenendo conto delle ipotesi fatte, in assenza di intervento per il lago Hartwell, si avrebbe la risospensione di PCB totali nella colonna d'acqua sovrastante con concentrazioni maggiori al valore limite di riferimento per oltre 150 anni.

Inoltre si nota una lieve diminuzione della concentrazione all'interfaccia per la profondità di bioturbazione maggiore, sebbene in Tabella V.3 si mostrano valori di input del coefficiente di trasferimento di massa η ($1/w$), maggiori al diminuire della profondità $h_{bio.}$. Ciò suggerisce che, che lo strato di bioturbazione favorisce (sebbene lievemente in questo caso, per le condizioni considerate), il trasporto di contaminanti nella colonna d'acqua sovrastante all'aumentare della profondità dello strato stesso.

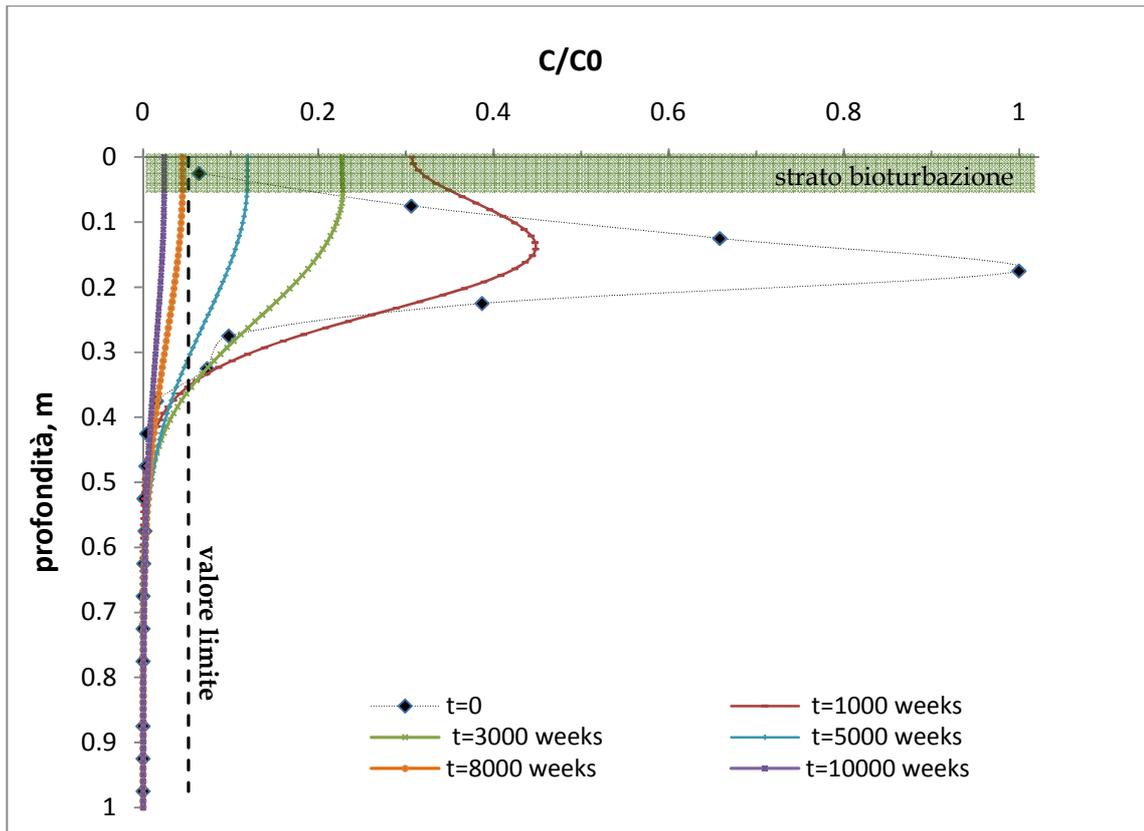


Figura VI. 5 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{bio}=5cm$)

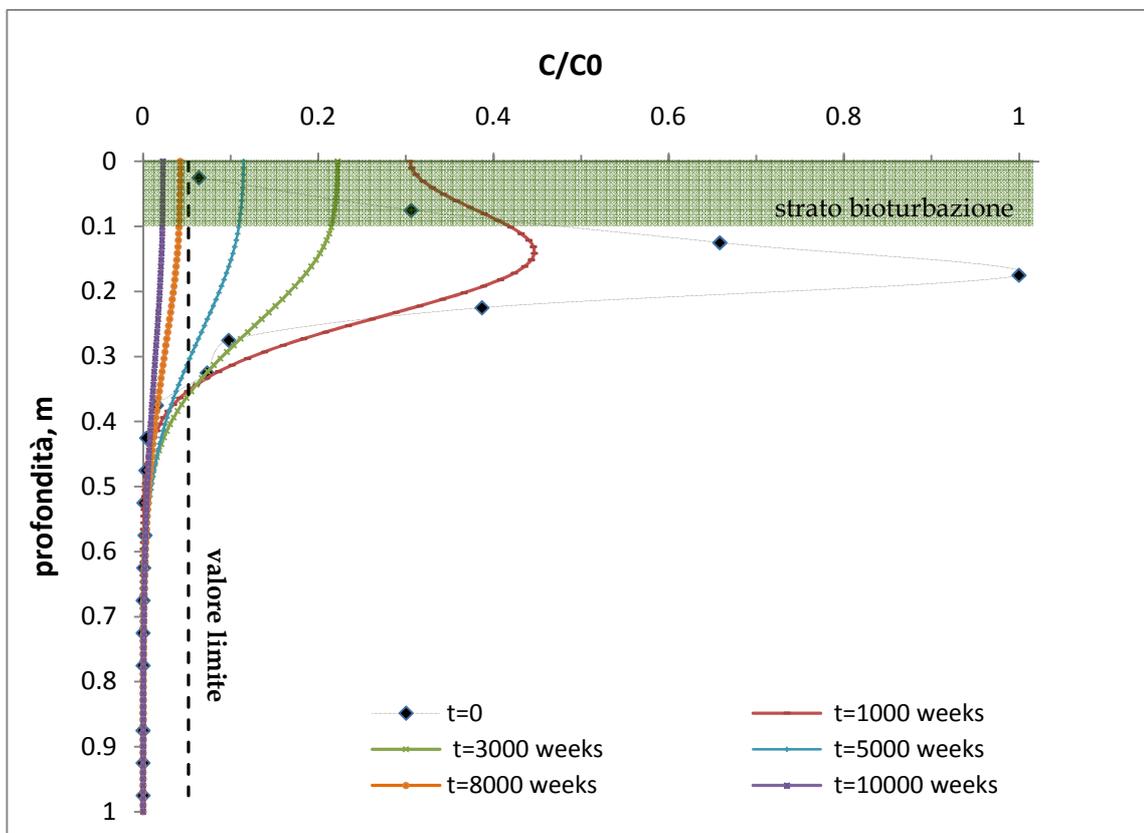


Figura VI. 6 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{bio}=10cm$)

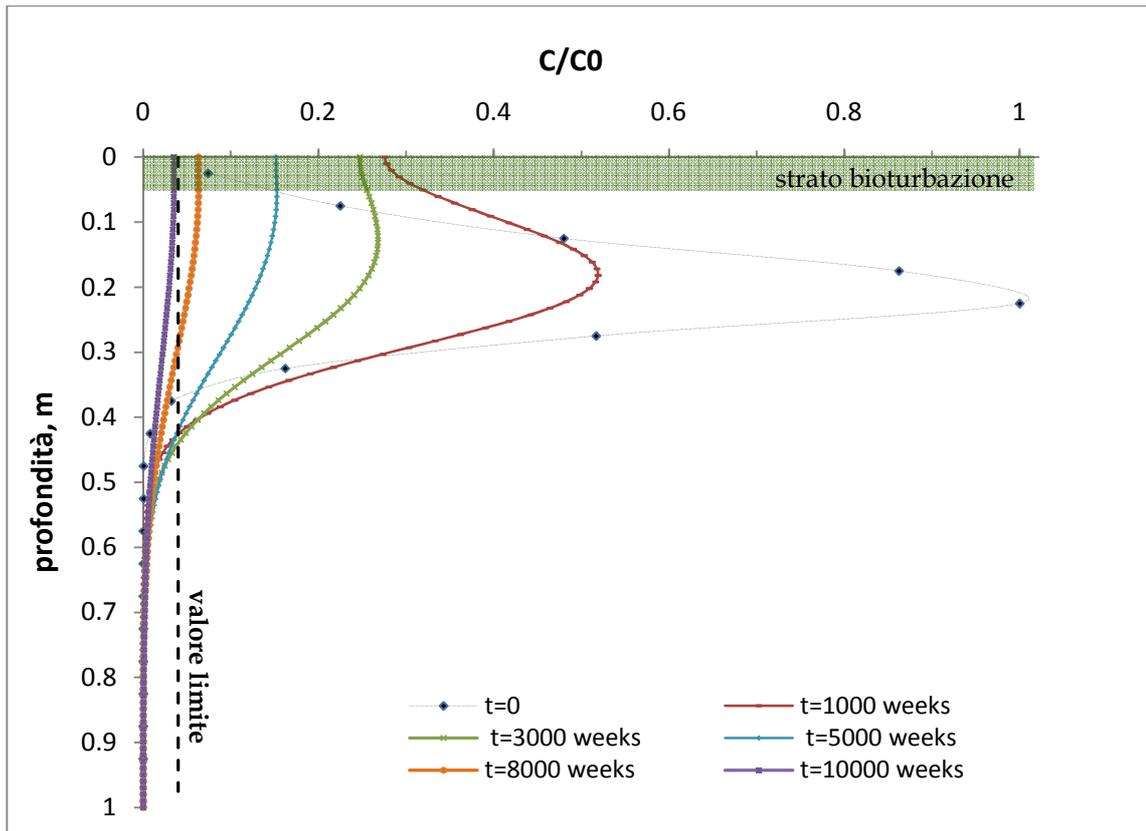


Figura VI. 7 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{bio}=5cm$)

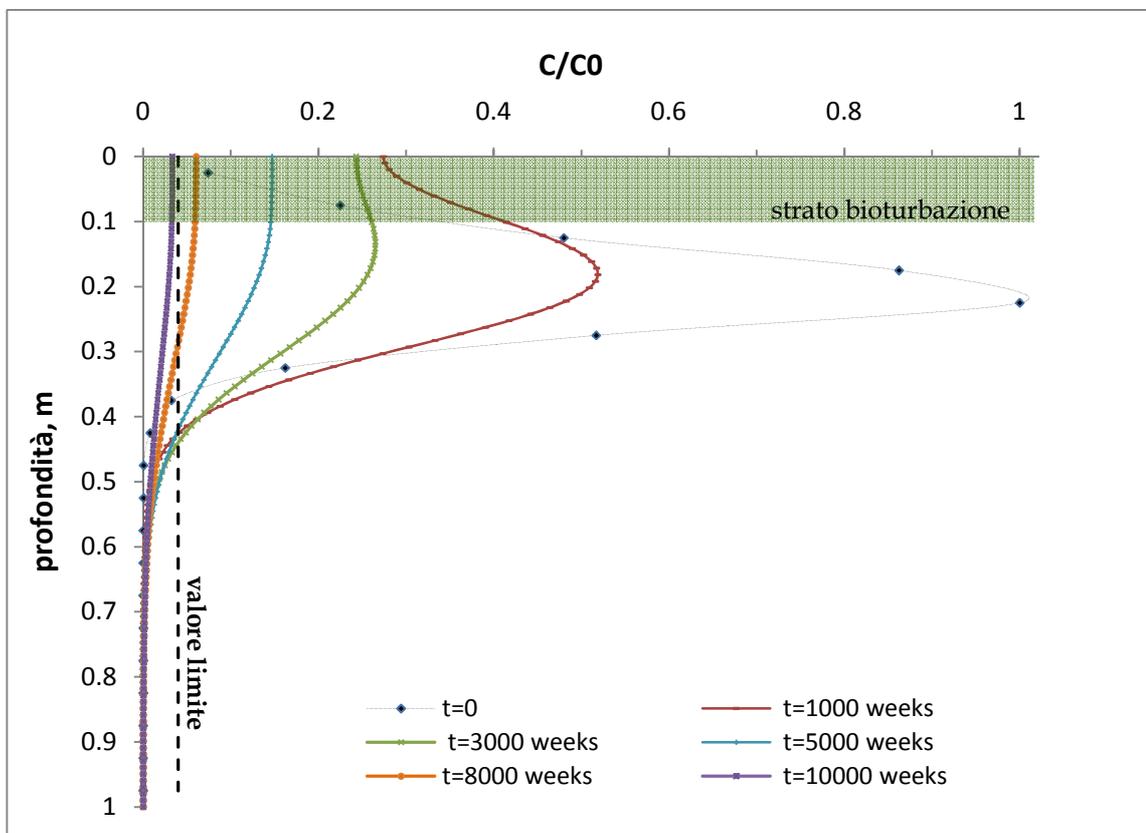


Figura VI. 8 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{bio}=10cm$)

VI.2. Trasporto in presenza di sediment capping

A questo punto, sono state effettuate le simulazioni in presenza di *sediment capping*, valutando il suo contributo in termini di efficienza di isolamento della contaminazione tenendo conto, così come nella dinamica naturale, dei fenomeni diffusivi, di bioturbazione, di adsorbimento alle particelle di sedimento e di degradazione.

Anche in questo caso, l'influenza del meccanismo di bioturbazione è stata valutata ipotizzando che essa raggiunga due diverse profondità nello strato di sedimenti a partire dall'interfaccia con lo strato bentonico per tre diversi spessori del *sediment capping*, ottenendo diverse efficienze di quest'ultimo.

Di seguito sono riportati i casi analizzati al variare dello spessore dello strato di *capping*, h_{cap} , e dello spessore di bioturbazione, h_{bio} , per sia per il punto T-IA, che T-IB.

VI.2.1. Caso A: sediment capping spessore 10 cm

Il primo caso analizzato fa riferimento ad uno spessore di *capping* pari a 10 cm, i cui risultati sono riportati in Figura VI.9 e Figura VI.10, per T-IA, e in Figura VI.11 e Figura VI.12, per T-IB, valutando per entrambi la differenza dell'influenza dello strato di bioturbazione al variare della profondità di quest'ultima, h_{bio} .

Anche in questo caso sono state rappresentate le concentrazioni di PCB totali normalizzate a partire dalla condizione iniziale ($t=0$) e per tempi successivi pari a rispettivamente a 1000, 3000, 5000, 8000, 10000 settimane (weeks) (corrispondenti rispettivamente a circa 20, 60, 115, 150 e 200 anni) confrontati con il valore limite di riferimento indicato dall'EPA (US EPA, 2004). In particolare, lo strato di *capping* e la parte superficiale dello strato di *capping* dove avvengono i fenomeni di bioturbazione è stato rappresentato di diverso colore in modo tale da facilitarne la visualizzazione.

L'analisi dei valori di concentrazione nel tempo all'interfaccia con la colonna d'acqua sovrastante, in corrispondenza dello spessore di *capping* ipotizzato pari a 10 cm, mostra una capacità contenitiva del *capping* inferiore a quella necessaria, in quanto durante il periodo di simulazione, le concentrazioni di PCB superano per entrambi i transetti T-IA e T-IB (sebbene non per tutto il tempo di simulazione) il valore limite di riferimento considerato, indicato con una linea nera tratteggiata. Ma nonostante ciò il *capping* mostra la sua azione di rallentamento del flusso di contaminante verso la colonna d'acqua superiore. Dalle figure sembra avere poca influenza la variazione del fenomeno della profondità, sebbene siano leggermente inferiori le concentrazioni all'interfaccia nel caso di $h_{bio}=10\text{cm}$.

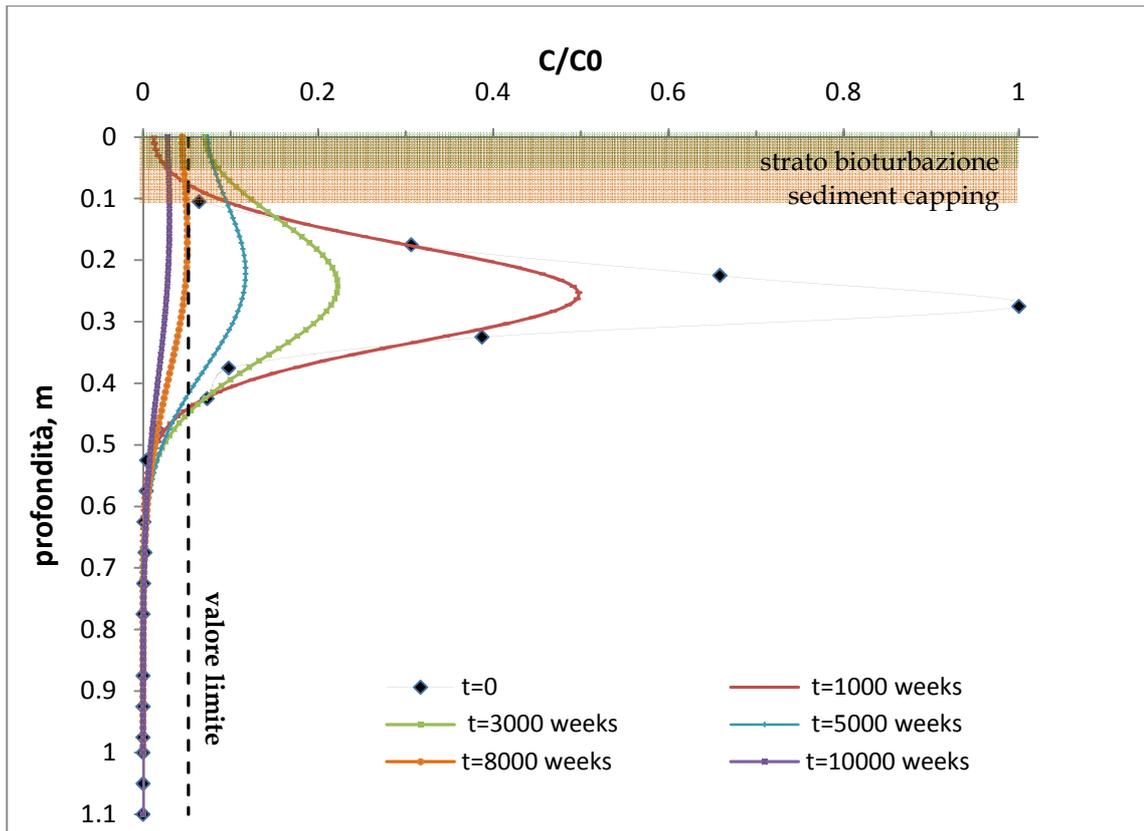


Figura VI. 9 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{cap}=10$ cm e $h_{bio}=5$ cm)

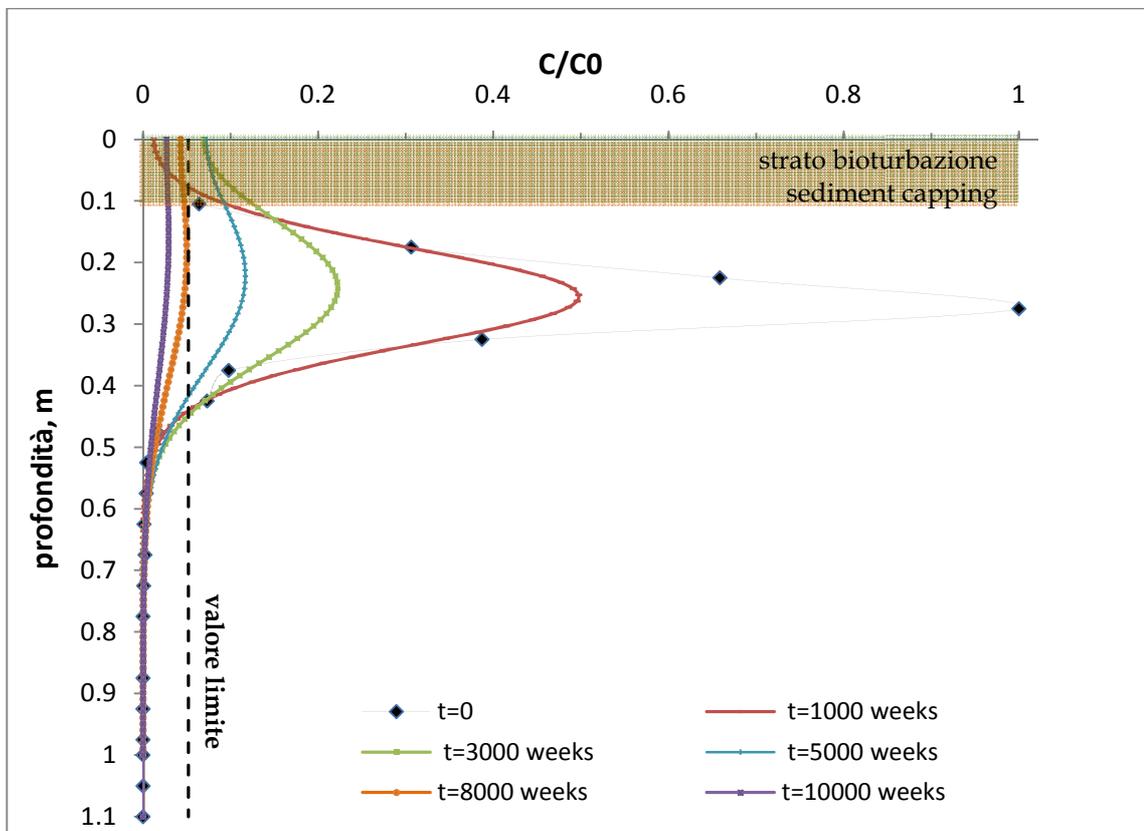


Figura VI. 10 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{cap}=10$ cm e $h_{bio}=10$ cm)

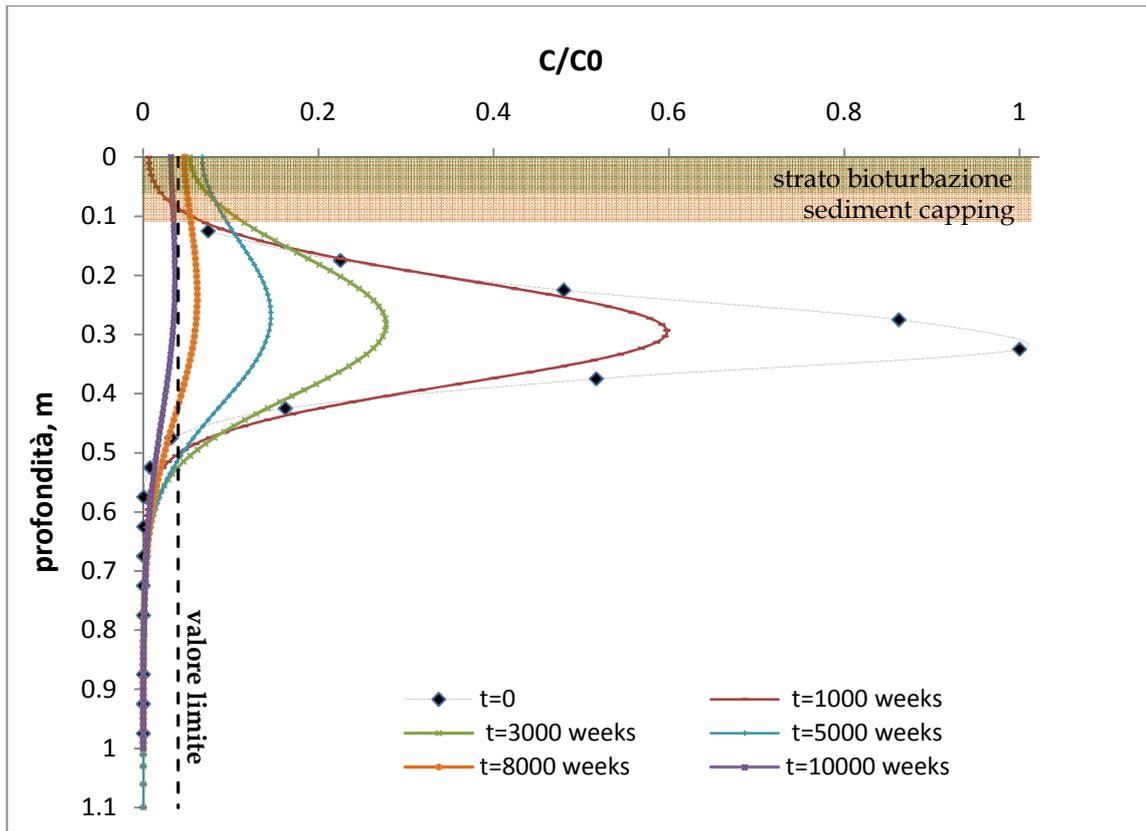


Figura VI. 11 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{cap}=10$ cm e $h_{bio}=5$ cm)

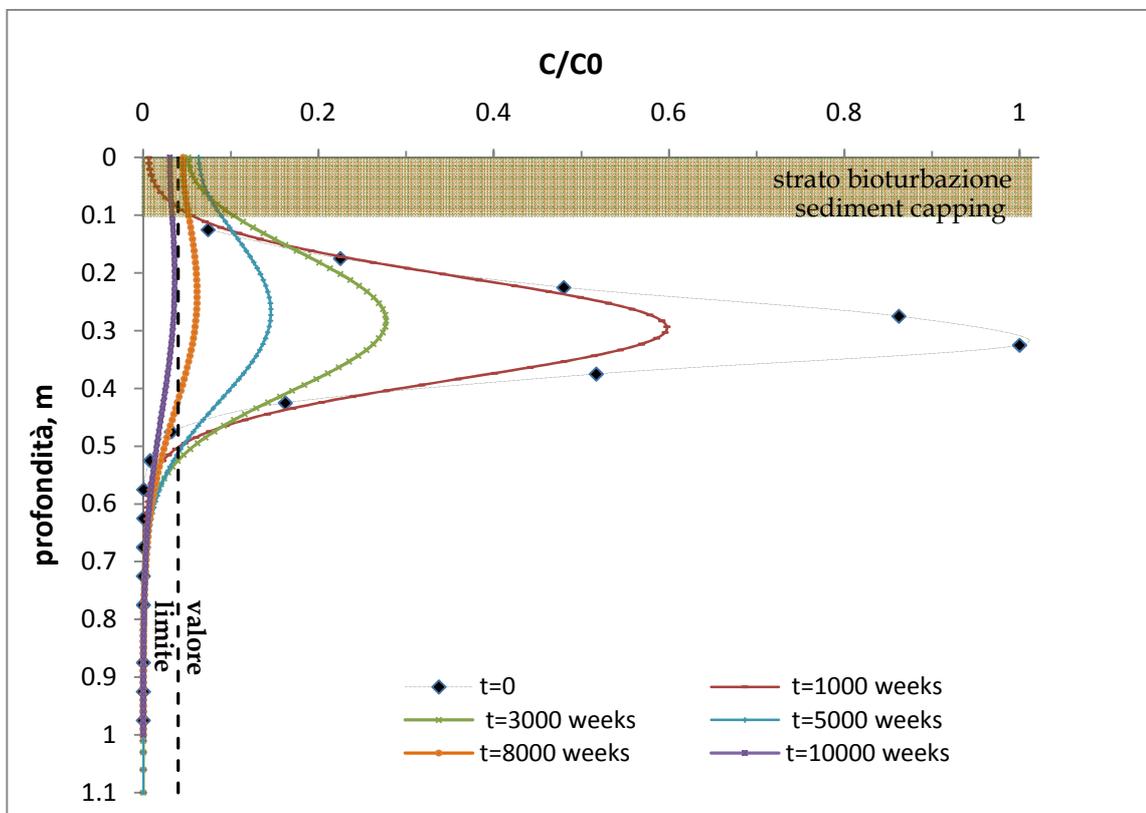


Figura VI. 12 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{cap}=10$ cm e $h_{bio}=10$ cm)

VI.2.2. Caso B: sediment capping spessore 20 cm

Nelle Figure VI.13 VI.14 e Figure VI.15 e VI.16 sono riportati i risultati ottenuti con un *sediment capping* di spessore pari a 20 cm, rispettivamente per il transetto T-IA e T-IB. Similmente al caso precedente, in Figura VI.13 e VI.14 sono riportate i profili di concentrazione dei PCB per il transetto T-IA al variare dello strato di bioturbazione ed in Figura VI.15 e VI.16 i risultati per il transetto T-IB, con le stesse ipotesi.

Anche in questo caso, sono rappresentati i valori di concentrazione di PCB normalizzati, al variare della profondità dello strato di sedimento e del tempo, in corrispondenza degli stessi tempi di osservazione dei casi precedenti.

Osservando tali figure si può evincere che in corrispondenza del nuovo spessore, il *capping* consente di avere concentrazioni di PCB totali all'interfaccia inferiori rispetto al limite considerato per entrambe le h_{bio} , e per entrambi i transetti, sebbene questi presentino caratteristiche differenti, portando a concentrazioni mediamente di circa l'80% rispetto a quella che si avrebbe senza ricoprimento per tutto il periodo di simulazione. Non si notano invece evidenti variazioni nei valori delle concentrazioni all'interfaccia all'aumentare dello strato di bioturbazione per entrambi i transetti T-IA e T-IB.

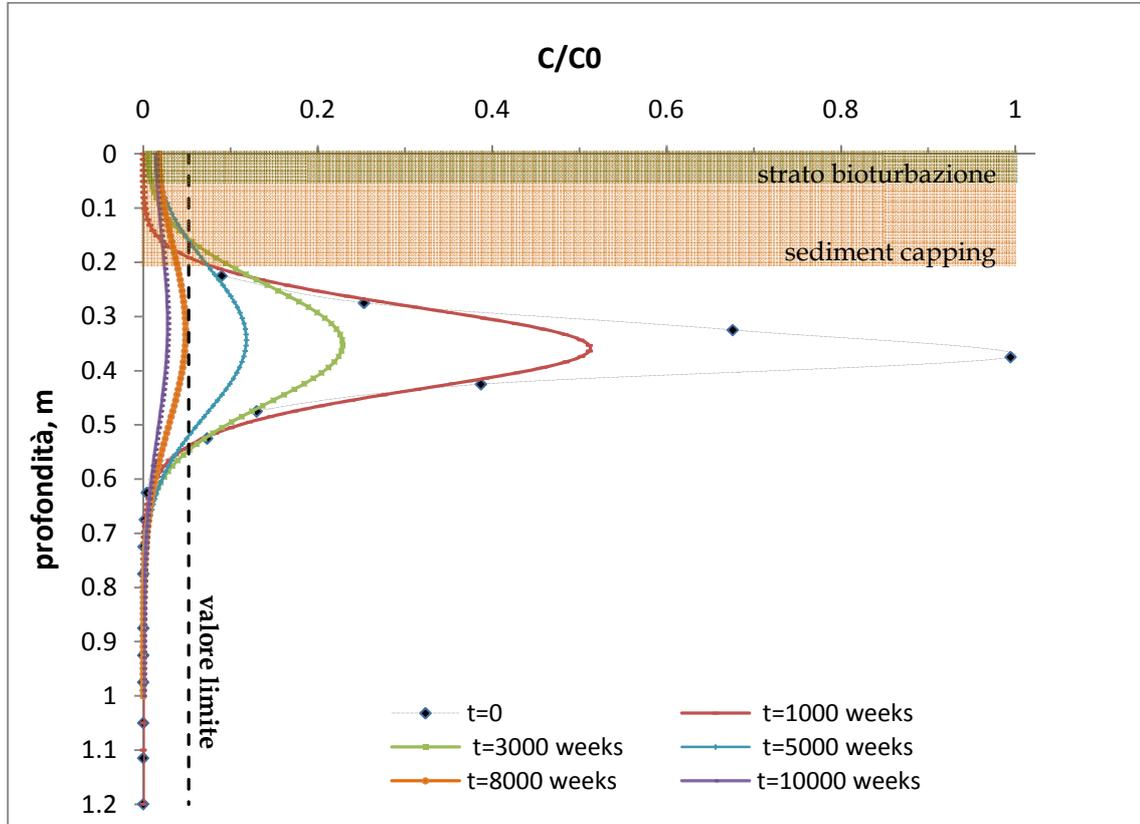


Figura VI. 13 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{cap}=20$ cm e $h_{bio}=5$ cm)

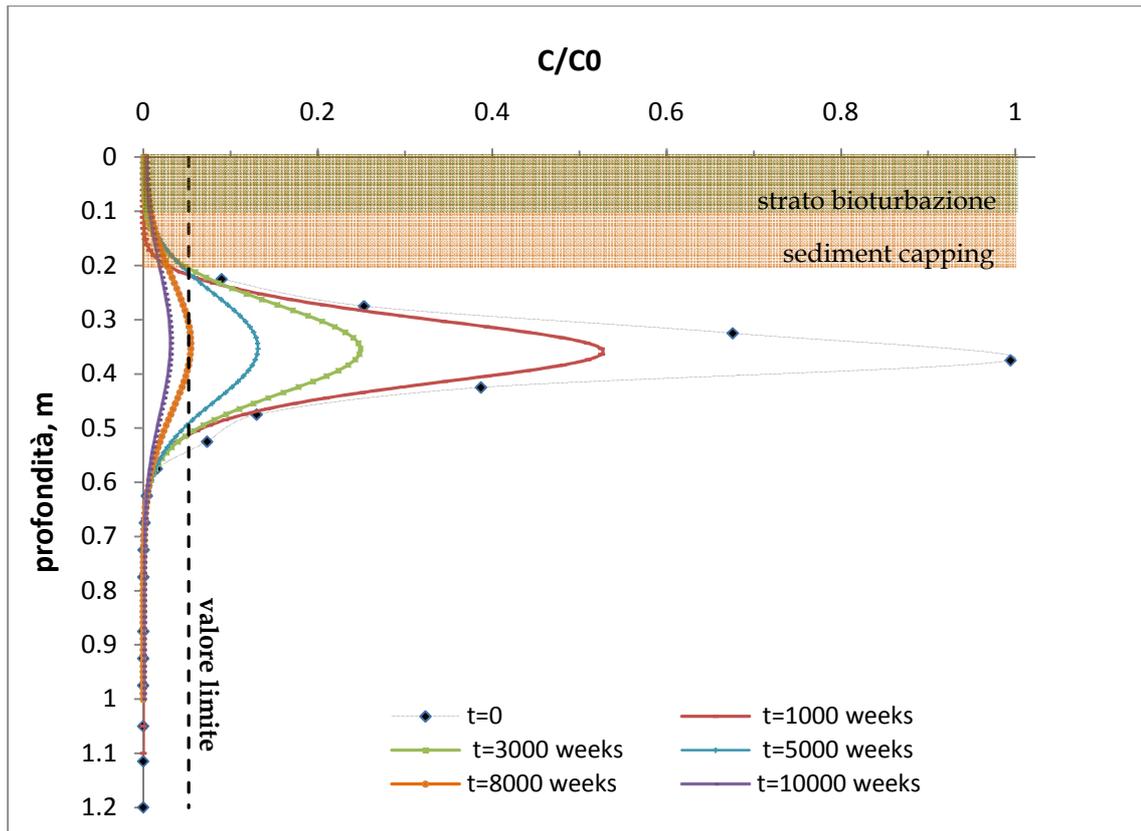


Figura VI. 14 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{cap}=20$ cm e $h_{bio}=10$ cm)

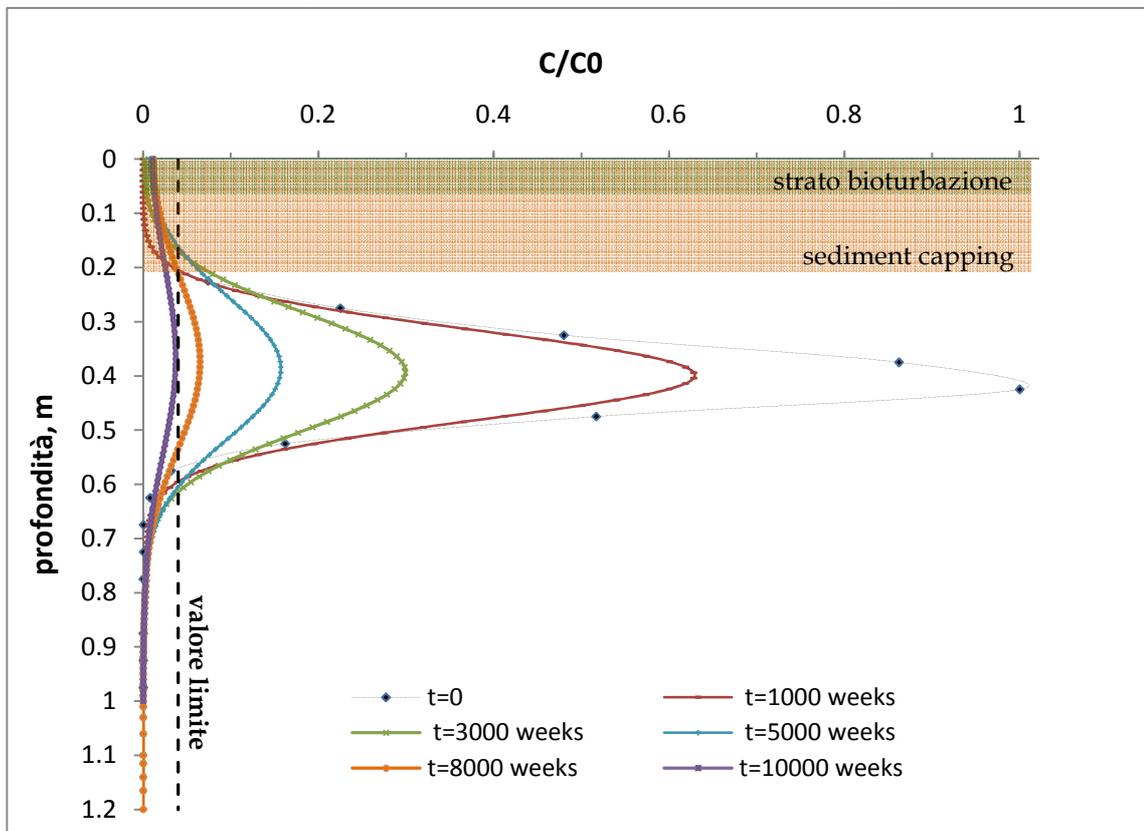


Figura VI. 15 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{cap}=20$ cm e $h_{bio}=5$ cm)

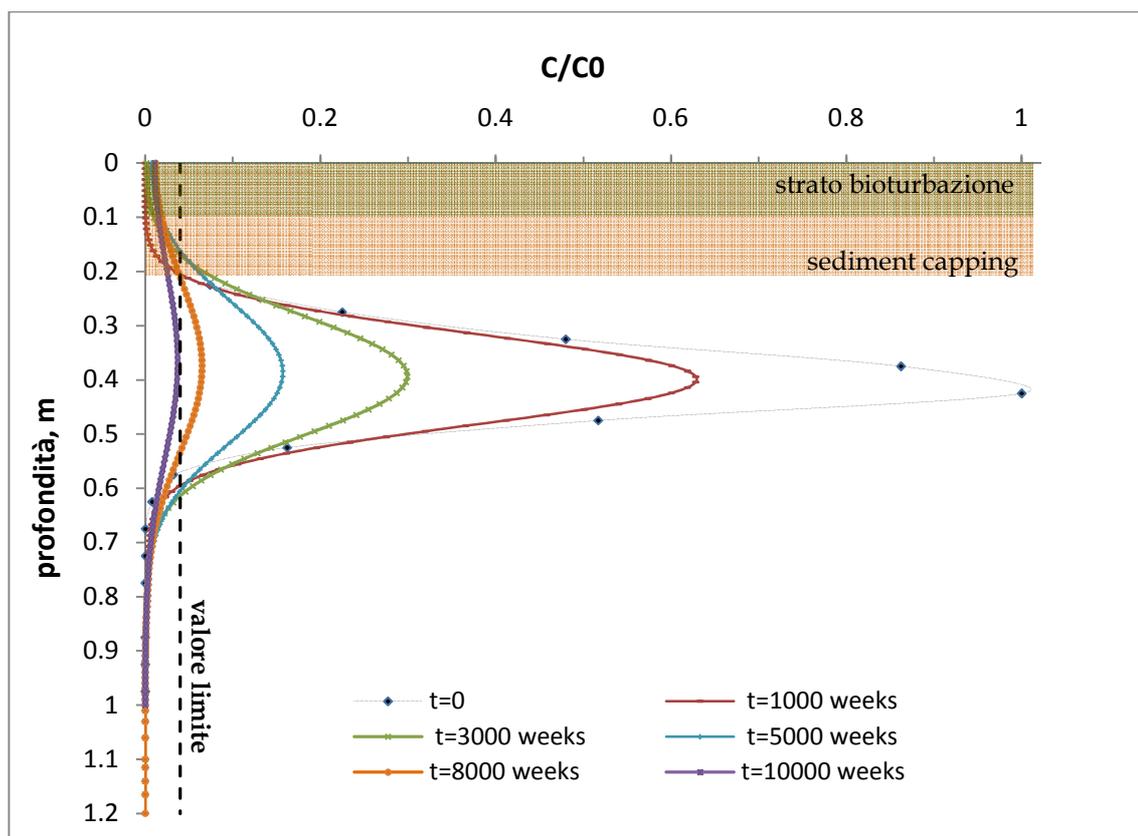


Figura VI. 16 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{cap}=20$ cm e $h_{bio}=10$ cm)

VI.2.3. Caso C: sediment capping spessore 30 cm

In Figura VI.17 e Figura VI.18 sono riportati i risultati ottenuti con un *capping* di spessore pari a 30 cm per il T-IA e in Figura VI.19 e VI.20 per il transetto T-IB negli stessi tempi di osservazione dei casi precedenti. Anche in questo caso sono stati analizzati le due profondità di bioturbazione, h_{bio} , pari rispettivamente a 5cm (Figura VI.17 e Figura VI.19) e 10 cm (Figura VI.18 e Figura VI.20).

Dall'analisi dei risultati si evince che tale geometria risulta essere sovra dimensionata rispetto al caso precedente per entrambi i transetti studiati, in quanto il ricoprimento determina valori di concentrazione di PCB all'interfaccia inferiori rispetto al limite di diversi ordini di grandezza rispetto al limite di riferimento, in entrambi i punti. Anche per tale spessore del *capping*, per le condizioni ipotizzate, sembra essere influente sul trasporto di PCB, la profondità dello strato di bioturbazione per entrambi i transetti T-IA e T-IB, mostrando approssimativamente le stesse concentrazioni all'interfaccia acqua-sedimento.

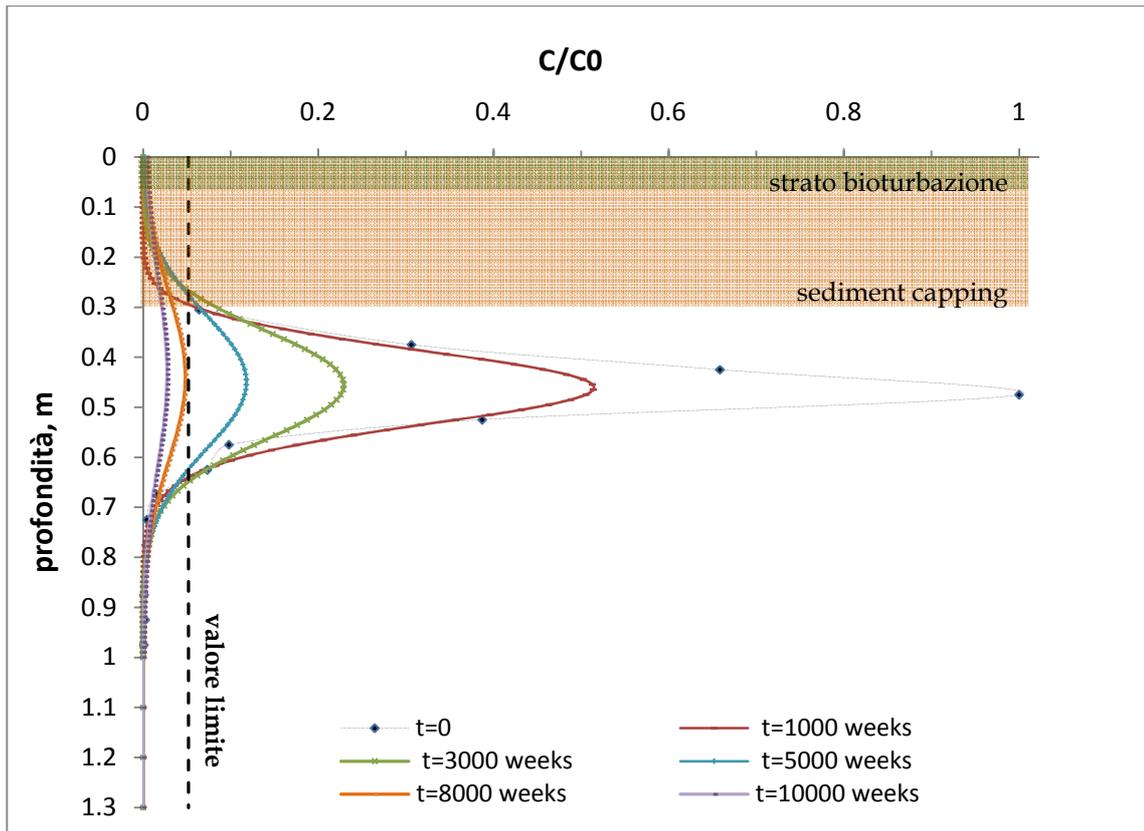


Figura VI. 17 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{cap}=30$ cm e $h_{bio}=5$ cm)

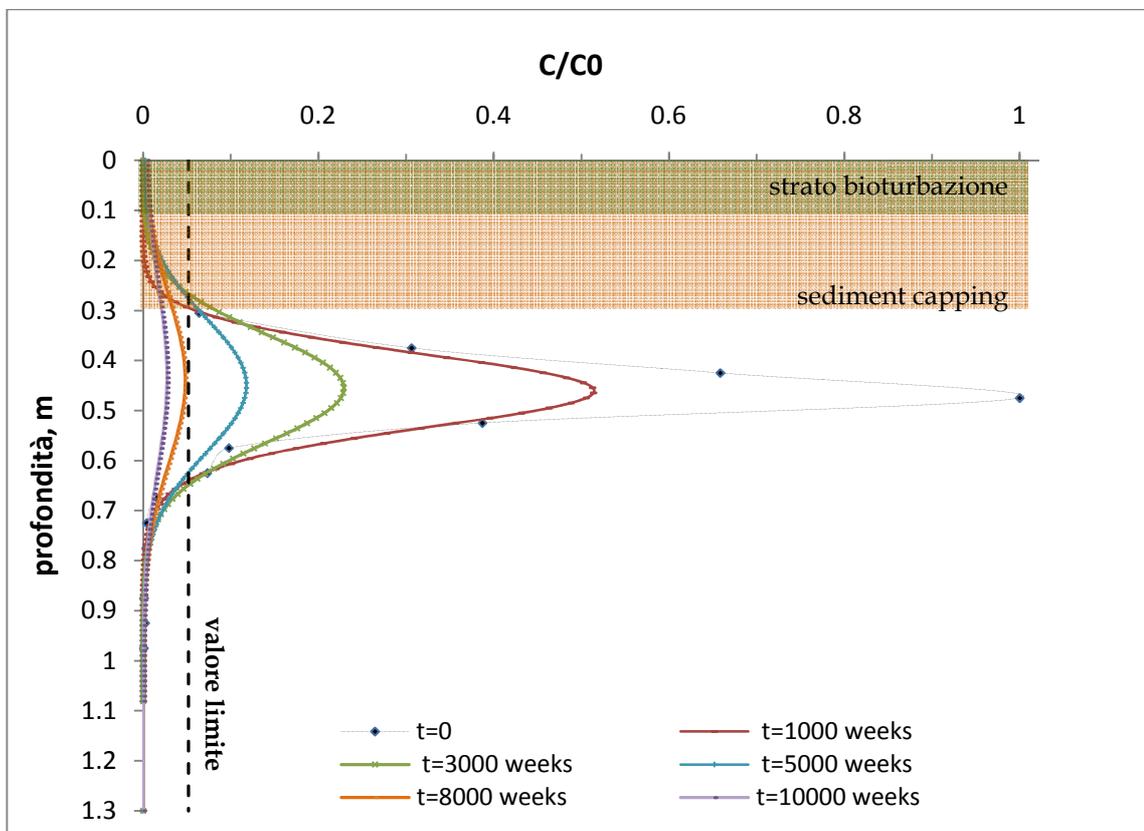


Figura VI. 18 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IA ($h_{cap}=30$ cm e $h_{bio}=10$ cm)

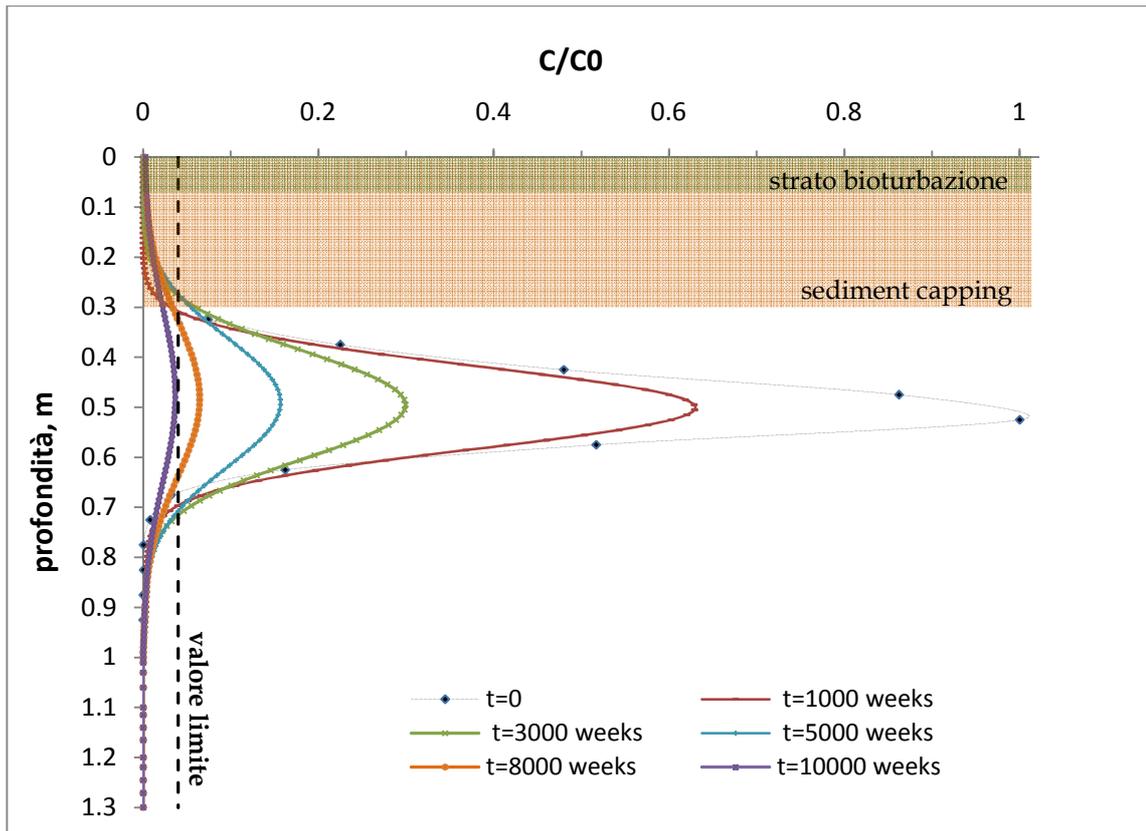


Figura VI. 19 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{cap}=30$ cm e $h_{bio}=5$ cm)

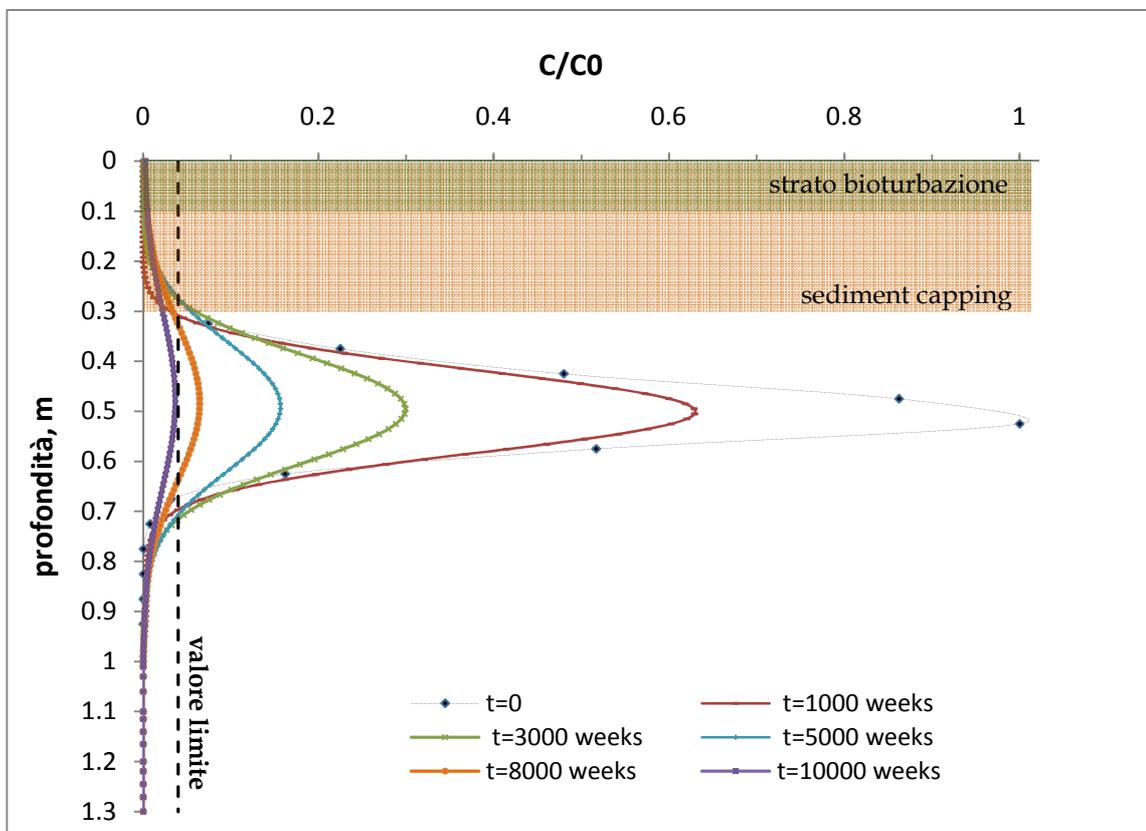


Figura VI. 20 - Andamento delle concentrazioni di PCB totali nel tempo per il transetto T-IB ($h_{cap}=30$ cm e $h_{bio}=10$ cm)

VI.3. Confronti ed ulteriori considerazioni

I risultati ottenuti per le diverse ipotesi di spessore di ricoprimento confermano l'azione di contenimento svolta dal *sediment capping* all'aumentare dello spessore, ed indicano, inoltre, come già detto in precedenza, una leggera influenza dei fenomeni di bioturbazione nel trasporto di contaminante dai sedimenti alla colonna d'acqua sovrastante, per le condizioni considerate.

In Figura VI.21 e Figura VI.22 si riporta il confronto dei flussi di concentrazione di PCBtotali (Φ_{PCB}) all'interfaccia al variare dello spessore del *sediment capping*, h_{cap} sia con l'ipotesi che i fenomeni di bioturbazione raggiungano i primi 5cm di sedimenti che raggiungano una profondità più profonda di 10cm, cioè $h_{\text{bio}}=5\text{cm}$ e $h_{\text{bio}}=10\text{cm}$ rispettivamente, per tutto il periodo di simulazione, per i transetti T-IA (Figura VI. 21) e T-IB (Figura VI.22). Dalle figure è evidente che il *sediment capping* rallenta il flusso di contaminanti, diminuendone la quantità all'aumentare dello spessore e che all'aumentare della profondità che raggiunge il fenomeno di bioturbazione, il flusso aumenta sebbene, non in maniera rilevante.

Nelle Tabelle VI.1 e VI.2 sono riportati invece i valori delle concentrazioni sul sedimento (mg/kg) all'interfaccia acqua-sedimento, per entrambi i transetti T-IA e T-IB e le profondità di bioturbazione h_{bio} considerate in corrispondenza dei tempi considerati a partire dalla condizione iniziale ($t=0$) e per tempi successivi, pari a rispettivamente a 1000, 3000, 5000, 8000, 10000 settimane (weeks) (corrispondenti rispettivamente a circa 20, 60, 100, 150 e 200 anni).

Dal confronto delle concentrazioni di PCB all'interfaccia in corrispondenza dei diversi spessori e richiedendo che quest'ultime non superino il limite di concentrazione indicato dall'EPA (1 mg/kg), si può stabilire lo spessore ottimale del *sediment capping* per entrambi i transetti T-IA e T-IB, che corrisponde per entrambi allo spessore di 20 cm.

I valori delle concentrazioni all'interfaccia mostrano inoltre che, valori inferiori di concentrazione di PCB, sebbene di poco, risultano per entrambi i transetti considerando una profondità dello strato di bioturbazione pari a 5 cm, mentre sono più alte le concentrazioni di PCB all'interfaccia quando la bioturbazione raggiunge la profondità di 10 cm, evidenziando il contributo di quest'ultimo meccanismo sulla diffusione di contaminanti verso la fase liquida.

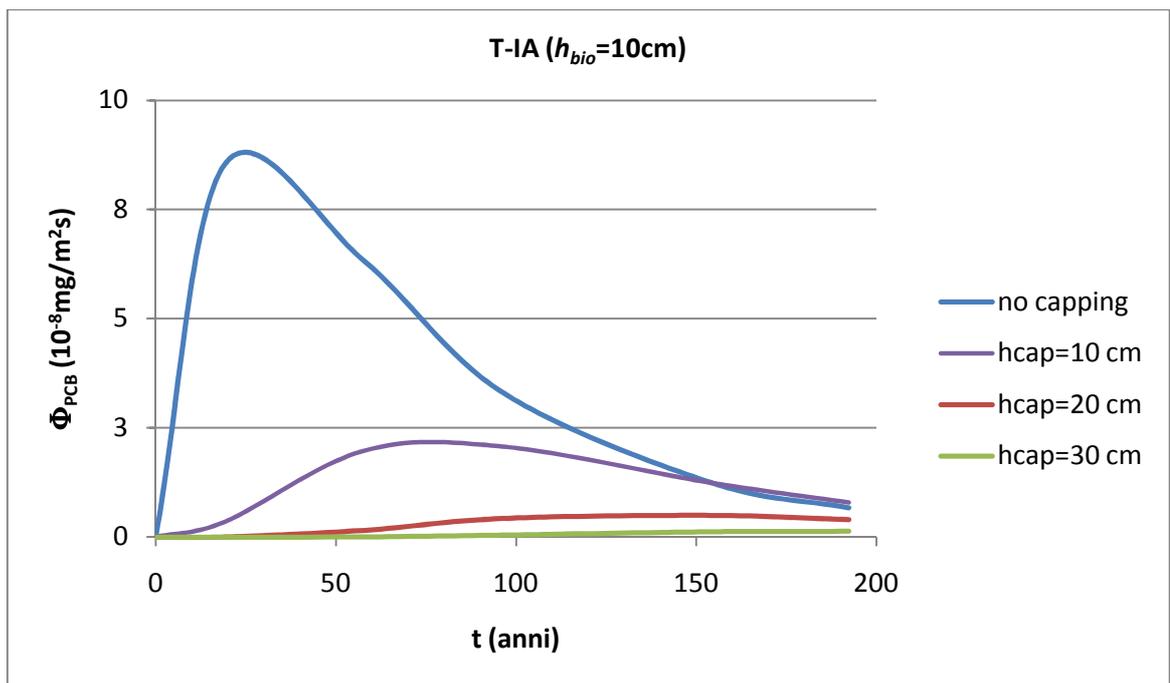
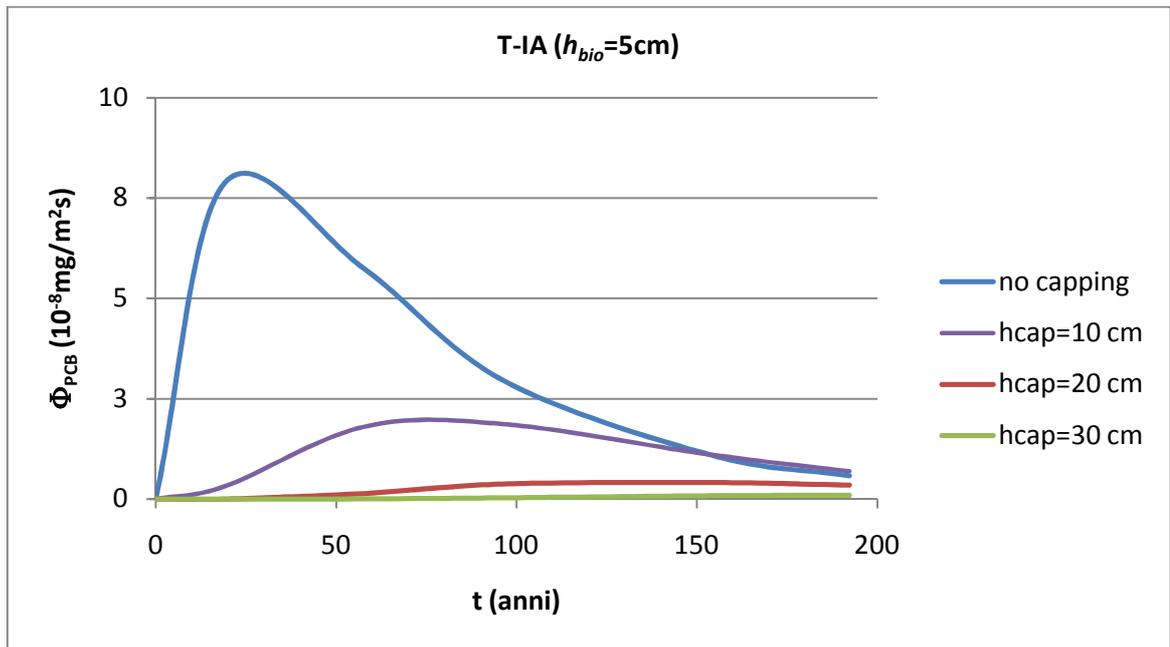


Figura VI. 21 - Andamento del flusso di PCB totali Φ nel tempo al variare di h_{cap} e h_{bio} in T-IA.

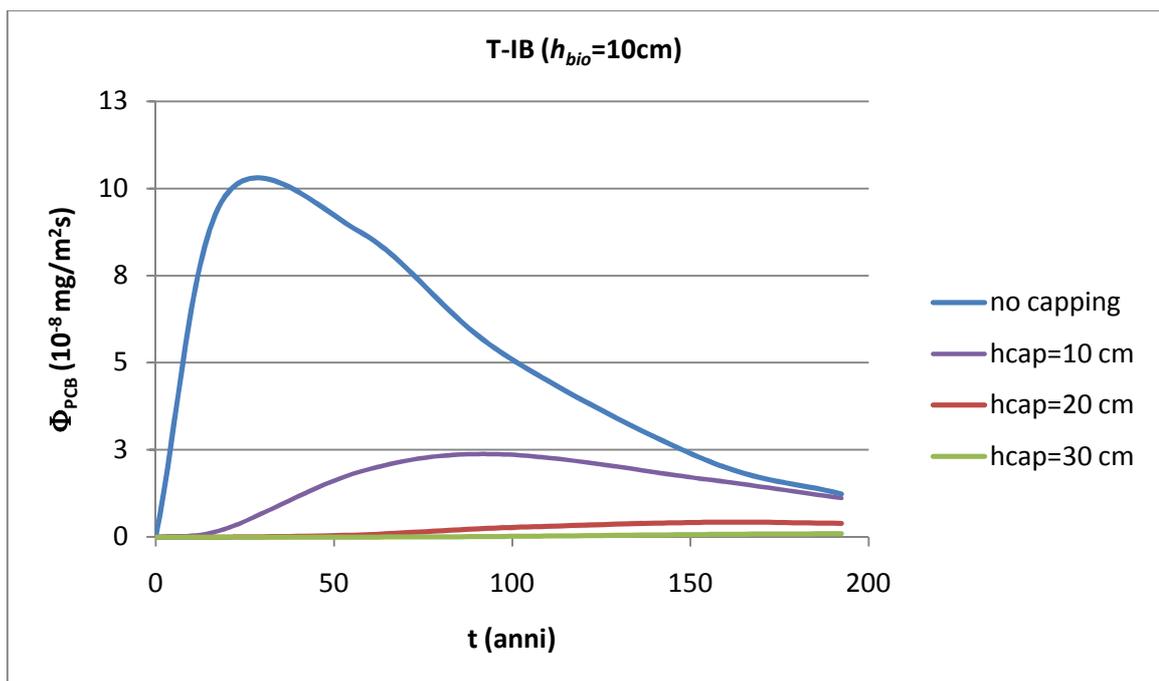
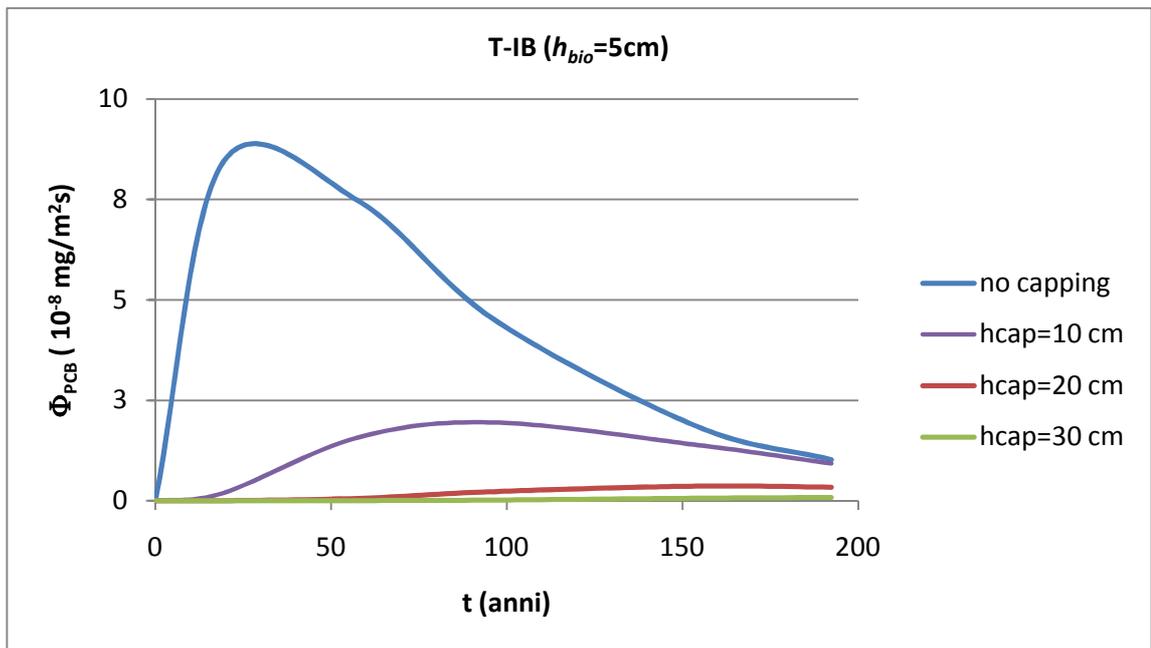


Figura VI. 22 - Andamento dei flussi di PCB totali nel tempo al variare di h_{cap} e h_{bio} in T-IB.

C (mg/kg)		$h_{bio}=5\text{ cm}$				
T-IA						
h_{cap} (cm)	$t=0$	$t=1000w$	$t=3000w$	$T=5000w$	$t=8000w$	$T=10000w$
no capping	0	5.912313	4.378865	2.292646	0.864769	0.4620862
$h_{cap}=10\text{ cm}$	0	0.240517	1.363943	1.43208	0.860818	0.5448695
$h_{cap}=20\text{ cm}$	0	0.000465	0.105957	0.294232	0.34309	0.2772964
$h_{cap}=30\text{ cm}$	0	6.3E-08	0.003142	0.031324	0.083411	0.0912299
T-IB						
h_{cap} (cm)	$t=0$	$t=1000w$	$t=3000w$	$T=5000w$	$t=8000w$	$T=10000w$
no capping	0	6.917518	6.19678	3.794053	1.580736	0.8759248
$h_{cap}=10\text{ cm}$	0	0.161331	1.339636	1.688337	1.181323	0.7952587
$h_{cap}=20\text{ cm}$	0	7.59E-05	0.045548	0.184222	0.296943	0.2759437
$h_{cap}=30\text{ cm}$	0	3.97E-09	0.000795	0.013159	0.052632	0.0685829

Tabella VI. 1 - Concentrazioni di PCB totali all'interfaccia nel tempo al variare di h_{cap} in T-IA e T-IB per $h_{bio}=5\text{cm}$.

C (mg/kg)		$h_{bio}=10\text{ cm}$				
T-IA						
h_{cap} (cm)	$t=0$	$t=1000w$	$t=3000w$	$T=5000w$	$t=8000w$	$T=10000w$
no capping	0	5.87647	4.279244	2.208422	0.819075	0.433792
$h_{cap}=10\text{ cm}$	0	0.239263	1.344125	1.396598	0.826428	0.518079
$h_{cap}=20\text{ cm}$	0	1.1E-07	0.002429	0.022159	0.060599	0.069387
$h_{cap}=30\text{ cm}$	0	6.28E-08	0.10403	0.281504	0.308388	0.26197
T-IB						
h_{cap} (cm)	0	$T=1000w$	$t=3000w$	$T=5000w$	$t=8000w$	$T=10000w$
no capping	0	6.868516	6.091825	3.689481	1.516515	0.834124
$h_{cap}=10\text{ cm}$	0	0.158499	1.28819	1.593146	1.138873	0.760478
$h_{cap}=20\text{ cm}$	0	7.59E-05	0.045617	0.18432	0.296214	0.274563
$h_{cap}=30\text{ cm}$	0	3.99E-09	0.000797	0.013184	0.052684	0.068545

Tabella VI. 2 - Concentrazioni di PCB totali all'interfaccia nel tempo al variare di h_{cap} in T-IA e T-IB per $h_{bio}=10\text{cm}$.

Conclusioni

La prima parte del lavoro è stata dedicata alla modellazione per via teorica del fenomeno di trasporto; in particolare sono state ricavate le equazioni che descrivono il meccanismo di diffusione del contaminante nel mezzo poroso e consentono di ottenere i profili di concentrazione con e senza l'ipotesi di sedimenti aggiuntivi di ricoprimento (*capping*).

Lo studio ha tenuto conto della complessità delle dinamiche dovute ai fenomeni di bioturbazione e bioirrigazione e di degradazione microbica che si hanno in letti di sedimenti marini e lacuali.

La seconda parte del lavoro è stata dedicata alle tecniche di risoluzione numerica delle equazioni costitutive del fenomeno esaminato; a tal proposito è stato adattato ed implementato, in collaborazione con ricercatori dell' Imperial College di Londra, il codice numerico CoReTrans.

La parte finale dello studio è stata infine dedicata alla applicazione del modello di calcolo al sito campione preso in esame. A tal proposito, prendendo a riferimento come valori iniziali le misure di concentrazione dei PCB effettuate in campo, è stato possibile effettuare la valutazione dell'andamento nel tempo della distribuzione delle concentrazioni di contaminante lungo la verticale.

Attraverso questo tipo di analisi numerica possono essere determinati i criteri generali per il dimensionamento del corretto spessore dello strato di *capping*, cioè di quello spessore minimo che consente il contenimento delle concentrazioni di inquinante nei sedimenti e ne evita la risospensione nella colonna d'acqua sovrastante.

Nel caso preso in esame, i risultati delle simulazioni numeriche hanno dimostrato che uno spessore di 20cm dei sedimenti di ricoprimento può essere sufficiente per il contenimento delle concentrazioni nel sito esaminato.

Il presente studio, considerato come un primo approccio alla complessa problematica trattata, ha avuto lo scopo di mettere a punto uno strumento progettuale utile per le applicazioni tecniche allorché, fissate le condizioni iniziali del sito costiero contaminato e fissate le caratteristiche granulometriche del sedimento che si intende utilizzare per eseguire il *capping*, deve procedersi alla individuazione dello spessore da assegnare allo strato di materiale incoerente per ottenere gli effetti protettivi previsti. Nei casi reali lo schema da esaminare diventa più complesso per due ordini di problemi: il primo è legato sia alla presenza di molteplici inquinanti di cui occorre valutare gli effetti di diffusione e di interazione, sia alla variabilità spaziale dei diversi tipi contaminanti in uno stesso sito ; il secondo dipende invece dalle complessità introdotte nel modello di trasporto allorché si deve tener conto anche dei fenomeni di advezione e diffusione nella colonna d'acqua prodotti dalle correnti e dal moto ondoso presenti nei siti costieri.

Gli sviluppi futuri della ricerca sono orientati verso tali approfondimenti.

Appendice

Appendice A. Standard di qualità

A.1. Standard di qualità delle acque superficiali ai sensi della Direttiva 2008/105/CE.

Denominazione della sostanza	Direttiva 2008/105/CE			
	SQA-MA Acque superficiali interne ⁽¹⁾ µg/l	SQA-MA Altre acque di Superficie µg/l	SQA-CMA Acque superficiali interne µg/l	SQA-CMA ⁽²⁾ Altre acque di Superficie µg/l
Alacloro	0,3	0,3	0,7	0,7
Antracene	0,1	0,1	0,4	0,4
Atrazina	0,6	0,6	2,0	2,0
Benzene	10	8	50	50
Difeniletere bromato ⁽³⁾	0,0005	0,0002	non applicabile	non applicabile
Cadmio e composti (in funzione delle classi di durezza dell'acqua) ⁽⁴⁾	≤ 0,08 (classe 1)		≤ 0,45 (classe 1)	≤ 0,45 (classe 1)
	0,08 (classe 2)	0,2	0,45 (classe 2)	0,45 (classe 2)
	0,09 (classe 3)		0,6 (classe 3)	0,6 (classe 3)
	0,15 (classe 4)		0,9 (classe 4)	0,9 (classe 4)
	0,25 (classe 5)		1,5 (classe 5)	1,5 (classe 5)
Cloro alcani, C10-13	0,4	0,4	1,4	1,4
Clorfenvinfos	0,1	0,1	0,3	0,3
Clorpirifos (Clorpirifos etile)	0,03	0,03	0,1	0,1
Antiparassitari del ciclodiene:				
Aldrin ⁽⁵⁾	Σ= 0,01	Σ= 0,005	non applicabile	non applicabile
Dieldrin ⁽⁵⁾				
Endrin ⁽⁵⁾				
Isodrin ⁽⁵⁾				
DDT totale ^{(5) (6)}	0,025	0,025	non applicabile	non applicabile
p,p'-DDT	0,01	0,01	applicabile	non applicabile

Direttiva 2008/105/CE				
Denominazione della sostanza	SQA-MA Acque superficiali interne $\mu\text{g/l}$ ⁽¹⁾	SQA-MA Altre acque di Superficie $\mu\text{g/l}$	SQA-CMA Acque superficiali interne $\mu\text{g/l}$	SQA-CMA ⁽²⁾ Altre acque di Superficie $\mu\text{g/l}$
			non applicabile	
1,2-Dicloroetano	10	10	non applicabile	non applicabile
Diclorometano	20	20	non applicabile	non applicabile
Di(2-etilesil) ftalato (DEHP)	1,3	1,3	non applicabile	non applicabile
Diuron	0,2	0,2	1,8	1,8
Endosulfan	0,005	0,0005	0,1	0,004
Fluorantene	0,1	0,1	1	1
Esaclorobenzene	0,01 ⁽⁹⁾	0,01 ⁽⁹⁾	0,05	0,05
Esaclorobutadiene	0,1 ⁽⁹⁾	0,1 ⁽⁹⁾	0,6	0,6
Esaclorocicloesano	0,02	0,002	0,04	0,02
Isoproturon	0,3	0,3	1	1
Mercurio e composti	0,05 ⁽⁷⁾	0,05 ⁽⁷⁾	0,07	0,07
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) ⁽⁸⁾	non applicabile	non applicabile	non applicabile	non applicabile
Benzo(a)pirene	0,05	0,05	0,1	0,1
Benzo(b)fluorantene Benzo(k)fluorantene	$\Sigma= 0,03$	$\Sigma= 0,03$	non applicabile	non applicabile
Benzo(g,h,i)perilene Indeno(1,2,3-cd)pirene	$\Sigma= 0,002$	$\Sigma= 0,002$	non applicabile	non applicabile
Lindano			assente	assente
Naftalene	2,4	1,2	non applicabile	non applicabile
Nichel e composti	20	20	non applicabile	non applicabile
Nonilfenolo (4-Nonilfenolo)	0,3	0,3	2,0	2,0
Ottilfenolo (1,1,3,3-tetrametil-4-butilfenolo)	0,1	0,01	non applicabile	non applicabile
Pentaclorobenzene	0,007	0,0007	non applicabile	non applicabile
Pentaclorofenolo	0,4	0,4	1	1
Piombo e composti	7,2	7,2	non applicabile	non applicabile
Simazina	1	1	4	4
Tetracloroetilene	10	10	non applicabile	non applicabile
Tricloroetilene	10	10	non applicabile	non applicabile
Tributilstagno (composti) (Tributilstagno catione)	0,0002	0,0002	0,0015	0,0015
Triclorobenzeni	0,4	0,4	non applicabile	non applicabile
Triclorometano	2,5	2,5	non applicabile	non applicabile

Denominazione della sostanza	Direttiva 2008/105/CE			
	SQA-MA Acque superficiali interne µg/l ⁽¹⁾	SQA-MA Altre acque di Superficie µg/l	SQA-CMA Acque superficiali interne µg/l	SQA-CMA ⁽²⁾ Altre acque di Superficie µg/l
			applicabile	
Trifluralin	0,03	0,03	non applicabile	non applicabile

Tabella A. 1 - Standard di qualità europei per le acque superficiali.

- ⁽¹⁾ Per acque superficiali interne si intendono i fiumi, i laghi e i corpi idrici artificiali o fortemente modificati.
- ⁽²⁾ Il parametro (SQA-CMA) rappresenta lo standard di qualità ambientale espresso come concentrazione massima ammissibile. Quando compare la dicitura «non applicabile» si ritiene che i valori SQA-MA tutelino dai picchi di inquinamento di breve termine, in scarichi continui, perché sono sensibilmente inferiori ai valori derivati in base alla tossicità acuta.
- ⁽³⁾ Per il gruppo di sostanze prioritarie «difenileteri bromati» elencate nella decisione n. 2455/2001/CE, viene fissato un SQA solo per i congeneri numeri 28, 47, 99, 100, 153 e 154.
- ⁽⁴⁾ Per il cadmio e composti i valori degli SQA variano in funzione della durezza dell'acqua classificata secondo le seguenti cinque categorie: classe 1: < 40 mg CaCO₃/l, classe 2: da 40 a < 50 mg CaCO₃/l, classe 3: da 50 a < 100 mg CaCO₃/l, classe 4: da 100 a < 200 mg CaCO₃/l e classe 5: ≥ 200 mg CaCO₃/l).
- ⁽⁵⁾ Questa sostanza non è prioritaria ma è uno degli altri inquinanti i cui SQA sono identici a quelli fissati nella normativa applicata prima del 13 gennaio 2009.
- ⁽⁶⁾ Il DDT totale comprende la somma degli isomeri 1,1,1-tricloro-2,2 bis (p-clorofenil) etano (numero CAS 50-29-3; numero UE 200-024-3), 1,1,1-tricloro-2(o-clorofenil)-2-(p-clorofenil)etano (numero CAS 789-02-6; numero UE 212-332-5), 1,1-dicloro-2,2 bis(p-clorofenil)etilene (numero CAS 72-55-9; numero UE 200-784-6) e 1,1-dicloro-2,2 bis(p-clorofenil)etano (numero CAS 72-54-8; numero UE 200-783-0).
- ⁽⁷⁾ Se non applicano SQA per il biota, gli Stati membri introdurranno SQA più rigorosi per le acque al fine di ottenere lo stesso livello di protezione rispetto agli SQA per il biota di cui all'articolo 3, paragrafo 2. Essi notificano alla Commissione e agli altri Stati membri, tramite il comitato di cui all'articolo 21 della direttiva 2000/60/CE la motivazione e la base del ricorso a tale approccio, gli SQA alternativi per le acque fissati, inclusi i dati e la metodologia utilizzata per ottenere gli SQA alternativi, nonché le categorie di acque superficiali a cui si applicheranno.
- ⁽⁸⁾ Per il gruppo di sostanze prioritarie «idrocarburi policiclici aromatici» (IPA) è applicabile ogni singolo SQA, devono cioè essere rispettati lo SQA per il benzo(a)pirene, lo SQA relativo alla somma di benzo(b)fluorantene e benzo(k)fluorantene e lo SQA relativo alla somma di benzo(g,h,i)perilene e indeno(1,2,3-cd)pirene.

A.2. Concentrazioni Soglia di Contaminazione ai sensi della D.Lgs. 152/2006.

		A	
		Siti ad uso Verde pubblico, privato e residenziale (mg/kg _{ss})	Siti ad uso Commerciale e Industriale (mg/kg _{ss})
Composti inorganici			
1	Antimonio	10	30
2	Arsenico	20	50
3	Berillio	2	10
4	Cadmio	2	15
5	Cobalto	20	250
6	Cromo totale	150	800
7	Cromo VI	2	15
8	Mercurio	1	5
9	Nichel	120	500
10	Piombo	100	1000
11	Rame	120	600
12	Selenio	3	15
13	Stagno	1	350
14	Tallio	1	10
15	Vanadio	90	250
16	Zinco	150	1500
17	Cianuri (liberi)	1	100
18	Fluoruri	100	2000
Aromatici			
19	Benzene	0.1	2
20	Etilbenzene	0.5	50
21	Stirene	0.5	50
22	Toluene	0.5	50
23	Xilene	0.5	50
24	Sommatoria organici aromatici (da 20 a 23)	1	100
Aromatici policiclici ⁽¹⁾			
25	Benzo (a) antracene	0.5	10
26	Benzo (a) pirene	0.1	10
27	Benzo (b) fluorantene	0.5	10
28	Benzo (k) fluorantene	0.5	10
29	Benzo (g, h, i) perilene	0.1	10
30	Crisene	5	50
31	Dibenzo (a, e) pirene	0.1	10
32	Dibenzo (a, l) pirene	0.1	10
33	Dibenzo (a, i) pirene	0.1	10
34	Dibenzo (a, h) pirene	0.1	10
35	Dibenzo (a, h) antracene	0.1	10
36	Indenopirene	0.1	5
37	Pirene	5	50
38	Sommatoria policiclici aromatici (da 25 a 34)	10	100
Alifatici clorurati cancerogeni ⁽¹⁾			
39	Clorometano	0.1	5

40	Diclorometano	0.1	5
41	Triclorometano	0.1	5
42	Cloruro di Vinile	0.01	0.1
43	1,2-Dicloroetano	0.2	5
44	1,1 Dicloroetilene	0.1	1
45	Tricloroetilene	1	10
46	Tetracloroetilene (PCE)	0.5	20
Alifatici clorurati non cancerogeni ⁽¹⁾			
47	1,1-Dicloroetano	5	30
48	1,2-Dicloroetilene	0.3	15
49	1,1,1-Tricloroetano	0.5	50
50	1,2-Dicloropropano	0.3	5
51	1,1,2-Tricloroetano	0.5	15
52	1,2,3-Tricloropropano	1	10
53	1,1,2,2-Tetracloroetano	0.5	10
Alifatici alogenati Cancerogeni (1)			
54	Tribromometano (bromoformio)	0.5	10
55	1,2-Dibromoetano	0.01	0.1
56	Dibromoclorometano	0.5	10
57	Bromodiclorometano	0.5	10
Nitrobenzeni			
58	Nitrobenzene	0.5	30
59	1,2-Dinitrobenzene	0.1	25
60	1,3-Dinitrobenzene	0.1	25
61	Cloronitrobenzeni	0.1	10
Clorobenzeni (1)			
62	Monoclorobenzene	0.5	50
63	Diclorobenzeni non cancerogeni (1,2-diclorobenzene)	1	50
64	Diclorobenzeni cancerogeni (1,4 -diclorobenzene)	0.1	10
65	1,2,4 -triclorobenzene	1	50
66	1,2,4,5-tetracloro-benzene	1	25
67	Pentaclorobenzene	0.1	50
68	Esaclorobenzene	0.05	5
69	Fenoli non clorurati (1)		
70	Metilfenolo (o-,m-,p-)	0.1	25
71	Fenolo	1	60
Fenoli clorurati (1)			
72	2-clorofenolo	0.5	25
73	2,4-diclorofenolo	0.5	50
74	2,4,6 -triclorofenolo	0.01	5
75	Pentaclorofenolo	0.01	5
Ammine Aromatiche ⁽¹⁾			
76	Anilina	0.05	5
77	o-Anisidina	0.1	10
78	m,p-Anisidina	0.1	10
79	Difenilamina	0.1	10
80	p-Toluidina	0.1	5
81	Sommatoria Ammine Aromatiche (da 73 a 77)	0.5	25
Fitofarmaci			
82	Alaclor	0.01	1
83	Aldrin	0.01	0.1

84	Atrazina	0.01	1
85	α -esacloroetano	0.01	0.1
86	β -esacloroetano	0.01	0.5
87	γ -esacloroetano (Lindano)	0.01	0.5
88	Clordano	0.01	0.1
89	DDD, DDT, DDE	0.01	0.1
90	Dieldrin	0.01	0.1
91	Endrin	0.01	2
Diossine e furani			
92	Sommatoria PCDD, PCDF (conversione T.E.)	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁴
93	PCB	0.06	5
Idrocarburi			
94	Idrocarburi Leggeri C inferiore o uguale a 12	10	250
95	Idrocarburi pesanti C superiore a 12	50	750
Altre sostanze			
96	Amianto	1000 (*)	1000 (*)
97	Esteri dell'acido ftalico (ognuno)	10	60

Tabella A. 2 - Concentrazioni Soglia di Contaminazione per suolo e sottosuolo ai sensi della D.Lgs. 152/2006.

Note: ⁽¹⁾ In Tabella sono selezionate, per ogni categoria chimica, alcune sostanze frequentemente rilevate nei siti contaminati. Per le sostanze non esplicitamente indicate in Tabella i valori di concentrazione limite accettabili sono ricavati adottando quelli indicati per la sostanza tossicologicamente più affine. ^(*) Corrisponde al limite di rilevabilità della tecnica analitica (diffrazione a raggi X oppure I.R. - Trasformata di Fourier)

A.3. Standard di qualità delle acque ai sensi della D.M. 56/2009.

D.M. 56/2009				
Denominazione della sostanza	(1)	SQA-MA	SQA-MA	SQA-CMA (5)
		Acque superficiali Interne (3)	Altre acque di Superficie (4)	µg/l
		µg/l	µg/l	
Alacloro	P	0,3	0,3	0,7
Antracene	PP	0,1	0,1	0,4
Atrazina	P	0,6	0,6	2,0
Benzene	P	10 (6)	8	50
Difeniletere bromato (5)	PP	0,0005	0,0002	non applicabile
Cadmio e composti (in funzione delle classi di durezza dell'acqua) (7)	PP	≤ 0,08 (classe 1)	0,2	≤ 0,45 (classe 1)
		0,08 (classe 2)		0,45 (classe 2)
		0,09 (classe 3)		0,6 (classe 3)
		0,15 (classe 4)		0,9 (classe 4)
		0,25 (classe 5)		1,5 (classe 5)
Cloro alcani, C ₁₀₋₁₃	PP	0,4	0,4	1,4
Clorfenvinfos	P	0,1	0,1	0,3
Clorpirifos (Clorpirifos etile)	P	0,03	0,03	0,1
Antiparassitari del ciclodiene:				
Aldrin	E	Σ= 0,01	Σ= 0,005	-
Dieldrin				
Endrin				
Isodrin				
DDT totale (8)	E	0,025	0,025	-
p,p'-DDT		0,01	0,01	-
1,2-Dicloroetano	P	10	10	-
Diclorometano	P	20	20	-
Di(2-etilesilftalato) (DEHP)	P	1,3	1,3	-
Difeniletere bromato	PP	0,0005	0,0002	-
Diuron	P	0,2	0,2	1,8
Endosulfan	PP	0,005	0,0005	0,004
Fluorantene	P	0,1	0,1	1
Esaclorobenzene	PP	0,005	0,002	0,02
Esaclorobutadiene	PP	0,05	0,02	0,5
Esaclorocicloesano	PP	0,02	0,002	0,02
Isoproturon	P	0,3	0,3	1
Mercurio e composti	PP	0,03	0,01	0,06
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) (10)	PP	-	-	-
Benzo(a)pirene	PP	0,05	0,05	0,1
Benzo(b)fluorantene	PP	Σ= 0,03	Σ= 0,03	-
Benzo(k)fluorantene				
Benzo(g,h,i)perilene	PP	Σ= 0,002	Σ= 0,002	-
Indeno(1,2,3-cd)pirene				
Naftalene	P	2,4	1,2	-
Nichel e composti	P	20	20	-
Nonilfenolo (4-Nonilfenolo)	PP	0,3	0,3	2,0

D.M. 56/2009				
Denominazione della sostanza	(1)	SQA-MA Acque superficiali Interne (3) µg/l	SQA-MA Altre acque di Superficie (4) µg/l	SQA-CMA (5) µg/l
Ottifenolo (1,1,3,3-tetrametil-4-butifenolo)	P	0,1	0,01	-
Pentaclorobenzene	PP	0,007	0,0007	-
Pentaclorofenolo	P	0,4	0,4	1
Piombo e composti	P	7,2	7,2	-
Simazina	P	1	1	4
Tetracloruro di carbonio	E	12	12	-
Tetracloroetilene	E	10	10	-
Tricloroetilene	E	10	10	-
Tributilstagno (composti) (Tributilstagno catione)	PP	0,0002	0,0002	0,0015
Triclorobenzene (10)	P	0,4	0,4	-
Triclorometano	P	2,5	2,5	-
Trifluralin	P	0,03	0,03	-

Tabella A. 3 - Standard di qualità italiani nella colonna d'acqua per le sostanze di priorità.

Note: (1) Le sostanze contraddistinte dalla lettera P e PP sono, rispettivamente, le sostanze prioritarie e quelle pericolose prioritarie individuate ai sensi della decisione n. 2455/2001/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 20 novembre 2001 e della Proposta di direttiva del Parlamento europeo e del Consiglio n. 2006/129 relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque e recante modifica della direttiva 2000/60/CE. Le sostanze contraddistinte dalla lettera E sono le sostanze incluse nell'elenco di priorità individuate dalle "direttive figlie" della Direttiva 76/464/CE. (2) Standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo (SQA-MA). (3) Per acque superficiali interne si intendono i fiumi, i laghi e i corpi idrici artificiali o fortemente modificati. (4) Per altre acque di superficie si intendono le acque marino-costiere, le acque territoriali e le acque di transizione. Per acque territoriali si intendono le acque al di là del limite delle acque marino-costiere di cui alla lettera c, comma 1 dell'articolo 74 del D.Lgs. 152/2006. (5) Standard di qualità ambientale espresso come concentrazione massima ammissibile (SQA-CMA). Ove non specificato si applica a tutte le acque. (6) Per il benzene si identifica come valore guida la concentrazione pari 1 µg/l.

(7) Per il cadmio e composti i valori degli SQA e CMA variano in funzione della durezza dell'acqua classificata secondo le seguenti cinque categorie: Classe 1: <40 mg CaCO₃/l, Classe 2: da 40 a <50 mg CaCO₃/l, Classe 3: da 50 a <100 mg CaCO₃/l, Classe 4: da 100 a <200 mg CaCO₃/l e Classe 5: >200 mg CaCO₃/l. (8) Il DDT totale comprende la somma degli isomeri 1,1,1-tricloro-2,2 bis(p-clorofenil)etano (numero CAS 50-29-3; numero UE 200-024-3), 1,1,1-tricloro-2(o-clorofenil)-2-(p-clorofenil)etano (numero CAS 789-02-6; numero UE 212-332-5), 1,1-dicloro-2,2 bis(p-clorofenil)etilene (numero CAS 72-55-9; numero UE 200-784-6) e 1,1-dicloro-2,2 bis(p-clorofenil)etano (numero CAS 72-54-8; numero UE 200-783-0). (9) Per il gruppo di sostanze prioritarie "idrocarburi policiclici aromatici" (IPA) vengono rispettati l'SQA per il benzo(a)pirene, l'SQA relativo alla somma di benzo(b)fluorantene e benzo(k)fluorantene e l'SQA relativo alla somma di benzo(g,h,i)perilene e indeno(1,2,3-cd)pirene. (10) Triclorobenzene: lo standard di qualità si riferisce ad ogni singolo isomero

Denominazione della sostanza	SQA-MA ⁽¹⁾ µg/l	
	Acque superficiali Interne ⁽³⁾	Altre acque di superficie ⁽⁴⁾
Arsenico	10	5
Azinfos etile	0,01	0,01
Azinfos metile	0,01	0,01
Bentazone	0,5	0,2
2-Cloroanilina	1	0,3
3-Cloroanilina	2	0,6
4-Cloroanilina	1	0,3
Clorobenzene	3	0,3
2-Clorofenolo	4	1
3- Clorofenolo	2	0,5
4-Cloroafenolo	2	0,5
1 Cloro-2-nitrobenzene	1	0,2
1 Cloro-3-nitrobenzene	1	0,2
1 Cloro-4-nitrobenzene	1	0,2
Cloronitrotolueni ⁽⁴⁾	1	0,2
2-Clorotoluene	1	0,2
3-Clorotoluene	1	0,2
4-Clorotoluene	1	0,2
Cromo totale	7	4
2,4 D	0,5	0,2
Demeton	0,1	0,1
3,4-Dicloroanilina	0,5	0,2
1,2 Diclorobenzene	2	0,5
1,3 Diclorobenzene	2	0,5
1,4 Diclorobenzene	2	0,5
2,4 Diclorofenolo	1	0,2
Diclorvos	0,01	0,01
Dimetoato	0,5	0,2
Eptaclor	0,005	0,005
Fenitrothion	0,01	0,01
Fention	0,01	0,01
Linuron	0,5	0,2
Malation	0,01	0,01
MCPA	0,5	0,2
Mecoprop	0,5	0,2
Metamidofos	0,5	0,2
Mevinfos	0,01	0,01
Ometoato	0,5	0,2
Ossidemeton-metile	0,5	0,2
Paration etile	0,01	0,01
Paration metile	0,01	0,01
2,4,5 T	0,5	0,2
Toluene	5	1
1,1,1 Tricloroetano	10	2
2,4,5 Triclorofenolo	1	0,2
2,4,6 Triclorofenolo	1	0,2
Terbutilazina	0,5	0,2
Composti del Trifenilstagno	0,0002	0,0002

Denominazione della sostanza	SQA-MA ⁽¹⁾ µg/l	
	Acque superficiali Interne ⁽³⁾	Altre acque di superficie ⁽⁴⁾
Xileni ⁽⁵⁾	5	5
Pesticidi singoli ⁽⁶⁾	0,1	0,1
Pesticidi totali ⁽⁷⁾	1	1

Tabella A. 4 - Standard di qualità ambientale nella colonna d'acqua per alcune delle sostanze non appartenenti all'elenco di priorità.

Note: ⁽¹⁾ Standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo (SQA-MA). ⁽²⁾ Per acque superficiali interne si intendono i fiumi, i laghi e i corpi idrici artificiali o fortemente modificati. ⁽³⁾ Per altre acque di superficie si intendono le acque marino-costiere e le acque transizione. ⁽⁴⁾ Clorinitrotolueni: lo standard è riferito al singolo isomero. ⁽⁵⁾ Xileni: lo standard di qualità si riferisce ad ogni singolo isomero (orto-, meta- e para-xilene). ⁽⁶⁾ Per tutti i singoli pesticidi (inclusi i metaboliti) non presenti in questa tabella si applica il valore cautelativo di 0,1 µg/l; tale valore, per le singole sostanze, potrà essere modificato sulla base di studi di letteratura scientifica nazionale e internazionale che ne giustifichino una variazione. ⁽⁷⁾ Per i Pesticidi totali (la somma di tutti i singoli pesticidi individuati e quantificati nella procedura di monitoraggio compresi i metaboliti ed i prodotti di degradazione) si applica il valore di 1 µg/l fatta eccezione per le risorse idriche destinate ad uso potabile per le quali si applica il valore di 0,5 µg/l.

Numero cas	Parametri	SQA-MA ⁽¹⁾⁽²⁾
	Metalli	mg/kg s.s
7440-43-9	Cadmio	0,3
7439-97-6	Mercurio	0,3
7440-02-0	Nichel	30
7439-92-1	Piombo	30
	Organo metalli	µg/kg
	Tributilstagno	5
	Policiclici Aromatici	µg/kg
50-32-8	Benzo(a)pirene	30
205-99-2	Benzo(b)fluorantene	40
207-08-9	Benzo(k)fluorantene	20
191-24-2	Benzo(g,h,i)perilene	55
193-39-5	Indenopirene	70
120-12-7	Antracene	45
206-44-0	Fluorantene	110
91-20-3	Naftalene	35
	Pesticidi	
309-00-2	Aldrin	0,2
319-84-6	Alfa esaclorocicloesano	0,2
319-857	Beta esaclorocicloesano	0,7
58-89-9	Gamma esaclorocicloesano lindano	0,2
	DDT ⁽³⁾	1
	DDD ⁽³⁾	0,8
	DDE ⁽³⁾	1,8
60-57-1	Dieldrin	0,2
118-74-1	Esaclorobenzene	0,4

Tabella A. 5 - Standard di qualità dei sedimenti (acque marino-costiere e di transizione).

Note: ⁽¹⁾ Standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo (SQA-MA). ⁽²⁾ In considerazione della complessità della matrice sedimento è ammesso, ai fini della classificazione del buono stato chimico uno scostamento pari al 20% del valore riportato in tabella. ⁽³⁾ DDE, DDD, DDT: lo standard è riferito alla somma degli isomeri 2,4 e 4,4 di ciascuna sostanza.

Numero CAS	Parametri	SQA-MA ⁽¹⁾⁽²⁾
	Metalli	mg/kg s.s
7440-38-2	Arsenico	12
7440-47-3	Cromo totale	50
	Cromo VI	2
	Policiclici Aromatici	µg/kg s.s
	IPA totali ⁽³⁾	800
	PCB e Diossine	
	Sommat. T.E. PCDD,PCDF (Diossine e Furani) E PCB diossina simili ⁽⁴⁾	2 X10 ⁻³
	PCB totali ⁽⁵⁾	8

Tabella A. 6 - Standard di qualità ambientale nei sedimenti (corpi idrici marino-costieri e di transizione) per altre sostanze non appartenenti all'elenco di priorità.

Note: ⁽¹⁾ Standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo (SQA-MA). ⁽²⁾ In considerazione della complessità della matrice sedimento è ammesso, ai fini della classificazione del buono stato ecologico uno scostamento pari al 20% del valore riportato in tabella. ⁽³⁾ La somma è riferita ai seguenti IPA: (Naftalene, acenaftene, Acenaftilene, Fenantrene, Fluorantene, Benz(a) antracene, Crisene, Benz(b) fluorantene, Benzo(k) fluorantene, Benz(a)pirene, dibenzo(a,h)antracene, antracene, pirene, benzo(g,h,i) perilene, Indeno(1,2,3)c,d pirene, fluorene). ⁽⁴⁾ PCB diossina simili: PCB 77, PCB 81, PCB 118, PCB 126, PCB 156, PCB 169, PCB 189, PCB 105, PCB 114, PCB 123, PCB 157, PCB 167. ⁽⁵⁾ PCB totali, lo standard è riferito alla sommatoria dei seguenti congeneri: PCB 28, PCB 52, PCB 77, PCB 81, PCB 101, PCB 118, PCB 126, PCB 128, PCB 138, PCB 153, PCB 156, PCB 169, PCB 180.

Sostanza	SQA-MA ⁽³⁾
Mercurio e composti	20 µg/kg
Esaclorobenzene	10 µg/kg
Esaclorobutadiene	55 µg/kg

Tabella A. 7 - Standard di qualità del biota per la determinazione dello stato chimico ^{(1) (2)}.

Note: ⁽¹⁾ Gli Standard di qualità nel biota si applicano ai tessuti (peso umido). ⁽²⁾ L'organismo bioaccumulatore di riferimento per le acque marino-costiere è il Mitile (*Mytilus galloprovincialis*, Lamark, 1819).

⁽³⁾ La conformità viene valutata rispetto alla concentrazione rilevata in un unico campionamento. Se sono stati effettuati ulteriori campionamenti nel corso dell'anno la conformità viene valutata sulla media dei campionamenti effettuati.

Appendice B. CoReTrans

B.1 Modellazione con CoReTranS

Il modello CoreTrans è stato sviluppato in ambiente Java, il quale utilizza un approccio ad oggetti orientati (object-oriented - OO). Tale approccio caratterizza un sistema (per esempio, il trasporto di contaminanti in un letto di sedimenti) come un insieme di "oggetti" che interagiscono tra loro al fine di raggiungere un obiettivo comune ossia prevedere la concentrazione dei contaminanti nell'acqua interstiziale dei sedimenti (Bian, 2007; Page-Jones, 2000). Il termine "oggetto" nei sistemi informatici è essenzialmente un modello di oggetti del mondo reale, in grado di riprodurre i rispettivi stati e comportamenti. Ad esempio, un sistema modello che simula il trasporto reattivo di contaminanti nel letto di sedimenti include oggetti, oggetti di trasporto reattivo e oggetti di profilo di concentrazione. Un oggetto contaminante memorizza il suo stato in campi o variabili come il nome contaminante, il tipo di contaminante, emivita (*half time*) e volume molare. L'oggetto contaminante prova poi il suo comportamento attraverso funzioni o metodi quali ottenere il tempo di dimezzamento (*half life*) di un contaminante e impostando il valore da utilizzare per valutare l'impatto di degrado contaminante, che è un altro oggetto. Ciò dimostra come gli oggetti interagiscono tra loro attraverso la realizzazione di propri metodi. La programmazione OO offre anche un modo sistematico di nascondere lo stato interno dell'oggetto, richiedendo tutte le interazioni solo attraverso il metodo dell'oggetto. Questo è generalmente indicato come incapsulamento che protegge i dati dal danneggiamento. Inoltre, gli oggetti dello stesso tipo sono raggruppati come una classe. Un oggetto specifico di tale classe viene indicato come un'istanza della classe. Quando un oggetto viene creato per una classe, la classe si dice che è "instantiated".

Al fine di sfruttare l'approccio OO all'applicazione sviluppo dei sistemi, l'ambiente di modellazione CoReTrans è stato progettato e sviluppato come una struttura a tre livelli (Figura A.1) ed il pacchetto applicativo è stato scritto e costruito utilizzando "Java 2 Platform Standard Edition" (J2SE versione 1.4 0,1). Nei tre livelli di progettazione, gli oggetti creati all'interno del sistema sono separati in tre categorie di classi: classe GUI, classe dominio del problema, e classe di accesso ai dati.

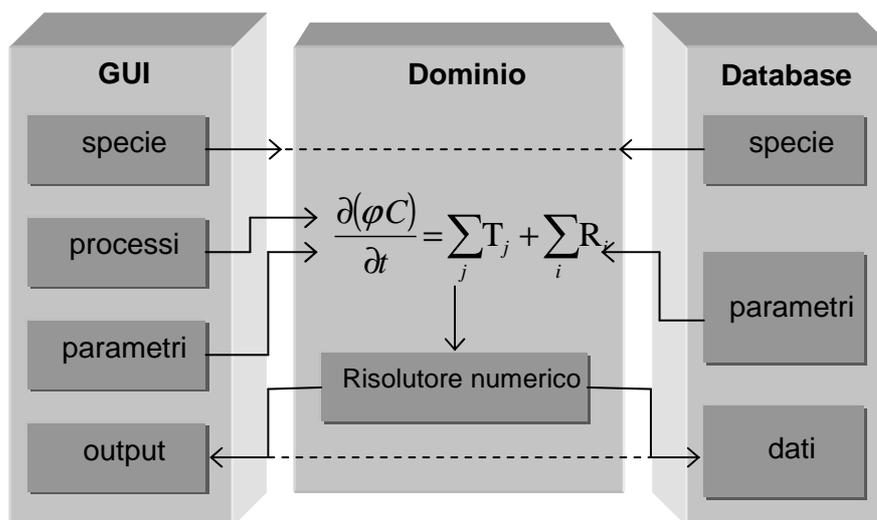


Figura B. 1 - Schema della struttura di CoReTranS.

Il codice numerico per l'ambiente di modellazione CoReTranS è stato scritto su Eclipse 3.0, una piattaforma software "open source" che fornisce un ambiente di sviluppo integrato per i progetti di applicazione. Nelle sezioni successive è descritto il modello CoReTranS nelle varie componenti.

B.1.1 Interfaccia grafica di CoReTranS (GUI)

L'interfaccia utente di Coretranz è del tipo GUI. La GUI è un tipo di interfaccia utente con la quale gli utenti possono interagire al fine di migliorare la fruibilità della progettazione logica dell'applicazione. Una GUI ben progettata per la modellazione del trasporto reattivo fornisce un efficace strumento per la selezione di scenari di simulazione, l'inserimento dei dati, modificando i parametri chiave e la calibrazione del modello risultante. Oltre alle tradizionali modalità di dati tabulari, rappresentazione grafica degli output di simulazione in formati esportabili può anche essere facilitato attraverso smart-menù GUI strutturati.

La GUI di CoReTranS (Figura B.2) è stato sviluppata e scritta con la classe Java Foundation package Swing, anche da Sun Microsystems. Tutti i componenti GUI (ad esempio, pulsanti, campi di testo, telaio, ecc.) sono istanze della classe GUI in CoReTranS. Quando il pulsante viene premuto, il meccanismo corrispondente viene richiamato contemporaneamente ed incluso nel modellazione, come indicato in Figura B.2.

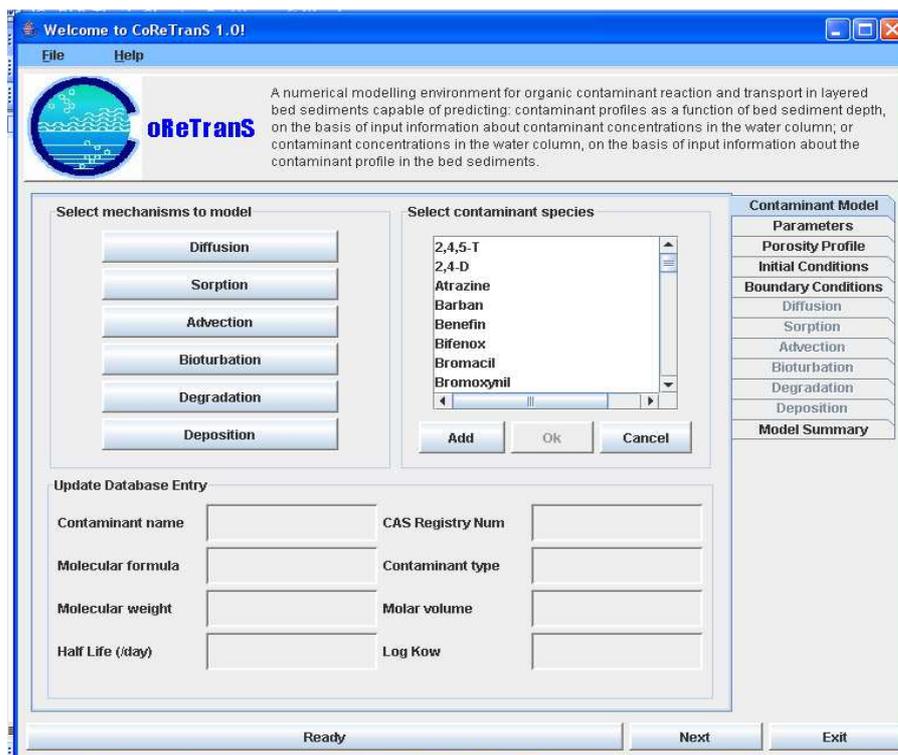


Figura B. 2 - Interfaccia grafica di CoReTranS.

La GUI CoReTranS fornisce le seguenti funzionalità integrate:

1. Costruzione del modello di trasporto reattivo. Un modello è costruito cliccando sui pulsanti dei vari processi di trasporto reattivi inclusi in Coretrans (Figura B.3).

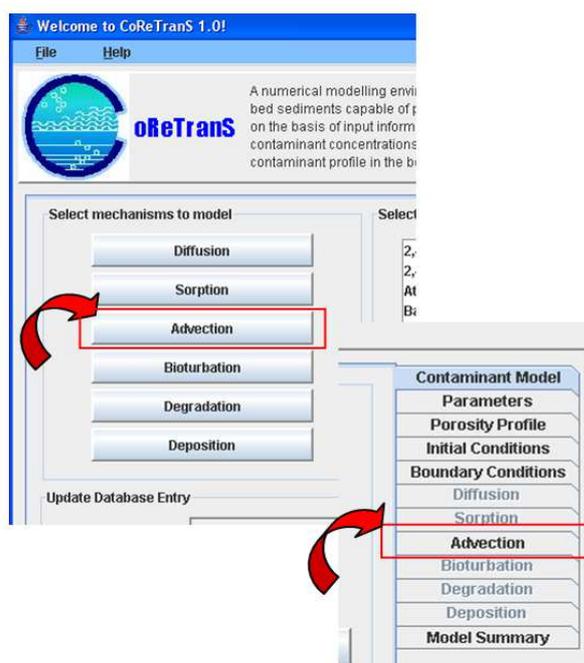


Figura B. 3 - Come aggiungere un meccanismo al modello.

2. Input/output dei dati. L'interfaccia grafica consente agli utenti di caricare e salvare file di dati contenenti i valori dei parametri (Figura B.4).

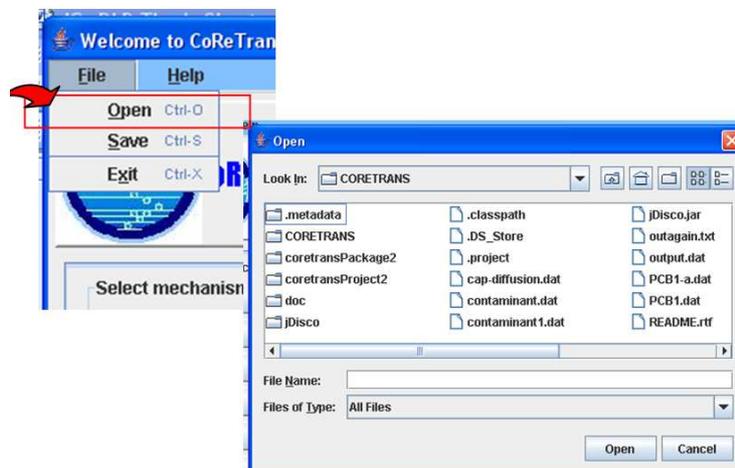


Figura B. 4 - Caricamento o salvataggio di dati nel modello.

3. Stima dei parametri del modello o “plug in” dei valori definiti dall'utente. Valori definiti dall'utente può anche essere collegato al sistema attraverso i campi di testo etichettati.

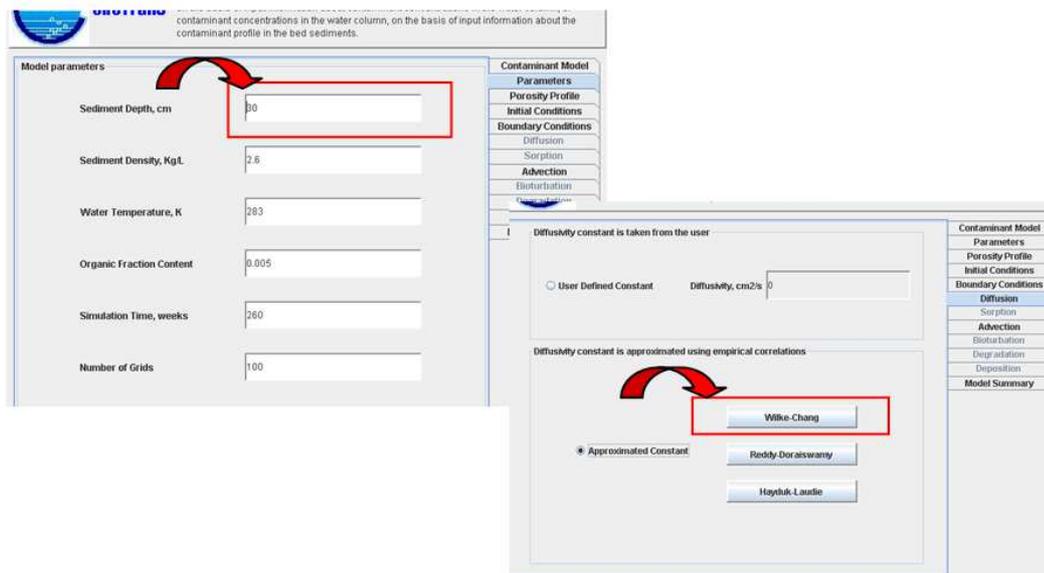


Figura B. 5 - Plug in o stima dei parametri del modello.

4. Le condizioni iniziali possono essere selezionate come valore costante o espresse come una funzione.

Figura B. 6 - Selezione della condizione iniziale del modello

5. Le condizioni al contorno possono essere scelti sia come Dirichlet, Neumann o le condizioni di Robin.

Figura B. 7 - Selezione della condizione a contorno per il modello

6. Visualizzazione di grafica (Figura B.8-a) e tabella (Figura B.8-b) delle uscite di simulazione, nonché una sintesi del modello di simulazione (Figura B.8-c).

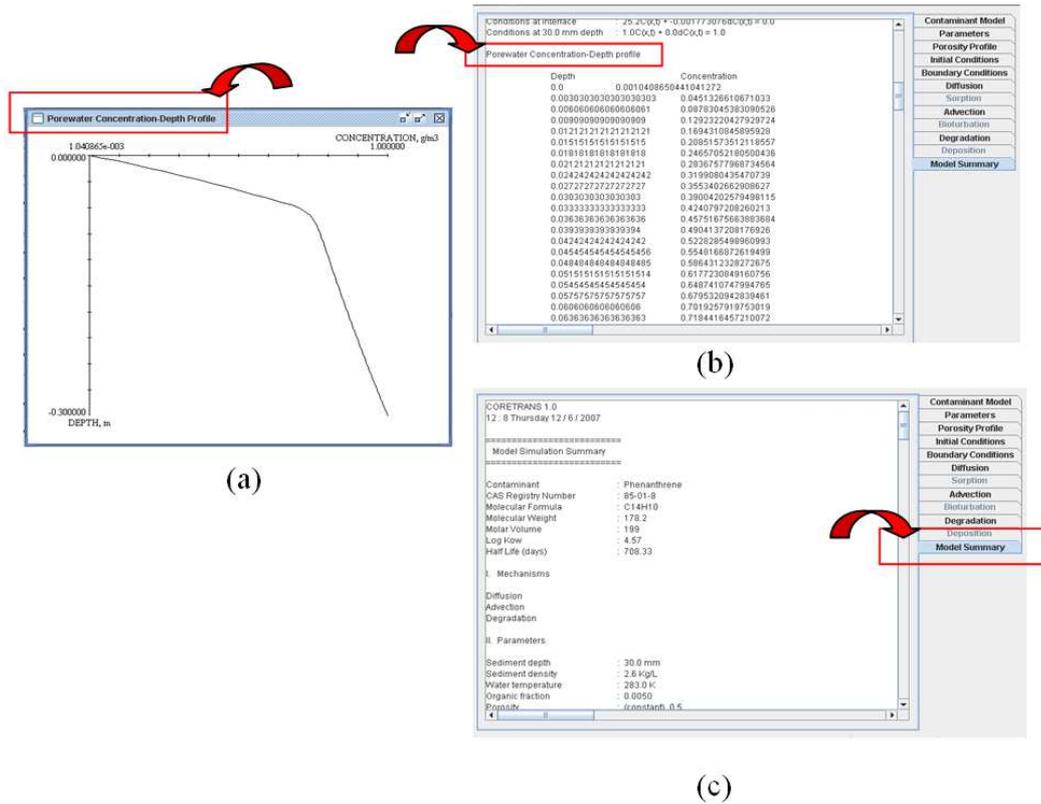


Figura B. 8 - Esempio di (a) un profilo di concentrazione di acqua interstiziale di un contaminante; (b) concentrazione di contaminanti in forma di tabella, e, (c) sintesi del modello di simulazione visualizzati nella GUI.

B.1.2 Dominio di CoReTrans.

Il dominio di logica mantiene la logica che è alla base della progettazione di applicazioni per la modellazione di trasporto reattivo di contaminanti negli strati di sedimenti.

All'interno del dominio del problema dell'ambiente di modellazione CoReTrans, i dati che rappresentano le specie contaminanti, processi di trasporto reattivi, e i parametri di simulazione vengono passati agli oggetti creati durante il processo di simulazione (Figura B.9).

Le leggi costitutive che descrivono il trasporto reattivo di contaminanti organici in letto sedimenti (equazione III.38) sono integrate come componenti accoppiati.

Essenzialmente, una classe di PDE istanziato durante il processo di simulazione rappresenta una variabile $C(x, t)$ che varia in funzione della PDE della forma:

$$\frac{dC}{dt} = f \left\{ x, t, C, \frac{dC}{dx}, \frac{d}{dx} \left(D(x) \frac{dC}{dx} \right) \right\} \quad (B.1)$$

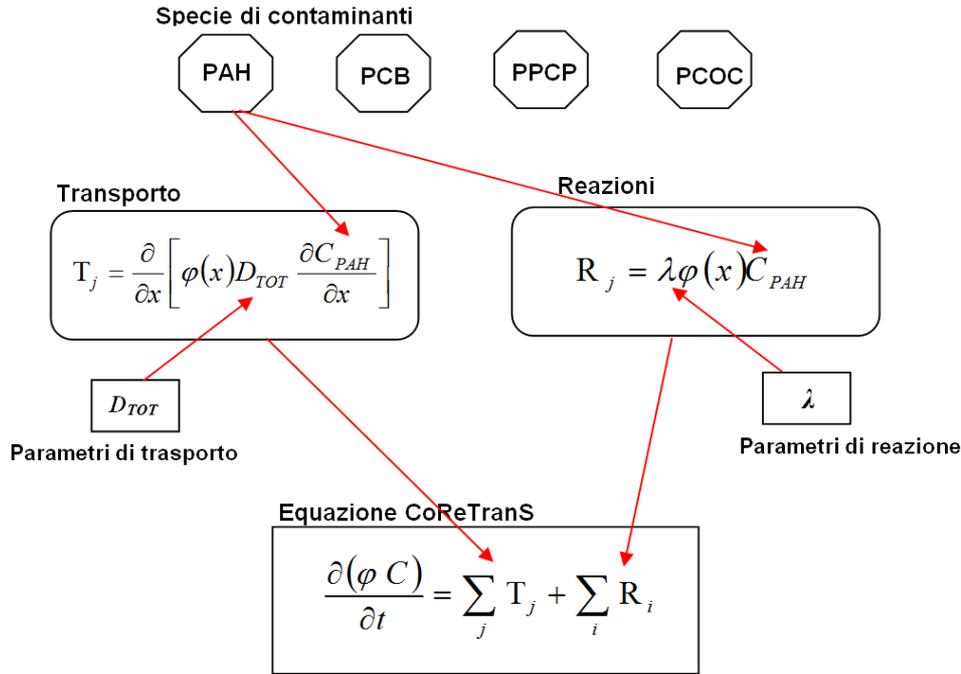


Figura B. 9 - Schematizzazione degli oggetti nel modello.

L'equazione (B.1) rappresenta un sistema accoppiato di equazioni differenziali (PDE) dove $C(x,t)$ è un vettore (cioè, una matrice di elementi di calcolo). L'approccio numerico, risolvendo l'equazione (B.1) comporta il ravvicinamento delle derivate continue nell'equazione, lungo un intervallo di profondità finita ed è generalmente indicato come il metodo delle differenze finite.

Secondo il metodo delle differenze finite quindi la deriva prima può essere approssimata (Shampine and Gear, 1979), così da avere:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta x} \quad (B.2)$$

dove Δx denota l'intervallo finito della profondità.

La derivata seconda è approssimata invece come:

$$\left. \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right|_{x_i} = \frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta x^2} \quad (B.3)$$

Così, se le equazioni (B.2) e (B.3) sono introdotte in un modello semplice di advezione-diffusione con parametri costanti, l'equazione risultante è data da:

$$\frac{dC}{dt} = D_{eff} \frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta x^2} - u \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta x} \quad (B.4)$$

Che quindi riorganizzata è uguale a:

$$\frac{dC}{dt} = \left(\frac{D_{eff}}{\Delta x^2} \right) C_{i+1} - \left(\frac{2D_{eff}}{\Delta x^2} + \frac{u}{\Delta x} \right) C_i + \left(\frac{D_{eff}}{\Delta x^2} - \frac{u}{\Delta x} \right) C_{i-1} \quad (B.5)$$

Il PDE che governa il modello è, quindi, di fatto ridotto a un insieme di equazioni differenziali ordinarie (ODE).

Le condizioni limite vengono poi applicate, anche se discretizzate nello spazio con il metodo alle differenze finite. L'insieme delle equazioni differenziali viene successivamente risolto utilizzando jDisco, un risolutore numerico integrato nel pacchetto di applicazioni CoReTranS per risolvere e simulare i modelli personalizzati di trasporto reattivi combinati come eventi discreti e continui. Il risolutore numerico jDisco è stato sviluppato da Helsgaun (2001), basato su sistemi ad elementi finiti ed è stato anche scritto in Java.

Il processo matematico implementato per risolvere il PDE è noto come Metodo di linee (Byrne and Hindmarsh, 1987; Schiesser, 1991) in cui la variabile spaziale (cioè, x = profondità sedimenti) è discretizzata, mentre la variabile tempo (cioè, t = tempo) rimane costante.

La griglia è costituita da un determinato numero di punti equidistanti. Questi dati vengono trasmessi all'istanza della classe PDE, che divide l'equazione PDE in un sistema di equazioni differenziali ordinarie e successivamente le risolve utilizzando il metodo metodo di integrazione di Runge-Kutta-Fehlberg.

La progettazione e l'implementazione della classe PDE è basata sulla subroutine Fortran PDE-ONE da Sincovec e Madsen (1975).

Nei casi in cui i coefficienti di diffusione del modello di trasporto reattivo sono funzioni della profondità (ad esempio, la profondità in funzione dei parametri di porosità e tortuosità), il termine di diffusione è approssimata utilizzando il modulo (Nogotov, 1978):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D(x) \frac{\partial C}{\partial x} \right] = \frac{1}{\Delta x} \left[D_{i+1/2} \left(\frac{C_{i+1} - C_i}{\Delta x} \right) - D_{i-1/2} \left(\frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta x} \right) \right] \quad (B.6)$$

Le condizioni al contorno utilizzate sono tre e sono rispettivamente (1) la concentrazione, (2) e di flusso (3) condizioni miste, chiamate anche condizioni di continuità.

Le condizioni al contorno sono scelte per rappresentare meglio ciò che accade all'interfaccia del letto di sedimenti da modellare e sono derivate da teorie ben sviluppate (Hassanizadeh and Gray, 1989; Slattery, 1967).

Le condizioni al contorno sulla concentrazione sono note anche come condizioni di Dirichlet o condizioni al contorno del primo tipo, la quale definisce esplicitamente la concentrazione del contaminante nell'acqua- sedimento e ad una profondità stabilita nei sedimenti. Matematicamente, questa condizione è espressa come:

$$C(x, t) = C_0 \quad (\text{B.7})$$

dove C_0 è una concentrazione nota in x profondità.

Una condizione limite di concentrazione costante implica che lo strato di sedimento è in contatto con uno strato ben miscelato (ad esempio, sovrastante colonna d'acqua). Se C_0 è zero, lo strato caratterizzato è omogenea.

Le condizioni al contorno di flusso dei contaminanti rappresentano una dichiarazione di conservazione della massa all'interfaccia (Hassanizadeh and Gray, 1989). Questo implica che per un certo strato limite (ad esempio, sedimento-acqua), il flusso contaminante che entra in questo strato (cioè, flusso diffusivo-o advective) deve essere uguale a quella che esce (cioè, reazione superficie o un flusso prescritto), e può essere espresso come:

$$\varphi(x) \left[uC - D_{TOT} \frac{\partial C}{\partial x} \right] = \Gamma \quad (\text{B.8})$$

dove D_{TOT} indica il coefficiente di diffusione efficace totale (cioè, somma dei coefficienti di diffusione fisici e biologici) e Γ è il flusso contaminante, che si ha per effetto di una reazione o un flusso definito. Nei casi in cui l'advezione è trascurabile e Γ è il flusso è pari a F_0 , l'equazione (B.9) può essere ridotta a:

$$-\varphi(x) D_{TOT} \frac{\partial C}{\partial t} = F_0 \quad (\text{B.9})$$

Dove il segno negativo indica la direzione del flusso diffusivo. Se F_0 è uguale a zero, non vi è alcun flusso diffusivo attraverso il confine e quindi il confine si definisce omogeneo. L'equazione (B.9) è generalmente nota come la condizione Neumann o condizioni al contorno del secondo tipo. Il termine può anche rappresentare reazioni all'interfaccia (ad esempio trasferimento, volatilizzazione o massa).

Possono essere simulati come una condizione al contorno mista, per esempio, gli effetti di bioturbazione, modellati come un processo di scambio non locale, pari a:

$$-\varphi(x) D_{TOT} \frac{\partial C}{\partial t} = \varphi(x) \eta (C - C_w) \quad (\text{B.10})$$

dove i fattori porosità su ogni lato dell'equazione si annullano reciprocamente.

Questo tipo di condizione al contorno è nota come condizione di Robin o condizione al contorno del terzo tipo. Una sintesi di tutte le equazioni costitutive integrate nell'ambiente di modellazione CoReTranS è sintetizzata nella Tabella B.1.

	Equazione	Descrizione
Meccanismi di trasporto reattivo		
Diffusione	$\frac{\partial[\varphi(x)C]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\varphi(x) \frac{D}{\theta^2} \frac{\partial C}{\partial x} \right]$	
Advezione	$\frac{\partial[\varphi(x)C]}{\partial t} = -\varphi(x)\mu \frac{\partial C}{\partial x}$	
Bioturbazione	$\frac{\partial[\varphi(x)C]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\varphi(x) D_B \frac{\partial C}{\partial x} \right] \text{ or}$ $\frac{\partial[\varphi(x)C]}{\partial t} = -\varphi(x)\eta(C - C_w)$	
Adsorbimento	$\frac{\partial[\varphi(x)C]}{\partial t} = \varphi(x)\rho_B \frac{\partial q}{\partial t}$	
Degradazione	$\frac{\partial[\varphi(x)C]}{\partial t} = \varphi(x)\lambda C$	
Parametri del modello		
Coefficiente di diffusione molecolare	$D = 7.4 \times 10^{-8} \frac{T(\Phi MW)^{0.5}}{\mu V^{0.6}}$	Equazione di Wilke-Chang
	$D = 10 \times 10^{-8} \frac{TMW^{0.5}}{\mu V^{1/3} V_s^{1/3}}$	Equazione di Hayduk-Laudie
	$D = 13.26 \times 10^{-5} \mu^{-1.14} V^{-0.589}$	Equazione di Reddy-Doraiswamy
Velocità di advezione media	$u = \frac{k}{\varphi\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} - \rho g \right)$	Equazione di Darcy
Coefficiente di trasferimento di massa	$\eta = \frac{1}{\beta + \frac{h_{bio}}{D_{bio}^{pw} K_{OC} f_{OC} \rho_B}}$	Equazione di Thibodeux-Bierman
Isoterme di adsorbimento	$q = K_D C$	Modello Lineare
	$q = \frac{Q^o b C}{1 + b C}$	Modello Langmuir
	$q = K_F C^{n_f}$	Modello Freundlich
	$q = X_L K_{D,L} C + \sum_{i=1}^m X_{NL}^i K_F^i C^{n_{f_i}}$	Modelli di distribuzione reattivi
Costante di degradazione	$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$	
Porosità	$\varphi(x) = \varphi_o$	Costante

	$\varphi(x) = \varphi_{\infty} + (\varphi_o - \varphi_{\infty}) \left[1 - \frac{x}{h} \right]$	Lineare
	$\varphi(x) = \varphi_{\infty} + (\varphi_o - \varphi_{\infty}) \exp \left[-\frac{x}{h} \right]$	Esponenziale
	$\varphi(x) = \frac{\varphi_o \varphi_{\infty}}{\varphi_{\infty} + (\varphi_o - \varphi_{\infty}) \exp \left[-\frac{x}{h} \right]}$	Esponenziale inversa
	$\varphi(x) = a_p h \exp(-b_p)$	Potenza
Tortuosità	$\theta^2 = 1 - \ln[\varphi(x)^2]$	Equazione di Weissberg modificata
Temperatura	$\log_{10} \mu = -10.2158 + \frac{1.7925 \times 10^{-3}}{T} + 1.773 \times 10^{-2} T - 1.2631 \times 10^{-5} T^2$	
Permeabilità del sedimento	$k = \frac{h_c \mu}{\rho g} \quad \text{or}$ $k = \frac{d_p^2}{180} \left(\frac{\varphi^3}{(1-\varphi)^2} \right)$	
Fattore di Ritardo	$R = \varphi(x) + \rho_B K_D$ $R = \varphi(x) + \rho_B \left[\frac{Q^o b}{(1+bC)^2} \right]$ $R = \varphi(x) + \rho_B (n_F K_F C^{n_F-1})$ $R = \varphi(x) + \rho_B (n_F K_F C^{n_F-1} + K_D)$	Lineare Langmuir Freundlich Freundlich Lineare
Coefficiente di partizione lineare	$K_D = f_{oc} K_{oc}$	
Coefficiente di adsorbimento di carbonio organico normalizzato	$\log K_{oc} = a_K \log K_{ow} + b_K$	Relazione di energia libera lineare
Condizioni al contorno		
Condizione di Dirichlet	$C(x, t) = C_o$	Concentrazione
Condizione di Neumann	$\varphi(x) \left[uC - D_{TOR} \frac{\partial C}{\partial x} \right] = \Gamma$	Flusso
Condizione di Robin	$-\varphi(x) D_{TOR} \frac{\partial C}{\partial t} = \varphi(x) \eta (C - \zeta)$	mista

Tabella B. 1 - Equazioni costitutive del modello CoReTrans.

B.1.3 Database di CoReTrans

Un database relazionale è uno strumento chiave per facilitare la persistenza degli oggetti nello sviluppo delle applicazioni.

Il database del modello è stato sviluppato utilizzando CoReTranS MySQL, un sistema di gestione di database, attraverso un'interfaccia disponibile sul sito web Sistemi Informativi a UCL. Vi si può accedere attraverso una serie di classi di accesso ai dati che utilizzano il protocollo JDBC ed è attualmente mantenuto utilizzando il server di database MySQL (versione 4.0.16) della UCL. All'interno dell'ambiente di modellazione CoReTranS, le specie di contaminanti vengono selezionate utilizzando il suo database object-oriented, in cui vengono invocate le classi di accesso ai dati per archiviare e recuperare i valori per le specie contaminanti selezionati e le loro proprietà fisiche e chimiche.

I metodi coinvolti nella classe di accesso ai dati includono:

1. Inizializza metodo. La funzione del metodo Inizializzazione è quello di caricare il Java Database Connectivity (JDBC) - driver MySQL e creare una istanza di connessione che si collega al database CoReTranS.
2. Metodo di dati. La funzione di questo metodo è quello di leggere le variabili di stato dell'oggetto contaminante da un file sequenziale, creare un'istanza dell'oggetto contaminante e memorizzare i riferimenti (ad esempio, nome contaminante, tipo contaminante, peso molecolare, ecc) per quei casi in esame.
3. Trova metodo contaminante. Lo scopo di questo metodo è quello di trovare un contaminante specificato da un elenco e quindi recuperare le variabili di riferimento.
4. Aggiungi metodo di contaminante. Questo metodo richiama una nuova istanza dell'oggetto contaminante che viene poi aggiunto.
5. Terminare metodo. Questo metodo richiama semplicemente il metodo "close" sia per l'istruzione e le istanze di connessione.

Bibliografia

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1995. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). U.S. Department of Health & Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1997. Toxicological Profile for Polychlorinated biphenyls (PCB). U.S. Department of Health & Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Akram, N.; Alshawabkeh, N. R.; Thomas, S. 2005. A model for contaminant mass flux in capped sediment under consolidation. *Journal of Contaminant Hydrology*. 78, 147-165.

Allan, I.J.; House, W.A.; Parker, A.; Carter, J.E. 2004. Transport and distribution of lindane and simazine in a riverine environment: measurements in bed sediments and modelling. *Pesticide Management Science*. 60, 417-433.

Aller, R.C. 1980. Quantifying solute distributions in the bioturbated zone of marine sediments by defining an average microenvironment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 44, 1955-1965.

Aller, R.C. 1982. The effects of macrobenthos on chemical properties of marine sediment and overlying water. In *Animal-sediment relations*; McCall, P.L., Tevesz, M.J.S., Eds.; Plenum Press: New York.

Aller, R.C. 2001. Transport and Reactions in the Bioirrigated Zone. In *The Benthic Boundary Layer, Transport Processes and Biogeochemistry*; Boudreau, B.P., Jorgensen, B.B., Eds.; Oxford University Press, Inc.: New York, 269-301.

Aller, R.C.; Aller, J.Y. 1992. Meiofauna and solute transport in marine muds. *Limnology and Oceanography*. 37, 1018-1033.

Aller, R.C.; Aller, J.Y. 1998. The effect of biogenic irrigation intensity and solute exchange on diagenetic reaction rates in marine sediments. *Journal of Marine Research*. 56, 905-936.

Aller, R.C.; Yingst, J.Y. 1985. Effects of the Marine Deposit-feeders *Heteromastus filiformis* (Polychaeta), *Macoma Balthica* (Bivalvia), and *Tellina texana* (Bivalvia) on Averaged Sediment Solute Transport, Reaction Rates, and Microbial Distribution. *Journal of Marine Research*. 43, 615-645.

Arega, F.W.; Hayter, E.J. 2007. Skill Assessment of a Hydrodynamic Model to Simulate Highly Stratified Estuarine Flows. *Journal of Ports, Waterways, Coastal and Ocean Engineering*.

Baciocchi, R.; Zingaretti, D., Costa, G. 2009. Standard di qualità di sedimenti fluviali lacuali. Criteri e proposta. Fase 2: Studio delle metodologie per la valutazione degli standard di qualità. Dipartimento di Ingegneria Civile - Università degli studi di Roma Tor Vergata.

Barnhouse, L.W.; Glaser, D.; Young, J. 2003. Effects of Historic PCB Exposures on the Reproductive Success of the Hudson River Striped Bass Population. *Environmental Science and Technology*. 37, 223-228.

Bear, J. 1972. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. American Elsevier Pub. Co.

Bear, J.; Bachmat Y. 1990. *Introduction to Modeling Transport Phenomena in Porous Media*. Kluwer Acad. Publ.

Berner, R.A. 1964. An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 28, 1497-1503.

Berner R.A. 1980. *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton University Press: Princeton.

Bian, L. 2007. Object-Oriented Representation of Environmental Phenomena: Is Everything Best Represented as an Object? *Annals of the Association of American Geographers*. 97, 267-281.

Boudreau, B.P. 1984. On the equivalence of nonlocal and radial-diffusion models for porewater irrigation. *Journal of Marine Research*. 42, 731-735.

Boudreau, B.P. 1986a. Mathematics of tracer mixing in sediments. 1. Spatially dependent diffusive mixing. *American Journal of Science*. 286, 161-198.

Boudreau, B.P. 1986b. Mathematics of tracer mixing in sediments. 2. Nonlocal mixing and biological conveyor-belt phenomena. *American Journal of Science*. 286, 199-238.

Boudreau, B.P. 1996. A method-of-lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments. *Computers & Geosciences*. 22, 479-496.

Boudreau, B. P. 1997. *Diagenetic Models and their Implementation: Modeling Transport and Reactions in Aquatic Sediments*, Springer, NY.

Boudreau, B.P.; Bennett, R.H. 1999. New Rheological and Porosity Equations for Steady-state Compaction. *American Journal of Science*. 299, 517-528.

Boudreau, B.P.; Imboden, D.M. 1987. Mathematics of tracer mixing in sediments. 3. The theory of nonlocal mixing within sediments. *American Journal of Science*. 287, 693-719.

Brenner, R.C.; Magar, V.S.; Ickes, J.A.; Abbott, J.E.; Stout, S.A.; Crecelius, E.A.; Bingler, L.S. 2002. Characterization and FATE of PAH-Contaminated Sediments at the Wyckoff/Eagle Harbor Superfund Site. *Environmental Science and Technology*. 36, 2605-2613.

Brenner, R.C.; Magar, V.S.; Ickes, J.A.; Foote, E.A.; Abbott, J.E.; Bingler, L.S.; Crecelius, E.A. 2004. Long-Term Recovery of PCB-Contaminated Surface Sediments at the Sangamo-Weston/Twelvemile Creek/Lake Hartwell Superfund Site. *Environmental Science and Technology*. 38, 2328-2337.

Byrne, G.D.; Hindmarsh, A.C. 1987. Stiff ODE solvers: A review of current and coming attractions. *Journal of Computational Physics*. 70, 1-62.

Cairns, J., Jr., A.V. Nebeker, J.H. Gakstatter and W. Griffis. 1984. Toxicity of copper-spiked sediments to freshwater invertebrates. *Environ. Toxicol. Chem.*, 3: 435-446.

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). 1995. Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. CCME EPC-98E. Prepared by Environment Canada, Guidelines Division, Technical Secretariat of the CCME Task Group on Water Quality Guidelines, Ottawa.

Chang, P.; Wilke, C.R. 1955. Some Measurements of Diffusion in Liquids. *Journal of Physical Chemistry*. 59, 592-596.

Chapman, P.M. 1987. Marine sediments toxicity tests. In: *Symposium on Chemical and Biological Characterization of Sludges, Sediments, Dredge Spoils and Drilling Muds*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA. ASTM STP 976: 391-402.

Charlesworth, S.M.; Foster, I.D.L. 1999. Sediment budgets and metal fluxes in two contrasting urban lake catchments in Coventry, UK. *Applied Geography*. 19, 199-210.

Cheng, H.C.; Fen, C.S. 2006. A web-based distributed problem-solving environment for engineering applications. *Advances in Engineering Software*. 37, 112-128.

Chiou, C.T.; Peters, L.J.; Freed, V.H. 1979. A physical concept of soil-water equilibria for non-ionic organic compounds. *Science*. 206, 831-832.

Chiou, C.T.; Malcolm, R.L.; Brinton, T.I.; Kile, D.E. 1986. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environmental Science and Technology*. 20, 502-508.

Ciborowski, J.J.H. and L.D. Corkum. 1988. Organic contaminants in adult aquatic insects of the St. Clair and Detroit rivers, Ontario, Canada. *J. Great Lakes Res.*, 14: 148-156.

Crank, J. 1975. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press: Oxford, England.

Cunningham, B.P. 2002. Influence of tubificid oligochaetes on the fate of pyrene in contaminated sediment. PhD Thesis. Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana, USA.

Davis, J.A. 2003. The Long Term Fate of PCBs in San Francisco Bay. SFEI Contribution 47. San Francisco Estuary Institute.

Day, Robert W. 2000. Geotechnical Engineer's Portable Handbook; McGraw-Hill.

De Wolf, P.; Baeteman, M. 1991. Ecological impact of dredged material disposal in Belgian coast waters. In: Characterisation and treatment of contaminated dredged material. Proceedings of CATS Congress. Antwerpen (Belgium): Technological Institute of the Royal Flemish Society of Engineers (K VIV); 13-24.

Devol, A.H.; Christensen, J.P. 1993. Benthic fluxes and nitrogen cycling in sediments of the continental margin of the eastern North Pacific. *Journal of Marine Research*. 51, 345-372.

Domenico, P.A.; Palciauskas, V.V. 1979. The volume-averaged mass-transport equation for chemical diagenetic models. *Journal of Hydrology*. 43, 427-438.

Dueri, S., Therrien, R., Locat, J. 2002. Simulation of the migration of dissolved contaminants through a subaqueous capping layer: model development and application for as migration. *Journal of Environmental Engineering Science*, 2, 213-226.

Eek, E. 2008. Mechanisms of contaminant transport and the effect of containment of contaminated sediments, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo, Oslo. 57.

Eek, E.; Cornelissen, G.; Kibsgaard, A.; Breedveld, G.D. 2008. Diffusion of PAH and PCB from contaminated sediments with and without mineral capping; measurement and modelling. *Chemosphere*. 71, 1629-1638.

Edgar, P.J.; Hursthouse, A.S.; Matthews, J.E.; Davies, I.M. 2003. An investigation of geochemical factors controlling the distribution of PCBs in intertidal sediments at a contamination hot spot, the Clyde Estuary, UK. *Applied Geochemistry*. 18, 327-338.

Eggleton, J.; Thomas, K.V. 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*. 30, 973-980.

El fantroussi, S.; Naveau, H.; Agathos, S.N. 1998. Anaerobic dechlorinating bacteria. *Biotechnol. Prog.* 14, 167-188.

Farley, K.J.; Germann, G.G.; Elzerman, A.W. 1994. Differential weathering of PCB congeners in Lake Hartwell, South Carolina. In *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*; Baker, L.A., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 575- 600.

Feleke Arega and Earl Hayter.2006. Coupled consolidation and contaminant transport model for simulating migration of contaminants through the sediment and a cap. *Applied Mathematical Modelling* 32, 2413-2428.

- Fetter C.W. 1988. Applied Hydrogeology, Second Edition; Chapter 10; Macmillan.
- Forstner, U. 1989 Contaminated sediments: lectures on environmental aspects of particle-associated chemicals in aquatic systems. Berlin: Springer-Verlag.
- Forster, S.; Graf, G.; Kitlar, J.; Powilleit, M. 1995. Effects of bioturbation in oxic and hypoxic conditions: a microcosm experiment with a North Sea sediment community. Marine Ecology Progress Series. 116, 153-161.
- Foster, D.L.; Charlesworth, S.M.; Keen, D.H. 1991. A comparative study of heavy metal contamination and pollution in four reservoirs in the English Midlands, UK. Hydrobiologia. 214, 155-162.
- Fountain, J.C. 1998. Technologies for Dense Nonaqueous Phase Liquid Source Zone Remediation, Ground Water Remediation Technology Analysis Center, Technology Evaluation Report, 70.
- Francois, F.; Poggiale, J.C.; Durbec, J.P.; Stora, G. 1997. A New Approach for the Modelling of Sediment Reworking Induced by a Macrobenthic Community. Acta Biotheoretica. 45, 295-319.
- Francois, F.; Poggiale, J.C.; Durbec, J.P.; Stora, G. 2001. A new model of bioturbation for a functional approach to sediment reworking resulting from macrobenthic communities. In Organism-Sediment Interactions; Aller, J.Y., Woodin, S.A., Aller, R.C., Eds.; University of South Carolina Press: 75-88.
- Friedrich, J.; Karslioglu, M.O. 2003. Updating Fortran programs and other legacy code to an interactive window platform. Computers & Geosciences. 29, 1091-1100.
- Gardiner, C.W. 1985. Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and Natural Sciences. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg.
- Germann, G.G., 1988. The distribution and mass loading of polychlorinated biphenyls in Lake Hartwell sediments. Thesis (MS). Clemson University.
- Giesy, J.P., R.L. Graney, J.L. Newsted, C.J. Rosiu, A. Benda, R.G. Kreis, Jr. and F.J. Horvath. 1988. Comparison of three sediment bioassay methods using Detroit River sediments. Environ. Toxicol. Chem., 7: 483-498
- Giesy, J.P. and R.A. Hoke. 1989. Freshwater sediment toxicity bioassessment: rationale for species selection and test design. J. Great Lakes Res., 15: 539-569.
- Giesy, J.P. and Hoke R.A. 1990. Freshwater Sediment Quality Criteria: Toxicity Bioassessment. In: Baudo R., Giesy J. and Muntau H. Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants. Lewis Publ.: 265-348.
- Glud, R.N.; Fenchel, T. 1999. The Importance of Ciliates for Interstitial Solute Transport in Benthic Communities. Marine Ecology Progress Series. 186, 93.

Go, J. 2009. Numerical Modelling of Organic Contaminant Reaction and Transport in Bed-sediments. PhD Thesis. University College London, London, UK.

Go J., D. J. Lampert, J. A. Stagemann, D. Reible. 2009. Prediction contaminant fate and transport in sediment caps: Mathematical modeling approaches. *Applied Geochemistry*. 24, 1347-1353.

Go J., Bortone I., Di Natale M., Musmarra D., Muggeridge A. and Smalley C. 2013. Modelling large scale fluid mixing in crystalline bedrock, Outokumpu Finland using $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope with implications for deep geological disposal studies. To be submitted to *Applied Geochemistry*.

Goldberg, E.D.; Koide, M. 1962. Geochronological studies of deep-sea sediments by the Io/Th method. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 26, 417-450.

Hammond, D.E.; Fuller, C.; Harmon, D.; Hartman, B.; Korosec, M.; Miller, L.G.; Rea, R.; Warren, S.; Berelson, W.; Hager, S.W. 1985. Benthic fluxes in San Francisco Bay. *Hydrobiologia (Historical Archive)*. 129, 69-90.

Harrad, S.J.; Sewart, A.P.; Alcock, R.; Boumphrey, R.; Burnett, V.; Duarte-Davidson, R.; Halsall, C.; Sanders, G.; Waterhouse, K.; Wild, S.R.; Jones, K.C. 1994. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: Sinks, sources and temporal trends. *Environmental Pollution*. 85, 131-146.

Hassanizadeh, M.; Gray, W.G. 1979. General conservation equations for multi-phase systems: 2. Mass, momenta, energy, and entropy equations. *Advances in Water Resources*. 2, 191-203.

Hassanizadeh, S.M.; Gray, W.G. 1989. Boundary and interface conditions in porous media. *Water Resources Research*. 25, 1705-1715.

Hayduk, W.; Laurie, H. 1974. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *American Institute of Chemical Engineering Journal*. 20, 611-615.

Hazardous Substance Research Center/South & Southwest (HSRC/S&SW). 2004. Research Brief, 28, Site Characterization and Cap Placement Activities in Anacostia River Active Capping Demonstration, July 2004.

Helsgaun, K. 2001. jDisco - a Java framework for combined discrete and continuous simulation. *DATALOGISKE SKRIFTER (Writings on Computer Science)*, Roskilde University.

Herrenkohl, M.J., Lunz, J.D., Sheets, R.G., and Wakeman, J.S. 2001. Environmental Impacts of PAH and Oil Release as a NAPL or as Contaminated Pore Water from the Construction of a 90-cm In-Situ Isolation Cap. *Environmental Science and Technology*, 35 (24), 4927-4932.

Holthaus, K.I.E.; Johnson, A.C.; Jurgens, M.D.; Williams, R.J.; Smith, J.J.L.; Carter, J.E. 2002. The potential for estradiol and ethinylestradiol to sorb to suspended and bed sediments in some english rivers. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 21, 2526-2535.

Moo-Young, H.; Myers, T.; Tardy, B.; Ledbetter, R.; Vanadit-Ellis, W.; Sellasie, K. 2001. Determination of the environmental impact of consolidation induced convective transport through capped sediment. *Journal of Hazardous Materials*. 85, 53-72.

Hudson-Edwards, K.; Macklin, M.; Taylor, M. 1997. Historic metal mining inputs to Tees river sediment. *Science of The Total Environment*. 194-195, 437-445.

Huettel, M.; Ziebis, W.; Forster, S.; Luther III, G.W. 1998. Advective Transport Affecting Metal and Nutrient Distributions and Interfacial Fluxes in Permeable Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 62, 613-631.

Huettel, M.; Webster, I.T. 2001. Porewater Flow in Permeable Sediments. In *The Benthic Boundary Layer, Transport Processes and Biogeochemistry*; Boudreau, B.P., Jorgensen, B.B., Eds.; Oxford University Press, Inc.: New York, 144-179.

Huettel, M.; Roy, H.; Precht, E.; Ehrenhauss, S. 2003. Hydrodynamical impact on biogeochemical processes in aquatic sediments. *Hydrobiologia*. 494, 231-236.

Jennifer, M.B.; John, N.L. 1994. Anthropogenic heavy metal inputs to lowland river systems, a case study. *The River Stour, U.K. Water, Air, & Soil Pollution*. V78, 279-296.

Johnson, A.C.; White, C.; Besien, T.J.; Jurgens, M.D. 1998. The sorption potential of octylphenol, a xenobiotic oestrogen, to suspended and bed-sediments collected from industrial and rural reaches of three English rivers. *Science of The Total Environment*. 210-211, 271-282.

Jones, R. A., and G. F. Lee, 1978. Evaluation of the Elutriate Test as a Method of Predicting Contaminant Release during Open Water Disposal of Dredged Sediment and Environmental Impact of Open Water Dredged Material Disposal, Vol. I: Discussion. Technical Report D-78-45, US Army Corps of Engineers WES, Vicksburg, MS.

Jones, K.C.; Duarte-Davidson, R.; Cawse, P.A. 1995. Changes in the PCB Concentration of United Kingdom air between 1972 and 1992. *Environmental Science and Technology*. 29, 272-275.

Jorgensen, B.B.; Boudreau, B.P. 2001. Diagenesis and sediment-water exchange. In *The Benthic Boundary Layer, Transport Processes and Biogeochemistry*; Boudreau, B.P., Jorgensen, B.B., Eds.; Oxford University Press, Inc.: New York, 211-244.

Karapanagioti, H.K.; Kleineidam, S.E.; Sabatini, D.A.; Grathwohl, P.; Ligouis, B.D. 2000. Impacts of Heterogeneous Organic Matter on Phenanthrene Sorption: Equilibrium and Kinetic Studies with Aquifer Material. *Environmental Science and Technology*. 34, 406-414.

Karickhoff, S.W.; Brown, O.S.; Scott, T.H. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*. 13, 241-248.

Kavanaugh, M.C.; Leckie, J.O. 1980. *Particulates in water: Characterization, Fate, Effects and Removal*. Advanced Chemistry Series 189, 282 pp. Washington, D.C.: American Chemical Society.

King, A.J.; Readman, J.W.; Zhou, J.L. 2004. Dynamic behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brighton marina, UK. *Marine Pollution Bulletin*. 48, 229-239.

Kleineidam, S.E.; Rogner, K.N.; Ligouis, B.D.; Grathwohl, P. 1999. Organic Matter Facies and Equilibrium Sorption of Phenanthrene. *Environmental Science and Technology*. 33, 1637-1644.

Knight, A.W. 1984. The evaluation of contaminated sediments employing selected benthic freshwater invertebrates. Final Report of the USEPA Cooperative Agreement No. CR -808424. University of California, Davis, CA. USEPA, Environmental Research Laboratory, Corvallis, OR.

Kokkonen, T.; Jolma, A.; Koivusalo, H. 2003. Interfacing environmental simulation models and databases using XML. *Environmental Modelling & Software*. 18, 463-471.

Koretsky, C.M.; Meile, C.; Van Cappellen, P. 2002. Quantifying bioirrigation using ecological parameters: a stochastic approach. *Geochemical Transactions*. 3, 17-30.

Kuhrts, C.; Fennel, W.; Seifert, T. 2004. Model studies of transport of sedimentary material in the western Baltic. *Journal of Marine Systems*. 52, 167-190.

la Penna, G.; Intrigila, B.; Laurenzi, A.R.; Orefice, S. 2006. An XML environment for scenario based requirements engineering. *Journal of Systems and Software*. 79, 379-403.

LaGrega, M.D.; Buckingham, P.L.; Evans, J.C. 2001. *Hazardous Waste Management*, 2nd ed. McGraw Hill, Boston, MA.

Lampert, D.L.; Reible, D.D. 2006. Steady-state design model of concentrations and fluxes in a sediment cap. In AICHE Annual Meeting; San Francisco, California, November 12.

Lampert, D.J.; D. D. Reible. 2009. An Analytical Modeling Approach for Evaluation of Capping of Contaminated Sediments, Soil and Sediment Contamination: An International Journal. 18, 4, 470-488.

Law, R.J.; Kelly, C.A.; Baker, K.L.; Langford, K.H.; Bartlett, T. 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments, mussels and crustacea around a former gasworks site in Shoreham-by-Sea, UK. *Marine Pollution Bulletin*. 44, 903-911.

LeBas, G. 1915. *The Molecular Volumes of Liquid Chemical Compounds*. Monograph Longmans, Green.

Lee, G.F.; Jones, R.A.; Saleh, F.Y.; Mariani, G.M.; Homer, D.; HButler, S.S.; Bandyopadhyay, P. 1978. Evaluation of the Elutriate Test as a Method of Predicting Contaminant Release During Open Water Disposal of Dredged Sediment and Environmental Impact of Open Water Dredged Material Disposal. Volume II: Data Report. U.S. Army Corps of Engineers, Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS. Technical Report. 78-45.

Leenheer, J.A. 1991. Organic substance structure that facilitate contaminant transport and transformation in aquatic sediments. In *Organic substances in sediments and water*, Vol. 1, Humics and soils, Baker, R.A., Ed.; Lewis Publishers: Michigan.

Li, Y.; Cleall, P.J. 2010. Analytical Solutions for Contaminant Diffusion in Double-layered Porous Media, *ASCE Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. 136, 11, 1542-1554.

Li, Y.; Cleall, P.J. 2011. Analytical Solutions for the Advection-dispersion Solute Transport Equation in Double-layered Finite Porous Media, *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*. 35, 4, 438-460.

Li, S.-G.; Liu, Q. 2003. Interactive Groundwater (IGW): An innovative digital laboratory for groundwater education and research. *Computer Applications in Engineering Education*. 11, 179-202.

Lin, C.-H.M.; Pedersen, J.A.; Suffet, I.H. 2003. Influence of aeration on hydrophobic organic contaminant distribution and diffusive flux in estuarine sediments. *Environmental Science and Technology*. 37, 3547-3554.

Liu, C.; Ball, W.P.; Ellis, J.H. 1998. An Analytical Solution to the One-Dimensional Solute Advection-Dispersion Equation in Multi-Layer Porous Media. *Transport in Porous Media*. 30, 25-43.

Liu, G.Q.; Zhang, G.; Li, X.D.; Li, J.; Peng, X.Z.; Qi, S.H. 2005. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from the Pearl River Estuary, South China. *Marine Pollution Bulletin*. 51, 912-921.

Long, J.L.A.; House, W.A.; Parker, A.; Rae, J.E. 1998. Micro-organic compounds associated with sediments in the Humber rivers. *Science of The Total Environment*. 210-211, 229-253.

Lord, R.A.; Morgan, P.A. 2003. Metal Contamination of Active Stream Sediments in Upper Weardale, Northern Pennine Orefield, UK. *Environmental Geochemistry and Health*. V25, 95-104.

McClung, R.E.D.; Kivelson, D. 1968. ESR Linewidths in Solution. V. Studies of Spin-Rotational Effects Not Described by Rotational Diffusion Theory. *The Journal of Chemical Physics*. 49, 3380-3391.

McDonald D.D., 1994. Development of an approach to assessing sediment quality in Florida coastal waters, Volume II: Development of The Sediment Quality Assessment Guidelines.

McDonald, D.D.; Ingersoll, C. G.; Berger, T.A. 2000. Development and evaluation of consensusbased sediment quality guidelines for fresh water ecosystem, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 39, 20-31.

Magar, V.S., Brenner, R.C., Johnson, G.W., Quensen III, J.F., 2005a. Long-term recovery of PCB-contaminated sediments at the Lake Hartwell Superfund site: PCB dechlorination. 2. Rates and extent. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3548-3554.

Magar, V.S., Johnson, G.W., Brenner, R.C., Quensen III, J.F., Foote, E.A., Durell, G., Ickes, J.A., Peven-McCarthy, C., 2005b. Long-term recovery of PCB-contaminated sediments at the Lake Hartwell Superfund site: PCB dechlorination. 1. End-member characterization. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3538–3547.

Malueg, K.W., G.S. Schuytema, J.H. Gakstatter and D.F. Krawczyk. 1983. Effect of *Hexagenia* on *Daphnia* response in sediment toxicity tests. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2: 73-82.

Matisoff, G.; Wang, X. 1998. Solute transport in sediments by freshwater infaunal bioirrigators. *Limnology and Oceanography*. 43, 1487-1499.

Merrington, G.; Alloway, B.J. 1994. The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the U.K. *Applied Geochemistry*. 9, 677-687.

Meysman, F.J.R.; Boudreau, B.P.; Middelburg, J.J. 2003. Relations Between Local, Nonlocal, Discrete and Continuous Models of Bioturbation. *Journal of Marine Research*. 61, 391-410.

Meysman, F.J.R.; Boudreau, B.P.; Middelburg, J.J. 2005. Modeling reactive transport in sediments subject to bioturbation and compaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 69, 3601-3617.

Millington, R.J.; Quirk, J.M. 1961. Permeability of porous solids. *Transaction of the Society*. 57, 1200-1207.

Murphy, P.; Marquette, A.; Reible, D.D.; Lowry, G.V. 2006. Predicting the performance of activated carbon- coke-, and soil-amended thin layer sediment caps. *Journal of Environmental Engineering*. 132, 787-794.

Naf, C.; Broman, D.; Axelman, J. 1994. Characterisation of the PAH load outside an aluminium smelter on the Swedish Baltic coast. *Science of The Total Environment*. 156, 109-118.

Nebeker, A.V.; Marchini S. 2005. Ecotossicologia e qualità delle acque. *Ann Ist Super Sanità*. 41, 3, 371-379.

Neuman, S. 1990. Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geologic media. *Water Resources Research*. 26, 1749-1758.

Newell, R. C., Seiderer, L. J. & Hitchcock, D. R. 1998. The impact of dredging works in coastal waters: a review of the sensitivity to disturbance and subsequent recovery of biological resources on the sea bed. *Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev.*, 36, 127.178.

Nguyen, V.V.; Gray, W.G.; Pinder, G.F.; otha, J.F.; rerar, D.A. 1982. A theoretical investigation on the transport of chemicals in reactive porous media. *Water Resources Research*. 18, 1149-1156.

Niesner, R.; Heintz, A. 2000. Diffusion coefficients for aromatics in aqueous solution. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 45, 1121-1124.

Nogotov, E.F. 1978. Applications of numerical heat transfer. UNESCO Hemisphere Publishing Corp.:

NRC. 1997. Contaminated Sediments in Ports and Waterways: Cleanup Strategies and Technologies. National Academy Press: Washington, D.C.

Owens, P.N.; Walling, D.E.; Carton, J.; Meharg, A.A.; Wright, J.; Leeks, G.J.L. 2001. Downstream changes in the transport and storage of sediment-associated contaminants (P, Cr and PCBs) in agricultural and industrialized drainage basins. *Science of The Total Environment*. 266, 177-186.

Page-Jones, M. 2000. Fundamentals of Object-Oriented Design in UML. Dorset House Publishing: New York, NY.

Pakdeesusuk, U., Lee, C.M., Coates, J.T., Freedman, D.L., 2005. Assessment of natural attenuation via in situ reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in sediments of the Twelve Mile Creek arm of Lake Hartwell, SC. *Environ. Sci. Technol.* 39, 945-952.

Palermo, M. R., Clausner, J. E., Rollings, M. P., Williams, G. L., Myers, T. E., Fredette, T. J., and Randall, R. E. 1998. Guidance for subaqueous dredged material capping, Technical Report DOER-1, U. S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS.

Pirrie, D.; Power, M.R.; Rollinson, G.; Camm, G.S.; Hughes, S.H.; Butcher, A.R.; Hughes, P. 2003. The spatial distribution and source of arsenic, copper, tin and zinc within the surface sediments of the Fal Estuary, Cornwall, UK. *Sedimentology*. 50, 579-595.

Power, B. 2002. Scoping Study - Sediments in England and Wales: Nature and Extent of the Issues, Final Report Environment Agency, Bristol, UK.

Power, E.A.; Chapman, P.M. 1992. Assessing sediment quality. In: Burton GA (ed), *Sediment toxicity assessment*, Lewis Publishers, Boca Raton.

Pretty, J.N.; Mason, C.F.; Nedwell, D.B.; Hine, R.E.; Leaf, S.; Dils, R. 2003. Environmental Costs of Freshwater Eutrophication in England and Wales. *Environmental Science and Technology*. 37, 201-208.

Reddy, K.A.; Doraiswamy, L.K. 1967. Estimating Liquid Diffusivity. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 6, 77-79.

Reible, D. D., Constant, W. D., and Zhu, Y. 2004. Update on reactive capping project in the Anacostia River, RTDF Workshop, Baltimore, MD, February 19, 2004.

Reible D. D. and Lowry, G. V. 2005. Active capping of contaminated sediments, Presented at AIChE Annual Meeting (Cincinnati, OH).

Reible, D.D.; Simpson-Kiehl, C.; Marquette, A. 2006. Contaminant Processes in Sediments. In *Sedimentation Engineering: Theory, Measurements, Modeling, and Practice*; Vanoni, V.A., Ed.; American Society of Civil Engineers: Reston, Virginia.

Ricci Lucchi F. 1980. Sedimentologia, Parte II Processi e meccanismi di sedimentazione - Clueb, 222.

Rhoads, D.C. 1974. Organism sediment relations on the muddy sea floor. *Oceanography & Marine Biology Annual Reviews*. 12, 263.

Rubin, J. 1983. Transport of reacting solutes in porous media; relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions. *Water Resources Research*. 19, 1231-1252.

Ruiz, C.E.; Aziz, N.M.; Schroeder, P.R. 2001. RECOVERY: A contaminated sediment-water interaction model. *Environmental Modeling and Assessment*. 6, 151-158.

Ruiz, C.E.; Schroeder, P.R. 2001. Assessment of contaminant isolation at Duwamish, Wash., capping site verifies RECOVERY prediction strength. *Dredging Research*. 4, 1-4.

Rutgers van der Loeff, M.M. 1981. Wave effects on sediment water exchange in a submerged sand bed. *Netherlands Journal of Sea Research*. 15, 100-112.

Sabljić, A.; Gusten, H.; Verhaar, H.; Hermens, J. 1995. QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of log KOC vs. log KOW correlations. *Chemosphere*. 31, 4489-4514.

Salomons, W., and U. Forstner. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part 2. Evaluation of environmental impact. *Environ. Technol. Lett.* 1506-517.

Salomons, W., N.M. de Rooij, H. Kerdijk and J. Bril. 1987. Sediments as a source for contaminants. *Hydrobiologia*, 149: 13-30.

Sastri, S.; Mohanti, S.; Rao, K. 1996. Liquid volume at normal boiling point. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 74, 170-172.

Schiesser, W.E. 1991. *The Numerical Method of Lines: Integration of Partial Differential Equations*. Academic Press: San Diego, CA.

Schloesser, D.W. 1988. Zonation of mayfly nymphs and caddisfly larvae in the St. Marys River. *J. Great Lakes Res.*, 14: 227-233.

Shampine, L.F.; Gear, C.W. 1979. A user's view of solving stiff ordinary differential equations. *SIAM Review*. 21, 1-17.

Sherwood, C.R.; Drake, D.E.; Wiberg, P.L.; Wheatcroft, R.A. 2002. Prediction of the fate of p,p'-DDE in sediment on the Palos Verdes shelf, California, USA. *Continental Shelf Research*. 22, 1025-1058.

Shull, D. 2001. Transition-matrix model of bioturbation and radionuclide diagenesis. *Limnology and Oceanography*. 46, 905-916.

Simpson, C.D.; Harrington, C.F.; Cullen, W.R.; Bright, D.A.; Reimer, K.J. 1998a. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contamination in Marine Sediments near Kitimat, British Columbia. *Environmental Science and Technology*. 32, 3266-3272.

Sincovec, R.F.; Madsen, N.K. 1975. Software for nonlinear partial differential equations. *ACM Transactions on Mathematical Software*. 1, 232-260.

Sivey, J.D.; Lee, C.M. 2007. Polychlorinated biphenyl contamination trends in Lake Hartwell, South Carolina (USA): Sediment recovery profiles spanning two decades. *Chemosphere*. 66, 1821-1828.

Slattery, J.C. 1967. General Balance Equation for a Phase Interface. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 6, 108-115.

Soetaert, K.; Herman, P.M.J.; Middelburg, J.J.; Heip, C.H.R.; deStigter, H.S.; van Weering, T.C.E.; Epping, E.; Helder, W. 1996. Modeling ²¹⁰Pb-derived mixing activity in ocean margin sediments: Diffusive versus nonlocal mixing. *Journal of Marine Research*. 54, 1207-1227.

Sturgis, T., Gunnison, D. 1988. A Procedure for Determining Cap thickness for Capping Subaqueous Dredged Material Deposits, Environmental Effects of Dredging Technical Note, EEDP-01-9. U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS.

Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M.; Imboden, D.M. 1993. *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons: New York.

Tack, F.M.G., Singh, S.P. & Verloo, M.G. (1998). Heavy metal concentrations in consecutive saturation extracts of dredged sediment derived surface soils. *Environ. Pollut.*, 103, 109-115.

Tahey, T.M.; Duineveld, G.C.A.; Berghuis, E.M.; Helder, W. 1994. Relation between sediment-water fluxes of oxygen and silicate and faunal abundance at continental shelf, slope and deep-water stations in the northwest Mediterranean. *Marine Ecology Progress Series*. 104, 119-130.

Tessier, A. and P.G.C. Campbell. 1987. Partitioning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149: 43-52.

Thibodeaux, L.J. 1996. *Environmental Chemodynamics*. John Wiley & Sons, Inc.: New York.

Thibodeaux, L.J.; Valsaraj, K.T.; Reible, D.D. 2001. Bioturbation-Driven Transport of Hydrophobic Organic Contaminants from Bed Sediment. *Environmental Engineering Science*. 18, 215-223.

Thibodeaux, L.J.; Bierman, V.J. 2003. The Bioturbation-Driven Chemical Release Process. *Environmental Science and Technology*. 37, 252A-258A.

Thoma, G. J., Reible, D. D., Valsaraj, K. T., and Thibodeaux, L. J. 1993. Efficiency of capping contaminated sediments in Situ. 2. Mathematics of diffusion-adsorption in the capping layer, *Environ. Sci. Technol.* 27, 2412-2419.

Thomas, K.V.; Hurst, M.R.; Mathiessen, P.; Waldock, M.J. 2001. Characterization of estrogenic compounds in water samples collected from United Kingdom. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 20, 2165-2170.

Trauth, M.H. 1998. TURBO: a dynamic-probabilistic simulation to study the effects of bioturbation on paleoceanographic time series. *Computers & Geosciences*. 24, 433-441.

Thoms, S.R., Matisoff, G., McCall, P.L., Wang, X. 1995. Models for alteration of sediments by benthic organisms Project 92-NPS-2. Water Environment Research Foundation.

Tyler, A.O.; Millward, G.E. 1996. Distribution and partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in the Humber Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin*. 32, 397-403.

Tzur, Y. 1971. Interstitial Diffusion and Advection of solutes in Accumulating Sediments. *Journal of Geophysical Research - Oceans and Atmospheres*. 76, 4208-4211.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 1983. Environmental Transport and Transformation of Polychlorinated Biphenyls EPA 560/5-83-025.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 1985. National Perspective on Sediment Quality EPA Contract No. 68-01-6986.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 1988. An Overview of Sediment Quality in the United States EPA 905/9-88/002.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I, Human Health Evaluation Manual (Part A). Interim Final EPA/540/1-89/002. Washington, DC.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 1994. Superfund Record of Decision: Sangamo-Weston/Twelvemile Creek/Lake Hartwell Site, Pickens, SC: Operable Unit 2 EPA/ROD/RO4-94/178.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 1996. PCBs: Cancer Dose-Response Assessment and Application to Environmental Mixtures EPA/600/P-96/001F.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 1997a. National Sediment Quality Survey: Assesses the probability of associated adverse human or ecological effects with contaminated sediment based on a weight-of-evidence evaluation EPA 823-R-97-006.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 1997b. The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States: Volume 1: National Sediment Quality Survey EPA 823-R-97-006.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 1998a. EPA's contaminated sediment management strategy EPA-823-R-98-001.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 1998b. EPA's monitored natural attenuation policy 308.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 2000. Waste Minimization Prioritization Tool: Background Document For The Tier III PBT Chemical List. Appendix A: WMPT Summary Spreadsheet.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 2004a. Active Capping Demonstration on Anacostia River, Technology News and Trends, Issue 12, May 2004.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 2004b. National Priority List Lake Hartwell site narrative. <http://www.epa.gov/region4/waste/npl/nplsc/sangamsc.htm> (accessed May 2004).

US Environmental Protection Agency (US EPA). 2005a. Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites EPA 540-R-05-012.

US Environmental Protection Agency (US EPA). 2005b. Fiscal Year Annual Report: Goal 3 - Land Preservation and Restoration.

US Environmental Protection Agency (US EPA) - Region 4. 2005c. Five-year review report for the Sangamo Weston/Twelve Mile Creek/Lake Hartwell PCB Contamination Superfund Site - Operable Unit One Pickens, Pickens County, South Carolina EPA ID: SCD003354412.

van der Wielen, L.; Zomerdijk, M.; Houwers, J.; Luyben, K. 1997. Diffusivities of organic electrolytes in water. *Chemical Engineering Journal*. 66, 111-121.

Volterra, L.; Bertolotti, A.; Gallo, L. 1994. Ecosistema rete. *Ingegneria Sanitaria*. 29-34.

Wainright, S.C.; Hopkinson, J. 1997. Effects of sediment resuspension on organic matter processing in coastal environments: A simulation model. *Journal of Marine Systems*. 11, 353-368.

Wang, X. Q., Thibodeaux, L. J., Valsaraj, K. T., and Reible, D. D. 1991. Efficiency of capping contaminated bed sediments in situ. 1. Laboratory-scale experiments on diffusion-adsorption in the capping layer, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1578-1584.

Wang, X.H.; Byun, D.S.; Wang, X.L.; Cho, Y.K. 2005. Modelling tidal currents in a sediment stratified idealized estuary. *Continental Shelf Research*. 25, 655-665.

Warren, N.; Allan, I.J.; Carter, J.E.; House, W.A.; Parker, A. 2003. Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments--a review. *Applied Geochemistry*. 18, 159-194.

Weber Jr., W.J.; DiGiano, F.A. 1996. *Process Dynamics in Environmental Systems*. Wiley-Interscience: New York.

Webster, I.T.; Taylor, J.H. 1992. Rotational dispersion in porous media due to fluctuating flow. *Water Resources Research*. 28, 109-119.

Wheatcroft, R.A.; Jumars, P.A.; Smith, C.R.; Nowell, A.R.M. 1990. A mechanistic view of the particulate biodiffusion coefficient - step lengths, rest periods and transport directions. *Journal of Marine Research*. 48, 177-207.

White, K.L. 1986. An overview of immunotoxicology and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Carcinogenesis Reviews*. C4, 163-202.

Wild, S.R.; Jones, K.C. 1995. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*. 88, 91-108.

Wolfe, S.A. 1989. Investigation of nearshore coastal conditions across an aggrading coastal shoreline in permafrost, Richards Island. N.W.T.-Unpublished MSc thesis. Department of Geological Sciences, Queen's University, Kingston, 188.

Wood, L.W. 1975. Role of oligochaetes in the circulation of water and solute across the mud-water interface. *Verhandlungen der Internationalen Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie*. 19, 1530-1533.

Woodhead, R.J.; Law, R.J.; Matthiessen, P. 1999. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments Around England and Wales, and Their Possible Biological Significance. *Marine Pollution Bulletin*. 38, 773-790.

Young, P.L. 1997. The longevity of minewater pollution: a basis for decision-making. *Science of The Total Environment*. 194-195, 457-466.

Youngblood, W.W.; Blumer, M. 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 39, 1303-1314.

Xia, G.; Ball, W.P. 1999. Adsorption-Partitioning Uptake of Nine Low-Polarity Organic Chemicals on a Natural Sorbent. *Environmental Science and Technology*. 33, 262-269.

Xing, B.; Pignatello, J.P. 1997. Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter. *Environmental Science and Technology*. 31, 792-799.

Zhou, J.L.; Fileman, T.W.; Evans, S.; Donkin, P.; Llewellyn, C.; Readman, J.W.; Mantoura, R.F.; Rowland, S.J. 1998. Fluoranthene and pyrene in the suspended particulate matter and surface sediments of the Humber Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin*. 36, 587-597.

Zhou, J.L.; Fileman, T.W.; House, W.A.; Long, J.L.A.; Mantoura, R.F.C.; Meharg, A.A.; Osborn, D.; Wright, J. 1999. Fluxes of Organic Contaminants from the River Catchment into, through and out of the Humber Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin*. 37, 330-342.

Riferimenti Normativi

Ex Decreto Ministeriale 6 Novembre 2003, N. 367 - "Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4, del D.Lgs. 11 maggio 1999, n. 152".

Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 - "Norme in materia ambientale" - (Supplemento Ordinario n. 96 alla Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14/04/2006).

Decreto Legislativo del 16 gennaio 2008, n. 4 - "Ulteriori disposizioni correttive ed integrative del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale" - (Supplemento Ordinario n. 24/L alla Gazzetta Ufficiale n.24 del 29/01/08).

Decreto Ministeriale Ambiente 14 aprile 2009, n. 56 - "Criteri tecnici per il monitoraggio dei corpi idrici - Articolo 75, Dlgs 152/2006".

Decreto Ministeriale 8 novembre 2010, n. 260 - "Regolamento recante i criteri tecnici per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali, per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del medesimo decreto legislativo. (11G0035)" (Gazzetta Ufficiale n. 30 del 7-2-2011 - Suppl. Ordinario n.31).

Direttiva del Consiglio del 18 marzo 1991, 91/156/CEE, che modifica la direttiva 75/442/CEE relativa ai rifiuti (Gazzetta ufficiale delle Comunità Europee n. L 78 del 26 marzo 1991).

Direttiva del Consiglio del 12 dicembre 1991, 91/689/CEE, relativa ai rifiuti pericolosi (Gazzetta ufficiale delle Comunità Europee n. L 377 del 31/12/1991).

Direttiva Della Commissione del 24 settembre 2004, 2004/95/CE, che modifica la direttiva 90/642/CEE del Consiglio per quanto riguarda le quantità massime di residui di bifentrin e di famoxadone in essa fissate (Gazzetta ufficiale delle Comunità Europee n. L 301/42 del 28/09/2004).

Direttiva Del Parlamento Europeo E Del Consiglio del 16 dicembre 2008, 2008/105/CE, relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive del Consiglio 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE, nonché modifica della direttiva 2000/60/CE del Parlamento europeo e del Consiglio Direttiva Europea (Gazzetta ufficiale delle Comunità Europee n. L 348/84 del 24/12/2008).

Direttiva Del Parlamento Europeo E Del Consiglio del 23 ottobre 2000, 2000/60/CE, che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque. (<http://europa.eu.int/scadplus/leg/it/lvb/l28002b.htm>)

Decisione n. 2455/2001/Ce del parlamento europeo e del consiglio, del 20 novembre 2001, relativa all'istituzione di un elenco di sostanze prioritarie in materia di acque e che modifica la direttiva 2000/60/CE. (<http://europa.eu.int/scadplus/leg/it/lvb/l28002b.htm>)

Convenzioni internazionali

OSPAR Commission, 1992. Convenzione per la prevenzione dell'ambiente marino del Nord- Est Atlantico. (http://www.ospar.org/eng/doc/OSPAR_Convention.zip)

UNEP-MAP, 1995. Convenzione per la Protezione dell'ambiente marino e della Regione costiera del Mediterraneo (Convenzione di Barcellona 1995). (http://www.unepmap.gr/Archivio/All_Languages/WebDocs/BC&Protocols/BC95_eng.pdf)

UNEP-MAP, 1995. Protocollo per la prevenzione e l'eliminazione dell'inquinamento nel Mar Mediterraneo prodotto da scarichi effettuati da navi e aerei o prodotto da incenerimento a mare (Protocollo dumping 1995).

(http://www.unepmap.gr/Archivio/All_Languages/WebDocs/BC&Protocols/Dumping95_eng.pdf)

IMO, 1996. Protocollo della Convenzione per la prevenzione dell'inquinamento marino generato dallo scarico in mare di rifiuti e altre sostanze e risoluzioni adottate. (<http://www.londonconvention.org/documents/lc72/PROTOCOL.pdf>)

IMO, 1997. Specific guidelines for assessment of dredged material. (<http://www.londonconvention.org/documents/guidelines/1%20-%20Dredged%20Material.pdf>)

IMO, 2000. Guidelines for the assessment of wastes or other matter that may be considered for dumping. (<http://www.londonconvention.org/documents/lc72/GENERIC-renumbered.RTF>)

UNEP-MAP, 2005. Linee guida per la movimentazione di materiali geologici inerti e incontaminati. (Guidelines for the dumping of inert).