Progetto MURST/CIPE "Sviluppo di modelli di simulazione"
Sottoprogetto: "Modellazione di fenomeni dipendenti dalla densita' per problemi d'inquinamento delle falde acquifere"
Workpackage 3

Contratto tra Ministero dell'Università Italiana
Progetto ISR8, C11-B
e CRS4 (Centro di Ricerca, Sviluppo e Studi Superiori in Sardegna)
stipulato in data 01/04/00

Elaborazione di modelli matematico-numerici per la simulazione di flusso e trasporto per problemi dipendenti dalla densita'

- Stato di avanzamento attività 3.1 -

C. Gallo & G. Lecca

CRS4, Cagliari

Indice

1 Introduzione

È oggi comunemente riconosciuta l'esigenza di disporre di metodi e tecniche per la valutazione dell'impatto ambientale dovuto alla presenza di sostanze contaminanti nelle acque sotterranee. Fra le principali cause di inquinamento delle falde acquifere e dei suoli si possono annoverare l'uso di pesticidi e fertilizzanti, l'interramento di scorie radioattive, gli scarichi industriali ed urbani, gli spandimenti volontari o accidentali di idrocarburi e solventi alogenati (NAPL, non-aqueous phase liquids, ovvero, liquidi non solubili in acqua), ecc. Si aggiunga inoltre lo sfruttamento non regolamentato (ad es. pompaggi eccessivi) delle falde acquifere in aree costiere nelle quali si puo' verificare il fenomeno dell'intrusione di acqua di mare, cioe' la presenza di acqua salmastra nel suolo dell'entroterra.

I fenomeni appene menzionati sono descrivibili mediante modelli matematici piu' o meno sofisticati, e possono essere schematicamente divisi come segue: problemi di flusso (determinazione del moto dell'acqua e/o di NAPL nelle falde e bacini sottoposte a forzanti diverse – piogga, evaporazione, pompaggio, ricarica, etc. – sia nella zone satura/profonda che nella zona insatura/superficiale); problemi di trasporto (determinazione del moto di soluti reattivi e non di varia provenienza trasportati nel sottosuolo dal moto d'insieme dell'acqua); flusso dipendente dalla densita' (flusso e trasporto accoppiati in cui la concentrazione dell'inquinante e' in grado di influenzare fortemente la densita' e, di conseguenza, il campo di moto, come, ad esempio, nel caso di moto multifase di liquidi immiscibili, o di acque con alte concentrazioni di sale disciolto).

L'inquinamento delle falde acquifere, dunque, viene formalizzato da un punto di vista matematico, come un insieme di equazioni di conservazione che governano il flusso e trasporto nei mezzi porosi. A causa della complessita' dei processi fisici e chimici coinvolti (eterogeneita' del suolo, fronti di concentrazioni molto ripidi, scale spaziali e temporali molto ampie, necessita' di grandi moli di dati idrogeologici, trattazione di geometrie irregolari e molto complesse, problemi di accoppiamento molto rigidi fra equazioni che descrivono problemi fortemente nonlineari), si richiede lo studio e lo sviluppo di metodi numerici adatti a risolvere in modo accurato ed efficiente l'insieme di equazioni che costituiscono il modello.

Scopo del sottoprogetto 3 e' lo studio delle strategie per il monitoraggio, il controllo e la gestione delle risorse idriche sotterranee. L'obiettivo riguarda in particolare l'applicazione di modelli matematico-numerici avanzati per la simulazione di vari fenomeni fisici/chimici/biologici che controllano l'inquinamento delle acque, e attraverso l'uso di moderni mezzi di gestione ed analisi (es, sistemi informativi geografici) dei dati raccolti da reti di monitoraggio ambientale.

Il presente rapporto descrive lo stato di avanzamento dell'attività 1 del sottoprogetto al termine del primo anno del progetto MURST/CIPE, ovvero la descrizione della modellazione di fenomeni di flusso e trasporto nel caso di fenomeni dipendenti dalla densita' (cioe' la presenza stessa dell'inquinante e' in grado di influenzare fortemente il campo di moto), con particolare riferimento al caso di dispersione di inquinanti immiscibili in acqua detti NAPL (liquidi organici in fase non acquosa, quali idrocarburi, solventi organici, liquidi oleosi, sostanze bitumose, etc.) passibili di biodegradazione ad opera della flora batterica naturalmente presente, di trasporto di inquinanti di inquinanti chimicamente reattivi nel sottosuolo (NaOH, e altri contaminantiin grado di influenzare il pH dell'ambiente circostante) e del caso di intrusione di acqua marina nel sottosuolo.

L'elaborato descrive dunque l'insieme delle equazioni e la formalizzazione degli algoritmi risolutivi dei modelli matematici e delle integrazioni modellistiche e numeriche dei modelli dei seguenti processi:

- inquinanti immiscibili in acqua;
- biodegradazione;
- intrusione di acqua marina;
- transporto in non-equilibrio.

Per alcuni dei precedenti vengono inoltre descritti gli sviluppi numerici per il calcolo della soluzione, mentre per gli altri si fa riferimento a rapporti tecnici già presenti disponibili al CRS4.

2 Equazioni multifase

2.1 Descrizione generale

L'importanza della modellistica multifase in campo ambientale e' spesso legata alla modellistica della biodegradazione, in quanto sono proprio gli inquinanti organici provenienti da olii e solventi quelli candidati ad essere degradati dalla flora batterica del terreno. Della modellistica della biodegradazione vengono presentate le equazioni in altra sezione. Nella presente si focalizza sulla formulazione matematica delle equazioni del flusso/transporto multifase nel terreno.

Il flusso multifase nei mezzi porosi viene descritto da un insieme di equazioni di conservazione della massa più u un insieme di relazioni costitutive che rendono esplicite le interazioni fra il fluido e fasi solide which make explicit the reciprocal interactions between fluid and solid phases [15]. Dette relazioni sono scritte per ogni fase e ogni componente. Per fase si intende una porzione omogenea di fluido, quali gas, fase acquosa e NAPL. Per componente si intendo uno dei componenti presente in una fase, quali acqua, olio e aria/vapore. In principio si potrebbe assumere che ogni componente è presente in ogni fase, in tal caso il modello si direbbe composizionatle, nel senso che le proprietà chimico-fisiche di ciascuna fase dipende dalla sua compsizione. Questo è pero' il caso più complesso dal punto di vista computazionale. In molti casi pratici, però, si possono fare molte semplificazioni che riducono la complessità del problema, riducendo il numero dei componenti e delle fasi di cui tenere conto.

2.2 Equazione di conservazione della fase

Le equazioni di conservazione delle fasi si possono scrivere come segue [15]:

$$\frac{\partial(\phi\rho_\alpha S_\alpha)}{\partial t} + \nabla\cdot(\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = \phi\sum_\beta E_{\alpha,\beta} \quad \alpha = g,l,n \tag{1}$$

ove ϕ [-] è la porosità, S_α [-] è la saturazione di fase, ρ [M/L^3] la densità di fase, $\mathbf{v}_\alpha$ [L/T] la velocità della fase α, $E_{\alpha,\beta}$ [M/L^{3}T] tiene conto dello scambio di massa dalla fase interfase β alla fase α. I pedici g,l,n indicano la fasi gassosa, acquosa e NAPL, rispettivamente. La velocità di fase è data dall'estensione della legge di Darcy per sistemi multifase [15]):

$$\mathbf{v}_\alpha = -\left[\frac{k_{r\alpha}\mathbf{K}}{\mu_\alpha}\cdot(\nabla P_\alpha + \rho_\alpha \mathbf{g})\right] \quad \alpha = g,l,n \tag{2}$$

ove P_α è la pressione [M/LT^2], $\mathbf{K}$ [L^2] è il tensore di permeabilità, $k_{r\alpha}$ è la permeabilità relativa, μ_α [M/LT] la permeabilità, e g [L/T^2] la gravità. Si noti che per quanto riguarda la coordinata verticale si è assunta come positiva l'orientazione verso l'alto.

2.3 Equazione di conservazione dei componenti

Generalmente, si assume che ciascun componente sia presente in ogni fase le cui proprietà dipendono dalla composizione. Per ogni componente di ogni fase si può scrivere:

$$\frac{\partial(\phi\rho_\alpha S_\alpha \omega_\alpha^i)}{\partial t} + \nabla\cdot\left(\rho_\alpha\omega_\alpha^i \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{J}_\alpha^i\right) = \phi\sum_\beta E^i_{\alpha,\beta} - \phi S_\alpha B^i_\alpha - (1-\phi)A^i_{ads} \quad \alpha = g,l,n \quad i = o,w,a \tag{3}$$

ove ω_α^i [-] è la frazione di massa del componente i nella fase, J_α^i [M/L^{2}T] è la componente di diffusione-dispersione basata sulla legge di Fick, B_α^i [M/L^{3}T] è il termine di biodegradazione, e $E^i_{\alpha,\beta}$ [M/L^{3}T] tiene conto dello scambio di massa del componente i dalla fase β alla fase α. Il termine A^i_{ads} [M/L^{3}T] tiene conto dell'adsorbimento dei del componente i e verrà discusso in sequito.

Caso di soluzioni diluite In molti casi, siamo interessati ai componenti che sono disciolti nella fase acquosa e la cui frazione di massa è molti piccola. In questo caso, variazione di concentrazione di detti componenti non cambia le proprietà di flusso di della fase. Sotto queste ipotesi, risulta più conveniente descrivere il trasporto usando la classica equazione di advezione/diffusione/dispersion:

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\phi S_l C_l^i)}{\partial t} \quad &+ \quad \nabla\cdot\left(C_l^i\mathbf{v}_l - \phi S_l \mathbf{D}^i_{h,l}\nabla C_l^i\right) = \phi\sum_\beta E^i_{l,\beta} - \phi S_l B_l^i \\ &-(1-\phi)A^i_{ads} \quad \beta = g,n \quad i = 1, N_{d.s.}\end{aligned} \tag{4}$$

in cui C_α^i [M/L^3] è la concentrazione della specie j nella fase α, $D^i_{h,\alpha}$ [M/L^{2}T] è il termine di diffusione/dispersione basato sulla legge di Fick, and B_α^i [M/L^{3}T] il termine di biodegradazione della specie i nella fase l. Il pedice $d.s.$ indica specie dissolte nella fase l.

2.4 Relazioni costitutive

Le relazioni costitutive sono funzioni che mettono in relazioni le variabili primarie delle equazioni di conservazione con quelle secondarie associate. Queste relazioni, necessarie per chiudere il sistema di equazioni, riguardano proprietà intensive ed estensive, quali saturazione di fase, permeabilità relative e pressione capillare. Qui di seguito viene data una breve descrizione di alcuni esempi di queste relazioni.

2.4.1 Relazioni pressione capillare/saturazione

Le curve di ritenzione per sistemi per sistemi acqua-NAPL-gas descrivono la relazione fra le saturazioni e le pressioni di fase del sistema. A questo proposito vengono introdotte le pressioni capillari, definite come differenze di pressioni fra interfacce di coppie di fase. Per sistemi acqua-NAPL-gas, vengono definite due pressioni capillari, ovvero, gas-NAPL e NAPL-acqua, ove si assume che l'ordine di bagnabilità descresca dall'acqua al NAPL al gas. Vengono definiti:

$$P_{c,nl} = P_n - P_l \tag{5}$$
$$P_{c,gn} = P_n - P_g \tag{6}$$

Nel caso più semplice, $P_{c,nl}$ and $P_{c,gn}$ [M/LT^2] sono funzioni della saturazione di fase:

$$P_{c,nl} = P_{c,nl}\left(S_n, S_l\right) \tag{7}$$
$$P_{c,gn} = P_{c,gn}\left(S_n, S_g\right) \tag{8}$$

Queste relazioni vengono rappresentate da funzioni tipo Brooks-Corey [28] o tipo van-Genuchten [23]. Come esempio si riporta la funzione di Brooks-Corey estesa al caso di sistemi multi-fase. Le curve di capillarità per sistemi multifase sono in genere ottenute da un appropriato "scaling" (cioè un adattamento secondo opportuna procedura non necessariamente lineare) della curve ottenute per sistemi bifase le cui curve possono essere misurate in modo diretto. Seguendo l'approccio riportato nel lavoro di *Parker et al.* (1987), queste relazioni sono date come funzioni inverse della saturazione (8), cioè le saturazioni sono funzioni delle pressioni capillari.

$$\overline{S}_l = \left[\frac{\beta_{nl} h_{nl}}{\psi_e}\right]^{-\lambda} \quad \text{se} \quad \beta_{nl} h_{nl} > \psi_e \tag{9}$$
$$\overline{S}_t = 1 \quad \text{se} \quad \beta_{nl} h_{nl} \leq \psi_e \tag{10}$$

$$\overline{S}_t = \left[\frac{\beta_{gn} h_{gn}}{\psi_e}\right]^{-\lambda} \quad \text{se} \quad \beta_{nl} h_{gn} > \psi_e \tag{11}$$
$$\overline{S}_t = 1 \quad \text{se} \quad \beta_{gn} h_{gn} \leq \psi_e \tag{12}$$

ove λ [-] è legato alla distribuzione delle dimensioni dei pori e ψ_e [L] è la pressione di entrata o "entry head", definita come la minima pressione di svuotamento per la quale la fase non bagnante esce in modo continuo dal mezzo poroso (per esempio fase gas o NAPL). $\overline{S}_l$ e $\overline{S}_t$

rappresentano la saturazione della fase acquosa e quella totale, rispettivamente, definite come segue:

$$\overline{S}_l = \frac{S_l - S_m}{1 - S_m} \quad (13)$$

$$\overline{S}_n = \frac{S_n}{1 - S_m} \quad (14)$$

$$\overline{S}_t = \frac{S_l + S_n - S_m}{1 - S_m} \quad (15)$$

ove S_m è la saturazione residua dell'acqua. Si definiscono i seguenti:

$$h_{nl} = P_{c,nl}/\rho_l g \quad (16)$$

$$h_{gn} = P_{c,gn}/\rho_l g \quad (17)$$

Si noti che ρ_l non cambia, dato che il sistema si assume isotermo. I fattori di scala β_{ij} [-] vengono definiti come segue:

$$\beta_{ij} = \frac{\sigma_{ij}}{\sigma_{gl}} \quad ij = nl, gn \quad (18)$$

ove σ_{ij} è la tensione superficiale all'interfaccia delle fase i e j. Relazioni più complesse che coinvolgono la tensione superficiale di interfase e fenomeni di isteresi, fenomeno effettivamente riscontrato nei casi reali, sono state studiate e il lettore può consultare la letteratura specializzata per una trattazione in dettaglio. [27, 20].

2.4.2 Relazioni permeabilità relativa/saturazione

Le permeabilità relative sono generalmente definite come funzione delle saturazioni di fase. Nel caso più semplice la saturazione di fase è l'unica variabile funzionale:

$$k_{rl} = k_{rl}(S_n, S_l) \quad (19)$$

$$k_{rn} = k_{rn}(S_n, S_l) \quad (20)$$

$$k_{rg} = k_{rg}(S_n, S_l) \quad (21)$$

Queste relazioni sono in genere descritte usando funzioni del tipo Brooks-Corey [28] o van-Genuchten[23]. Come esempio viene riportata l'estensione delle curve di Brooks-Corey per il caso di sistemi multifase usando il modello di Burdine [4].

$$k_{rl} = \left(\overline{S}_l\right)^{3+2/\lambda} \quad (22)$$

$$k_{rn} = \left(\overline{S}_n\right)^2 \left[\overline{S}_t^{1+2/\lambda} - \overline{S}_l^{1+2/\lambda}\right] \quad (23)$$

$$k_{rg} = \left(\overline{S}_g\right)^2 \left[1 - \overline{S}_t^{1+2/\lambda}\right] \quad (24)$$

Anche per il caso delle permeabilità relativa, relazioni più complesse e più vicine ai casi reali sono state ricavate per tenere conto dell'intrappolamento di NAPL e di gas, saturazione residua, etc. (per una descrizione dettagliata vedi *Lenhard and Parker* - 1987).

2.4.3 Relazioni di compatibilità

La chiusura finale del sistema si ottiene attraverso alcune relazioni di compatibilità che devono essere soddisfatte per il sistema in studio:

Saturazione

$$S_g + S_l + S_n = 1 \tag{25}$$

Frazioni di massa dei componenti

$$\sum_{i=a,w,o}^{N_{comp}} \omega_\alpha^i = 1 \qquad \alpha = g, l, n. \tag{26}$$

2.4.4 Meccanismi di trasferimento di massa

Transfer of organic carbon, nutrients, oxygen and/or other electron-acceptors to the bacteria occurs within the aqueous phase. Thus, the biodegradation process is greatly affected by flow, transport, and mass exchange processes. Mostly, only organic components dissolved in the aqueous phase are available to the bacteria. Thus, NAPL dissolution and dispersion/diffusion of dissolved organic matter in water play an important role in the control of biodegradation.

In this section, first equations governing these processes are presented and various possibilities are discussed. Next, the numerical solution of these equations and their implementation in a one-dimensional model are described.

2.5 Trasferimento di massa d'interfase ($E^i_{\alpha,\beta}$)

Il trasferimento di massa fra le diverse fasi nel caso di flusso in mezzi porosi è argomento di discussione e materia di ricerca attuale. In generale, questi fenomeni sono trascurati quando si simula il flusso multifase, sia per ragioni di complessità del sistema, sia per le implicazioni che hanno sul costo computaioznale generale.

Quest'approssimazione può essere ragionevole in molti casi, come, ad esempio, quando lo scambio di massa ‘e piccolo rispetto alla massa totale del fluido presente. In altri casi, invece, il non tener conto dello scambio di massa può comportare l'esecuzione di calcoli poco accurati. Nella modellistica, la dissoluzione ‘e comunemente quantificata sulla base di ripartizione all'equilibrio fra la fase NAPL e quella acquosa. In realtà, come mostrato da diversi studi sperimentali (vedi [29] ad esempio), la concentrazione dei componenti disciolti nelle varie fasi è sensibilmente più bassa rispetto a quanto previsto dai modelli di equilibrio. In queste condizioni, la concentrazione dell'olio nella fase acquosa derivante da dissoluzione della fase NAPL può essere descritta da una relazione di trasferimento di massa di tipo cinetico:

$$E_l^i = k_{do}\left(C_l^{i,eq} - C^i\right) \tag{27}$$

dove $C_l^{i,eq}$ è la concentrazione all'equilibrio della specie i nella fase α. La costante di velocità di trasferimento di massa k_{do} dipende generalmente da diversi parametri, quali velocità di flusso della fase acquosa, viscosità delle fasi, dimensione dei grani di suolo e temperatura. Tra le vaire formulazioni possibili per calcolare la la costante cinetica di dissoluzione di olio in fase acquosa è data dalla relazione di Gilland-Sherwood [2], che descrive il trasporto di massa attraverso lo strato limite liquido per flusso laminare (quale si può assumere il flusso nei mezzi porosi nella stragrande maggioranza dei casi).

2.6 Scambio di massa liquido-solido: adsorbimento

Il trasferimento di massa tra le fasi liquida e solida è inteso come la possibilità che i componenti di una fase entrino nella matrice solida ad una scala spaziale per la quale tale matrice è considerata come un continuo. Questo include sia fenomeni tipo diffusione negli interstizi e spazi vuoti all'interno dei grani di suolo, o fenomeni di intrappolamento chimico/elettrostatico che vanno sotto la definizione generale di adsorbimento.

This includes both diffusion within the empty space within soil grains (total porosity - diffusive porosity) and trapping of the components on the grain surface due to chemical and electrostatic forces, namely, adsorption mechanisms. In this work, we focus mainly on adsorption phenomena. As widely discussed in the literature (*Brusseau and Rao* 1989), two approaches are commonly adopted for modeling adsorption. One assumes that the characteristic time of adsorption is much smaller than the characteristic time of transport, so that adsorption can be assumed instantaneous. This is the so-called local equilibrium assumption (LEA) which states that the concentration of the component adsorbed on the soil grains is a function of the concentration (or mass fraction) of the same component in the fluid phase. This function is called isotherm, since it models the relation between C_S^i, the mass of species i per unit mass of soil, and C_l^i:

$$C_s^i = f_{ads}^i|_T \left(C_l^i\right) \tag{28}$$

where f_{ads}^i is a general function which can be either linear or nonlinear. In the case of a linear isotherm, $f_{ads}^i = K_{ads}^i$, where K_{ads}^i [L^3/M] is the so-called partition coefficient. For the case of nonlinear isotherms, there is not a direct proportionality between the concentrations in the solid and in the fluid phases, e.g. in the case of Langmuir and Freundlich (*Denbigh* 1977). When LEA conditions hold, the term $(1-\phi)A_{ads}^i$ is a linear/nonlinear function of the concentration, thus if we write the balance equation of species i for the solid phase, we have:

$$\frac{\partial C_s^i}{\partial t} = +A_{ads}^i \tag{29}$$

If we account for equation (28) (the subscript T is omitted):

$$\frac{\partial C_s^i}{\partial t} = \frac{\partial C_s^i}{\partial C_l^i}\frac{\partial C_l^i}{\partial t} = \frac{\partial f_{ads}^i}{\partial C_l^i}\frac{\partial C_l^i}{\partial t} = f_{ads}^{',i}\frac{\partial C_l^i}{\partial t} \tag{30}$$

where $f_{ads}^{'i}$ is the derivative of f_{ads}^i with respect to the concentration. Substituting equations (29) and (30) into (4) and grouping the time derivative of C_l^i, we get:

$$\frac{\partial (R_l^i\ C_l^i)}{\partial t} \quad + \quad \nabla\cdot\left(C_l^i\mathbf{v}_l - \phi S_l \mathbf{D}_{h,l}^i \nabla C_l^i\right) = \phi\sum_\beta E_{l,\beta}^i - \phi S_l B_l^i$$

$$\beta = g, n \quad i = 1, N_{d.s.} \tag{31}$$

where $R_l^i = \phi S_l + (1-\phi) f'^i_{ads}$ is the so-called retardation factor. This definition comes from the fact that $(1-\phi) f'^i_{ads} > 0$ and, as a consequence, $R_l^i \geq \phi S_l$, i.e., soil capacity for species i is increased by the "storage capacity" given by adsorption. Thus, the velocity at which species i moves is decreased. This is straightforward to understand when considering a typical advective transport equation with a sorbing species in a underformable water-saturated porous medium:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} \quad + \quad \nabla \cdot \mathbf{v} C = 0 \tag{32}$$

where the retardation R is defined as $R = \phi + (1-\phi) f'_{ads}$. If we divide equation (32) by $R^* = R/\phi$ ($R* > 1$) we obtain:

$$\phi \frac{\partial C}{\partial t} \quad + \quad \nabla \cdot C \mathbf{v}^* = 0 \tag{33}$$

where $\mathbf{v}^* = \mathbf{v}/R^*$. This is formally equal to the case in which no adsorption occurs but with a smaller velocity.

A second approach is the so-called non-LEA approach, in which adsorption is not assumed to be a "fast" process and its kinetics cannot be neglected in relation with the rates of other processes. Also adsorption kinetics as the product of a concentration gradient between the solid and the fluid phase and a mass-transfer coefficient. Thus, the A_{ads} of equation (4) reads as

$$A^i_{ads} = k^i_{ads} \left(C^i_l - C^i_{l,eq} \right) \tag{34}$$

where k^i_{ads} [1/T] is the adsorption mass-transfer coefficient for species i, and $C^i_{l,eq}$ is the mass of species i per unit volume that would be in equilibrium with the adsorbed concentration C^i_s. In the case of non-LEA conditions, another balance equation must be written for each species adsorbing on the solid phase:

$$\frac{\partial C^i_s}{\partial t} = k^i_{ads} \left(C^i_l - C^i_{l,eq} \right) \tag{35}$$

Equation (35) coupled with (4) is often referred as the dual-porosity model (see *Gallo et al.* 1996 and references listed therein). Irreversible/kinetic adsorption is described by considering a secondary porosity of soil as a supplementary storage capacity for the contaminant. This secondary or "immobile" porosity weights kinetic adsorption effects and accounts for the typical tailing effects founds in irreversible adsorption.

3 Biodegradazione

La ricerca sulla biodegradazione di inquinanti organici è stata recentemente oggetto di un crescente interesse, in particolare, dal punto di vista modellistico (vedi [12] per una panoramica sull'argomento). All'interno della grande quantità di modelli che sono stati presentati in letteratura, si possono riconoscere essenzialmente tre approcci distinti basati su ipotesi diverse, ma che, nel caso di forti semplificazioni possono essere riparametrizzati e resi equivalenti. Questo comunque é vero solo per i casi piu' semplici, mentre nel caso generale i modelli portano a risultati significativamente diversi.

Free-bacteria Il primo approccio é il piú semplice e assume che i batteri esistano come particelle individuali trasportate nella fase acquosa o attaccati ai grani di suolo. Non vengono fatte assunzioni sulla configurazione microscopica delle colonie batteriche e della popolazione dentro i pori e di seguito questo modello verrá riferito con la sigla FB "free-bacteria". In questo modello, il valore della concentrazione delle specie chimiche usata nell'equazione di trasporto viene utilizzato per calcolare le cinetiche di degradazione [17]. La velocita di degradazione (termine B^i nell'equazione 4) è dato da:

$$B^S = C^X Y_S r_{bio} \tag{36}$$

ove r_{bio} viene definito come

$$r_{bio} = \mu_0 \frac{C^S}{K^S + C^S} \frac{C^O}{K^O + C^O} \tag{37}$$

in cui i pedici S e O indicano il substrato organico (nel nostro caso la parte di NAPL disciolta in acqua) e l'ossigeno in soluzione, rispettivamente, Y_S [-] é un coefficiente di resa che tiene conto della stechiometria della reazione fra substrato e ossigeno, K^S e K^O [M/L^3] sono costanti di semi-saturazione, μ_0 [1/T] é il massima velocitá di reazione. La velocitá di consumo dell'ossigeno é data da una equazione simile in cui $B^O = Y_O B^S / Y_S$. La chiusura del sistema si ottiene specificando la formula per la cinetica di crescita/consumo della biomassa:

$$\frac{1}{C^X} \frac{\partial C^X}{\partial t} = r_{bio} - k_d \tag{38}$$

ove C^X [M/L^3] é la densitá di popolazione batterica e k_d [1/T] é la costante di decadimento batterico. In questo approccio modellistico si assume che i batteri non siano trasportati nel moto della fase acquosa.

Microcolonie batteriche Nel secondo approccio, si assume che i batteri risiedano all'interno di piccole colonie discrete, dette microcolonie (MC), attaccate alla superficie dei grani di suolo [22]. La crescita e il decadimento della biomassa vengono formulate, rispettivamente, come una crescita e un calo del numero delle microcolonie, la cui dimensione viene assunta costante. Inoltre, una variazione nel numero delle microcolonie non causa variazioni delle proprietá del suolo come porositá e permeabilitá [22]. La biodegradazione nella fase acquosa si assume trascurabile, mentre si tiene conto di quella che avviene all'interno delle microcolonie. La concentrazione della specie i all'interno delle colonie (massa per unità di volume di fase acquosa) viene assunta non uguale a quella della fase bulk, o mobile. Cosí il termine B^i dell'equazione (4) é dato da un termine di scambio di massa per diffusione dalla fase bulk alla fase microcolonie [22]:

$$B^i = \frac{C^X}{m_c} \kappa_i A_c \frac{(C^i - c_m^i)}{\delta} \tag{39}$$

ove c_m^i é la concentrazione della specie i all'interno delle microcolonie, κ_i [L^2/T] é il coefficiente di scambio di massa fra le microcolonie e la fase bulk, m_c [M] é la massa della singola microcolonia, A_c [L^2] é l'area di contatto di una microcolonia per il processo di diffusione di massa, δ [L] lo strato limite fra il bulk e le microcolonie. Si nota che il rapporto $C^x/m_c = N_c$ da il numero di colonie per unita di volume. La cinetica di degradazione all'intendo delle microcolonie é simile all'equazione (36):

$$\frac{\partial c_m^S}{\partial t} = -C^X Y_S r_{bio,m} + B_m^S \tag{40}$$

ove $r_{bio,m}$ é simile all'equazione (37) in cui C^S e C^O sono sostituiti rispettivamente da c_m^S e c_m^O. Una equazione simile é valida per il consumo dell'ossigeno all'interno di una microcolonia. Analogamente, la velocitá la crescita della biomassa é descritta da una equazione simile a (38) ove r_{bio} viene sostituito da $r_{bio,m}$.

Biofilm Il terzo approccio é caratterizzato dall'assunzione che i grani di suolo siano ricoperti da del biofilm (BF) all'interno del quale avviene la degradazione del substrato e degli elettron-accettori. I processi chiave sono la biodegradazione nella fase acquosa, lo scambio di massa fra la fase bulk e il biofilm e infine la biodegradazione all'interno del biofilm. In questo caso si tiene conto di variazioni della porositá e, quindi, di permeabilità/conducibilità idraulica causate da crescita o decadimento del biofilm.

In questo approccio viene inclusa la modellizzazione del trasporto dei batteri, cosicché l'equazione (4) viene scritta anche per C^X. Questo implica che i termini in B che tengono conto della biodegradazione debbano essere specificati anche per C^X, ovvero, B^S, B^O e B^X. Questi termini tengono conto sia della biodegradazione nella fase acquosa, sia dello scambio di massa con il biofilm:

$$\begin{aligned} B_b^S &= C^X Y_S r_{bio} + E_{l,b}^S & (41) \\ B_b^O &= C^X Y_O r_{bio} + E_{l,b}^O & (42) \\ B_b^X &= -C^X r_{bio} + E_{l,b}^X + k_d C^X & (43) \end{aligned}$$

dove r_{bio} é la velocitá di biodegradazione nella fase acquosa, data dall'equazione (37) e $E_{l,b}^i$ e il trasferimento di massa dalla fase acquosa alla fase biofilm, che, nel nostro caso, viene rappresentato con la seguente relazione:

$$E_{l,b}^i = \kappa_b \left[K_b C^i - c_b^i \right] \quad i = S, O, X \tag{44}$$

dove c_b^i é la concentrazione all'interno del biofilm (massa di specie per unitá di volume di biofilm), κ_b [1/T] e K_b [L^3/M] sono i coefficienti di scambio di massa e di partizione su macroscala, rispettivamente.

Le equazioni descriventi la variazione di concentrazione per le specie chimiche nel biofilm hanno la seguente forma [14]:

$$\frac{\partial \left(\phi_b c_b^i \right)}{\partial t} = -\phi_b Y_i c_b^X r_{bio,b} + \phi_b E_{l,b}^i \quad i = S, O \tag{45}$$

ove ϕ_b é la frazione volumetrica di biofilm, cioé la frazione di volume occupata dal biofilm rispetto al volume totale. La velocitá di biodegradazione all'interno del biofilm, $r_{bio,b}$, é data da una equazione simile a (37) dove C^S e C^O sono sostituite da c_b^S e c_b^O, rispettivamente. Una equazione simile a (45) descrive la velocitá di crescita/decadimento del biofilm:

$$\frac{\partial \left(\phi_b c_b^X \right)}{\partial t} = \phi_b c_b^X r_{bio,b} - \phi_b k_d c_b^X + \phi_b E_{l,b}^X \tag{46}$$

La somma di ϕ e ϕ_b é uguale alla porositá totale del mezzo assunta invariante. Questo comporta che:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\partial \phi_b}{\partial t} \tag{47}$$

Assumendo che la massa media dei batteri per unitá di volume di biofilm, c_b^X sia costante e nota, la combinazione delle equazioni (46) e (47) fornisce la seguente:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\phi_b c_b^X r_{bio,b} - \phi_b c_b^X k_d \ + \phi_b E_{l,b}^X}{c_b^X} \tag{48}$$

Quest'ultima tiene conto del fenomeno dell'occlusione dei pori a causa della crescita del biofilm. A questa equazione deve essere accoppiata una funzione che descriva la variazione della permeabilitá in funzione della porositá. Fra le varie possibili correlazioni presenti in letteratura, abbiamo scelto la formula di Karman-Kozeny [2]:

$$\frac{K_{new}}{K_{old}} = \left(\frac{\phi_{new}}{\phi_{old}}\right)^3 \cdot \left(\frac{1-\phi_{new}}{1-\phi_{old}}\right)^2. \tag{49}$$

ove con i pedici *old* e *new* si sono indicati i valori del parametro a due istanti successivi.

4 Equazioni del modello density-dependent

Il flusso e trasporto accoppiati è basato su un sistema di due equazioni che esprimono, rispettivamente, il bilancio di massa dell'acqua e della materia disciolta (sale), in un volumetto infinitesimo immerso nel mezzo poroso:

$$\begin{array}{rcl} \sigma \frac{\partial \psi}{\partial t} & = & -\nabla \cdot \mathbf{v} - \phi S_w \epsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho}{\rho_o} q \\ \phi \frac{\partial (S_w c)}{\partial t} & = & -\nabla \cdot (c\mathbf{v}) + \nabla \cdot (D \nabla c) + q c^* + f \end{array} \quad \textit{modello matematico} \tag{50}$$

in cui $\sigma(\psi, c)$ è il coefficiente di immagazzinamento $[L^{-1}]$, ϕ è la porosità [/], S_w è l'indice di saturazione [/] espresso dal rapporto fra i volumi d'acqua e dei vuoti interconnessi presenti nel volumetto elementare rappresentativo (REV) del mezzo poroso (in un mezzo saturo d'acqua $S_w = 1$), q è la portata volumetrica $[T^{-1}]$ iniettata(positiva) o estratta(negativa). $\mathbf{D}$ è il tensore di dispersione idrodinamica $[T^{-1}]$ e c^* è la concentrazione normalizzata [/] di inquinante iniettato(positiva) o estratto(negativa) in quantità tali da non modificare il campo di filtrazione.

Il sistema (50) e' formulato in termini di due incognite:

$$\begin{array}{rcll} \psi(x,y,z,t) & = & \frac{p}{\rho_o g} & \textit{altezza piezometrica equivalente} \\ c(x,y,z,t) & = & \frac{\tilde{c}}{\tilde{c}_s} & \textit{concentrazione relativa} \end{array} \tag{51}$$

L'*altezza piezometrica equivalente* d'acqua dolce è definita come $\psi = p/(\rho_o g)$ $[L]$, con p $[ML^{-1}T^{-2}]$ la pressione nel fluido, ρ_o $[ML^{-3}]$ la densità dell'acqua dolce e g $[LT^{-2}]$ la costante gravitazionale. La *concentrazione relativa* c [/] è una grandezza adimensionale ($0 \leq c \leq 1$) definita dal rapporto fra le concentrazioni assolute corrente $\tilde{c}$ e massima $\tilde{c}_s$ di sale nella soluzione. La concentrazione massima $\tilde{c}_s$ è un parametro caratteristico dell'applicazione: per problemi di intrusione marina $\tilde{c}_s$ è dell'ordine di 25÷35 grammi/litro di sali disciolti.

Nel modello matematico *la densità variable* ρ della miscela è una funzione lineare della concentrazione relativa c:

$$\rho = \rho_o(1 + \epsilon c) \tag{52}$$

con $\epsilon = (\rho_s - \rho_o)/\rho_o$ [1] e $\rho_s = \rho_o(1+\epsilon)$ densità della soluzione alla massima concentrazione relativa $c = 1$. Anche la viscosità dinamica del fluido μ $[ML^{-1}T^{-1}]$ è assunta linearmente dipendente da c: $\mu = \mu_o(1+\epsilon' c)$, con $\epsilon' = (\mu_s - \mu_o)/\mu_o$ e μ_o e μ_s viscosità del fluido per $c = 0$ e $c = 1$, rispettivamente.

Nella prima equazione (*equazione di flusso*) del sistema (50) il termine $-\nabla \cdot \mathbf{v}$ esprime la divergenza del flusso (*filtrazione*) nel volumetto di controllo; nella seconda equazione (*equazione di trasporto*) il termine $-\nabla \cdot (c\mathbf{v})$ esprime il *flusso convettivo* ossia il flusso di inquinante trasportato dal moto dell'acqua mentre il termine $\nabla \cdot (D\nabla c)$ esprime il *flusso dispersivo*, linearmente proporzionale al gradiente di concentrazione [1]. che si crea dalle zone di alta a quelle di bassa concentrazione,

Nell'equazione di flusso, $\mathbf{v}$ è la velocità di Darcy $[L/T]$, definita come segue:

$$\mathbf{v} = -\mathbf{K} \cdot [\nabla\psi + (1+\epsilon c)\nabla z] \tag{53}$$

in cui con $\mathbf{K} = k_{rw}\mathbf{K}'_\mathbf{s}$ il tensore della conducibilità idraulica $[L/T]$ di un mezzo a saturazione variabile, essendo k_{rw} [/] la permeabilità relativa, $\mathbf{K}'_\mathbf{s} = \rho g k/\mu$ il tensore della conducibilità idraulica $[L/T]$ satura e k la permeabilità intrinsica del mezzo $[L^2]$.

Da un punto di vista dimensionale, i termini del sistema di equazioni (50) sono delle inverse del tempo $[T^{-1}]$ in quanto le equazioni di continuità sono formulate per unità di volume del mezzo poroso. Il simbolo ∇ è l'operatore gradiente, ad es.: $\nabla z = [0,0,1]^T$ è il versore dell'asse cartesiano coordinato verticale.

Le espressioni dei parametri fisici del modello sopra elencati sono riportate in [13]. Una descrizione dettagliata dei processi di flusso e trasporto nei mezzi porosi si trova nei testi classici di idrogeologia [1, 6, 21].

4.1 Condizioni al contorno

L'applicazione di un modello computazionale ad un caso test definito richiede la caratterizzazione geometrica e fisica del problema allo studio insieme ad un'attenta specificazione delle condizioni iniziali ed al contorno. Chiaramente condizioni al contorno diverse danno luogo a soluzioni diverse del modello, pertanto è di particolare importanza nelle applicazioni studiare le condizioni al bordo più rispondenti alla fisica del sistema. Nel seguito si descrivono in dettaglio le condizioni al contorno per i problemi di flusso e trasporto accoppiati, facendo riferimento alla figura 1 Le condizioni iniziali (IC) e al contorno (BC) per l'equazione di flusso di (50) sono:

$$\begin{array}{rcll}
\psi(x,y,z,t=0) & = & \psi_o(x,y,z) & \text{on } \Omega \quad \textit{IC del flusso} \\[2ex]
\psi(\overline{x},\overline{y},\overline{z},t) & = & \overline{\psi}(\overline{x},\overline{y},\overline{z},t) & \text{on } \Gamma_1 \quad \textit{BC del flusso} \\
\mathbf{v}\cdot\mathbf{n} & = & -q_n(\overline{x},\overline{y},\overline{z},t) & \text{on } \Gamma_2
\end{array} \tag{54}$$

dove Ω rappresenta il dominio di calcolo tridimensionale (3-D) e Γ il suo contorno, ψ_o è l'altezza piezometrica equivalente di acqua dolce al tempo iniziale (t=0) per tutti i nodi della

[1] Tale rapporto risulta tipicamente molto minore dell'unità: $\epsilon \ll 1$

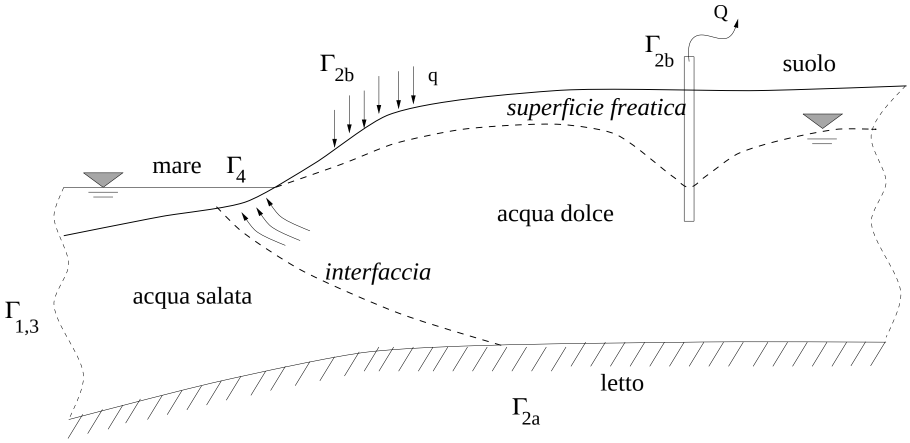

Figura 1: Sezione trasversale di un acquifero costiero Ω contaminato da intrusione marina, con le zone al contorno sul mare: Γ_1 avente una distribuzione assegnata di altezza piezomtrica d'acqua salata, Γ_3 in cui si assegna una concentrazione relativa massima (c=1) e Γ_4, sopra la frontiera Γ_3, che costituisce lo sbocco a mare dell'acqua dolce e in cui si assume un gradiente di concentrazione nullo ($\nabla c = 0$); e sulla terraferma: Γ_{2a} sul fondo impervio dell'acquifero, in cui si assume flusso nullo ($q_n = 0$), Γ_{2b} sulla superficie del suolo, dove è assegnata un'infiltrazione (o evaporazione) distribuita q e un'emungimento (o iniezione) puntuale Q. Si osservi che la zona di interfaccia fra acqua dolce e salata è da interpretarsi come zona di transizione in cui la concentrazione relativa c varia con continuità da 1 a 0 procedendo dal mare verso la terraferma.

griglia di calcolo che insiste sul volume Ω, $\overline{\psi}$ è l'altezza piezometrica equivalente di acqua dolce sulla porzione di Dirichlet Γ_1 del contorno Γ mentre q_n è il flusso imposto sulla porzione di Neumann Γ_2, avente normale uscente $\mathbf{n}$.

Le condizioni iniziali (IC) e al contorno (BC) per l'equazione di trasporto in (50) sono:

$$
\begin{array}{rcllr}
c(x,y,z,t=0) & = & c_o(x,y,z) & \text{on } \Omega & \textit{IC del trasporto} \\
\\
c(\overline{x},\overline{y},\overline{z},t) & = & \overline{c}(\overline{x},\overline{y},\overline{z},t) & \text{on } \Gamma_3 & \textit{BC del trasporto} \\
D\nabla c\cdot\mathbf{n} & = & q_d(\overline{x},\overline{y},\overline{z},t) & \text{on } \Gamma_4 & \\
(\mathbf{v}c - D\nabla c)\cdot\mathbf{n} & = & -q_c(\overline{x},\overline{y},\overline{z},t) & \text{on } \Gamma_5 &
\end{array}
\quad (55)
$$

dove c_o è la concentrazione iniziale al tempo zero, $\overline{c}$ è la concentrazione relativa assegnata sulla frontiera di Dirichlet Γ_3 del contorno Γ, q_d è il *flusso dispersivo* di inquinante prescritto lungo la frontiera di Neumann Γ_4 e q_c è il *flusso totale* (convettivo e dispersivo) di inquinante lungo la frontiera di Cauchy Γ_5.

Le condizioni al contorno del flusso possono anche essere variabili o costanti, sia nello spazio che nel tempo. Le condizioni al contorno del trasporto, analogamante a quelle del flusso, possono essere omogenee o variabili nello spazio.

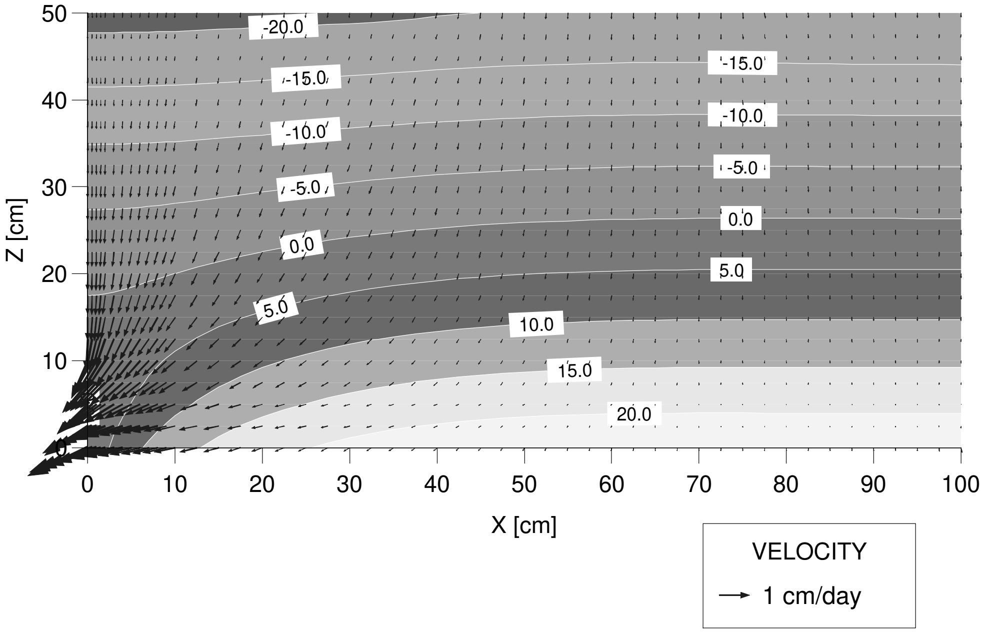

Figura 2: Carico piezometrico (ψ) e velocità di Darcy in una sezione trasversale di un acquifero freatico di forma parallelepipeda interessato da un'infiltrazione sulla superficie del suolo (lato in alto). Si osservi nell'angolo in basso a sinistra lo sbocco in atmosfera della falda sotterranea. L'estremo superiore della sezione d'uscita in atmosfera giace in prossimità della superficie freatica (isolinea $\psi = 0$).

4.2 Esempi di condizioni al contorno complesse

Nei modelli realistici di flusso di acque sotterranee, in particolare quando si abbia mezzo poroso in condizioni di parziale saturazione o nel caso di intrusione salina, si incontrano dei contorni del dominio lungo i quali non è corretto specificare delle condizioni di tipo solo flusso assegnato (Neumann) o solo carico piezometrico assegnato (Dirichlet). In alcuni casi (come nel modello proprietario CODESA-3D) sono pertanto previste delle condizioni al contorno più flessibili in cui a seconda del regime di flusso dominante tali condizioni possono modificarsi dall'uno all'altro tipo.

4.2.1 Il contatto suolo-atmosfera

Un tale tipo di condizioni al contorno del flusso è rappresentato dalle condizioni al contatto suolo-atmosfera. Nel caso di flusso insaturo, il contatto suolo-atmosfera è soggetto alle forzanti atmosferiche in termini di precipitazione ed evaporazione potenziali. Il CODESA3D prende come input direttamente i valori dei flussi potenziali atmosferici e determina automaticamente sui nodi soggetti a tali forzanti la quantità di acqua che si infiltra nel terreno e quella che rimane invece in superficie. In pratica si tratta di condizioni al contorno nonlineari che oltrettutto possono variare nel tempo da condizioni di Neumann o di Dirichlet. L'algoritmo numerico risolutivo è di tipo iterativo, procede di pari passo con l'algoritmo di linearizzazione dell'equazione di Richards, ed è spiegato in dettaglio in [26]. Dal punto di vista fisico, la frazione di flusso di acqua che si infiltra o che evapora dal terreno dipende non solo dall'input atmosferico, ma anche dalle condizioni di carico di pressione che si trovano in superficie. Inoltre, un nodo che si trova in condizioni non sature può diventare nel corso della simulazione in condizioni sature, e viceversa.

Alcuni esempi sono sufficienti per esemplificare il funzionamento dell'algoritmo, rimandando alla letteratura precedentemente indicata i dettagli completi. Nel caso di precipitazione, e quindi di flusso potenziale entrante, un nodo che passa da condizioni non sature a condizioni sature diventa nodo di Dirichlet con valore di carico di pressione nullo. Alla fine dell'iterazione non lineare successiva si procede a calcolare il flusso d'acqua entrante in tale nodo. Un semplice bilancio di massa determina la quantità di acqua dimasta in superficie. Anche nel caso di evaporazione, può accadere che un nodo non saturo diventi saturo se esiste un flusso sotterrane uscente dal terreno (flusso di ritorno o "return flow"). In questa situazione si assegna al nodo condizioni di Neumann con valore pari all'evaporazione potenziale. Ancora in caso di precipitazione, un nodo di Dirichlet (saturo) diventa di Neumann ogniqualvolta il flusso calcolato alla fine dell'iterazione nonlineare diventi maggiore del flusso potenziale, segno che l'intensità di precipitazione è diventata inferiore alla capacità di infiltrazione del terreno. Nel caso di evaporazione, si può ancora avere "return flow" e nel nodo si passa da condizioni di Dirichlet a quelle di Neumann solo se il flusso uscente calcolato è inferiore (in valore assoluto) al valore del flusso di evaporazione potenziale; il passaggio da Dirichlet a Neumann non viene effettuato se il flusso calcolato è maggiore del flusso potenziale, poichè in questa situazione c'è un flusso di ritorno che risulta più grande della domanda di evaporazione e contribuisce al formarsi di acqua in superficie. Modi analoghi di procedere si utilizzano nel caso di nodo in condizioni sature.

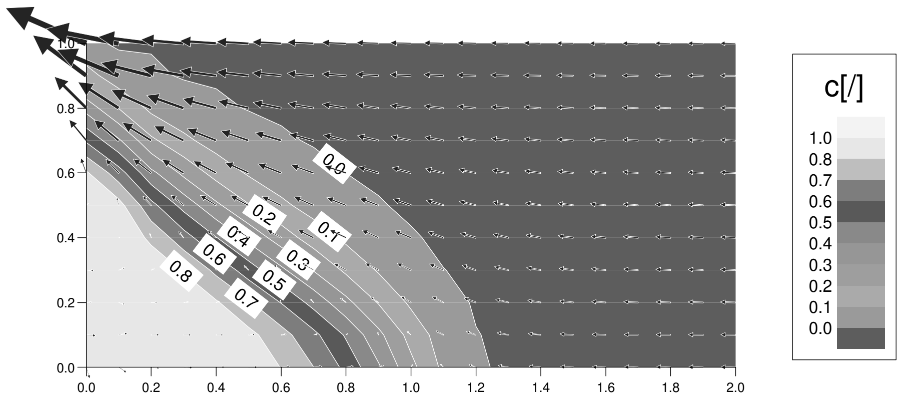

Figura 3: Curve di isoconcentrazione relativa (c) e velocità di Darcy in una sezione trasversale di un acquifero confinato di forma parallelepipeda interessato da ingressione marina lungo il lato sinistro della sezione, contrastata da una ricarica di acqua dolce sul lato opposto. Si osservi nell'angolo in alto a sinistra lo sbocco a mare della falda sotterranea in corrispondenza del cuneo di intrusione marina sottostante.

4.2.2 Lo sbocco acquifero-atmosfera

Un'altro tipo di condizioni al contorno complesse per il flusso è rappresentato dalla fuoriuscita d'acqua che si realizza allo sbocco della falda acquifera in atmosfera. La geometria dello sbocco in atmosfera è nota in quanto coincidente con il contorno del mezzo poroso, fatta eccezione per il suo limite superiore che giace sulla superficie freatica (luogo dei punti in cui il fluido è a pressione atmosferica), anch'essa incognita ad ogni passo d'integrazione temporale. La Figura 2 mostra il campo di moto e le isopieze equivalenti per una sezione trasversale di un acquifero freatico di forma parallelepipeda, interessato da un'infiltrazione sulla superficie del suolo. Si osservi nell'angolo in basso a sinistra lo sbocco in atmosfera della falda sotterranea. L'estremo superiore della sezione d'uscita in atmosfera giace in prossimità della della superficie freatica (isopieza $\psi = 0$).

Nel modello CODESA-3D è implementata una procedura empirica in cui il modello modifica automaticamente ad ogni passo la posizione dello sbocco d'acqua, attivando e disattivando i nodi potenziali di sbocco, appartenenti ad una lista fornita in input, in base alla prossimità del punto di uscita alla superficie freatica calcolata. I nodi al di sopra dello sbocco sono trattati come nodi di Neumann impervi, aventi cioè flusso nullo, e quelli al di sotto come nodi di Dirichlet con carico piezometrico noto.

4.2.3 Lo sbocco acquifero-mare

Un'analoga situazione rispetto a quella esistente per il contatto acquifero-atmosfera è quella che si verifica, nei modelli accoppiati di flusso e trasporto, in presenza di sbocco a mare di acqua dolce. Un flusso d'acqua dolce verso il mare è sempre presente, in funzione del bilancio dinamico tra afflussi e deflussi, nella parte alta della sezione di contatto acquifero-mare per via del fatto che l'acqua dolce meno densa tende a galleggiare sull'acqua salata del fondo. La dimensione della sezione di sbocco a mare è un'incognita del modello compatuzionale e si calcola valutando ad ogni iterazione temporale sia le direzioni dei vettori di velocità del flusso di acqua in corrispondenza della sezione di sbocco che il campo di concentrazione relativa. Un flusso uscente implica uno sbocco di acqua dolce mentre un flusso entrante implica l'ingressione di acqua salata dal mare. Tale procedura dinamica non è attualmente implementata nel modello CODESA-3D e la stima della dimensione costante della sezione di sbocco al mare dell'acqua dolce è valutata in input mediante la soluzione di Henry [16] in cui l'altezza ξ della sezione verticale di sbocco vale nel caso stazionario $\xi = 0.741\epsilon Q/K$, con Q flusso d'acqua dolce attraverso la sezione e K conducibilità idraulica del mezzo (Figura 3).

5 Modello Dual-porosity

5.1 Motivazioni

L'uso dell'approccio *dual-porosity*, cioé a doppia porositá, nasce dall'esigenza di accrescere la sofisticazione dei modelli di trasporto di inquinanti del terreno, dato che in molti casi la classica equazione di convezione-dispersione [11] non é in grado di rappresentare adeguatamente i processi di trasporto. L'idea fondamentale alla base dei modelli *dual-porosity* é quella di considerare il terreno composto da due classi di suolo, uno interessato da fenomeni di convezione-dispersione, e l'altra accessibile solo attraverso un fenomeno di scambio di massa. Questo tipo di modellizzazione permette di riprodurre fenomeni come il "tailing", cioé profili di concentrazione assimmetrici nel tempo e fenomeni di adsorbimento non istantaneo. Questi sono soltanto due dei casi in cui l'uso di un modello *dual-porosity* risulta piú appropriato rispetto all'applicazione classica della classica equazione di trasporto in cui molte delle idealizzazioni che contiene non sono applicabili nelle applicazioni reali.

5.2 Equazioni

Il trasporto di contaminanti in condizioni di non equilibrio, puó essere descritto matematicamente utilizzando il modello proposto da *van Genuchten e Wierenga* [30] nel quale si distinguono cinque zone diverse nel sottosuolo ove ha luogo il trasporto di una sostanza inquinante che subisce trasferimento da una zona ad un'altra. Le zone si possono cosí descrivere (vedasi *van Genuchten e Wierenga* [30]):

1. zona contenente la fase gassosa (aria);
2. zona contenente la fase *mobile*, localizzata nei pori più grandi. Il flusso di acqua avviene unicamente in questa zona, e i meccanismi che contribuiscono al trasporto del contaminante sono diffusione, dispersione e convezione. Il trasferimento di massa avviene per adsorbimento in condizioni di equilibrio con la zona 4 e per diffusione con la zona 3;

3. zona contente la fase *immobile*, ove non si ha movimento di acqua, ma si ha trasferimento di contaminante per diffusione dalla zona 2, e per adsorbimento in condizioni di equilibrio verso la zona 5;

4. zona *dinamica* di mezzo poroso, localizzata nelle vicinanze della zona 1: si ha trasferimento di contaminante per adsorbimento in condizioni di equilibrio con la zona 2;

5. zona *stagnante* di mezzo poroso, localizzata vicino alla zona immobile: il trasferimento di contaminante avviene per adsorbimento in condizioni di equilibrio con la zona 3.

Il modello *dual-porosity* puó essere scritto come segue per il caso di inquinante adorbente in presenza di convezione/diffusione-dispersione e decadimento [11]:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla c_m) - \mathbf{v} \cdot \nabla c_m &= T_m \frac{\partial c_m}{\partial t} \\ &\quad + T_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} + \lambda \left(T_m c_m + T_{im} c_{im} \right) + q(c_m - c^*) - f \qquad (56) \\ T_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} &= \alpha (c_m - c_{im}) - \lambda T_{im} c_{im} \qquad (57) \end{aligned}$$

ove θ_m contenuto in acqua volumetrico nella zona mobile ("m") (zona 2) $\theta_m = n_m S_{w_m}$, S_{w_m} indice di saturazione del terreno nella zona mobile, n_m porosità nella zona mobile, $\theta_m \tilde{D}_{ij}$ coefficiente di dispersione idrodinamica (c_m concentrazione di contaminante in soluzione nella zona mobile, c_{im} concentrazione di contaminante in soluzione nella zona immobile (stagnante) (zona 3), $\theta_{im} = n_{im}$ contenuto in acqua volumetrico nella zona immobile ("im"); $\theta_{im} = n_{im}$ n_{im} porositẹlla zona immobile, $\rho_s = (1-n)\gamma_s$ densitá della matrice porosa, n porositótale del mezzo $= n_m + n_{im}$, γ_s densitẹi grani, F frazione di grani (rispetto al totale) che risiedono nella zona dinamica. F e $1-F$ partizionano il trasferimento di massa tra la zona dinamica (zona 4) e quella stagnante (zona 5), S_m concentrazione di adsorbato nella zona dinamica (massa di adsorbato per massa totale di terreno), S_{im} concentrazione di adsorbato nella zona stagnante (massa di adsorbato per massa totale di terreno), λ coefficiente di decadimento (radioattivo, biologico, ecc.), α coefficiente di trasferimento di massa per diffusione dalla zona mobile a quella immobile. Definendo i fattori di ritardo come:

$$\begin{aligned} R_m &= 1 + \frac{\rho_s F k_{d_m}}{n_m S_{w_m}} \qquad (58) \\ R_{im} &= 1 + \frac{\rho_s (1-F) k_{d_{im}}}{n_{im}} \qquad (59) \end{aligned}$$

e ponendo $T_m = n_m S_{w_m} R_m$ e $T_{im} = n_{im} R_{im}$. Per la fase mobile si ha dunque:

$$S_m = k_{d_m} c_m \Rightarrow \frac{dS_m}{dt} = k_{d_m} \frac{dc_m}{dt} \qquad (60)$$

mentre per la fase immobile:

$$S_{im} = k_{d_{im}} c_{im} \Rightarrow \frac{dS_{im}}{dt} = k_{d_{im}} \frac{dc_{im}}{dt} \qquad (61)$$

dove k_{d_m} é il coefficiente di ripartizione all'equilibrio nella zona mobile $k_{d_{im}}$ coefficiente di ripartizione (o di distribuzione) all'equilibrio nella zona immobile. L^3/M

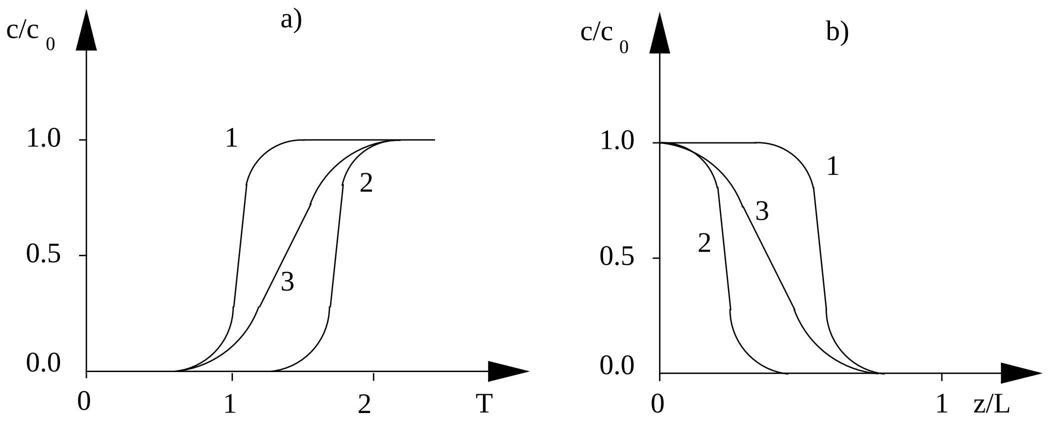

Figura 4: Andamento tipico della concentrazione in funzione di $T = v_z t/(nL)$ (a), e in funzione di z/L nei casi $\alpha = 0$ (1), $\alpha = \infty$ (2) e $0 < \alpha < \infty$ (3).

5.3 Esempio di trattazione

L'andamento qualitativo delle curve di concentrazione derivanti dall'applicazione dei modelli di convezione/diffusione (modello LEA) e *dual-porosity*, puøessere discusso sulla base di soluzioni ad un semplice problema monodimensionale. Si consideri dunque una colonna verticale riempita con un mezzo poroso, nella quale venga indotto un flusso di acqua costante, e alla cui bocca superiore si mantenga una concentrazione di inquinante costante pari a c_0. Nella Figura 4a) si riporta l'andamento della concentrazione vs. il tempo adimensionato T $(= v_z t/(nL)$, con L altezza della colonna) nella sezione finale della colonna, (curve di *break-through*), per $\alpha = 0$ (curva 1) $\alpha = \infty$ (curva 2) e α intermedio (curva 3). In Figura 4b si riportano invece le analoghe curve di concentrazione vs. z/L ad un tempo fissato. Si noti come i profili di concentrazione 1 e 2 differiscano solamente per una traslazione nel tempo determinata dal diverso fattore che moltiplica la derivata temporale. Il profilo 3 é invece un esempio di trasporto non-LEA, per il quale é visibile l'effetto cosidetto di *tailing* che diminuisce la pendenza del profilo di concentrazione, e causa la persistenza nel tempo di una scia (*tail*) di inquinante.

Per trattazioni piú dettagliate sui modelli *dual-porosity* si rimanda ai giţtati *van Genuchten e Wierenga* [30], *Lapidus e Amundson* [18] e *Coats e Smith* [5]. Per ulteriore discussione sui modelli non-LEA si veda per esempio *Brusseau e Rao* [3] e *Weber Jr. et al.* [31].

Di seguito viene mostrata un'applicazione bidimensionale in cui risulta evidente la differenza di soluzione ottenuta applicando un classico modello di convezione-diffusione paragonato alla soluzione calcolata con il modello *dual-porosity*. In figura 5 viene mostrato un campo di velocitá e di pressione per un caso test. Le figure 6–8 mostrano la nuvola di inquinante che si muove seguendo le linee di flusso nel caso LEA (local equilibrium assumption, cioé classica equazione di convezione/diffusione). Lo stesso calcolo, vedi figure 9–11, é stato effettuato usando l'approccio *dual-porosity*. Le differenze fra le due soluzioni sono evindenti,

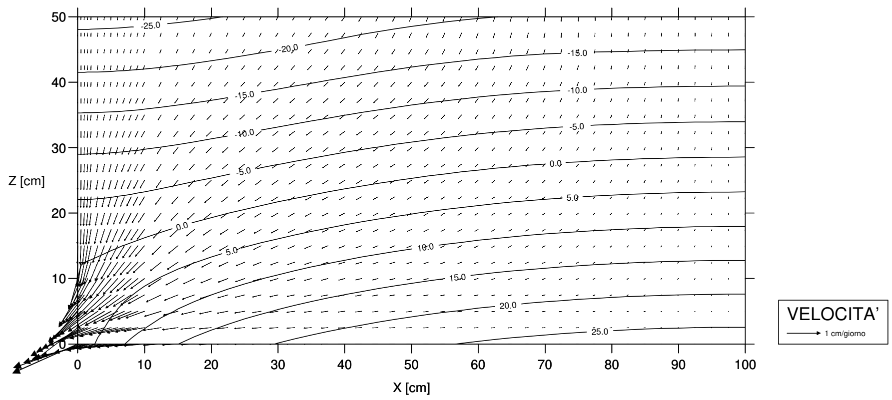

Figura 5: Linee a pressione costante e campo di moto in condizioni stazionarie.

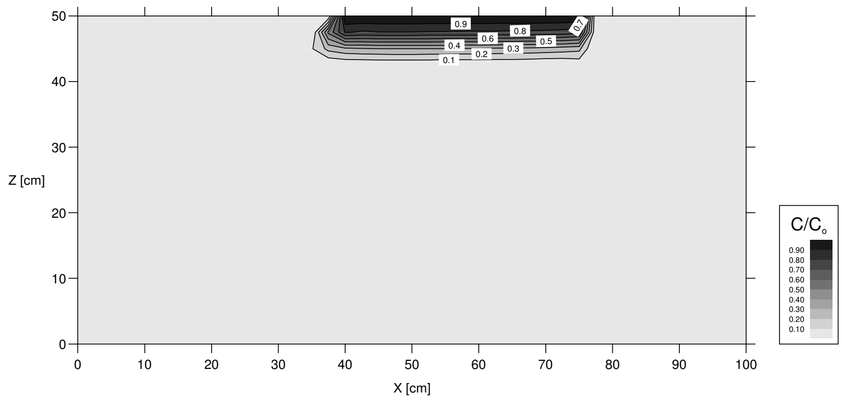

Figura 6: (LEA): linee equiconcentrazione calcolate a 6.775 giorni.

specie nella velocitá di migrazione dell'inquinante. Vale la pena di notare che tali differenze sono significative, specie nel caso in cui si debbano fare delle stime temporali sulla velocitá di avanzamento dell'inquinante. L'uso di un approccio errato puó causare grossi errori di valutazione.

6 Algoritmi di soluzione numerica

In base a quanto esposto nel paragrafo relativo ai modelli, la complessità delle equazioni e il loro accoppiamento richiede il calcolo di una soluzione di tipo numerico, vista la non disponibilità di una soluzione analitica. Al fine di non appesantire il presente rapporto tecnico con la trattazione matematica e gli sviluppi numerici, cosı̀ come per le verifiche della correttezza della soluzione, si rimanda il rimanda il lettore a rapporti tecnici o pubblicazioni su rivista o in atti di conferenze internazionali nelle quali questi sono stati descritti in dettaglio. Di seguito viene data la lista di questi riferimenti argomento per argomento:

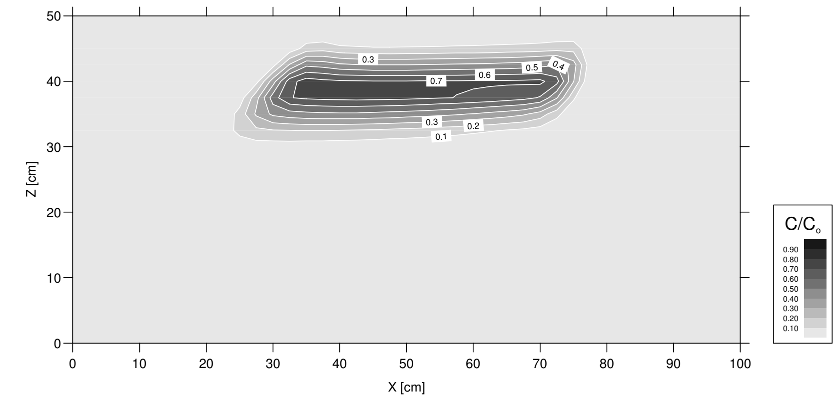

Figura 7: (LEA): linee equiconcentrazione calcolate a 30.775 giorni.

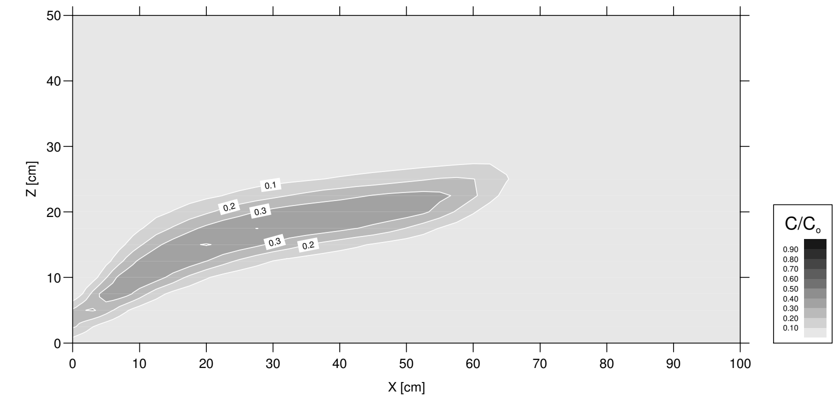

Figura 8: (LEA): linee equiconcentrazione calcolate a 90.275 giorni.

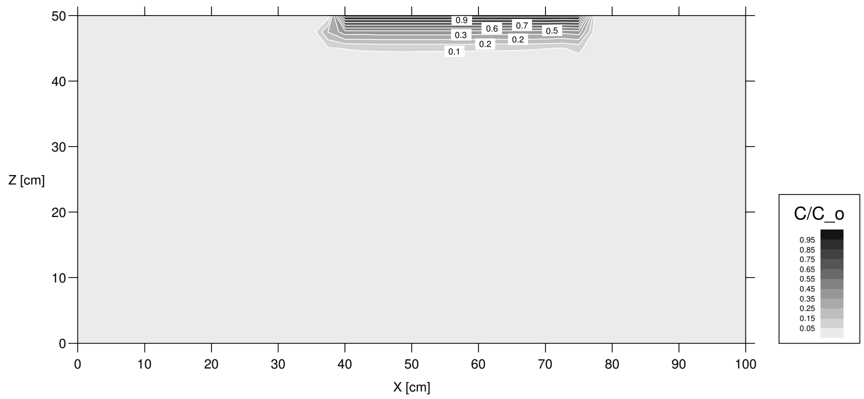

Figura 9: (non-LEA): linee equiconcentrazione calcolate a 6.775 giorni.

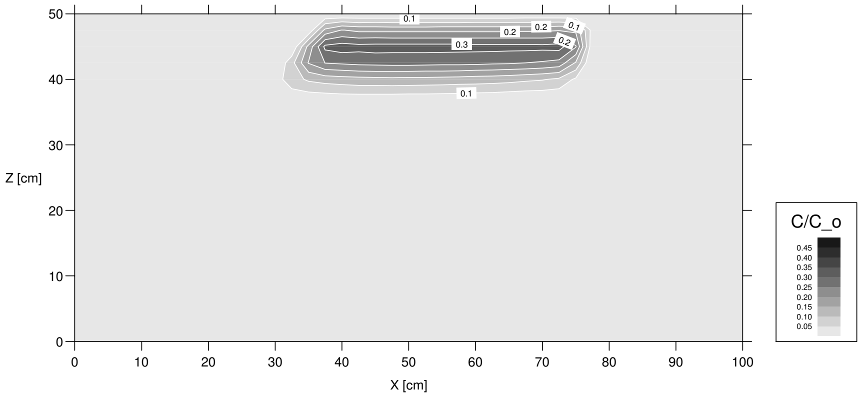

Figura 10: (non-LEA): linee equiconcentrazione calcolate a 30.775 giorni.

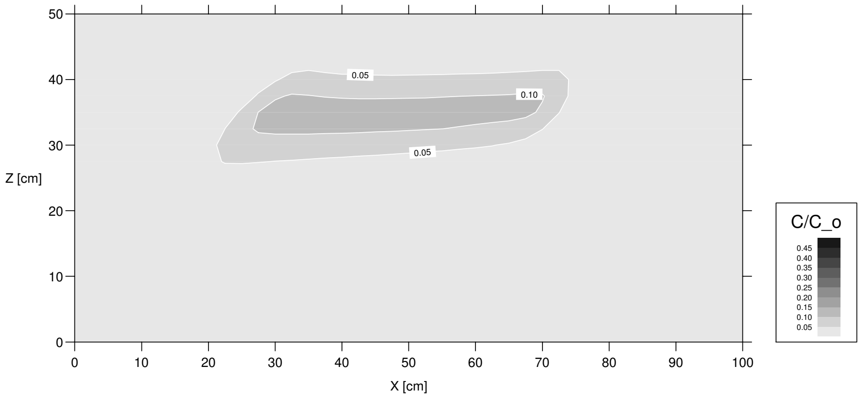

Figura 11: (non-LEA): linee equiconcentrazione calcolate a 90.275 giorni.

- Flusso e trasporto accoppiati vengono descritti dal punto di vista teorico in [13] e dal punto di vista dell'implementazione e della validazione in [19];
- La descrizione della soluzione numerica della biodegradazione sono descritti nel caso di sola fase acquosa in [8, 9], mentre nel caso in cui sia presente anche una fase organica [10] a singola specie e nel caso multispecie [7].
- Per quanto riguarda la soluzione numerica del flusso/trasporto multifase, si fa riferimento a [32], essendo il simulatore STOMP stato usato come base di partenza per i calcoli in tre dimensioni della biodegradazione;
- Il trattamento delle nonlinearità per quanto riguarda il caso di flusso nonsaturo è descritto in vari lavori [24, 25, 13]
- Il trattamento delle seepage face, ovvero delle frontiere libere, viene descritto in [19].
- La descrizione della soluzione numerica del trasporto dual-porosity è descritta in dettaglio in [11].

Riferimenti bibliografici

[1] J. Bear. *Hydraulics of Groundwater.* McGraw-Hill, New York, 1979.

[2] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot. *Transport phenomena.* Jon Wiley and Sons Inc., New York, 1960.

[3] M. L. Brusseau and P. S. C. Rao. Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. *Crit. Rev. Env. Contr.*, 19(1):33–99, 1989.

[4] N. T. Burdine. Relative permeability calculations from pore-size distribution data. *Petroleum Trans.*, 198:71–77, 1953.

[5] K. H. Coats and B. D. Smith. Dead-end pore volumes and dispersion in porous media. *Soc. Pet. Eng. J.*, 4:73–84, 1964.

[6] R. A. Freeze and J. A. Cherry. *Groundwater.* Prentice-Hall, New Jersey, 1979.

[7] C. Gallo and S. M. Hassanizadeh. Influence of biodegradation on NAPL flow and dissolution in groundwater. In L. R. Bentley et al., editor, *Proc. of the XII International Conference on Computational Methods in Water Resources*, volume I, pages 129–136, Rotterdam, Holland, 2000. A.A. Balkema.

[8] C. Gallo and G. Manzini. A mixed finite element/finite volume approach for solving biodegradation transport in groundwater. *International Journal of Numerical Methods in Fluids*, 26:533–556, 1998.

[9] C. Gallo and G. Manzini. 2-d numerical modeling of bioremediation in heterogeneous saturated soils. *Transport in Porous Media*, 31:67–88, 1998b.

[10] C. Gallo and G. Manzini. Numerical experiments on two-phase flow with contaminant transport and biodegradation. *to appear in: "Communication of Numerical Methods in Engineering*, 2000.

[11] C. Gallo, C. Paniconi, and G. Gambolati. Comparison of solution approaches for the two-domain model of nonequilibrium transport in porous media. *Advances in Water Resources*, 19(4):241–253, 1996.

[12] C. Gallo, C. Paniconi, and S. M. Hassanizadeh. Literature review on napl contamination and remediation. Technical Report CRS4-TECH-REP-00/40, CRS4, Italy, 1997.

[13] G. Gambolati, M. Putti, and C. Paniconi. Three-dimensional model of coupled density-dependent flow and miscible salt transport. In J. Bear, A. H.-D. Cheng, S. Sorek, D. Ouazar, and I. Herrera, editors, *Seawater Intrusion in Coastal Aquifers — Concepts, Methods and Practices*, chapter 10, pages 315–362. Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1999.

[14] S. M. Hassanizadeh. Upscaling equations of solute transport and biodegradation in soils. Technical report, Dept. of Civil Engineering and Geosciences, TUDelft, The Netherlands, 1999.

[15] S. M. Hassanizadeh and W. G. Gray. Basic equations of flow and transport in porous media. In S. K. Sikdar and R. Irvine, editors, *BIOREMEDIATION: Principles and Practice. Vol. 1: Fundamentals and Applications*, pages 19–57. Technomic Publishing Co., Inc, Lancaster, Basel, 1998.

[16] H. R. Henry. Effects of dispersion on salt encroachment in coastal aquifers. In *Sea Water in Coastal Aquifers*, pages 70–84. U.S. Geol. Surv. Water Supply Paper, No. 1613-C, 1964.

[17] J.S. Kindred and M.A. Celia. Contaminant transport and biodegradation: 2. conceptual model and test simulations. *Water Resources Research*, 25(6):1149–1159, 1989.

[18] L. Lapidus and N. R. Amundson. Mathematics of adsorption in beds, VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. *J. Phys. Chem.*, 56:984–988, 1952.

[19] G. Lecca. Implementation and testing of CODESA-3D code for density-dependent flow and transport transport in porous media. Technical Report CRS4-TECH-REP-00/40, CRS4, Italy, 2000.

[20] R. J. Lenhard. Scaling fluid content-pressure relations of different fluid systems in porous media. In *Proc. of the 14-th Annual Americal Geophysical Union Hydrology Days*, pages 223–235, Atherton, California (USA), 1994. Hydrology Days Publications.

[21] D. R. Maidment. *Handbook of hydrology.* McGraw-Hill, New York, NY, 1993.

[22] F. J. Molz, M. A. Widdowson, and L. D. Benefield. Simulation of microbial growth dynamics coupled to nutrient and oxygen transport in porous media. *Water Resources Research*, 22(8):1207–1216, 1986.

[23] Van Genuchten M.Th. A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am.J.*, 44:892–898, 1980.

[24] C. Paniconi and M. Putti. A comparison of Picard and Newton iteration in the numerical solution of multidimensional variably saturated flow problems. *Water Resour. Res.*, 30(12):3357–3374, 1994.

[25] C. Paniconi and M. Putti. Newton-type linearization and line search methods for unsaturated flow models. In *Advances in Groundwater Pollution Control and Remediation*, volume 9 of *NATO ASI Series 2: Environment*, pages 155–172, Dordrecht, Holland, 1996. Kluwer Academic.

[26] C. Paniconi and E. F. Wood. A detailed model for simulation of catchment scale subsurface hydrologic processes. *Water Resour. Res.*, 29(6):1601–1620, 1993.

[27] J. C. Parker and R. J. Lenhard. A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow: 1. saturation-pressure relations. *Water Resour. Res.*, 23(12):2187–2196, 1987.

[28] Brooks R.H. and A.T. Corey. Hydraulic properties of porous media. hydrology paper 3. Technical report, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, 1964.

[29] E. A. Seagren, B. E. Rittmann, and A. J. Valocchi. An experimental investigation of NAPL pool dissolution enhancement by flushing. *J. Contam. Hydrol.*, 37:111–137, 1999.

[30] M. Th. van Genuchten and P. J. Wierenga. Mass transfer studies in sorbing porous media: 1. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40(4):473–480, 1976.

[31] Walter J. Weber Jr., P.M. McGinley, and L.E. Katz. Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Res.*, 25(5):499–528, 1991.

[32] M.D. White and M. Oostrom. Stomp subsurface transport over multiple phase: Theory guide. Technical Report PNNL-11216 (UC-2010), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, 1996a.