

**ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA**

---

**SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA**

*DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA, AMBIENTALE E DEI  
MATERIALI*

*CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA CIVILE- IDRAULICA E TERRITORIO*

**TESI DI LAUREA**

in

Misure e Modelli Idraulici

**Influenza dei parametri idrogeologici nei processi di contaminazione  
del sottosuolo imputabili a rilasci accidentali di idrocarburi**

CANDIDATO  
Emanuela Di Fusco

RELATORE:  
Dott.Ing. Valentina Ciriello

CORRELATORE:  
Sarah Bonvicini

Anno Accademico 2013/2014  
Sessione III

# Indice

<b>CAPITOLO 1 Introduzione</b> .....	5
<b>CAPITOLO 2 Oil-spill da condotte onshore e contaminazione da idrocarburi</b> .....	9
2.1 Abstract.....	9
2.2 Introduzione al problema dell'oil spill.....	10
2.3 Migrazione e trasformazione degli idrocarburi nell'ambiente.....	15
2.3.1 Generalità.....	15
2.3.2 Contaminazione da idrocarburi.....	17
2.3.3 Rilasci di LNAPLs.....	19
2.3.4 Diffusione, trasporto in falda, dispersione.....	23
2.3.5 Classificazione del suolo.....	25
2.3.6 Cenni sul benzene.....	27
2.4 Contaminazione da idrocarburi in Italia.....	28
2.5 Stato dell'arte.....	29
2.5.1 Concetto di rischio di incidente rilevante per il bersaglio ambiente.....	30
2.5.2 Metodologia di analisi.....	31
2.5.3 Precisazioni.....	37
<b>CAPITOLO 3 Modellistica di dispersione del contaminante: il software HSSM</b> .....	39
3.1 Abstract.....	39
3.2 Generalità e classificazione dei modelli.....	40
3.3 HSSM (Hydrocarbon Spill Screening Model).....	42
3.3.1 Il modulo KOPT (Kinematic Oily Pollutant Transport).....	46
3.3.2 Il modulo OILENS (Oil-Lens).....	49
3.3.3 Il modulo TGS-PLUME (Transient Source Gaussian Plume).....	52

3.4 Dati in ingresso ed interfaccia del software HSSM.....	55
3.4.1 Proprietà idrologiche e del mezzo poroso.....	55
3.4.2 Proprietà della miscela idrocarburica e del componente chiave .....	65
3.4.3 Parametri di controllo della simulazione .....	70
3.5 Output del software HSSM .....	74
3.5.1 Risultati in uscita dal modello KOPT.....	74
3.5.2 Risultati in uscita dal modello OILENS.....	75
3.5.3 Risultati in uscita dal modello TGS-PLUME.....	79
3.6 Background teorico del software .....	81
3.6.1 Modulo KOPT: infiltrazione di NAPL in zona vadosa.....	81
3.6.2 Modulo OILENS: formazione della lente idrocarburica.....	89
3.6.2.1 Sviluppo del modello OILENS.....	91
3.6.3 Modulo TGS-PLUME: Gaussian-Source Plume Model.....	102

## **CAPITOLO 4**

<b>Valutazione dell'influenza dei parametri idrogeologici nei processi di trasporto di contaminanti LNAPL: caso studio.....</b>	<b>111</b>
4.1 Abstract.....	111
4.2 Introduzione al caso di studio e finalità.....	112
4.3 Caratteristiche del sito e applicazione del software.....	113
4.3.1 Caratteristiche idrogeologiche e del mezzo poroso.....	114
4.3.2 Caratteristiche della miscela idrocarburica.....	116
4.3.3 Parametri di controllo della simulazione.....	119
4.4 Risultati del software.....	123
4.4.1 Output del modulo KOPT.....	123
4.4.2 Output del modulo OILENS.....	124
4.4.2.1 Profilo della lente oleosa.....	124

4.4.2.2	Variazione nel tempo del raggio della lente.....	126
4.4.2.3	Flusso di massa del contaminante.....	128
4.4.2.4	Bilancio di massa del contaminante.....	129
4.4.3	Output del modulo TGSPLUME.....	131
4.5	Introduzione all'Analisi di sensitività con tecnica di Espansione in Caos Polinomiale.....	133
4.5.1	Indici di Sobol ed Espansione in Caos Polinomiale .....	137
4.5.2	Stima degli indici attraverso il modello surrogato.....	139
4.5.3	Applicazione dell'approccio stocastico al caso studio in esame.....	140
4.5.3.1	Caso 1: terreno sabbioso.....	140
4.5.3.2	Caso 2: terreno franco-sabbioso.....	145
4.5.3.3	Risultati e discussione.....	149
4.5.4	Simulazioni Monte Carlo.....	149
	<b>Conclusioni</b> .....	153
	Bibliografia.....	157



# CAPITOLO 1

---

## Introduzione

Il presente lavoro di tesi si propone di esaminare i processi di contaminazione del suolo e delle acque sotterranee conseguenti ad un fenomeno di “oil spill”: con tale termine si vuole intendere un fenomeno di rilascio accidentale di sostanze chimiche, come il benzene, dovuto al danneggiamento di lunghe condotte onshore realizzate per trasferire, tali sostanze, anche per distanze di centinaia di chilometri. Sebbene le basse frequenze incidentali confermino che il trasporto in condotta rappresenta la modalità di movimentazione via terra più sicura per fluidi chimici, bisogna tuttavia tener presente che i quantitativi di sostanze che possono essere rilasciate da questi impianti sono molto elevati [Monaci et al.].

Lo stato di compromissione ambientale si è negli ultimi tempi aggravato; infatti, oltre che essere causato dai rilasci accidentali di sostanze inquinanti, è conseguenza di attività diffuse e prolungate nel tempo che hanno determinato l'immissione nell'ambiente di quantità massive di prodotti chimici organici ed inorganici; una tale situazione determina, con il danneggiamento delle risorse naturali, la compromissione del territorio e la creazione di condizioni di pericolo per la salute della popolazione. In questo contesto, un approccio di analisi probabilistico, volto alla determinazione del rischio per l'uomo e per l'ambiente, è stato promosso

da diverse agenzie ambientali negli ultimi anni [Ciriello et al., 2013]. La contaminazione di suolo e acque sotterranee è particolarmente critica anche per i lunghi tempi necessari al ripristino attraverso processi di attenuazione naturale.

In questo lavoro, si è partiti con l'esaminare un caso studio riportato in letteratura, relativo alla valutazione quantitativa del rischio ambientale legato a fenomeni di oil spill da condotte onshore [Bonvicini et al., 2014]. Si è considerato, in particolare, un singolo tratto di una lunga condotta industriale, in corrispondenza del quale si è ipotizzato il verificarsi di una rottura, con conseguente rilascio di contaminante nel sottosuolo. L'impianto in questione è finalizzato al trasporto di benzene (LNAPL), idrocarburo aromatico cancerogeno, fortemente pericoloso per l'ambiente e per l'uomo.

Considerando, dunque, come bersaglio di contaminazione suolo ed acque sotterranee, una prima analisi è stata rivolta allo studio della migrazione del contaminante nel sottosuolo, tramite l'utilizzo del software di screening HSSM (Hydrocarbon Spill Screening Model) [EPA, *Environmental Protection Agency*, <http://www.epa.gov/ada/csmos/models/hssmwin.html>]. Tale software permette la determinazione (i) dei profili di saturazione, (ii) della mutazione nel tempo della lente oleosa che si forma sulla tavola d'acqua, e (iii) del flusso di massa di contaminante che viene trasferito nel tempo dalla lente all'acquifero. Il modello, sviluppato dall'EPA nel 1995 in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Civile dell'Università del Texas di Austin, essendo un modello di screening, include solo i processi chimici, fisici ed idrologici fondamentali, simulati in forma semplificata. Inoltre, esso si basa sulla concettualizzazione del rilascio

nell'ambiente della sostanza inquinante, suddividendo il suolo in tre zone a profondità crescente (zona insatura, frangia capillare e zona satura).

L'entità della contaminazione è stata analizzata ipotizzando il rilascio in due diverse tipologie di suolo: terreno sabbioso (caso 1) e terreno franco-sabbioso (caso 2). Ciò è stato fatto per evidenziare l'influenza delle proprietà idrogeologiche del terreno, in particolare conduttività idraulica e porosità, sui volumi di suolo insaturo e saturo coinvolti dalla contaminazione. L'analisi è stata svolta adottando un approccio di tipo probabilistico, ovvero ipotizzando che la variabilità dei parametri idrogeologici del suolo possa essere modellata attraverso opportune distribuzioni di probabilità. I parametri che governano i processi di trasporto delle sostanze inquinanti nel suolo e nelle acque sotterranee sono tipicamente afflitti da incertezza, imputabile (i) all'impossibilità di caratterizzare in maniera esaustiva l'ambiente sub-superficiale, e (ii) all'eterogeneità del sottosuolo.

Per valutarne l'importanza relativa dei parametri idrogeologici ritenuti incerti, è stata sviluppata un'Analisi di Sensitività Globale (ASG) finalizzata alla determinazione degli indici di Sobol [Ciriello et al., 2013], che rappresentano metriche in grado di fornire un'indicazione dell'incidenza dell'incertezza associata a ciascun parametro sulla variabilità della risposta del modello, ovvero sulla variabile di stato di interesse. Una valida alternativa, rispetto alla computazione degli indici tramite simulazioni Monte Carlo dirette, è rappresentata dalla metodologia che prevede la determinazione di un modello surrogato attraverso la tecnica dell'espansione del modello in Caos Polinomiale [Ciriello et al., 2013]. L'applicazione di questa tecnica consente di disporre di un modello surrogato, in semplice forma polinomiale, a partire dal quale è possibile

condurre analisi numeriche complesse a fronte di un sensibile risparmio in termini di onere computazionale.

La variabile di stato di interesse per l'analisi è stata individuata nell'estensione del plume di contaminazione in falda, lungo la direzione principale del flusso, dopo un tempo pari a 180 giorni dal rilascio. Il plume è identificato da valori di concentrazione superiori o uguali al valor soglia individuato dalla normativa di riferimento [DLg 152/2006] e pari a 1 µg/l.

L'applicazione di simulazioni Monte Carlo sul modello surrogato ha consentito di determinare, infine, la distribuzione di probabilità della variabile di stato di interesse, utile a definire il rischio di contaminazione ad una certa distanza dal punto di rilascio.

# CAPITOLO 2

---

## Oil-spill da condotte onshore e contaminazione da idrocarburi

### **2.1 Abstract**

Onshore oil pipelines are in most cases buried underground. If a major spill occurs, the high momentum of the spilling liquid will form a crater around the hole. The liquid, after filling the crater, will spread overland and form a pool on the soil surface. The spilled liquid will penetrate the void fraction of the terrain and primarily fill the pipeline trench, which in most cases has a greater permeability than the surrounding soil; gravity will force the liquid, to migrate downward through the unsaturated vadose zone until the groundwater table, which represents the beginning of the saturated zone. Therefore, soil and eventually groundwater become contaminated. The contamination is usually evaluated with reference to a key component of the substance: in the case of oil and oil products, benzene is very often assumed as the key constituent, since it has a relatively high solubility in water and carcinogenic and mutagenic hazardous properties.

## 2.2 Introduzione al problema dell'oil spill

Il trasporto di sostanze chimiche nocive, come il benzene, viene realizzato principalmente grazie lunghe condotte onshore. Esse trasferiscono principalmente gas naturale, petrolio e prodotti derivati. Siccome la frequenza di rottura delle condotte (e quindi di fuoriuscita di sostanze contaminanti) è estremamente bassa, tali condotte rappresentano oggi il metodo più sicuro per attuare il trasferimento terrestre di questo tipo di composti chimici tra due siti distanti. Pur confermando, però, la bassa frequenza di incidenti legati a tali perdite di contaminanti, è necessario sottolineare che le conseguenze di un evento di spill possono essere estremamente severe, generando un pericolo rilevante per l'uomo e per l'ambiente, in termini di contaminazione del suolo e delle acque sotterranee [Bonvicini et al.,2014].



**Figura 2.1:** Messa in opera di una condotta onshore destinata al trasporto di idrocarburi.

Bisogna tener presente, inoltre, che tali condotte industriali possono estendersi per centinaia di chilometri e che i fenomeni di rilascio accidentale potrebbero verificarsi in luoghi non presidiati, in cui quindi l'attuazione di interventi può non essere immediata. Per questi motivi, sia l'industria che le autorità pubbliche riconoscono la necessità di mantenere elevati standard di sicurezza per le pipeline industriali: si va dal rispetto delle norme di progettazione, costruzione, gestione e manutenzione degli oleodotti, alla definizione di criteri basati sulla valutazione e la gestione del rischio di contaminazione.

Le pipeline industriali finalizzate al trasporto di idrocarburi, vengono installate ad una profondità relativamente piccola rispetto al piano campagna (pochi metri). In caso di rottura accidentale e di dispersione nel suolo, l'idrocarburo fuoriuscito va ad imbibire, già dai primi istanti dopo l'incidente, lo strato superficiale del suolo fino a completa saturazione della sua capacità. Questa porzione di suolo rappresenta, dunque, la sorgente di contaminazione per il sottosuolo e per le acque sotterranee [Fehervari, 2010]. Analizzando schematicamente l'evoluzione del fenomeno in termini generali (Figura 2.2) (a partire dall'istante di realizzazione del foro), se l'entità di spill è importante il liquido formerà un cratere intorno al foro; dopo averlo riempito completamente, il contaminante si diffonderà nel terreno formando un accumulo in superficie. In particolare, il liquido sversato penetra la frazione di vuoto del suolo andando a colmare primariamente la trincea di condotta (che in molti casi ha una permeabilità maggiore rispetto al terreno circostante), fino al raggiungimento dello strato più superficiale del terreno.

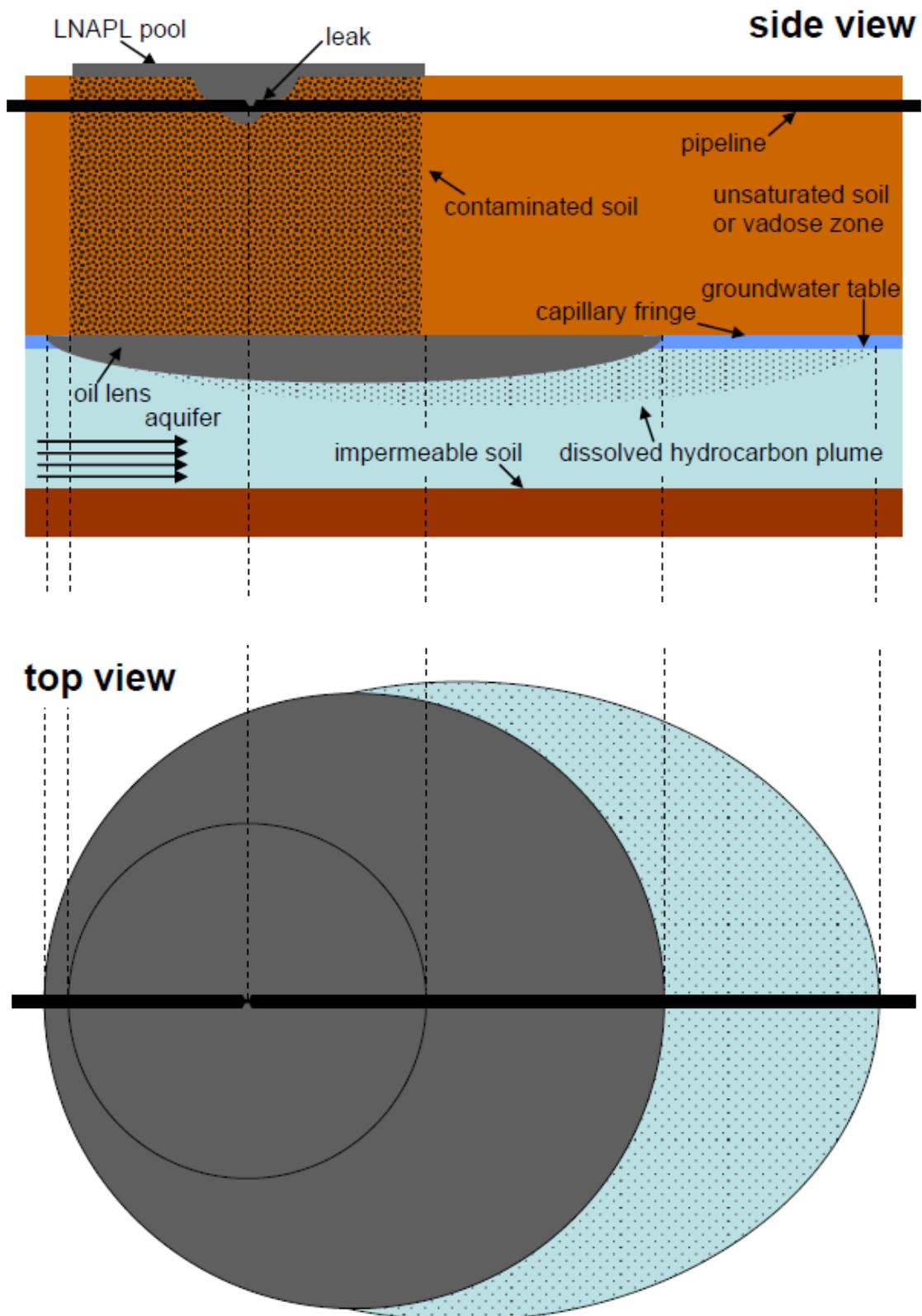


Figura 2.2: Contaminazione di suolo e falda causato da un evento di spill di LNAPL.

Come mostrato in figura 2.2, la forza di gravità gioca un ruolo fondamentale, in quanto costringe il contaminante (accumulato sulla superficie del suolo o immediatamente al di sotto) a migrare verso il basso attraverso la zona vadosa insatura fino al raggiungimento della tavola d'acqua, che indica l'inizio della zona satura. L'insieme dei diversi fenomeni dà origine, dunque, alla contaminazione del suolo circostante ed eventualmente delle acque sotterranee.

La contaminazione è solitamente valutata in riferimento al componente chiave della sostanza idrocarburica. In caso di petrolio e prodotti petroliferi, come componente chiave è spesso assunto il benzene, in quanto è solubile in acqua e presenta pericolose proprietà cancerogene [Bonvicini et al.,2014 (*supplementary material*)].

L'estensione della contaminazione (in termini di volumi di suolo ed acque contaminate) dipende da una serie di fattori, quali le proprietà del liquido sversato, l'entità dello sversamento, le caratteristiche del suolo e delle acque sotterranee ed infine il tempo impiegato per l'attuazione degli interventi: senza prevedere interventi di risanamento, la sostanza riversata accidentalmente funge da fonte di contaminazione continua su un periodo molto esteso. È evidente, infatti, che ad una maggiore superficie di accumulo dell'idrocarburo corrisponda una maggiore estensione orizzontale della contaminazione. D'altra parte, tale accumulo (pool) agirà come forza motrice per l'infiltrazione verticale del liquido, che dipende sia dalle caratteristiche del suolo (principalmente dalla sua conduttività idraulica) sia dalle proprietà fisiche del liquido stesso (come densità e viscosità). La contaminazione del suolo avviene in ogni caso, anche se può raggiungere profondità differenti a seconda del fenomeno di spill e delle caratteristiche di suolo/contaminante; al contrario, la contaminazione della

falda acquifera si verifica solo se il fronte dell'idrocarburo raggiunge la tavola d'acqua prima che vengano attuati gli interventi di risanamento. Un elevato tasso di migrazione del liquido ed una profondità limitata della tavola d'acqua facilitano, senza dubbio, la contaminazione della falda stessa.

Siccome sia il petrolio che i prodotti petroliferi sono composti organici multicomponenti più leggeri dell'acqua e di ridotta solubilità, si comportano come Light Non-Aqueous Phase Liquid (LNAPLs); di conseguenza, in caso di raggiungimento della falda, il contaminante stratifica sulla fase acquosa dando origine ad una lente. La lente subisce un processo di volatilizzazione sulla superficie superiore ed un processo di dissoluzione sulla superficie a contatto con l'acqua: in tal modo agisce come una fonte continua ed alimenta un plume di contaminazione (pennacchio) che si sviluppa nella falda nella direzione del flusso, estendendosi sia verticalmente che orizzontalmente. L'estensione della contaminazione delle acque sotterranee dipende dalle caratteristiche dell'acquifero (principalmente dal gradiente idraulico), dalla composizione del liquido, dalla sua solubilità in acqua e dalle tempistiche di intervento. Tra gli interventi in sito ricoprono particolare importanza l'escavazione del suolo e i processi di risanamento delle acque sotterranee: in particolare è necessario rimuovere e smaltire in discarica gli strati superficiali del terreno quando essi presentano un'elevata concentrazione residua di contaminanti che rende irrealizzabili i trattamenti di pulizia e recupero; per gli strati di terreno più profondi e per le acque di falda, invece, si adottano delle operazioni di pulizia e ripristino, allo scopo di ridurre i livelli di concentrazione critici a livelli accettabili per normativa [Bonvicini et al.,2014 (*supplementary material*)].

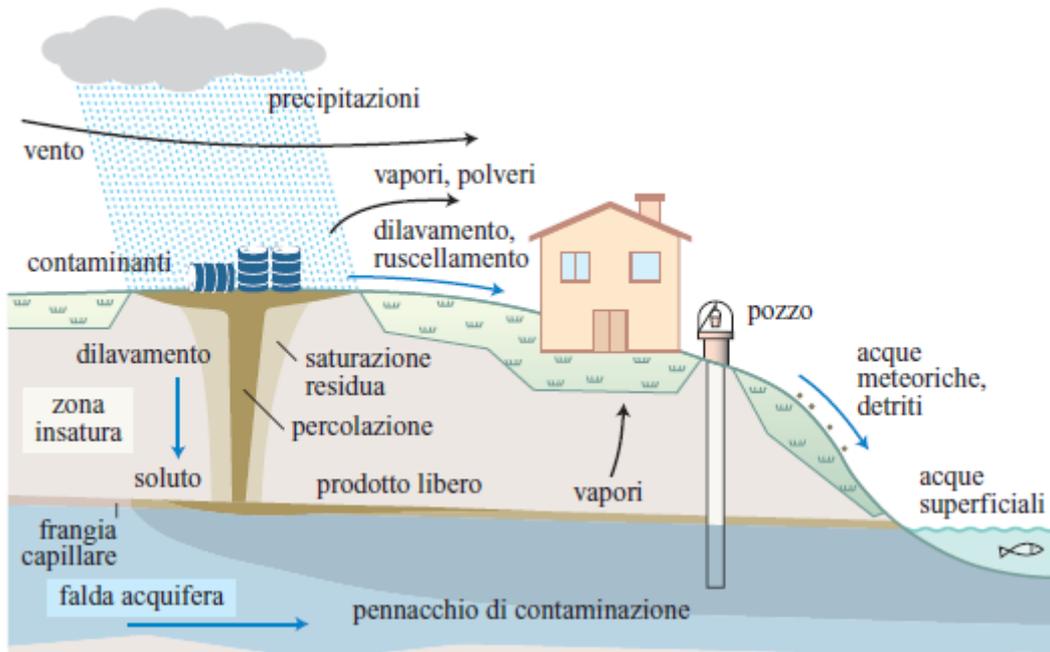
## **2.3 Migrazione e trasformazione degli idrocarburi nell'ambiente**

### **2.3.1 Generalità**

Gli inquinanti rilasciati nell'ambiente vanno incontro ad una serie di fenomeni di migrazione e di trasformazione, la cui comprensione è essenziale prima di tutto per poter valutare l'estensione spaziale e temporale della contaminazione e il suo possibile impatto sull'ambiente. I fenomeni di migrazione degli inquinanti a partire dal luogo e dal mezzo (suolo, acque) in cui vengono rilasciati sono in genere assai complessi e dipendono sia dalle proprietà chimico-fisiche delle sostanze coinvolte nell'inquinamento, sia dalle proprietà idrogeologiche, meteorologiche ed ecologiche del sito. La situazione è particolarmente intricata quando il suolo è contaminato da miscele complesse e poco solubili, come i prodotti petroliferi che, insieme all'acqua e agli altri componenti del suolo, danno origine a un sistema a molte fasi e a molti componenti. In Figura 2.3 è riportato lo schema delle principali vie di migrazione percorribili da un contaminante rilasciato in prossimità della superficie del suolo: le sostanze inquinanti possono diffondersi dal luogo del rilascio muovendosi in superficie con l'acqua piovana (disciolte in essa o trascinate insieme ai detriti), verso l'atmosfera (per volatilizzazione diretta o portate dal vento con la polvere), verso il sottosuolo (percolando verso il basso), ed infine nella falda acquifera (trascinate o disciolte in essa).

L'aspetto affrontato nel presente lavoro riguarda la via di migrazione nel sottosuolo, che rispetto alle altre sopracitate, è di gran lunga la più complessa, per l'eterogeneità delle condizioni che vi si possono trovare e

per la varietà dei fenomeni che vi possono avvenire sia durante il cammino verso la falda, sia nel successivo trasporto nella zona satura d'acqua.

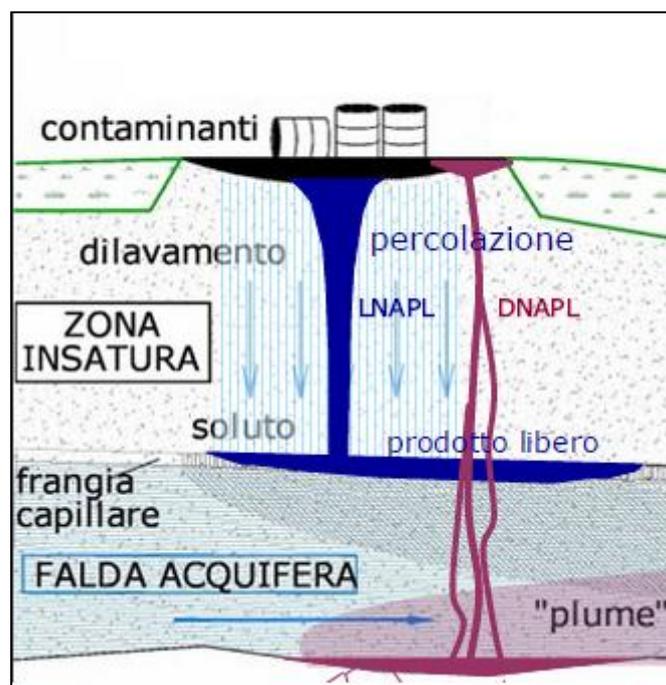


**Figura 2.3: Schema delle principali vie di migrazione percorribili da un contaminante rilasciato sulla superficie del suolo.**

La via sotterranea è anche la più importante, in genere, per la persistenza temporale che ci si può attendere dalle sostanze assorbite al suolo e per la grande estensione spaziale che può assumere l'inquinamento quando sia trasportato da una falda mobile.

### **2.3.2 Contaminazione da idrocarburi**

Il presente studio volge particolare attenzione alla contaminazione (di suolo e falda) da idrocarburi, contaminanti fluidi immiscibili con l'acqua (indicati con l'acronimo NAPL, Non-Aqueous Phase Liquids): essi possono muoversi direttamente percolando verso il basso attraverso i pori della zona insatura. La zona insatura (vadosa) si trova al di sopra di quella satura d'acqua, cioè della falda acquifera; tra le due zone si trova la frangia capillare, che ha un contenuto di acqua intermedio. Il comportamento dei NAPL dipende, tra l'altro, dalla loro densità: per la maggior parte dei casi, i prodotti petroliferi sono meno densi dell'acqua e vengono definiti LNAPL (Light NAPL); altri prodotti, come per esempio alcuni degli oli combustibili pesanti e i derivati alogenati, sono più densi (DNAPL, Dense NAPL). Durante la percolazione nella zona insatura, i NAPL vengono in parte trattenuti dal suolo, cui aderiscono per fenomeni di tensione superficiale. Se la quantità è sufficiente, i NAPL possono in forma fluida raggiungere la zona satura. Una volta arrivati in vicinanza della frangia capillare, i LNAPL si espandono orizzontalmente, con una piccola penetrazione al di sotto del livello di falda, e vengono lentamente trascinati da essa. I DNAPL possono invece affondare, penetrando nella zona satura e muovendosi verso il fondo.



**Figura 2.4: Movimento degli inquinanti fluidi nel terreno: i LNAPL percolano verso il basso fino alla superficie della falda; i DNAPL raggiungono invece il fondo impermeabile dell'acquifero.**

Sia i NAPL trattenuti dalle particelle del suolo (saturazione residua) sia quelli a contatto con la falda verranno poi dilavati dall'acqua piovana e di falda, che determineranno una lenta e continua dissoluzione di alcuni dei componenti, portando alla contaminazione dell'acquifero, mentre i costituenti volatili potranno muoversi nella fase gassosa presente negli interstizi del suolo insaturo. A causa di questo complesso insieme di processi fisici e chimici, nel tempo i NAPL si arricchiscono nelle componenti meno solubili e meno volatili, cioè nelle frazioni più pesanti [CONCAWE, 2003; Pedroni et al.].

In sintesi, dunque, la categoria LNAPL di interesse identifica tutti quegli idrocarburi liquidi derivati dal petrolio grezzo aventi densità inferiore a

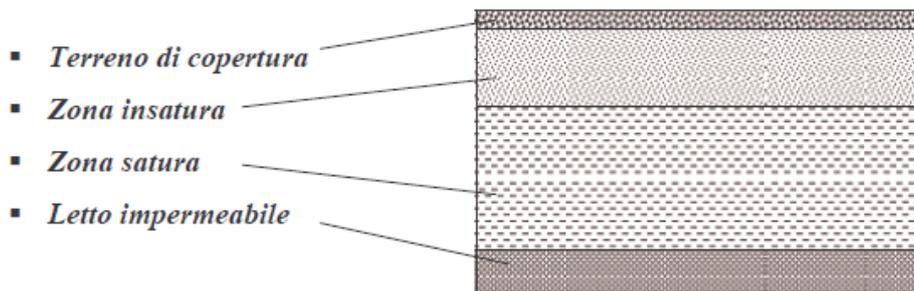
quella dell'acqua e con essa immiscibili. Dal punto di vista dell'impatto ambientale le loro peculiarità sono:

- tipico posizionamento sulla superficie del piano della falda acquifera;
- immiscibilità con acqua: questo implica che LNAPLs e acqua condividono i pori del terreno coinvolto da un eventuale rilascio (tale condivisione è la causa di una minore mobilità dei LNAPLs);
- presenza di frazioni solubili in acqua: qualora l'idrocarburo nel terreno venisse a contatto con acqua, tracce di composti organici si disciolgono in essa raggiungendo concentrazioni fino a qualche percento in volume per le frazioni più solubili (questo accade anche in seguito all'infiltrazione di acqua piovana nel terreno).

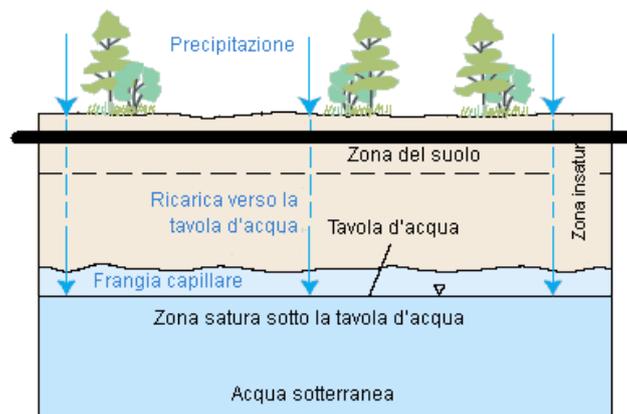
In particolare, la riduzione della mobilità dei LNAPLs può essere fonte di complicazioni nelle attività di recupero del suolo, mentre l'immiscibilità con acqua può comportare una lunga persistenza del contaminante nel terreno [Brambillasca et al.].

### **2.3.3 Rilasci di LNAPLs**

Gli idrocarburi rilasciati nel terreno subiscono un meccanismo di migrazione verso il basso all'interno di un mezzo poroso e sotto l'azione della gravità. Si consideri la sezione verticale del sito contaminato dal piano campagna fino all'estremo inferiore dell'acquifero, distinguendo quindi la zona insatura (con porosità solo parzialmente occupata da acqua) da quella satura (che definisce l'acquifero) (Figure 2.5; 2.6).

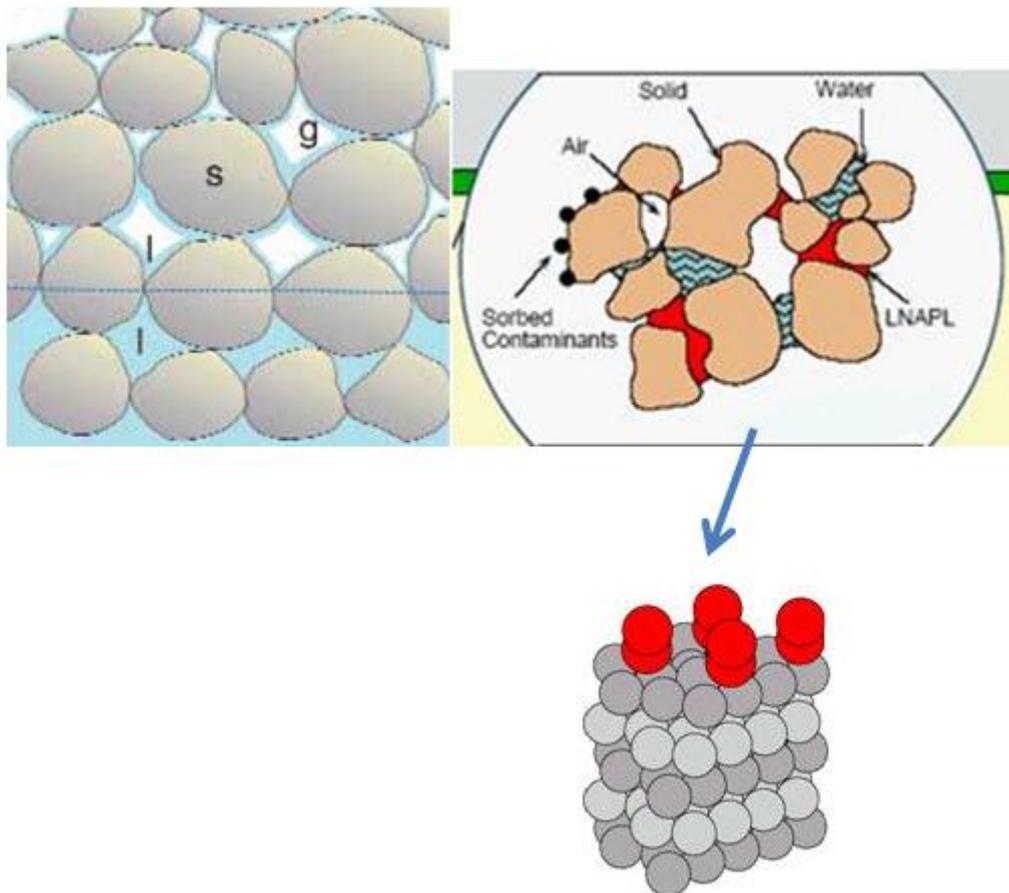


**Figura 2.5: Sezione semplificata di suolo e sottosuolo.**



**Figura 2.6: Sezione semplificata di suolo e sottosuolo con presenza di pipeline industriale.**

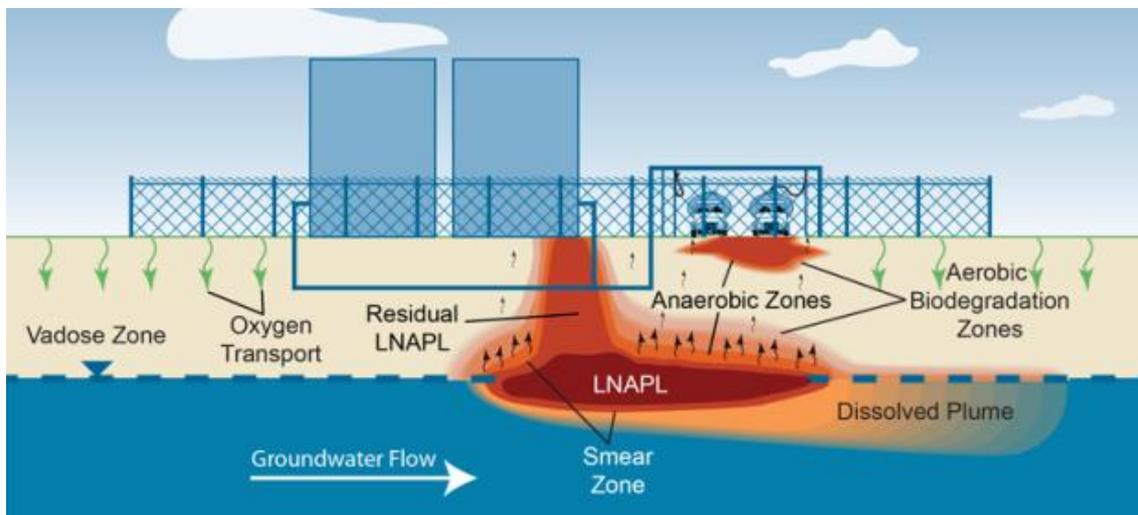
Nella zona al di sopra del piano di falda (vadosa) coesistono zone ove i pori sono condivisi da aria (“fase non bagnante”) e acqua residua (“fase bagnante”): l’acqua è di preferenza attratta verso la parte solida (grani del terreno) formando una pellicola di copertura attorno i grani e riempiendo i vuoti più piccoli (Figura 2.7). La massa di LNAPL rilasciata dalla pipeline si sposta attraverso gli interstizi del terreno comportandosi come fase non bagnante, che progressivamente spiazza l’aria dai pori.



**Figura 2.7: Particolari: Pellicola d’acqua che si forma nel contorno dei grani di terreno (a sinistra); disposizione del LNAPL all’interno dei pori (a destra): poiché il LNAPL filtra attraverso la colonna di terreno, si lascia dietro delle tracce di contaminante intrappolate nei pori e che vengono parzialmente assorbite dalla superficie delle particelle stesse.**

Qualora il rilascio in superficie avesse volume sufficientemente grande, il LNAPL potrà raggiungere lo strato di sottosuolo impregnato dell’acqua di falda, detta “zona satura”: qui la massa immiscibile inizierà ad estendersi lateralmente e a dissolversi lentamente nel flusso di acqua. È importante sottolineare che l’idrocarburo non si limita al galleggiamento sul pelo dell’acqua, bensì la massa di LNAPL assume una sistemazione simile a quella di un iceberg nel mare, con un volume abbondantemente sommerso.

Inoltre, acqua e idrocarburo coesistono nei pori a diverse pressioni: la differenza tra queste pressioni è detta pressione capillare ed è responsabile del lento movimento laterale in cui la massa di LNAPL tende a spostare l'acqua dai pori ai margini della “lente” di idrocarburo. Tale zona occupata dalla lente di LNAPL è spesso indicata in letteratura col termine “smear zone” (Figura 2.8).



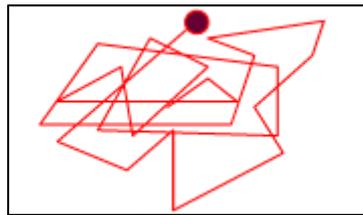
**Figura 2.8: Formazione lente idrocarburica sulla superficie dell'acquifero e “smear zone”.**

Tipicamente, per effetto di processi naturali, questi “plumes” di inquinante riducono gradualmente la loro concentrazione entro distanze di alcune centinaia di metri [Brambillasca et al.].

### 2.3.4 Diffusione, trasporto in falda, dispersione

I movimenti e la migrazione di un contaminante nel suolo sono dovuti a due tipi di fenomeni:

- *Movimenti microscopici di diffusione molecolare*: importante per piccole distanze, si riferisce ad un accumulo di spostamenti casuali delle singole molecole (Figura 2.9); fa sì che il contaminante tenda a riempire tutto lo spazio a sua disposizione, muovendosi dalle aree di maggiore concentrazione a quelle di minore concentrazione.



**Figura 2.9: Movimenti microscopici di diffusione molecolare.**

- *Movimenti macroscopici che seguono le leggi dell'idrodinamica*: più complessi dei precedenti, importanti per le grandi distanze. Il fluido si muove sotto l'azione di forze esterne come la gravità; tali movimenti sono regolati dalle interazioni con il suolo e dai fenomeni di percolazione, adesione al terreno, capillarità, convezione termica, advezione. Questi fenomeni dipendono dalle proprietà del fluido, in particolare da viscosità, densità, tensione superficiale, e da quelle del suolo, quali morfologia, composizione, porosità, contenuto d'acqua, temperatura.

Il meccanismo più importante di migrazione a lungo raggio di un contaminante è il suo *trasporto per advezione* in falda: il trasporto del contaminante disciolto in acqua avviene in risposta alla gravità seguendo i gradienti idraulici, cioè le differenze di livello nelle falde libere (freatiche) e le differenze di pressione nelle falde confinate (artesiane). Oltre che dalla grandezza dei gradienti idraulici, la velocità di scorrimento dipende dalla natura del suolo stesso e, soprattutto, dal diametro dei suoi pori. Il contaminante disciolto si muove con l'acqua di falda, ma il suo avanzamento non può essere uniforme, su piccola scala, a causa della struttura porosa della falda, che costringe le particelle di fluido a percorrere cammini diversi e con velocità diverse. Su scala maggiore, poi, parti diverse del fluido che avanza possono incontrare zone di diversa conformazione, che ne rendono ancora più ineguale il moto. Questi fenomeni, uniti alla diffusione molecolare, danno luogo alla *dispersione idrodinamica*, che disperde il contaminante anche nelle direzioni perpendicolari a quella media di avanzamento, diluendo e allargando lentamente il pennacchio (*plume*) di contaminazione.

Fatto ancora più importante è che il moto del contaminante può essere molto più lento di quello dell'acqua, per effetto dell'adsorbimento al suolo, che trattiene il contaminante e non gli permette di avanzare fino a che non si sia adsorbita la quantità che compete all'equilibrio di partizione. Il rallentamento è tanto maggiore quanto meno la specie è solubile. Solamente i componenti più solubili hanno la possibilità di allontanarsi molto dal sito dove è avvenuto il rilascio dei contaminanti.

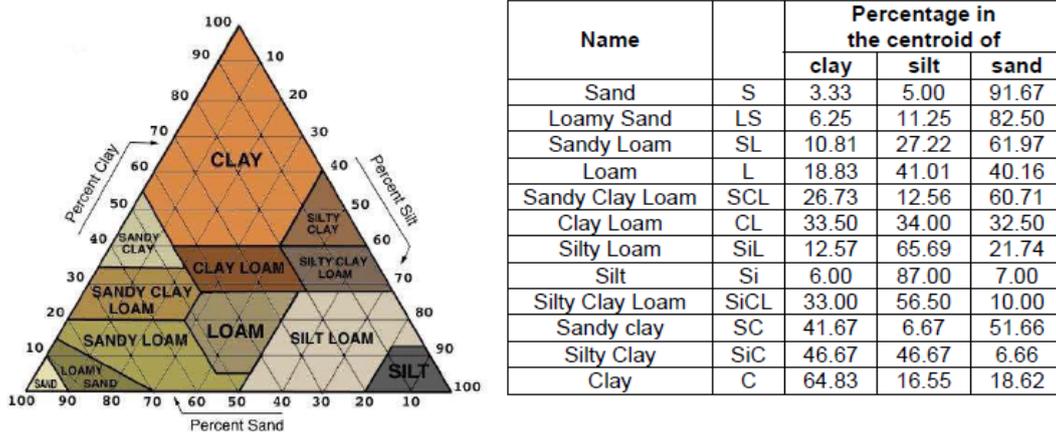
L'avanzamento del pennacchio di contaminazione nella falda è di regola accompagnato da una diminuzione della sua concentrazione (attenuazione naturale): ciò è legato sia a cause fisiche (come la dispersione), sia a

processi chimici di trasformazione e degradazione, che diventano dominanti nella parte più avanzata del pennacchio, dove la dispersione è relativamente più lenta.

La buona biodegradabilità degli idrocarburi fa sì che l'estensione dei pennacchi di contaminazione da BTEX (benzene, toluene, etilbenzene, xileni), derivanti dalle perdite da pipeline o da serbatoi interrati, sia nella quasi totalità dei casi limitata a qualche centinaio di metri [Pedroni et al.].

### 2.3.5 Classificazione del suolo

La classificazione del suolo in 12 diverse classi tessiturali (proposto dal Dipartimento dell'Agricoltura Statunitense) si basa sulla valutazione delle percentuali delle singole frazioni caratterizzanti il suolo in zona vadosa (Figura 2.10).



**Figura 2.10: Classificazione del suolo in classi tessiturali proposta dal Dipartimento dell'Agricoltura statunitense [APAT, 2008; USDA, 1951; USDA, 2010].**

Le diverse proprietà del suolo necessarie alla valutazione dell'infiltrazione del LNAPL in profondità possono essere espresse in funzione della classe tessiturale, come riportato in Tabella 2.1.

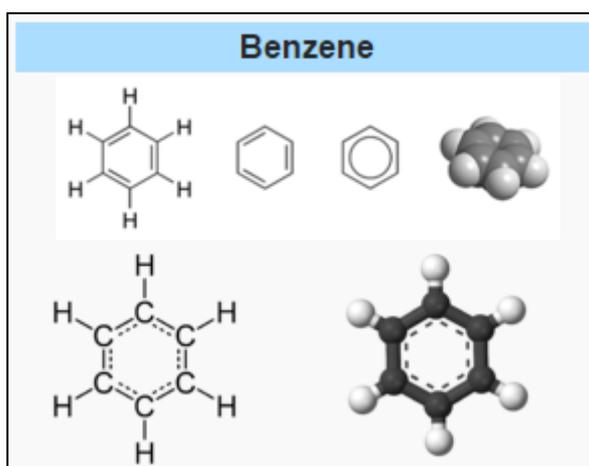
Property	unit	Soil texture class											
		S	LS	SL	L	SCL	CL	SiL	Si	SiCL	SC	SiC	C
total porosity	/	0.43	0.41	0.41	0.39	0.43	0.45	0.41	0.43	0.36	0.46	0.38	0.38
effective porosity	/	0.38	0.35	0.34	0.29	0.35	0.38	0.31	0.34	0.29	0.43	0.28	0.31
capillary thickness	m	0.100	0.188	0.250	0.375	0.259	0.469	0.682	1.630	1.339	0.300	1.920	0.815
residual water saturation	/	0.045	0.570	0.065	0.078	0.100	0.095	0.067	0.034	0.089	0.100	0.070	0.068
volumetric water fraction	/	0.068	0.103	0.194	0.178	0.213	0.255	0.200	0.246	0.274	0.278	0.228	0.304
volumetric air fraction	/	0.317	0.250	0.151	0.112	0.139	0.128	0.115	0.095	0.016	0.148	0.052	0.008
vertical hydraulic conductivity	m/d	7.128	3.499	1.062	0.25	0.314	0.062	0.108	0.059	0.016	0.028	0.004	0.048
soil bulk density	kg/m <sup>3</sup>	1.80	1.77	1.75	1.70	1.70	1.65	1.55	1.55	1.50	1.60	1.45	1.40
Van Genuchten's parameter $\alpha$	m <sup>-1</sup>	14.5	12.4	7.5	3.6	5.9	1.9	2.0	1.6	1.0	2.7	0.5	0.8
Van Genuchten's parameter $n$	/	2.68	2.28	1.89	1.56	1.48	1.31	1.41	1.37	1.23	1.23	1.09	1.09

**Tabella 2.1: Proprietà del suolo dipendenti dalla classe tessiturale [APAT, 2008; Nemes and Rawls, 2004].**

Altri parametri idrogeologici, necessari per lo studio del processo di migrazione del LANPL, sono sito-specifici (vedi Capitolo 3). Tra questi sicuramente è presente la profondità della tavola d'acqua, che è estremamente variabile a seconda dei casi (da 1 m a 60 m): è evidente che ad una maggiore profondità di falda si associ una minor probabilità di contaminazione imputabile a rilasci accidentali superficiali. Le informazioni relative alle classi tessiturali di una specifica area di interesse, così come le proprietà idro-geologiche del sito, sono reperibili di solito presso le agenzie territoriali.

### 2.3.6 Cenni sul benzene

Il benzene è il composto chimico che, nel caso di studio esaminato nel lavoro di tesi, rappresenta la categoria di idrocarburi responsabile della contaminazione del suolo e delle acque sotterranee.



A temperatura ambiente e a pressione atmosferica, esso si presenta sotto forma di liquido incolore altamente infiammabile. Dal punto di vista chimico, il benzene è un idrocarburo aromatico monociclico ( $C_6H_6$ ), oltre ad essere un costituente naturale del petrolio, ma sintetizzato a partire da altri composti chimici presenti nel petrolio stesso. Possiede notevoli proprietà solventi: è miscibile in tutte le proporzioni con molti altri solventi organici ed è solubile in acqua (0.18% a 25°C).

Il benzene è una sostanza cancerogena riconosciuta ed è stato classificato dall'AIRC (International Agency for Research on Cancer) come agente cancerogeno del gruppo 1 [Wikipedia, portale Chimica].

## 2.4 Contaminazione da idrocarburi in Italia

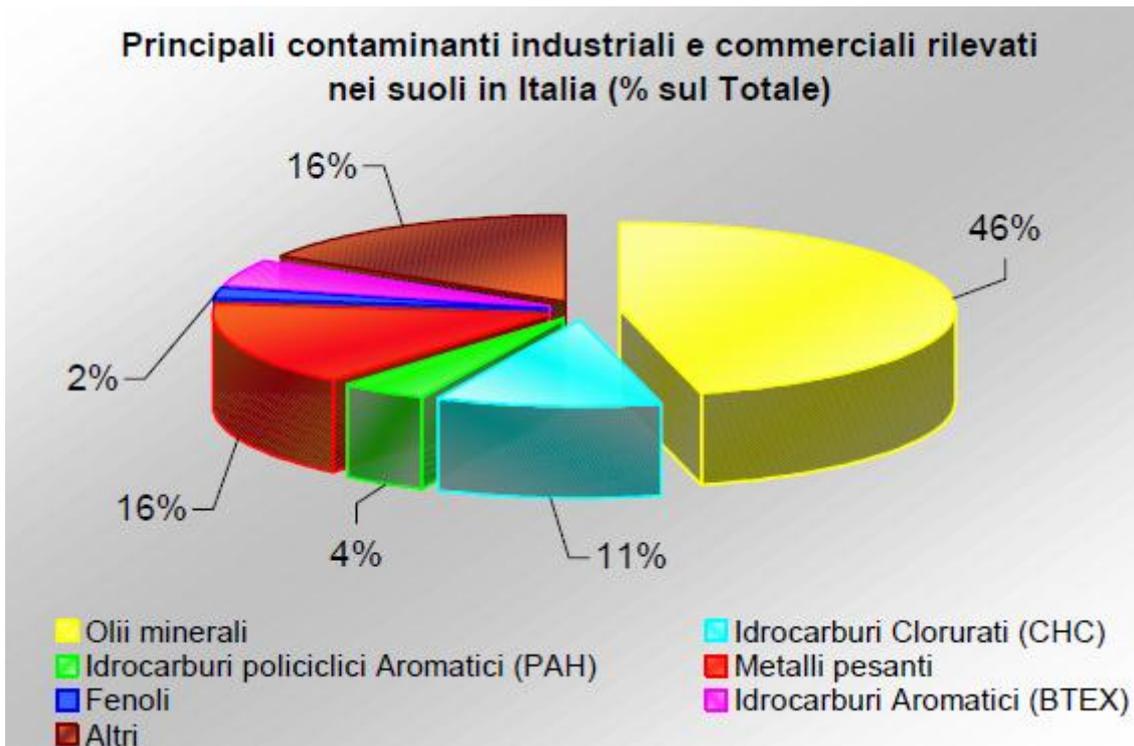
Il quadro italiano in alcuni casi è tuttora caratterizzato, analogamente a molti altri Paesi europei, dall'assoluta carenza di dati utili sui siti contaminati; in altri casi dalla presenza di molte informazioni, soprattutto a livello locale, ma disomogenee e disperse tra i vari Enti operanti sul suolo; ciò ostacola la definizione di indicatori nazionali e impedisce la costruzione di un quadro conoscitivo atto a esprimere una valutazione complessiva sullo stato ambientale della risorsa.

In base a quanto è scaturito dalla Conferenza Internazionale sulla Bonifica dei Siti Contaminati del 2006, in Italia le aree censite e potenzialmente inquinate sono circa 12 mila e tra queste le aree di contaminazione già accertata sono circa 4.400.

Di queste superfici:

- il 10% è stato bonificato;
- il 60% è fermo alla fase di caratterizzazione (analisi preliminare);
- il 30% sono gli interventi di bonifica avviati.

Tra i principali contaminanti di origine industriale e commerciale che si possono riscontrare in siti italiani, ricordiamo gli olii minerali che contribuiscono, come riportato nel grafico per circa il 46% del totale; altra percentuale rilevante d'inquinamento nella penisola è da attribuire invece ai metalli pesanti che contribuiscono per un 16% alla contaminazione complessiva (figura 2.11); agli idrocarburi è imputabile una percentuale di inquinamento del suolo pari al 5% sul totale [(EEA, European Environmental Agency, May 2005 Assessment)].



**Figura 2.11: Ruolo degli idrocarburi nel quadro di contaminazione del suolo italiano.**

## 2.5 Stato dell'arte

Nei seguenti paragrafi si definisce brevemente il concetto di “rischio” relativo ad incidente rilevante e si introduce la metodologia di quantificazione dello stesso, sviluppata all'interno dello stato dell'arte ed in particolare da Bonvicini et al. [2014]. Si precisa che tale metodologia non è oggetto del lavoro di tesi. Il lavoro svolto nell'ambito di questa tesi può peraltro inserirsi in questo contesto e costituire la base per futuri sviluppi della ricerca in questo campo.

### 2.5.1 Concetto di rischio di incidente rilevante per il bersaglio ambiente

Gli incidenti rilevanti che coinvolgono una o più sostanze chimiche pericolose e che generalmente causano gravi danni all'ambiente sono spesso identificati come "incidenti chimici". L'elemento principale che caratterizza e classifica un'attività "a rischio di incidente rilevante" è la presenza di sostanze o categorie di sostanze potenzialmente pericolose.

La valutazione del rischio di incidente rilevante per l'ambiente comprende una serie di attività volte alla determinazione di quei fattori che possono causare eventi dannosi per i vari comparti ambientali.

Nonostante non esista una definizione universalmente accettata, in generale si può affermare che per rischio si intende un concetto associato sia alla frequenza con cui una determinata attività produce effetti negativi indesiderati, che alla severità delle conseguenze stesse. In particolare molte fonti lo definiscono come il prodotto della *frequenza*  $f$  con cui tale evento si manifesta e l'entità delle sue conseguenze (per l'uomo, per l'ambiente, per i beni materiali), cioè la sua *magnitudo*  $M$ , intendendo quindi per rischio il valore atteso del danno (equazione 2.1):

$$R = f * m. \quad (2.1)$$

### **2.5.2 Metodologia di analisi**

Le prime tecniche di Analisi e Quantificazione del Rischio (QRA), originariamente nate per stabilimenti chimici, sono state poi estese con successo ai gasdotti. I fenomeni di oil spill possono causare sia gravi conseguenze alle persone sia una estesa contaminazione ambientale; i modelli QRA consentono però solo il calcolo quantitativo del rischio per la popolazione esposta. Per questo motivo è nata la necessità di sviluppare modelli più completi che vadano ad esaminare simultaneamente le due categorie di rischio, sulla base della definizione di alcuni indici.

Non essendo questo un aspetto centrale del presente lavoro di tesi, la metodologia riportata nel seguente paragrafo costituisce una breve sintesi della procedura per la valutazione del rischio per l'ambiente.

La metodologia è suddivisa in sei fasi sequenziali, come indicato nel diagramma di flusso in Figura (2.12):

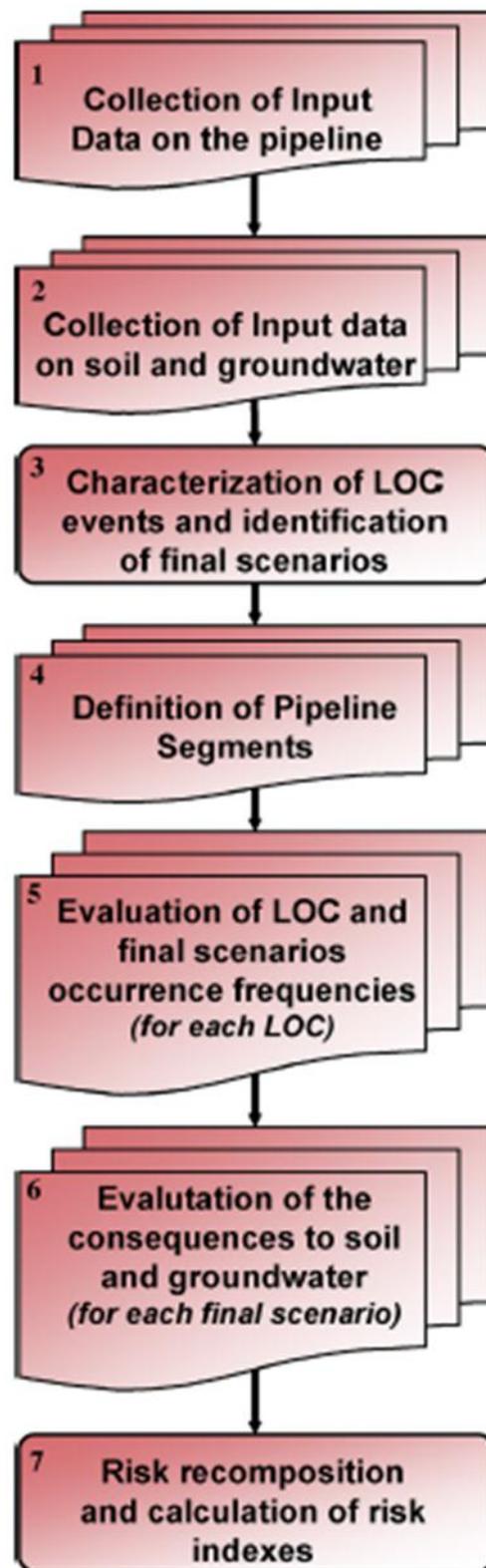


Figura 2.12: Fasi della metodologia per valutazione del rischio ambientale [Bonvicini et al.,2014].

## 1. Raccolta dei dati relativi alla pipeline

Per dare inizio all'analisi è necessario raccogliere i dati di progetto, di funzionamento e di sicurezza della condotta. I dati più importanti riguardano il *diametro* e la profondità della copertura della condotta (*rinterro*), poiché prove storiche disponibili evidenziano che tali dati hanno influenza rilevante sulla frequenza di fuoriuscita. Dati aggiuntivi (ad esempio l'anno di costruzione e lo spessore della tubazione), potrebbero essere utili per affinare i risultati. Vanno considerati *dati geografici* relativi al gasdotto: il profilo altimetrico gasdotto, il suo percorso, la posizione di stazioni di pompaggio, valvole, attraversamenti di torrenti, stagni, ruscelli d'acqua, elementi artificiali (come strade, ferrovie, linee elettriche e altri gasdotti). Di importanza rilevante sono i dati relativi alle *sostanze trasferite e le loro proprietà chimiche e fisiche* principali (densità, viscosità dinamica, tensione superficiale, solubilità, coefficiente di ripartizione suolo / acqua), le portate, le ore di esercizio annuali della tubazione e i profili di pressione lungo il percorso. Bisogna tener conto anche della presenza di eventuali dispositivi di protezione, come ad esempio valvole di non ritorno, che possono essere azionate manualmente o automaticamente (di solito da un punto di controllo remoto).

## 2. Raccolta di dati relativi a suolo ed acque sotterranee

Al fine di stimare gli indici di rischio ambientale è generalmente sufficiente una descrizione semplificata delle condizioni del suolo e delle acque sotterranee lungo il percorso della pipeline. È possibile far riferimento,

dunque, alla nota classificazione del terreno in 12 classi tessiturali proposta dal Dipartimento dell'Agricoltura degli Stati Uniti, per determinare così le classi di terreno in cui viene realizzato il gasdotto. Altre proprietà idrogeologiche necessarie per stimare la migrazione del liquido sono invece specifiche del sito. Una sintesi delle informazioni richieste in questa fase è elencata nella Tabella 2.2.

Hydro-geological properties		
Properties depending on the texture class	Volumetric water fraction in the soil	
	Volumetric air fraction in the soil	
	Residual water saturation	
	Hydraulic conductivity	
	Saturated hydraulic conductivity	
	Total effective porosity	
	Total porosity	
	Soil bulk density	
	Thickness of the capillary fringe	
	Volumetric water fraction in the capillary fringe	
	Volumetric air fraction in the capillary fringe	
	Site-specific properties	Depth of the groundwater table
		Thickness of the aquifer
Hydraulic gradient of the aquifer		
Maximum soil permeability		
Density of the aquifer		
Dynamic viscosity of the aquifer		
Superficial tension of the aquifer		
Temperature of the aquifer		
Longitudinal dispersivity		
Transversal dispersivity		
Vertical dispersivity		
Ratio of saturation in the horizontal direction to the vertical direction		
Annual rain length		

**Tabella 2.2: Proprietà idrogeologiche necessarie alla stima dell'entità della contaminazione del suolo e delle acque sotterranee.**

### 3. Individuazione dei pericoli di contaminazione e caratterizzazione degli eventi LOC (perdita di contenimento)

Per applicare il metodo è necessario definire un set di eventi LOC rilevanti e la loro frequenza attesa. Anche se possono essere applicati diversi approcci, il più largamente usato finora è basato sull'uso di dati statistici affidabili forniti da analisi storica. Ad esempio, in Europa l'European Gas pipeline Incident data Group (EGIG) ed il CONCAWE Oil Pipelines Management Group elencano le cause di rotture e i valori di probabilità di ogni causa di rottura per gasdotti europei.

### 4. Definizione della condotta in segmenti

Al fine di applicare la procedura, la tubazione deve essere suddivisa in segmenti aventi proprietà omogenee relative a:

- (a) il termine di uscita (sostanza rilasciata, tasso di fuoriuscita, il volume globale massimo rilasciato per tutti gli eventi LOC considerati);
- (b) suolo e acque sotterranee (proprietà idrogeologiche riportate in Tabella 4.1);
- (c) le frequenze di fuoriuscita assunte per tutti gli eventi LOC.

La segmentazione è quindi caratterizzata da tre fasi. Al termine della procedura la condotta risulta suddivisa in  $N$  segmenti  $N_{seg}$ . Ogni segmento

s, avente una lunghezza  $L(s)$ , è associato ad una specifica frequenza di fuoriuscita unitaria complessiva  $f_{spill}(s)$  ed a un set di eventi LOC. Ogni evento LOC è associato ad una probabilità di accadimento  $p_{LOC}(i, s)$ .

#### 5. Identificazione degli scenari finali e valutazione delle loro frequenze di accadimento

Ogni evento LOC può provocare diversi scenari finali che hanno il potenziale di danneggiare l'uomo e/o l'ambiente, a seconda della pericolosità della sostanza sversata.

#### 6. Valutazione delle conseguenze ambientali

La valutazione dei risultati finali si articola in 3 fasi:

- (1) Stima della sorgente (termine sorgente);
- (2) Modellazione liquid pool;
- (3) Calcolo dell'estensione della contaminazione nel suolo e nelle acque sotterranee.

Il calcolo dell'estensione della contaminazione nel suolo e nelle acque sotterranee può essere effettuato con diversi modelli, che vanno da semplici metodi di screening monodimensionali a modelli 3D. La scelta del modello

deve essere coerente con le caratteristiche sia del termine sorgente sia del suolo [Bonvicini et al.,2014].

Nel presente lavoro di tesi, partendo da un evento di spill noto, si sceglie di partire proprio dallo step di valutazione dell'estensione della contaminazione, utilizzando il modello di screening HSSM (ampiamente descritto nei capitoli che seguono).

## 7. Stima del Rischio

La fase finale del procedimento riguarda la stima del rischio attraverso il calcolo degli indici di rischio ambientali.

### **2.5.3 Precisazioni**

La metodologia di quantificazione del rischio riportata brevemente nel paragrafo precedente non è utilizzata nel presente lavoro di tesi. L'analisi e lo sviluppo del caso studio (Capitolo 4), riguardano invece l'effetto dell'incertezza associata ai parametri idrogeologici chiave, conduttività idraulica e porosità, che si propaga verso le variabili di stato di interesse così che, i volumi di suolo e di acqua di falda contaminati, non saranno più quantità deterministiche ma saranno descritti da opportune distribuzioni di probabilità. Il sottosuolo si presta bene ad essere trattato secondo criteri probabilistici, per l'impossibilità di caratterizzare in maniera completa il mezzo poroso a differenti scale di osservazione [Ciriello et al., 2013].



# CAPITOLO 3

---

## Modellistica di dispersione del contaminante: il software HSSM

### **3.1 Abstract**

The following chapter introduces all the features of the software used. The HSSM is a screening model; it includes a number of chemical and hydrologic phenomena, assumes subsurface homogeneity, executes rapidly on PCs, and excludes some phenomena. The HSSM is based on a simplified conceptualization of a LNAPL release; the LNAPL follows a one-dimensional path from the surface to the water table. The model is composed of three modules, based on the simplified conceptualization: KOPT, OILENS and TGS-PLUME: all of the modules are in the form of semi-analytical solutions of the governing equations, so the modules of HSSM do not use discretization of the flow domain nor iterative solution techniques.

### **3.2 Generalità e classificazione dei modelli**

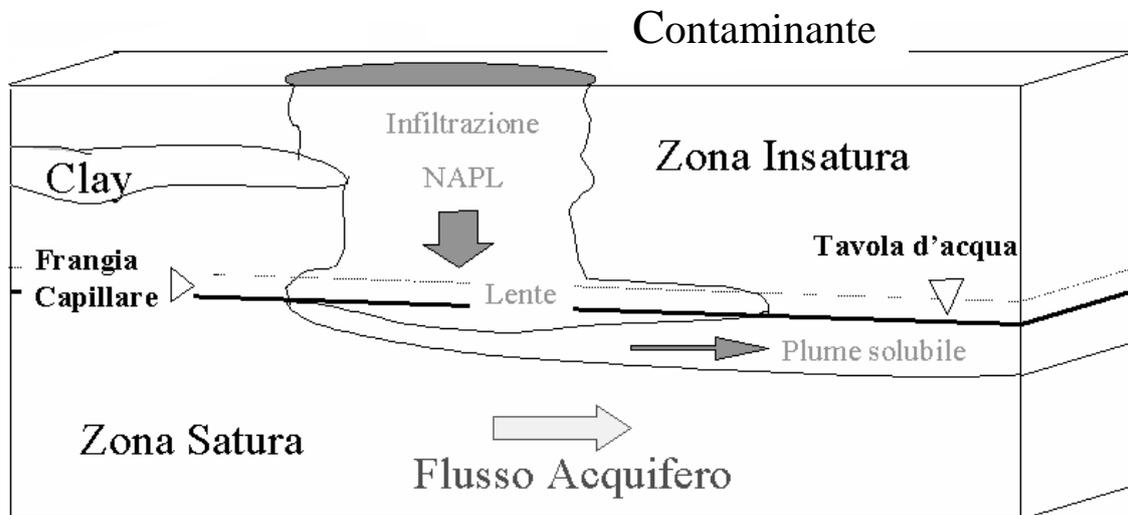
Si definisce come “modello” un costrutto idealizzato usato per rappresentare un sistema naturale e simularne il comportamento e la fenomenologia più o meno realisticamente. Un modello è innanzitutto un assemblaggio di concetti e regole che deve poter essere schematizzato in una forma concettuale: in questo senso si parla di “Modello Concettuale”.

La traduzione del Modello Concettuale in un set organizzato di equazioni matematiche e condizioni al contorno (che rappresentano quantitativamente il sistema ed i fenomeni naturali concettualmente modellizzati) dà luogo al “Modello Matematico”; tale modello contiene le medesime informazioni di quello concettuale come insieme di leggi in forma logico/matematica che governano il costrutto idealizzato. La soluzione del set di equazioni richiede normalmente l’implementazione di un codice di calcolo per la loro risoluzione numerica e di un certo numero di run di simulazione.

Nel caso specifico della modellistica di dispersione degli inquinanti (fate and transport models) nel suolo e nelle acque sotterranee, esiste un numero elevato di modelli e di codici di calcolo in continuo aumento [ASTM, 1999].

La fase immediatamente successiva all’inquadramento del problema e alla definizione degli scopi, è quindi lo sviluppo del Modello Concettuale: in questo caso la concettualizzazione del modello, ovvero la definizione semplificata del sistema naturale e del fenomeno indagato è fornita di seguito in Figura 3.1 e può essere così sintetizzata: l’idrocarburo rilasciato in prossimità della superficie del terreno scende attraverso la zona insatura fino ad arrivare alla tavola d’acqua ; qui forma una lente galleggiante che si

espande lateralmente. La componente solubile della lente si dissolve nella falda sottostante, contaminandola.



**Figura 3.1** : Schema dello sversamento del contaminante sul terreno e successiva dispersione nei diversi media ambientali.

Al fine di ottenere una stima iniziale dell'impatto della contaminazione è possibile far riferimento ai Modelli Analitici, modelli di screening governati da semplici equazioni riferite al trasporto del contaminante di interesse, continue nello spazio e nel tempo e che sono per questo risolvibili analiticamente. Le equazioni hanno forma analitica semplice perché basate su una serie di assunzioni che di fatto idealizzano fortemente il fenomeno reale. Tali modelli offrono come vantaggi la possibilità di condurre calcoli in maniera abbastanza rapida, la stabilità numerica, gli esigui tempi di calcolo e risorse di calcolo modeste. Gli svantaggi riguardano invece l'impossibilità di trattare contemporaneamente terreni eterogenei.

Ad un livello di complessità più alto si collocano i Modelli Numerici, che per la risoluzione di equazioni costitutive usano tecniche di risoluzione alle differenze finite. Confrontati con i modelli analitici, quelli numerici possono quindi simulare sistemi eterogenei più complessi, anche bi/tri-

dimensionali, con proprietà del mezzo non uniformi e a geometria irregolare. Per contro essi richiedono risorse di calcolo molto più consistenti, quindi una disponibilità di dati maggiore [Fehervari, 2010].

A valle di quanto detto si sceglie di optare per un modello semplice ma robusto, utilizzato a livello di screening, che ci permette di fare una prima stima dell'impatto della contaminazione da idrocarburi.

### **3.3 HSSM (Hydrocarbon Spill Screening Model)**

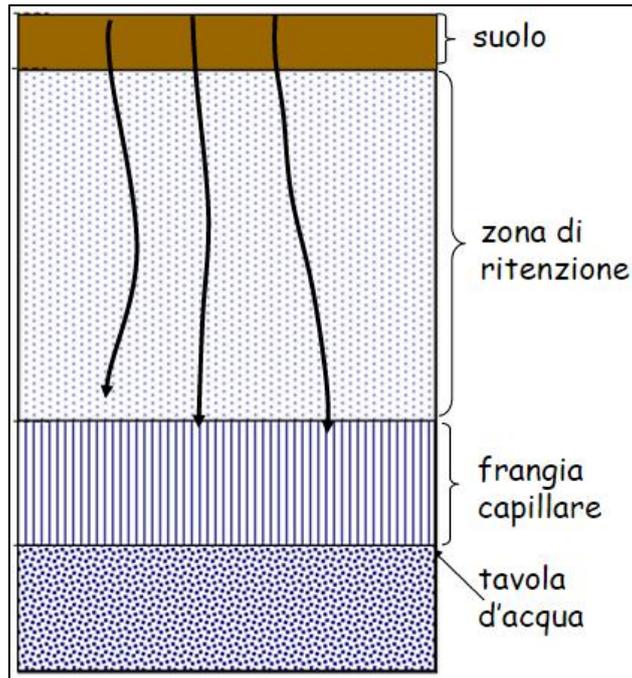
Il modello scelto per il presente studio è HSSM, software sviluppato dall'EPA (*Environmental Protection Agency*) nel 1995 in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Civile dell'Università del Texas di Austin. Essendo un modello di screening, include solo i processi chimici, fisici ed idrologici fondamentali, simulati in una forma idealizzata.

Il modello si basa sulla concettualizzazione semplificata del rilascio nell'ambiente della sostanza inquinante; in particolare tale rilascio riguarda esclusivamente sostanze NAPL (Non Aqueous Phase Liquid), cioè immiscibili con acqua e al contempo più leggere dell'acqua. Queste sono più propriamente dette LNAPL (Light Non Aqueous Phase Liquid) e si distinguono dalle NAPL che risultano invece più pesanti dell'acqua: in tal caso si parla di DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid) costituite tipicamente da composti clorurati. Le sostanze LNAPL, oggetto del presente studio, sono sostanze liquide organiche, come gli idrocarburi, che avendo una densità minore di quella dell'acqua, in caso di contatto accidentale con la falda acquifera, tendono a galleggiare sulla superficie libera dell'acquifero [Spirelli, 2013] [HSSM, 1995].

Il suolo viene suddiviso in tre zone a profondità crescente (Figura 3.2):

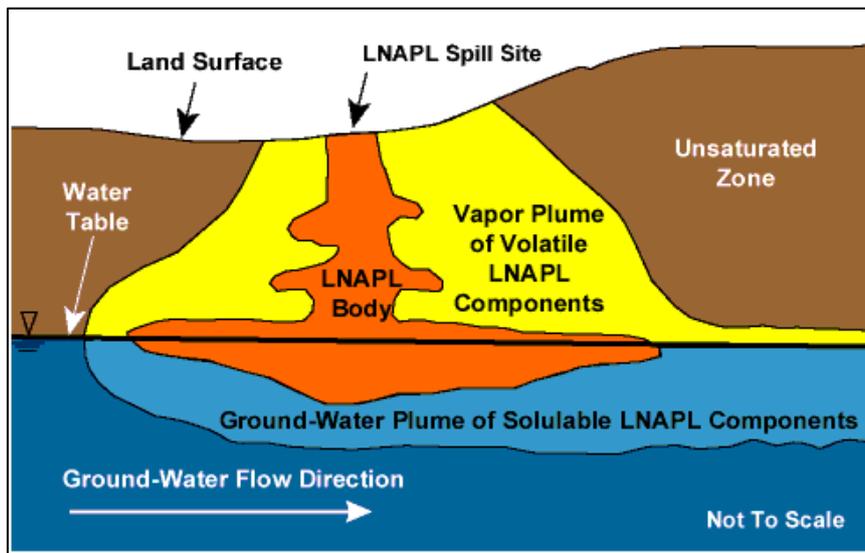
1. *Zona Insatura*: parte del suolo più superficiale i cui pori sono riempiti in parte da aria e in parte da acqua; essa può essere a sua volta suddivisa in “suolo superficiale” (fino ad 1 metro di profondità dal piano campagna) e “suolo profondo” (a profondità superiori al metro).
2. *Frangia Capillare*: parte interposta tra la zona insatura e la zona satura, in cui si possono verificare fenomeni di risalita capillare dell’acqua di falda.
3. *Zona Satura*: porzione del suolo in cui i pori sono totalmente occupati da acqua; essa coincide con l’acquifero ed è delimitata inferiormente da un letto impermeabile.

La zona vadosa (non satura) ha una funzione essenziale nel contenimento della contaminazione e, a seconda delle sue caratteristiche granulometriche, è in grado di ritardare l’arrivo in falda dell’idrocarburo. Sotto la tavola d’acqua i pori sono saturi al 100%, con pressione che aumenta con la profondità. La tavola d’acqua si può definire come la superficie sulla quale la pressione è atmosferica. Al di sopra della tavola d’acqua i pori sono ancora saturi ma la pressione è inferiore a quella atmosferica (frangia capillare). Ancora più in alto, la saturazione è inferiore al 100% e la pressione diminuisce ancora, raggiungendo valori negativi.



**Figura 3.2:** Individuazione delle tre zone distinte che caratterizzano il sottosuolo (zona insatura o vadosa, frangia capillare e zona satura).

La schematizzazione del processo di infiltrazione di LNAPL nel suolo viene sintetizzata brevemente in figura (3.3)[Spirelli, 2013]:



**Figura 3.3:** Schematizzazione del processo di infiltrazione di LNAPL nel suolo (sezione trasversale).

In seguito allo sversamento iniziale, il contaminante tende a penetrare nella zona insatura e scende in profondità fino a raggiungere l'acquifero: essendo più leggero dell'acqua esso tende a creare una lente galleggiante sulla tavola d'acqua che, col passare del tempo, si espande lateralmente nella direzione del moto in falda. Le componenti solubili della lente idrocarburica si dissolvono nella falda che scorre proprio sotto la lente, creando un plume che via via si estende a valle, determinando una potenziale contaminazione di pozzi o il raggiungimento di altri bersagli di esposizione [Fehervari, 2010].

Il software ci consente di descrivere l'infiltrazione di un LNAPL nella zona insatura, di modellare la formazione della lente al di sopra della tavola d'acqua, di simularne l'espansione laterale (supposta, per semplicità, di tipo radiale) ed infine ci permette di descrivere la dispersione di contaminante all'interno dell'acquifero. A tale scopo il software HSSM utilizza tre moduli di calcolo distinti ed interfacciati in modo da poter essere eseguiti in sequenza:

- modulo *KOPT* (*Kinematic Oily Pollutant Transport*) per la descrizione dell'infiltrazione nella zona vadosa (zona insatura);
- modulo *OILENS* (*Oil-Lens*) per la descrizione della lente idrocarburica di LNAPL;
- modulo *TGS-PLUME* (*Transient Source Gaussian Plume*) per la descrizione della dispersione di un contaminante chiave nella zona satura.



suppone essere monodimensionale) che permette di seguire nel tempo l'avanzamento del fronte di infiltrazione di LNAPL e di descrivere come varia la sua saturazione nella porosità del suolo (in direzione verticale). Le equazioni relative al flusso di NAPL risultano essere iperboliche e vanno risolte attraverso il metodo generalizzato delle caratteristiche [Fehervari, 2010] [HSSM, 1995].

Le ipotesi semplificative alla base del modulo KOPT sono le seguenti:

1. Fluidi incomprimibili;
2. Mezzo poroso indeformabile;
3. Terreno omogeneo;
4. Flusso monodimensionale con direzione verticale;
5. LNAPL costituito da due componenti: una componente liquida organica immiscibile con acqua ed una componente di riferimento parzialmente solubile in acqua trasportato dalla prima;
6. Proprietà chimiche e fisiche del LNAPL indipendenti dal contenuto del componente di riferimento;
7. Sistema isoterma;
8. LNAPL a volatilità nulla;
9. Trascurabilità della diffusione capillare laterale;
10. Il rilascio del contaminante ha forma circolare e può avvenire secondo diverse modalità.

È importante sottolineare una ulteriore assunzione del modulo: si considera che il flusso di LNAPL avvenga in un suolo con contenuto d'acqua costante. Tale saturazione, corrispondente alla ricarica annuale, permette di svincolarsi dalla variabilità meteo-climatica. Nell'ipotesi in cui si verifichi uno sversamento accidentale di benzina, infatti, il processo di infiltrazione

è talmente rapido da rendere non importante l'occasionalità di momenti contemporanei di pioggia.

Tali idealizzazioni ed ipotesi semplificatrici sono tipiche di ogni modello di screening, essendo l'obiettivo quello di ottenere uno strumento di calcolo semplice ed efficiente che permetta la stima ed il confronto degli effetti dei vari parametri su flusso e trasporto di NAPL in scenari ideali, ma realistici.

Benchè nella realtà l'infiltrazione sia un fenomeno tridimensionale, il modello tratta il trasporto attraverso l'insaturo come un flusso monodimensionale verso il basso. La gravità è l'unica forza trainante considerata dal modello cinematico, nonostante si possa avere uno spreading laterale dovuto alle forze di adesione (qui non considerate) oppure ad eterogeneità del terreno (ad esempio stratificazioni impermeabili che impediscono il flusso verticale).

Il modulo, come verrà spiegato più dettagliatamente in seguito, segue l'approccio del metodo delle caratteristiche, che permette una risoluzione semi-analitica delle equazioni iperboliche (prodotte dalla descrizione semplificata del problema di trasporto multifase e multicomponente). I risultati delle simulazioni forniscono, dunque, dei fronti netti di LNAPL che si approfondiscono nel tempo nell'insaturo (Figura 3.5) [HSSM, 1995][Fehervari, 2010].

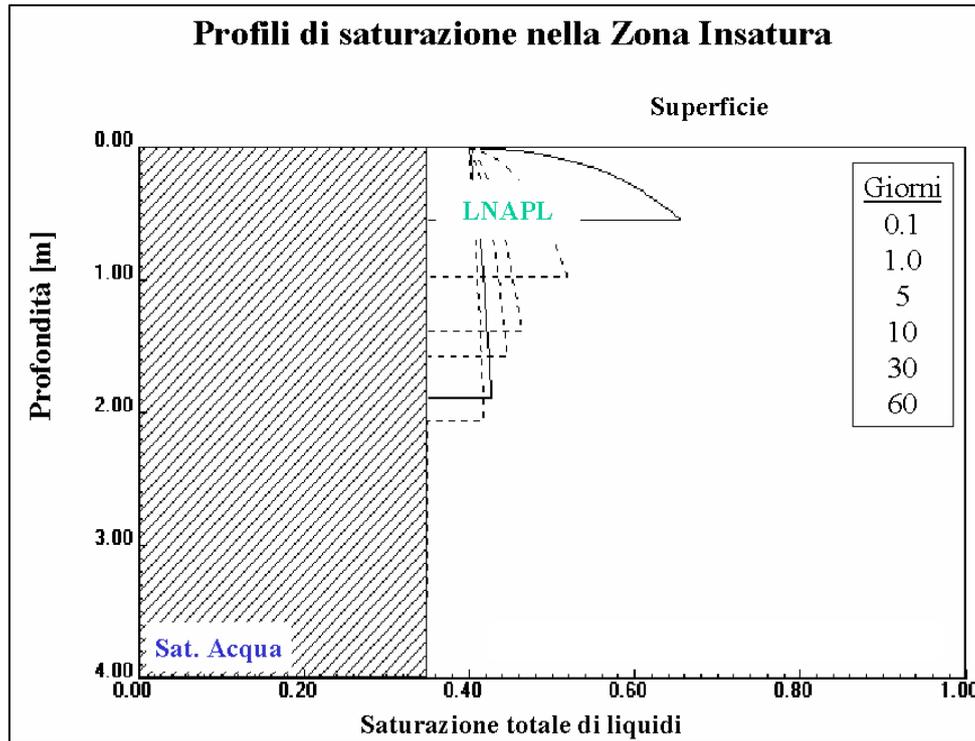


Figura 3.5: Profili di saturazione in zona insatura

### 3.3.2 Il modulo OILENS (Oil-Lens)

Se è disponibile un volume sufficientemente grande di LNAPL esso può raggiungere la tavola d'acqua originando una lente oleosa; essa si diffonderà fino ad assumere un sottile strato sulla frangia capillare. Il modulo OILENS simula la formazione e lo spandimento laterale del LNAPL sulla tavola d'acqua, per fornire al modulo successivo (TGS-PLUME) le dimensioni della lente ed i flussi di massa dalla lente verso la falda, in funzione del tempo.

L'idrocarburo e i suoi costituenti entrano verticalmente nella lente all'interno di un'area supposta circolare e centrata sotto la superficie da cui si genera la contaminazione (Figura 3.6).

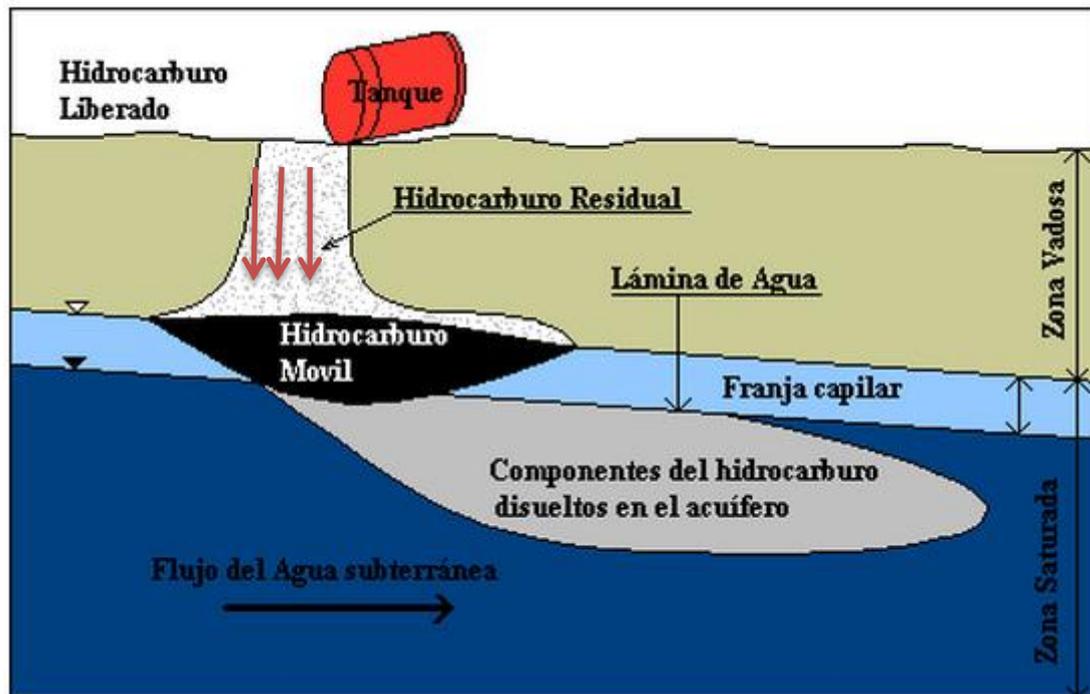
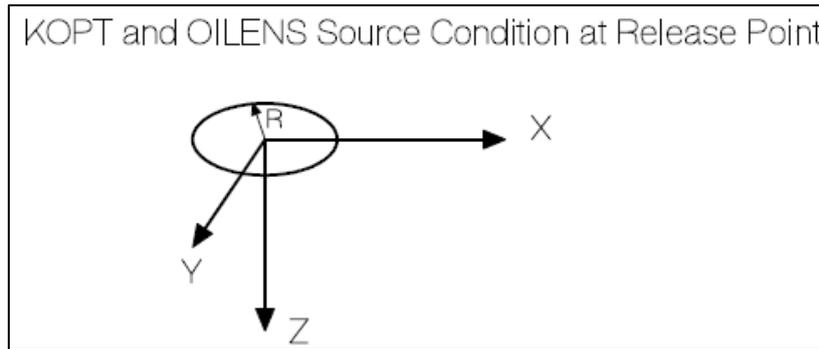


Figura 3.6: Schema del processo di infiltrazione di LNAPL nel suolo

L'idrocarburo entra con flusso variabile nel tempo dipendente dall'infiltrazione (modello KOPT), per cui il raggio aumenterà nel tempo. Durante la crescita e diffusione della lente una frazione di idrocarburo rimane intrappolata all'interno della zona insatura e della zona saturata: ciò è dovuto in parte alle fluttuazioni verticali della tavola d'acqua che comportano ad un apparente ispessimento dello strato idrocarburo.

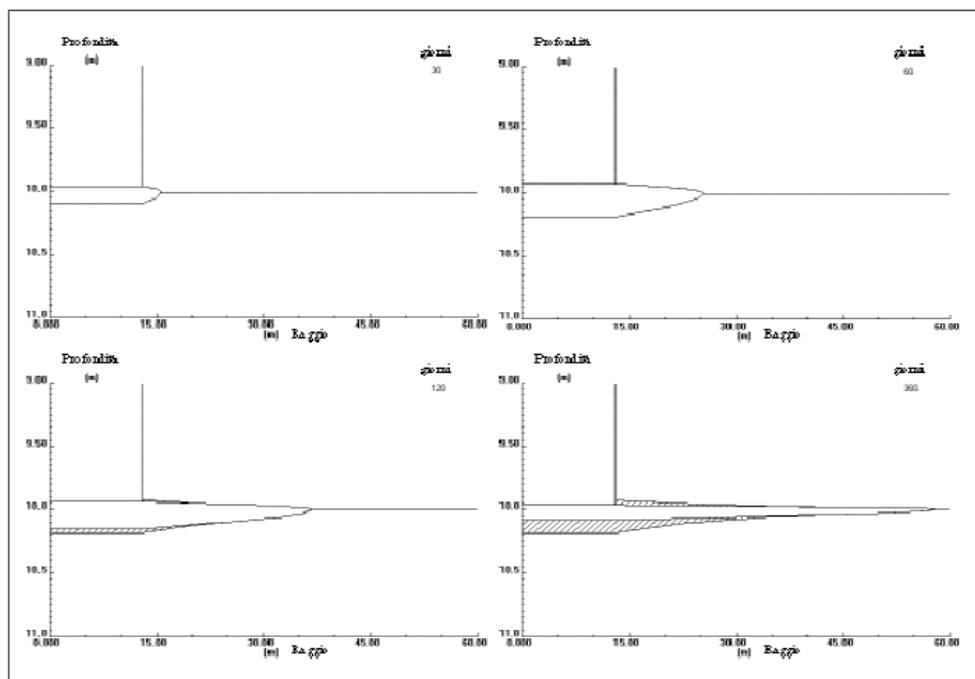
In tale modello si ipotizza una distribuzione unicamente radiale, il che implica una inclinazione della tavola d'acqua abbastanza piccola da essere ininfluenza per il moto della lente.

La figura 3.7 mostra il sistema di riferimento relativo ai moduli KOPT ed OILENS: la fonte di contaminazione è assunta circolare, di raggio  $R$ , situata in corrispondenza della superficie del terreno. L'origine degli assi si trova al centro della sorgente [HSSM Vol 1, 1995].



**Figura 3.7: Rappresentazione del sistema di riferimento nei moduli KOPT ed OILENS**

Durante la fase iniziale della distribuzione della lente, lo spessore ed il raggio aumentano entrambi. L'altezza della lente dipende da densità e viscosità del LNAPL, dalle caratteristiche di rilascio e dalla conduttività idraulica del sistema. Ad esempio, in un dato mezzo poroso, del gasolio (diesel fuel) tenderebbe a formare una lente più alta rispetto alla benzina, proprio a causa della sua elevata viscosità.



**Figura 3.8: Frequenza d'espansione della lente idrocarburica e formazione di zone a saturazione residua.**

Inizialmente la lente si sviluppa in altezza (spessore) perché il LNAPL entra nella lente con tasso maggiore rispetto a quello che si muove in senso radiale; successivamente la lente si assottiglia continuando a diffondersi lateralmente [HSSM Vol 1, 1995] [Fehervari, 2010].

### 3.3.3 Il modulo TGS-PLUME (Transient Source Gaussian Plume)

Quando il rilascio di contaminante avviene per un tempo sufficientemente lungo, si origina un plume (pennacchio) dovuto al trasporto dell'acqua di falda. Il modulo TGS-PLUME, che prende in input i dati ottenuti nelle fasi precedenti, descrive il trasporto e la dispersione nell'acquifero del componente solubile della miscela idrocarburica (solitamente si fa riferimento al componente più pericoloso).

È un modello di trasporto in falda che, affiancando l'OILENS, definisce le concentrazioni nei punti a valle della sorgente, simulando lo sviluppo del plume nel tempo. A tal fine il TGS-PLUME usa una soluzione analitica bidimensionale (mediata sulla verticale) dell'equazione di avvezione-dispersione.

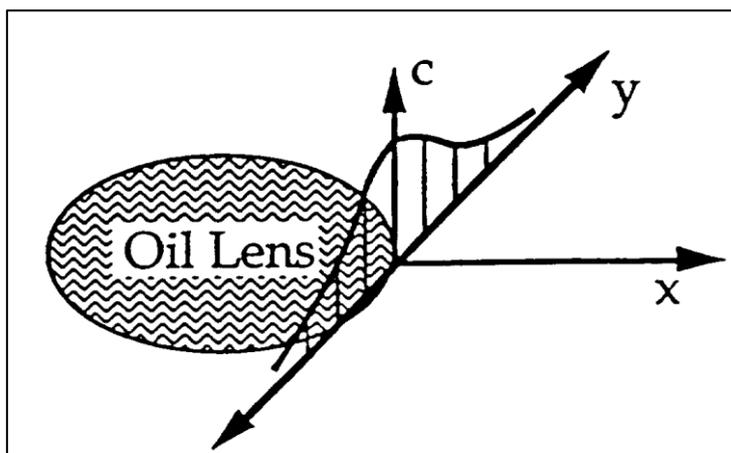
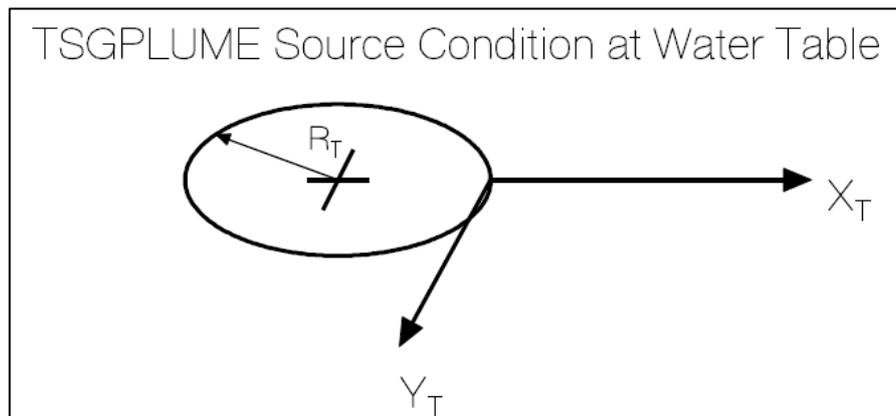


Figura 3.9: Configurazione della sorgente gaussiana usata in TGS-PLUME [HSSM,1995]

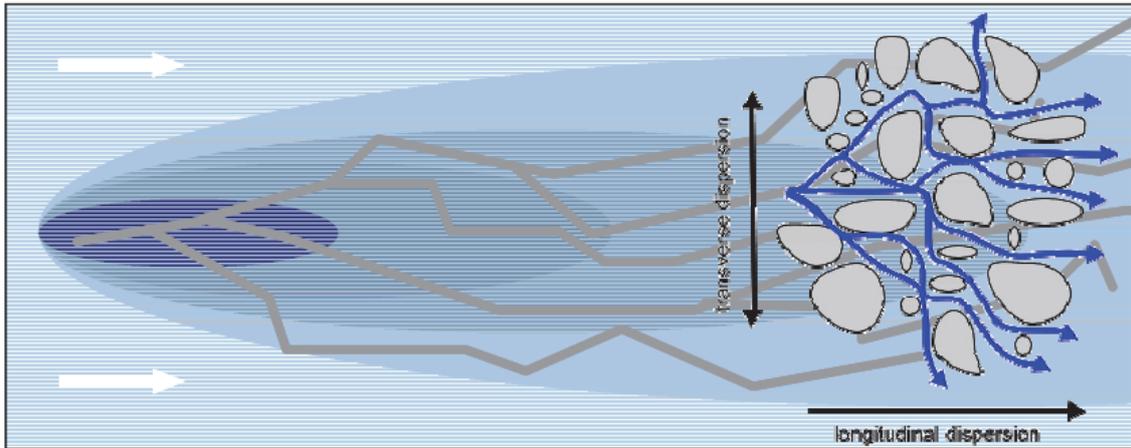
La prima caratteristica del modello è che considera come condizione al contorno una sorgente a distribuzione gaussiana (Figura 3.9), con centro subito a valle della lente nel verso del flusso. Tale curva è modellata con i dati di output forniti dal modulo OILENS, in modo tale da mantenere costante il flusso di massa fra i due moduli.

La seconda caratteristica è che il modello è bi-dimensionale sul piano orizzontale (X,Y), mentre l'interessamento verticale non è valutato nelle concentrazioni, se non come media. Il sistema di riferimento utilizzato in tale modulo è illustrato in Figura (3.10): la sorgente di contaminazione è rappresentata da un cerchio di raggio  $R_T$ , posizionato in corrispondenza della tavola d'acqua; le dimensioni della sorgente (raggio) sono calcolate nel modulo OILENS [HSSM Vol 1, 1995].



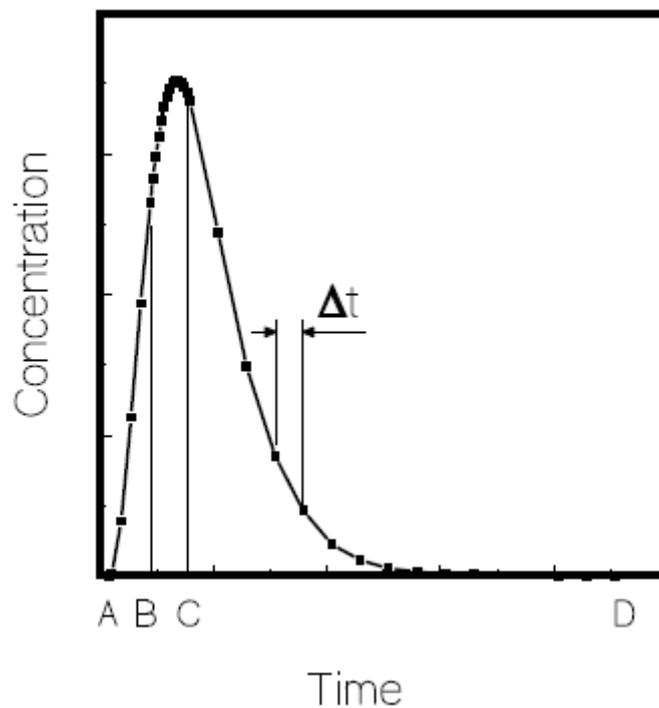
**Figura 3.10: Condizioni al contorno del modulo TGS-PLUME [HSSM Vol 1, 1995]**

Il flusso idrico è considerato monodimensionale, quindi l'avvezione del contaminante è simulata solo nella direzione  $X_T$ ; inoltre il contaminante è trasportato per dispersione sia lungo la direzione longitudinale  $X_T$  che trasversale  $Y_T$  [HSSM Vol 1, 1995].



**Figura 3.11: Dispersione idrodinamica del plume di contaminazione in falda**

Come è usuale nella modellistica di screening, l'acquifero è considerato di caratteristiche uniformi, inoltre il flusso di massa nell'acquifero varia nel tempo. Il modulo restituisce in output l'evoluzione temporale della concentrazione per un insieme specifico di punti (X,Y) lungo la direzione del moto di falda (Figura 3.12) [HSSM Vol 1, 1995].



**Figura 3.12: Evoluzione della concentrazione ad un punto (X,Y) dalla sorgente.**

### 3.4 Dati in ingresso ed interfaccia del software HSSM

I parametri di input richiesti dal software ed utilizzati durante il processo di modellazione riguardano diversi aspetti:

1. Proprietà idrologiche e del mezzo poroso;
2. Proprietà dell'idrocarburo e del suo componente chiave;
3. Caratteristiche del rilascio;
4. Parametri di controllo della simulazione.

#### 3.4.1 Proprietà idrologiche e del mezzo poroso

La seconda finestra di dialogo richiede in input le proprietà idrologiche e del mezzo poroso (Figura 3.13).

Figura 3.13: Finestra di dialogo di HSSM relativa all'inserimento dei parametri idrologici e del terreno [HSSM Vol 1, 1995].

Le **proprietà idrologiche** richieste sono sintetizzate nella seguente tabella (Tabella 3.1) e commentate in seguito.

Proprietà idrogeologiche	Simbolo	Unità di misura
Viscosità dinamica dell'acquifero	$\mu_w$	cp
Densità dell'acquifero	$\rho_w$	g/cm <sup>3</sup>
Tensione superficiale dell'acquifero	$\sigma_{aw}$	dyne/cm
Permeabilità relativa massima dell'acqua	$K_{rw(max)}$	adim.
Piovosità (velocità media di ricarica dell'acquifero)	$\frac{P}{(q_w)}$	m/day
Distribuzione media dimensione pori	$\lambda$	adim.
Quantità di aria che permea nel suolo	$h_{ce}$	m di fluido
Saturazione residua	$S_{wr}$	adim.
Parametro di Genuchten	$\alpha$	m <sup>-1</sup>
Parametro di Genuchten	$n$	adim.

**Tabella 3.1: Proprietà idrologiche richieste in input dal software [HSSM, 1995][Spirelli, 2013].**

- *Viscosità dinamica dell'acqua di falda* [cP] misura la resistenza del fluido allo scorrimento; è funzione della temperatura dell'acqua di falda: a 20°C corrisponde una viscosità dinamica dell'acqua pura pari ad 1 cP (centiPoise, nel sistema CGS Centimetro-Grammo-Secondo).
- *Densità dell'acqua di falda* [g/cm<sup>3</sup>] funzione della temperatura dell'acquifero; a 20°C la densità dell'acqua pura è pari ad 1 g/cm<sup>3</sup>.
- *Tensione superficiale dell'acqua di falda* [dyne/cm] è la tensione superficiale all'interfaccia acqua-aria ed è funzione della temperatura dell'acquifero.
- *Massima permeabilità relativa all'acqua* (adim) permette di definire l'effettiva conducibilità idraulica del suolo in zona satura, tenendo conto della presenza di aria normalmente intrappolata durante l'infiltrazione. Ha valore compreso fra 0 (saturazione residua) e 1 (suolo saturo d'acqua). Valori tipici sono 0.4 – 0.6.

- *Piovosità (velocità media di ricarica dell'acquifero)* può essere espressa in due modi distinti:

1) *Flusso di ricarica annuale medio  $q$  [m/d]*: rappresenta l'acqua di infiltrazione che penetra in profondità all'interno di un suolo, alimentando per via sotterranea laghi, fiumi e/o sorgenti; l'infiltrazione efficace media annua può essere stimata in funzione delle precipitazioni medie annue (stimabili dagli annali idrografici) e del tipo di tessitura prevalente nel suolo (sabbiosa, limosa o argillosa) a mezzo delle relazioni empiriche che seguono:

$$I_{eff} = 0.0018 P^2 \text{ per terreni sabbiosi (sand)} \quad [3.1]$$

$$I_{eff} = 0.0009 P^2 \text{ per terreni limosi (silt)} \quad [3.2]$$

$$I_{eff} = 0.00018 P^2 \text{ per terreni argillosi (clay)} \quad [3.3]$$

con precipitazione  $P$  media annua ed infiltrazione  $I$  efficace espresse in cm/anno. Si specifica, inoltre, che la classe SAND comprende le tessiture: sand, loamy- sand e sandy-loam; la classe SILT comprende: sandy-clay, loam, silty-loam, silt; infine, la classe CLAY comprende: clay-loam, silty-clay loam, silty-clay, sandy-clay, clay.

- 2) *Saturazione d'acqua nella zona vadosa [adim]*: rapporto tra contenuto volumetrico d'acqua e porosità totale del terreno; è funzione della classe di tessitura del terreno.
- *Saturazione residua dell'acqua [adim]* è il rapporto fra il contenuto volumetrico d'acqua residuale e la porosità del terreno; il contenuto volumetrico d'acqua residuale [adim] è dato dal rapporto tra il

volume di acqua residuale contenuta nel suolo e il volume totale dello stesso. È tabulato in funzione della tessitura.

- Per lo studio dell'*infiltrazione* nel suolo possiamo far riferimento a due metodi:
  - 1) metodo di Brooks e Corey che richiede la determinazione della distribuzione media dei pori , della quantità di aria che permea il suolo e della saturazione residua;
  - 2) metodo di van Genuchten che richiede la determinazione di due parametri  $\alpha$  [1/m] e  $n$  [adim] relativi al modello e funzioni della tessitura del terreno. Il manuale del software consiglia di scegliere il primo in quanto per tale modello in letteratura sono disponibili più dati [HSSM Vol 1, 1995][Puricella, 2010][Spirelli, 2013].

**Le proprietà relative al mezzo poroso** richieste in input sono sintetizzate nella Tabella 3.2:

Proprietà del terreno	Simbolo	Unità di misura
Conducibilità idraulica verticale	$K_{s,vert}$	m/d
Rapporto tra la conducibilità idraulica orizzontale e verticale	$K_{ov}$	adim.
Porosità	$\eta$	adim.
Densità del materiale	$\rho_s$	g/cm <sup>3</sup>
Densità di bulk	$\rho_b$	g/cm <sup>3</sup>
Spessore dell'acquifero	$h_{sat}$	m
Profondità della falda	$S_{gw}$	m
Spessore della frangia capillare	$h_{cap}$	m
Gradiente idraulico	$i$	adim.
Dispersione longitudinale	$\alpha_x$	m
Dispersione trasversale	$\alpha_y$	m
Dispersione verticale	$\alpha_z$	m

**Tabella 3.2: Proprietà del terreno richieste in input dal software [HSSM, 1995][Spirelli, 2013].**

Conoscere per un caso reale il valore dei parametri idrogeologici sopra citati è abbastanza complesso, pertanto è opportuno semplificare lo studio, qualora possibile, operando una suddivisione di tali proprietà in due differenti sottocategorie:

- proprietà funzioni della tessitura del suolo;
- proprietà sito-specifiche.

La differenza principale tra queste due sottocategorie di dati è legata al fatto che per la prima i dati si possono trovare tabulati in funzione delle caratteristiche medie di tessitura del suolo, mentre per la seconda sottocategoria le informazioni necessarie dipendono strettamente dalle

caratteristiche del sito oggetto di studio, per cui per identificarle, è necessaria un'analisi sito-specifica.

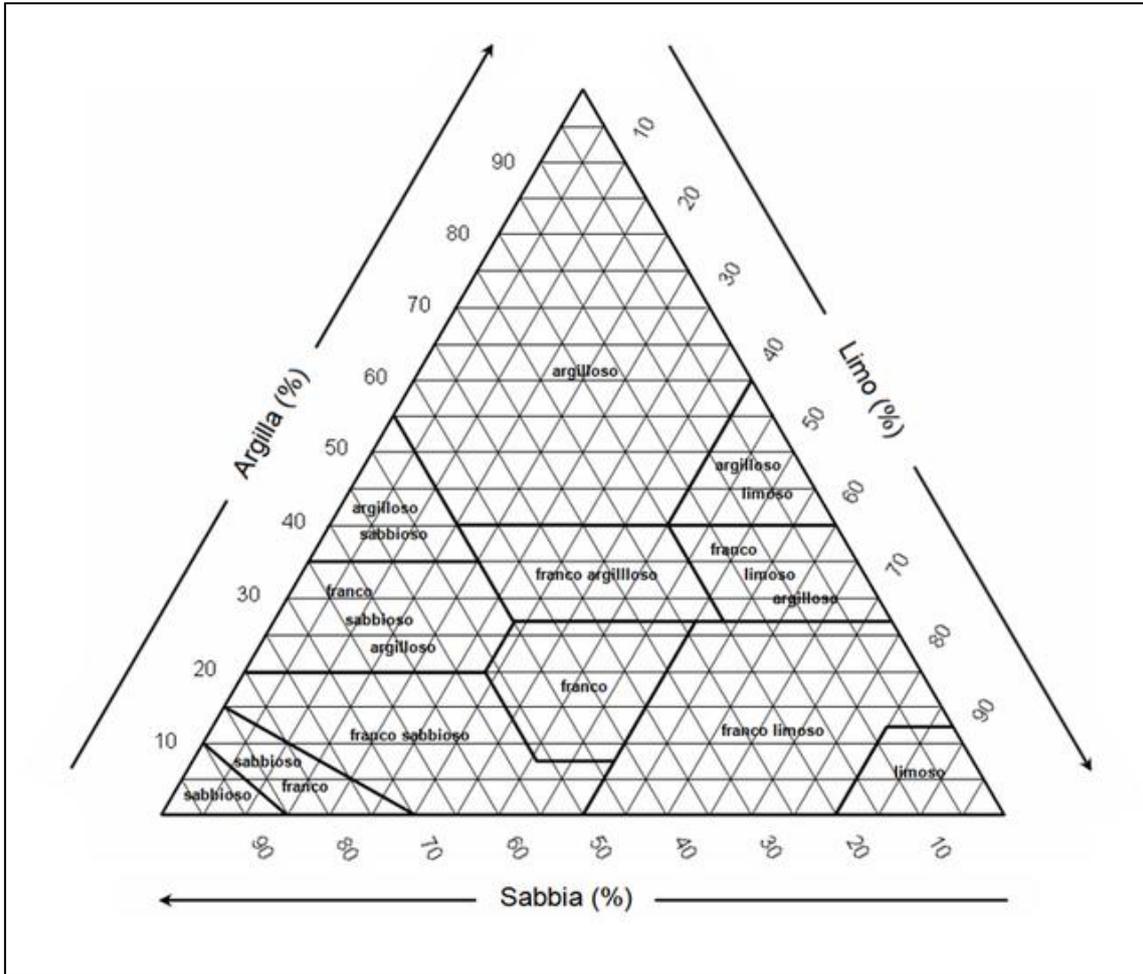
#### Proprietà funzioni della tessitura del suolo:

Il processo di infiltrazione di un contaminante liquido nel terreno dipende, in particolare, dalla tessitura del terreno: si tratta di una proprietà fisica che prende in considerazione la composizione percentuale delle particelle solide che la costituiscono che, a loro volta, possono essere distinte in classi granulometriche [Spirelli, 2013][Larcher et al., 2009]. Le principali classi che si individuano in base al diametro delle particelle sono tre:

- sabbia (diametro delle particelle compreso tra 0.06 mm e 2 mm);
- limo (diametro delle particelle compreso tra 0.002 mm e 0.06 mm);
- argilla (diametro delle particelle inferiore a 0.002 mm).

Nella realtà i suoli non sono mai costituiti da un'unica classe granulometrica ma dalla combinazione di diverse classi: sulla base delle percentuali con cui le diverse classi sono presenti nel terreno si possono definire, tramite il diagramma triangolare riportato in Figura 3.14, 12 sottocategorie con cui individuare la reale tessitura del suolo in esame.

Di seguito si riporta la tabella 3.3 contenente le proprietà del suolo richieste in ingresso dal software HSSM che si possono quantificare in base alla tessitura; la tabella 3.4, riporta i valori numerici di tali proprietà in funzione delle classi granulometriche precedentemente definite.



**Figura 3.14: Diagramma triangolare relativo alla valutazione delle classi tessiture del terreno.**

Proprietà funzioni della tessitura	Simbolo	Unità di misura
Saturazione residua	$S_{wr}$	adim.
Spessore della frangia capillare	$h_{cap}$	m
Conducibilità idraulica in direzione verticale	$K_{s,vert}$	m/day
Porosità totale del suolo	$\eta$	adim.
Densità di bulk del suolo	$\rho_b$	g/cm <sup>3</sup>
Parametro di Genuchten	$\alpha$	m <sup>-1</sup>
Parametro di Genuchten	$n$	adim.

**Tabella 3.3: Proprietà del suolo dipendenti dalla classe tessiturale [Spirelli, 2013].**

Classi tessiturali	$S_{wr}$ [adim]	$h_{cap}$ [m]	$K_{s,vert}$ [m/day]	$\eta$ [adim]	$\rho_b$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\alpha$ [m <sup>-1</sup> ]	$n$ [m <sup>-1</sup> ]
Sabbioso	0.045	0.1	7.128	0.43	1.8	14.5	2.68
Sabbioso-Franco	0.57	0.188	3.449	0.41	1.77	12.4	2.28
Franco-Sabbioso	0.065	0.25	1.062	0.41	1.75	7.5	1.89
Franco	0.078	0.375	0.25	0.43	1.7	3.6	1.56
Franco Sabbioso Argilloso	0.1	0.259	0.314	0.39	1.7	5.9	1.48
Franco Argilloso	0.095	0.469	0.062	0.41	1.65	1.9	1.31
Franco-Limoso	0.067	0.682	0.108	0.45	1.55	2	1.41
Limoso	0.034	1.63	0.059	0.46	1.55	1.6	1.37
Franco Limoso Argilloso	0.089	1.339	0.016	0.43	1.5	1	1.23
Argilloso Sabbioso	0.1	0.3	0.028	0.38	1.6	2.7	1.23
Argilloso Limoso	0.07	1.92	0.004	0.36	1.45	0.5	1.09
Argilloso	0.068	0.815	0.048	0.38	1.4	0.8	1.09

**Tabella 3.4:** Valori delle proprietà del suolo dipendenti dalla classe tessiturale [Spirelli, 2013].

- *Conducibilità idraulica a saturazione  $K_{sat}$*  [cm/anno]: definita anche permeabilità, è una misura che permette di definire la capacità di un terreno saturo di trasmettere l'acqua; dipende dalla tessitura del suolo, ma anche dalla viscosità e dalla densità del fluido; per semplicità si definisce in funzione della tessitura.
- *Porosità totale del terreno* [adim]: è espressa come rapporto tra il volume dei vuoti ed il volume totale di suolo; per semplicità si assume che tale valore sia lo stesso nella zona satura e nell'insatura. Tabulata in funzione della tessitura.
- *Densità del suolo* [g/cm<sup>3</sup>]: si intende la massa volumica apparente del suolo (soil bulk density), ovvero il rapporto tra la massa del suolo essiccato (105° C) ed il suo volume totale. In questo modo si tiene conto della porosità. Tabulata in funzione della tessitura.

- *Parametro di spessore capillare*: questo parametro deriva dallo spessore della frangia capillare [m], ma non coincide con esso; si intende un piccolo strato di LNAPL nella frangia capillare che aumenta di spessore prima dell'inizio della diffusione. Il manuale del software indica come valore tipico 0,01 m [Puricella, 2010][HSSM,1995][Spirelli, 2013].

### Proprietà sito-specifiche

Le proprietà sito-specifiche, contrariamente a quelle descritte in funzione della classe tessiturale, sono da definire tramite un'opportuna analisi del sito in esame; tali proprietà sono indicate in Tabella 3.5.

Proprietà sito-specifiche	Simbolo	Unità di misura
Densità dell'acquifero	$\rho_w$	g/cm <sup>3</sup>
Viscosità dinamica	$\mu_w$	cp
Tensione superficiale dell'acquifero	$\sigma_{aw}$	dyne/cm
Permeabilità massima relativa all'acqua	$K_{rw(max)}$	adim.
Dispersione longitudinale	$\alpha_x$	m
Dispersione trasversale	$\alpha_y$	m
Dispersione verticale	$\alpha_z$	m
Gradiente idraulico dell'acqua sotterranea	$i$	adim.
Profondità della tavola d'acqua	$S_{gw}$	m
Rapporto fra la saturazione in acqua in direzione orizzontale e quella verticale,	$K_{ov}$	adim.
Piovosità annua	$P$	m/day
Spessore dell'acquifero	$h_{sat}$	m

**Tabella 3.5: Proprietà sito-specifiche [Spirelli, 2013].**

- *Spessore dell'acquifero* [m]: è definito come la distanza tra la quota piezometrica (slm) e la quota dello strato impermeabile (slm).
- *Profondità della falda* [m]: rappresenta la distanza tra il piano campagna e la superficie piezometrica dell'acquifero. In particolare, ai fini della modellazione dell'infiltrazione mediante il software HSSM, è opportuno tenere presente che tale distanza non è considerata rispetto al p.c. bensì dal punto di rilascio (che nel caso di condotta corrisponde alla profondità di posa della tubazione).
- *Gradiente idraulico*  $i$  [adim]: rappresenta la caduta di pressione dovuta alla perdita di carico idraulico  $\Delta h$  per unità di lunghezza  $L$ .
- *Dispersività longitudinale*  $\alpha_x$  [m]: fattore che tiene conto della dispersione idrodinamica lungo la direzione prevalente dell'acquifero.
- *Dispersività trasversale*  $\alpha_y$  [m]: fattore che tiene conto della dispersione idrodinamica orizzontale, in direzione perpendicolare alla longitudinale; dipende dalla tortuosità dei canali che ci sono negli interstizi del terreno.
- *Dispersività verticale*  $\alpha_z$  [m]: fattore che tiene conto della dispersione idrodinamica in direzione verticale [Puricella, 2010][Spirelli, 2013][HSSM Vol 1, 1995].

### 3.4.2 Proprietà della miscela idrocarburica e del componente chiave

Il software HSSM richiede di conoscere, inoltre, le caratteristiche chimico-fisiche sia della miscela contaminante del tipo LNAPL che di un suo componente chiave. È importante precisare che la miscela LNAPL è un liquido immiscibile e più leggero dell'acqua; il componente chiave è un composto che, per via dell'elevata solubilità in acqua, può dissolversi con facilità ed essere trasportato nell'acquifero [Puricella, 2010].

#### - Proprietà dell'idrocarburo

Proprietà dell'idrocarburo	Descrizione	Simbolo	Unità di misura
Densità	Caratteristica dell'idrocarburo	$\rho_o$	g/cm <sup>3</sup>
Viscosità	Caratteristica dell'idrocarburo	$\mu_o$	cp
Solubilità	Caratteristica dell'idrocarburo	$S_{sol,NAPL}$	mg/l
Saturazione residua nell'acquifero	Proprietà specifica del caso in esame	$S_{ors}$	adim.
Saturazione residua nella zona vadosa	Proprietà specifica del caso in esame	$S_{orv}$	adim.
Coefficiente di ripartizione suolo/acqua	Proprietà sito-specifica	$K_d$	l/kg
Tensione superficiale	Proprietà specifica del caso in esame	$\sigma_{ao}$	dyne/cm

**Tabella 3.6: Proprietà dell'idrocarburo richieste in input dal software [Spirelli, 2013].**

Il coefficiente di ripartizione suolo/acqua [L/Kg] indica la tendenza della sostanza ad essere assorbita in un comparto piuttosto che nell'altro; in questo caso serve per stimare la ripartizione della frazione disciolta di

NAPL tra suolo e acqua, pertanto si può assegnare lo stesso valore del coefficiente di ripartizione del componente chiave. La tensione superficiale è riferita all'interfaccia aria/NAPL.

- Proprietà componente chiave

Proprietà del componente chiave	Descrizione	Simbolo	Unità di misura
Concentrazione iniziale nel NAPL	Proprietà specifica del caso in esame	$C_o$	mg/l
Coefficiente di ripartizione NAPL/acqua	Proprietà specifica del caso in esame	$K_o$	adim.
Coefficiente di ripartizione suolo/acqua	Proprietà specifica del caso in esame	$K_d$	l/kg
Solubilità	Caratteristica del caso costituente chimico	$S_k$	mg/l
Vita media nell'acquifero	Proprietà specifica del caso in esame	$t_{medio}$	D

**Tabella 3.7: Proprietà del componente chiave richieste in input [Spirelli, 2013].**

- *Concentrazione iniziale del costituente chiave nel NAPL:* valore determinabile a partire dalla conoscenza della frazione massica del componente nell'idrocarburo, che è solitamente nota. Infatti è sufficiente moltiplicare tale frazione per la densità dell'idrocarburo.
- *Coefficiente di ripartizione NAPL/acqua:* indica la tendenza del costituente a ripartirsi tra acqua e NAPL.
- *Coefficiente di ripartizione suolo/acqua:* indica la tendenza del costituente a ripartirsi tra acqua e suolo.

Tali proprietà vanno inserite nella terza finestra del software (Figura 3.15).

HYDROCARBON PHASE PROPERTIES	
NAPL density (g/cm <sup>3</sup> )	.7200
NAPL dynamic viscosity (cp)	.4500
Hydrocarbon solubility (mg/L)	10.00
Aquifer residual NAPL saturation	.1500
Vadose zone residual NAPL sat'n	.5000E-01
Soil/water partition coeff. (L/kg)	.8300E-01
NAPL surface tension (dyne/cm)	35.00

DISSOLVED CONSTITUENT PROPERTIES	
<input checked="" type="checkbox"/> Dissolved constituent exists	
Initial constit. conc. in NAPL (mg/L)	8208
NAPL/water partition coefficient	311.0
Soil/water partition coeff. (L/kg)	.8300E-01
Constituent solubility (mg/L)	1750
<input type="checkbox"/> Constit. 1/2-life in aquifer (d)	

HYDROCARBON RELEASE	
<input checked="" type="radio"/> Specified flux	
<input type="radio"/> Specified volume/area	
<input type="radio"/> Constant head ponding	
<input type="radio"/> Variable ponding after const head period	
NAPL flux (m/d)	.4522
Beginning time (d)	.0000
Ending time (d)	1.000
Ponding depth (m)	
NAPL volume/area (m)	
Lower depth of NAPL zone (m)	

Figura 3.15: Terza finestra di dialogo del software HSSM relativa all'inserimento dei parametri idrocarburici e del componente chiave [HSSM Vol 1, 1995].

Ultimo aspetto da definire nella terza finestra di dialogo riguarda la modellazione del termine sorgente di contaminazione. Per schematizzare il rilascio dell'idrocarburo il software fornisce quattro diverse scelte di schematizzazione:

- 1- Il rilascio viene schematizzato come *flusso noto costante di durata specifica*:

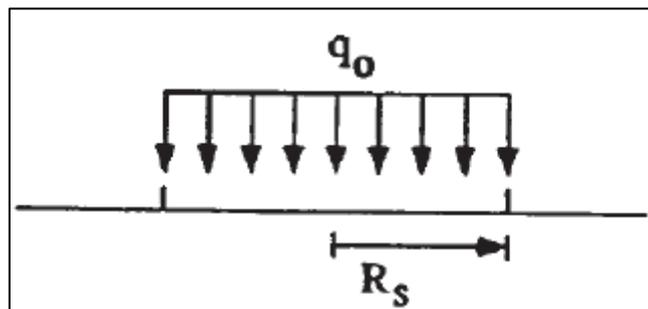


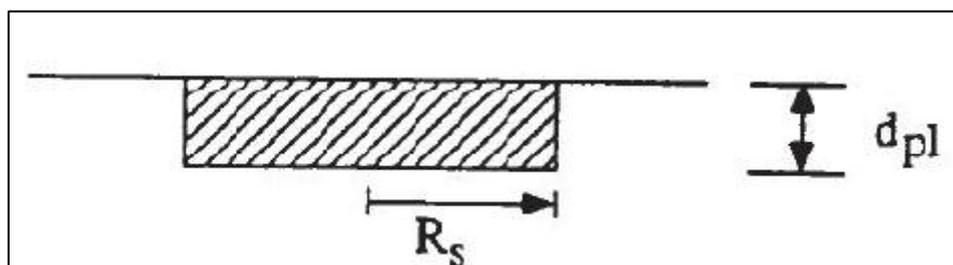
Figura 3.16: Schematizzazione del rilascio come flusso noto di durata specifica [HSSM Vol 1, 1995].

L'utilizzo dell'opzione "flusso costante" è adottata nel caso in cui si abbia, per un certo periodo di tempo, un flusso costante di NAPL verso il sottosuolo. È uno schema tipico dei terreni caratterizzati da valori elevati di conducibilità idraulica; quando il rilascio si verifica, la sostanza fuoriuscita inizia a penetrare nel terreno e può raggiungere profondità anche molto elevate in tempi relativamente brevi. Questo scenario può dunque essere modellato in HSSM fornendo il valore del flusso, cioè il rapporto tra la portata volumetrica di infiltrazione e la superficie attraverso la quale l'infiltrazione avviene. I parametri richiesti in ingresso sono riportati in Tabella 3.8 [Puricella, 2010][HSSM, 1995][Spirelli, 2013].

Proprietà del termine sorgente dell'infiltrazione	Simbolo	Unità di misura
Flusso specifico	$q_0$	m/day
Tempo di inizio rilascio	$t_0$	day
Tempo di fine rilascio	$t_{ri}$	day

**Tabella 3.8: Parametri richiesti in ingresso al software HSSM nel caso di termine sorgente come "flusso specifico noto" [HSSM, 1995].**

2- *Rapporto volume NAPL/area bagnata*: il rilascio può essere rappresentato come un volume noto di NAPL ad una certa profondità (Figura 3.17) ;



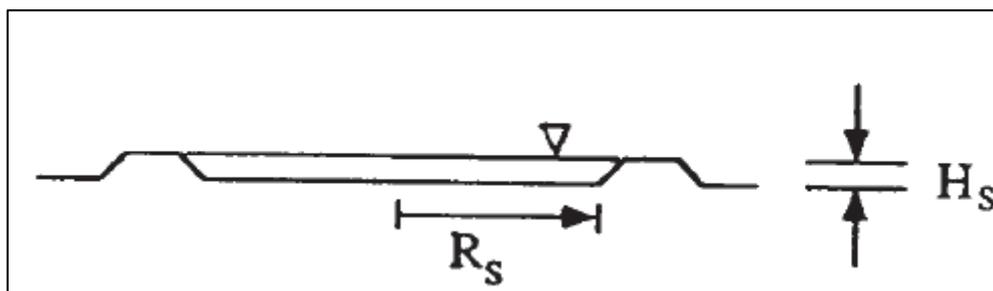
**Figura 3.17: Schematizzazione del rilascio come volume NAPL/area [HSSM Vol 1, 1995].**

Scenario tipico di quei suoli caratterizzati da bassi valori di permeabilità; in tal caso il fluido si accumula spandendosi lateralmente lungo il terreno adiacente alla condotta per poi infiltrarsi con una velocità molto bassa. Questo scenario può essere modellato in HSSM fornendo il valore dell'altezza del fluido che si accumula in seguito al rilascio e la durata in cui il battente liquido rimane costante (Tabella 3.9).

Proprietà del termine sorgente dell'infiltrazione	Unità di misura
Rapporto volume NAPL/area bagnata	$m^3/m^2$
Profondità dal piano campagna della zona in cui è presente il NAPL	m

**Tabella 3.9:** Parametri richiesti in ingresso al software HSSM nel caso di termine sorgente come “rapporto volume NAPL/area bagnata noto” [HSSM, 1995].

3- *Altezza della pozza costante:* il rilascio può essere rappresentato specificando un' altezza costante di accumulo di LNAPL per una certa durata di tempo (Figura 3.18).



**Figura 3.18:** Schematizzazione del rilascio come “altezza pozza costante” [HSSM Vol 1, 1995].

La tabella 3.10 riporta i parametri relativi a tale caso richiesti in ingresso al software HSSM.

Proprietà del termine sorgente dell'infiltrazione	Simbolo	Unità di misura
Tempo di inizio rilascio	$t_0$	day
Tempo di fine rilascio	$t_{ril}$	day
Altezza della pozza	$H_s$	m

**Tabella 3.10: Parametri richiesti in ingresso al software HSSM nel caso di termine sorgente come “altezza pozza costante” [HSSM, 1995].**

4- *Altezza della pozza variabile dopo un periodo di altezza costante:* opzione adottata per esprimere il termine sorgente dell'infiltrazione nel caso in cui si ha un'altezza della pozza costante per un certo tempo, seguito poi da una graduale diminuzione dell'altezza fino a 0 a causa dell'infiltrazione di NAPL nel terreno. Anche in tal caso si faccia riferimento alla Figura 3.18 e alla Tabella 3.10.

### 3.4.3 Parametri di controllo della simulazione

La quarta e ultima finestra di HSSM riguarda i parametri di controllo della simulazione (Figura 3.19).

I parametri relativi ai moduli KOPT e OILENS sono riportati in Tabella 3.11: si tratta di una tipologia di parametri in parte legati al termine sorgente e ai tempi caratteristici dell'infiltrazione, in parte indipendenti dal caso di studio [Spirelli, 2013].

Per quanto riguarda i parametri indipendenti dal caso di studio, si riportano di seguito i valori suggeriti dal manuale del software HSSM:

- il fattore moltiplicativo del raggio è pari a 1.001, come indicato in [HSSM, 1995];
- la saturazione massima di NAPL nella lente oleosa, nell'ipotesi che la saturazione sia uniforme su tutta la lente, è pari a 0.3236 [HSSM, 1995];

Parametri di controllo della simulazione	Simbolo	Unità di misura
Raggio della pozza da cui si origina la lente di NAPL	$R_s$	m
Fattore moltiplicativo del raggio	RMF	adim.
Saturazione massima di NAPL nella lente oleosa	$S_{o(max)}$	adim.
Tempo di fine simulazione		day
Passo temporale massimo		day
Tempo minimo tra i passi temporali stampati e i controlli del bilancio di massa		day

**Tabella 3.11: –Parametri di simulazione relativi ai moduli KOPT e OILENS.**

**Simulation Parameters**

**SIMULATION CONTROL PARAMETERS**

Radius of NAPL lens source (m) .....

Radius multiplication factor .....

Max NAPL saturation in NAPL lens ..

Simulation ending time (d) .....

Maximum solution time step (d) .....

Minimum time between printed time steps (d) .....

**OILENS Simulation ending criterion**

User-specified time

NAPL lens spreading stops

Max contaminant mass flux into aquifer

Contaminant leached from lens

Fraction of mass remaining .....

**HSSM-T MODEL PARAMETERS**

Percent max. contam't radius (%) .....

Minimum output conc'n (mg/L) .....

Beginning time (d) .....

Ending time (d) .....

Time increment (d) .....

Data file:

Enable range checking

**NAPL LENS PROFILES**

Enter time (d) for each of up to 10 profiles

1	.2500
2	.5000
3	1.000
4	2.000
5	5.000
6	
7	
8	
9	
10	

Number of profiles

**RECEPTOR WELL LOCATIONS**

Enter coordinates for each of up to 6 wells

Number of wells

	X (m)	Y (m)
1	0.0	0.0
2		
3		
4		
5		
6		

**Figura 3.19: Finestra di dialogo relativa ai parametri di controllo della simulazione [HSSM Vol 1, 1995].**

I parametri dipendenti dal caso di studio sono invece:

- *raggio della pozza iniziale;*
- *tempo di fine simulazione;*
- *passo temporale massimo;*
- *tempo minimo tra i passi temporali stampati.*

Per il modulo OILENS è necessario definire inoltre:

- *i criterio sulla base del quale terminare la simulazione del modulo OILENS;*
- *Istanti temporali ai quali valutare il profilo della lente oleosa (a partire dalla rottura della tubazione).*

Anche i parametri di controllo per il modulo TSGPLUME (Tabella 3.12) si possono differenziare tra quelli che dipendono dal caso in esame e quelli che non dipendono da esso (per cui si assumono valori tipici riportati nel manuale del software).

<b>Parametri di controllo della simulazione</b>	<b>Unità di misura</b>
Percentuale del massimo raggio della lente	%
Minima concentrazione di contaminante in output	mg/l
Tempo di inizio simulazione	day
Tempo di fine simulazione	day
Incremento temporale	day

**Tabella 3.12: Parametri di controllo della simulazione relativi al modulo TSGPLUME in ingresso al software HSSM**

I parametri della tabella 3.12 (non dipendenti dal caso in esame) per cui sono indicati valori tipici in [HSSM, 1995] sono riportati in seguito:

- percentuale del raggio massimo della lente, il cui valore raccomandato è pari a 101;
- minima concentrazione di contaminante in output, tipicamente pari a 0.001mg/l [HSSM, 1995].

I parametri della tabella 3.12 dipendenti dal caso in esame, invece, sono:

- tempo di inizio e di fine simulazione;
- incremento temporale, che come indicato in [HSSM, 1995] deve essere compreso tra 50 e 100 giorni.

Inoltre, ai fini della simulazione del modulo TSGPLUME, è richiesta l'individuazione di una serie di punti recettori nei quali valutare l'andamento temporale della concentrazione di contaminante nell'acquifero (Figura 3.20): è possibile inserire fino ad un massimo di 6 coordinate spaziali, relative ad un sistema di riferimento centrato nel punto in cui avviene il rilascio.

RECEPTOR WELL LOCATIONS		X (m)	Y (m)
Enter coordinates for each of up to 6 wells	1	0.0	0.0
	2		
	3		
	4		
	5		
	6		

Number of wells

**Figura 3.20: Inserimento delle coordinate dei punti recettori in cui valutare la concentrazione di contaminante nel tempo [HSSM Vol 1, 1995].**

### 3.5 Output del software HSSM

Il software HSSM è costituito dalla combinazione “in serie” di 3 moduli; i primi due forniscono in uscita dati da usare come input nel modulo successivo.

#### 3.5.1 Risultati in uscita dal modello KOPT

Come già accennato nel paragrafo 3.3.1, il modulo KOPT restituisce in output un grafico che mostra l’andamento nel tempo della saturazione di NAPL nella zona vadosa, cioè il profilo di saturazione (Figura 3.21): sull’asse orizzontale è riportata la saturazione liquida totale (variabile tra 0 e 1), mentre sull’asse verticale è riportata la profondità rispetto al piano campagna (espressa in metri). La zona tratteggiata di sinistra indica l’assunzione di una saturazione d’acqua uniforme nella zona vadosa.

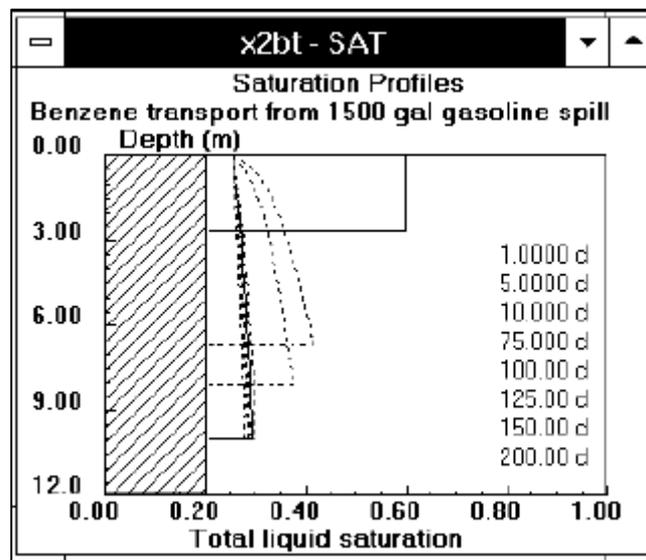


Figura 3.21: Esempio di profili di saturazione [HSSM Vol1, 1995]

I profili di saturazione sono relativi ad istanti temporali differenti definiti dall’utente prima di avviare la simulazione; la curva più esterna è relativa all’istante temporale minore.

### 3.5.2 Risultati in uscita dal modello OILENS

Il modulo OILENS, sulla base dei risultati in uscita dal modulo KOPT, è in grado di restituire sia l'andamento nel tempo della lente idrocarburica che si forma sulla superficie della tavola d'acqua a valle del percolamento, sia il flusso di massa del componente chiave nell'acquifero. Ad esso sono associati 4 grafici.

Il primo grafico, riportato in Figura (3.22), riguarda il profilo della lente di NAPL; esso mostra una sezione trasversale della lente galleggiante sulla tavola d'acqua (indicata da una linea orizzontale), ad istanti temporali ben precisi, scelti dall'utente; sull'asse orizzontale è riportato il raggio della lente (espresso in m), variabile a seconda dell'istante temporale considerato (a  $t=0$ ,  $R=0$ ), mentre l'asse verticale indica la profondità della tavola d'acqua dal piano campagna (espressa in metri).

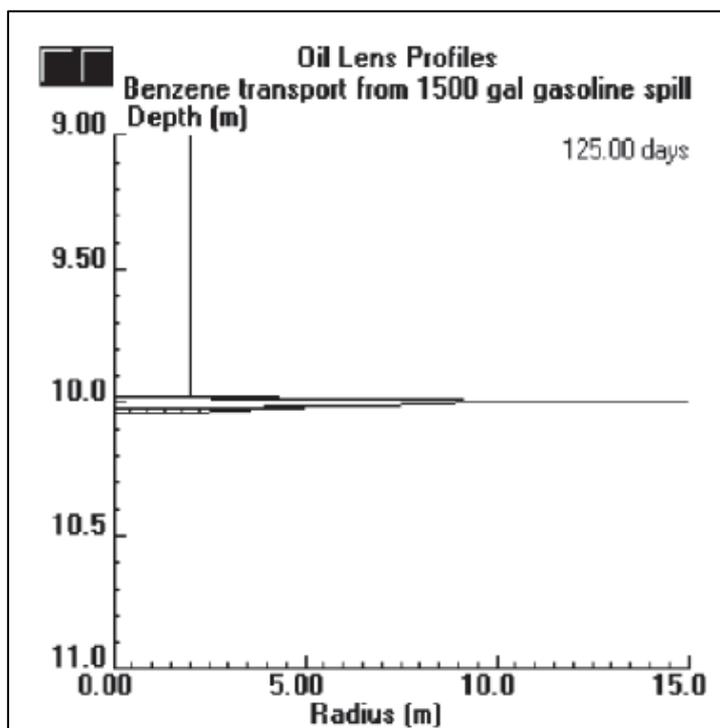
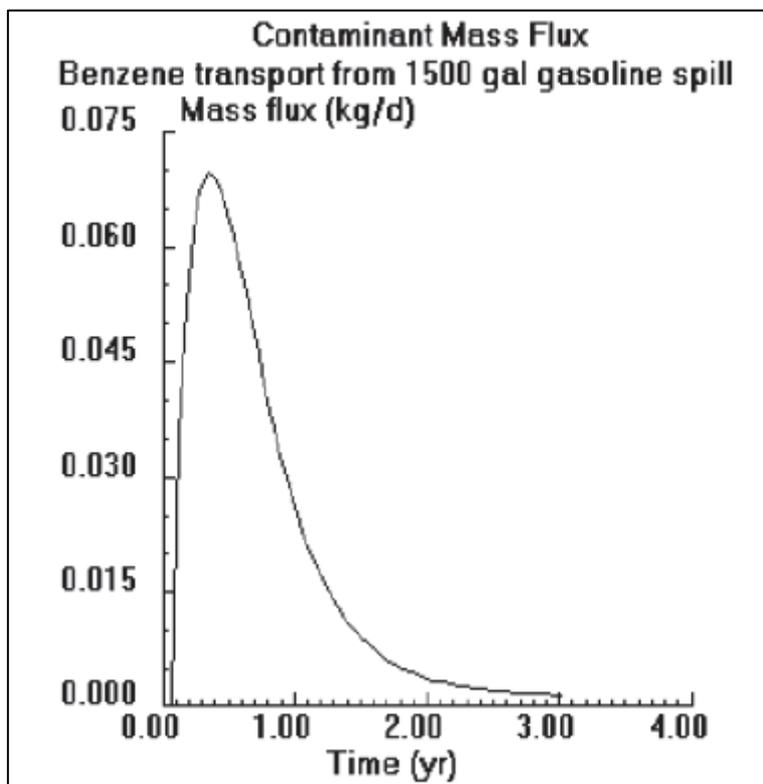


Figura 3.22: Modulo OILENS: esempio di profilo trasversale della lente [HSSM Vol1, 1995].

La lente è caratterizzata da una forma piuttosto sagomata legata alla diffusione attiva del NAPL; la linea verticale che parte dalla superficie della lente è relativa alla contaminazione nella zona vadosa.

Il secondo output grafico del modulo OILENS (Figura 3.23) riguarda invece il flusso di massa del componente chiave nella lente e ne mostra l'andamento nel tempo; sull'asse x compare il tempo (espresso in anni), mentre sull'asse y il flusso di massa del componente chiave (espresso in kg/giorno).



**Figura 3.23: Modulo OILENS: esempio di andamento temporale del flusso di massa del componente chimico chiave nella lente [HSSM Vol1, 1995].**

Si può notare che, come la forma della lente, anche il flusso di massa del componente chiave nella lente aumenta rapidamente; una volta raggiunto il picco si ha una progressiva diminuzione fino a 0.

Mediante il terzo grafico di output del modulo (Figura 3.24) è possibile valutare l'andamento nel tempo del raggio della lente; sull'asse x compare il tempo (espresso in anni), mentre sull'asse y il raggio della lente (espresso in metri).

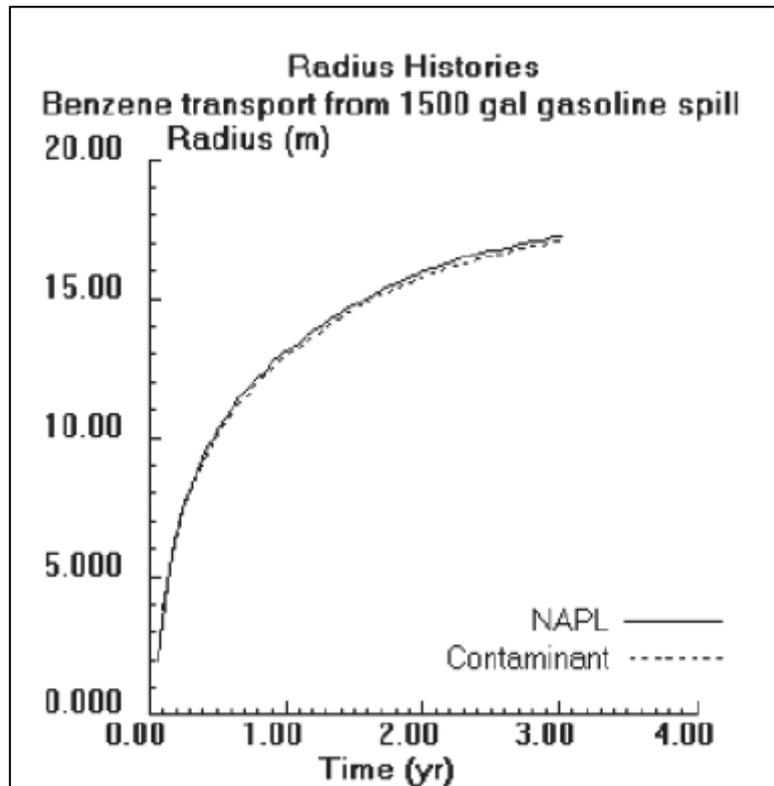


Figura 3.24: Modulo OILENS: esempio di andamento temporale del raggio di una lente di NAPL nell'acquifero [HSSM Vol1, 1995].

Il raggio della lente aumenta rapidamente nel tempo fin tanto che essa è alimentata; poi, con il passare del tempo, la sua velocità di crescita diminuisce gradualmente e tende a raggiungere un certo limite. Nello specifico è riportato non solo il raggio della lente oleosa (NAPL) ma anche quello del componente chiave: ragionevolmente, i profili sono circa coincidenti. Se si confronta questo grafico in con il precedente è possibile sottolineare la presenza di un legame tra i profili: infatti l'iniziale rapido aumento del flusso di massa del contaminante è dovuto all'altrettanto

rapido aumento, nelle fasi iniziali, del raggio della lente di NAPL; al contempo, la progressiva diminuzione del flusso di massa di contaminante nella lente è legato alla diminuzione della velocità di crescita del raggio della medesima.

Infine il quarto e ultimo grafico riportato relativo al modulo OILENS (Figura 3.25) rappresenta il bilancio di massa del contaminante all'interno della lente di NAPL, in funzione del tempo; sull'asse orizzontale compare in tempo (espresso in anni) e sull'asse y la massa di contaminante nella lente oleosa.

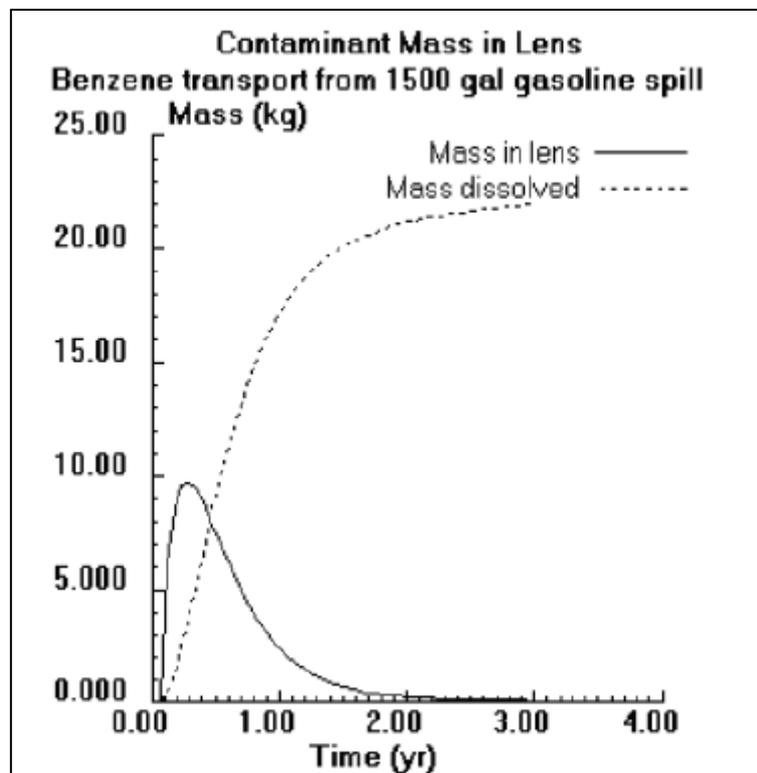


Figura 3.25: Modulo OILENS: esempio di bilancio di massa del componente chimico chiave nella lente oleosa e quello disciolto nell'acquifero [HSSM Vol1, 1995].

Nel grafico compaiono 2 curve: quella continua è relativa alla massa di contaminante nella lente; quella tratteggiata è relativa alla massa di contaminante cumulata che, dalla lente, tramite dissoluzione, si trasferisce

nell'acquifero. Mentre la massa contenuta nella lente diminuisce nel tempo, quella nell'acquifero, cioè quella disciolta, aumenta proporzionalmente.

### 3.5.3 Risultati in uscita dal modello TGS-PLUME

Il terzo ed ultimo modulo, sulla base dei dati di output dei modelli KOPT e OILENS, è in grado di restituire in uscita la concentrazione del componente chiave in determinati punti recettori nella falda (definiti dall'utente) posti ad una distanza nota a valle della sorgente di contaminazione. Quindi sull'asse x compare il tempo (espresso in anni), mentre sull'asse y la concentrazione del composto chiave (espressa in mg/l) (Figura 3.26) .

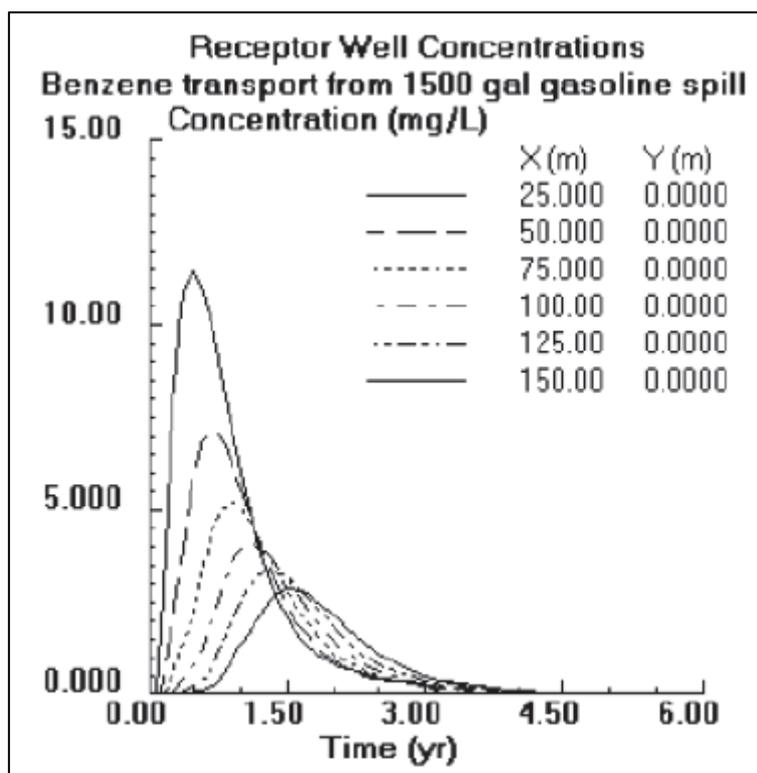


Figura 3.26: Modulo TSGPLUME: esempio di andamento nel tempo della concentrazione del componente chiave nell'acquifero [HSSM Vol1, 1995].

Si può notare come il profilo di concentrazione del componente chiave abbia lo stesso andamento qualitativo in tutti i punti recettori considerati. A livello quantitativo, invece, i valori di concentrazione associati ai vari picchi e l'istante temporale in cui essi sono raggiunti sono funzione della distanza: infatti i punti recettori posti ad una distanza più elevata dalla sorgente presentano un valore massimo di concentrazione minore rispetto al valore massimo di concentrazione dei punti recettori più vicini; inoltre i recettori più lontani sono raggiunti dal contaminante più tardi dei recettori vicini alla sorgente.

Ai fini di una eventuale valutazione del rischio, tale output è quello più interessante: infatti, grazie ai profili di concentrazione in esso riportati, è possibile capire se un certo bersaglio, posto ad una determinata distanza dal punto in cui si ipotizza avvenga lo sversamento, possa essere o meno raggiunto dall'inquinante durante la sua migrazione nell'acquifero.

### 3.6 Background teorico del software

#### 3.6.1 Modulo KOPT: infiltrazione di NAPL in zona vadosa

Si faccia riferimento alla già citata schematizzazione della sezione verticale del suolo e dei fenomeni infiltrativi che si verificano in caso di sversamento di contaminante (Figura 3.27): il liquido contaminante caduto sul terreno (o sversato accidentalmente da una condotta industriale in prossimità del piano campagna) determina la formazione di una pozza di estensione più o meno ampia. Attraverso la superficie del terreno il liquido tende ad infiltrarsi in profondità per effetto della forza di gravità attraverso il suolo “insaturo” [Monaci et al.][HSSM Vol2,1995].

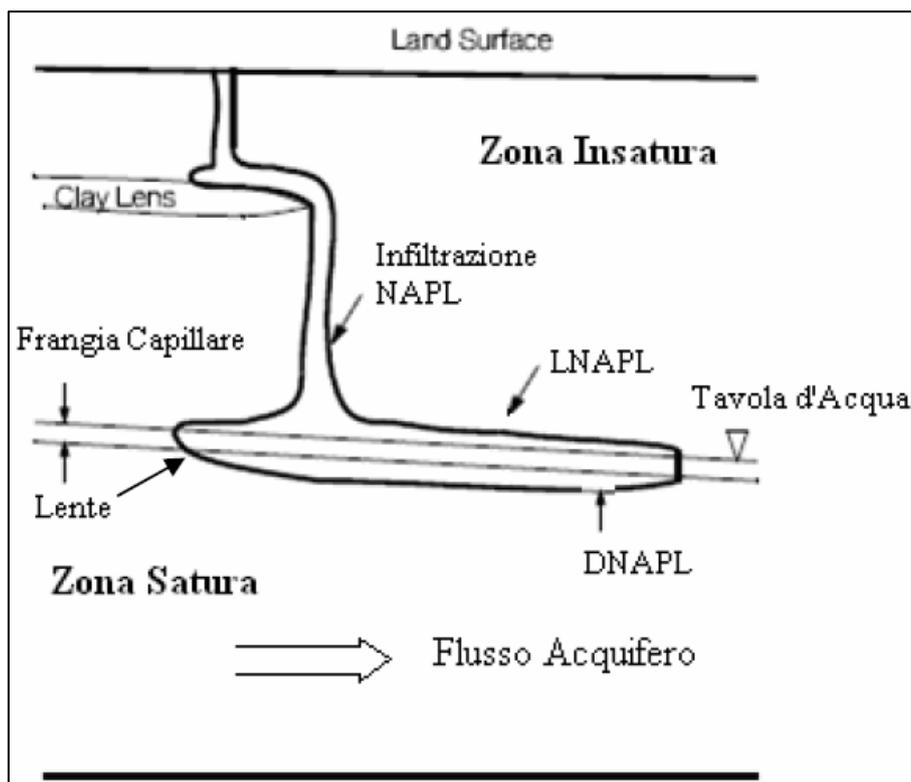


Figura 3.27: Schematizzazione della sezione verticale del suolo e dei fenomeni infiltrativi

Come già accennato nel capitolo precedente, il KOPT è un modello cinematico monodimensionale; le equazioni relative al flusso di NAPL risultano essere iperboliche e vanno risolte attraverso il metodo delle caratteristiche. Per le ipotesi alla base del modello si rimanda ai paragrafi precedenti.

Si consideri il flusso di una fase  $i$ -esima all'interno di un mezzo poroso; esso è governato dalla legge di Darcy:

$$q = K_{ei} = K_{si} \cdot k_{ri} \quad (6.1)$$

dove:

$K_{ei}$  è la conducibilità idraulica effettiva nel mezzo;

$K_{si}$  è la conducibilità del fluido  $i$  alla saturazione;

$k_{ri}$  è la permeabilità relativa al mezzo.

La conducibilità  $K_{si}$  è legata alle proprietà del fluido e del mezzo poroso attraverso la relazione:

$$K_{si} = \frac{k \rho_i g}{\mu_i} \quad (6.2)$$

dove  $k$  è la permeabilità intrinseca del mezzo,  $\rho_i$  è la densità del fluido,  $g$  è l'accelerazione di gravità e  $\mu_i$  è la viscosità del fluido  $i$ .

Per stimare il flusso nell'equazione di Darcy, è necessario valutare l'espressione della permeabilità del mezzo: la determinazione della permeabilità relativa  $k_{ri}$  necessita di una soluzione di flusso laminare

attraverso il mezzo; si utilizza la relazione di Brooks & Corey, che per l'acqua è scritta come:

$$k_{rw} = \left( \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \right)^\varepsilon \quad (6.3)$$

Tale relazione può essere scritta anche per una sostanza oleosa NAPL:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{per } S_o > S_{or} \\ \text{per } S_o < S_{or} \end{array} \right. \quad k_{ro} = \left( \frac{S_o - S_{or}}{1 - S_{or}} \right)^2 \left[ \left( \frac{S_o + S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \right)^{\varepsilon - 2} + \right. \\ \left. \left. - \left( \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \right)^{\varepsilon - 2} \right] \quad (6.4)$$

$$\left[ \begin{array}{l} \text{per } S_o < S_{or} \\ \text{per } S_o < S_{or} \end{array} \right. \quad k_{ro} = 0 \quad (6.5)$$

$$\varepsilon = \frac{2 + 3 \lambda}{\lambda} \quad (6.6)$$

dove:

- $\lambda$  è un indice di distribuzione della grandezza dei pori;
- $S_i$  è il valore di saturazione (definita come la percentuale di volume di pori riempito da un dato fluido) della fase  $i$ ;
- $S_{ir}$  è la saturazione residua della fase  $i$ .

Il modulo KOPT assume che l'acqua occupi una porzione uniforme del volume di pori (questa assunzione elimina dal modello l'equazione di conservazione della massa per l'acqua). La saturazione dell'acqua è calcolata sulla base del tasso medio di ricarica annua, assumendo che la

conducibilità massima effettiva del suolo sia maggiore della frequenza di ricarica [HSSM Vol2,1995].

Se  $q_{wi}$  è il flusso annuale medio di ricarica dell'acquifero, le equazioni (6.1) e (6.3) forniscono la seguente espressione della saturazione per l'acqua:

$$S_{w,avg} = S_{wr} + (1 - S_{wr}) \left( \frac{q_{wi}}{K_{sw}} \right)^{1/\varepsilon} \quad (6.7)$$

In un sistema reale, però i pori saranno pervasi anche da aria, la cui presenza andrà ad influire sulla conducibilità idraulica del mezzo, limitandola. Diversi studi hanno dimostrato che la massima conducibilità effettiva di acqua è il 40-60 % della conducibilità alla saturazione  $K_{sw}$ . Quindi nella (6.3) è possibile usare un valore di 0.5 per  $K_{rw}$  ed assumere che il valore di saturazione per l'aria è:

$$S_{ar} = 1 - S_{wr} - (1 - S_{wr}) \cdot (0.5)^{1/\varepsilon} \quad (6.8)$$

In questa equazione si assume che i pori siano interessati dalla presenza di aria ed acqua; quando l'NAPL penetra nel terreno si assume che  $S_{wr}$  e  $S_{ar}$  rimangano costanti.

A questo punto l'unica equazione da risolvere è quella del flusso di NAPL, che può essere così scritta come:

$$q_o = K_{eo} (S_o, S_{w,avg}) \quad (6.9)$$

Se si assume che il valore di saturazione media dell'acqua  $S_{w,avg}$  è noto, allora l'equazione di continuità per l'NAPL si può scrivere in termini della sola saturazione  $S_o$ :

$$\eta \frac{\partial S_o}{\partial t} + \frac{dK_{eo}(S_o, S_{w,avg})}{dS_o} \frac{\partial S_o}{\partial z} = 0 \quad (6.10)$$

dove  $\eta$  è la porosità e  $z$  è la direzione positiva verso il basso.

Quando la distribuzione della saturazione di NAPL varia in modo continuo, la classica soluzione del metodo delle caratteristiche è:

$$\frac{dS_o}{dt} = 0 \quad (6.11)$$

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{\eta} \frac{dK_{eo}(S_o, S_{w,avg})}{dS_o} \quad (6.12)$$

La soluzione è valida solo se esistono le derivate contenute nell'equazione (6.10) in ogni punto del dominio di soluzione.

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{\eta} \frac{q_{o(1)} - q_{o(2)}}{S_{o(1)} - S_{o(2)}} = \frac{1}{\eta} \frac{K_{eo(1)} - K_{eo(2)}}{S_{o(1)} - S_{o(2)}} \quad (6.13)$$

in cui 1 e 2 rappresentano due fronti successivi.

Tale equazione (5.13) rappresenta la soluzione della (6.10).

Durante l'infiltrazione la pressione capillare gioca un ruolo fondamentale nella determinazione del flusso di NAPL nel suolo; se tale flusso eccede la capacità dinamica del mezzo ( $q_o > K_{eo}$ ) o se si forma una pozza in superficie (surface ponding), il modello cinematico va implementato con un modello dinamico. Il flusso dipenderà quindi non solo dalla forza di

gravità, ma anche dalla pressione capillare. A tal proposito si fa riferimento al modello Green & Ampt (1991), utilizzato come un supplemento dinamico al modello cinematico, al fine di determinare il flusso di NAPL. Con tale modello si integra il flusso dalla superficie alla profondità  $z_f$  del fronte di NAPL, ottenendo:

$$q_1 = K_1 \left[ \frac{H_s + z_f - H_f}{z_f} \right] \quad (6.14)$$

con

$$H_f = h_1 - \int_{h_2}^{h_1} \left( \frac{K_s k_{ro}}{K_1} dh \right) \quad (6.15)$$

Il termine  $q_1$  rappresenta il flusso nella zona satura di NAPL,  $K_1$  è la corrispondente conducibilità effettiva dell'NAPL ed  $h$  è lo spessore dello strato in pressione.

Il battente d'ingresso aria/olio NAPL ( $h_{ceao}$ ) si determina dal battente aria/acqua ( $h_{ceaw}$ ) secondo la relazione:

$$\frac{h_{ceao}}{h_{ceaw}} = \frac{\rho_w}{\rho_o} \frac{\sigma_{ao}}{\sigma_{aw}} \quad (6.16)$$

così la saturazione effettiva del suolo risulta la somma della saturazione di acqua e di olio ed è controllata dalla pressione capillare aria/olio ( $h_c$ ):

$$h_c = h_{ceao} \left( \frac{S_o + S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \right)^{-1/\lambda} \quad (6.17)$$

Il secondo membro dell'equazione (6.15) diventa:

$$\frac{-K_{so}h_{ceao}}{K_1(1-S_{wr})\lambda} \int_0^{S_1} k_{ro}(S_o, S_w) \left( \frac{S_o+S_w-S_{wr}}{1-S_{wr}} \right)^{-(1+\frac{1}{\lambda})} dS_o$$

(6.18)

La velocità del fronte di infiltrazione si determina con l'equazione (6.13) in cui si sostituisce il flusso calcolato con la (6.14):

$$\frac{dz}{dt} = \frac{K_1}{\eta S_1} \left( 1 + \frac{H}{z_f} \right) \quad (6.19)$$

in cui  $H = H_s + z_f - H_f$ , ottenuta dalla (6.14).

Sebbene tale equazione potrebbe essere considerata come equazione differenziale e risolta numericamente, una soluzione analitica per la posizione del fronte è data dalla seguente espressione:

$$t - t_o = \frac{\eta S_1}{K_1} [z_f - H \ln(z_f + H)] \quad (6.20)$$

L'equazione (4.5.20) si preferisce all'equazione (6.19), in quanto l'elevato gradiente di pressione iniziale causa dei problemi nella soluzione numerica dell'equazione (6.19).

Il modello KOPT prevede quindi due fasi: una durante il rilascio, in cui viene calcolata l'infiltrazione, e una a rilascio finito in cui si calcola la redistribuzione lungo il profilo verticale (Figura 3.28). L'andamento della saturazione lungo  $z$  sarà, quindi, differente a seconda della durata del rilascio iniziale e del tempo trascorso dalla fine del rilascio. Gli scenari di rilascio implementati nel modello sono principalmente tre: un flusso lungo  $z$  in superficie, un volume distribuito uniformemente in superficie e il

rilascio da una pozza (si distingue il caso di pozza a volume costante e pozza ad altezza variabile).

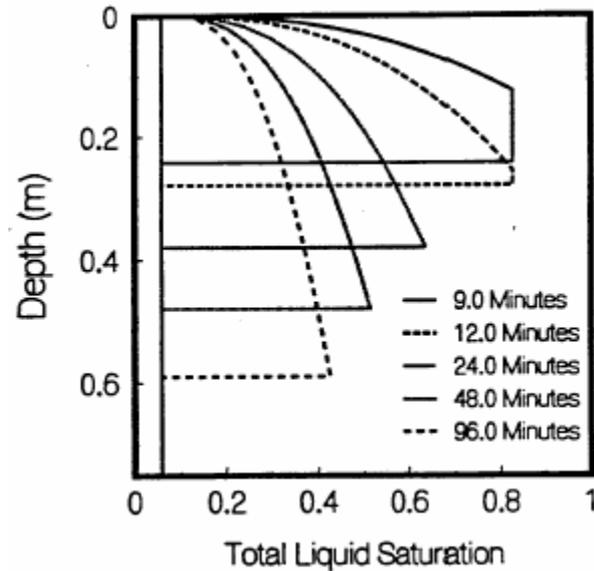


Figura 3.28: Profili di saturazione [HSSM Vol 2, 1995].

Il primo caso prevede che il NAPL abbia un flusso lungo  $z$  per un determinato periodo; se il flusso è minore della conducibilità massima del NAPL nel terreno allora tutto il contaminante si infiltra, altrimenti l'eccesso tende a ruscellare superficialmente. Si usa quindi il modello di Green-Ampt descritto in precedenza.

Per determinare la velocità e la posizione del fronte di infiltrazione si usa l'equazione generica (6.13) che, risolta con metodi numerici e non analitici, permette di determinare la distribuzione del contaminante NAPL lungo il profilo verticale [HSSM Vol2,1995].

### 3.6.2 Modulo OILENS: formazione della lente idrocarburica

Una volta superato lo strato insaturo, il liquido contaminante raggiunge la tavola d'acqua che delimita superiormente la falda acquifera sotterranea (Figura 6.1). Siccome il liquido ha un peso specifico minore di quello dell'acqua (stiamo trattando sostanze LNAPL- Light Non-Aqueous Phase Liquid), esso stratifica sull'acqua formando una lente [Monaci et al.][HSSM Vol 2,1995].

Il modello OILENS si basa su una serie di semplificazioni:

- 1) L'idrocarburo e i suoi costituenti entrano verticalmente nella lente all'interno di un'area supposta circolare e centrata sotto la superficie da cui si genera la contaminazione. L'idrocarburo entra con flusso variabile nel tempo dipendente dall'infiltrazione (modello KOPT), per cui il raggio aumenterà nel tempo.
- 2) Durante la crescita e diffusione della lente una frazione di idrocarburo rimane intrappolata all'interno della zona insatura e della zona satura: ciò è dovuto alle fluttuazioni verticali della tavola d'acqua e alla capacità di diffusione laterale della lente.
- 3) Vale una condizione di equilibrio verticale: se ci poniamo in un punto di osservazione, ciò implica che i livelli all'interfaccia aria-olio ( $z_{ao}$ ), all'interfaccia olio-acqua ( $z_{ow}$ ), all'interfaccia aria-acqua (alla tavola d'acqua) ( $z_{aw}$ ), sono relazionati con lo spessore  $b_o$  della sezione idrocarburica di osservazione tramite la relazione:

$$z_{ao} - z_{aw} = \left( \frac{\rho_w - \rho_o}{\rho_w} \right) b_o \quad (6.1)$$

$$z_{ow} - z_{aw} = \left( -\frac{\rho_o}{\rho_w} \right) b_o \quad (6.2)$$

$$b_o = z_{ao} - z_{aw} = \left( \frac{\rho_w}{\rho_w - \rho_o} \right) h_o = \beta h_o \quad (6.3)$$

dove  $h_o$  è il carico nello strato idrocarburico alla data posizione. L'espressione (6.3) afferma che il carico all'interno dello strato idrocarburico è direttamente proporzionale allo spessore dello strato do olio, osservato nella sezione di riferimento.

- 4) La diffusione dell'idrocarburo è puramente radiale, il che implica una inclinazione della tavola d'acqua abbastanza piccola da essere ininfluenza per il moto della lente.
- 5) Nello studio del moto della lente, sia l'idrocarburo che l'acqua sono considerati incomprimibili.
- 6) È possibile assegnare alla lente un contenuto volumetrico medio effettivo di olio ( $\theta_o$ ), un contenuto d'olio nella zona vadosa ( $\theta_{orv}$ ) e nella zona satura sotto la lente ( $\theta_{ors}$ ). La distribuzione del LNAPL vicino la tavola d'acqua è funzione della curva di pressione capillare per il terreno, fluido e tensioni fra le fasi. La curva di pressione capillare per il suolo (sistema aria-acqua) può essere messa in relazione con i sistemi aria-LNAPL e LNAPL-acqua dalla relazione:

$$h_{cow} = \frac{\rho_w \sigma_{ow}}{\Delta\rho_{ow} \sigma_{aw}} h_{caw} \quad (6.4)$$

$$h_{cao} = \frac{\rho_w \sigma_{aw}}{\rho_o \sigma_{aw}} h_{caw} \quad (6.5)$$

dove  $h_{cij}$  è il carico di pressione capillare per la coppia di fluidi  $ij$ ;  $h_{caw}$  è il carico capillare per il sistema aria-acqua,  $\rho$  è la densità del fluido,  $\sigma$  è la tensione di interfaccia e  $\Delta\rho_{ow}$  è la differenza di densità fra olio e acqua. Per

quanto riguarda il sistema olio-acqua, il suo incremento capillare è misurato da  $z_{ao}$ . Lo spessore di LNAPL nella lente  $D_o = \int \theta_o dz$  (Figura 3.29).

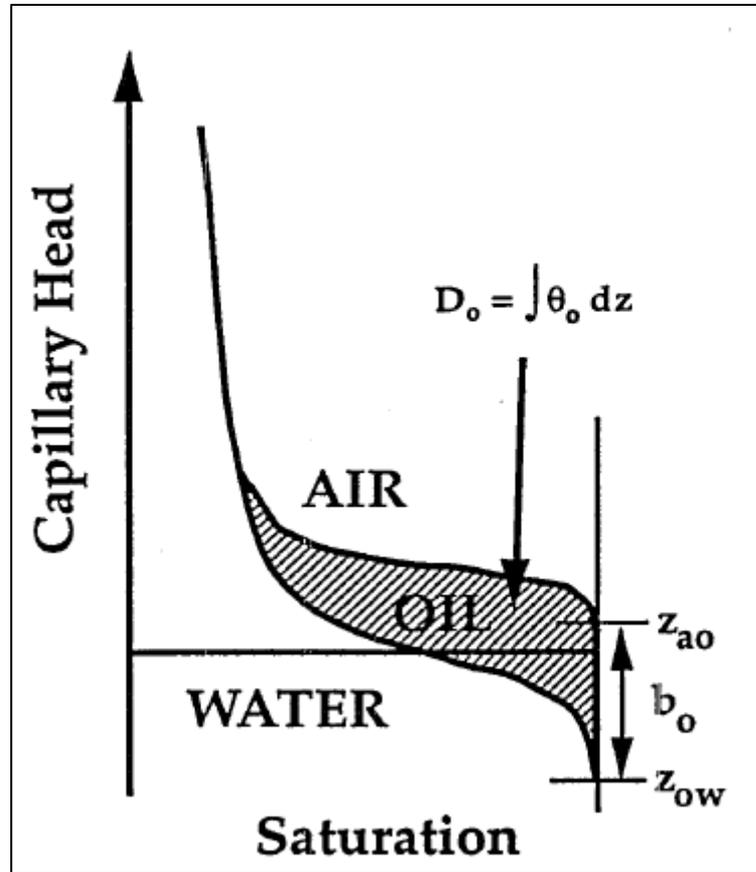


Figura 3.29: calcolo dello spessore di LNAPL  $D_o$  nella lente [HSSM Vol 2, 1995].

- 7) La massa del costituente è trasportata dalla lente alla falda grazie al moto di infiltrazione e al flusso dell'acqua di falda al di sotto della lente. Si verifica un equilibrio di ripartizione tra idrocarburo ed acqua quando essi vengono a diretto contatto [HSSM Vol2,1995].

### 3.6.2.1 Sviluppo del modello OILENS

In ogni istante temporale possiamo considerare tre variabili: il contenuto volumetrico di olio nella lente  $\theta_o$ , il carico della lente sotto la sorgente  $h_{os}$

ed il raggio della lente  $R_t$ . Il contenuto di olio è un parametro di input costante e deve essere stimato a partire dalle condizioni di rilascio. Le altre due variabili ( $h_{os}$  e  $R_t$ ) variano con il tempo e vanno calcolate. Tali calcoli sono basati sul principio di continuità. Il carico dello strato di olio  $h_o$ , per un generico raggio  $r > R_s$  è dato da:

$$h_o(r) = h_{os} \sqrt{\frac{\ln(R_t/r)^2}{\ln(R_t/R_s)^2}} \quad (6.6)$$

dove  $R_s$  è il raggio della sorgente e  $R_t$  è il raggio della lente.

L'applicazione del principio di continuità ad un cilindro al di sotto della sorgente (Figura 3.30), ci fornisce la seguente relazione di bilancio:

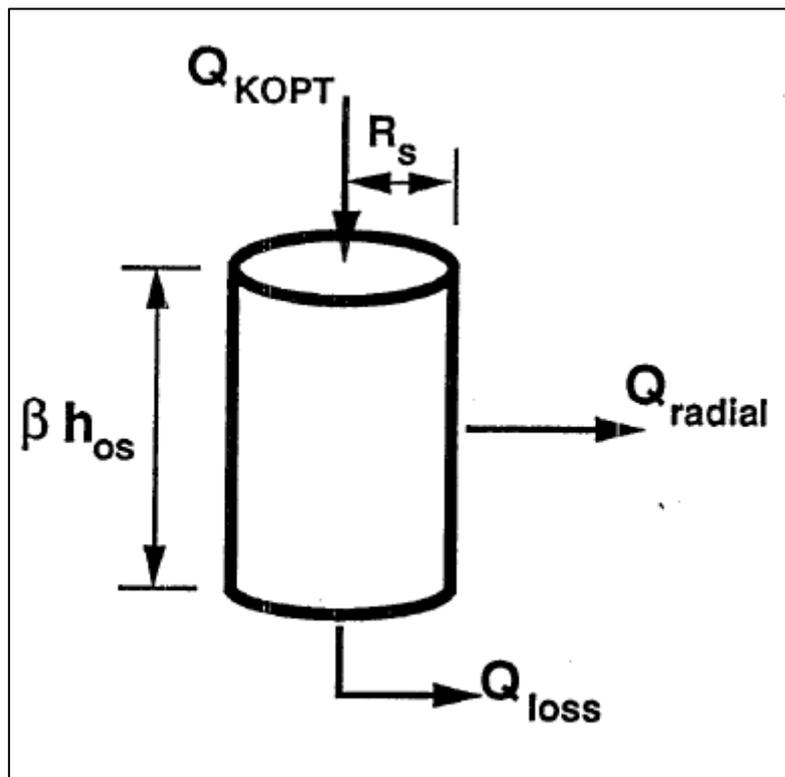


Figura 3.30: Bilancio di volume [HSSM Vol 2, 1995]

$$Q_{KOPT} - Q_{radial} - Q_{loss} = \pi R_s^2 \theta_o \beta \frac{dh_{os}}{dt} \quad (6.6)$$

dove  $Q_{KOPT}$  è la portata entrante nella lente proveniente dalla zona vadosa (calcolato dal modulo KOPT),  $Q_{radial}$  è la portata laterale e  $Q_{loss}$  include il volume di olio disciolto più la porzione di olio che rimane “intrappolata” sopra e sotto la lente. La componente radiale del flusso si calcola come:

$$Q_{radial} = -2 \pi R_s b_o K_o \frac{dh_o}{dr} \Big|_{r=R_s} = \frac{\pi \beta K_o h_{os}^2}{\ln \frac{R_t}{R_s}} \quad (6.7)$$

Le due equazioni (6.6) e (6.7), combinate, forniscono un'equazione differenziale che descrive il carico della sorgente oleosa come funzione del tempo:

$$\frac{dh_{os}}{dt} = F_1(h_{os}, R_t, Q_{KOPT}) \quad (6.8)$$

In (5.8) le quantità  $h_{os}$  e  $R_t$  sono funzioni che bisogna calcolare, mentre  $Q_{KOPT}$  è fornita dal modulo KOPT.

La seconda equazione per il calcolo di  $R_t$  proviene dall'applicazione della continuità alla lente. La continuità relativa al volume della lente può essere scritta come:

$$\frac{dV_L}{dt} = Q_{KOPT} - Q_{OUT} \quad (6.9)$$

dove  $Q_{OUT}$  rappresenta le perdite di idrocarburo dalla lente dovute allo scioglimento;  $V_L$  include solo la diffusione attiva di LNAPL. Siccome  $V_L$  è funzione di  $h_{os}$  e di  $R_t$ , possiamo scrivere:

$$\frac{dV_L}{dt} = \frac{\partial V_L}{\partial h_{os}} \frac{\partial h_{os}}{\partial t} + \frac{\partial V_L}{\partial R_t} \frac{\partial R_t}{\partial t} \quad (6.10)$$

che, combinata con l'equazione (6.9), fornisce:

$$\frac{dR_t}{dt} = \frac{Q_{KOPT} - Q_{OUT} - \frac{\partial V_L}{\partial h_{os}} \frac{\partial h_{os}}{\partial t}}{\frac{\partial V_L}{\partial R_t}} \quad (6.11)$$

Il volume della lente  $V_L$  è dato da:

$$V_L = \frac{\pi R_t^2 \theta_o h_{os} \sqrt{\frac{\pi}{4}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\ln\left(\frac{R_t}{R_s}\right)^2}\right)}{\sqrt{\ln\left(\frac{R_t}{R_s}\right)^2}} \quad (6.12)$$

dove  $\operatorname{erf}()$  è una funzione degli errori. L'equazione risultante è:

$$\frac{dR_t}{dt} = F_2(h_{os}, R_t, Q_{KOPT}) \quad (6.13)$$

Quindi le due equazioni del modello della lente (6.8) e (6.13) forniscono un sistema di equazioni differenziali ordinarie; siccome anche il modulo KOPT è basato su un sistema di equazioni differenziali ordinarie, i due modelli vengono combinati insieme in un singolo codice del software (HSSM-KO).

Il trasferimento di massa sia dell'idrocarburo che del suo componente chiave dalla lente all'acquifero si verifica a partire dalle infiltrazioni di acqua piovana e dallo scioglimento causato dal flusso nell'acquifero. L'acqua piovana che si infiltra raggiunge un equilibrio chimico sia con l'idrocarburo che con il suo costituente, e la massa persa nell'acquifero è:

$$\dot{m}_{infil} = q_{wi}\pi R_t^2 c_{wo} \quad (6.14)$$

dove  $q_{wi}$  è il flusso (velocità di Darcy) della precipitazione infiltrante e  $c_{wo}$  è la concentrazione di equilibrio per l'acqua a contatto con l'idrocarburo. Si assume che la concentrazione di contaminante alla base della lente sia pari al suo valore di equilibrio in acqua.

Considerando una colonna d'acqua dell'acquifero che si muove con velocità  $v$  al di sotto della lente, l'equazione di continuità e le condizioni al contorno relative a tale colonna in movimento sono:

$$v \frac{dv}{dx} = D_v \frac{\partial^2 c_w}{\partial z^2} \quad (6.15)$$

con  $D_v = a_v v$  ( $a_v$  è la dispersività verticale);

$$\frac{dc_w}{dx} = a_v \frac{\partial^2 c_w}{\partial z^2} \quad (6.16)$$

con

$$c_w(z, 0) = 0 \quad (6.17)$$

$$c_w(0, x) = c_{wo} \quad (6.18)$$

dove  $c_{w0}$  è la concentrazione di contaminante all'interno dell'acqua immediatamente al di sotto della lente. La soluzione è:

$$c_w(z, x) = c_{w0} \operatorname{erfc} \left( \frac{z}{\sqrt{4a_v x}} \right) \quad (6.19)$$

In figura 3.31 è possibile esaminare la vista dall'alto della lente oleosa.

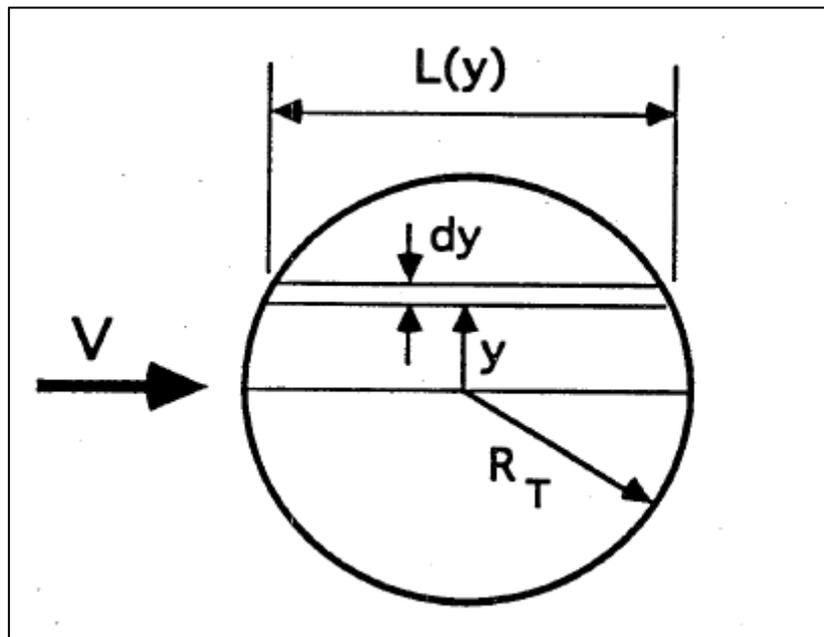


Figura 3.31: Vista dall'alto della lente [HSSM Vol 2, 1995]

Il flusso totale nell'acquifero dalla striscia di spessore  $dy$  e lunghezza  $L(y)$  è dato da:

$$\delta m(y) = \int_0^{L(y)} -\eta D_v \frac{\partial c_w(0, x)}{\partial z} dx = 2c_{w0} \eta v \sqrt{\frac{a_v L(y)}{\pi}} \quad (6.20)$$

La lunghezza della corda del cerchio è:

$$L(y) = 2\sqrt{R_t^2 - y^2} \quad (6.21)$$

quindi il flusso totale è dato da:

$$\dot{m}_{diss} = 2 \int_0^{R_t} \delta m(y) dy = 4c_{wo}\eta v R_t \sqrt{\frac{2R_t a_v}{\pi}} \int_0^1 (1-w^2)^{1/4} dw \quad (6.22)$$

L'integrale nell'equazione (6.22) vale:

$$I_d = \int_0^1 (1-w^2)^{1/4} dw = 0.87402 \quad (6.23)$$

Quindi la massa persa a causa dello dissoluzione nell'acquifero è:

$$\dot{m}_{diss} = 4c_{wo}\eta v R_t I_d \sqrt{\frac{2R_t a_v}{\pi}} \quad (6.24)$$

Il termine sorgente relativo alla falda è dato dalla somma di  $\dot{m}_{diss}$  ed  $\dot{m}_{infil}$ :

$$\dot{m}_{source} = q_{wi}\pi R_t^2 c_{wo} + 4c_{wo}\eta v R_t I_d \sqrt{\frac{2R_t a_v}{\pi}} \quad (6.25)$$

È evidente che il termine sorgente dell'acquifero dipenda dalle dimensioni della lente, dal tasso di infiltrazione e dalla velocità nell'acquifero, dalla concentrazione del costituente all'interno della lente e dalle caratteristiche di ripartizione del costituente tra olio e acqua.

La relazione (6.25) richiede una stima della concentrazione di equilibrio dell'acqua a diretto contatto con l'idrocarburo,  $c_{wo}$ . Tale termine sorgente  $\dot{m}_{source}$  deriva dalla lisciviazione del costituente intrappolato al di sopra e al di sotto la lente, oltre che dalla diffusione stessa della lente.

L'equazione di continuità della massa di costituente fornisce la massa totale  $M_t$ , che comprende la massa nella lente più quella intrappolata nella zona vadosa e nella zona satura. Tale massa totale è messa in relazione con la concentrazione di equilibrio dell'acqua attraverso la seguente relazione di ripartizione:

$$M_t = \left( \begin{array}{l} (\theta_w + \theta_{orv}K_o + \rho_b K_d)V_{vz} + \\ ((\eta - \theta_o) + \theta_o K_o + \rho_b K_d) \frac{V_L}{\theta_o} + \\ ((\eta - \theta_{ors}) + \theta_{ors}K_o + \rho_b K_d)V_{sz} \end{array} \right) c_{wo} \quad (6.26)$$

dove  $V_{vz}$  e  $V_{sz}$  sono i volumi totali (inclusi LNAPL, acqua e suolo) contenenti l'idrocarburo residuo in zona vadosa e satura;  $V_L$  è il volume di idrocarburo nella lente che si diffonde. Grazie a tale  $M_t$  e ai volumi noti ad ogni istante temporale, l'equazione (6.26) fornisce la concentrazione effettiva della fase acquosa del costituente.

Resta da determinare la massa residua che rimane indietro con l'idrocarburo a saturazione residua e causata dal decadimento della lente. La situazione è mostrata in Figura (3.32): la lente continua a propagarsi anche se  $dh_{os}/dt < 0$ . L'idrocarburo e il contaminante entro la zona tratteggiata della Figura (3.32) vengono isolati dalla lente (insieme con l'idrocarburo a saturazione residua) e il contaminante si dissolve all'interno dell'idrocarburo e viene assorbito dal terreno.

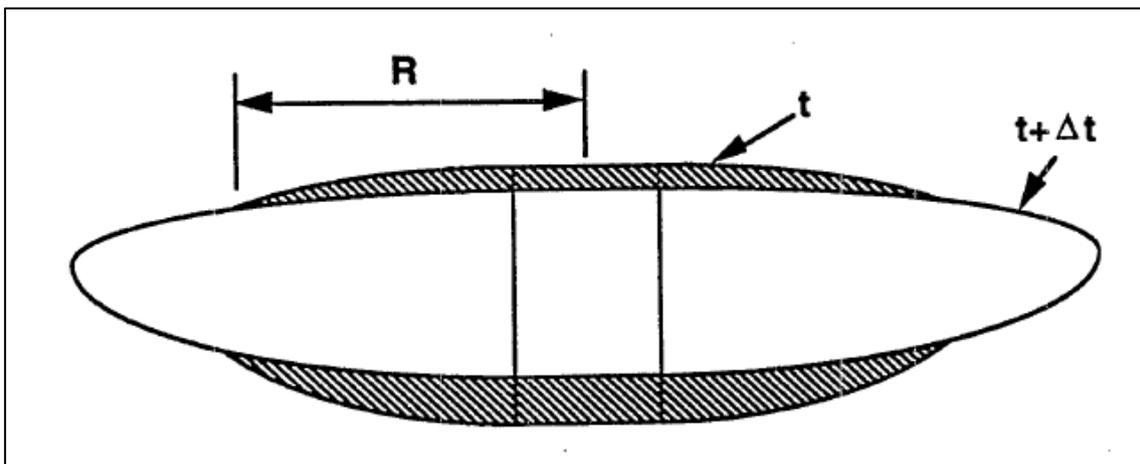


Figura 3.32: Volume residuo [HSSM Vol 2, 1995]

Siccome le altezze della lente sono uguali per i diversi istanti temporali ( $r=R$ ), l'equazione (6.6) ci fornisce:

$$\frac{\ln \frac{R_t(t+\Delta t)}{R}}{\ln \frac{R_t(t)}{R}} = \frac{h_{os}^2(t)}{h_{os}^2(t+\Delta t)} \frac{\ln \frac{R_t(t+\Delta t)}{R_s}}{\ln \frac{R_t(t)}{R_s}} = G \quad (6.27)$$

G è una costante; tale equazione (6.27) è scritta per il raggio della lente e per l'altezza della sorgente ai tempi t e (t + Δt). Siccome tali grandezze sono calcolate dal modello e quindi note al tempo (t + Δt) finale, G è una costante nota. Abbiamo quindi:

$$\frac{R_t(t+\Delta t)}{R} = \left( \frac{R_t(t)}{R} \right)^G \quad (6.28)$$

$$R = \left( \frac{R_t(t)^G}{R_t(t+\Delta t)} \right)^{\frac{1}{G-1}} \quad (6.29)$$

In riferimento all'Appendice 1 (HSSM, Vol2), si valuta in seguito il volume totale contenuto nella lente al di fuori del raggio R, come mostrato in figura 3.33. Il volume all'interno del cilindro al di sotto della sorgente è:

$$V_c = \pi R_s^2 \beta h_{os} \quad (6.30)$$

mentre il volume contenuto nelle rimanenti parti della lente è:

$$V_o = \beta \int_{R_s}^R 2\pi h_o(r) dr \quad (6.31)$$

che, insieme all'equazione 6.5 fornisce:

$$V_o = E \int_{R_s}^R r \sqrt{\ln \left( \frac{R_t}{r} \right)^2} dr \quad (6.32)$$

Con 
$$E = \frac{2\pi\beta h_{os}}{\sqrt{\ln\left(\frac{R_t}{R_s}\right)^2}} \quad (6.33)$$

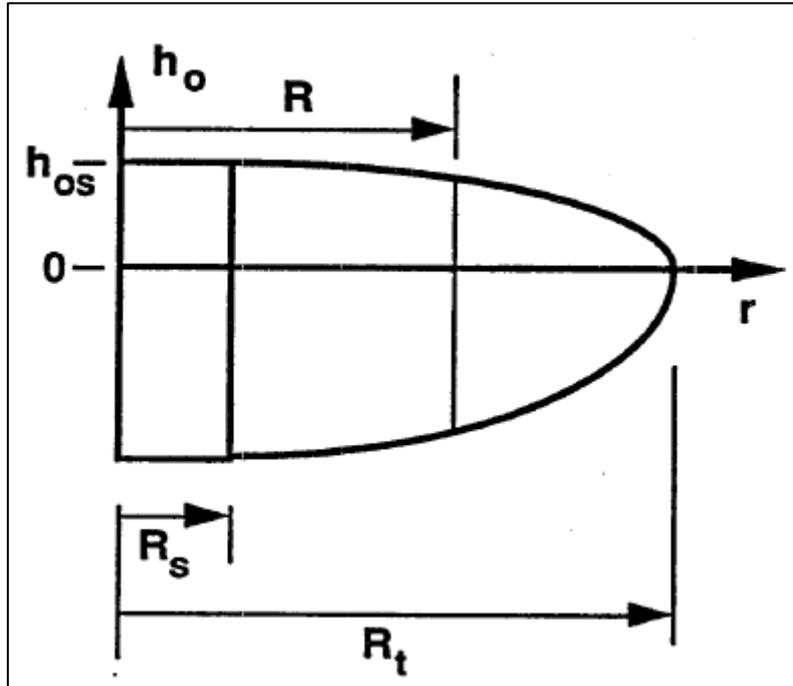


Figura 3.33: Rappresentazione della lente [HSSM Vol 2 (Appendice 1), 1995]

Ponendo 
$$w^2 = \ln\left(\frac{R_t}{r}\right)^2 \quad (6.34)$$

si ottiene 
$$V_o = ER_t^2 \int_{w_R}^{w_{R_s}} w^2 e^{-w^2} dw \quad (6.35)$$

integrando per parti, si ottiene:

$$V_o = ER_t^2 \left( \frac{w_R}{2} \left(\frac{R}{R_t}\right)^2 - \frac{w_{R_s}}{2} \left(\frac{R_s}{R_t}\right)^2 + \frac{1}{2} \int_{w_R}^{w_{R_s}} e^{-w^2} dw \right) \quad (6.36)$$

considerando che 
$$e^{-w^2} = \left(\frac{r}{R_t}\right)^2 \quad (6.37)$$

Con la definizione della funzione errore e considerando l'equazione (6.33), l'equazione (6.36) diventa:

$$V_o = \pi\beta h_{os} \left( R^2 \sqrt{\frac{\ln\left(\frac{R_t}{R}\right)^2}{\ln\left(\frac{R_t}{R_s}\right)^2}} - R_s^2 \right) + \frac{\pi\beta h_{os} R_t^2 \sqrt{\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\ln\left(\frac{R_t}{R_s}\right)^2}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\ln\left(\frac{R_t}{R_s}\right)^2}\right) - \operatorname{erf}\sqrt{\ln\left(\frac{R_t}{R}\right)^2} \quad (6.38)$$

Il volume totale con  $R > R_s$  è dato da

$$V_T = V_c + V_o \quad (6.39)$$

o, analogamente:

$$V_T(R) = \pi\beta h_{os} R^2 \sqrt{\frac{\ln\left(\frac{R_t}{R}\right)^2}{\ln\left(\frac{R_t}{R_s}\right)^2}} + \frac{\pi\beta h_{os} R_t^2 \sqrt{\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\ln\left(\frac{R_t}{R_s}\right)^2}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\ln\left(\frac{R_t}{R_s}\right)^2}\right) - \operatorname{erf}\sqrt{\ln\left(\frac{R_t}{R}\right)^2} \quad (6.40)$$

L'equazione (6.40) si riduce all'equazione (6.12) quando  $R=R_t$  [HSSM Vol2,1995].

### 3.6.3 Modulo TGS-PLUME: Gaussian-Source Plume Model

Il modulo OILENS discusso nel precedente paragrafo fornisce le dimensioni della lente di LNAPL ed il flusso di massa verso l'acquifero come funzione del tempo. Siccome il rilascio di contaminante verso l'acquifero potrebbe verificarsi per un lungo periodo di tempo, il trasporto nell'acquifero conduce allo sviluppo di un plume del contaminante. Al fine di prevedere eventuali concentrazioni di contaminante in punti recettori a valle, il modulo "plume" deve essere affiancato al modulo OILENS.

Nel modello Gaussian-Source Plume si considera che la sostanza lisciviata dalla struttura superficiale migri attraverso la zona insatura e si mescoli con il flusso della falda (Figura 3.34).

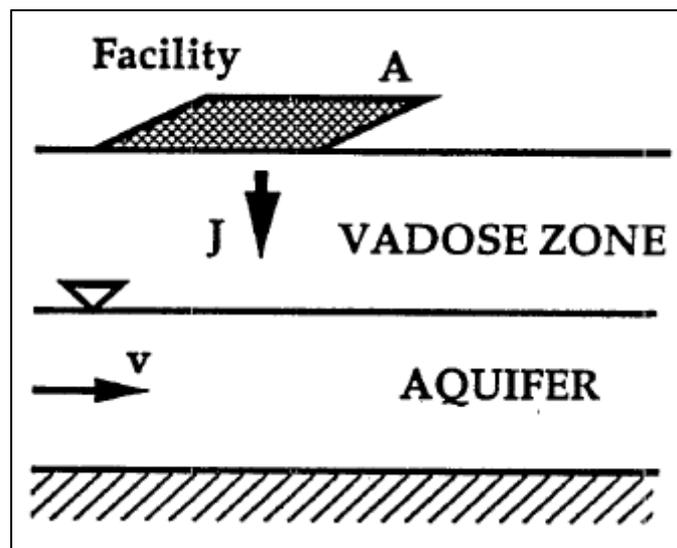


Figura 3.34: Configurazione di base per il modulo TGS-PLUME [HSSM Vol 2, 1995]

Un aspetto interessante riguarda la profondità di penetrazione del contaminante nell'acquifero.

La Figura (3.35) mostra una struttura (facility) rettangolare di lunghezza  $L$  e larghezza  $W$ ; la profondità della penetrazione del lisciviato a valle è pari

ad  $H$ . La penetrazione è causata sia dall'avvezione verticale dell'acqua che si muove dalla zona vadosa all'acquifero, sia dalla dispersione verticale:

$$H = H_{adv} + H_{dis} \quad (6.41)$$

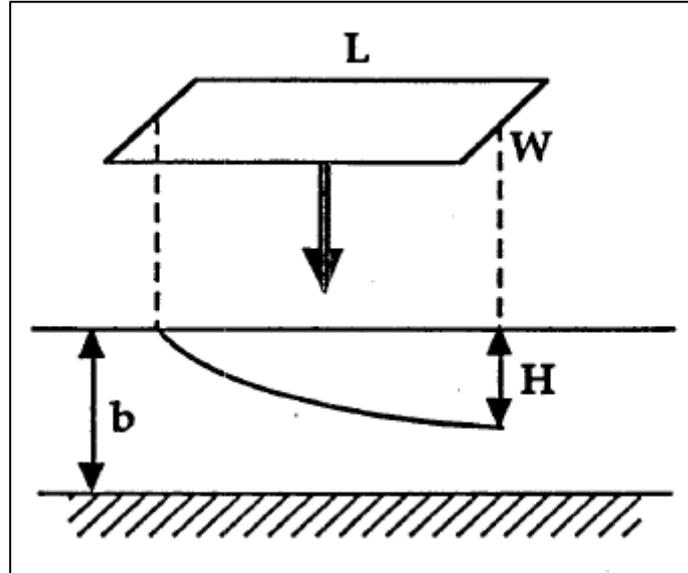


Figura 3.35: Sviluppo della zona di miscelazione [HSSM Vol 2, 1995]

Per  $H_{dis}$  si assume che la componente verticale della velocità decresca linearmente dal suo valore di afflusso (in corrispondenza della tavola d'acqua) fino a zero (alla base dell'acquifero). Considerando il trasporto di una particella di fluido, si ottiene:

$$H_{adv} = b \left( 1 - \exp\left(-\frac{q_{wl}L}{qb}\right) \right) \quad (6.42)$$

dove  $b$  è lo spessore dell'acquifero,  $q_{wl}$  è il rapporto di infiltrazione attraverso la struttura e  $q$  è la velocità di Darcy nell'acquifero al di sotto della struttura.

Per il contributo dispersivo, la larghezza del fronte dispersivo è proporzionale alla deviazione standard della distribuzione di

concentrazione. La distribuzione della concentrazione è data dalla relazione di Einstein:

$$Var = 2 D t \quad (6.43)$$

Essendo  $D_v = a_v v$  (dove  $a_v$  è la dispersività verticale) e  $t = L/v$ , si ha:

$$H_{dis} = \sqrt{Var} = \sqrt{2a_v L} \quad (6.44)$$

Usando questo risultato nell'equazione (6.41), troviamo:

$$H = \sqrt{2a_v L} + b \left( 1 - \exp\left(-\frac{q_w L}{qb}\right) \right) \quad (6.45)$$

L'equazione (6.45) fornisce la profondità di penetrazione del contaminante nell'acquifero al di sotto della struttura. Se il valore di H calcolato in tal modo (6.45) eccede il valore di b ( $H > b$ ), allora nel calcolo del plume abbiamo  $H = b$ .

Nel modulo TGS-PLUME la sorgente è specificata da una condizione al contorno lungo l'asse  $x = 0$  che ha la forma di una distribuzione gaussiana, ed è specificata dalla relazione:

$$c(0, y, t) = c_m \exp\left(\frac{-y^2}{2\sigma^2}\right) \quad (6.46)$$

dove  $c_m$  è la concentrazione massima e la deviazione standard  $\sigma$  è una misura della larghezza della sorgente (Figura 3.36).

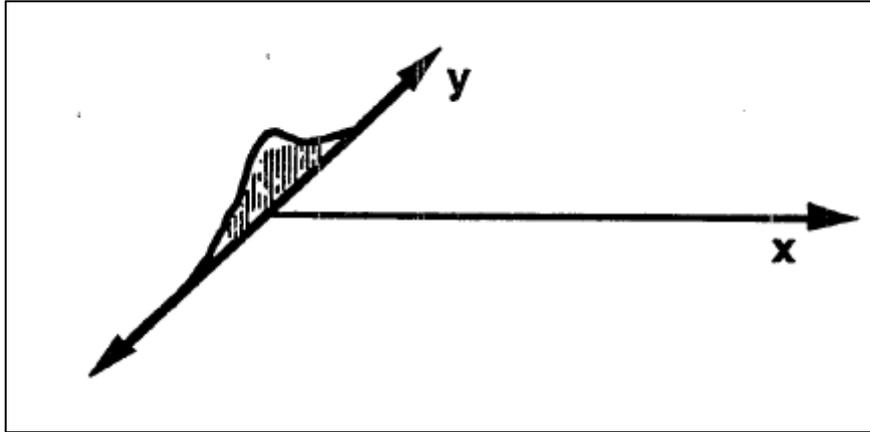


Figura 3.36: Distribuzione gaussiana presa come condizione al contorno [HSSM Vol 2, 1995]

Al fine di affiancare il rilascio superficiale di contaminante con la condizione al contorno dell'acquifero, si utilizza una condizione di bilancio di massa:

$$\dot{m} = J A = q_w l c_w A = qH \int_{-\infty}^{\infty} c_m \exp\left(\frac{-y^2}{2\sigma^2}\right) dy = \sqrt{2\pi} qH c_m \sigma \quad (6.47)$$

Se vengono considerate avvezione e dispersione, i modelli vengono accoppiati attraverso:

$$\dot{m} = \int_{-\infty}^{\infty} \left( q c - \eta D_L \frac{\partial c}{\partial x} \right) |_{x=0} b dy = \sqrt{\frac{\pi}{2}} H q \sigma c_m \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{4\lambda^* D_L R_d}{v^2}} \right) \quad (5.48)$$

dove  $\lambda^*$  è la costante effettiva di decadimento definita come

$$\lambda^* = \lambda + \frac{I_r}{\eta R_d H} \quad (6.49)$$

dove  $I_r$  è pari al tasso di ricarica diffusa al di fuori della struttura (diffuse recharge rate outside of the facility).

Per l'implementazione del TGSPLUME usato in HSSM, il tasso di ricarica diffusa al di fuori della struttura si considera uguale al tasso all'interno della struttura,  $q_{wl}$ . Il fattore di ritardo  $R_d$  è definito come segue:

$$R_d = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\eta} \quad (6.50)$$

dove  $\rho_b$  è la densità della massa,  $K_d$  è il coefficiente di ripartizione acqua/suolo ed  $\eta$  la porosità. Grazie all'equazione (5.48) notiamo che il picco di concentrazione al di sotto della struttura è relazionato con la massa tramite la relazione:

$$C_m = \frac{\dot{m}}{\sqrt{\frac{\pi}{2}} H q \sigma \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{4\lambda^* D_L R_d}{v^2}} \right)} \quad (6.51)$$

All'interno dell'acquifero il trasporto si considera bi-dimensionale. In più, si assume che la ricarica serva per diluire il plume e che agisca come un termine di decadenza equivalente.

$$R_d \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - D_T \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \left( R_d \lambda + \frac{I_r}{\eta H} \right) c = 0 \quad (6.52)$$

Nell'equazione (6.52) il flusso è assunto costante e la velocità uniforme nella direzione x. Per semplificare la relazione utilizziamo il coefficiente  $\lambda^*$ , quindi l'equazione di trasporto diventa:

$$R_d \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - D_T \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + (R_d \lambda^*) c = 0$$

(6.53)

considerando  $c(x, y, 0) = 0$  (6.54)

$$c(0, y, t) = c_m \exp\left(\frac{-y^2}{2\sigma^2}\right)$$

$$c(\infty, y, t) = c(x, -\infty, t) = c(x, \infty, t) = 0$$

Al fine di semplificare la trattazione, è utile rendere il problema in forma adimensionale. Si introducono le seguenti variabili:

$$X = \frac{v x}{D_L}; \quad Y = \frac{y}{\sigma}; \quad T = \frac{v^2 t}{R_d D_L} \quad (6.55)$$

$$\Lambda = \frac{R_d \lambda^* D_L}{v^2}; \quad D = \frac{D_L D_T}{v^2 \sigma^2}; \quad C = \frac{c}{c_m}$$

Le equazioni (6.53) e (6.54) diventano:

$$\frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\partial C}{\partial X} + \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - D \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + \Lambda C = 0 \quad (6.56)$$

$$C(0, Y, T) = \exp\left(\frac{-Y^2}{2}\right) \quad (6.57)$$

dove le altre condizioni al contorno rimangono invariate.

Per procedere risulta più comodo risolvere per prima il problema relativo al regime stazionario. Per lo stato stazionario l'equazione di trasporto prende la forma seguente:

$$\frac{\partial C}{\partial X} - \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - D \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + \Lambda C = 0$$

$$C(0, Y) = \exp\left(\frac{-Y^2}{2}\right) \quad (6.58)$$

Si giunge alla soluzione di tale equazione attraverso l'applicazione delle trasformazioni di Fourier:

$$C(X, Y) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-w^2 + X - X\sqrt{1 + 4Dw^2 + 4\Lambda}}{2}\right) \cos(wY) dw \quad (5.59)$$

Per il problema transitorio si fa riferimento alle equazioni (6.56) e (6.57) e all'applicazione della trasformazione di Laplace (che riduce l'equazione ad uno stato stazionario). Utilizzando una serie di teoremi noti, la soluzione generale sarà data da:

$$C(X, Y, T) = X \int_0^T \frac{\exp\left(-\frac{X^2}{4t} - \frac{Y^2}{2 + 4Dt} + \frac{X}{2} - \frac{1 + 4\Lambda}{4}t\right)}{\sqrt{4\pi t^3(1 + 2Dt)}} dt \quad (6.60)$$

Questa è la soluzione generale per una condizione al contorno costante. La soluzione data dalla equazione (6.60) è la soluzione transitoria per il caso di una condizione al contorno fissata lungo  $X=0$ . Se si vuole modellare il caso in cui la fonte sia variabile nel tempo, si necessita della soluzione relativa al caso in cui la concentrazione sia variabile lungo tale confine. Se si assume che la larghezza della sorgente gaussiana rimanga costante e che la concentrazione vari uniformemente, possiamo trovare la soluzione desiderata direttamente attraverso l'uso del teorema di Duhamel, che può essere così definito:

se  $C=F(X,Y,T)$  rappresenta la concentrazione nel punto  $(X,Y)$  al tempo  $T$  nell'acquifero (in cui la concentrazione iniziale è pari a 0, mentre la sua concentrazione "superficiale" è una funzione costante  $\Phi(X,Y)$ ), allora la soluzione del problema, in cui la concentrazione iniziale è nulla e quella superficiale è  $\Phi(X,Y)$ , è data da:

$$\begin{aligned}
C(X, Y, T) &= \int_0^T B(\omega) \frac{\partial F(X, Y, T - \omega)}{\partial T} d\omega = \\
&= \int_0^T B(T - \omega) \frac{\partial F(X, Y, \omega)}{\partial T} d\omega
\end{aligned}
\tag{6.61}$$

Siccome la soluzione transitoria dell'equazione (5.60) è un integrale con T che appare solo come limite superiore, la derivata parziale rispetto a T è semplicemente la funzione integranda. Utilizzando quindi l'equazione (6.61), la soluzione può essere scritta come:

$$C(X, Y, T) = \frac{X \exp\left(\frac{X}{2}\right)}{\sqrt{4\pi}} \int_0^T \frac{B(T - \omega) \exp\left(-\frac{X^2}{4t} - \frac{Y^2}{2 + 4Dt} - \frac{1 + 4\Lambda}{4} \omega\right)}{\sqrt{\omega^3(1 + 2D\omega)}} d\omega
\tag{6.62}$$

Tale equazione rappresenta le basi del modello TGS-PLUME. L'integrale è valutato tramite l'integrazione di Romberg, al fine di ottenere il desiderato livello di precisione [HSSM Vol2,1995].



# CAPITOLO 4

---

## Valutazione dell'influenza dei parametri idrogeologici nei processi di trasporto di contaminanti LNAPL: caso studio

### 4.1 Abstract

In this section, the effect of the uncertainty associated with key hydrogeological parameters (the porosity and hydraulic conductivity) on the contamination process, due to a release of a LNAPL in the subsurface, is pursued. A case study is considered in which an oil spill occurs in (i) a sandy, and (ii) a sandy-loam porous media. The analysis of the migration process is developed by means of the code HSSM of the USEPA. A Global Sensitivity Analysis is performed with the Polynomial Chaos Expansions (PCE) technique, providing surrogate models through which the computation of the Sobol' indices can be realized analytically as a post-processing of the PCE coefficients. Thus, the computational cost of the sensitivity analysis practically reduces to that of estimating the PCE coefficients. Monte Carlo simulations are then performed on the surrogate models in order to derive the entire *pdf* of the state variable of interest, consisting in the distance (along the flow direction) at which a concentration of 1  $\mu\text{g/l}$  is reached after 180 days from the release.

## 4.2 Introduzione al caso di studio e finalità

Il caso studio considerato in questo capitolo è tratto dalla letteratura (Bonvicini et al., 2014) e riguarda una pipeline onshore che trasferisce benzene. La pipeline è installata ad una profondità dal piano campagna molto piccola (1 m), tale da poter ritenere che il fenomeno di spill avvenga nell'intorno della superficie del terreno. La pipeline, durante il suo lungo percorso, attraversa substrati di terreno di differenti caratteristiche granulometriche: partendo dalla suddivisione dell'intera condotta in segmenti aventi proprietà omogenee (proprietà idrogeologiche del terreno e frequenza di spill), viene estratta una porzione di condotta di riferimento, presso la quale si ipotizza avvenga la rottura con conseguente oil spill.

Essendo il benzene un idrocarburo (LNAPL) classificato come sostanza tossica e cancerogena, un suo potenziale rilascio nel sottosuolo e nelle falde acquifere, rappresenta un grave pericolo sia per l'uomo che per l'ambiente.

Il presente elaborato mira in prima analisi ad una valutazione del processo di contaminazione del sottosuolo, attraverso l'utilizzo del software dell'EPA "HSSM", per due diversi tipi di terreno: sabbioso e franco-sabbioso. Per valutare l'effetto dell'incertezza associata alla porosità e alla conduttività idraulica, viene quindi sviluppata un'analisi probabilistica per ciascun tipo di terreno. Tale analisi si basa sulla modellazione dei due parametri quali variabili aleatorie descritte da un'opportuna distribuzione di probabilità. Per mezzo di un'Analisi di Sensibilità Globale è possibile valutare l'influenza della variabilità di ciascun parametro rispetto alla varianza associata alla variabile di stato di interesse. Quest'ultima è

individuata nella distanza (lungo la direzione del flusso) alla quale, dopo 180 giorni dal rilascio, si realizza una concentrazione di  $1\mu\text{g/l}$ .

La realizzazione di simulazioni Monte Carlo consente, quindi, di propagare l'incertezza e ricavare l'intera *pdf* della variabile di output di interesse. Ciò costituisce la base per analisi di rischio riguardanti il processo di contaminazione di suolo e corpo idrico sotterraneo.

### 4.3 Caratteristiche del sito e applicazione del software

La pipeline oggetto di studio è caratterizzata da una lunghezza  $L = 16\text{ km}$  ed un diametro interno  $D = 6''$  (Figura 4.1).

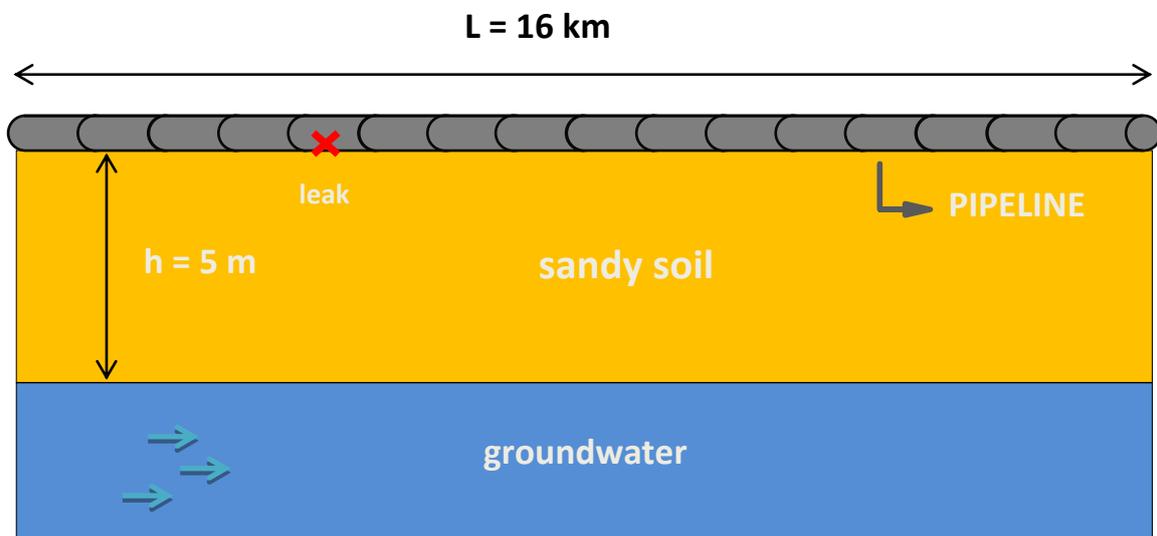


Figura 4.1: Schema semplificato del caso di studio

Si considera che l'asse della condotta si trovi in prossimità del piano campagna. La condotta attraversa un substrato sabbioso omogeneo

caratterizzato da una conducibilità idraulica  $K$  sufficientemente elevata; inoltre si considera la presenza di una falda acquifera freatica, avente una profondità della tavola d'acqua pari a 5 m.

Il fenomeno di spill si innesca accidentalmente in seguito alla rottura della pipeline in un determinato punto della condotta stessa; si considera un singolo evento di LOC (Loss of Containment), quindi  $N_{LOC} = 1$ .

#### 4.3.1 Caratteristiche idrogeologiche e del mezzo poroso

Di seguito (Tabella 4.1) sono riportate nel dettaglio le caratteristiche del substrato sabbioso e della falda acquifera, da inserire nella prima finestra di dialogo del software.

PROPRIETA' IDROGEOLOGICHE	Unità di misura	Valore
Viscosità dinamica dell'acqua	cp	1
Densità dell'acqua	g/cm <sup>3</sup>	1
Tensione superficiale dell'acqua	dyne/cm	65
Permeabilità relativa massima dell'acqua	adim	0.5
Tasso medio di ricarica dell'acquifero	m/day	0.00215
Saturazione residua dell'acqua	adim	0.045
van Genuchten's alpha	1/m	14.5
van Genuchten's n	adim	2.68

**Tabella 4.1: Proprietà idrologiche relative al caso di studio, da inserire nella prima finestra di dialogo del software HSSM [Bonvicini et al., 2014]**

I due parametri di van Genuchten ( $\alpha$  ed  $n$ ), riguardanti lo studio dell'infiltrazione del contaminante nel suolo, sono relativi ad un substrato sabbioso.

<b>PROPRIETA' MEZZO POROSO</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>Valore</b>
Conduttività idraulica	m/day	7.128
Rapporto tra conduttività orizz/vert	adim	1
Porosità	adim	0.43
Densità del materiale	m/day	1.8
Spessore dell'acquifero	m	25
Profondità di falda	m	5
Parametro spessore frangia capillare	m	0.1
Gradiente idraulico	adim	0.001
Dispersività longitudinale	m	10
Dispersività trasversale	m	1
Dispersività verticale	m	0.1

**Tabella 4.2: Proprietà del mezzo poroso relative al caso di studio, da inserire nella seconda finestra di dialogo del software HSSM [Bonvicini et al., 2014]**

Considerando una condizione di omogeneità, è stato fissato un rapporto tra la conduttività idraulica orizzontale e verticale unitario. Di seguito si riporta la seconda finestra di interfaccia del software in cui sono stati inseriti i parametri sopra citati (Figura 4.2).

**HYDROLOGIC PROPERTIES**

Data file: C:\HSSM\CASOSTUD.DAT

Enable range checking

OK

Cancel

Water dynamic viscosity (cp) . . . . . 1

Water density (g/cm<sup>3</sup>) . . . . . 1

Water surf. tension (dyne/cm) . . . . . 65

Maximum krw during infiltration . . . . . 0.5

**Recharge**

Average recharge rate (m/d) value: 0.00215

Saturation

**Capillary pressure curve model**

Brooks and Corey

van Genuchten

Brooks and Corey's lambda . . . . . 0

Air entry head (m) . . . . . 0

Residual water saturation . . . . . 0.045

van Genuchten's alpha (1/m) . . . . . 14.5

van Genuchten's n . . . . . 2.68

**POROUS MEDIUM PROPERTIES**

Sat'd vert. hydraulic cond. (m/d) . . . . . 7.128

Ratio of horz/vert hyd. cond. . . . . 1

Porosity . . . . . 0.43

Bulk density (g/cm<sup>3</sup>) . . . . . 1.8

Aquifer saturated thickness (m) . . . . . 25

Depth to water table (m) . . . . . 5

Capillary thickness parameter (m) . . . . . 0.1

Groundwater gradient (m/m) . . . . . 0.001

Longitudinal dispersivity (m) . . . . . 10

Transverse dispersivity (m) . . . . . 1

Vertical dispersivity (m) . . . . . 0.1

Figura 4.2: Finestra di dialogo del software HSSM relativa al caso studio, in cui sono stati inseriti i parametri idrogeologici e del mezzo poroso [Bonvicini et al., 2014]

### 4.3.2 Caratteristiche della miscela idrocarburica

La terza finestra di dialogo del software è relativa alle caratteristiche dell'idrocarburo rilasciato in seguito all'evento di spill. La miscela idrocarburica rilasciata nel caso in esame è in realtà benzene puro, per cui in tal caso non si fa distinzione tra miscela e componente chimico chiave. Il benzene è definito come LNAPL, ovvero presenta una solubilità in acqua molto bassa (0.18%) al punto tale da poter essere definito "insolubile".

Di seguito sono riportati i parametri adottati nel modello e tratti da (Bonvicini et al., 2014).

<b>PROPRIETA' MISCELA IDROCARBURICA (benzene)</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>Valore</b>
Densità NAPL	g/cm <sup>3</sup>	0.88
Viscosità NAPL	cp	0.604
Solubilità NAPL	mg/L	1.78
Saturazione residua nell'acquifero	adim	0.2
Saturazione residua in zona vadosa	adim	0.1
Coeff. ripartizione suolo/acqua	L/kg	0.083
Tensione superficiale NAPL	dyne/cm	35

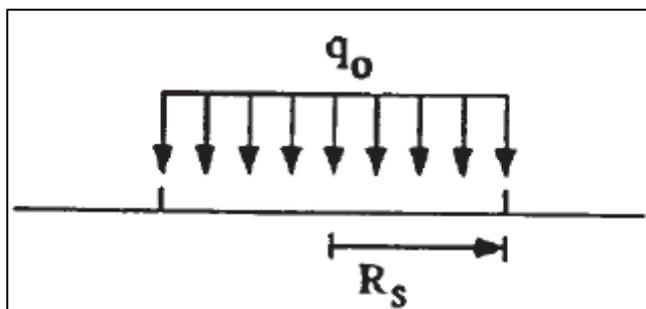
**Tabella 4.3: Proprietà della miscela idrocarburica (benzene) relative al caso di studio, da inserire nella terza finestra di dialogo del software HSSM [Bonvicini et al., 2014]**

<b>PROPRIETA' COSTITUENTE CHIAVE (benzene)</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>Valore</b>
Concentrazione iniziale nel NAPL	mg/L	8208
Coefficiente di ripartizione NAPL/acqua	adim	311
Coefficiente di ripartizione suolo/acqua	L/kg	0.083
Solubilità del costituente	mg/L	1750

**Tabella 4.4: Proprietà del costituente chimico chiave (benzene) relative al caso di studio, da inserire nella terza finestra di dialogo del software HSSM [Bonvicini et al., 2014]**

Di seguito è riportata la terza finestra di dialogo in cui vengono inserite le caratteristiche del benzene (nelle prime due sezioni). Nella terza sezione del dialog box, il software richiede le caratteristiche della sorgente di contaminazione. HSSM mette a disposizione quattro diversi schemi di modellazione del rilascio (Capitolo 3); nel caso in esame, il termine

sorgente di contaminazione viene modellato come *flusso noto costante di durata specifica* (Figura 4.3):



**Figura 4.3:** Schematizzazione del rilascio come flusso noto di durata specifica [HSSM Vol 1, 1995].

È stato definito un valore del flusso di contaminante  $q$  pari a 0.5 m/d, sversato per una durata temporale pari ad 1 giorno.

PROPRIETA' TERMINE SORGENTE	Unità di misura	Valore
Flusso specifico	m/d	0.5
Tempo di inizio rilascio	d	0
Tempo di fine rilascio	d	1

**Tabella 4.5:** Parametri in ingresso al software HSSM nel caso di termine sorgente come “flusso specifico noto”[Bonvicini et al.,2014]

In realtà nessuno dei quattro schemi di modellazione riproduce alla perfezione il fenomeno reale; tale scelta di schematizzazione è motivata dal fatto che questo schema specifico è tipicamente adottato nel caso in cui il terreno sia caratterizzato da un valore elevato di conduttività idraulica.

HYDROCARBON PHASE PROPERTIES	
NAPL density (g/cm <sup>3</sup> ) . . . . .	0.88
NAPL dynamic viscosity (cp) . . . . .	0.604
Hydrocarbon solubility (mg/L) . . . . .	1.78
Aquifer residual NAPL saturation . . . . .	0.2
Vadose zone residual NAPL sat'n . . . . .	0.1
Soil/water partition coeff. (L/kg) . . . . .	0.83E-01
NAPL surface tension (dyne/cm) . . . . .	35

DISSOLVED CONSTITUENT PROPERTIES	
<input checked="" type="checkbox"/> Dissolved constituent exists	
Initial constit. conc. in NAPL	8208
NAPL/water partition coefficient . . . . .	311
Soil/water partition coeff. (L/kg) . . . . .	0.83E-01
Constituent solubility (mg/L) . . . . .	1750
<input type="checkbox"/> Constit. ½-life in aquifer (d) . . . . .	0.0

HYDROCARBON RELEASE	
<input checked="" type="radio"/> Specified flux	
<input type="radio"/> Specified volume/area	
<input type="radio"/> Constant head ponding	
<input type="radio"/> Variable ponding after const head period	
NAPL flux (m/d) . . . . .	0.5
Beginning time (d) . . . . .	0
Ending time (d) . . . . .	1
Ponding depth (m) . . . . .	0
NAPL volume/area (m) . . . . .	0
Lower depth of NAPL zone (m) . . . . .	0

Figura 4.4: Finestra di dialogo del software HSSM relativa al caso studio, in cui sono state inserite le proprietà dell'idrocarburo e del suo rilascio [Bonvicini et al., 2014]

### 4.3.3 Parametri di controllo della simulazione

In questa ultima finestra di dialogo del software è necessario specificare i parametri di controllo della simulazione relativi a tutti e tre i moduli che caratterizzano il sistema. Tra questi è possibile distinguere i parametri dipendenti dal caso di studio specifico da quelli indipendenti da esso.

La prima sezione riguarda i parametri dei primi due modelli (KOPT e OILENS), che nel caso in esame assumono i valori riportati in Tabella 4.5.

Per quanto riguarda il tempo di fine simulazione, nel presente caso di studio interessa valutare lo stato della contaminazione a 180 giorni dal momento del rilascio: si ritiene, infatti, che entro il termine di 6 mesi (180 d) un sito contaminato debba essere messo in sicurezza; la massima

estensione della contaminazione, quindi, è utile valutarla proprio in corrispondenza di tale tempo. Nel software viene inserito un tempo di fine simulazione più alto (1000 d) semplicemente per ottenere dei risultati più stabili; lo stato di contaminazione del sito è comunque analizzato dopo 180 giorni dall'inizio del fenomeno di spill.

<b>PARAMETRI CONTROLLO SIMULAZIONE</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>Valore</b>
Raggio della pozza	m	35
Fattore moltiplicativo del raggio	adim	1.001
Saturazione massima di NAPL nella lente	adim	0.3236
Tempo di fine simulazione	d	1000
Passo temporale massimo	d	20
Tempo minimo tra i passi temporali stampati	d	0.1

**Tabella 4.5: Parametri di simulazione relativi ai moduli KOPT e OILENS del caso studio [Bonvicini et al., 2014]**

Tra i valori riportati in Tabella 4.5, il fattore moltiplicativo del raggio e la saturazione massima di NAPL nella lente oleosa sono entrambi parametri indipendenti dal caso studio, quindi sono stati suggeriti dal manuale del software.

Inoltre, per il modulo OILENS viene scelto un criterio per terminare la simulazione che utilizzi il tempo di simulazione specificato (1000 d). Infine si sceglie di definire tre istanti temporali differenti ai quali visualizzare il profilo della lente oleosa sulla tavola d'acqua: si considerano 60, 120 e 180 giorni dal rilascio.

Si passa poi ai parametri di controllo per il modulo TSGPLUME (Tabella 4.6):

PARAMETRI CONTROLLO SIMULAZIONE	Unità di misura	Valore
Percentuale massimo raggio della lente	%	101
Minima concentrazione di contaminante in output	mg/L	0.1E-04
Tempo inizio simulazione	d	0
Tempo di fine simulazione	d	1000
Incremento temporale	d	1

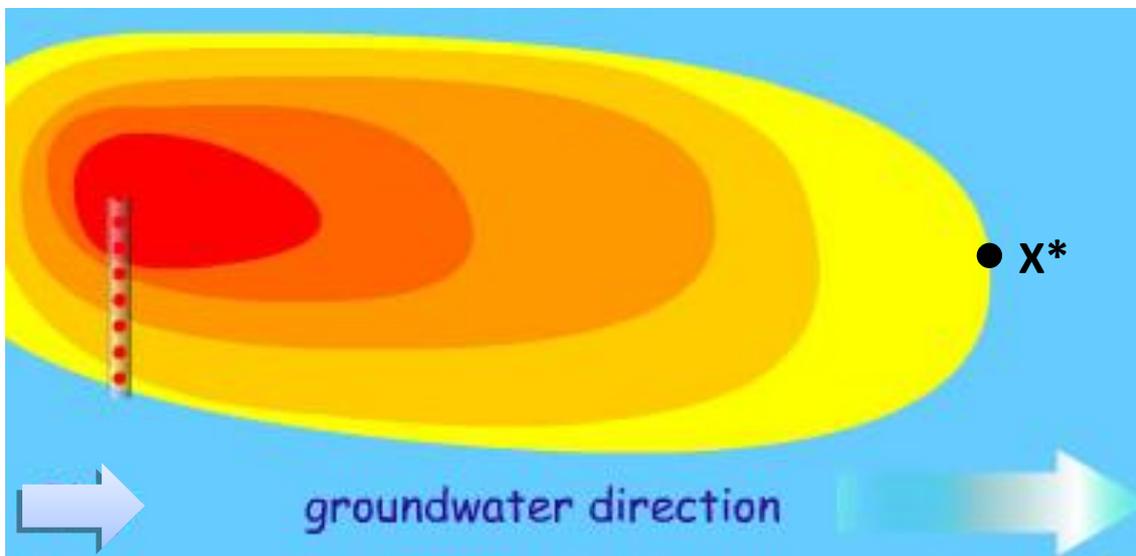
**Tabella 4.6: Parametri di controllo della simulazione relativi al modulo TSGPLUME del caso studio [Bonvicini et al., 2014]**

N° ord	SOSTANZE	Valore limite (µ/l)
18	Zinco	3000
<b>INQUINANTI INORGANICI</b>		
19	Boro	1000
20	Cianuri liberi	50
21	Fluoruri	1500
22	Nitriti	500
23	Solfati (mg/L)	250
<b>COMPOSTI ORGANICI AROMATICI</b>		
24	Benzene	1
25	Etilbenzene	50
26	Stirene	25
27	Toluene	15
28	para-Xilene	10

**Figura 4.5: Estratto del DLg 152/2006 (Allegato V) relativo alla concentrazione limite di benzene ed altre sostanze nelle acque sotterranee**

Inoltre, ai fini della simulazione del modulo TSGPLUME, è richiesta l'individuazione di una serie di punti recettori nei quali valutare l'andamento temporale della concentrazione di contaminante nell'acquifero: tali punti hanno coordinate (x,y) sul piano orizzontale lungo la direzione del flusso.

In base al DLg 152/2006, si definisce una concentrazione soglia di benzene nelle acque sotterranee pari a  $1 \mu\text{g/L}$  (Figura 4.5); per tale motivo, è necessario individuare la coordinata  $x^*$  (distanza dalla sorgente) alla quale si raggiunge la concentrazione limite di benzene indicata dalla normativa (Figura 4.6). Procedendo per tentativi, risulta che, per il caso studio in esame, tale limite di concentrazione si raggiunge ad una distanza dalla sorgente pari a 116.6 m (dopo 180 giorni dal rilascio).



**Figura 4.6:** Vista dall'alto del plume di contaminazione che si genera nell'acquifero ed individuazione della coordinata  $x^*$ , che rappresenta la distanza dalla sorgente in corrispondenza della quale si raggiunge il limite di concentrazione per il benzene  $C_{lim}=1\mu\text{g/l}$  (DLg 152/2006).

In definitiva, si riporta la quarta finestra di dialogo, relativa al caso studio, completa in tutte le sue parti (Figura 4.7).

**SIMULATION CONTROL PARAMETERS**

Radius of NAPL lens source (m) . . . 35  
 Radius multiplication factor . . . . . 1.001  
 Max NAPL saturation in NAPL lens . . . 0.3236  
 Simulation ending time (d) . . . . . 1000  
 Maximum solution time step (d) . . . . 20  
 Minimum time between printed time steps (d) 1

**OILENS Simulation ending criterion**

User-specified time  
 NAPL lens spreading stops  
 Max contaminant mass flux into aquifer  
 Contaminant leached from lens

Fraction of mass remaining . . . . . 0.1E-01

**HSSM-T MODEL PARAMETERS**

Percent max. contam't radius (%) . . . 101  
 Minimum output conc'n (mg/L) . . . . . 0.1E-04  
 Beginning time (d) . . . . . 0  
 Ending time (d) . . . . . 1000  
 Time increment (d) . . . . . 1

Data file: C:\HSSM\CASOSTUD.DAT  
 Enable range checking

**NAPL LENS PROFILES**

Enter time (d) for each of up to 10 profiles

1	60
2	120
3	180
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	

Number of profiles 3

**RECEPTOR WELL LOCATIONS**

Enter coordinates for each of up to 6 wells

	X (m)	Y (m)
1	115	0
2	116	0
3	117	0
4	118	0
5	119	0
6	120	0

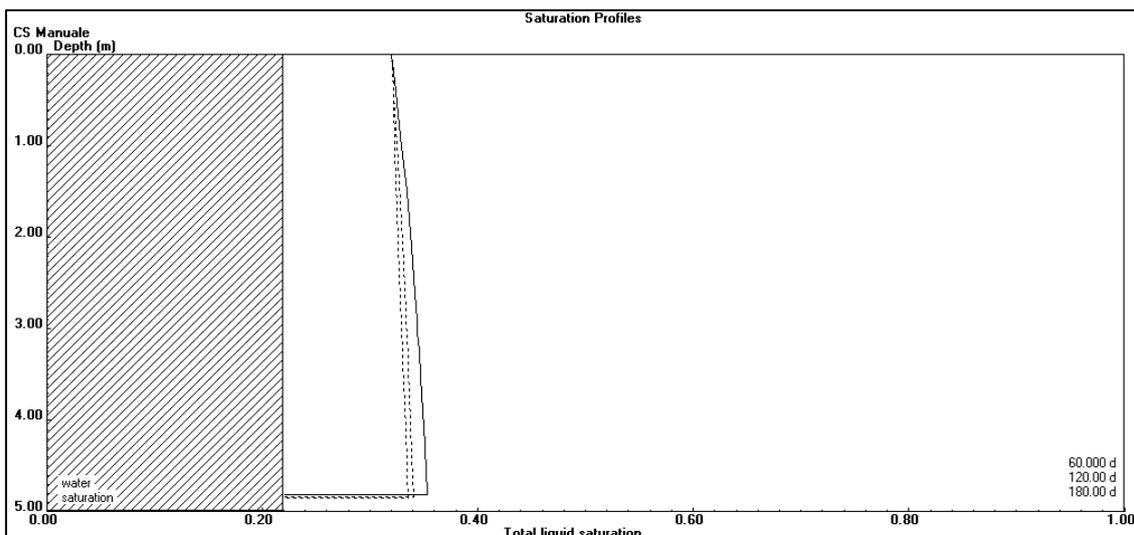
Number of wells 6

Figura 4.7: Finestra di dialogo del software HSSM relativa al caso studio, in cui sono stati inseriti i parametri di controllo della simulazione [Bonvicini et al., 2014]

## 4.4 Risultati del software

### 4.4.1 Output del modulo KOPT

Il modulo KOPT restituisce in output un grafico che mostra l'andamento nel tempo della saturazione di NAPL nella zona vadosa, cioè i profili di saturazione, ai tre istanti temporali 60, 120 e 180 giorni (Figura 4.8).



**Figura 4.8: Risultati del modulo KOPT, relativi al caso studio, in termini di profili di saturazione ai tre istanti temporali 60, 120, 180 giorni.**

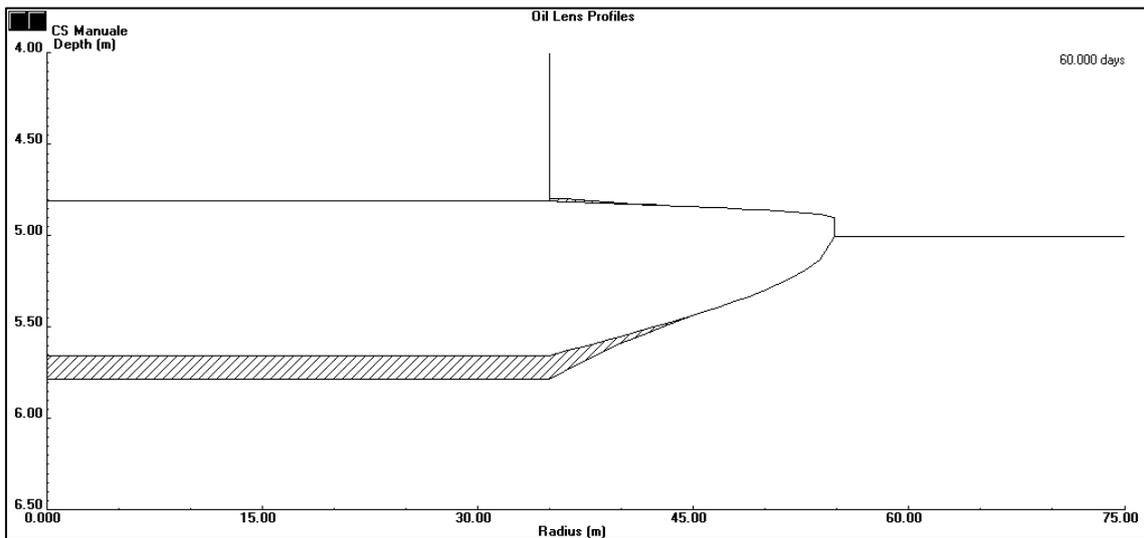
Si osserva dal grafico che il grado di saturazione nella zona insatura diminuisce all'aumentare del tempo: si passa infatti da una saturazione totale del 36% (a 60 giorni dal momento del rilascio) ad un valore del 33% (a 180 giorni dal rilascio).

## **4.4.2 Output del modulo OILENS**

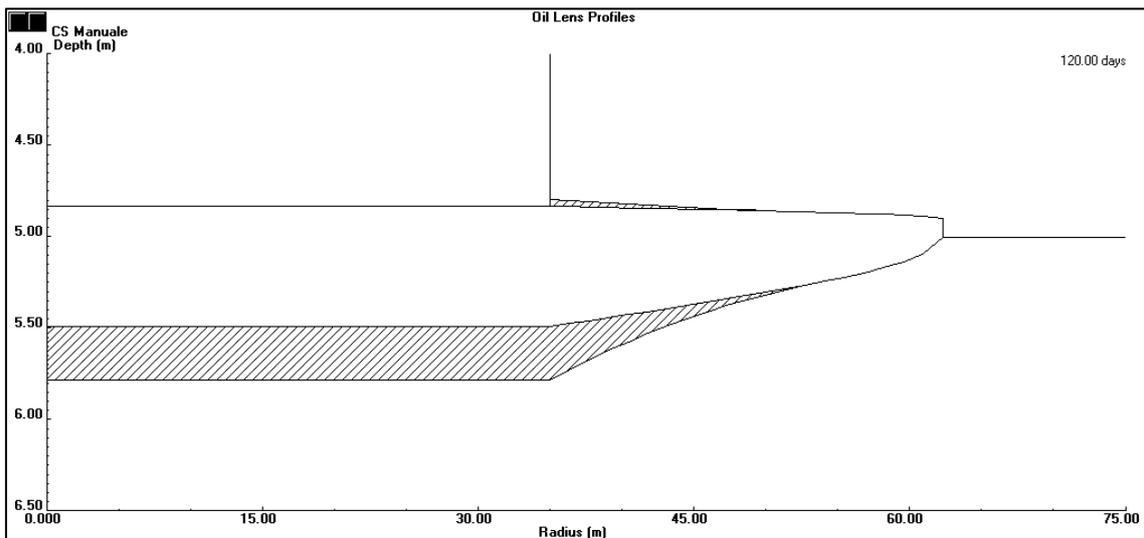
### **4.4.2.1 Profilo della lente oleosa**

Dal modulo OILENS si ottengono in output le sezioni trasversali della lente riportate in seguito, ai tre istanti temporali 60, 120 e 180 giorni (Figure 4.9, 4.10, 4.11).

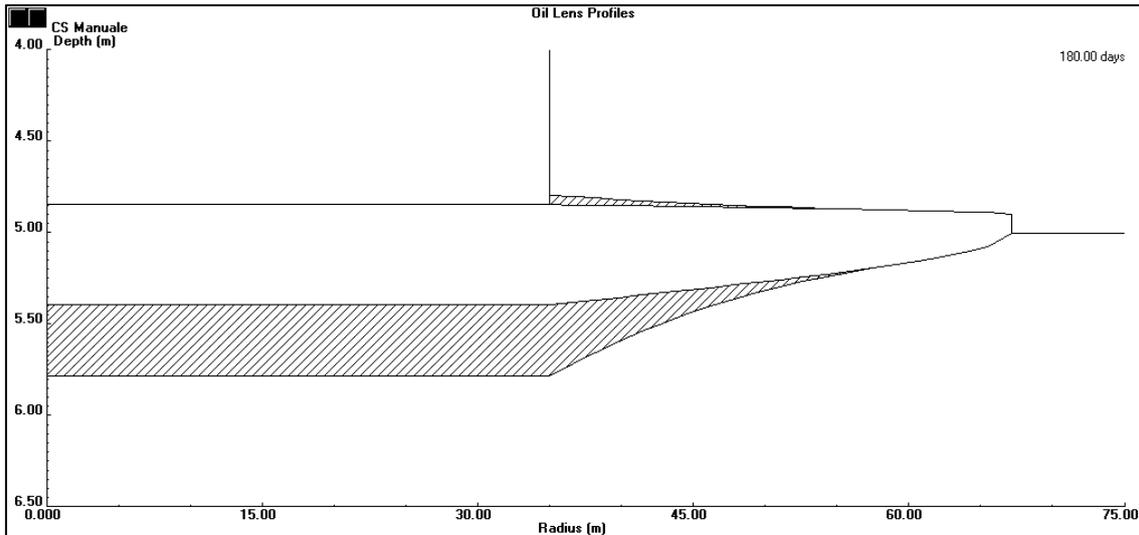
Dai risultati si nota che la lente oleosa, stratificando sulla tavola d'acqua, tende ad un assottigliamento espandendosi nel verso del moto di falda; partendo da un valore di raggio nullo all'istante temporale  $t=0$ , qui giungiamo ad un raggio della lente di 68 m dopo 180 giorni dal rilascio.



**Figura 4.9:** Risultato del modulo OILENS, relativo al caso studio, in termini di profilo della lente oleosa, all'istante temporale di 60 giorni.



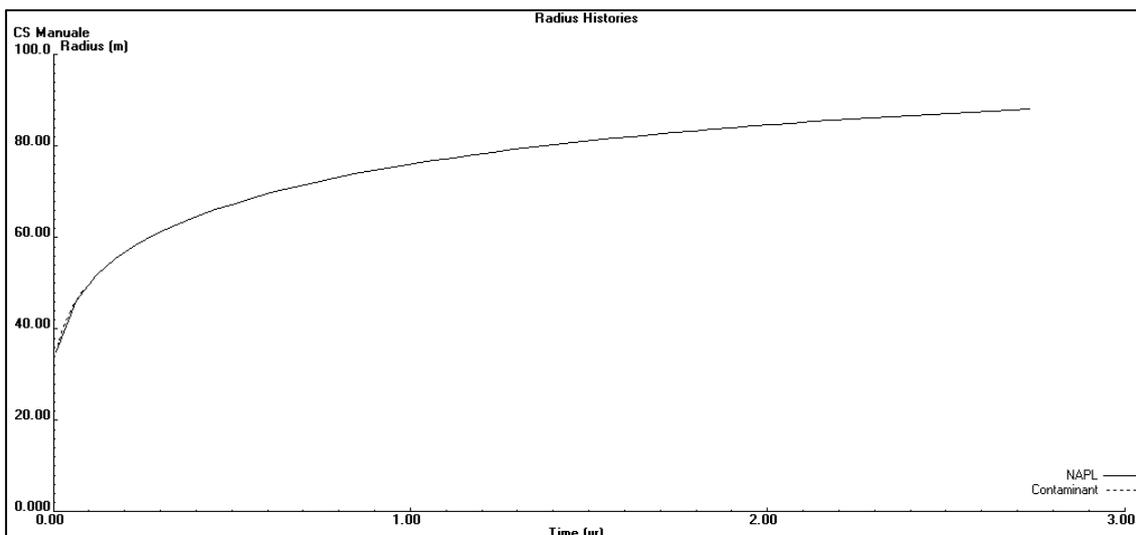
**Figura 4.10:** Risultato del modulo OILENS, relativo al caso studio, in termini di profilo della lente oleosa, all'istante temporale di 120 giorni.



**Figura 4.11: Risultato del modulo OILENS, relativo al caso studio, in termini di profilo della lente oleosa, all' istante temporale di 180 giorni.**

#### 4.4.2.2 Variazione nel tempo del raggio della lente

Il secondo output grafico del modulo (Figura 4.12) ci permette di visualizzare l'andamento temporale del raggio della lente: nel caso in esame, partendo da un valore iniziale di 35 m (raggio della sorgente di contaminazione, al tempo  $t=0$ ), la lente si estende in direzione longitudinale raggiungendo 67 m (dopo 180 giorni dal rilascio), fino a stabilizzarsi a 88.18 m al termine della simulazione (1000 giorni). In tal caso, avendo considerato come sostanza rilasciata il benzene puro, non si fa distinzione fra raggio della miscela idrocarburica e raggio del componente chiave.



**Figura 4.12: Risultato del modulo OILENS, relativo al caso studio, in termini di variazione nel tempo del raggio della lente oleosa.**

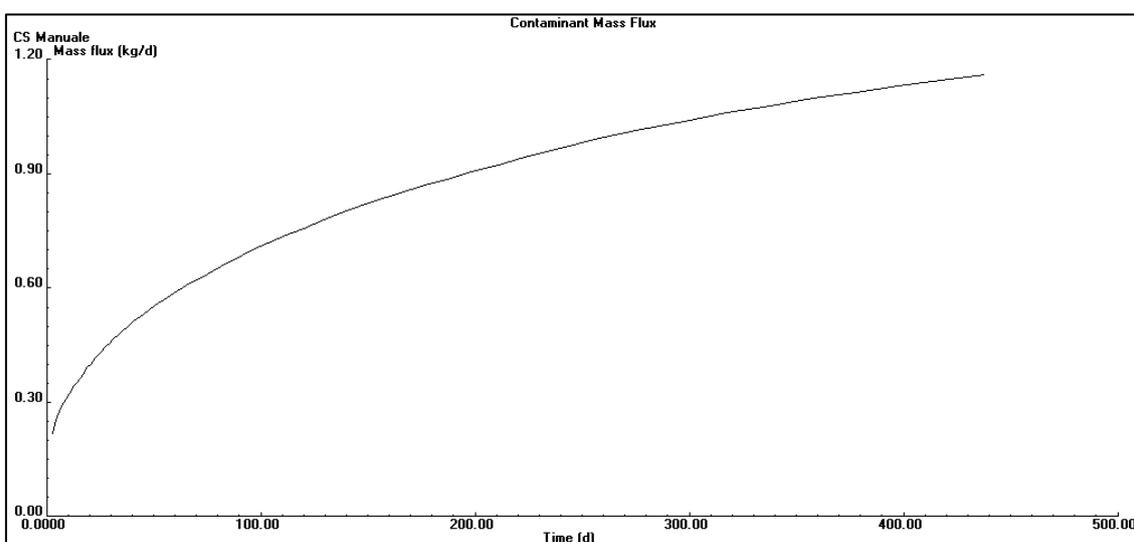
STEP	TIME (DAYS)	LENS HEIGHT (METERS)	LENS RADIUS (METERS)
189	120.00	.0671	62.30
190	129.62	.0646	63.19
191	140.34	.0619	64.13
192	152.00	.0593	65.08
193	163.67	.0569	65.97
194	176.60	.0545	66.89
195	180.00	.0539	67.13
196	187.32	.0526	67.63
197	198.21	.0509	68.34
198	209.10	.0492	69.01
199	223.26	.0472	69.85
200	239.77	.0450	70.75
235	937.71	.0141	87.49
236	957.71	.0138	87.72
237	977.71	.0135	87.94
238	997.71	.0132	88.16
239	1000.00	.0132	88.18



**Tabella 4.7: Estratto del report della simulazione in cui si riporta la variazione del raggio della lente nel tempo. Dopo 180 giorni, la lente assume un raggio di 67.13 m.**

#### 4.4.2.3 Flusso di massa del contaminante

In Figura (4.13) si riporta l'output relativo alla variazione nel tempo del flusso di massa [Kg/d] del contaminante (benzene) dalla lente all'acquifero (ossia l'andamento temporale della portata di benzene ceduta dalla lente oleosa all'acquifero).



**Figura 4.13: Risultato del modulo OILENS, relativo al caso studio, in termini di flusso di massa di contaminante dalla lente oleosa all'acquifero.**

Dal report emerge che, dopo 180 giorni dal rilascio, il flusso di benzene trasferito dalla lente all'acquifero è pari a 0.88 kg/d.

Chiaramente, tale flusso aumenta fino al raggiungimento di un valore di picco, dopodiché si ha una progressiva diminuzione fino a 0; dal report risulta che dopo 1000 giorni dal rilascio (tempo di fine simulazione), il valore di picco del flusso ancora non è stato raggiunto.

Dal confronto dei due ultimi output grafici (Figure 4.12 e 4.13) è possibile sottolineare la presenza di un legame tra i profili: infatti l'iniziale incremento del flusso di massa di benzene dalle lente all'acquifero è dovuto all'altrettanto rapido aumento, nelle fasi iniziali, del raggio della lente di NAPL.

TIME (DAYS)	SPECIES RADIUS (M)	OIL DISSOL. (KG/D)	SPECIES DISSOL. (KG/D)
129.6	63.19	.522E-01	.780
140.3	64.13	.536E-01	.803
152.0	65.08	.552E-01	.826
163.7	65.97	.568E-01	.848
176.6	66.89	.583E-01	.871
187.3	67.63	.603E-01	.884
198.2	68.34	.612E-01	.905
209.1	69.01	.625E-01	.921
223.3	69.85	.637E-01	.944
239.8	70.75	.652E-01	.968
657.7	83.42	.914E-01	1.28
697.7	84.12	.930E-01	1.29
757.7	85.09	.952E-01	1.31
817.7	85.96	.971E-01	1.32
897.7	87.01	.995E-01	1.34
997.7	88.16	.102	1.36



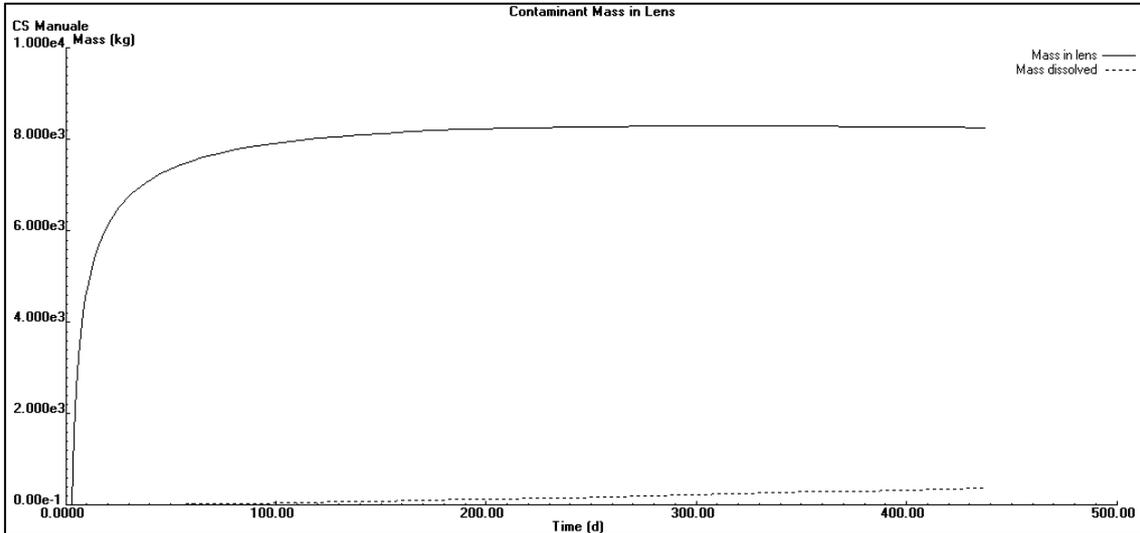
**Tabella 4.8:** Estratto del report della simulazione (vedi Allegato1) in cui si riporta la variazione del flusso di massa del benzene nel tempo. Dopo 180 giorni si registra un flusso pari a 0.88 kg/d.

#### 4.4.2.4 Bilancio di massa del contaminante

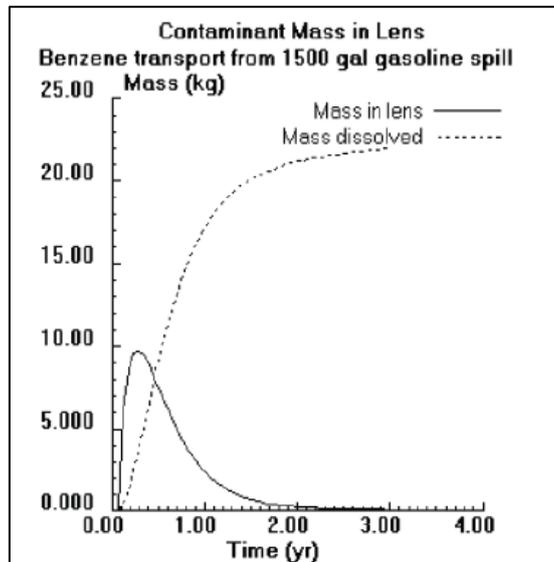
Il modulo OILENS fornisce come ultimo output il bilancio di massa del contaminante in funzione del tempo (Figura 4.14).

L'output fornisce due curve: quella continua è relativa alla massa di contaminante nella lente, mentre quella tratteggiata si riferisce alla massa

di contaminante che, dalla lente, tramite dissoluzione, si trasferisce all'acquifero. Mentre la massa contenuta nella lente diminuisce nel tempo, quella nell'acquifero, cioè quella disciolta, aumenta proporzionalmente.



**Figura 4.14:** Risultato del modulo OILENS, relativo al caso studio, in termini di bilancio di massa del contaminante nel tempo.

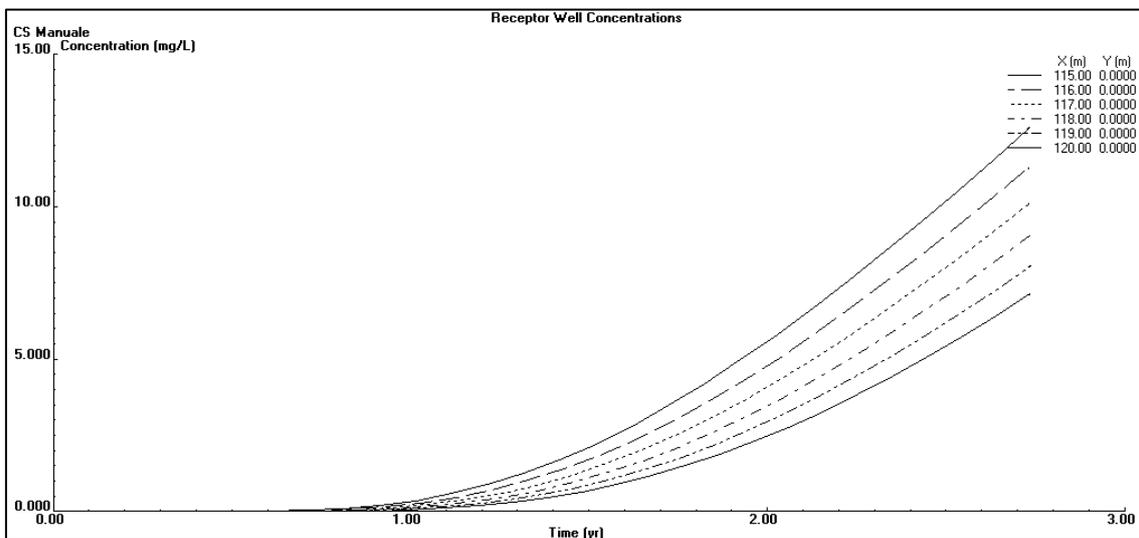


**Figura 4.15:** Bilancio di massa del contaminante nel tempo (vista su larga scala) [HSSM Vol1, 1995].

L'andamento reale della massa è difficilmente apprezzabile in quest'ultimo output, in quanto, essendo di nostro interesse l'analisi a 180 giorni, il grafico è scalato in giorni e non in anni (raggiungendo un tempo massimo di 500 giorni). Incrementando i tempi di fine simulazione, si otterrebbe un reale andamento di questo tipo (Figura 4.15).

#### 4.4.3 Output del modulo TGSPLUME

Definendo una serie di punti recettori di interesse (al massimo 6) a valle della sorgente contaminante, l'ultimo modulo restituisce l'andamento della concentrazione nel tempo in tali punti (Figura 4.16).



**Figura 4.16: Risultato del modulo TGSPLUME, relativo al caso studio, in termini di variazione di concentrazione del contaminante in sei punti distanziati differemente dalla sorgente di contaminazione.**

Dal report emerge che il picco di concentrazione per i singoli recettori supera fortemente il valore di concentrazione limite espresso in normativa (Clim=0.001 mg/l, DLg 152/2006). È pur vero, però, che tali concentrazioni elevate si realizzano dopo circa 1000 giorni.

MAXIMUM CONCENTRATION FOR EACH RECEPTOR

RECEPTOR	XX METERS	YY METERS	TIME DAYS	CONCENTRATION MG/L
1	115.00	.00	998.9	12.5859
2	116.00	.00	998.8	11.3058
3	117.00	.00	998.8	10.1256
4	118.00	.00	999.1	9.0443
5	119.00	.00	999.6	8.0570
6	120.00	.00	999.3	7.1367

Tabella 4.9: Estratto del report della simulazione in cui si riportano i valori di massima concentrazione raggiunti nei punti recettori indicati.

RECEPTOR WELL LOCATIONS		X (m)	Y (m)
1		116	0
2		116.2	0
3		116.4	0
4		116.6	0
5		116.8	0
6		117	0

Enter coordinates for each of up to 6 wells

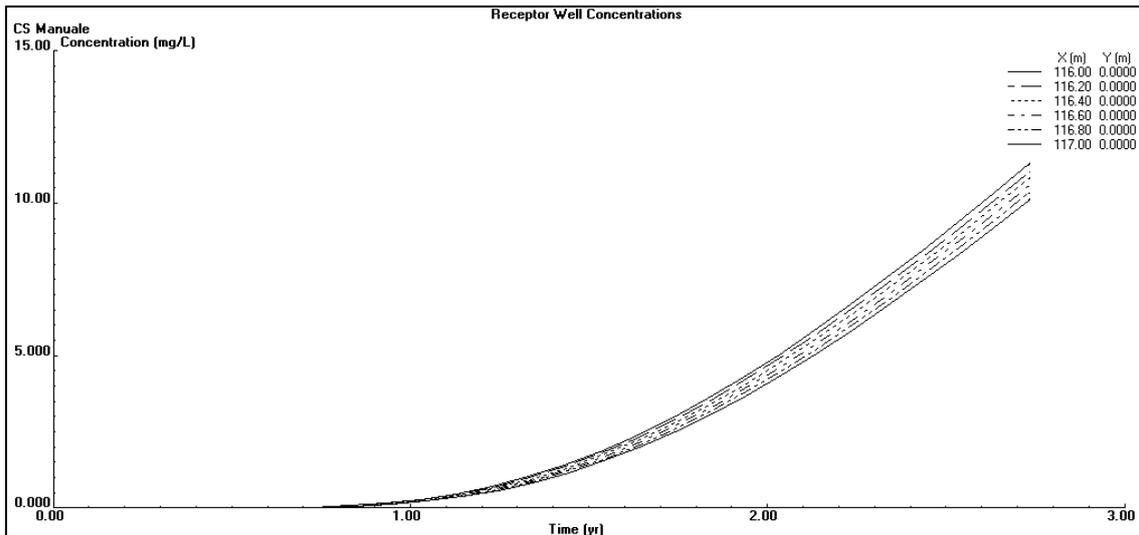
Number of wells

Figura 4.17: Punti recettori posti ad una distanza di 0.2 m al fine di individuare la x\* alla quale si raggiunge il valore di contaminazione limite espresso da normativa.

Nel caso studio interessa valutare il livello di concentrazione a 180 giorni dal rilascio: come già accennato in precedenza, il valore limite di normativa (C=0.001 mg/l) in tal caso si realizza ad una distanza x\* pari a 116.6 m. Per poter giungere a tale conclusione, la simulazione è stata ripetuta

considerando stavolta dei punti recettori distanziati di 0.2 m l'uno dall'altro (Figura 4.17).

Si riporta, dunque, per completezza, il nuovo output grafico del modulo TGSPLUME (Figura 4.18).



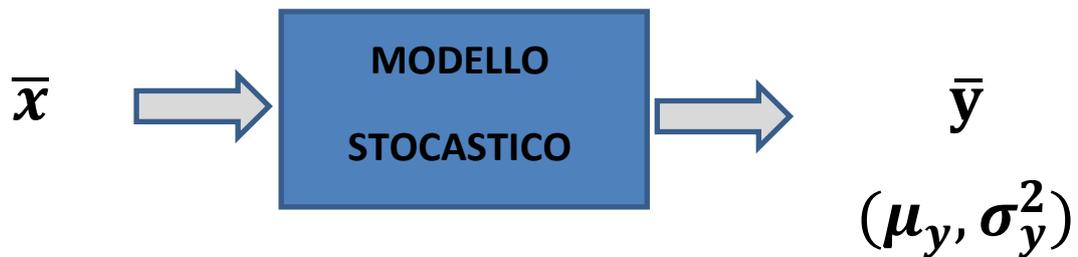
**Figura 4.18:** Nuovo output del modulo TGSPLUME ottenuto avvicinando i punti recettori nell'intorno di 116 m, al fine di individuare la posizione esatta del punto  $x^*$ .

#### **4.5 Analisi di sensitività globale con la tecnica di Espansione in Caos Polinomiale**

Lo scopo principale del lavoro di tesi è valutare l'influenza dei parametri idrogeologici nei processi di contaminazione imputabili a rilasci accidentali di idrocarburi, come il benzene.

Al sottosuolo sono associati una serie di parametri idrogeologici, definiti nello specifico nei paragrafi precedenti; inoltre, essendo esso fortemente eterogeneo, risulta impossibile conoscere con precisione le sue

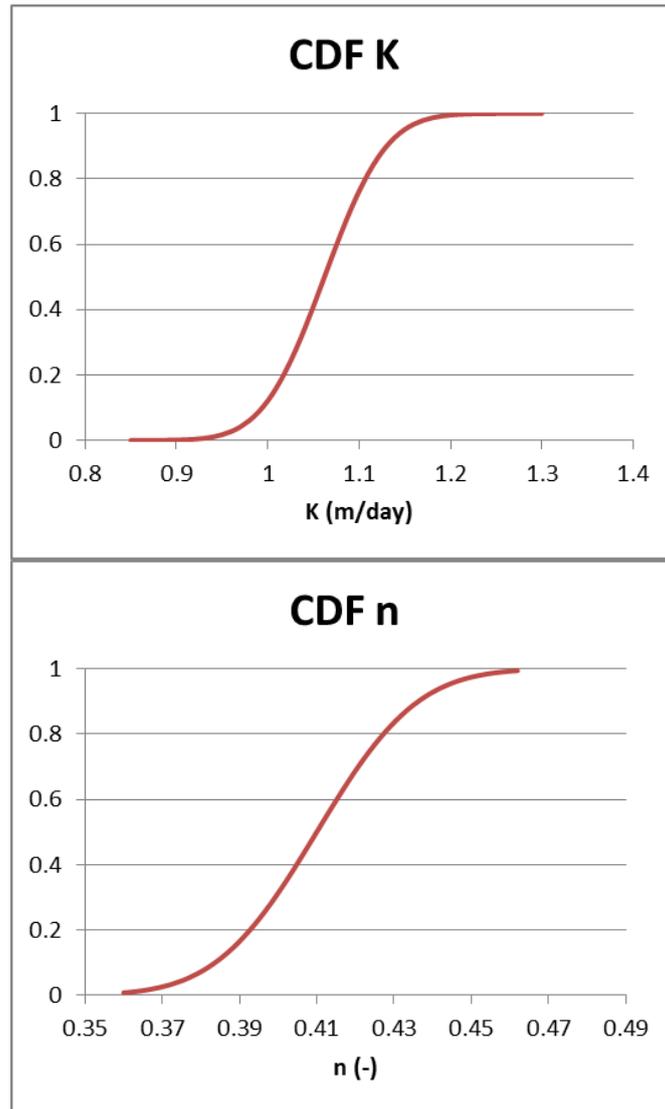
caratteristiche (ad esempio in termini di conduttività idraulica) in ogni singolo punto del dominio. L'alternativa ad un approccio deterministico (in cui si esclude la variabilità dei parametri e si assume quindi un mezzo omogeneo, idealmente noto) è l'approccio stocastico. Un modello stocastico (analitico o numerico, a seconda che si riesca ad arrivare ad una soluzione esatta o meno) prende in ingresso una serie di parametri  $\bar{x}$  di natura aleatoria che non possono essere considerati noti apriori e che quindi vanno trattati come *variabili random* (Figura 4.19).



**Figura 4.19: Schematizzazione del modello Stocastico**

I parametri del modello che andiamo a schematizzare come variabili random per il caso studio in esame sono la *conducibilità idraulica*  $k$  ( $m/d$ ) e la *porosità*  $n$  (*adim*).

Partendo, quindi, col definire l'incertezza associata ai due parametri (che si propagherà verso la variabile in uscita), dati i valori di media e varianza, si associa sia a  $k$  che a  $n$  un'opportuna distribuzione di probabilità: in particolare si è scelta una funzione di probabilità normale per entrambi i parametri (Figura 4.20).



**Figura 4.20: Distribuzione di probabilità cumulata delle variabili random  $k$  ed  $n$  (terreno sabbioso).**

Campionando tali distribuzioni  $N$  volte, per ogni coppia valori di conduttività idraulica e porosità, si risolve un problema di flusso e trasporto in cui il mezzo è considerato omogeneo. Questo perché, appunto, i parametri incerti sono modellati quali variabili random e non come processi stocastici dipendenti dalle coordinate spaziali di riferimento.

La risposta del modello è definita da  $\bar{y}$ , un vettore contenente una o più variabili di stato di interesse. In svariate applicazioni, anziché ricavare

l'intera *pdf* associata a ciascuna variabile di stato, può risultare sufficiente determinarne media  $\mu$  e varianza  $\sigma^2$ .

Al fine di ridurre l'incertezza epistemica (associata alla mancanza di conoscenza da parte di chi modella il processo fisico), è necessario verificare se la variabilità dell'uno o dell'altro parametro in ingresso influenza maggiormente l'incertezza associata alla risposta del modello: ciò è possibile tramite *l'Analisi di Sensitività Globale*, la quale può essere sviluppata procedendo con la determinazione degli indici di Sobol. Ciò consente di individuare, fra i parametri incerti, quelli cui è imputabile il maggior contributo in termini di varianza della risposta del modello [Ciriello et al., 2013].

Tipicamente gli indici di Sobol, che stimano l'influenza dell'incertezza di un parametro sulla varianza della risposta del sistema, vengono stimati tramite simulazioni numeriche di tipo Monte Carlo. Siccome l'onere computazionale che ne deriva può essere rilevante (in funzione del tipo di modello matematico e del numero di parametri incerti coinvolti), è possibile ricorrere ad una tecnica alternativa, che preserva l'accuratezza dei risultati, se verificate determinate ipotesi di base. Tale metodologia prevede la determinazione di un modello surrogato tramite la tecnica dell'espansione in Caos Polinomiale, che consiste nel proiettare l'equazione associata al modello originale, in uno spazio probabilistico generato da una base di polinomi ortogonali rispetto alla *pdf* congiunta dei parametri incerti. Uno dei principali vantaggi associati al modello surrogato consiste nel fatto che la completa variabilità del modello originale è contenuta nell'insieme dei coefficienti dell'espansione polinomiale; dunque, una volta definito il polinomio rappresentativo del modello, il problema della determinazione degli indici di Sobol può essere risolto a

posteriori in via analitica con un modesto costo computazionale [Ciriello et al., 2013].

#### 4.5.1 Indici di Sobol ed Espansione in Caos Polinomiale

Il generico indice di Sobol  $S_{i_1...i_s}$ , di ordine  $s$ , è definito come rapporto fra la varianza parziale dovuta all'incertezza sui parametri corrispondenti agli indici  $i_1...i_s$  e la varianza totale.

$$S_{i_1...i_s} = V_{i_1...i_s}/V \quad (4.1)$$

Inoltre la somma complessiva degli indici, fino all'ordine  $n$ , è pari all'unità.

$$\sum_{i=1}^n S_i + \sum_{1 \leq i < j \leq n} S_{ij} + \dots + S_{1,2...n} = 1 \quad (4.2)$$

Gli indici di sensitività del primo ordine  $S_i$ , o indici di sensitività principali, descrivono la quota parte di varianza totale imputabile all'incertezza su ciascuna variabile del modello considerata singolarmente. Gli indici di sensitività totale (4.3), invece, sono definiti in modo tale da valutare l'effetto complessivo di una variabile considerandola in tutte le sue possibili interazioni con i restanti parametri [Sudret, 2008].

$$S_{Ti} = \sum_{\eta_i} S_{i_1...i_s} \quad (4.3)$$

con  $\eta_i = \{(i_1 \dots i_s): \exists k, 1 \leq k \leq s, i_k = 1\}$  .

Gli indici di Sobol vengono calcolati generalmente tramite simulazioni Monte Carlo e la loro completa definizione richiede la risoluzione di  $2^n$  integrali. L'onere computazionale che ne deriva risulta in molti casi eccessivo, da ciò nasce l'esigenza di individuare alternative valide e generalizzabili per la conduzione di questo tipo di analisi: la teoria relativa all'espansione in Caos Polinomiale sviluppata da *Wiener* (1938), se applicata al campo dell'analisi di sensitività, costituisce una valida alternativa per il calcolo degli indici di Sobol.

Dato un modello stocastico  $S$  , dipendente da un numero finito  $M$  di variabili casuali, se ne consideri l'espansione in Caos Polinomiale troncata ad un predefinito grado  $p$  . Tale espansione, costituita da  $P$  termini, è definita a partire da una base di polinomi nello spazio di Hilbert, contenente la risposta (4.4):

$$S(X_1, \dots X_M) \cong \sum_{j=0}^{P-1} s_j \psi_j(\xi_1, \dots \xi_M) \quad (4.4)$$

dove:  $P = \frac{(M+p)!}{M!p!}$ ;  $\psi_j$  indicano i polinomi multivariati ortogonali di ordine  $j$  che costituiscono la base dello spazio considerato;  $\{\xi_i\}_{i=1}^M$  è l'insieme delle variabili casuali indipendenti la cui distribuzione dipende dal tipo di polinomio scelto;  $s_j$  rappresentano i coefficienti del polinomio.

Quindi per definire l'espansione polinomiale occorre determinarne i coefficienti  $s_j$ . A tal fine si opera la regressione del modello surrogato approssimato,  $\tilde{S}$  , rispetto a quello originale, attraverso la minimizzazione della varianza di un residuo definito come differenza fra la risposte dei due modelli (4.5) [Sudret, 2008].

$$\varepsilon = S(\mathbf{X}) - \tilde{S}(\boldsymbol{\xi}) = S(\mathbf{X}) - \sum_{j=0}^{P-1} s_j \psi_j(\boldsymbol{\xi}) \quad (4.5)$$

Quindi il vettore dei coefficienti incogniti, rispetto al quale si opera la minimizzazione, risulta (4.6):

$$\varsigma = \min \left\{ E \left[ \left( S(\mathbf{X}(\boldsymbol{\xi})) - \tilde{S}(\boldsymbol{\xi}) \right)^2 \right] \right\} \quad (4.6)$$

dove  $E[\cdot]$  indica il valore atteso [Sudret, 2008].

#### 4.5.2 Stima degli indici attraverso il modello surrogato

Raggruppando gli addendi del polinomio in funzione dei parametri da cui dipendono, è possibile isolare l'influenza di ciascuna variabile (4.7):

$$\begin{aligned} & \tilde{S}(\boldsymbol{\xi}) \\ &= s_0 + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha \in \varphi_i} s_\alpha \psi_\alpha(\xi_i) \\ &+ \sum_{1 \leq i_1 < \dots < i_s \leq n} \sum_{\alpha \in \varphi_{i_1 \dots i_s}} s_\alpha \psi_\alpha(\xi_{i_1}, \dots, \xi_{i_s}) + \dots + \sum_{\alpha \in \varphi_{1 \dots 2 \dots n}} s_\alpha \psi_\alpha(\xi_1, \dots, \xi_n) \end{aligned} \quad (4.7)$$

dove con  $\varphi$  si indicano i termini del polinomio dipendenti solo dai parametri specificati a pedice.

L'espansione in Caos Polinomiale è assimilabile, quindi, alla scomposizione ANOVA (ANalysis Of VAriance) (in base alla quale è possibile valutare gli indici di Sobol' tramite un numero finito di termini dipendenti da un numero crescente di variabili incerte). Qui si sottolinea,

però, un vantaggio in termini computazionali. Infatti, vista l'ortogonalità della base polinomiale, è facile verificare che la media della risposta coincide con il coefficiente del termine di grado zero, mentre la varianza totale, calcolata rispetto al modello surrogato, risulta (4.8):

$$V_{\hat{S}} = Var \left[ \sum_{j=0}^{P-1} s_j \psi_j(\xi) \right] = \sum_{j=0}^{P-1} s_j^2 E [\psi_j^2(\xi)] \quad (4.8)$$

In ultima analisi è semplice derivare gli indici di Sobol in via analitica come (4.9) [Sudret, 2008]:

$$S_{i_1 \dots i_s} = \frac{\sum_{\alpha \in \varphi_{i_1 \dots i_s}} s_{\alpha}^2 E [\psi_{j_{\alpha}}^2]}{V_{\hat{S}}} \quad (4.9)$$

### 4.5.3 Applicazione dell'approccio stocastico al caso studio in esame

#### 4.5.3.1 Caso 1: terreno sabbioso

Per calcolare gli indici di sensitività di Sobol è necessario fare, quindi, delle integrazioni delle equazioni del modello. Fare ciò attraverso le simulazioni Monte Carlo risulta, come già detto, molto oneroso; si ricorre, quindi, ad un modello surrogato, sostituendolo innanzitutto al modello iniziale. Utilizzare la tecnica di Espansione Polinomiale è utile perché, una volta definito il modello surrogato, è possibile calcolare gli indici di sensitività in via analitica, come semplici espressioni dei coefficienti del polinomio. Il vero problema si riconduce quindi alla calibrazione del

polinomio, cioè alla calibrazione del modello surrogato. A tal fine si ricorre al metodo di regressione, che consiste nel minimizzare la differenza fra la risposta del modello originale e quella del modello surrogato in corrispondenza di determinati punti di regressione; la minimizzazione viene fatta rispetto ai coefficienti del polinomio; tale regressione è operata nello spazio random dei parametri.

Il modello iniziale è possibile scriverlo come:

$$y = f(x_1, x_2) \quad (4.10)$$

dove  $y$  è la variabile dipendente (variabile di stato di interesse);  $x_1, x_2$  sono le variabili indipendenti (parametri incerti in ingresso); e  $f$  è il modello originale rappresentato, in questo caso, dalle equazioni alla base del software HSSM.

La nostra  $y$  è rappresentata da  $x^*$ , cioè la coordinata alla quale, dopo 180 giorni dal rilascio, si realizza una concentrazione pari ad 1  $\mu\text{g/l}$  (limite di Normativa, DLgs 152/2006). I parametri incerti del modello sono, come accennato in precedenza, la conduttività idraulica  $k$  e la porosità  $n$ . Ovviamente la risposta del modello dipenderà da tanti altri parametri. D'altra parte obiettivo dell'analisi è evidenziare la dipendenza dai soli parametri ritenuti incerti; tutti gli altri parametri sono visti come parametri deterministici.

Al fine di generare il modello surrogato è necessario definire l'ordine del polinomio: si parte da un ordine minimo  $p=2$ . A questo punto bisogna ipotizzare delle distribuzioni di probabilità per  $k$  ed  $n$ : le CDF di  $k$  ed  $n$  sono riportate nel paragrafo precedente in Figura (4.20), con  $k$  ed  $n$  distribuite normalmente.

$$k \sim N(\mu_k, \sigma_k)$$

$$n \sim N(\mu_n, \sigma_n)$$

(4.11)

Scegliendo il tipo di distribuzione, conseguentemente si sceglie anche il tipo di polinomio; infatti a seconda della distribuzione dei parametri, per ottimizzare la convergenza, occorre scegliere una specifica famiglia di polinomi. Per le distribuzioni di tipo Normale, si utilizzano i *Polinomi di Hermite*. Avendo definito un grado massimo  $p=2$ , interessano di conseguenza i Polinomi di Hermite fino al grado 2. In generale si può scrivere (4.12) che

$$\begin{aligned} He_0 &= 1 && \text{polinomio di Hermite di grado 0, nella variabile } x \\ He_1 &= x && \text{polinomio di Hermite di grado 1} \\ He_2 &= x^2 - 1 && \text{polinomio di Hermite di grado 2} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Complessivamente si ottiene che il modello surrogato  $\tilde{y}$  (approssimazione di  $y$ ) sarà (4.13):

$$\tilde{y} = \tilde{f}(\xi_1, \xi_2) = a_0 + a_1\xi_1 + a_2\xi_2 + a_3(\xi_1^2 - 1) + a_4(\xi_1, \xi_2) + a_5(\xi_2^2 - 1) \quad (4.13)$$

in cui:  $a_0$  termine di grado 0, costante numerica;  $a_1\xi_1$  termine di grado 1, nella variabile  $\xi_1$ ;  $a_2\xi_2$  termine di grado 1, nella variabile  $\xi_2$ ;  $a_3(\xi_1^2 - 1)$  termine di grado 2, nella variabile  $\xi_1$ ;  $a_4(\xi_1, \xi_2)$  termine di grado 2 misto (moltiplico due variabili del primo ordine;  $a_5(\xi_2^2 - 1)$  termine di grado 2, nella variabile  $\xi_2$ ;

I parametri  $\xi_1, \xi_2$  sono variabili normali standard (parenti di  $x_1$  ed  $x_2$ , quindi di  $k$  ed  $n$ ); tali variabili si ricavano da  $x_1$  ed  $x_2$  tramite una *distribuzione isoprobabilistica*.

Considerando come media di  $k$  e di  $n$  i valori adottati nelle simulazioni relative al caso di terreno sabbioso:

	<b>media</b>	<b>Varianza (5%media)</b>
<b>k</b>	7.128 (m/d)	0.3564
<b>n</b>	0.43 (/)	0.0215

si riportano di seguito le diverse coppie di valori  $(k,n)$  utilizzate per risolvere la regressione del modello surrogato rispetto a quello originale. Tali coppie sono ottenute attraverso il *Probabilistic Collocation Method*. Si riportano, inoltre, le corrispondenti coppie  $(\xi_1, \xi_2)$ :

<b>K</b>	<b>n</b>	<b><math>\xi_1</math></b>	<b><math>\xi_2</math></b>
<b>7.128</b>	0.43	<b>0</b>	0
<b>7.7453</b>	0.43	<b>1.7321</b>	0
<b>7.128</b>	0.4672	<b>0</b>	1.7321
<b>6.5107</b>	0.43	<b>-1.7321</b>	0
<b>7.128</b>	0.3928	<b>0</b>	-1.7321
<b>7.7453</b>	0.4672	<b>1.7321</b>	1.7321

Per ciascuna delle sei combinazioni  $(k,n)$  viene valutato per tentativi il valore di  $\mathbf{x}^*$ , che rappresenta la variabile in uscita (variabile che dopo 180 giorni corrisponde ad una concentrazione di 1  $\mu\text{g/l}$ ). Di seguito si riportano i risultati ottenuti in termine di  $\mathbf{x}^*$ :

K	n				x*	
7.128	0.43		combinazione 1		116.6	m
7.7453	0.43		comb 2		118.2	m
7.128	0.4672		comb 3		110.4	m
6.5107	0.43		comb 4		113.6	m
7.128	0.3928		comb 5		121.8	m
7.7453	0.4672		comb 6		112.8	m

Quindi, i sei coefficienti incogniti  $a_n$  (determinati per regressione) risultano i seguenti:

a0	116.2
a1	1.3279
a2	-3.2909
a3	-0.2333
a4	0.2667
a5	-0.1667

Per quanto riguarda, infine, gli indici di sensitività principali, risulta:

$$S_k = 0.1459 = 15\%$$

$$S_n = 0.8485 = 85\%$$

quindi, mentre l'incertezza associata a  $k$  è responsabile del 15% dell'incertezza su  $\mathbf{x}^*$ , quella associata alla porosità  $n$  è responsabile dell'85% dell'incertezza su  $\mathbf{x}^*$ . È possibile affermare, dunque, che l'incertezza sulla risposta (variabile in uscita  $\mathbf{x}^*$ ) è maggiormente attribuibile alla variabilità di  $n$ .

Essendo la somma dei due indici pari all'unità, si può dire che l'effetto del secondo ordine (cioè l'influenza dell'incertezza combinata dei due parametri) è trascurabile. Infatti risulta:

$$S_{kn} = 0.0055 \text{ (prossimo allo zero)}$$

In termini di varianza risulta:

$$V_k = 1.8722$$

$$V_n = 10.8856$$

Essendo:

$$S_k = \frac{V_k}{V_{tot}}; \quad S_n = \frac{V_n}{V_{tot}}$$

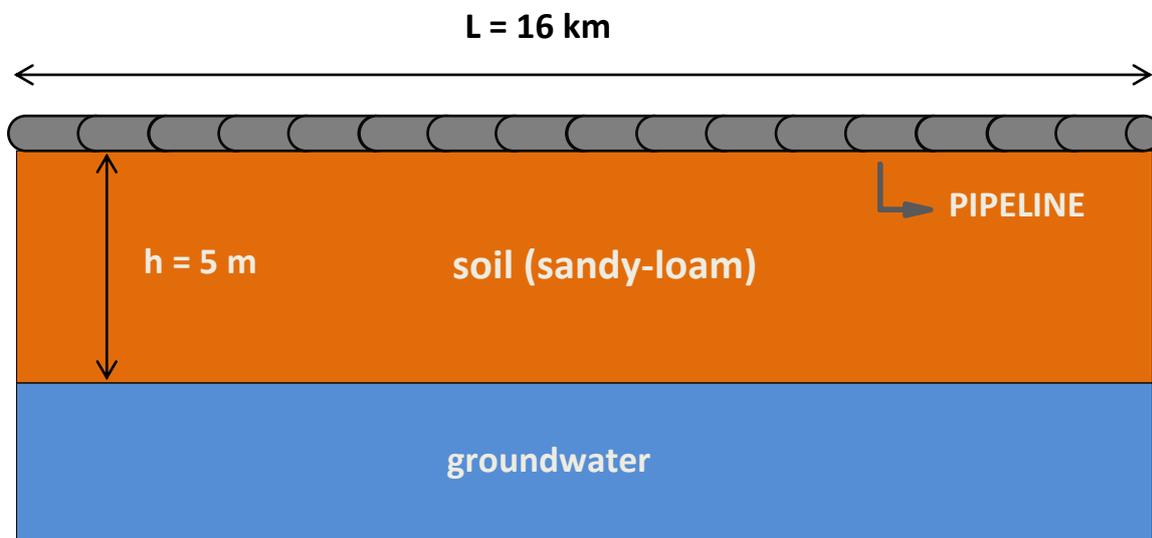
gli indici di sensitività principali possono essere ricavati dai valori delle varianze parziali.

La varianza totale associata ad  $\mathbf{x}^*$  e dovuta all'incertezza dei parametri di ingresso del modello risulta, infine:

$$V_{tot} = V_n + V_k = 12.8289$$

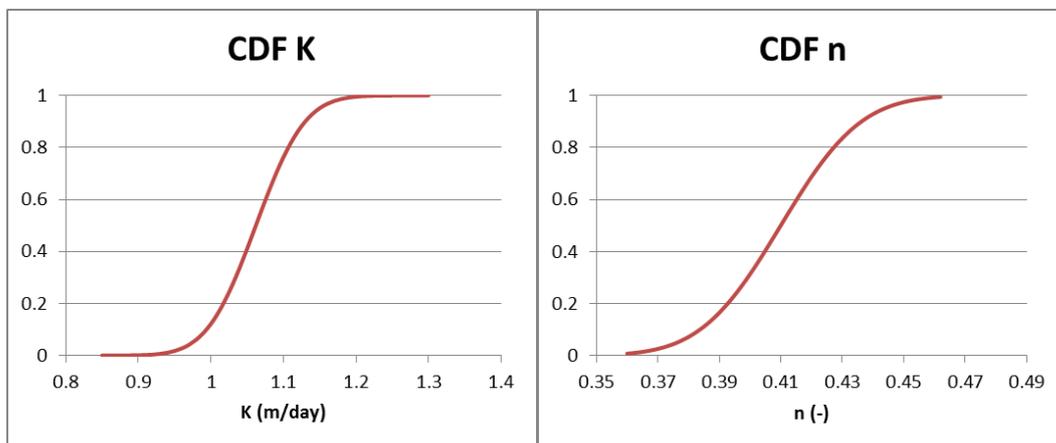
#### **4.5.3.2 Caso 2: terreno franco-sabbioso**

Le considerazioni fatte nel caso precedente vengono ripetute per un'altra tipologia di terreno: si suppone, in seconda analisi, che il substrato sede di contaminazione sia franco-sabbioso (Figura 4.21).



**Figura 4.21:** Schema semplificato del caso di studio (terreno franco-sabbioso).

Si riportano innanzitutto le distribuzioni di probabilità dei singoli parametri (Figura 4.22).



**Figura 4.22:** Funzioni di probabilità cumulata di  $k$  ed  $n$  nel caso di terreno franco-sabbioso.

Considerando come valori di media e varianza:

	media	Varianza(5%media)
<b>K</b>	1.062 (m/d)	0.0531
<b>n</b>	0.41 (/)	0.0205

si riportano in seguito le coppie  $(k,n)$  (a cui corrispondono le coppie  $(\xi_1, \xi_2)$  nel sistema surrogato) per le quali vengono valutati i diversi valori assunti dalla coordinata  $x^*$ :

csi1	csi2	K	n		$x^*$	
0	0	1.062	0.41	combinazione 1	47.3	m
1.7321	0	1.154	0.41	comb 2	48.7	m
0	1.7321	1.062	0.4455	comb 3	45.2	m
-1.7321	0	0.97	0.41	comb 4	44.3	m
0	-1.7321	1.062	0.3745	comb 5	48.5	m
1.7321	1.7321	1.154	0.4455	comb 6	47.5	m

I sei coefficienti incogniti  $a_n$  determinati per regressione, che ci permettono di costruire il polinomio e quindi il modello surrogato, risultano i seguenti:

	Coeff POL
a0	46.8833
a1	1.2702
a2	-0.9526
a3	-0.2667
a4	0.3
a5	-0.15

Infine vengono calcolati gli indici di sensitività principali associati ai due parametri  $k$  ed  $n$ :

$$S_k = 0.6274 = 63\%$$

$$S_n = 0.3404 = 34\%$$

quindi in questo secondo caso l'incertezza associata a  $k$  è responsabile per circa il 63% dell'incertezza su  $x^*$ , mentre l'incertezza associata a  $n$  è responsabile per circa il 34% dell'incertezza su  $x^*$ .

Essendo la somma dei due indici pari circa all'unità, si può dire che gli effetti del secondo ordine (cioè l'influenza dell'incertezza combinata) sono trascurabili. Infatti risulta:

$$S_{kn} = 0.0322 \text{ (prossimo allo zero)}$$

In termini di varianza risulta:

$$V_k = 1.7556$$

$$V_n = 0.9525$$

$$V_{tot} = 2.7981$$

#### 4.5.3.3 Risultati e discussione

Confrontando le due configurazioni differenti (terreno sabbioso e terreno franco sabbioso) a cui è stata applicata la Tecnica di Espansione Polinomiale, è necessario innanzitutto precisare che la deviazione standard  $\sigma$  è stata ipotizzata quale un errore relativo, cioè valutata come il 5% della media di  $k$  ed  $n$ :

Caso1	media	Varianza(5%media)
<b>K</b>	7.128 (m/d)	0.3564
<b>n</b>	0.43 (/)	0.0215
Caso2	media	Varianza(5%media)
<b>K</b>	1.062 (m/d)	0.0531
<b>n</b>	0.41 (/)	0.0205

Essendo la media di  $k$  maggiore nel caso 1, risulta quindi ovvio che la varianza associata alla conduttività idraulica sia maggiore rispetto al secondo caso. La porosità, invece, nei due casi risulta molto simile in termini di valor medio; ciò comporta che anche la varianza sia pressoché identica.

Nel caso1 (terreno sabbioso), quindi, la varianza associata a  $k$  è superiore a quella del caso 2 (perché è superiore il suo valor medio); nonostante ciò,  $k$  è responsabile dell'incertezza su  $x^*$  solo del 15%, contro l'85% associato ad  $n$ .

Nel caso2 (terreno franco-sabbioso), invece, la media di  $k$  risulta inferiore e di conseguenza diminuisce anche la sua incertezza. Ciononostante, in questo secondo caso,  $k$  risulta il parametro incerto maggiormente influente (rispetto ad  $n$ ).

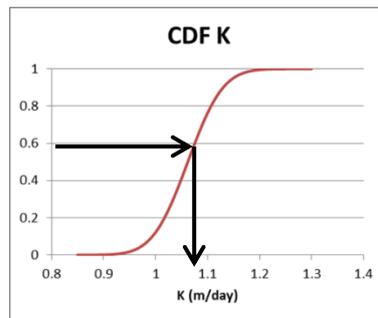
Dall'analisi dei risultati, emerge, dunque, che il valor medio di  $k$  ricopre un ruolo fondamentale, superiore alla variabilità ad esso associato, in quanto una sua riduzione nel secondo caso comporta un cambiamento sostanziale dal punto di vista dei risultati, in termini di influenza sul parametro in uscita.

#### **4.5.4 Simulazioni Monte Carlo**

Siamo partiti dal modello originale, determinando un modello surrogato, grazie al quale è stato possibile ricavare analiticamente gli indici di sensitività di Sobol, la media dell'output  $a_0$  e la sua varianza  $V$ . Si vuole ora determinare l'intera distribuzione della variabile in uscita  $x^*$ : per farlo è

necessario ricorrere a delle simulazioni Monte Carlo, applicate sul modello surrogato per ridurre drasticamente l'onere computazionale.

Si prenda, ad esempio, il caso di terreno sabbioso. Partendo dalle funzioni di probabilità cumulata relative a  $k$  ed  $n$ , si esegue innanzitutto il campionamento, definendo più volte dei valori random di probabilità (compresi tra 0 e 1) e verificando il corrispondente valore di  $k$  (o di  $n$ ). A tal fine è stato implementato un codice in Matlab.



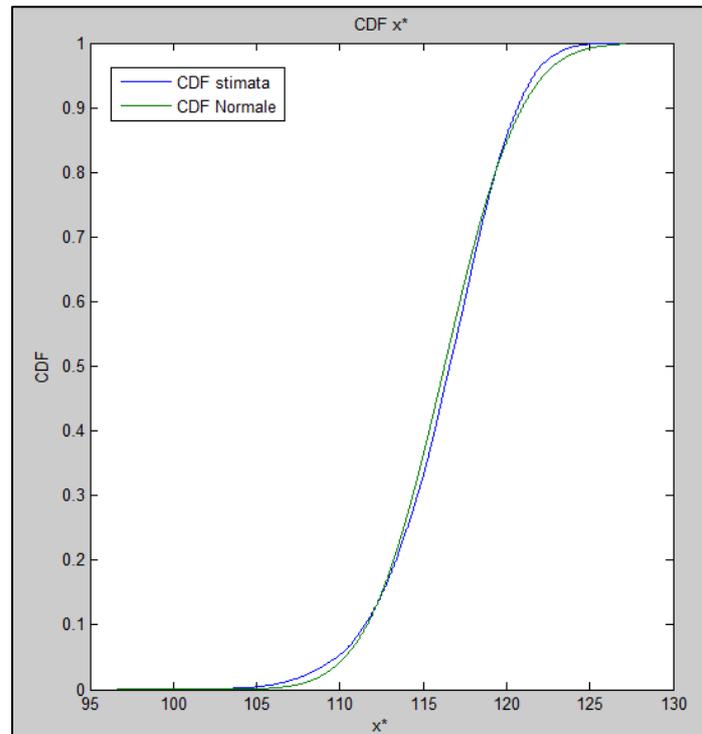
**Figura 4.23: Campionamento della Funzione di probabilità cumulata di  $k$  nel caso di terreno franco-sabbioso.**

Ad ogni campionamento si ottiene un valore della variabile in uscita  $x^*$ ; il numero di valori di  $x^*$  trovati risulta quindi uguale al numero di simulazioni Monte Carlo eseguite; in particolare al crescere del campione aumenta la possibilità di avvicinarsi al reale comportamento di  $x^*$ .

In seguito si fa un confronto tra:

- CDF di  $x^*$  stimata con la Plotting Position;
- CDF di  $x^*$  Normale (si valuta la distribuzione della stessa variabile come se fosse distribuita normalmente).

Il risultato grafico è riportato in Figura (4.24): quanto più le due distribuzioni (stimata e normale) sono vicine, tanto più è possibile affermare che la distribuzione in uscita è assimilabile ad una distribuzione gaussiana.



**Figura 4.24: Confronto tra distribuzione di  $x^*$  stimata con la Plotting Position e normale.**

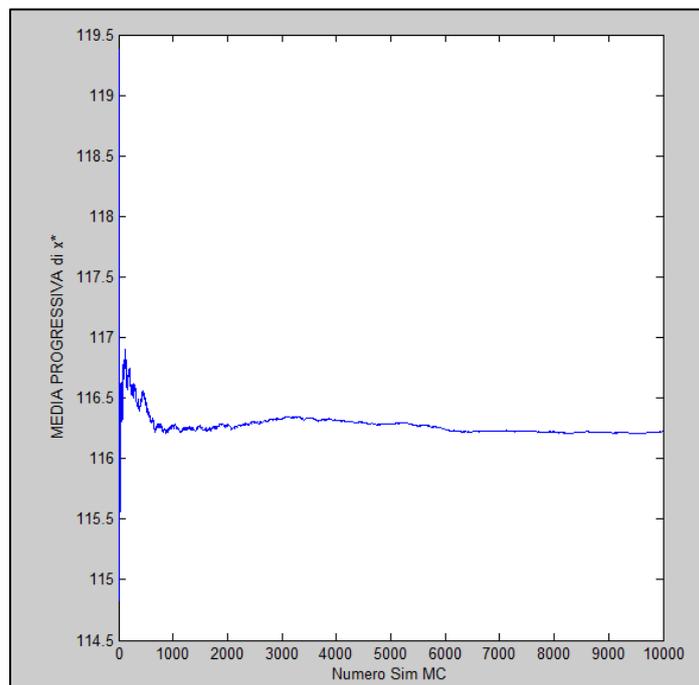
Per considerare attendibile il numero di simulazioni Monte Carlo adottate, si può procedere verificando la convergenza della stima di media e deviazione standard associati ad  $x^*$ ; tali valori, infatti, possono anche essere ottenuti direttamente in via analitica in funzione dei coefficienti dell'espansione, come mostrato in precedenza. La verifica risulta soddisfacente per un numero di simulazioni Monte Carlo pari a 10000:

**PCE**

**Sim MC**

<b>Media</b>	<b>Varianza</b>	<b>Media</b>	<b>Varianza</b>
<b>116.2</b>	<b>12.82</b>	<b>116.22</b>	<b>12.92</b>

E' possibile calcolare anche l'andamento della media progressiva in funzione del numero di simulazioni MC:



**Figura 4.25: Media progressiva di  $x^*$ (caso terreno sabbioso).**

Tale grafico ci permette di verificare il raggiungimento della convergenza nella stima della media di  $x^*$  dopo 10000 simulazioni MC. Tale valore di convergenza coincide con quello stimato analiticamente a partire dai coefficienti del modello surrogato.

# Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi è stato condotto uno studio riguardante la contaminazione dell'ambiente sub-superficiale in seguito ad un rilascio accidentale di idrocarburi da una condotta onshore. Preliminarmente si è inquadrato il caso studio, comprensivo delle caratteristiche riguardanti (i) la sostanza chimica rilasciata, (ii) il suolo, e (iii) il corpo idrico sotterraneo interessati dallo sversamento. Il quadro di contaminazione è stato valutato dopo 180 giorni dal momento del rilascio della sostanza. Tale arco temporale è significativo perché dopo sei mesi dall'insorgere del fenomeno, devono essere garantiti gli eventuali interventi di messa in sicurezza del sito contaminato, secondo quanto previsto dalla normativa di riferimento.

Si sono considerati (i) il benzene, quale sostanza contaminante rilasciata dalla condotta onshore, (ii) un corpo idrico sotterraneo, di natura freatica, sufficientemente superficiale, e (iii) due tipologie differenti di suolo, ovvero un terreno puramente sabbioso ed un franco-sabbioso. Oltre a quantificare l'entità di contaminazione di suolo e corpo idrico sotterraneo a sei mesi dal rilascio, l'analisi è stata svolta con l'intento principale di mettere in luce l'influenza della variabilità associata ai principali parametri idrogeologici del suolo. In particolare, conduttività idraulica e porosità sono stati ritenuti soggetti ad incertezza e sono stati conseguentemente modellati quali variabili aleatorie (distribuite normalmente), per entrambe le tipologie di terreno.

Il processo di trasporto del contaminante nel sottosuolo, sia in ambiente insaturo che saturo, è stato descritto con l'ausilio del software HSSM

dell'EPA. La distanza, lungo la direzione del flusso, corrispondente ad una concentrazione di contaminante pari ad  $1\mu\text{g/l}$  (valore soglia individuato dalla normativa), a 180 giorni dal rilascio, è stata individuata quale variabile di stato di interesse. Un approccio probabilistico basato sull'Analisi di Sensitività Globale e su simulazioni Monte Carlo, è stato sviluppato al fine di (i) ottenere un'indicazione (relativa) in merito alla rilevanza dei parametri incerti rispetto alla variabilità associata alla variabile di stato di interesse (output del modello), e (ii) quantificare l'incertezza che si propaga attraverso il modello fino alla variabile di uscita. Quest'ultimo aspetto è utile al fine di valutare un rischio associato alla contaminazione.

Le analisi sono state condotte a partire da modelli surrogati, generati con la tecnica dell'espansione in Caos Polinomiale, per minimizzare il costo computazionale. I risultati ottenuti hanno evidenziato la rilevanza del valor medio associato al parametro conduttività idraulica. Infatti, passando da un terreno di tipo sabbioso ad un franco-sabbioso, il valor medio della porosità non cambia significativamente (da 0.43 a 0.41), così come la corrispondente deviazione standard, valutata pari al 5% della media. Il valor medio attribuito alla conduttività idraulica, invece, si riduce maggiormente (da 7.128 m/d a 1.062 m/d); conseguentemente per il franco-sabbioso l'incertezza associata alla conduttività è sensibilmente inferiore essendo pari, anche in questo caso, al 5% del valor medio. Tuttavia, l'Analisi di Sensitività Globale ha mostrato come le incertezze associate a porosità e conduttività influenzino la varianza dell'output per circa l'85% e il 15% rispettivamente, nel caso di un terreno sabbioso. Tali percentuali divengono pari a circa 34% e 63% per il franco-sabbioso. Considerando che la distribuzione di probabilità associata alla porosità non si modifica in

modo rilevante, mentre media e varianza associate alla conduttività si riducono sensibilmente, emerge l'influenza significativa del valor medio attribuito alla conduttività idraulica e dipendente dal tipo di terreno. Infatti, tale parametro, risulta più rilevante per il franco-sabbioso sebbene, per tale terreno, la varianza ad esso associata è sensibilmente inferiore.

Le simulazioni Monte Carlo hanno consentito, infine, di stimare la distribuzione di probabilità della variabile di stato di interesse per entrambi i tipi di terreno. Tali distribuzioni approssimano sufficientemente distribuzioni di tipo normale. Per il terreno sabbioso la variabile di stato presenta un valor medio pari a 116.2 m ed una deviazione standard pari circa a 3.6 m; per il franco-sabbioso tali valori si riducono, come atteso, a 46.9 m e 1.7 m rispettivamente.



## **BIBLIOGRAFIA**

- APAT, 2008 *Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati*, Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici, Roma.
- ASTM, 1999 *RBCA Fate and Transport models: compendium and selection guidance*, ASTM Technical and professional Training, 1999.
- Bonvicini, Antonioni, Morra, Cozzani (2014) *Quantitative assessment of environmental risk due to accidental spills from onshore pipelines*, Alma Mater Studiorum, Università di Bologna, DICAM – Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiale, via Terracini 28, 40131 Bologna, Italy.
- Bonvicini, Antonioni, Morra, Cozzani (2014) *Quantitative assessment of environmental risk due to accidental spills from onshore pipelines (Supplementary material)* Alma Mater Studiorum, Università di Bologna, DICAM – Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiale, via Terracini 28, 40131 Bologna, Italy.
- Brambillasca A., Corti G., Gotti M. *Rilasci di prodotti petroliferi pericolosi per l'ambiente, rischio ambientale e gestione degli interventi di disinquinamento*. T.R.R. s.r.l., Piazza Papa Giovanni XXIII 2, Osio Sotto (BG).
- Caplan, J. A. (1993). *The worldwide bioremediation industry: prospects for profit. Trends in Biotechnology 11:320-323.*
- Charbeneau, R.J., Weaver, J.W., Lien, B.K., 1995. *The Hydrocarbon Spill Screening Model (HSSM) Volume 2: Theoretical Background and Source Codes*, EPA/600/R-94/039b, Ada OK.
- Ciriello V., Di Federico V., Riva M., Cadini F., De Sanctis J., Zio E., Guadagnini A. (2013). Polynomial chaos expansion for global sensitivity analysis applied to a model of radionuclide migration in a randomly heterogeneous aquifer. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 27(4):945-954.
- Cole, G.M. (1994). *Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites*. Lewis Publishers. London.

- CONCAWE (2003) *European oil industry guideline for risk based assessment of contaminated sites (revised)*, Report 3/03, Bruxelles, CONCAWE.
- *Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 "Norme in materia ambientale"*.
- Fehervari, (2001) *Valutazione integrata del rischio nel trasporto stradale di prodotti petroliferi*, Tesi di dottorato in ingegneria chimica dell'Ambiente e della Sicurezza, Università degli Studi di Bologna.
- Larcher, Jenkins, *The Influence of Size Segregation in Particle-Fluid Flows in AIP Conference Proceedings 1145*, Melville: American Institute of Physics, 2009
- Monaci, Antonioni, Bonvicini, Cozzani, Ugaccioni "Il trasporto in condotta: valutazione del rischio per l'uomo e per l'ambiente" Dipartimento di Ingegneria chimica, Mineraria e delle Tecnologie Ambientali, Alma Mater Studiorum-Università di Bologna.  
(<http://conference.ing.unipi.it/vgr2006/archivio/Archivio/2008/Articoli/76.pdf>)
- Nemes, A., Rawls, W.J., 2004. *Soil texture and particle-size distribution as input to estimate soil hydraulic properties*. Dev. Soil Sci., 30, 47-70.
- Pedroni P., Grillo G., *Fenomeni di inquinamento in suoli e acque, monitoraggio e analisi di rischio*. Enciclopedia degli idrocarburi, Volume 3/Nuovi sviluppi: energia, trasporti, sostenibilità. EniTecnologie, Eni-Divisione E&P. ([http://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/sito/altre\\_aree/Tecnologia\\_e\\_Sienze\\_applicate/enciclopedia/italiano\\_vol\\_2/955-972\\_ita.pdf](http://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/sito/altre_aree/Tecnologia_e_Sienze_applicate/enciclopedia/italiano_vol_2/955-972_ita.pdf))
- Puricella, (2010) *Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Civile Ambientale*, Università degli Studi di Bologna.
- Scheibenbogen, K., Zytner, R.G., Lee, H., Trevors, J.T (1994). *Enhanced removal of selected hydrocarbons from soil by Pseudomonas aeruginosa UG2 biosurfactants and some chemical surfactants*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 59 (1), pp. 53-59.
- Sherman, D-and Stroo, H. (1989). *Biological treatment of PAHs in soil residues in simulated land treatment systems*. *Specialty Conference on Environmental Engineering, ASCE*. Jdy. 726- 733.
- Spirelli, (2013) *Valutazione del rischio di contaminazione del suolo da rilasci accidentali di idrocarburi*, Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Civile Ambientale, Università degli Studi di Bologna.

- Sudret, B. (2008). Global sensitivity analysis using polynomial chaos expansions. *Reliab. Eng. Sys. Safety*, 93, pp. 964-979.
- USDA, 1951. *Soil Survey Manual, Soil Survey Staff of the USDA* – US Department of Agriculture, USDA Handbook n. 18, US Government Printing Office, Washington DC.
- USDA, 2013. National Soil Survey Handbook, US Department of Agriculture - Natural Resources Conservation Service, title 430-VI.
- Weaver, J.W., Charbeneau, R.J., Tauxe, J.D., Lien, B.K., Provost, J.B., 1994. *The Hydrocarbon Spill Screening Model (HSSM) Volume 1: User's Guide*, EPA/600/R-94/039a, Ada OK..