

EFFETTI DELLO SCAMBIO DI ACQUE INQUINATE FRA SUOLI E ACQUE SOTTERRANEE

A cura di V. Francani e L. Colombo

Vincenzo.francani@polimi.it

Loris.colombo@polimi.it

Indice

1	PREMESSA.....	2
2	INFILTRAZIONE.....	2
2.1.1	LA LEGGE DI DARCY.....	2
2.1.2	UTILIZZO DI TRACCIANTE	2
2.1.3	APPROCCIO INDIRETTO: MODELLI DI INFILTRAZIONE.....	3
2.1.4	INFILTRAZIONE DEI SOLUTI NEL TERRENO.....	6
2.2	IL COMPORTAMENTO DEI METALLI IN SOLUZIONE.....	7
2.2.1	SEMI-REAZIONI RAPPRESENTATE NEL DIAGRAMMA DI POURBAIX.....	10
2.3	IL FERRO	11
2.4	IL CROMO	12
2.4.1	LA RIDUZIONE DEL CROMO ESAVALENTE	13
2.4.2	LA OSSIDAZIONE DEL CROMO III.....	13
2.5	IL MANGANESE.....	14
2.6	IL RAME	15
2.7	LO ZINCO	15
2.8	IL CADMIO	15
2.9	IL PIOMBO	16
2.10	IL NICHEL	16
2.11	L'ARGENTO.....	16
2.12	IL MERCURIO	17
2.13	L'ARSENICO.....	17
3	BIBLIOGRAFIA	18

1 PREMESSA

Molte contaminazioni della falda sono determinate dallo stato di inquinamento dei suoli, dai quali gli inquinanti possono arrivare in falda soprattutto per l'infiltrazione di acque provenienti dalle piogge o dai corsi d'acqua. La contaminazione della falda dipende dalle complesse reazioni che regolano la messa in soluzione delle sostanze contenute nel terreno e dall'entità delle infiltrazioni.

Per valutare l'infiltrazione descriviamo due approcci: uno essenzialmente basato su misure di campo che forniscono direttamente l'afflusso alla falda, e un altro fondato su relazioni matematiche, basate sui parametri idrogeologici del terreno.

Per una prima comprensione dell'entità degli apporti delle diverse sostanze presenti nei suoli, viene invece delineata in modo schematico una sintesi del comportamento dei metalli che più comunemente danno luogo a importanti peggioramenti della qualità delle acque.

2 INFILTRAZIONE

2.1.1 La legge di Darcy

La ricarica può essere valutata mediante l'applicazione della legge di Darcy sulla direzione verticale:

$$R = -K(\theta) \, dH/dz = -K(\theta) \, d(h + z)/dz = -K(\theta)(dh/dz + 1)$$

con $K(\theta)$ = conducibilità idraulica, funzione del contenuto d'acqua (conducibilità capillare); H = carico idraulico totale, somma dell'altezza potenziale di ritenzione capillare h e della quota geodetica z . Per l'applicazione è necessaria la conoscenza o la stima del gradiente di carico totale e la curva di conducibilità idraulica in relazione al contenuto d'acqua. L'accuratezza del risultato dipende dalla bontà della stima della conducibilità idraulica e del gradiente di carico. Se K dipende fortemente dal contenuto d'acqua, l'incertezza aumenta. La stima può essere estesa a superfici anche elevate in caso sia estesa in zone insature di elevato spessore, in cui il moto dell'acqua al di sotto di una certa profondità, è guidato unicamente dalla gravità. In tali condizioni, il gradiente di carico totale può essere assunto pari ad 1, e la ricarica equivale la conducibilità capillare.

2.1.2 Utilizzo di traccianti

Il tracciante viene immesso sul piano campagna o ad una determinata profondità nella zona insatura. Il rilievo può essere eseguito, oltre che mediante campionamento, anche visivamente, previo scavo di una trincea. Le sostanze sono le stesse utilizzate per le acque superficiali (isotopi, bromuro, traccianti visibili). La distribuzione dei traccianti è utilizzata per stimare la velocità (v) ed il tasso di ricarica (R):

$$R = v\theta = \frac{\Delta z}{\Delta t} \theta$$

con Δz = profondità del picco di tracciante, Δt = intervallo trascorso tra l'immissione ed il campionamento, θ = contenuto d'acqua volumetrico.

Il tasso minimo di ricarica calcolabile mediante la relazione è funzione del tempo trascorso dall'applicazione del tracciante fino al campionamento e, in caso il tracciante sia applicato in superficie, dallo spessore dello strato radicale.

Quando sia d'interesse la stima della ricarica in tempi recenti (dell'ordine delle decine di anni fa), si può optare per la misura di composti di origine agricola, zootecnica o immessi a seguito di sversamenti accidentali (arsenico, bromuro, nitrati, atrazina). Solitamente, permangono incertezze relative alla localizzazione della fonte e alla ricostruzione della curva tempo-concentrazioni immesse.

Durante gli anni '50 ed i primi anni '60, diversi esperimenti atomici eseguiti in atmosfera hanno provocato un sensibile incremento nella concentrazione in atmosfera di alcuni isotopi: ^3H (trizio) e ^{36}Cl . Il decadimento del trizio (che ha un tempo di dimezzamento di 12,34 anni) dà origine a ^3He . Basandosi sulla concentrazione di questi isotopi nelle acque di pioggia, si può ricostruire l'età dell'acqua nella zona insatura. La curva di immissione degli isotopi, molto accentuata in periodi di tempo molto limitati rende possibile utilizzare l'equazione precedente calcolando Δt come l'intervallo trascorso dal picco in atmosfera.

Alcune difficoltà possono sorgere in caso di alti tassi di ricarica (indicativamente, molto superiori a 50 mm/anno): anche se la soggiacenza della falda fosse molto elevata, vi sarebbero grandi difficoltà nel campionamento o nella ricerca del picco di concentrazione. Inoltre, l'evapotraspirazione può provocare un incremento nelle concentrazioni di cloro, con il risultato di una sovrastima nel flusso di infiltrazione anche di alcuni ordini di grandezza. Nel caso dei CFC, la cessazione dell'utilizzo a partire dagli anni '90 può portare a qualche ambiguità nell'interpretazione dei dati.

Questo metodo può essere utilizzato solo come primo approccio alla soluzione del problema

2.1.3 Approccio indiretto: modelli di infiltrazione

In assenza di altri mezzi, si può calcolare speditivamente l'infiltrazione dai grafici delle fluttuazioni piezometriche, valutandola come infiltrazione totale (piogge + corsi d'acqua + irrigazioni). L'applicazione è solitamente possibile quando non vi siano altri fattori che incidono sul bilancio idrico, come pozzi di prelievo. Se la risalita delle acque di falda è D_s (m), la ricarica totale R_t (m) per unità di superficie è data da

$$R_t = 0,5m_e D_s$$

Dove m_e (-) è la porosità efficace. Il metodo di calcolo più noto è quello di Green-Ampt, un modello che approssima la soluzione del problema ipotizzando che si generi un fronte di avanzamento saturo dell'acqua infiltrata, con uno schema a "pistone".

Nella realtà vi è una consistente dispersione verticale delle acque di infiltrazione, che prediligono alcuni percorsi lungo i quali si muovono più rapidamente: di conseguenza, partendo dalla particella d'acqua più profonda e risalendo verso la superficie, nella pratica si osserva che il grado di saturazione aumenta progressivamente.

Il modello di Green Ampt, che risale al 1911, mantiene viva la sua attualità per i numerosi riscontri favorevoli ottenuti nella sperimentazione sul terreno.

Detto f il tasso di infiltrazione, cioè m/m^2 al s che si infiltrano nel terreno, secondo i due Autori f si può esprimere come :

$$f = K \left[1 + S_f (m - MI) / F \right]$$

dove K è la conducibilità idraulica (m/s), S_f (m) è il potenziale al fronte di infiltrazione, m la porosità del terreno, MI il contenuto d'acqua iniziale, $F(m)$ l'infiltrazione cumulata. Integrando questa espressione nel tempo, si ottiene la profondità del fronte di infiltrazione $K_t = L$:

$$K_t = F - S_f (m - MI) \ln \left[1 + \frac{F}{S(m - MI)} \right]$$

La soluzione della relazione si trova per tentativi successivi, incrementando nella relazione il valore di F e risolvendo per t . Numerosi Autori hanno fornito indicazioni sui parametri idrogeologici più appropriati per i diversi tipi di terreno. Il modello di Van Genuchten (1980) si basa sulla relazione :

$$\frac{\Theta - \Theta_r}{\Theta_s - \Theta_r} = \left[1 + \left(\frac{h}{h_g} \right)^n \right]^m$$

In questa relazione Θ rappresenta il grado di saturazione del terreno, Θ_r il grado di saturazione residuale (quello oltre il quale non può scendere il tenore d'acqua nel suolo), Θ_s il tenore d'acqua alla saturazione (rapporto fra volume d'acqua minimo per garantire la saturazione dei pori e porosità), h è il potenziale matriciale dell'acqua del suolo, h_g , n , m sono parametri che descrivono la curva

$$m = 1 - \frac{2}{n}$$

Le curve di ritenzione pongono in evidenza che, per tenori in acqua molto ridotti, l'acqua viene trattenuta dai granuli del terreno, sui quali viene assorbita strettamente: viene detto potenziale matriciale h il legame che produce questa adesione, ed esercita quindi un'azione opposta a quella della gravità, che porta il fluido a muoversi liberamente verso il basso. Per tale motivo i potenziali h sono indicati con il segno negativo.

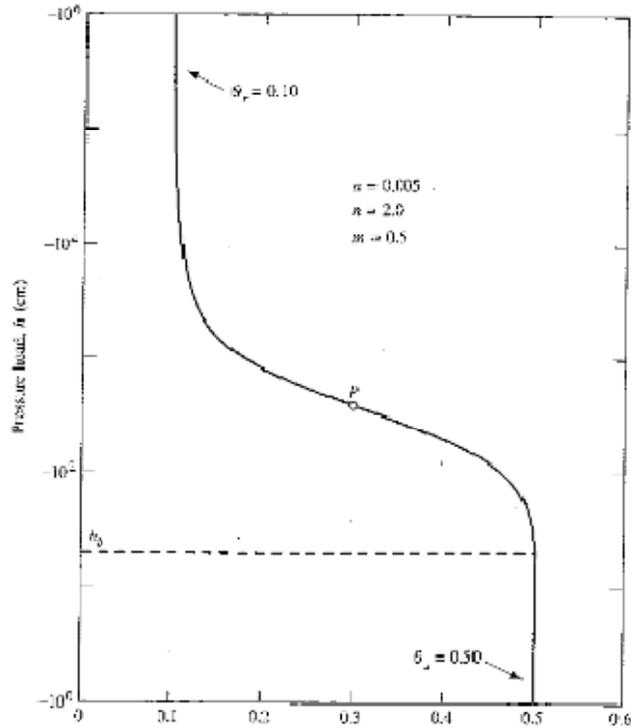


Figura 1 – Green-Ampt

Aumentando il tenore in acqua, il potenziale h si riduce in modulo, fino ad assumere valori minimi alla saturazione, in prossimità della quale il potenziale si riduce asintoticamente a partire da valori per i quali l'acqua comincia a potersi muovere liberamente. Questi valori sono indicati con la sigla W_b .

Van Genuchten suggerisce relazioni che permettono il calcolo di m a partire dalla curva di ritenzione, ma la necessità di disporre di valori significativi senza ricorrere a lunghe e accurate misure di laboratorio ha indotto a tabellare questi valori secondo i tipi di suolo.

Tabella 1 Valori di porosità, contenuto di acqua e dei parametri n ed α per alcuni tipi di terreno

Soil Texture	Porosity (ratio)	Residual Water Content (ratio)	Saturated Hydraulic Conductivity (cm/hour)	α Parameter (cm ⁻¹)	n Parameter (dimensionless)
Clay loam	0.41	0.095	0.26	0.019	1.31
Loam	0.43	0.078	1.04	0.036	1.56
Loamy sand	0.41	0.057	14.59	0.124	2.28
Silt	0.46	0.034	0.25	0.016	1.37
Silt loam	0.45	0.067	0.45	0.020	1.41
Silty clay	0.36	0.070	0.02	0.005	1.09
Silty clay loam	0.43	0.089	0.07	0.010	1.23
Sand	0.43	0.045	29.70	0.145	2.68
Sandy clay	0.38	0.100	0.12	0.027	1.23
Sandy clay loam	0.39	0.100	1.31	0.059	1.48
Sandy loam	0.41	0.065	4.42	0.075	1.89

L'utilizzo di questi metodi implica un'analisi di dettaglio dell'infiltrazione, da applicare a singoli periodi di elevata piovosità, tali da permettere il raggiungimento del saturo da parte del fronte di infiltrazione, a scala annuale, è quindi necessario ripetere il calcolo sommando i valori di infiltrazione ottenuti per periodi di tempo sufficienti.

2.1.4 Infiltrazione dei soluti nel terreno

Tramite l'infiltrazione efficace, calcolabile mediante la relazione di Green-Ampt e gli altri metodi visti nel paragrafo precedente, è possibile calcolare l'infiltrazione cumulata F in funzione della profondità L . Moltiplicando il valore ottenuto per la concentrazione di contaminante affluente, è possibile ottenere il carico di inquinante (la massa nell'unità di tempo) ad una determinata profondità.

Secondo R. Charbeneau e D. E. Daniel (1992), ipotizzando un afflusso costante f dalla superficie e una concentrazione C_0 dell'inquinante alla fonte, è possibile utilizzare la relazione di Ogata-Banks per calcolare la concentrazione C dell'inquinante alla profondità L :

$$C = 0,5C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{L - vt}{(4\alpha vt)^{0,5}} \right)$$

Il valore della velocità di infiltrazione dell'acqua v deve essere ottenuto dividendo il valore di F per il tempo t necessario a percorrere il tratto di lunghezza L , ricavabile da Green-Ampt, che fornisce il tempo di arrivo del fronte di infiltrazione alla profondità L . Il valore ottenuto rappresenta la velocità media dell'acqua, e per passare a quella del contaminante, bisogna tener conto del suo fattore di ritardo R , moltiplicando v per R .

Si ricorda che questo fattore si ricava da K_d (coefficiente di ripartizione L^3/m^{-1}), che per le sostanze organiche deve tener conto della f_{OC} (frazione di carbonio organico che risulta presente). K_d è noto per ogni sostanza, mentre f_{OC} deve essere misurato.

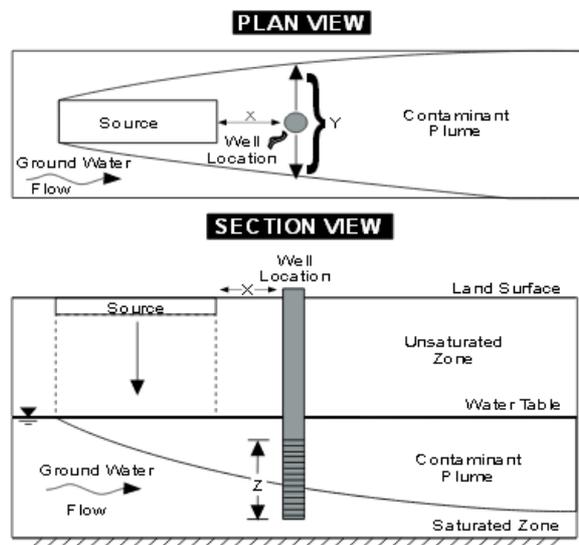


Figura 2 Migrazione dell'inquinante in falda (X =distanza dalla sorgente al pozzo, Y =coordinata del pozzo trasversale, Z =posizione dei filtri al di sotto del livello piezometrico) con sorgente assunta infinita. (da USEPA, 2004)

Il valore di C ottenuto con la relazione di Ogata-Banks è cautelativo, in quanto in questa relazione non sono inclusi i fenomeni di riduzione della concentrazione conseguenti alla dispersione in direzione trasversale rispetto alla direzione di flusso (α rappresenta in questo caso la dispersività nel senso di moto dei filetti quindi dalla superficie topografica verso la superficie satura).

Riassumendo, il valore di C la concentrazione del contaminante che attraversa la porzione non satura del terreno. Per poter calcolare la concentrazione C_0 dell'inquinante che si trasferisce con la falda, che deriva dalla miscelazione del flusso di infiltrazione F con concentrazione C proveniente dall'insaturo con la portata Q della falda avente concentrazione di contaminante C_0' , si procede alla valutazione utilizzando la nota formula (Custodio 1996) :

$$C_0 = \left[\frac{CF + C_0'Q}{F + Q} \right]$$

C_0 rappresenta la concentrazione della sorgente di contaminazione in falda.

Si può ipotizzare che la sorgente abbia forma rettangolare, e con medesima larghezza Y del nucleo inquinante che impregna il terreno in superficie, e spessore verticale Z che dipende dalla relazione :

$$Z = (2W\alpha_z)^{0.5} + b \left[1 - \exp\left(\frac{-WF}{um_e b}\right) \right]$$

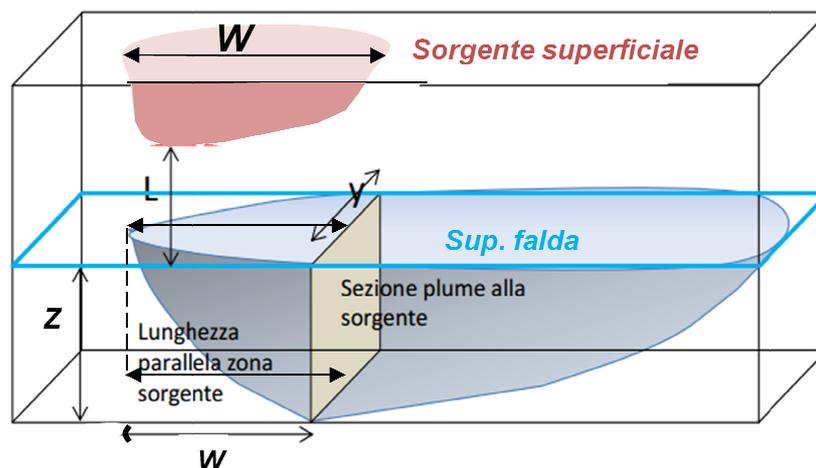


Figura 3 Modello per le dimensioni iniziali dell'area contaminata della zona satura (YxZ)

In cui W rappresenta la lunghezza nel senso del flusso del nucleo inquinante in superficie, u la velocità del contaminante in falda, m_e la porosità efficace dell'acquifero e b lo spessore della zona satura

Una volta determinata la sezione di origine in falda della contaminazione, la sua superficie è data da Y'Z, applicando ad esempio le relazioni di Domenico e Robbins e di Domenico e Schwartz è possibile determinare alla distanza X dalla sorgente e alle diverse profondità e distanze al tempo t voluto le concentrazioni dell'inquinante.

2.2 IL COMPORTAMENTO DEI METALLI IN SOLUZIONE

Una raccolta dei potenziali di equilibrio in funzione della variazione del pH per le reazioni che possono esserci in corrispondenza della superficie dei metalli a contatto con ambienti acquosi è data dai diagrammi potenziale/pH.

I grafici di Pourbaix (1945) o diagrammi potenziale/pH o diagramma Eh/pH, sono una rappresentazione delle possibili condizioni stabili (all'equilibrio) di un sistema elettrochimico in acqua a temperatura e pressione costante (in genere a T = 25 °C e P = 1 atm). Le principali reazioni redox che possono avvenire nel sistema in esame sono rappresentate dalle "curve di equilibrio", che possono essere delle rette o avere forme più complesse.

L'asse verticale di un diagramma di Pourbaix riporta il potenziale elettrico Eh, mentre l'asse orizzontale rappresenta il pH, che è legato alla concentrazione di ioni idrogeno dalla relazione:

$$\text{pH} = -\text{Log}(\text{H}^+)$$

Le curve di equilibrio rappresentano dunque i valori dei potenziali elettrici Eh associati alle semireazioni di riduzione e ossidazione che possono avere luogo nel sistema elettrochimico in esame, al variare del pH.

Il potenziale elettrico viene calcolato dall'equazione di Nernst, che per una reazione redox del tipo Red + ne⁻ → Ox e alla temperatura di 25 C (che è la temperatura alla quale si riferiscono i diagrammi di Pourbaix) si esprime come

$$E_h = E^0 + \frac{0,0592}{n} \text{Log}\left(\frac{\text{OX}}{\text{Red}}\right)$$

in cui:

- E⁰ è il potenziale standard di riduzione;
- Eh è il potenziale elettrico rispetto all'elettrodo standard a idrogeno (SHE). In genere viene utilizzato come riferimento l'elettrodo standard a idrogeno, ma sono utilizzabili anche altri elettrodi di riferimento;
- Ox e Red indicano le produttorie delle concentrazioni delle specie elevato il loro coefficiente stechiometrico
- n indica il numero di elettroni coinvolti durante la reazione.

Variazioni di temperatura e concentrazione di ioni solvatati in soluzione tendono a spostare le linee di equilibrio, in accordo con l'equazione di Nernst.

Tabella 2 Valori stimati del parametro K_d

Metal	Estimated K_d (L/kg)		
	pH = 4.9	pH = 6.8	pH = 8.0
Antimony ^a		4.5E+01	
Arsenic (+3) ^b	2.5E+01	2.9E+01	3.1E+01
Barium	1.1E+01	4.1E+01	5.2E+01
Beryllium	2.3E+01	7.9E+02	1.0E+05
Cadmium	1.5E+01	7.5E+01	4.3E+03
Chromium (+3)	1.2E+03	1.8E+06	4.3E+06
Chromium (+6) ^b	3.1E+01	1.9E+01	1.4E+01
Cyanide ^c		9.9E+00	
Mercury (+2)	4.0E-02	5.2E+01	2.0E+02
Nickel	1.6E+01	6.5E+01	1.9E+03
Selenium ^b	1.8E+01	5.0E+00	2.2E+00
Silver	1.0E-01	8.3E+00	1.1E+02
Thallium ^b	4.4E+01	7.1E+01	9.6E+01
Vanadium ^a		1.0E+03	
Zinc	1.6E+01	6.2E+01	5.3E+02

^a Geometric mean measured value from Baes et al., 1984 (pH-dependent values not available).

^b Determined using an empirical pH-dependent relationship (Figure 10).

^c SCDM = Superfund Chemical Data Matrix (pH-dependent values not available).

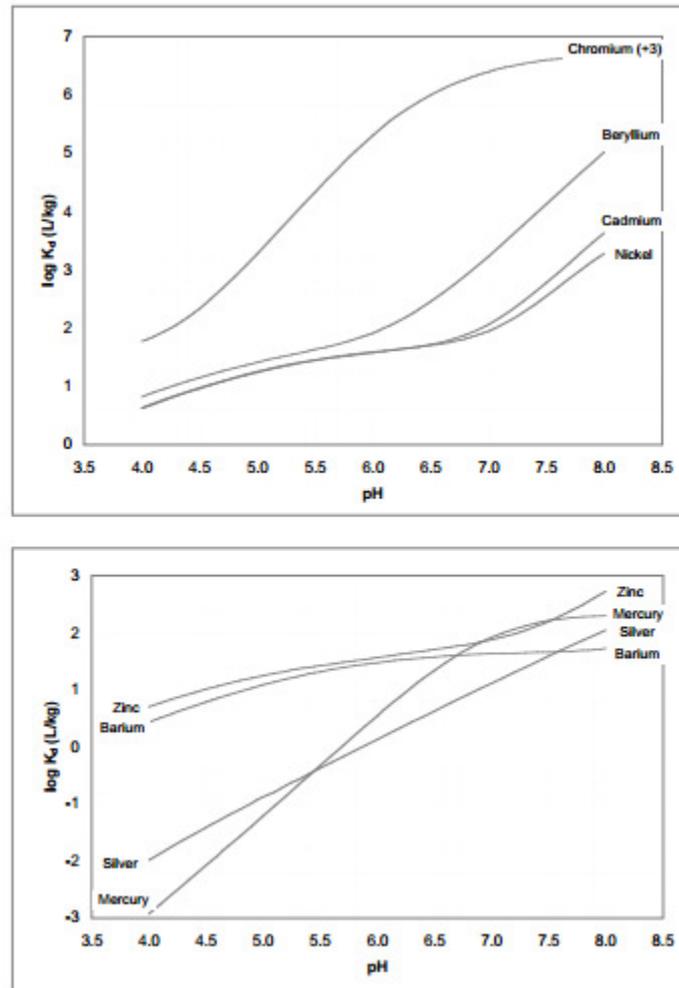


Figura 4 Variazione del coefficiente di diffusione del cadmio un funzione del pH (da USEPA http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/soil/pdfs/part_5.pdf)

2.2.1 Semi-reazioni rappresentate nel diagramma di Pourbaix

Siccome i diagrammi di Pourbaix si riferiscono a sistemi elettrochimici in soluzione acquosa, in tali diagrammi sono sempre rappresentate le curve di equilibrio relative alle seguenti semi-reazioni:

- ossidazione di metalli;
- sviluppo di idrogeno;
- riduzione di ossigeno.

Alle semi-reazioni sopracitate se ne possono aggiungere altre, a seconda del sistema elettrochimico considerato.

Gli equilibri acido-base (che sono "equilibri chimici") sono indipendenti dal potenziale elettrico, per cui sul diagramma di Pourbaix sono rappresentati da rette verticali. Le semi-reazioni di ossidazione dei materiali metallici non dipendono dal pH, per cui nel diagramma di Pourbaix sono rappresentati da rette orizzontali. Gli equilibri di tipo elettrochimico possono essere invece rappresentati da rette aventi pendenza qualsiasi.

La semi-reazione di ossidazione del materiale metallico è:

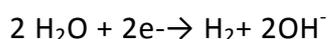


Il potenziale elettrico associato a tale semi-reazione dipende dalla concentrazione degli ioni metallici, per cui nel diagramma di Pourbaix a questa semi-reazione corrisponde un fascio di rette orizzontali parallele, accanto a ognuna delle quali viene indicato il parametro $\log(aMn^{+})$, dove a è l'attività, spesso approssimata con la concentrazione; quindi le indicazioni "0, -2, -4 e -6" accanto alle curve di equilibrio relative all'ossidazione del materiale metallico indicano rispettivamente una concentrazione pari a 1, 10^{-2} , 10^{-4} e 10^{-6} mol/L.

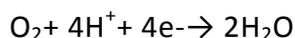
La semi-reazione di sviluppo di idrogeno in ambiente acido ($pH < 7$) è:



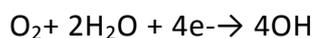
mentre in ambiente basico ($pH > 7$) è:



La semi-reazione di sviluppo dell'ossigeno in ambiente acido ($pH < 7$) è:



mentre in ambiente basico ($pH > 7$) è:



Le curve di equilibrio relative allo sviluppo di idrogeno e alla riduzione dell'ossigeno sono due rette diagonali (in genere rappresentate tratteggiate) aventi pendenza uguale, pari a -0,0592. In particolare le curve di equilibrio relative allo sviluppo di idrogeno presentano la seguente equazione generale:

$$EH^{+}/H = -0,0592 \text{ pH}$$

mentre le curve di equilibrio relative alla riduzione di ossigeno presentano la seguente equazione generale:

$$EO_2/H_2O = 1,229 - 0,0592 \text{ pH}$$

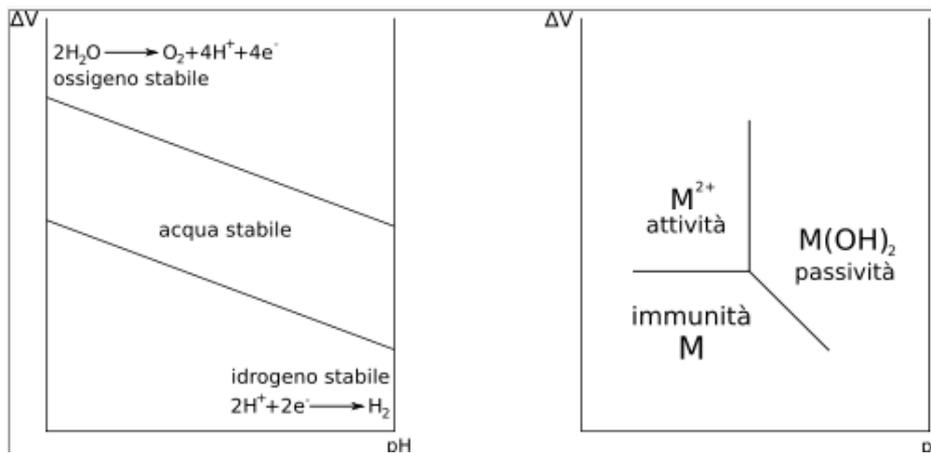


Figura 5 – Diagramma curve di equilibrio

Le zone delimitate dalle curve di equilibrio del metallo rappresentano le condizioni del sistema elettrochimico, che possono essere:

- immunità: la sostanza che contiene il metallo non è attaccabile dalla corrosione;
- corrosione: la sostanza è attaccabile dalla corrosione;
- passivazione: il materiale metallico è ricoperto da uno strato superficiale di ossidi o idrossidi; tale condizioni di passivazione portano ad effettiva protezione del materiale metallico (cioè a "passività") solo se lo strato superficiale ricopre l'intera superficie ed è abbastanza aderente a essa (quindi la condizione di "passivazione" non sempre porta a "passività"); un esempio di materiale passivato è l'acciaio inox.

Le curve di equilibrio relative allo sviluppo di idrogeno e alla riduzione dell'ossigeno dividono il diagramma di Pourbaix in tre zone:

- una zona inferiore, in cui l'acqua viene elettrolizzata a idrogeno;
- una zona centrale, in cui l'acqua è stabile;
- una zona superiore, in cui l'acqua viene elettrolizzata a ossigeno.

Perché la corrosione possa avvenire bisogna trovarsi nella zona centrale, in cui l'acqua è stabile, mentre nelle altre due zone si ha la decomposizione dell'acqua anziché del materiale metallico.

Esaminiamo il comportamento delle principali sostanze, tenendo conto dello stretto legame fra solubilità, potenziale Eh e pH.

2.3 IL FERRO

Il ferro è molto comune nelle acque sotterranee, e rappresenta quindi un elemento di cui è importante conoscere sia pure in modo elementare il comportamento. Si nota anzitutto che per valori di Eh maggiori di -0.6 e a pH inferiori a 9, lo ione ferroso (Fe^{2+} o Fe II) è la sostanza stabile. Ciò indica che il ferro in queste condizioni viene solubilizzato.

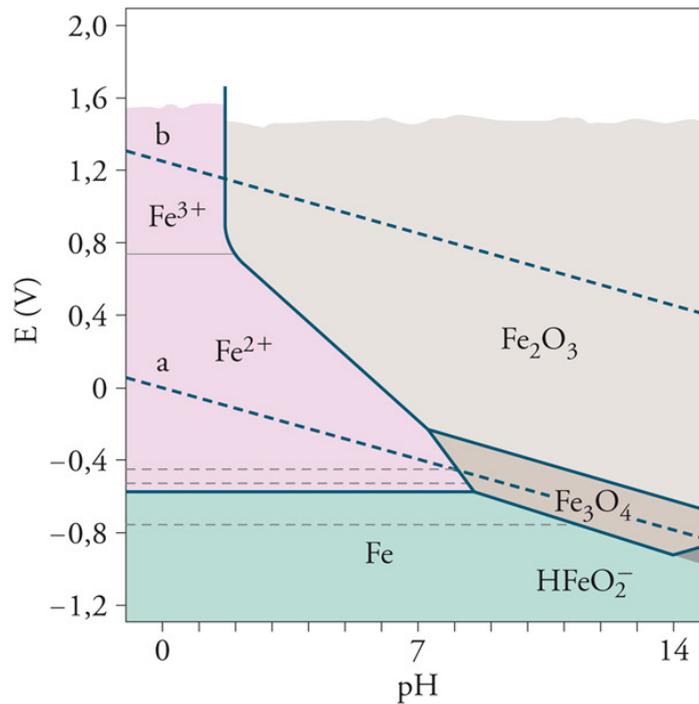


Figure 6 Diagramma semplificato di Pourbaix per il sistema acqua-ferro per un sistema a 25 °C (da www.subtech.com)

In altre zone del diagramma, si può vedere che la sua dissoluzione produce ioni ferrici (Fe^{3+} o Fe III), idrossido ferrico $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, idrossido ferroso $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$, e che in condizioni molto alcaline, ioni complessi HFeO_2^- . Si osserva anche la presenza in soluzione del solo ione ferroso per Eh intorno a zero o leggermente negativi per un ampio spettro di valori di pH. Questo fatto rende comune la presenza di abbondante Fe bivalente nelle acque che si trovano in condizioni di scarsa ossigenazione, tendenzialmente o marcatamente riducenti (es. falde profonde).

2.4 IL CROMO

Il cromo è presente nei terreni derivanti da rocce basiche, e soprattutto da quelle che contengono cromite (es. miniere di Cogne), ma è soprattutto importante in quanto costituisce un inquinante molto diffuso nelle acque sotterranee e superficiali dove è stabile nella forma esavalente.

In generale la contaminazione delle falde proviene da nuclei di cromo trivalente, poco solubile, contenuti nei terreni che sono stati oggetto di infiltrazione di acque di origine industriale. In tali condizioni, risulta poco solubile con pH alti (es. 8,5-9,5) e in condizioni debolmente riducenti. In ambiente fortemente riducente, la specie più comune è un catione complesso.

Se il cromo trivalente subisce processi di ossidazione, come spesso avviene in presenza di ossidi di manganese e ferro, dà luogo al cromo esavalente che passa facilmente in soluzione

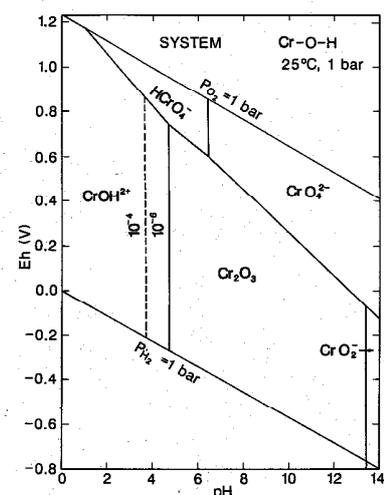


Figura 7 Diagramma di Pourbaix per il sistema acqua-cromo

infiltrandosi fino alla falda, aumentando la sua contaminazione .

Vi sono, al contrario, processi di attenuazione del cromo totale in falda, quali ad esempio la riduzione a Cr III, che ne provoca la precipitazione.

Il primo passo per valutare il potenziale per la naturale attenuazione del Cromo è quello di determinare la massa dello stesso presente nel suolo. Il cromo esiste in natura sia in soluzione che in fase solida.

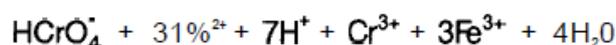
Il Cromo esavalente associato con la matrice solida può essere adsorbito da ossidi di ferro oppure precipitare come minerali cromati; non esistono metodi precisi per poter determinare queste due frazioni di Cromo esavalente.

La percentuale di Cr III rispetto al Cr totale, permette di comprendere se esistono processi di riduzione attivi; va considerata a tale proposito la somma del Cr III in soluzione e di quello presente nel terreno.

2.4.1 La riduzione del cromo esavalente

Il Cromo esavalente è un forte ossidante ed è ridotto in presenza di donatori di elettroni, che comunemente sono riscontrati nei suoli come il Fe II, minerali ferrosi, solfuri e materia organica.

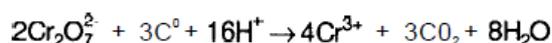
La riduzione del Cromo esavalente eseguita dal ferro è molto veloce nelle reazioni presenti in ambiente e può essere scritta come



La reazione si completa in meno di 5 minuti anche in presenza di ossigeno disciolto (Eary and Rai, 1988). Se il pH è maggiore di 10 o la concentrazione di PO_4 è superiore a 0,1 M, il tasso di ossidazione di Fe^{2+} ottenuto dall'ossigeno disciolto eccede il tasso di ossidazione ottenuto dal Cromo esavalente. (Eary and Rai, 1988). Se, invece, il pH dell'acquifero è maggiore di 4, il Cromo III precipita con il Ferro III in una soluzione solida del tipo $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ (Sass and Rai, 1987; Amonette and Rai, 1990). Se la riduzione del Cromo esavalente da Fe (n) è la sola sorgente del Ferro III e Cromo III, una soluzione solida con la composizione $\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}(\text{OH})_3$ si forma attraverso la seguente reazione



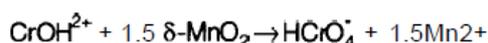
Un altro importante riducente nei suoli è la materia organica. Difatti, la riduzione bicromatica è stata utilizzata spesso come metodo di combustione umida per la determinazione del carbonio organico nel suolo (Walkley and Black, 1934). Il bicromato può reagire con il carbonio organico nel suolo secondo la seguente reazione



2.4.2 La ossidazione del cromo III

Qualsiasi valutazione che riguarda la naturale attenuazione del Cromo esavalente, la forma più tossica e solubile, deve considerare che il Cr VI deriva dalla potenziale ossidazione del Cromo III poco solubile in acqua. Esistono pochi meccanismi per l'ossidazione del Cromo (III),

a differenza dei numerosi modi di riduzione del Cromo esavalente. Infatti, solamente due sostanze in ambiente sono in grado di ossidare il Cromo III in Cromo esavalente: l'ossigeno disciolto e il biossido di manganese (Eary and Rai, 1987). Gli studi delle reazioni tra l'ossigeno disciolto e il Cromo III rivelano una capacità di ossidazione del Cromo III molto bassa (Schroeder and Lee, 1975) o nulla (Eary and Rai, 1987) anche per prove condotte fino ad un massimo di pH 12.5 per 24 giorni. La trasformazione del Cromo III dovuto all'ossigeno disciolto, tuttavia, non è considerato il più comune meccanismo per l'ossidazione dello stesso, mentre predomina quella del biossido di manganese, che segue, come dimostrato sperimentalmente, la reazione:



2.5 IL MANGANESE

Nei suoli la presenza in soluzione del manganese è fortemente dipendente dal pH del suolo e dal suo potenziale redox. Dobbiamo distinguere se ci si trova in condizioni aerobiche o anaerobiche.

Infatti in ambiente aerobico la disponibilità e la solubilità di Mn sono generalmente basse ad alti pH e contenuto di materia organica, mentre in ambiente acido (pH minore di 5,5) esse aumentano molto.

In ambiente anaerobico la disponibilità e la solubilità aumentano con pH oltre 6. Nei sistemi idrici la presenza di nitrati, solfati, cloruri, favorisce molto la solubilità del Mn, che precipita quando viene ossidato a Mn IV, e si risolubilizza quando viene ridotto a Mn II.

Quando avviene l'infiltrazione in profondità e le condizioni di ossigenazione vengono a mancare, la sequenza delle reazioni seguono uno schema secondo il quale avviene prima la deossigenazione, poi vengono rimossi i nitrati, successivamente precipita il manganese IV, poi viene ridotto il Fe e infine i solfati. Quando le condizioni sono marcatamente riducenti il Mn torna in soluzione come Mn II, che è solubilissimo. Di conseguenza le più alte concentrazioni di Mn si trovano nelle acque di facies ridotta.

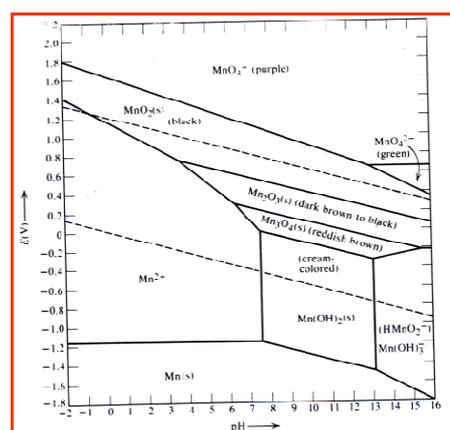


Figura 8 Diagramma di Pourbaix per il sistema acqua- manganese

2.6 IL RAME

Il rame è trattenuto nei suoli attraverso specifici meccanismi di scambio e di assorbimento. Alle concentrazioni tipicamente trovate nel suolo naturale, i precipitati di Rame sono instabili. Cavallaro e McBride (1978) hanno suggerito che la fase di scambio di minerale argilloso può servire come recettore per il Rame in suoli non calcarei. Nei suoli calcarei, l'assorbimento specifico di Rame in superfici di Carbonato di Calcio può controllare la concentrazione di Rame in soluzione (Cavallaro and McBride, 1978; Dudley, et al., 1988; Dudley et al., 1991; McBride and Bouldin, 1984). Il rame è adsorbito in misura maggiore dai suoli e dai componenti più che gli altri metalli considerati, eccezion fatta per il Piombo. Il rame, comunque, ha una alta affinità per i leganti organici solubili e la formazioni di questi complessi può crescere notevolmente la mobilità del Rame nei suoli.

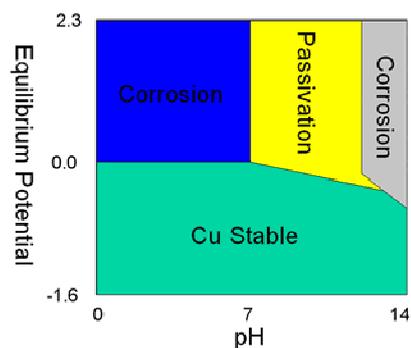


Figura 9 Diagramma di Pourbaix per il sistema acqua-rame

2.7 LO ZINCO

Lo zinco è adsorbito dai minerali argillosi, carbonati o ossidi idrati. Hickey and Kittrick (1984), Kuo et al. (1983), and Tessier et al. (1980) hanno trovato che la maggior percentuale di Zinco totale nei suoli è associata agli ossidi di Ferro e Manganese. La precipitazione non è il solo meccanismo di ritenzione dello Zinco nei suoli dal momento che i composti di Zinco hanno una alta solubilità. L'adsorbimento dello Zinco è incrementato con il pH: la sua idrolisi si ha con un pH maggiore di 7.7 e le specie idrolizzate sono fortemente adsorbite alle superfici del suolo. Lo zinco forma complessi con leganti organici ed inorganici che influenzeranno le sue reazioni di adsorbimento con la superficie del suolo.

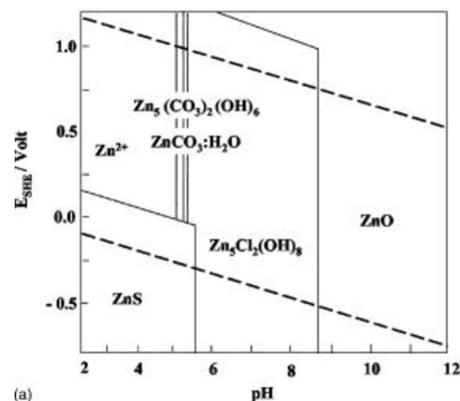


Figura 10 Diagramma di Pourbaix per il sistema acqua-zinco

2.8 IL CADMIO

Il cadmio può essere adsorbito dai minerali di argilla, carbonati o ossidi idrati di ferro e manganese oppure può trovarsi sotto forma di precipitato come carbonato, idrossido e fosfato. Si osserva che il meccanismo di adsorbimento può essere la prima sorgente di rimozione di Cadmio dal suolo (Dudley et al., 1988, 1991).

La più grande percentuale di Cadmio nei suoli e sedimenti inquinati è associata alla frazione scambiabile (Hickey and Kittrick, 1984; Tessier et al., 1980; Kuo et al., 1983). Le concentrazioni di

2.12 IL MERCURIO

La distribuzione del mercurio nei suoli e dei suoi derivati (ioni mercurio) dipende dal pH dei suoli e dal potenziale redox. Tutti i cationi del mercurio sono adsorbiti dai minerali argillosi, ossidi e materia organica. L'adsorbimento cresce strettamente al crescere del pH. I cationi sono anche immobilizzati dalla formazione di diversi precipitati. Lo ione mercurioso precipita con il cloruro, fosfato, carbonato e idrossidi. Solamente il precipitato del fosfato risulta stabile alle concentrazioni comunemente trovate nel suolo. Nei suoli alcalini, lo ione mercurico invece precipita con idrossidi e carbonati per formare una fase solida stabile. Per valori di pH più bassi e alte concentrazioni di cloruri, si può formare HgCl_2 . Il mercurio bivalente può formare anche complessi con materie organiche solubili, cloruri, e idrossidi che possono contribuire alla sua mobilità (Kinniburgh and Jackson, 1978).

In condizioni moderatamente riducenti, sia il mercurio legato organicamente sia i composti del mercurio inorganici possono essere degradati alla forma elementare del mercurio, che, a sua volta, può essere convertito da processi biotici e abiotici in mercurio etile o metile (Roger, 1976, 1977). Sono queste ultime le forme più tossiche del mercurio, dal momento che sono fortemente volatili e solubili in acqua. Griffin and Shimp (1978) hanno stimato che la rimozione di mercurio da un percolato non è dovuta all'adsorbimento delle argille ma piuttosto dalla sua capacità di volatilizzazione e precipitazione. Questa rimozione di mercurio cresce con il pH. Rogers (1979) ha trovato grandi quantità di mercurio volatilizzato nel suolo. La capacità di volatilizzazione è inversamente legata alla capacità di adsorbimento del suolo.

2.13 L'ARSENICO

Nel suolo, l'arsenico esiste sia come arsenato As V (AsO_4^{3-}) sia come arsenite As III (AsO_2^-) che è poi la forma più tossica dell'arsenico. La somiglianza dell'arsenato con i fosfati fa sì che essi abbiano lo stesso comportamento nel suolo: esso forma precipitati insolubili con il ferro (che è in grado di controllare la sua mobilità), alluminio e calcio. Si stima che i composti dell'arsenite siano da 4 a 10 volte più solubili di quelli arsenati. Griffin and Shimp (1978) hanno trovato il massimo adsorbimento del As V per pH pari a 5. L'adsorbimento dell'arsenato da parte dell'alluminio e degli ossidi ferrosi ha mostrato un massimo per pH pari a 3-4 seguito da una graduale diminuzione nell'adsorbimento al crescere del pH (Hingston et al., 1971; Anderson et al., 1976). Il meccanismo di adsorbimento dell' As III è anch'esso fortemente dipendente dal pH. Griffin and Shimp (1978) hanno osservato un aumento nell'adsorbimento da caolinite e montmorillonite per un intervallo di pH compreso tra 3 e 9. Pierce and Moore (1980) hanno trovato che il massimo di adsorbimento di As III da parte dell'ossido di ferro è ad un valore di pH pari a 7. Elkhatib et al. (1984b) hanno trovato che il suo adsorbimento è rapido e irreversibile e ulteriori studi mostrano come l'ossido di Ferro e il pH siano i fattori che maggiormente ne controllano il comportamento.

Sia il pH che le redox sono importanti per una valutazione del destino dell'arsenico nel suolo. Per livelli elevati redox, As V è predominante e la sua mobilità è molto contenuta. Non appena tali livelli diminuiscono, è As III che predomina. La forma ridotta dell'arsenico è maggiormente soggetta alla lisciviazione per la sua alta solubilità, anche se le cinetiche di riduzione sono molto basse. La formazione di As III può anche comportare la volatilizzazione del AsH_3 dai suoli (Woolson, 1977a). In condizioni di alta concentrazione di materiale organico nel suolo, alte temperature, umidità adeguata e attività microbica, la sequenza delle reazioni è condotta attraverso la volatilizzazione e la metilazione (Woolson 1977a). Gli studi hanno mostrato che solo l'1% dell'arsenato di sodio ad una concentrazione di 10 ppm si è volatilizzato in 160 giorni. La perdita di composti organici arsenici dal suolo è maggiore che quella inorganica. L' As III può essere ossidato

in As V e l'ossido di manganese è il primo accettore (Oscarson et al., 1983).

2.14 COMPORTAMENTO DEGLI IDROCARBURI

Nei modelli teorici si tiene conto soprattutto del trasporto diffusivo degli idrocarburi nella matrice e dell'avvezione del flusso idrico attraverso la zona vadosa. Sono parametri molto importanti la diffusività D_i dell'inquinante considerate nella matrice del terreno e il coefficiente di biodegradazione μ_i proprio dell'inquinante e S (massimo profondità di penetrazione raggiunta dalla fonte dell'inquinante nel terreno).

Il valore di D_i , che si misura in m^2/s , per gli idrocarburi varia in dipendenza della granulometria del terreno, che se sabbioso o ghiaioso presenta i valori più alti, compresi fra 15 e 28; questo valore scende a 4 per i terreni meno permeabili.

Invece μ_i ($n/giorni^{-1}$) dipende dalle caratteristiche chimiche del composto, e si attesta intorno a 4/giorno, scostandosi poco da questo valore.

La relazione che può essere utilizzata per valutare le concentrazioni dell'idrocarburo (Kg/m^3) alla profondità z risulta la seguente (J. Gawdikz & M. Zydalo, 2010):

$$C_i(z, t) = \frac{C_{oi} S}{\sqrt{4\pi D_i R_i^2 t}} \exp\left(-\left(\frac{z^2}{4D_i t} + \mu_i t\right)\right)$$

nella quale t è il tempo di migrazione del contaminante corrispondente al momento in cui si misura C_i , R_i è il fattore di ritardo, z la direzione degli idrocarburi e C_{oi} la concentrazione iniziale.

3 BIBLIOGRAFIA

Amonette, J.E. and D. Rai, 1990. Identification of noncrystalline (Fe, Cr)(OH)₃ by Infrared Spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 38(2): 129-136

Anderson, M. C., J. F. Ferguson and J. Gavis. 1976. Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* 54:391-399

Cavallaro, N.; McBride, M.B. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*, v.42, p.550-556, 1978.

Charbeneau R. and Daniel D. E. (in *Handbook of Hydrology*, ed. D. R. Maidment, Mac Graw - Hill, London, 1992

Custodio, E. 1996. Consideraciones sobre el concepto de vulnerabilidad de los acuíferos a la polución. En: *Hidrología Subterránea, Serie Correlación Geológica*, 11. Univ. Nac. Tucumán: 99-122

Domenico P.A. and Schwartz F.W. (1998), *Physical and Chemical Hydrogeology*, John Wiley and Sons, New York.

Dudley, L. M., J. E. McLean, R. C. Sims and J. J. Jurinak. 1988. Sorption of copper and cadmium from the water- soluble fraction of an acid mine waste by two calcareous soils. *Soil Sci.* 145:207- 214

Dudley, L. M., J. E. McLean, T. H. Furst, and J. J. Jurinak.1991. Sorption of Cd and Cu from an acid mine waste extract by two calcareous soils: column studies. *Soil Sci.*151:121-135

Eary, L. E.; Rai, D. (1987).Kinetics of Chromium (II) oxidation to Chromium (IV) by reaction with manganese dioxide. *Sci. Technol.*, 21 , 1187-1193.

Eary, L. E.; Rai, D. (1988). Chromate Removal from Aqueous Wastes by Reduction with Ferrous Ion. *Environ. Sci. Technol.*, 22 , 972.

Elkhatib, E. A., O. L. Bennett and R. J. Wright. 1984b.Arsenite sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc.Am. J.* 48:1025-1030

Gawdzik J. And Zygadło M. (2010), Modelling Transport Of Hydrocarbons In Soil-Water Environment *Ecological Chemistry And Engineering* Vol. 17, No. 3

Green W.H. and Ampt G.A. (1911), *Studies on soil physics*, *J. Agric. Sci.* 4(1) 1-24.

Greppi, M. (1999). *Idrologia*. Hoepli.

Griffin, R. A. and N. F. Shimp. 1978. Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals. EPA-600/ 2-78-157

Hickey, M. G. and J. A. Kittrick. 1984. Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel, and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *J. Environ. Qual.* 13:372-376.

Hingston, F. J., A. M. Posner, and J. P. Quick. 1971.Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. *Faraday Soc.* 52:334-342

Kinniburgh, D. G. and M. L. Jackson. 1978. Adsorption of mercury (II) by iron hydrous oxide gel. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42:45-47

Kotuby-Amacher, J. and R. P. Gambrell. 1988. Factors affecting trace metal mobility in subsurface soils. Editor. *Factors affecting trace metal mobility in subsurface soils*. U. S. Environmental Protection Agency. EPA/600/2-88/ 036

Kuo, S., P. E. Heilman and A. S. Baker. 1983. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter. *Soil Sci.* 135:101-109.

Lindsay, W. L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley and Sons. New York

McBride, M. B. and D. R. Bouldin. 1984. Long-term reactions of copper(II) in a contaminated calcareous soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:56059

- Oscarson, D. W., P. M. Huang, W. K. Liaw and U. T. Hammer. 1983. Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:644-648
- Pierce, M. L. and C. B. Moore. 1980. Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 14:214-216
- Pourbaix, M. (1945). *Thermodynamiques des Solutions Aqueuses Diluées. Représentation Graphique du Role du pH et du Potentiel.* Ph. D. Thesis. Université Libre des Bruxelles
- Puls, R. W. and H. L. Bohn. 1988. Sorption of cadmium, nickel, and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:1289-1292.
- Rogers, R. D. 1979. Volatility of mercury from soils amended with various mercury compounds. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43:289-291
- Rogers, R. D. 1976. Methylation of mercury in agricultural soils. *J. Environ. Qual.* 5:454-458.
- Rogers, R. D. 1977. Abiological methylation of mercury in soil. *J. Environ. Qual.* 6:463-467
- Santillan-Medrano, J. and J. J. Jurinak. 1975. The chemistry of lead and cadmium in soils: solid phase formation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 29:851-856
- Sass, B. M.; Rai, D. (1987). Solubility of Amorphous Chromium(III)-Iron(III) Hydroxide Solid Solutions. *Inorg. Chem.*, 26 , 2228.
- David C. Schroeder and G. Fred Lee (1975) Potential transformations of chromium in natural waters
- Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace metals. *Anal. Chem.* 51:844-850.
- Van Genuchten, M.Th., (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 892-898
- U.S.EPA (1994) "Soil Screening Guidance: Technical Background Document".
- Woolson, E. A. 1977a. Fate of arsenicals in different environmental substrate. *Environ. Health Perspect.* 19:73- 81