

The role of diffusion in contaminant migration through soil barriers

M. MANASSERO*, C.D. SHACKELFORD**

ABSTRACT. This paper describes the role of diffusion in governing the transport of contaminants through soil (mineral) barriers (e.g., soil liners and slurry walls). The specific topics covered include the significance of diffusive transport through porous media, the relative significance of the various parameters affecting contaminant migration, and the effects of various modelling assumptions for the design of soil barriers.

Charts for preliminary design utilizing dimensionless parameters are presented for the purpose of illustrating the role of diffusive transport through soil barriers for both transient and steady-state conditions for three different waste containment scenarios: (1) pure diffusion, (2) diffusion and advection in the same direction, and (3) diffusion against advection.

The design charts allow for analyses to determine the basic features of a barrier referring to either contaminant concentration or contaminant mass flux. The analyses show that a low hydraulic conductivity for the soil is a necessary, but not sufficient, condition for the design of a successful barrier. Failure to recognize the role of diffusion in barrier design can lead to extremely unconservative designs. The assumption of steady-state seepage flow of the solvent (water) and the boundary conditions employed in the analysis methods are shown to be approximations for actual field conditions, but are useful in terms of providing simplified assessments of barrier performance.

Emphasis is placed on conservative assumptions when the proposed analytical models are used. A laboratory method for measuring effective diffusion coefficients and the application of measured values for design of soil barriers also are illustrated.

1. Introduction

Over the past decade or so, numerous studies have indicated that diffusion may be a significant, if not dominant, transport process in fine-grained soils used for waste containment barriers [e.g., GOODALL and QUIGLEY, 1977; DESAULNIERS *et al.*, 1982, 1986; CROOKS and QUIGLEY 1984; QUIGLEY and ROWE, 1986; QUIGLEY *et al.*, 1987; JOHNSON *et al.*, 1989]. Based on this evidence, it appears that a low hydraulic conductivity is a necessary, but not sufficient, condition to assure adequate performance of soil barriers (e.g., compacted clay liners or slurry walls).

The purpose of this paper is to describe the role of diffusion in governing the migration of contaminants through soil barriers used for waste containment. Analyses are presented for simplified boundary conditions associated with waste containment scenarios to illustrate the influence and significance of diffusive transport.

2. Transport processes

In the absence of coupled flow processes (e.g., osmosis), the migration of contaminants in homogeneous, saturated soil is governed by three transport processes, viz., advection, diffusion, and dispersion. Mass flux of solute (contaminant) due to advection, J_a , is given by:

$$J_a = qc = nvc = (-K \nabla h) c \quad (1)$$

where q is the Darcian or fluid flux, c is the solute

concentration in the pore liquid, n is the soil (barrier) porosity, v is the average linear or seepage velocity, K is the hydraulic conductivity (permeability) of the soil (barrier), and ∇h is the gradient in total head, h . The diffusive mass flux is given by Fick's first law, or:

$$J^* = -nD^* \nabla c \quad (2)$$

where ∇c is the concentration gradient and D^* is the effective diffusion coefficient for diffusion in soil, or:

$$D^* = \tau D_o \quad (3)$$

In Eq. (3), τ is the apparent tortuosity factor (< 1) to account primarily for the tortuous nature of the migration pathways in soil and D_o is the diffusion coefficient in aqueous or free solution [SHACKELFORD and DANIEL, 1991a]. Since $\tau < 1$, diffusive mass transport is slower in soil than in aqueous solution.

The dispersive flux (also known as mechanical dispersion), J_d , takes into account the spreading of the solute due to the differences in the flow velocity in the single pore channels with respect to the average direction and magnitude of the seepage velocity in the porous medium (for more details see BEAR [1979]; FREEZE and CHERRY [1979]). The dispersive flux commonly is assumed to have the same form as Fick's first law for diffusion, or:

$$J_d = -nD \nabla c \quad (4)$$

where D is the (mechanical) dispersion coefficient.

* Dipartimento di Scienze dei Materiali e della Terra - Università di Ancona.

** Department of Civil Engineering Colorado State University, Fort Collins - USA.

However, as already mentioned, the dispersive flux is attributed to variations in seepage velocity during migration, as opposed to variations in concentration. As a result, the dispersion coefficient usually is correlated with the seepage velocity as follows:

$$D = \alpha v \quad (5)$$

where α is the dispersivity of the porous medium. Based on Eqs. (4) and (5), dispersion increases as the seepage velocity, and vice versa. Therefore, at the low seepage velocities associated with flow through low permeability soil barriers, mechanical dispersion can be considered to be negligible [MITCHELL, 1992], and the total solute flux, J , can be taken as the sum of the advective and diffusive solute fluxes, or:

$$J = J_a + J^* = n (vc - D^* \nabla c) \quad (6)$$

For transient migration, the conservation of mass, (represented by the equation of continuity, FREEZE and CHERRY [1979]), states that:

$$nR \frac{\partial c}{\partial t} = - \nabla \cdot J \pm S \quad (7)$$

where S is a source/sink term and R is the retardation factor given by:

$$R = \frac{v}{v_c} \quad (8)$$

where v_c is the velocity of the center of mass of the contaminant [FREEZE and CHERRY, 1979; SHACKELFORD, 1993]. The retardation factor accounts for linear and reversible adsorption of solutes to the surfaces of soil particles and other soil or mineral constituents (e.g., organic matter, cement) during migration through the porous medium. For solutes subjected to adsorption, $R > 1$; otherwise, $R = 1$. As a result, the migration front for adsorbing contaminants lags the seepage front, whereas the migration front for non-adsorbing solutes is the same as the seepage front. In the absence of sources/sinks ($S=0$), the combination of Eqs. (6) and (7) results in an advection-diffusion equation for transient solute migration, or:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D^* \nabla^2 c - v \nabla c \quad (9)$$

Solutions to Eq. (9) can be used to model advective-diffusive transport of miscible contaminants (solute) through porous media. However, such models are limited by the assumptions inherent in the derivation of Eq. (9). Besides the assumptions that $D=S=0$ and linear reversible adsorption reactions, application of Eq. (9) implies a homogeneous, isotropic, and incompressible porous medium, steady-state seepage, and an incompressible fluid.

3. Waste containment scenarios

With respect to waste containment by engineered soil barriers, three scenarios are important [SHACKELFORD, 1989; 1993]: (1) pure diffusion, (2) diffusion with positive advection, and (3) diffusion with negative advection. Each of these three scenarios is illustrated with respect to compacted clay liners and slurry walls in Fig. 1. The pure diffusion case results when there is no head difference across a soil barrier and, therefore, the advective flux is zero. However, due to the concentration gradient established across the soil barrier, contaminants still migrate from the containment side (c_0) to the external side ($c_1 < c_0$) of the barrier due to diffusion. This situation may result when a soil barrier is placed below the water table or when a slurry wall is placed around an existing contaminated area, e.g., for remediation.

The cases of diffusion with positive and negative advection result when a hydraulic gradient exists in the same or opposite direction, respectively, as the direction of the concentration gradient. Examples for the case of diffusion with positive advection are when the clay liner is placed above the water table or when the contaminated area, contained by the slurry wall, is not capped and infiltration (e.g., rainfall) accumulates in the containment area. Examples for the case of diffusion with negative advection are when a clay liner is placed below the water table, or over an artesian aquifer and when the groundwater table, within a contaminated area contained by a slurry wall, is lowered (e.g., by pumping) to induce inward advective flux [GRAY and WEBER, 1984; MANASSERO, 1991; MANASSERO and PASQUALINI, 1992]. Due to the nature of the problem, i.e., waste containment, diffusive flux conditions always exist. In the following analyses of the containment barrier systems, the internal pollutant concentration (upper boundary condition), c_0 , is always kept constant as a conservative assumption, whereas two different limit conditions are considered for the external pollutant concentration (lower boundary condition), c_1 , i.e.:

- transient conditions in which the concentration at an infinite distance from the barrier is zero (i.e., $c(x=\infty, t)=0$) and $c_1=f(t)$ at the outside end of the barrier, and
- steady-state mass flux conditions in which c_1 is

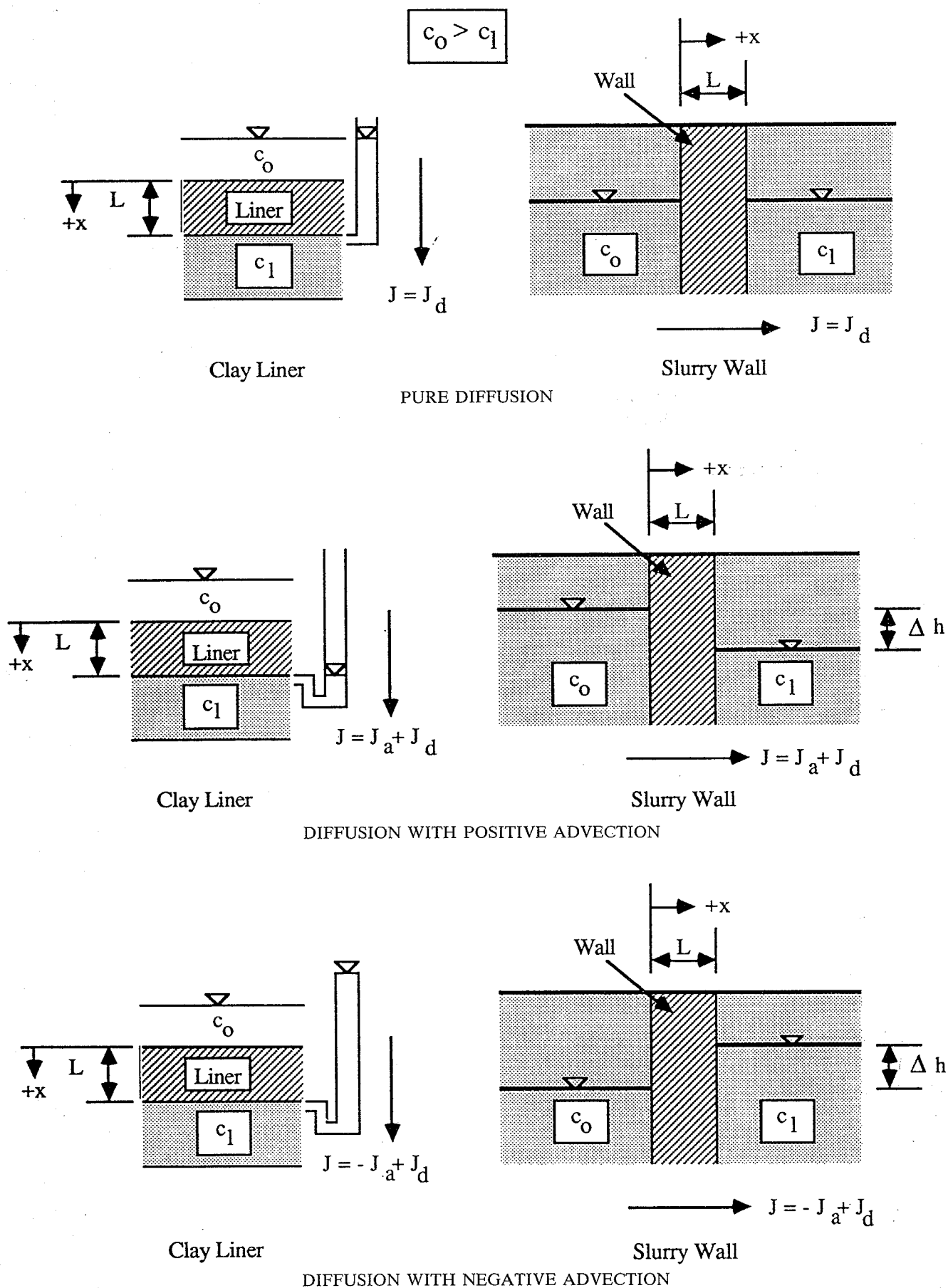


Fig. 1 - Waste containment scenarios for soil barriers [after SHACKELFORD, 1988; 1993].

Fig. 1 - Barriere per il contenimento di inquinanti; condizioni al contorno [da SHACKELFORD, 1988; 1993].

maintained constant at the outside end of the barrier.

4. Analytical models

For many practical situations, one-dimensional transport considerations are sufficient for describing the migration of contaminants through soil barriers used for waste containment. For one-dimensional transport in the x -direction, Eq. (9) becomes:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10)$$

There are many analytical solutions to Eq. (10) depending on the initial and boundary conditions.

In the present case, the following initial and boundary conditions are assumed to apply for the general solution of the transient problem:

$$\left. \begin{aligned} c(x, t=0) &= 0 \\ c(x=0, t) &= c_o \\ c(x=\infty, t) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Combination of Eqs. (10) and (11) results in the following analytical model for advective-diffusive transport [e.g., OGATA and BANKS, 1961; OGATA, 1970; BEAR, 1972; 1979; FREEZE and CHERRY, 1979; VAN GENUCHTEN and ALVES, 1984]:

$$\frac{c(x=L, t)}{c_o} = \frac{c_1}{c_o} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{RL - vt}{2\sqrt{D^* Rt}} \right) + \exp \left(\frac{vL}{D^*} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{RL + vt}{2\sqrt{D^* Rt}} \right) \right\} \quad (12)$$

where c_1/c_o is the «relative concentration, RC», defined as the solute concentration at a distance, L , and time, t , relative to a constant inflow concentration, c_o , and erfc is the complementary error function given by CARSLAW and JAEGER [1959], among others. For applications, it is convenient to write Eq. (12) in terms of dimensionless parameters as follows:

$$\frac{c_1}{c_o} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{1-T}{2\sqrt{T/P}} \right) + \exp(P) \operatorname{erfc} \left(\frac{1+T}{2\sqrt{T/P}} \right) \right\} \quad (13)$$

where T is the «advective time factor», and P is the Peclet number defined with respect to seepage

velocity, diffusion coefficient and the distance, L , or:

$$T = \frac{vt}{RL} = \frac{v_c t}{L}; \quad P = \frac{vL}{D^*} \quad (14)$$

The advective time factor, T , represents the pore volumes of solvent (water) flow for a column of length, L , divided by the retardation factor, R . Therefore, T equals the pore volumes of flow for a nonreactive solute ($R=1$), whereas the product RT equals the pore volumes of solvent flow for a reactive solute ($R>1$).

In the present study, Eqs. (12) or (13) are applied to describe transport only through a soil barrier of finite thickness, L . The upper boundary condition, assuming a constant source concentration, c_o , is believed to be always conservative. The lower boundary condition, assuming a semi-infinite soil barrier, is not always appropriate; however, this assumption has been shown to result in relatively small errors ($<5\%$) when Eqs. (12) or (13) are applied to describe miscible transport through finite laboratory columns [VAN GENUCHTEN and PARKER, 1984] and therefore, should be applicable to finite barriers under similar conditions.

In the case of steady-state concentration, Eq. (10) becomes:

$$D^* \frac{d^2 c}{dx^2} - v \frac{dc}{dx} = 0 \quad (15)$$

The general solution of Eq. (15) has the following form:

$$c = A + B \exp \left(\frac{vx}{D^*} \right) \quad (16)$$

where A and B are constants of integration.

As previously mentioned, the following boundary conditions are assumed to apply for steady-state conditions:

$$\left. \begin{aligned} c(x=0) &= c_o = \text{constant} \\ c(x=L) &= c_1 = \text{constant} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Combination of Eqs. (16) and (17) leads to the following closed-form solution for the general concentration, c , as a function of the distance in the barrier, x , or:

$$c = \frac{c_o \exp(P) + (c_1 - c_o) \exp \left(\frac{vx}{D^*} \right) - c_1}{\exp(P) - 1} \quad (18)$$

Eq. (18) will be used in the following sections to describe long-term, steady-state conditions across the barrier scenario being considered.

5. Pure diffusion

For the case of pure diffusion, there is no seepage velocity (i.e., $v=0$) and Eq. (10) reduces to Fick's second law for diffusion in soil, or:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (19)$$

and the analytical model for pure diffusion results when $v=0$ is substituted into Eq. (12), or:

$$\frac{c_1}{c_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{RL}{2\sqrt{D^*Rt}} \right) \quad (20)$$

The effective diffusion coefficients for most miscible contaminants in saturated soils range from 10^{-6} cm²/s (0.003154 m²/yr) to 10^{-5} cm²/s (0.03154 m²/yr), with a reasonable estimate for a nonreactive contaminant (e.g., Cl⁻) of 5×10^{-6} cm²/s (0.01577 m²/yr) [SHACKELFORD, 1991; SHACKELFORD and DANIEL, 1991 a]. Based on this value for D^* and on Eq. (20), relative solute concentrations, RC ($=c_1/c_0$) for the outflow end of a containment barrier have been plotted for a 100 yr period as a function of barrier thickness for nonreactive contaminants ($R=1$) in Fig. 2. Since the values for RC in Fig. 2 represent concentrations which may exceed allowable levels in many instances, diffusion through low-permeability barriers can be a significant transport process, especially for relatively thin barriers (i.e., $L \leq 1$ m).

In order to evaluate the effect of pure diffusive transport for other values of D^* , R , and L , it is convenient to re-write Eq. (20) as follows:

$$\frac{c_1}{c_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{2\sqrt{T^*}} \right) \quad (21)$$

where T^* is a dimensionless «diffusive time factor», or:

$$T^* = \frac{D^*t}{RL^2} \quad (22)$$

Therefore, RC is related uniquely to T^* through Eq. (21), as shown in Fig. 3. Based on Eqs. (21) and (22), it is apparent that the time, t , required to reach a given value of RC and, therefore, T^* , will decrease as R and L decrease and/or D^* increases, with the effect of the barrier thickness (L) being the most significant factor.

In some instances, the solute flux, rather than the solute concentration, is a more pertinent parameter. The time-dependent diffusive solute flux can be evaluated by differentiating Eq. (12) with respect to « x », and substituting the result into Eq. (2) [SHACKELFORD, 1990], or:

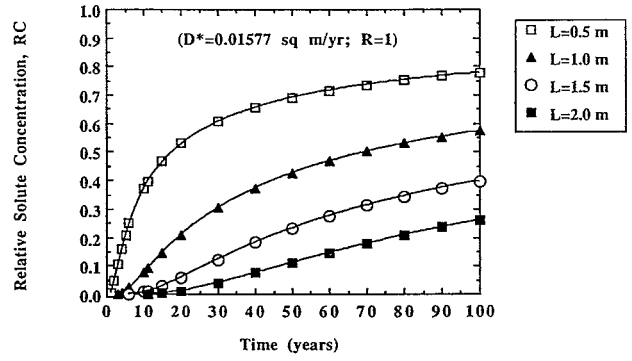


Fig. 2 - Effect of barrier thickness for breakthrough time versus relative concentration due to pure diffusive transport.

Fig. 2 - Influenza dello spessore della barriera sul tempo di attraversamento in funzione della concentrazione relativa nel caso di diffusione semplice.

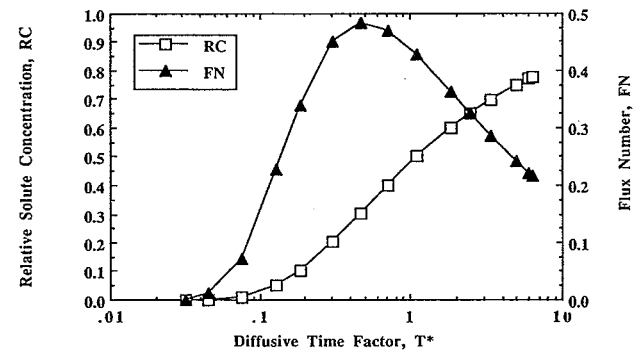


Fig. 3 - Diffusive time factor (Eq. 22) versus relative concentration ($=c_1/c_0$) and flux number (Eq. 25) for pure diffusive transport.

Fig. 3 - Fattore tempo diffusivo (Eq. 22) e numero di flusso (Eq. 25) in funzione della concentrazione relativa ($=c_1/c_0$) nel caso di diffusione semplice.

$$J^*(x=L, t) = \frac{1}{2} D^* n c_0 \left\{ \frac{2 \exp \left[- \left(\frac{RL - vt}{2\sqrt{D^*Rt}} \right)^2 \right]}{\sqrt{\pi \frac{D^*}{R} t}} - \frac{v}{D^*} \exp \left(\frac{vL}{D^*} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{RL + vt}{2\sqrt{D^*Rt}} \right) \right\} \quad (23)$$

For the case of pure diffusion, v equals zero and Eq. (23) may be written in terms of dimensionless parameters as follows [SHACKELFORD, 1990]:

$$FN = \frac{\exp \left[- \left(\frac{1}{2\sqrt{T^*}} \right)^2 \right]}{\sqrt{\pi T^*}} \quad (24)$$

where FN is a dimensionless flux number defined as follows [SHACKELFORD, 1990]:

$$FN = \frac{J^*L}{nD^*c_0} \quad (25)$$

Based on Eqs. (24) and (25), the flux number also is related uniquely to the diffusive time factor, T^* . As a result, values of FN versus T^* also are plotted in Fig. 3.

Based on the plot of FN versus T^* in Fig. 3, FN increases to a maximum value of about 0.484 as T^* increases to a value of 0.498 and then FN decreases with increasing T^* values. This trend indicates that the diffusive solute flux increases until the concentration, at a distance L , begins to increase in a way such that the concentration gradient, $-\partial c/\partial x$, at $x=L$, begins to decrease. As equilibrium conditions are approached (i.e., as $t \rightarrow \infty$), $-\partial c/\partial x \rightarrow 0$ and the diffusive migration process stops.

If the concentration at the lower boundary, c_1 , is flushed continuously (e.g., by natural groundwater flow tangential to the external barrier surface), such that the outside barrier concentration is maintained at a constant value $c_1 < c_0$, then a steady-state condition eventually will result for the case of pure diffusion [SHACKELFORD, 1993].

Under steady-state diffusive flux conditions, a linear distribution of concentration results across the soil barrier, or:

$$c = c_0 + \left(\frac{c_1 - c_0}{L} \right) x \quad (26)$$

Eq. (26) results from placing $v=0$ (pure diffusion) in the general solution for steady-state conditions, Eq. (15), and performing the required integration. The steady-state diffusive flux under these conditions is given by:

$$J^* = -nD^* \left(\frac{c_1 - c_0}{L} \right) \quad (27)$$

In terms of flux number, the steady-state diffusive flux for this case is given by:

$$FN = 1 - \frac{c_1}{c_0} \quad (28)$$

or in the case of $c_1=0$, $FN=1$. Therefore, the steady-state mass flux, under the conditions where $c_1=0$, results in about double the maximum diffusive mass flux ($FN=0.484$) given by transient conditions assuming a semi-infinite barrier, all other conditions being equal.

6. Diffusion with positive advection

For the more common case of diffusion with positive advection (see Fig. 1), Eqs. (12) and (13) may be used directly to solve for the relative solute con-

centration, $RC (=c_1/c_0)$, at a distance L as a function of time. This procedure has been followed in terms of dimensionless parameters and the results for high and low Peclet numbers are plotted in Figs. 4a and 4b, respectively. Similar plots are provided by BEAR [1972; 1979]; and SHACKELFORD [1990; 1992]. As indicated in Fig. 4, diffusion becomes more significant relative to advection as the value of P decreases and breakthrough of the contaminant occurs sooner in terms of the advective time factor, T , for a given value of RC . This trend is further illustrated in Fig. 5 where P values versus T values have been plotted for relative solute concentrations, $RC (=c_1/c_0)$, of 0.01, 0.1, and 0.5. This trend previously has been noted elsewhere [BIGGAR and NIELSEN, 1961; DE WEIST, 1965; SHACKELFORD, 1988; 1992].

Based on the above trend, it might be concluded that diffusion-dominated transport results in earlier breakthrough of the contaminant than advection-dominated transport. However, this conclusion is valid only when the results are plotted in terms of dimensionless time, T . When the results are plotted in terms of real time, t , the reverse trend is apparent as shown in Fig. 6. The data for Fig. 6 are based on a barrier thickness of 1 m and D^* of $0.01577 \text{ m}^2/\text{yr}$ ($5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).

The significance of the above trends is shown in Fig. 7 where the times required for a nonreactive ($R=1$) miscible contaminant to reach relative solute concentrations, RC , of 0.01, 0.1, and 0.5 at the effluent end of a 1-m thick soil barrier based on both pure diffusive transport and advective plus diffusive transport are plotted as a function of the seepage velocity, v . In addition, the transit times based on purely advective transport, i.e.,

$$t = \frac{L}{v_c} \quad (29)$$

where v_c is given by Eq. (8), also are plotted for comparison. In the case of pure advection (also commonly known as «piston» or «plug» flow), all of the contaminant reaches the distance L at the same time and, therefore, RC goes from a value of zero to a value of 1 «instantaneously». Based on the plots in Fig. 7, the advective plus diffusive transport times approach the times for pure diffusive transport as the seepage velocity decreases, as might be expected from intuition.

However, the transit times based solely on advective transport (Eq. 29) increase beyond those times predicted by pure diffusive transport as the seepage velocity decreases. Therefore, as the seepage velocity (or P) decreases, breakthrough of solutes under purely diffusive transport conditions requires

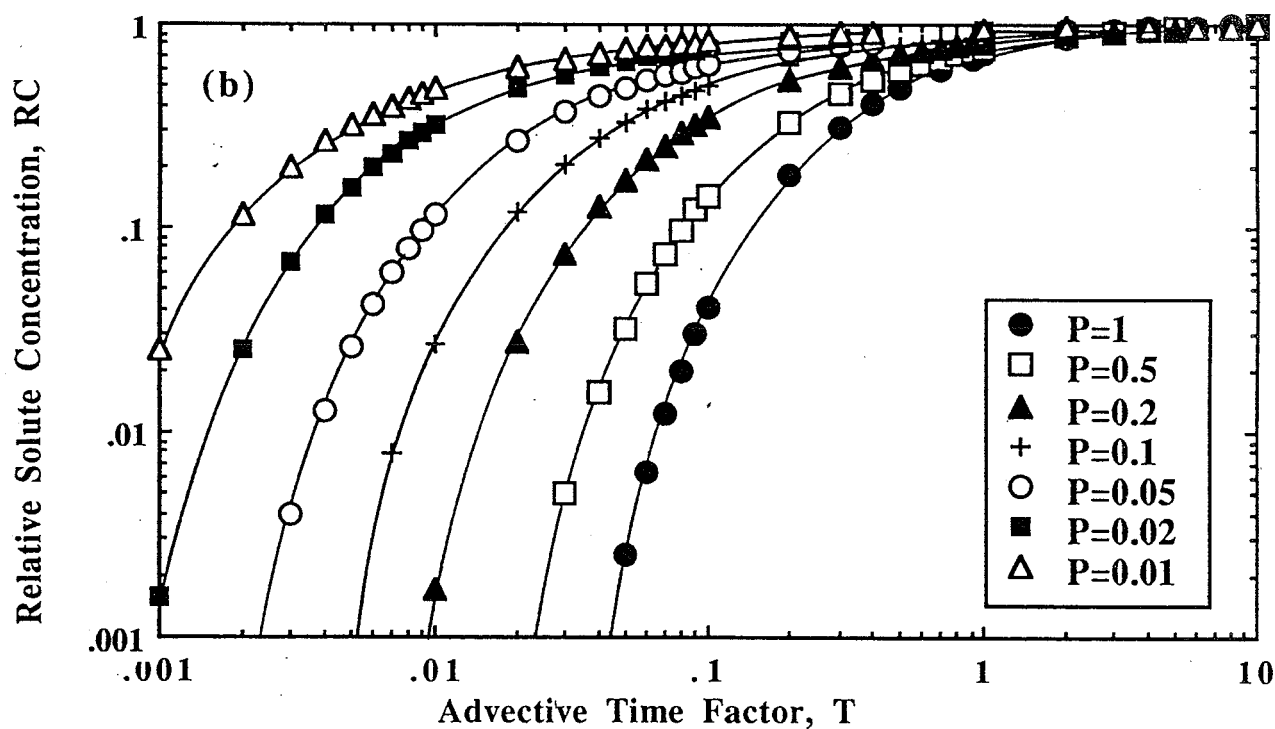
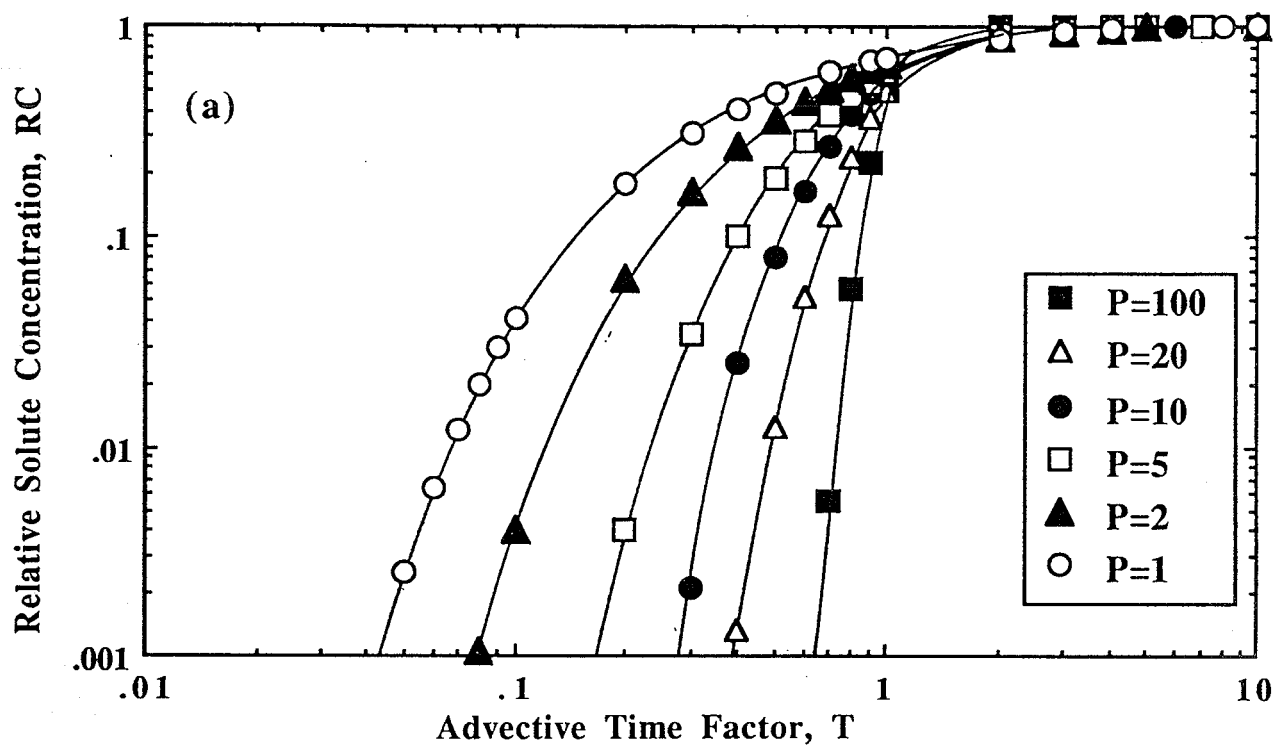


Fig. 4 - Advective time factor (Eq. 14) versus relative concentration ($=c_1/c_0$) for diffusion with positive advection as a function of Peclet number (Eq. 14): (a) high Peclet numbers; (b) low Peclet numbers [after SHACKELFORD, 1990; 1992].

Fig. 4 - Fattore tempo convettivo (Eq. 14) in funzione della concentrazione relativa (c_1/c_0) per diversi valori del numero di Peclet (Eq. 14) nel caso di diffusione con convezione positiva: (a) Numeri di Peclet elevati; (b) numeri di Peclet ridotti [da SHACKELFORD, 1990; 1992].

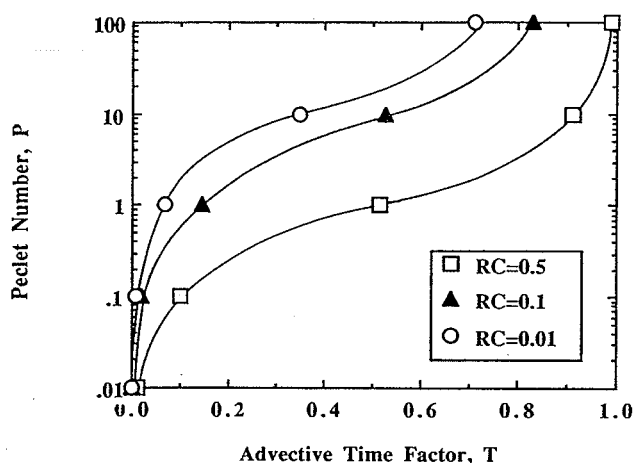


Fig. 5 - Advective time factor (Eq. 14) versus Peclet number (Eq. 14) as a function of relative concentration for diffusion with positive advection.

Fig. 5 - Fattore tempo convettivo (Eq. 14) in funzione del numero di Peclet (Eq. 14) per diversi valori di concentrazione relativa nel caso di diffusione con convezione positiva.

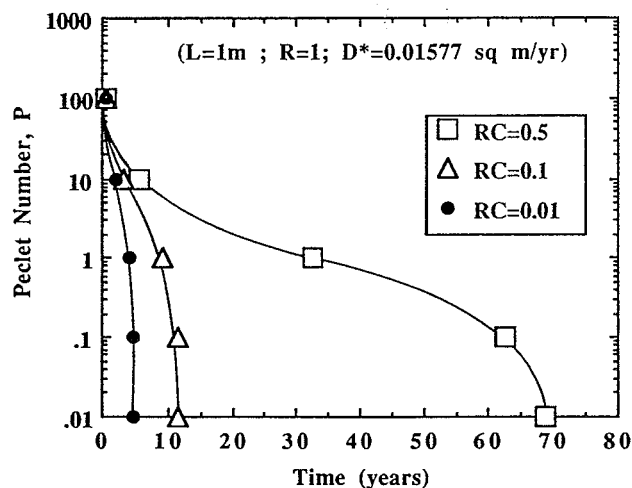


Fig. 6 - Breakthrough time versus Peclet number (Eq. 14) as a function of relative concentration for diffusion with positive advection.

Fig. 6 - Tempo di attraversamento in funzione del numero di Peclet (Eq. 14) per diversi valori di concentrazione relativa nel caso di diffusione con convezione positiva.

$(L=1m; R=1; D^*=0.01577 \text{ sq m/yr})$

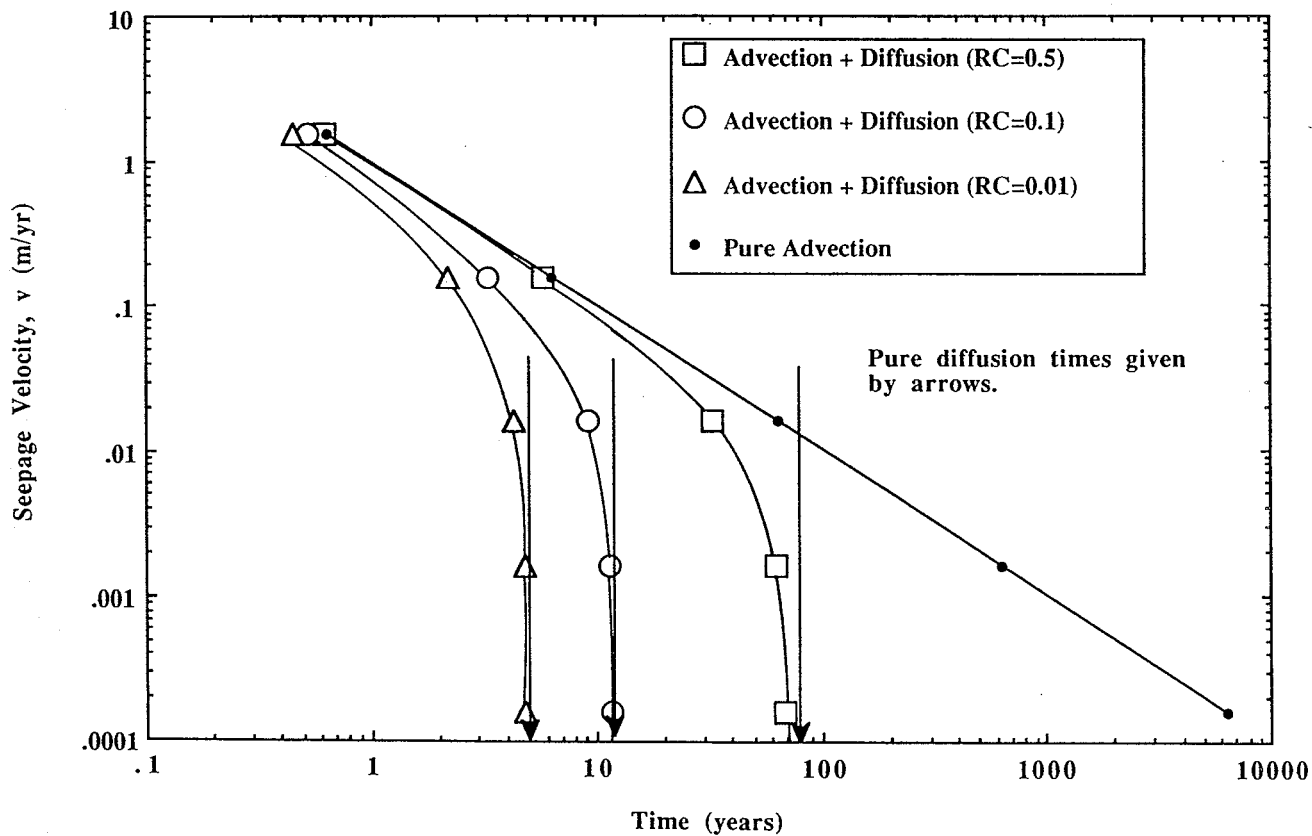


Fig. 7 - Breakthrough time as a function of barrier seepage velocity for pure diffusion, pure advection, and diffusion with positive advection [after SHACKELFORD, 1988].

Fig. 7 - Tempo di attraversamento in funzione della velocità di filtrazione attraverso la barriera nei casi di diffusione semplice, convezione semplice e diffusione con convezione positiva [da SHACKELFORD, 1988].

more time than under diffusive plus positive advective transport conditions, but less time than would be predicted under purely advective transport conditions. Since the best barrier that can be constructed under the current scenario is a diffusion-controlled barrier, barrier designs based solely on advective transport (i.e., Darcy's law) are not only incorrect but also are unconservative.

The obvious conclusion from this analysis is that a low permeability for a soil barrier is a *necessary*, but not *sufficient*, condition for the design of soil barriers under the influence of both advective (positive) and diffusive transport processes. Failure to account properly for the effect of diffusion at low flow rates can lead to potentially dangerous consequences.

As with pure diffusive transport conditions, it may be more practical to evaluate the transport of contaminants through a barrier in terms of mass flux, as opposed to concentration, for the case of diffusion with positive advection. This evaluation has been presented by SHACKELFORD [1992] in terms of a dimensionless relative flux, RF, defined as follows:

$$RF = \frac{J}{qc_0} = \frac{J_a + J^*}{qc_0} = \frac{\frac{J_a}{c_0} + \frac{J^*}{c_0}}{q} \quad (30)$$

where J_a is given by combining Eqs. (1) and (12), J^* is given by Eq. (23), and qc_0 represents the steady-state advective transport of the contaminant at c_0 concentration. Values of RF versus the advective time factor, T , for high and low Peclet numbers are plotted in Figs. 8a and 8b, respectively. For advective-dominated transport conditions (high P values), the diffusive flux, J^* , provides a negligible contribution to the total solute flux, J , and the RF value gradually increases to a value of 1.0, as shown in Fig. 8a. As diffusion becomes more significant relative to advection (i.e., as P decreases), the advective flux becomes negligible relative to the diffusive flux and, at early times, T , the value of RF exceeds unity. However, as steady-state transport conditions are approached (i.e., at long times), the value of RF necessarily must decrease to 1.0 corresponding to the advective steady-state mass flux, qc_0 .

For the steady-state conditions given by Eq. (17), the total solute flux (advective plus diffusive flux) can be evaluated by differentiating Eq. (18) with respect to « x », letting $x=L$, and substituting the result into Eq. (6), or:

$$J = nv \frac{c_0 \exp(P) - c_1}{\exp(P) - 1} \quad (31)$$

In terms of relative solute flux, Eq. (30), the total solute flux, Eq. (31), is represented as follows:

$$RF = \frac{\exp(P) - (c_1/c_0)}{\exp(P) - 1} = \frac{\exp(P) - RC}{\exp(P) - 1} \quad (32)$$

Relative flux values determined with Eq. (32) for $c_1=0$ are plotted for comparison in Fig. 9. For diffusion-dominated transport, the RF value from Eq. (32) is almost twice the RF peak value given by Eqs. (23) and (30) for the case of pure diffusion. As advection becomes more significant, the steady-state and transient solutions give the same results for RF in the case of long-term conditions.

The relative solute flux, RF, as given by Eq. (32), also is plotted versus Peclet number, P , for several different ratios of relative concentrations, RC ($=c_1/c_0$), in Fig. 9. For the diffusion plus positive advection scenario, $RF \rightarrow 1$ for $P \rightarrow \infty$ (i.e., the total solute flux is mainly advective, whereas for $P=0$ (Fig. 9b), $RF \rightarrow \infty$ (i.e., the total solute flux is mainly diffusive) and tends to approach the values given by Eq. (27). Of course, when $c_1/c_0=1$, only advective flux is possible and, therefore, $RF=1$ for all P values.

As illustrated in Fig. 9, mass flux values, based on Eq. (32) for the case of steady-state conditions with constant concentrations at the upper and lower barrier surfaces, are significantly greater, when RC is maintained low, than the maximum short-term flux values based on the analytical solution for the transient problem shown in Fig. 8. For example, for $P=0.05$ ($1/P=20$) and $RC=0$, RF for the steady-state conditions (Fig. 9a) is approximately 20, whereas the maximum RF for the transient conditions (Fig. 8b) is only about 10. Therefore, the use of transient equations to describe the long-term mass flux is unconservative for the case of diffusion with positive advection when a flushing action is apparent at the lower or external boundary of barrier.

7. Diffusion with negative advection

The case of diffusion with negative advection (see Fig. 1) is becoming significant from a practical standpoint as more remediation schemes are requiring the placement of a slurry wall around an existing contaminated area integrated by internal dewatering systems. This case was previously analyzed by GRAY and WEBER [1984] simply by utilizing Eq. (12) with a positive hydraulic gradient, i ($=\Delta h/L$), resulting in an inward (negative) seepage velocity or advective flux and in an outward (posi-

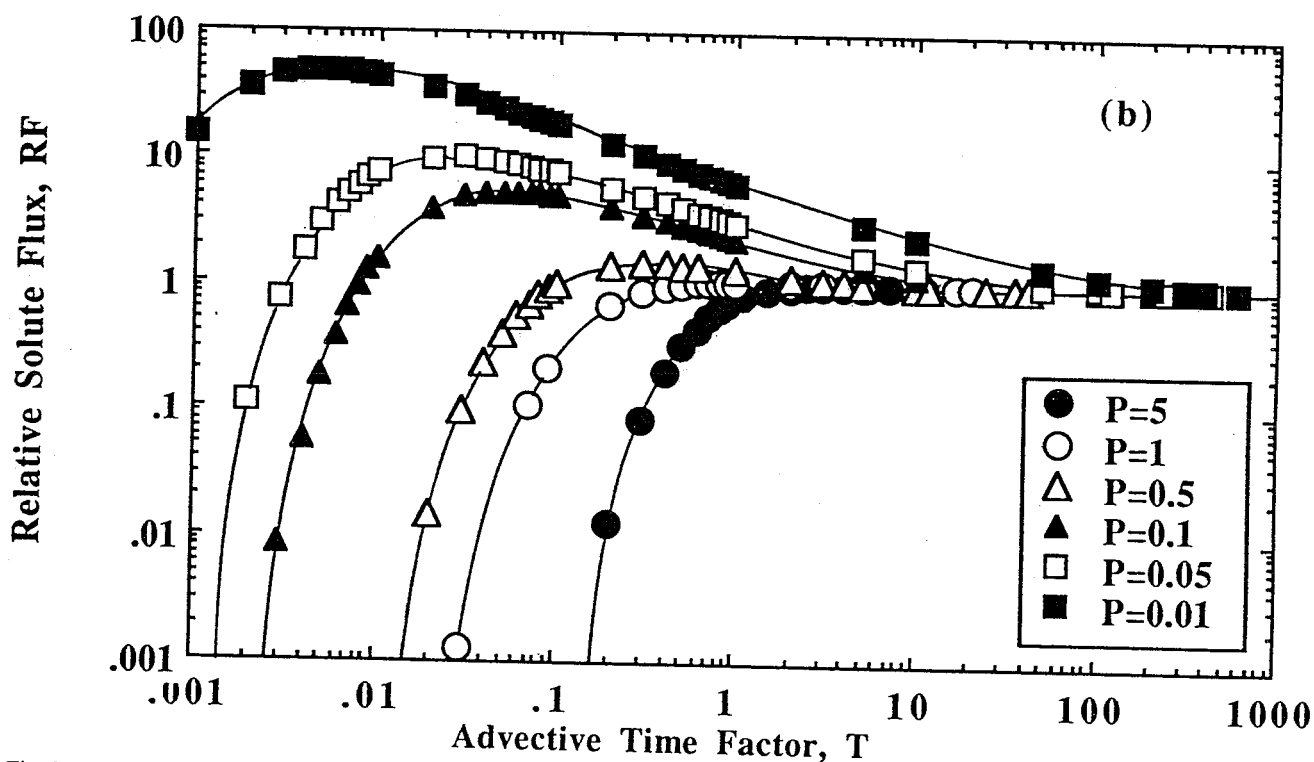
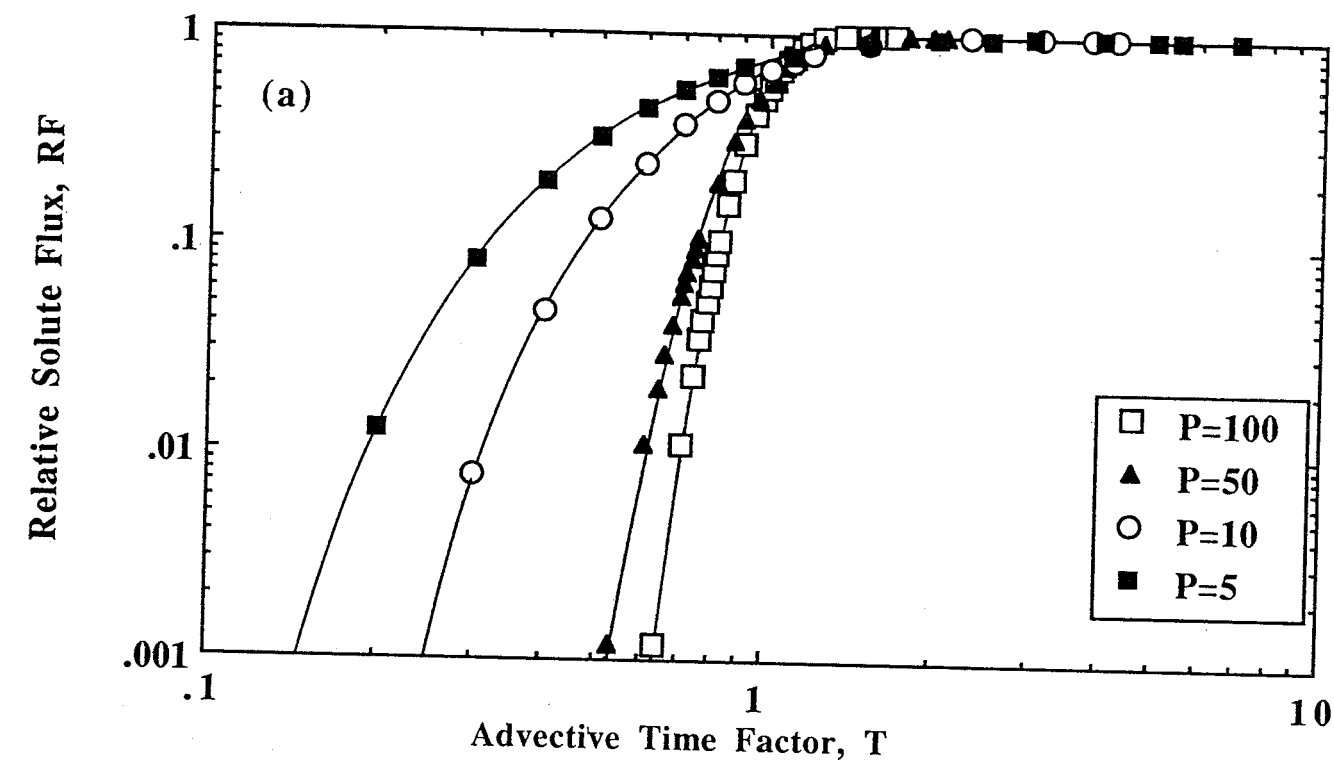


Fig. 8 - Advective time factor (Eq. 14) versus relative solute flux (Eq. 30) for diffusion with positive advection as a function of Peclet number (Eq. 14): (a) high Peclet numbers; (b) low Peclet numbers [after SHACKELFORD, 1990, 1992].

Fig. 8 - Fattore tempo convettivo (Eq. 14) in funzione del flusso relativo di soluto (Eq. 30) nel caso di diffusione con convezione positiva per diversi valori del numero di Peclet (Eq. 14): (a) numeri di Peclet elevati; (b) numeri di Peclet ridotti [da SHACKELFORD, 1990, 1992].

Diffusion with Positive and Negative Advection

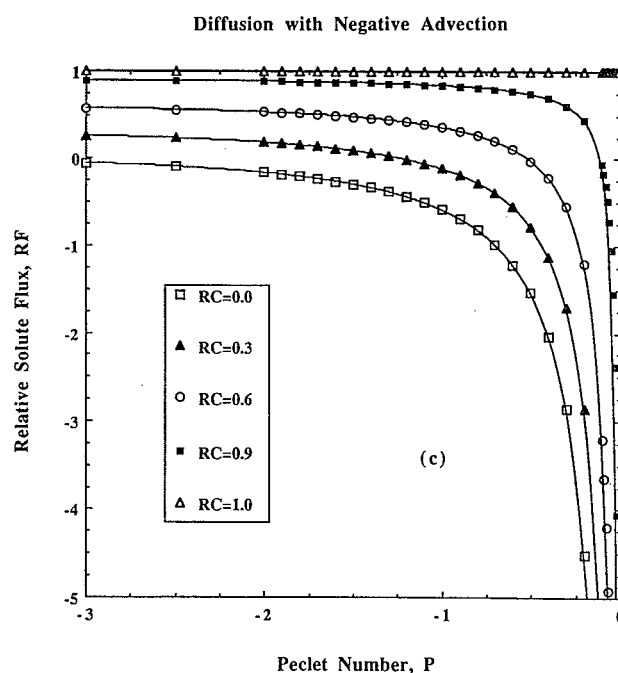
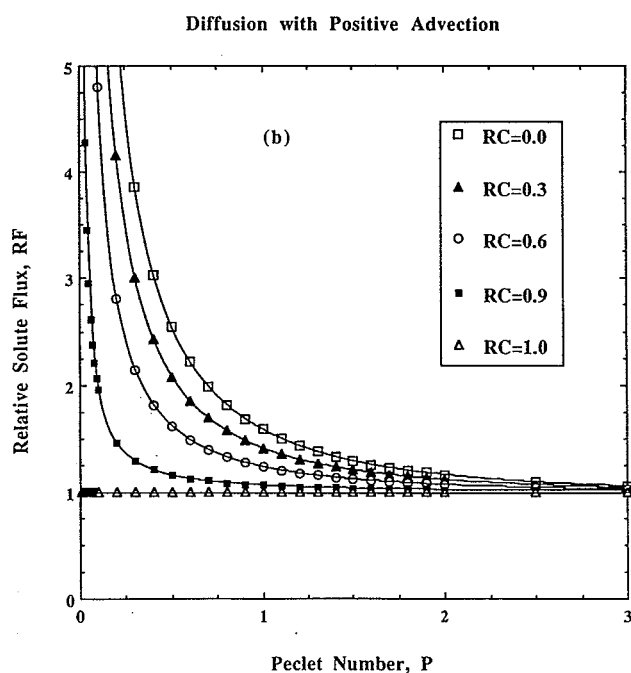
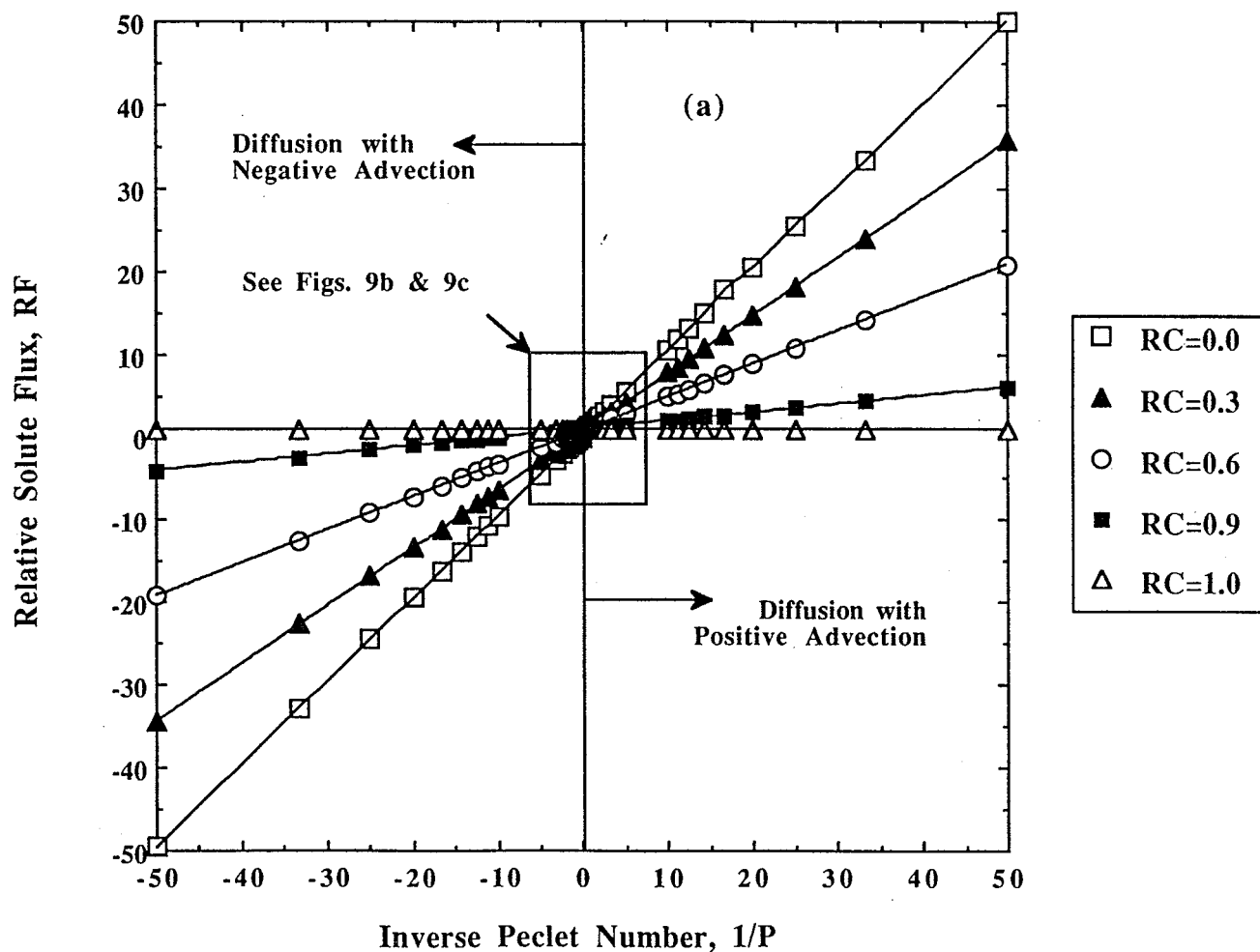


Fig. 9 - Relative solute flux (Eq. 30) as a function of relative concentration ($=c_1/c_0$) for steady-state transport conditions: (a) diffusion with both positive and negative advection; (b) diffusion with positive advection; (c) diffusion with negative advection.

Fig. 9 - Flusso relativo di soluto (Eq. 30) in funzione della concentrazione relativa ($=c_1/c_0$) per condizioni stazionarie: (a) diffusione con convezione positiva e negativa; (b) diffusione con convezione positiva; (c) diffusione con convezione negativa.

tive) diffusive flux. Their analysis is presented in the present study in terms of the effect of the Peclet number, P , on the relative solute concentration, RC , at $x=L$, as a function of the advective time factor, T , as shown in Fig. 10. The values of both T and P are negative in this case since the value of v (or q) is negative; i.e., a negative value of T will equate to positive values for elapsed time, t , since v is also negative, whereas a negative value of P simply means that advection is in a direction opposite to diffusion (see Eq. 14). As expected, the values for RC decrease as the absolute value of P increases (i.e., as P becomes more negative). However, in many cases, the values for RC in Fig. 10 represent concentrations which may exceed allowable limits and, therefore, failure to account for diffusion in this scenario may result in unconservative designs.

In terms of flux, the total solute flux, J , is still the sum of the advective flux and diffusive flux in accordance with Eq. (6), but in this case the numerical value of the advective flux, J_a , becomes negative due to the negative seepage velocity.

The significance of the negative advective flux is illustrated in Fig. 11, where the advective, diffusive, and total solute fluxes normalized with respect to the containment concentration, c_0 , are plotted versus time for a 1-m thick barrier ($R=1$; $n=0.5$; $K=0.03154$ m/yr; $D^*=0.01577$ m²/yr; $i=0.2$). The plots in Fig. 11 are in terms of real time and, therefore, t is positive. In this case, the seepage velocity is -0.01262 m/yr and it is not sufficient to stop the outward flux due to diffusion in the considered range of time, i.e., the total (net) solute flux is still in the positive x -direction. However, increasing the inward hydraulic gradient (i.e., as the Peclet number, P , becomes increasingly more negative), the net outward flux can be reduced significantly, as shown in Fig. 12. The results in Fig. 12 are plotted in terms of the dimensionless relative flux, RF (Eq. 30).

The steady-state condition for diffusion with negative advection can be analyzed simply by considering negative Peclet numbers (i.e., $v < 0$) in Eqs. (18) and (32). As shown in Fig. 9c, as P becomes increasingly more negative, $RF \rightarrow RC$. Also indicated in Fig. 9c, the total steady-state solute flux, J , can be either negative (inward) corresponding to positive RF values or positive (outward) corresponding to negative RF values. However, RF can never be algebraically higher than pure advective flux in the inward direction (i.e., $RF \leq 1$).

The values of P at which RF changes algebraic sign can be determined by setting RF equal to zero in Eq. (32) and solving for P , or $P = I_n(RC)$. These values of P can be used to determine the head difference, Δh (through the definition of P (Eq. 14) required to

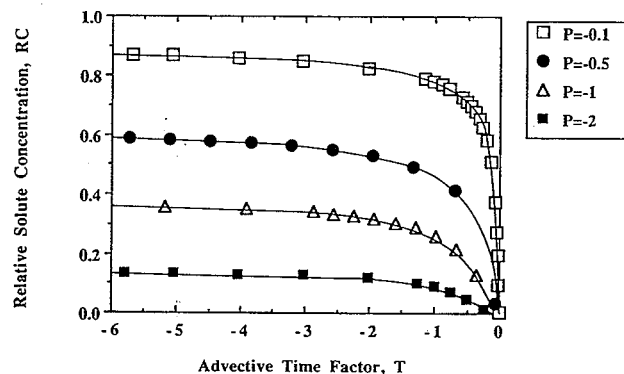


Fig. 10 - Advective time factor (Eq. 14) versus relative concentration ($=c_1/c_0$) for diffusion with negative advection as a function of Peclet number (Eq. 14).

Fig. 10 - Fattore tempo convettivo (Eq. 14) in funzione della concentrazione relativa ($=c_1/c_0$) per diversi valori del numero di Peclet (Eq. 14) nel caso di diffusione con convezione negativa.

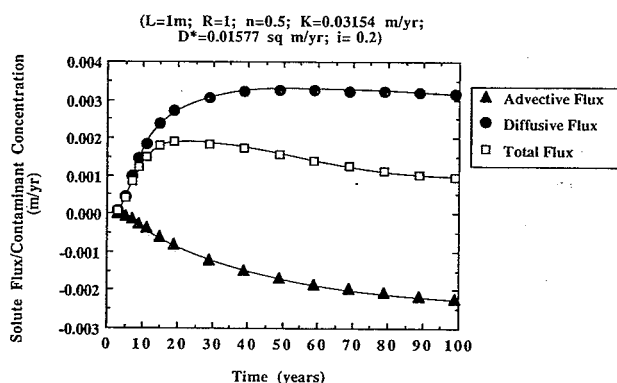


Fig. 11 - Components of total flux as a function of breakthrough time for case of diffusion with negative advection.

Fig. 11 - Componenti del flusso totale in funzione del tempo di attraversamento per il caso di diffusione con convezione negativa.

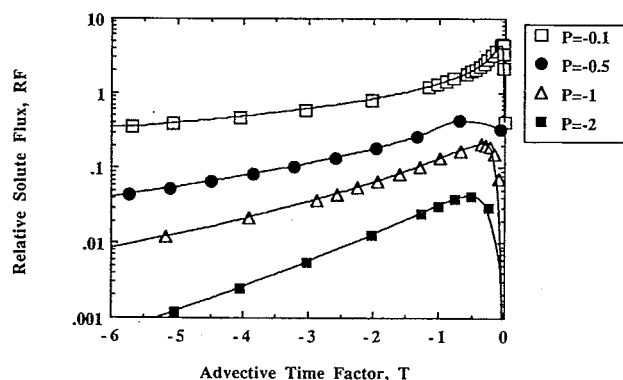


Fig. 12 - Advective time factor (Eq. 14) versus relative solute flux (Eq. 30) for diffusion with negative advection as a function of Peclet number (Eq. 14).

Fig. 12 - Fattore tempo convettivo (Eq. 14) in Funzione del Flusso relativo di soluto (Eq. 30) per diversi valori del numero di Peclet (Eq. 14) nel caso di diffusione con convezione negativa.

stop the net outward flux. Higher Δh values determine a net inward flux (i.e., a positive RF value).

The equilibrium, steady-state (long-term) concentrations resulting from this case have been analyzed by MANASSERO [1991] and MANASSERO and PASQUALINI [1992] by letting $RF=0$ in Eq. (32) or $J=0$ in Eq. (6), and solving for the concentration after substituting for respective advective and diffusive fluxes, as follows:

$$\left. \begin{aligned} J_a &= -J^* \\ v c &= D^* \frac{dc}{dx} \\ \int_{c_0}^{c_1} \frac{dc}{c} &= \frac{v}{D^*} \int_0^L dx \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

or:

$$RC = \frac{c_1}{c_0} = \exp \left(\frac{vL}{D^*} \right) = \exp (P) \quad (34)$$

The results of this analysis are presented in Fig. 13.

The results (in terms of RC), presented in Eq. (34) and Fig. 13, are the same as the long-term RC values in Fig. 10; i.e., if no flushing action exists on the external barrier surface, contaminant mass flux goes to zero regardless of the boundary conditions. On the other hand, long-term conditions are provided by Eq. (18) in terms of concentration and by Eq. (32) in terms of mass flux for the condition when a flushing action exists on the external barrier surface.

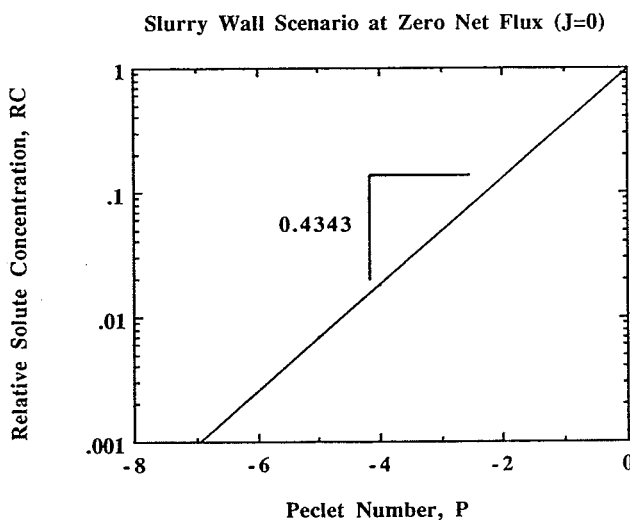


Fig. 13 - Peclet number (Eq. 14) versus relative concentration ($= c_1/c_0$) for zero net mass flux across soil barrier [after MANASSERO, 1991; MANASSERO and PASQUALINI, 1992].

Fig. 13 - Numero di Peclet (Eq. 14) in funzione della concentrazione relativa ($= c_1/c_0$) nel caso di flusso di soluto nullo attraverso la barriera minerale [da MANASSERO, 1991; MANASSERO e PASQUALINI, 1992].

8. Measurement of effective diffusion coefficients

Both steady-state and transient methods also can be used to measure effective diffusion coefficients, D^* , of miscible contaminants for use in the analyses previously described. For example, SHACKELFORD [1991] and SHACKELFORD and DANIEL [1991 a] describe several methods for the laboratory measurements of D^* , including the half-cell method, the steady-state method, and both column and reservoir methods with constant and decreasing source concentrations.

Although there are both advantages and disadvantages to each method, the single reservoir with decreasing source concentration (SRDC) method is relatively easy to use and the experimental setup and boundary conditions are similar to environmental applications, in which contaminants are contained by soil mineral barriers [SHACKELFORD, 1991; VAN REES *et al.*, 1991]. In the SRDC method, a reservoir of liquid (e.g., leachate) containing initial concentrations, c_0 of one or more solutes of interest (e.g., Cl^- , Pb^{2+}) is placed on top of a cell of soil, as shown in Fig. 14a. The difference in solute concentration between the reservoir and the pore liquid of the soil establishes a concentration gradient for diffusion of solutes into the soil. The decrease in reservoir concentration with time, as well as the resulting profile of solute concentration with depth in the soil at the end of the test, are analyzed with an appropriate analytical solution to Eq. (19) to evaluate D^* . For example, SHACKELFORD and DANIEL [1991 b] and SHACKELFORD *et al.* [1989] used the SRDC method to measure effective diffusion coefficients of inorganic metals (e.g., Cd^{2+} and Zn^{2+}), as well as chloride (Cl^-), in compacted clay soils typically considered for waste containment barriers. Some typical profiles and results from their tests are shown in Fig. 14.

As shown in Figs. 14b and 14c, the values of D^* for inorganic metals determined from reservoir concentrations typically are greater than the values of D^* determined from concentration profiles in the soil at the end of the test [see SHACKELFORD and DANIEL, 1991b; VAN REES *et al.*, 1991]. Therefore, the D^* values determined from the soil concentration profiles generally are considered to be more reliable, although the determination of D^* values from reservoir concentrations usually is easier and results in more consistent data. In such cases, barrier designs, based on measured D^* values determined from the reservoir concentrations usually will be conservative.

Several other test considerations are important for the correct evaluation of effective diffusion coefficients. For example, for unsaturated soils, such as compacted clay, consideration must be given to the possibility of advective migration of contaminants

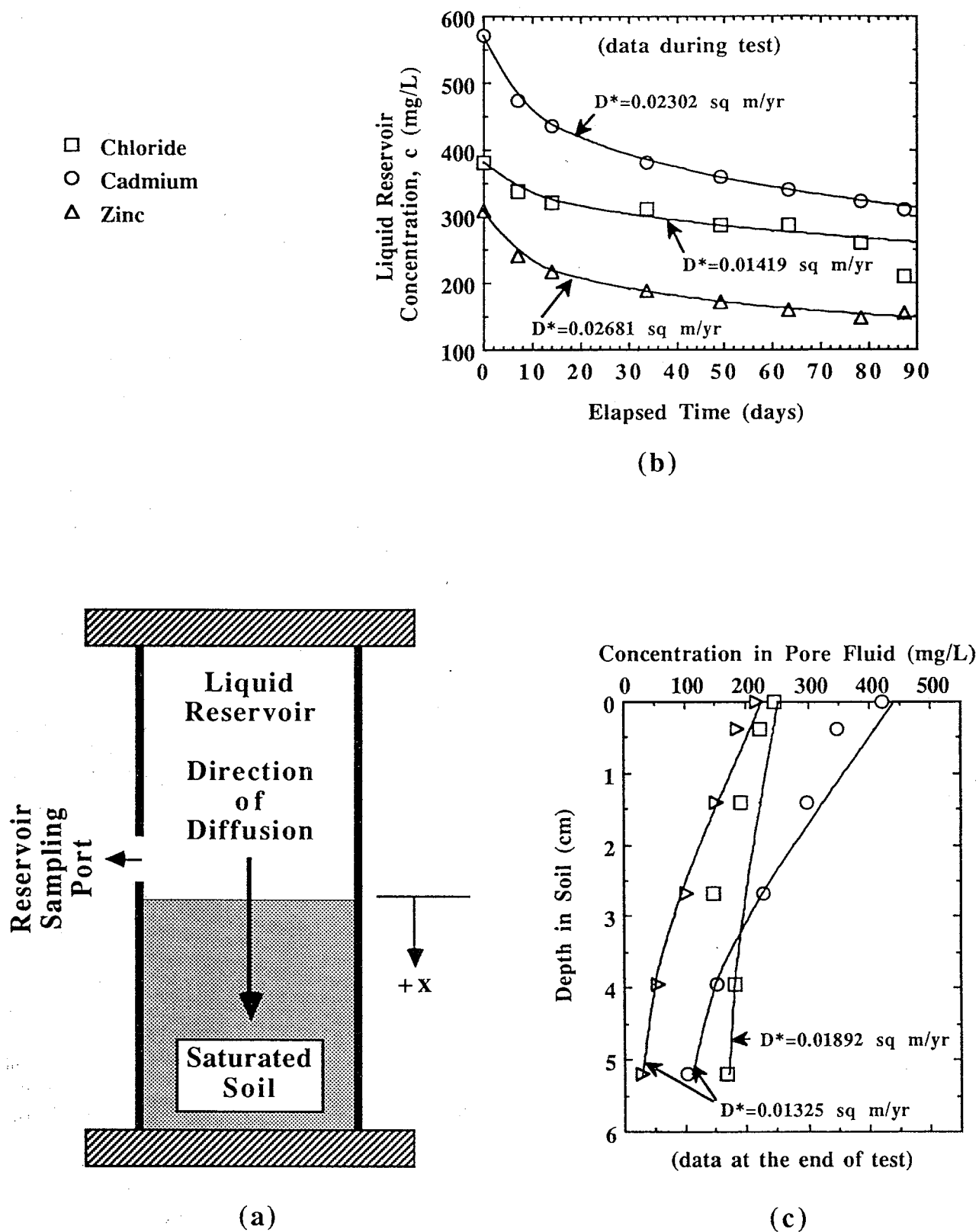


Fig. 14 - Single-reservoir with decreasing source concentration diffusion test: (a) schematic test set-up; (b) liquid reservoir concentrations as a function of time; (c) pore fluid concentrations versus depth in soil [after SHACKELFORD and DANIEL, 1991a, b; SHACKELFORD, 1991].

Fig. 14 - Prova di diffusione in laboratorio con il metodo del serbatoio singolo e concentrazione del contaminante decrescente: (a) schema della prova; (b) concentrazione del liquido nel serbatoio in funzione del tempo; (c) concentrazione nel liquido interstiziale del campione di terreno alle varie profondità [da SHACKELFORD e DANIEL, 1991a, b; SHACKELFORD, 1991].

during the test due to the suction in the soil. In addition, an evaluation of the retardation factor, R , is required for correct measurements of the effective diffusion coefficient, D^* , of adsorbing solutes, such as the toxic heavy metals (e.g., Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}), in accordance with Eq. (19). These and other test considerations are covered in detail by SHACKELFORD [1991] and SHACKELFORD *et al.* [1989].

9. Illustrative design examples

One illustrative design example is presented for each of the three waste containment scenarios, shown in Fig. 1, to illustrate application of the concepts and utilization of the dimensionless charts presented in this paper. Although rather close to the real situations the considered cases are very simple and schematic and must be seen as a basic proposal for advancement and improvement of mineral barrier design which, up to now, has been only based on hydraulic conductivity considerations.

9.1. Pure diffusion

An area is confined with a soil-bentonite slurry wall during remedial work to provisionally store wastes. The reference chemical constituent for the wastes is assumed to be nonreactive ($R=1$) chloride (Cl^-), which is present in the wastes at a concentration of 10 g/l. No hydraulic gradient exists across the barrier; therefore, this case corresponds to the pure diffusion scenario (Fig. 1). The soil-bentonite slurry wall is characterized by a porosity, n , of 0.7, and the effective diffusion coefficient (D^*) for chloride is taken as $0.01892 \text{ m}^2/\text{yr}$ [e.g., see SHACKELFORD, 1991]. The purpose of the design is to determine the barrier thickness required to limit the external concentration of chloride to the local regulatory value of 500 mg/l considering a two-year operational life (breakthrough time) of the waste disposal facility.

Therefore, the maximum relative solute concentration after two years is:

$$RC = \frac{c_1}{c_0} = \frac{500}{10000} = 0.05$$

Based on this value for RC , the diffusive time factor, T^* , from Fig. 3 is 0.12 and, from the definition of T^* given by Eq. (22), the following minimum value for the wall thickness is calculated:

$$L = \sqrt{\frac{D^* t}{RT^*}} = \sqrt{\frac{(0.01892 \frac{\text{m}^2}{\text{yr}}) \cdot (2 \text{ yr})}{(1)(0.12)}} = 0.56 \text{ m}$$

At the end of the provisional active period, the chloride mass flux number, FN , will be (see Fig. 3):

$$FN = \frac{J^* L}{nD^* c_0} = 0.225$$

and, therefore, the chloride mass flux is:

$$J^* = \frac{0.225 \left[(0.7) \left(0.01892 \frac{\text{m}^2}{\text{yr}} \right) \left(10 \frac{\text{g}}{\text{l}} \right) \left(1000 \frac{1}{\text{m}^3} \right) \right]}{0.56 \text{ m}} = 53 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{ yr}}$$

For the case where a flushing action due to natural groundwater flow maintains a constant external concentration of $c_1 = 500 \text{ mg/l}$, the following steady-state long-term mass flux of chloride can be calculated from Eq. (27):

$$J^* = -nD^* \left(\frac{c_1 - c_0}{L} \right) = (0.7) \left(0.01892 \frac{\text{m}^2}{\text{yr}} \right) \left[\frac{\left(0.5 \frac{\text{g}}{\text{l}} - 10 \frac{\text{g}}{\text{l}} \right) \left(1000 \frac{1}{\text{m}^3} \right)}{(0.56 \text{ m})} \right] = 225 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{ yr}}$$

A conservative operational thickness of 1 m is suggested in this case to account for uncertainties in design parameters and construction defects in the slurry walls.

9.2. Diffusion with Positive Advection

A one-meter thick compacted clay liner is used to contain an industrial liquid waste. The waste contains relatively high concentrations of chloride (Cl^-) and zinc (Zn^{2+}) among other chemical constituents. The hydraulic conductivity and porosity of the compacted clay liner are $5 \cdot 10^{-11} \text{ m/s}$ and 0.37, respectively. A hydraulic gradient of -1.33 and saturated conditions are assumed [see SHACKELFORD, 1992]. Based on these assumptions, the steady-state seepage velocity through the liner is:

$$v = -\frac{Ki}{n} = -\frac{\left(5 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}}{\text{s}} \right) (-1.33)}{0.37} = 1.8 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}}{\text{s}} = 0.005668 \frac{\text{m}}{\text{yr}}$$

where i is defined in the direction opposite to flow i.e., $i = \frac{dh}{dx}$.

The chemical properties of the chloride and zinc with the soil of interest are summarized in Table I. The first check concerns the short-term problem related to the chloride migration. The Peclet number for Cl^- is:

$$P = \frac{\left(0.005668 \frac{\text{m}}{\text{yr}}\right)(1.0\text{m})}{0.01892 \frac{\text{m}^2}{\text{yr}}} = 0.30$$

and, with $c_1/c_0 = 0.20$, the advective time factor, T , from Fig. 4b, is approximately 0.10. Therefore, the time required for the chloride concentration to reach the maximum allowable concentration is calculated from Eq. (14) as follows:

$$t = \frac{\text{RTL}}{v} = \frac{(1.0)(0.1)(1\text{m})}{0.005668 \frac{\text{m}}{\text{yr}}} = 17.6\text{yr}$$

If this duration is not sufficient, a treatment process in the waste stream is required to reduce the chloride concentration and/or the liner thickness must be increased.

Although the retardation factor for the zinc is 3, the allowable relative concentration of 0.05 is very low. The Peclet number for zinc is:

$$P = \frac{\left(0.005668 \frac{\text{m}}{\text{yr}}\right)(1.0\text{m})}{0.02681 \frac{\text{m}^2}{\text{yr}}} = 0.21$$

and, with $\text{RC} = 0.05$, the advective time factor, T , from Fig. 4b, is approximately 0.022. Therefore,

$$t = \frac{\text{RTL}}{v} = \frac{(3.0)(0.022)(1\text{m})}{0.005668 \frac{\text{m}}{\text{yr}}} = 11.7\text{yr}$$

which is lower than the time required for chloride. Therefore, zinc controls the design of this barrier for transient conditions. Also, note that the advective transit times for chloride and zinc based on Eq. (29) are 176 and 529 years, respectively, indicating the extremely unconservative results possible when diffusion is neglected in the analysis.

A long-term analysis for steady-state conditions can be performed assuming that the soil liner is underlain by a superficial aquifer (e.g., drainage layer) 1-m thick flowing horizontally at a rate, q , of 30 m/yr corresponding to a volumetric flushing flux, $Q (=qA)$, of 30 m³/yr per meter.

The long-term pollutant concentration, c_1 , in the underlying aquifer (downstream of the landfill) can be assessed, as a first approximation, assuming that the solute concentration in the aquifer is constant with depth and that the solute transport mechanism in the aquifer is purely advection. This simplified analysis is appropriate only when both the aquifer and landfill liner thicknesses are much less (say 10%) than the average horizontal dimension of the landfill, l , in the direction parallel to the direction of the groundwater flow in the aquifer. Under these constraints, the contaminant mass balance across the liner-aquifer interface at steady-state conditions is given by:

$$c_1 \cdot Q = J \cdot l$$

which, upon substitution for the contaminant mass flux, J , given by Eq. (31), results in the following expression for the relative solute concentration:

$$\text{RC} = \frac{c_1}{c_0} = \frac{nl \exp(P)}{Q[\exp(P) - 1] + nl}$$

For a landfill length, l , of 100 m and the previously defined numerical values for the other parameters, the relative solute concentration for chloride (Cl^-) at steady-state conditions becomes:

$$\text{RC} = \frac{(0.37)\left(0.005668 \frac{\text{m}}{\text{yr}}\right)(100\text{m})\exp(0.3)}{\left(30 \frac{\text{m}^3}{\text{yr}}\right)\left[\exp(0.3) - 1\right] + (0.37)\left(0.005668 \frac{\text{m}}{\text{yr}}\right)(100\text{m})} = 0.026$$

which is much less than the allowable limit of 0.20 for chloride from Table I. For zinc (Zn^{2+}), the relative solute concentration at steady-state conditions is:

$$\text{RC} = \frac{(0.37)\left(0.005668 \frac{\text{m}}{\text{yr}}\right)(100\text{m})\exp(0.21)}{\left(30 \frac{\text{m}^3}{\text{yr}}\right)\left[\exp(0.21) - 1\right] + (0.37)\left(0.005668 \frac{\text{m}}{\text{yr}}\right)(100\text{m})} = 0.036$$

TABLE I - Chemical Properties used for the Example. [SHACKELFORD and DANIEL, 1991b]

Chemical constituent	Concentration in leachate c_0 (mg/l)	Allowable concentration c_1 (mg/l)	$\text{RC} = \frac{c_1}{c_0}$	D^* (m ² /yr)	R
Chloride (Cl^-)	1250	250	0.20	0.01892	1.0
Zinc (Zn^{2+})	100	5.0	0.05	0.02681	3.0

which is slightly less than the allowable limit for zinc of 0.05 from Table I. Therefore, the allowable limits specified in Table I for the maximum concentrations of both Cl^- and Zn^{2+} in the underlying aquifer are not exceeded, indicating that the design of the soil barrier is satisfactory based on the assumptions and criterion of the analysis. In addition, the above analysis indicates that zinc also controls the design of the barrier in terms of long-term conditions.

9.3. Diffusion with Negative Advection

A vertical slurry wall is to be designed to confine cadmium (Cd^{2+}) with an average concentration, c_0 , of 1.95 mg/l. The concentration of Cd^{2+} in the static groundwater outside the barrier, c_1 , must be kept below the regulatory limit of 0.01 mg/l; therefore, $c_1/c_0 \approx 0.005$. The parameters of interest for the slurry wall design are as follows:

porosity, $n=0.7$ effective diffusion coefficient $D^*=0.009461 \text{ m}^2/\text{yr} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$; and hy-

draulic conductivity, $K=10^{-9} \text{ m/s}$.

For the RC value of 0.005, the Peclet number from Fig. 13 is -5.3 . From the definition of the Peclet number, Eq. (14), with respect to the scenario for diffusion with negative advection shown in Fig. 1,

$$P = \frac{vL}{D^*} = \left(-\frac{Ki}{n} \right) \left(\frac{L}{D^*} \right) = \left(-\frac{K\Delta h}{nL} \right) \left(\frac{L}{D^*} \right) = -\frac{K\Delta h}{nD^*}$$

Therefore, the total head difference which must be maintained across the wall (e.g., by pumping) is:

$$\Delta h = -\frac{nPD^*}{K} = -\frac{(0.7)(-5.3) \left(3 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)}{\left(1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)} = 1.1 \text{ m}$$

The plot shown in Fig. 15, [see MANASSERO and PASQUALINI, 1992] can be used to evaluate the slurry wall thickness neglecting the flow through the base of the

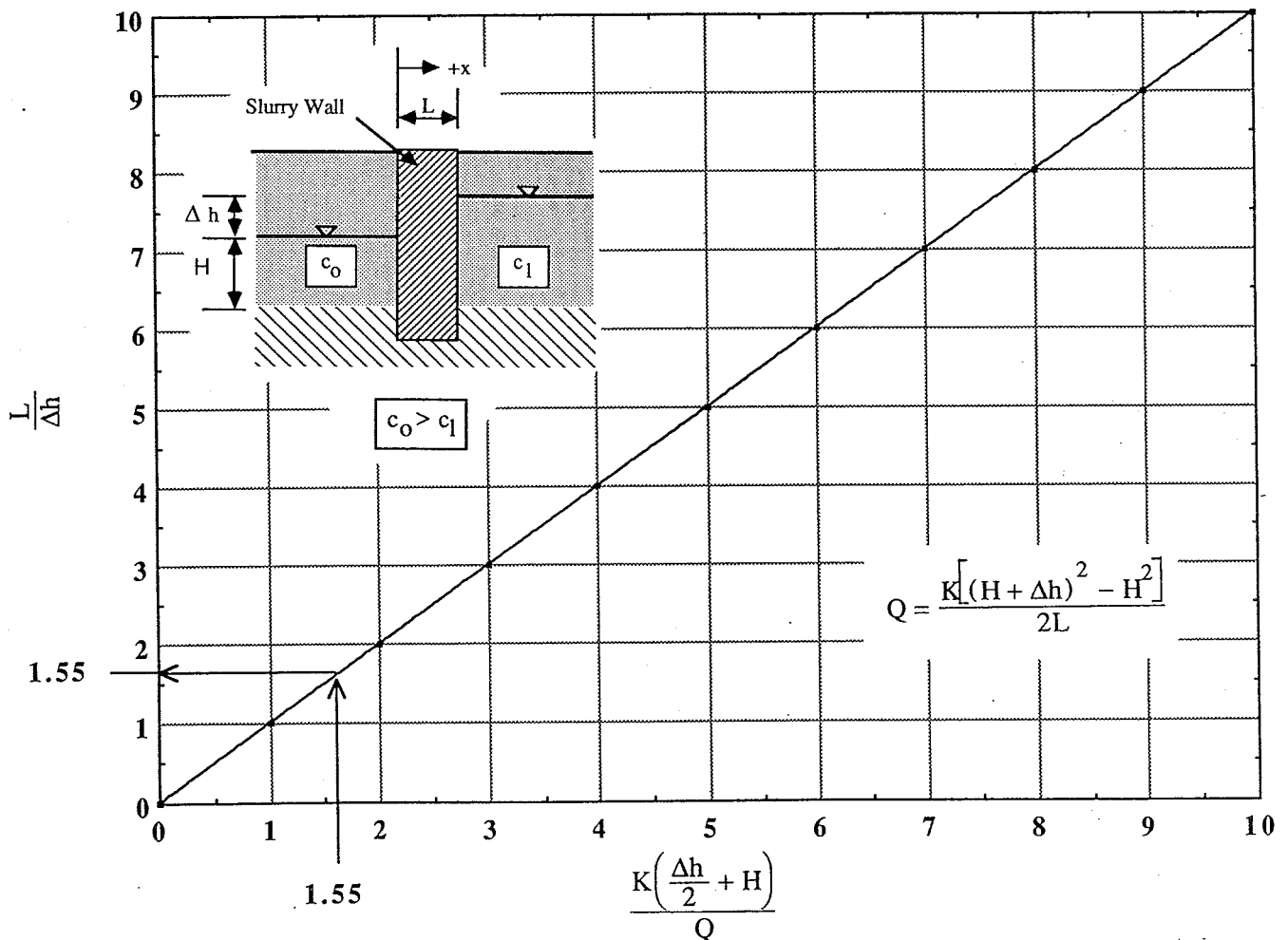


Fig. 15 - Slurry wall thickness design in the case of diffusive solute migration control via reverse hydraulic gradient [after MANASSERO, 1991; MANASSERO and PASQUALINI, 1992].

Fig. 15 - Definizione dello spessore dei diaframmi di contenimento nel caso di controllo del processo di diffusione del soluto per mezzo di un gradiente idraulico inverso [da MANASSERO, 1991; MANASSERO e PASQUALINI, 1992].

wall which can be minimized by increasing the embedment depth. If the dewatering and treatment systems at the site are able to pump and treat $1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ per meter of containment barrier, and if the distance, H , between the piezometric surface within the confined area and the underlying confining layer is 15 m, then:

$$\frac{K \left(\frac{\Delta h}{2} + H \right)}{Q} = \frac{\left(1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}}{\text{s}} \right) \left(\frac{1.1 \text{ m}}{2} + 15 \text{ m} \right)}{\left(1 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)} \cong 1.55$$

and

$$\frac{L}{\Delta h} \cong 1.55 \quad \text{or} \quad L \cong (1.55) (1.1 \text{ m}) \cong 1.7 \text{ m}$$

The power of the dewatering system must be increased if a thinner wall is required.

10. Summary and conclusions

The role of diffusion in contaminant migration through soil (mineral) barriers has been outlined with respect to three different waste containment scenarios: (1) pure diffusion (no seepage flow); (2) diffusion with positive advection (i.e., steady-state solvent (water) flow in the same direction as diffusion); and (3) diffusion with negative advection (i.e., steady-state solvent (water) flow in the opposite direction as diffusion). In each of the three scenarios, the pollutant concentration inside the barrier (upper boundary) has been kept constant in all of the models considered. However, for the external surface of the containment barrier (lower boundary), two different, simplified boundary conditions are considered. The first lower boundary condition is used to analyze transient conditions and assumes that the pollutant concentration is equal to zero at an infinite distance from the barrier at all times and can be applied reasonably well for short-term conditions only when the external groundwater is in static or quasi-static conditions. This boundary condition has been found to be conservative for all cases considered in terms of the time required for a contaminant to break through the barrier (i.e., transit time).

The second lower boundary condition considered refers to steady-state or long-term conditions, assuming a constant concentration just outside the barrier surface. When there is a significant flow component tangential to the external surface of the barrier (e.g., a flushing action from an underlying aquifer or drainage layer), the analysis in terms of contaminant mass flux becomes increasingly more conservative as the external barrier concentration approaches zero.

Based on the analyses presented in this paper, diffusion of contaminants through low-permeability soil (mineral) barriers is a significant, if not dominant, transport process. The significance of diffusion to the overall migration of contaminant increases as the seepage velocity decreases. In the limit (i.e., as the seepage velocity approaches to zero), the migration of contaminants approaches the case of pure diffusive transport. Even if the seepage velocity is zero, release rates of contaminants via diffusive transport can be high, particularly when relatively thin barriers are used to contain high concentrations of extremely toxic pollutants. Therefore, a low-permeability barrier is a *necessary*, but not *sufficient*, condition for the safe containment of contaminants. Failure to account for diffusive migration of contaminants is not only incorrect, but also is unconservative, and can lead to potentially dangerous consequences in many cases.

The single reservoir, decreasing source concentration method for measuring effective diffusion coefficients on laboratory samples for waste containment barriers is briefly described, and several references are provided for additional details of various measurement techniques. Design examples are presented to illustrate applications of the dimensionless design charts and to illustrate the relative influences of the various parameters affecting contaminant migration times and fluxes through the barrier systems.

REFERENCES

- BEAR J. (1972) - *Dynamics of Fluids in Porous Media*. American Elsevier, New York, N.Y., 764 pp.
- BEAR J. (1979) - *Hydraulics of Groundwater*. McGraw-Hill, New York, N.Y., 569 pp.
- BIGGAR J.W., NIELSEN D.R. (1961) - *Diffusion Effects in Miscible Displacement Occurring in Saturated and Unsaturated Materials*. Journal of Geophysical Research, 65, n. 9, pp. 2887-2895.
- CARSLAW H.S., JAEGER J.C. (1959) - *Conduction of Heat in Solids*. 2nd Ed., Oxford University Press., Oxford, 510 pp.
- CROOKS V.E., QUIGLEY R.M. (1984) - *Saline Leachate Migration through Clay: A Comparative Laboratory and Field Investigation*. Can. Geotech. J., 21, n. 2, pp. 349-362.
- DE WEIST R.J.M. (1965) - *Geohydrology*. John Wiley and Sons, Inc. New York, pp. 366.
- DESAULNIERS D.E., CHERRY J.A., FRITZ P., (1982) - *Origin, Age, and Movement of Pore Water in Argillaceous Quaternary Deposits at Four Sites in Southwestern Ontario*. Journal of Hydrology, 50, nn. 1-3, pp. 231-257.
- DESAULNIERS D.E., KAUFMAN R.S., CHERRY J.A., BENTLEY H.W. (1986) - *Cl^{-35}Cl Variations in a Diffusion-Controlled Groundwater System*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Oxford, England, 50, n. 8, pp. 1757-1764.
- FREEZE R.A., CHERRY J.A., (1979) - *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., pp. 604.
- GOODALL D.C., QUIGLEY R.M., (1977) - *Pollutant Migration from Two Sanitary Landfill Sites near Sarnia, Ontario*. Can Geotech. J., 14, n. 2, pp. 223-236.
- GRAY D.H., WEBER W.S. (1984) - *Diffusional Transport of Hazardous Waste Leachate Across Clay Barriers*. Proc. of the 7th Annual Madison Waste Conference, Sept. 11-12, University of Wisconsin, Madison, WI, pp. 373-389.

- JOHNSON R.L., CHERRY J.A., PANKOW J.F. (1989) - *Diffusive Contaminant Transport in Natural Clay: A Field Example and Implications for Clay-Lined Waste Disposal Sites*. J. Envir. Science and Tech., 23, n. 3, pp. 340-349.
- MANASSERO M., (1991) - *Metodologie di Intervento nei Terreni Inquinati*. XV Geotechnical Conference of Torino, Italy.
- MANASSERO M., PASQUALINI E., (1992) - *Ground Pollutant Containment Barriers*. Proc. of The Mediterranean Conference on Environmental Geotechnology, Cesme, Turkey, 25-27 May, 1992, M.A. Usmen and Y.B. Acar (eds), A.A. Balkema, Rotterdam, The Netherlands, pp. 195-204.
- MITCHELL J.K., (1992) - *Conduction Phenomena: from Theory to Geotechnical Practice*. Géotechnique, 41, n. 3, pp. 299-340.
- OGATA A., (1970), *Theory of Dispersion in Granular Medium*. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 411-I.
- OGATA A., BANKS R.B. (1961) - *A Solution of the Differential Equation of Longitudinal Dispersion in Porous Media*. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 411-A.
- QUIGLEY R.M., ROWE R.K. (1986) - *Leachate Migration through Clay below a Domestic Waste Landfill, Sarnia, Ontario, Canada: Chemical Interpretation and Modelling Philosophies*. Hazardous and Industrial Solid Waste Testing and Disposal, STP 933, D. Lorenzen, et al. (eds), ASTM, Philadelphia, Pa., pp. 93-103.
- QUIGLEY R.M., YANFUL E.K., FERNANDEZ F. (1987) - *Ion Transfer by Diffusion through Clayey Barriers*. Geotechnical Practice for Waste Disposal, Special Publication n. 13, R.D. Woods, ASCE, New York, N.Y., pp. 137-158.
- SHACKELFORD C.D. (1988). *Diffusion as a Transport Process in Fine-Grained Barrier Materials*. Geotechnical News, 6, n. 2, pp. 24-27.
- SHACKELFORD C.D., (1989) - *Diffusion of Contaminants through Waste Containment Barriers*. Transp. Res. Rec., 1219, Transp. Research Board, National Research Council, Washington, D.C., pp. 169-182.
- SHACKELFORD C.D., DANIEL D.E., LILJESTRAND H.M. (1989) - *Diffusion of Inorganic Chemical Species in Compacted Clay Soil*. Journal of Contaminant Hydrology, Elsevier Publ., Amsterdam, 4, n. 3, pp. 441-473.
- SHACKELFORD C.D. (1990) - *Transit-Time Design of Earthen Barriers*. Engineering Geology, Elsevier Publ., Amsterdam, 29, pp. 79-94.
- SHACKELFORD C.D. (1991) - *Laboratory Diffusion Testing for Waste Disposal - A Review*. Journal of Contaminant Hydrology, Elsevier Publ., Amsterdam, 7, pp. 177-217.
- SHACKELFORD C.D. (1992) - *Performance-Based Design of Soil Liners*. Proceedings of the Mediterranean Conference on Environmental Geotechnology, Cesme, Turkey, 25-27 May, 1992, M.A. Usmen and Y.B. Acar (eds), A.A. Balkema, Rotterdam, The Netherlands, pp. 145-153.
- SHACKELFORD C.D., (1993) - *Contaminant Transport*. Chapter 3 in Geotechnical Practice for Waste Disposal, D.E. Daniel (ed), Chapman and Hall Publ., London, pp. 33-65.
- SHACKELFORD C.D., DANIEL D.E., (1991 a) - *Diffusion in Saturated Soil*. I.: Background J. Geotech. Engng. Am. Soc. Civ. Engrs., 117, n. 3, pp. 467-484.
- SHACKELFORD C.D., DANIEL D.E., (1991 b) - *Diffusion in Saturated Soil*. II: Results for compacted Clay. J. Geotech. Engng. Am. Soc. Civ. Engrs., 117, n. 3, pp. 485-506.
- VAN GENUCHTEN M. TH., ALVES W.J., - (1982) *Analytical Solutions of the One-Dimensional Convective-Dispersive Solute Transport Equation*. USDA Technical Bulletin, 1661.
- VAN GENUCHTEN M. TH., PARKER J.C., (1984) - *Boundary Conditions for Displacement Experiments through Short Laboratory Soil Columns*, Soil Science Society of America Journal, 48, pp. 703-708.
- VAN REES K.C., SUDICKY E.A., RAO P.S., REDDY K.R., (1991) - *Evaluation of Laboratory Techniques for Measuring Diffusion Coefficients in Sediments*. Environmental Science and Technology, vol. XXV, pp. 1605-1611.

TRADUZIONE

Il ruolo della diffusione molecolare nella migrazione degli inquinanti attraverso le barriere minerali

SOMMARIO

Nell'articolo viene evidenziata la fondamentale importanza della diffusione molecolare nell'ambito dei fenomeni che governano la migrazione degli inquinanti attraverso le barriere minerali (rivestimenti di argilla compattata per depositi di sostanze inquinanti, diaframmi plastici per il confinamento di siti contaminati, ecc.). In particolare sono stati sviluppati gli aspetti riguardanti la definizione del fenomeno di trasporto per diffusione attraverso i mezzi porosi, l'importanza relativa dei vari parametri che intervengono nelle equazioni che descrivono la migrazione degli inquinanti ed il significato delle varie ipotesi adottate nei modelli di calcolo per il dimensionamento delle barriere minerali.

Inoltre vengono presentati dei grafici che utilizzano parametri adimensionali allo scopo di sottolineare l'importanza del trasporto per diffusione attraverso le barriere minerali, sia in presenza di flusso stazionario sia in presenza di flusso transitorio, per tre diverse condizioni idrauliche al contorno che comportano rispettivamente: (1) diffusione semplice; (2) diffusione e convezione nella stessa direzione (diffusione con convezione positiva); (3) diffusione e convezione in direzioni opposte (diffusione con convezione negativa). Tali grafici di progetto consentono inoltre di determinare le caratteristiche fondamentali di una barriera per il confinamento di sostanze contaminanti sulla base delle concentrazioni a monte ed a valle della stessa oppure del flusso di massa ammissibile degli inquinanti verso l'esterno dell'opera di confinamento.

Le analisi riportate mostrano come una bassa conducibilità idraulica (permeabilità) della barriera sia un requisito necessario ma non sufficiente per una buona efficienza della barriera stessa.

Pertanto, trascurare il contributo della diffusione molecolare degli inquinanti in fase di progettazione può comportare un dimensionamento estremamente poco conservativo.

Nella nota viene mostrato come l'ipotesi di flusso stazionario del solvente (acqua) e le altre condizioni al contorno adottate nelle analisi sono indubbiamente approssimazioni semplificative delle condizioni reali, ma d'altro canto sono utili per ottenere valutazioni relativamente semplici e spedite delle prestazioni delle barriere in esame. Nell'utilizzo dei modelli analitici proposti vengono costantemente definite e sottolineate le ipotesi ed i parametri di input che comportano risultati di tipo conservativo.

Infine viene brevemente illustrato un metodo di laboratorio per la misura sperimentale del coefficiente di diffusione e, quindi, viene discussa ed esemplificata l'utilizzazione dei valori misurati nel dimensionamento delle barriere minerali.

1. Introduzione

Durante l'ultimo decennio numerosi studi hanno evidenziato nella diffusione un fenomeno di migrazione degli inquinanti significativo, se non prevalente, nel caso di terreni a grana fine, tipicamente impiegati per la realizzazione di barriere minerali (rivestimenti di argilla compattata, diaframmi plastici, ecc.) per il contenimento di materiali contaminanti [GOODALL e QUIGLEY, 1977; DESAULNIERS et al., 1982; 1986; CROOKS e QUIGLEY, 1984; QUIGLEY e ROWE, 1986; QUIGLEY et al., 1987; JOHNSON et al., 1989]. Ne consegue che una bassa conducibilità idraulica è un requisito necessario ma non sufficiente per assicurare una adeguata efficienza delle barriere minerali. Lo scopo di questa nota è di evidenziare il ruolo imprescindibile della diffusione nell'ambito dei fenomeni di migrazione degli inquinanti attraverso le barriere minerali impiegate per il contenimento dei rifiuti; a tal fine vengono presentati i risultati di alcune analisi esemplificative effettuate per diverse condizioni al contorno di tipo semplificato.

2. Fenomeni di propagazione degli inquinanti

In assenza di fenomeni di flusso accoppiato (quali l'osmosi) la mi

grazione degli inquinanti in un mezzo poroso omogeneo e saturo è regolata da tre meccanismi fondamentali: convezione, diffusione e dispersione.

Il flusso della massa di soluto (inquinante) J_a dovuto alla convezione è dato da:

$$J_a = qc = nvc = (-K \nabla h) c \quad (1)$$

dove q è il flusso idraulico per unità di area, o flusso di Darcy, c è la concentrazione del soluto nel liquido interstiziale, n è la porosità della barriera, v è la velocità di filtrazione media reale o effettiva, K è la conducibilità idraulica (permeabilità) della barriera e ∇h è il gradiente idraulico, espresso come variazione del carico piezometrico h riferito ad una distanza unitaria. Il flusso della massa di inquinante dovuto alla diffusione molecolare è dato dalla prima legge di Fick:

$$J^* = -nD^* \nabla c \quad (2)$$

dove ∇c è il gradiente della concentrazione e D^* è il coefficiente di diffusione relativo al terreno, definito come segue:

$$D^* = \tau D_0 \quad (3)$$

Nell'Eq. (3) τ rappresenta il fattore di tortuosità apparente (< 1), introdotto per tener conto principalmente della tortuosità dei percorsi tra i pori del terreno attraverso i quali defluiscono gli inquinanti, e D_0 è il coefficiente di diffusione base in soluzione acquosa [SHACKELFORD e DANIEL, 1991a]. Poiché $\tau < 1$, il trasporto di massa per diffusione è più lento nel terreno che in soluzione acquosa.

Il flusso per dispersione (anche detta dispersione meccanica), J_d , tiene conto della propagazione del soluto per effetto delle diverse velocità di flusso nei singoli pori del terreno rispetto alla direzione ed al modulo della velocità di filtrazione media effettiva (per maggiori dettagli vedere BEAR [1979]; FREEZE e CHERRY [1979]). Il flusso per dispersione viene generalmente espresso mediante una equazione che presenta la stessa forma della prima legge di Fick per la diffusione:

$$J_d = -nD \nabla c \quad (4)$$

dove D è il coefficiente di dispersione (meccanica).

Poiché, tuttavia, come menzionato in precedenza, si attribuisce il flusso dispersivo alle variazioni locali della velocità di filtrazione, per distinguerlo dal flusso per diffusione dovuto alle variazioni di concentrazione, il coefficiente di dispersione è di solito correlato alla velocità media effettiva di filtrazione come segue:

$$D = \alpha v \quad (5)$$

dove α è la dispersività del mezzo poroso. Come risulta dalle Eq. (4) e (5), la dispersione aumenta quando aumenta la velocità di filtrazione media effettiva e viceversa. Pertanto, alle piccole velocità di filtrazione raggiungibili attraverso le barriere dotate di bassa conducibilità idraulica, la dispersione meccanica può essere considerata trascurabile [MITCHELL, 1992], e il flusso totale di soluto J può essere considerato come la somma dei flussi dovuti alla diffusione ed alla convezione:

$$J = J_a + J^* = n(vc - D^* \nabla c) \quad (6)$$

Nel caso di migrazione di inquinanti in condizioni di flusso transitorio, per il principio di conservazione della massa, espresso dall'equazione di continuità [FREEZE e CHERRY, 1979], si ha:

$$nR \frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla J \pm S \quad (7)$$

dove S è il termine che esprime le variazioni di concentrazione dell'inquinante aggiunto o sottratto alla fase acquosa, mentre R è il fattore di ritardo, definito come segue:

$$R = \frac{v}{v_c} \quad (8)$$

dove v_c è la velocità del centro di massa dell'inquinante [FREEZE e CHERRY, 1979; SHACKELFORD, 1993].

Il fattore di ritardo tiene conto del processo, ipotizzato lineare e reversibile, di adsorbimento dei soluti da parte della fase solida, costituita da grani di terreno e da altri componenti ad esso mescolati (per esempio sostanze organiche, cemento), che può verificarsi durante la migrazione di un inquinante attraverso un mezzo poroso.

Per i soluti soggetti ad adsorbimento si ha $R > 1$, altrimenti risulta $R = 1$.

Consequentemente, nell'ipotesi di caso monodimensionale con sola convezione, il fronte di avanzamento dei soluti soggetti ad adsorbimento risulta arretrato rispetto al fronte di avanzamento del solvente, mentre il fronte di avanzamento dei soluti non soggetti ad adsorbimento coincide con il fronte di avanzamento del solvente.

In assenza di apporto o sottrazione di inquinante dall'esterno nella fase acquosa ($S=0$), combinando le Eq. (6) e (7) si ottiene l'equazione che esprime la migrazione del soluto in condizioni transitorie per effetto della diffusione e della convezione:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D^* \nabla^2 c - v \nabla c \quad (9)$$

La soluzione dell'Eq. (9) può essere utilizzata per la modellazione dei fenomeni di trasporto per convezione e diffusione di inquinanti miscibili (soluti) attraverso i mezzi porosi. Tuttavia tali modelli hanno i limiti che derivano dalle ipotesi assunte per formulare l'Eq. (9). Oltre le ipotesi che $S=D=0$ e che le reazioni di adsorbimento siano reversibili e lineari, l'applicazione dell'Eq. (9) implica che il mezzo poroso sia omogeneo, isotropo ed incompressibile, che la filtrazione avvenga in regime stazionario e che il fluido (solvente) a sua volta sia incompressibile.

3. Barriere di contenimento degli inquinanti: condizioni idrauliche al contorno

Per quanto riguarda il contenimento degli inquinanti mediante barriere minerali, tre diverse condizioni idrauliche al contorno possono risultare rilevanti in quanto determinano i seguenti tre scenari fondamentali [SHACKELFORD, 1989; 1993]: (1) diffusione semplice, (2) diffusione e convezione nella stessa direzione (diffusione con convezione positiva), (3) diffusione e convezione in direzioni opposte (diffusione con convezione negativa). Ciascuno di questi scenari è illustrato in Fig. 1, con riferimento sia a rivestimenti di argilla compattata per depositi di sostanze contaminanti, sia a diaframmi plastici di confinamento di zone inquinate.

Il caso della diffusione semplice si verifica quando non è presente una differenza di carico piezometrico attraverso la barriera e pertanto il flusso convettivo è nullo. Tuttavia, per effetto della differenza di concentrazione ($c_1 < c_0$) che si stabilisce attraverso la barriera, gli inquinanti tendono ugualmente a migrare verso l'esterno dando luogo ad un flusso di tipo diffusivo. Una situazione di questo genere può verificarsi quando un rivestimento di argilla compattata è posto in corrispondenza del livello di falda o quando un diaframma plastico è realizzato per racchiudere un'area contaminata preesistente, nell'ambito di un intervento di bonifica.

I casi di diffusione con convezione positiva o negativa si verificano quando è presente un gradiente idraulico rispettivamente di segno uguale od opposto a quello del gradiente di concentrazione. Esempi del caso di diffusione con convezione positiva si hanno quando un rivestimento di argilla compattata è posto al di sopra della falda o quando l'area contaminata racchiusa dal diaframma plastico non è protetta superiormente dalle infiltrazioni meteoriche, le quali tendono quindi ad accumularsi all'interno della zona di contenimento. Esempi del caso di diffusione con convezione negativa si hanno, invece, quando il rivestimento di argilla compattata è posto al di sotto della superficie piezometrica (al di sotto del livello di falda o in corrispondenza di un acquifero artesianico) o quando la superficie piezometrica, all'interno dell'area contaminata racchiusa dal diaframma plastico, viene abbassata artificialmente per favorire un flusso convettivo diretto verso l'interno [GRAY e WEBER, 1984; MANASSERO, 1991; MANASSERO e PASQUALINI, 1992].

Considerata la natura dei problemi di contenimento degli inquinanti, le condizioni che determinano il flusso per diffusione sono sempre presenti. Negli studi presentati nel seguito sui sistemi di contenimento degli inquinanti mediante barriere minerali si adatterà sempre l'ipotesi conservativa che la concentrazione di inquinante c_0 all'interno della barriera (condizione al contorno a monte) si mantenga costante, mentre per la concentrazione di inquinante c_1 all'esterno della barriera (condizione al contorno a valle) vengono prese in considerazione due diverse situazioni limite, ovvero:

- a) condizioni transitorie in cui la concentrazione ad una distanza infinita dalla barriera vale zero (ossia $c(x = \infty, t) = 0$) e $c_1 = f(t)$ sulla superficie esterna della barriera
- b) condizioni di flusso di massa del contaminante stazionarie in cui c_1 è mantenuto costante sulla superficie esterna della barriera.

4. Modelli analitici

In molti casi pratici un approccio monodimensionale ai fenomeni di trasporto degli inquinanti può descrivere in modo soddisfacente la migrazione degli stessi attraverso le barriere minerali impiegate nelle discariche. Nel caso di trasporto monodimensionale nella direzione delle ascisse (x), l'Eq. (9) diventa:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10)$$

L'Eq. (10) presenta diverse possibili soluzioni analitiche, a seconda delle condizioni iniziali ed al contorno che vengono adottate. Per ottenere la soluzione generale del problema in condizioni transitorie, vengono assunte le seguenti condizioni iniziali ed al contorno:

$$\left. \begin{aligned} c(x, t=0) &= 0 \\ c(x=0, t) &= c_0 \\ c(x=\infty, t) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Combinando le Eq. (10) e (11), si ottiene il seguente modello analitico del trasporto per diffusione e convezione [OGATA e BANKS, 1961; OGATA, 1970; BEAR, 1972; FREEZE e CHERRY, 1979; VAN GENUCHTEN e ALVES, 1984]:

$$\frac{c(x=L, t)}{c_0} = \frac{c_1}{c_0} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{RL - vt}{2\sqrt{D^* Rt}} \right) + \exp \left(\frac{vL}{D^*} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{RL + vt}{2\sqrt{D^* Rt}} \right) \right\} \quad (12)$$

dove c_1/c_0 è la «concentrazione relativa RC», definita come il rapporto tra la concentrazione di soluto alla distanza L ed al tempo t , c_1 , e la concentrazione di soluto alla sorgente c_0 , assunta costante, e dove erfc è la «funzione errore complementare» tabulata, fra gli altri, da CARSLAW e JAEGER [1959]. Per una più agevole utilizzazione, è conveniente scrivere l'Eq. (12) in termini di parametri adimensionali, nel modo seguente:

$$\frac{c_1}{c_0} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{1-T}{2\sqrt{T/P}} \right) + \exp(P) \operatorname{erfc} \left(\frac{1+T}{2\sqrt{T/P}} \right) \right\} \quad (13)$$

dove T è il «fattore tempo convettivo» e P è il numero di Peclet, funzione della velocità di filtrazione v , del coefficiente di diffusione D^* e della distanza L :

$$T = \frac{vt}{RL} = \frac{v_c t}{L}; \quad P = \frac{vL}{D^*} \quad (14)$$

Il fattore tempo convettivo rappresenta il volume di solvente (acqua) filtrato attraverso un elemento poroso di lunghezza L , rapportato al volume dei pori disponibile per il flusso e diviso per il fattore di ritardo R . Pertanto il numero dei volumi dei pori equivalenti di solvente filtrati è esattamente uguale a T quando il soluto non è reattivo ($R=1$), mentre è uguale al prodotto RT quando il soluto è reattivo ($R>1$).

Nel presente articolo le Eq. (12) e (13) sono applicate al caso di una barriera di spessore finito L . La condizione al contorno a monte che assume una concentrazione di inquinante c_0 costante, è ritenuta essere sempre conservativa. La condizione al contorno a valle che assume, invece, che la barriera sia semi-infinita, non risulta sempre appropriata. Tuttavia, poichè l'assunzione di questa ipotesi comporta errori relativamente modesti ($<5\%$) quando le Eq. (12) e (13) sono applicate allo studio dei fenomeni di trasporto in laboratorio, dove si impiegano campioni di lunghezza finita, si ritiene ragionevole che tali equazioni, in condizioni analoghe, siano applicabili anche alle barriere di spessore finito.

Nel caso di concentrazione stazionaria, l'Eq. (10) diventa:

$$D^* \frac{d^2 c}{dx^2} - v \frac{dc}{dx} = 0 \quad (15)$$

La soluzione generale dell'Eq. (15) si presenta nella forma:

$$c = A + B \exp \left(\frac{vx}{D^*} \right) \quad (16)$$

dove A e B sono le costanti di integrazione:

Come precedentemente menzionato, la soluzione dell'equazione in condizioni stazionarie è ottenuta imponendo le seguenti condizioni al contorno:

$$\left. \begin{aligned} c(x=0) &= c_0 = \text{costante} \\ c(x=L) &= c_1 = \text{costante} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Combinando le Eq. (16) e (17) si ottiene una soluzione in forma chiusa, esplicitata rispetto alla generica concentrazione c , che è funzione della distanza x dalla superficie interna (a monte) della barriera:

$$c = \frac{c_0 \exp(P) + (c_1 - c_0) \exp \left(\frac{vx}{D^*} \right) - c_1}{\exp(P) - 1} \quad (18)$$

L'Eq. (18) verrà utilizzata nel seguito per descrivere le condizioni di flusso stazionario a lungo termine nelle diverse condizioni idrauliche al contorno considerate.

5. Diffusione semplice

Il caso di diffusione semplice si verifica in assenza di moto di filtrazione del solvente ($v=0$). L'Eq. (10) si riduce alla seconda legge di Fick per la diffusione nei mezzi porosi:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (19)$$

Il modello analitico per la diffusione semplice si può ottenere sostituendo $v=0$ nell'Eq. (12):

$$\frac{c_1}{c_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{RL}{2\sqrt{D^* Rt}} \right) \quad (20)$$

Nel caso di terreni saturi, i valori del coefficiente di diffusione sono compresi tra $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($0.003154 \text{ m}^2/\text{anno}$) e $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($0.03154 \text{ m}^2/\text{anno}$) per la maggior parte degli inquinanti solubili; sulla base di una ragionevole stima, il coefficiente di diffusione per inquinanti non reattivi (ad esempio il cloro Cl^-) risulta $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($0.01577 \text{ m}^2/\text{anno}$) [SHACKELFORD, 1991; SHACKELFORD e DANIEL, 1991a]. Sulla base di questo valore di D^* e dell'Eq. (20), in Fig. 2 sono state riportate, in funzione del tempo, le concentrazioni relative di soluto RC ($= c_1/c_0$) per inquinanti non reattivi ($R=1$), calcolate in corrispondenza della superficie esterna (a valle) della barriera di contenimento per diversi spessori della stessa. Se si considera che i valori di RC di Fig. 2 rappresentano concentrazioni che in molti casi possono superare i limiti consentiti, ne consegue che la diffusione, anche considerando barriere dotate di conducibilità idraulica estremamente ridotta, può risultare un meccanismo di trasporto significativo, soprattutto nel caso di barriere relativamente sottili ($L \leq 1 \text{ m}$).

Al fine di valutare l'entità del trasporto per diffusione semplice al variare dei parametri D^* , R e L , è conveniente riscrivere l'Eq. (20) nel modo seguente:

$$\frac{c_1}{c_0} = \text{erfc} \left(\frac{1}{2\sqrt{T^*}} \right) \quad (21)$$

dove T^* è un «fattore tempo diffusivo» adimensionale:

$$T^* = \frac{D^*t}{RL^2} \quad (22)$$

RC è correlato unicamente a T^* per mezzo dell'Eq. (21); tale correlazione è mostrata nella Fig. 3. Se si considerano le Eq. (21) e (22), è evidente che il tempo t , necessario per ottenere un valore di RC prefissato, e quindi di T^* , diminuisce al diminuire di R e L e/o all'aumentare di D^* , risultando lo spessore L della barriera il fattore più significativo.

In alcuni casi il flusso di soluto attraverso una barriera di contenimento può risultare più rappresentativo della concentrazione di soluto immediatamente a valle della stessa. Il flusso di soluto dovuto alla diffusione in funzione del tempo può essere valutato differenziando l'Eq. (12) rispetto a x e sostituendo il risultato nell'Eq. (2) [SHACKELFORD, 1990]:

$$J^*(x=L, t) = \frac{1}{2} D^* n c_0 \left\{ \frac{2 \exp \left[- \left(\frac{RL - vt}{2\sqrt{D^*Rt}} \right)^2 \right]}{\sqrt{\frac{D^*}{\pi R} t}} - \frac{v}{D^*} \exp \left(\frac{vL}{D^*} \right) \text{erfc} \left(\frac{RL + vt}{2\sqrt{D^*Rt}} \right) \right\} \quad (23)$$

Nel caso della diffusione semplice, v è nulla e l'Eq. (23) può essere scritta in termini di parametri adimensionali nel modo seguente [SHACKELFORD, 1990]:

$$\text{FN} = \frac{\exp \left[- \left(\frac{1}{2\sqrt{T^*}} \right)^2 \right]}{\sqrt{\pi T^*}} \quad (24)$$

dove FN è un numero di flusso adimensionale definito come segue [SHACKELFORD, 1990]:

$$\text{FN} = \frac{J^*L}{nD^*c_0} \quad (25)$$

Se si considerano le Eq. (24) e (25), si può osservare che il numero

di flusso è correlato unicamente al fattore tempo diffusivo T^* e quindi anche i valori di FN sono riportati in funzione di T^* in Fig. 3. Il diagramma di FN in funzione di T^* mostra come FN aumenti fino ad un valore massimo pari a 0.484, per incrementi di T^* fino al valore 0.498, e come poi diminuisca per ulteriori incrementi di T^* . Questo andamento indica che il flusso diffusivo aumenta fino a quando la concentrazione, a distanza, L , tende ad aumentare in modo tale che il gradiente di concentrazione $-\partial c/\partial x$, per $x=L$, inizia a decrescere. Quando ci si avvicina alle condizioni di equilibrio (vale a dire per $t \rightarrow \infty$) $-\partial c/\partial x \rightarrow 0$, il processo di migrazione per diffusione si esaurisce.

Se l'inquinante (soluto) immediatamente a valle della barriera è costantemente asportato (per esempio dal flusso di un acquifero in direzione tangenziale rispetto alla superficie esterna della barriera), in modo che la concentrazione a valle della barriera sia mantenuta ad un valore costante $c_1 < c_0$, si può fare riferimento alle condizioni di flusso stazionario per il caso di diffusione semplice [SHACKELFORD, 1993]. In condizioni di flusso stazionario, la distribuzione della concentrazione attraverso la barriera risulta essere lineare:

$$c = c_0 + \left(\frac{c_1 - c_0}{L} \right) x \quad (26)$$

L'Eq. (26) si ottiene ponendo $v=0$ (diffusione semplice) nella soluzione generale per condizioni stazionarie, Eq. (15), ed integrando successivamente rispetto ad x .

Il flusso diffusivo stazionario, in queste condizioni, è dato da:

$$J^* = -nD^* \left(\frac{c_1 - c_0}{L} \right) \quad (27)$$

In termini di numero di flusso, il flusso può essere espresso come segue:

$$\text{FN} = 1 - \frac{c_1}{c_0} \quad (28)$$

e, nel caso di $c_1=0$, $\text{FN}=1$. Pertanto a parità di tutte le altre ipotesi, il flusso di massa stazionario, quando si pone $c_1=0$, risulta pari a circa il doppio del valore massimo del flusso calcolato per una barriera semi-infinita, in condizioni transitorie ($\text{FN}=0.484$).

6. Diffusione con convezione positiva

Nel caso più comune di diffusione con convezione positiva (vedasi Fig. 1), le Eq. (12) e (13) possono essere utilizzate per ricavare direttamente la concentrazione relativa RC ($= c_1/c_0$), alla distanza L ed al tempo t . Questa soluzione analitica è stata applicata utilizzando parametri adimensionali ed i risultati sono riportati nelle Figg. 4a e 4b, rispettivamente per numeri di Peclet elevati e per numeri di Peclet ridotti. Diagrammi simili sono forniti da BEAR [1972, 1979] e SHACKELFORD [1990, 1992]. Come indicato in Fig. 4, quando P diminuisce, la diffusione diventa più significativa in rapporto alla convezione e l'inquinante, a parità di valore di RC, sembra migrare più rapidamente se il tempo è valutato in termini di «fattore tempo convettivo» T . Questo andamento è ulteriormente illustrato in Fig. 5, dove i valori di P sono riportati in funzione di T per valori di concentrazione relativa di soluto RC ($= c_1/c_0$) pari a 0.01, 0.1, e 0.5. Tale andamento è già stato rilevato in precedenza da altri autori [BIGGAR e NIELSEN, 1961; DE WEIST, 1965; SHACKELFORD, 1988; 1992].

Basandosi sulle osservazioni di cui sopra, si potrebbe concludere che il trasporto degli inquinanti di tipo prevalentemente diffusivo comporti tempi di attraversamento della barriera più brevi di quelli relativi al trasporto di tipo prevalentemente convettivo. Questa affermazione può essere, in un certo senso, considerata valida solo quando i risultati sono espressi in funzione del «fattore tempo convettivo adimensionale» T . Quando, invece, i risultati sono rappresentati in funzione del tempo reale t , si riscontra un andamento opposto, come mostrato in Fig. 6. I dati di Fig. 6 si riferiscono ad una

barriera di spessore pari a 1 m e ad un valore di D^* pari a $0.01577 \text{ m}^2/\text{anno}$ ($5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).

L'importanza dei risultati finora discussi è mostrato in Fig. 7, dove sono riportati, in funzione della velocità di filtrazione v , i tempi necessari ad un inquinante solubile non reattivo ($R = 1$) per raggiungere concentrazioni relative RC pari a 0.01, 0.1, e 0.5 in corrispondenza della superficie esterna di una barriera di spessore 1 m, sia in caso di trasporto puramente diffusivo sia in caso di trasporto dovuto a diffusione con convezione positiva. In Fig. 7 sono stati riportati, per confronto, anche i tempi calcolati per il trasporto puramente convettivo, ricavati mediante la seguente equazione:

$$t = \frac{L}{v_c} \quad (29)$$

dove v_c è fornita dall'Eq. (8). Nel caso della convezione semplice (comunemente denominato «flusso a pistone»), tutti gli inquinanti raggiungono la distanza L contemporaneamente e quindi RC passa dal valore zero al valore 1 «istantaneamente». Dai diagrammi di Fig. 7 si rileva che i tempi calcolati per il trasporto dovuto a diffusione con convezione positiva si avvicinano ai tempi calcolati per il trasporto puramente diffusivo mano a mano che si riduce la velocità di filtrazione, come si può prevedere intuitivamente. Tuttavia, al diminuire della velocità di filtrazione, i tempi calcolati per il trasporto puramente convettivo (Eq. 29) sono molto superiori ai tempi calcolati per il trasporto puramente diffusivo. Pertanto, quando la velocità di filtrazione (ovvero P) diminuisce, il tempo di attraversamento dei soluti in condizioni di trasporto puramente diffusivo è superiore a quello calcolato in condizioni di trasporto diffusivo e convettivo combinati, ma al tempo stesso è inferiore a quello calcolato in condizioni di trasporto puramente convettivo. Poiché, da quanto esposto, consegue che la barriera più efficace è quella dimensionata in modo da controllare anche i fenomeni diffusivi, il tener conto solamente del trasporto convettivo (con la legge di Darcy) non solo non è formalmente corretto, ma risulta anche poco conservativo.

L'ovvia conclusione che si trae da queste considerazioni è che una bassa conducibilità idraulica della barriera è un requisito necessario ma non sufficiente per il dimensionamento della barriera stessa in presenza di entrambi i meccanismi di migrazione, convettivo e diffusivo. Un'errata valutazione degli effetti della diffusione in presenza di modeste portate di flusso convettivo può comportare conseguenze piuttosto gravi. Analogamente a quanto illustrato precedentemente per il trasporto puramente diffusivo, può risultare necessario o più conveniente valutare il trasporto di inquinanti attraverso una barriera in termini di flusso di massa, piuttosto che di concentrazione, anche nel caso di diffusione con convezione positiva.

Questo approccio di calcolo è stato presentato da SHACKELFORD [1992] in termini di flusso relativo adimensionale RF, definito come segue:

$$RF = \frac{J}{qc_0} = \frac{J_a + J^*}{qc_0} = \frac{\frac{J_a}{c_0} + \frac{J^*}{c_0}}{q} \quad (30)$$

dove J_a è stato ottenuto combinando le Eq. (1) e (12), J^* è fornito dall'Eq. (23), e qc_0 rappresenta il trasporto dell'inquinante a concentrazione c_0 , in condizioni stazionarie. Nelle Figg. 8a e 8b sono riportati i valori di RF in funzione del «fattore tempo convettivo» T , rispettivamente per numeri di Peclet elevati e per numeri di Peclet ridotti. In condizioni di trasporto prevalentemente convettivo (elevati valori di P), il flusso diffusivo J^* fornisce un contributo trascurabile al flusso totale di soluto J ed il valore di RF aumenta gradualmente fino all'unità, come mostrato in Fig. 8a. Quando la diffusione diventa più significativa in rapporto alla convezione (ovvero quando P diminuisce), il flusso convettivo diventa trascurabile rispetto al flusso diffusivo e, per ridotti valori di T , il valore di RF supera l'unità. Tuttavia quando si raggiungono condizioni di trasporto stazionario (vale a dire a lungo termine), il valore di RF deve necessariamente decrescere fino all'unità per corrispondere al flusso di massa convettivo stazionario di riferimento qc_0 .

Nelle condizioni stazionarie espresse dall'Eq. (17), il flusso totale di soluto (flusso convettivo e diffusivo) può essere ricavato diffe-

renziando l'Eq. (18) rispetto a x , ponendo $x = L$ e sostituendo il risultato nell'Eq. (6):

$$J = nv \frac{c_0 \exp(P) - c_1}{\exp(P) - 1} \quad (31)$$

In termini di flusso relativo di soluto, Eq. (30), il flusso totale di soluto, Eq. (31), è espresso come segue:

$$RF = \frac{\exp(P) - (c_1/c_0)}{\exp(P) - 1} = \frac{\exp(P) - RC}{\exp(P) - 1} \quad (32)$$

I valori di flusso relativo RF calcolati con l'Eq. (32) per $c_1 = 0$ sono stati riportati in Fig. 9 per gli opportuni confronti. Come già osservato in precedenza, nel caso di migrazione governata dalla diffusione il valore di RF ottenuto dall'Eq. (32) è circa doppio rispetto al valore di picco fornito dalle Eq. (23) e (30) per il caso della diffusione semplice. Quando però la convezione diventa più significativa, le soluzioni stazionaria e transitoria per le condizioni a lungo termine forniscono ovviamente gli stessi valori di RF. Il flusso relativo di soluto RF, così come è espresso dall'Eq. (32), è riportato in Fig. 9, in funzione del numero di Peclet P , anche per altri rapporti di concentrazioni relative RC ($= c_1/c_0$).

Nel caso di diffusione con convezione positiva, $RF \rightarrow 1$ per $P \rightarrow \infty$ (vale a dire il flusso totale di soluto è prevalentemente convettivo), mentre per $P = 0$ (Fig. 9b), $RF \rightarrow \infty$ (vale a dire il flusso totale di soluto è prevalentemente diffusivo) e tende ad uguagliare i valori forniti dall'Eq. (27). Ovviamente quando $c_1/c_0 = 1$ può aver luogo solo un flusso di tipo convettivo e quindi $RF = 1$ per qualsiasi valore di P . Come illustrato in Fig. 9, i valori del flusso di massa, calcolati con l'Eq. (32) nel caso di condizioni stazionarie, con concentrazioni costanti a monte ed a valle della barriera, sono significativamente maggiori, per bassi valori di RC, dei massimi valori di flusso ottenuti mediante la soluzione analitica del problema transitorio mostrati in Fig. 8. Per esempio, per $P = 0.05$, ($1/P = 20$) e $RC = 0$, RF in condizioni stazionarie vale approssimativamente 20 (Fig. 9a), mentre il massimo valore di RF in condizioni transitorie è circa 10. Pertanto, per il caso della diffusione con convezione positiva, quando sia presente anche un'azione di «lavaggio» sulla superficie esterna della barriera, la quantificazione del flusso di massa a lungo termine mediante le equazioni che risolvono il problema transitorio non è affatto conservativa. Si consiglia di conseguenza, per questi casi, l'utilizzo delle equazioni relative al flusso stazionario.

7. Diffusione con convezione negativa

Il caso della diffusione con convezione negativa (vedasi la Fig. 1) sta suscitando un crescente interesse pratico, in quanto un numero sempre maggiore di interventi di bonifica prevede la realizzazione di diaframmi plastici di confinamento integrati da sistemi di dewatering.

Il caso di diffusione con convezione negativa è già stato esaminato in precedenza da GRAY e WEBER [1984] semplicemente imponendo nell'Eq. (12) un gradiente idraulico positivo i ($= \Delta h/L$), con conseguente flusso convettivo (negativo) diretto verso l'interno della barriera, al quale risulta associato, nel caso in esame, un flusso diffusivo (positivo) verso l'esterno della barriera. L'analisi di Gray e Weber è riportata nel presente articolo con riferimento all'effetto della variazione del numero di Peclet sulla concentrazione relativa di soluto RC, per $x = L$, in funzione del fattore tempo convettivo T , (vedasi Fig. 10). Entrambi i valori di P e T sono in questo caso negativi, dal momento che è negativo il valore di v (ovvero di q).

Ad un valore negativo di T corrispondono valori positivi del tempo reale calcolato t , mentre un valore negativo di P significa semplicemente che la convezione è diretta in verso opposto rispetto alla diffusione (vedasi Eq. 14). Come previsto, i valori di RC diminuiscono quando aumenta il valore assoluto di P . In molti casi i valori di RC riportati in Fig. 10 rappresentano concentrazioni che possono supe-

rare i limiti consentiti e, pertanto, anche in questa situazione un'errata valutazione del contributo della diffusione può comportare una progettazione non conservativa. Il flusso totale J è ancora dato dalla somma del flusso convettivo e del flusso diffusivo, secondo quanto espresso dall'Eq. (6), ma in questo caso il valore del flusso convettivo J_a diventa negativo poiché è negativa la velocità di filtrazione. L'andamento del flusso convettivo negativo è riportato in Fig. 11, dove sono rappresentati i flussi convettivo, diffusivo e totale di soluto, normalizzati rispetto alla concentrazione di inquinante c_0 , in funzione del tempo per una barriera di spessore 1 m ($R = 1$; $n = 0.5$; $K = 0.03154$ m/anno; $D^* = 0.01577$ m²/anno; $i = 0.2$).

I diagrammi di Fig. 11 sono tracciati in funzione del tempo reale t , il quale è sempre positivo. In questo caso la velocità di filtrazione pari a -0.01262 m/anno non è sufficiente, nell'ambito temporale considerato, a contrastare il flusso verso l'esterno della barriera dovuto alla diffusione; il flusso totale risultante di soluto, pertanto, è ancora significativo e diretto nel verso delle ascisse positive. Tuttavia, aumentando il gradiente idraulico (vale a dire quando il valore algebrico del numero di Peclet diminuisce), il flusso risultante verso l'esterno della barriera può essere drasticamente ridotto, come mostrato in Fig. 12. In Fig. 12 i risultati sono riportati in termini di flusso relativo adimensionale RF (Eq. 30).

Nel caso di diffusione con convezione negativa, le condizioni stazionarie possono essere analizzate semplicemente sostituendo valori negativi del numero di Peclet nelle Eq. (18) e (32). Come mostrato in Fig. 9c, quando P diminuisce, $RF \rightarrow RC$. Inoltre il flusso totale di soluto J in condizioni stazionarie, (vedere sempre Fig. 9c) può essere sia negativo (quindi diretto verso l'interno della barriera) in corrispondenza di valori positivi di RF , sia positivo (quindi diretto verso l'esterno della barriera) in corrispondenza di valori negativi di RF . In ogni caso RF non può mai essere algebricamente maggiore del flusso puramente convettivo diretto verso l'interno (vale a dire $RF \leq 1$).

I valori di P per i quali RF cambia segno possono essere determinati ponendo $RF = 0$ nell'Eq. (32) e risolvendo l'equazione rispetto a P , ovvero $P = \ln(RC)$. I valori di P così calcolati possono essere utilizzati per determinare la differenza di carico piezometrico Δh (mediante la definizione di P (Eq. 14) necessaria per arrestare il flusso totale risultante verso l'esterno. Valori di Δh più elevati determinano un flusso totale risultante verso l'interno (vale a dire un valore di RF positivo).

Nell'ambito dello scenario in esame (diffusione con convezione negativa), le concentrazioni di equilibrio che si riscontrano in condizioni stazionarie a lungo termine sono state calcolate da MANASSERO [1991] e MANASSERO e PASQUALINI, [1992] ponendo $RF = 0$ nell'Eq. (32) o $J = 0$ nell'Eq. (6) e risolvendo rispetto alla concentrazione, dopo aver sostituito ai flussi convettivo e diffusivo le rispettive espressioni:

$$\left. \begin{aligned} J_a &= -J^* \\ v_c &= D^* \frac{dc}{dx} \\ \int_{c_0}^{c_1} \frac{dc}{c} &= \frac{v}{D^*} \int_0^L dx \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

infine:

$$RC = \frac{c_1}{c_0} = \exp\left(\frac{vL}{D^*}\right) = \exp(P) \quad (34)$$

I risultati (in termini di RC), forniti dall'Eq. (34) e riportati in Fig. 13, corrispondono ai valori di RC per le condizioni a lungo termine di Fig. 10. Nell'ambito dello scenario in esame, se non sussiste un'azione di «lavaggio» ed asportazione sulla superficie esterna della barriera, il flusso di massa dell'inquinante tende ad esaurirsi, indipendentemente dalle condizioni al contorno. D'altra parte i risultati per le condizioni a lungo termine, in presenza di un'azione di «la-

vaggio» sulla superficie esterna della barriera, sono forniti, in termini di concentrazione, dall'Eq. (18) e, in termini di flusso di massa, dall'Eq. (32).

8. Misura del coefficiente di diffusione

Entrambi i modelli teorici che fanno riferimento a condizioni stazionarie e transitorie possono essere impiegati per valutare il coefficiente di diffusione D^* nel caso di inquinanti solubili. Per esempio, SHACKELFORD e DANIEL [1991a] descrivono numerosi metodi per la misura in laboratorio di D^* , inclusi il metodo delle semi-celle, il metodo stazionario, il metodo della colonna filtrante ed il metodo del serbatoio singolo o della diffusione semplice. In particolare, nel caso degli ultimi due metodi citati, gli esperimenti sono stati condotti con concentrazioni di soluto a monte sia costanti che decrescenti. Per quanto siano riscontrabili vantaggi e svantaggi in ciascun metodo, il metodo del serbatoio singolo con concentrazioni di soluto a monte decrescenti (SRDC) risulta relativamente semplice; inoltre la configurazione sperimentale e le condizioni al contorno riproducono abbastanza bene le reali condizioni di lavoro delle barriere di contenimento in sito [SHACKELFORD, 1991; VAN REES *et al.*, 1991]. Nel metodo SRDC un serbatoio di liquido (per esempio il percolato di una discarica), contenente una concentrazione iniziale c_0 di uno o più soluti di interesse (per esempio Cl^- , Pb^{2+}), è posizionato sopra una cella contenente un campione di terreno da utilizzare come barriera di contenimento, (vedere Fig. 14a). La differenza iniziale tra le concentrazioni di soluto presenti nel liquido del serbatoio e nel liquido interstiziale del campione di terreno determina il gradiente di concentrazione che induce la diffusione molecolare del soluto nel mezzo poroso.

La soluzione analitica dell'Eq. (19), ottenuta con le opportune condizioni al contorno, consente di valutare D^* sia attraverso la misura della diminuzione nel tempo della concentrazione presente nel serbatoio, sia attraverso il profilo di concentrazione lungo il campione di terreno alla fine della prova. Per esempio, SHACKELFORD e DANIEL [1991b] e SHACKELFORD *et al.* [1989] hanno usato il metodo SRDC per misurare i coefficienti di diffusione dei metalli inorganici (per esempio Cd^{2+} and Zn^{2+}), così come del cloro (Cl^-), in argille compattate, frequentemente impiegate per la costruzione di barriere di contenimento. Alcuni risultati e profili tipici ricavati dalle prove degli autori sopra citati sono mostrati in Fig. 14.

Come si può notare dalle Figg. 14b e 14c, i valori di D^* per i metalli inorganici ricavati dalle concentrazioni presenti nel liquido del serbatoio sono generalmente più elevati dei valori di D^* calcolati mediante i profili di concentrazione rilevati nel campione di terreno alla fine della prova [SHACKELFORD e DANIEL, 1991b, VAN REES *et al.*, 1991].

I valori di D^* ottenuti mediante i profili di concentrazione sono ritenuti mediamente più attendibili, sebbene la determinazione dei valori di D^* dai valori di concentrazione presente nel liquido del serbatoio sia di solito più semplice e fornisca risultati meno dispersi (più facili da interpolare) nell'ambito della stessa prova. Il dimensionamento delle barriere basato sui valori di D^* ricavati sperimentalmente dalle concentrazioni di soluto presenti nel serbatoio è, pertanto, più conservativo. Per una stima corretta dei coefficienti di diffusione è però necessario soffermarsi ancora su alcune considerazioni non sempre marginali. Per esempio, per terreni non saturi, come le argille compattate, si deve tenere in conto la possibilità che si verifichi, durante le prove di laboratorio, una accelerazione della migrazione dell'inquinante per la convezione indotta dai fenomeni di capillarità. Inoltre, in presenza di soluti soggetti ad adsorbimento, come i metalli pesanti tossici (per esempio Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}), è necessario valutare il fattore di ritardo R per poter ricavare correttamente il coefficiente di diffusione efficace D^* .

Queste ed altre considerazioni sulle prove di diffusione sono illustrate in dettaglio da SHACKELFORD [1991] e SHACKELFORD *et al.* [1989].

9. Esempi di calcolo

Al fine di illustrare l'applicazione dei modelli teorici e l'utilizza-

zione dei diagrammi adimensionali riportati in questo articolo, nel seguito viene presentato un esempio di calcolo per ciascuna delle tre condizioni idrauliche al contorno mostrate in Fig. 1. Anche se abbastanza aderenti in alcune situazioni alle condizioni reali, i casi esaminati sono tuttavia molto semplici e schematici e devono essere considerati come proposte di base per l'avanzamento ed il miglioramento dei metodi di progetto delle barriere minerali che, fino ad ora, si sono basati unicamente su considerazioni relative alla conducibilità idraulica dei materiali impermeabilizzanti utilizzati.

9.1. Diffusione semplice

Nell'ambito di un intervento di bonifica di un sito inquinato, un'area per lo stoccaggio temporaneo di rifiuti viene confinata con un diaframma formato da una miscela terreno-bentonite. L'elemento inquinante di riferimento risulta essere il cloro (Cl^-), elemento non reattivo al contatto con la barriera in esame, che è presente in concentrazione pari a 10 g/l. Non esiste gradiente idraulico attraverso il diaframma, pertanto ci si può ricondurre al caso di diffusione semplice (Fig. 1). Il diaframma di terreno-bentonite è caratterizzato da una porosità n pari a 0.7; il valore del coefficiente di diffusione D^* per il cloro viene assunto pari a $0.01892 \text{ m}^2/\text{anno}$ [SHACKELFORD, 1991]. Tenendo conto che il periodo di attività della discarica (tempo di attraversamento della barriera) è previsto pari a due anni si intende determinare lo spessore del diaframma necessario per mantenere i valori di concentrazione del cloro, in corrispondenza della superficie esterna del diaframma stesso, inferiori al valore massimo consentito dalla normativa locale (500 mg/l). Il massimo valore di concentrazione relativa di soluto vale pertanto:

$$RC = \frac{c_1}{c_0} = \frac{500}{10000} = 0.05$$

In base a questo valore di RC , il «fattore tempo diffusivo» T^* , ricavato dalla Fig. 3, risulta 0.12. Dalla definizione di T^* , fornita dall'Eq. (22), si ricava lo spessore minimo del diaframma:

$$L = \sqrt{\frac{D^* t}{RT^*}} = \sqrt{\frac{\left(0.01892 \frac{\text{m}^2}{\text{anno}}\right) \cdot (2 \text{anni})}{(1)(0.12)}} = 0.56 \text{ m}$$

Alla fine del periodo di attività, il «numero di flusso di massa» FN del cloro sarà (vedasi Fig. 3):

$$FN = \frac{J^* L}{n D^* c_0} = 0.225$$

e quindi il flusso di massa del cloro risulterà:

$$J^* = \frac{0.225 \left[(0.7) \left(0.01892 \frac{\text{m}^2}{\text{anno}} \right) \left(10 \frac{\text{g}}{\text{l}} \right) \left(1000 \frac{1}{\text{m}^3} \right) \right]}{0.56 \text{ m}} = 53 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{anno}}$$

Nel caso in cui la concentrazione esterna $c_1 = 500 \text{ mg/l}$ sia mantenuta costante dall'azione dilavante prodotta dal moto di filtrazione di un acquifero, il flusso di massa stazionario a lungo termine può essere calcolato mediante l'Eq. (27):

$$J^* = -n D^* \left(\frac{c_1 - c_0}{L} \right) = (0.7) \left(0.01892 \frac{\text{m}^2}{\text{anno}} \right) \left[\frac{\left(0.5 \frac{\text{g}}{\text{l}} - 10 \frac{\text{g}}{\text{l}} \right) \left(1000 \frac{1}{\text{m}^3} \right)}{(0.56 \text{ m})} \right] = 225 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{anno}}$$

Per il diaframma in esame si suggerisce di adottare cautelativamente uno spessore di 1 m, per tener conto degli eventuali difetti di costruzione e delle incertezze sui parametri di progetto.

9.2. Diffusione con convezione positiva

Uno strato di argilla compattata dello spessore di 1 m viene impiegato per contenere un liquido inquinante proveniente da lavorazioni industriali.

Il liquido contiene concentrazioni relativamente elevate di cloro (Cl^-) e di zinco (Zn^{2+}).

La conducibilità idraulica e la porosità dell'argilla compattata risultano rispettivamente pari a $5 \cdot 10^{-11} \text{ m/s}$ e 0.37. Ipotizzando che il gradiente idraulico sia pari a -1.33 e che lo strato di argilla compattata sia saturo [SHACKELFORD, 1992], la velocità di filtrazione attraverso la barriera in esame risulta:

$$v = -\frac{K_i}{n} = -\frac{\left(5 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}}{\text{s}} \right) (-1.33)}{0.37} = 1.8 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}}{\text{s}} = 0.005668 \frac{\text{m}}{\text{anno}}$$

Le proprietà chimiche del cloro e dello zinco con riferimento all'argilla in esame sono riassunte nella Tab. I.

La prima verifica da eseguire fa riferimento al breve termine, in relazione alla migrazione del cloro. Il numero di Peclet per il cloro vale:

$$P = \frac{\left(0.005668 \frac{\text{m}}{\text{anno}} \right) (1.0 \text{ m})}{0.01892 \frac{\text{m}^2}{\text{anno}}} = 0.30$$

TABELLA I - Proprietà chimiche utilizzate nell'esempio di calcolo [SHACKELFORD and DANIEL, 1991b].

Elemento chimico	Concentrazione nel percolato c_0 (mg/l)	Concentrazione ammissibile c_1 (mg/l)	$RC = \frac{c_1}{c_0}$	D^* (m^2/anno)	R
Cloro (Cl^-)	1250	250	0.20	0.01892	1.0
Zinco (Zn^{2+})	100	5.0	0.05	0.02681	3.0

Per $P = 0.30$ e $c_1/c_0 = 0.20$, il fattore tempo convettivo T , ricavato dalla Fig. 4b, vale approssimativamente 0.10. Pertanto il tempo necessario affinché la concentrazione di cloro a valle della barriera raggiunga il massimo valore ammissibile viene calcolato mediante l'Eq. (14):

$$t = \frac{RTL}{v} = \frac{(1.0)(0.1)(1 \text{ m})}{0.005668 \frac{\text{m}}{\text{anno}}} = 17.6 \text{ anni}$$

Se tale periodo di tempo non è sufficiente, si deve ricorrere al pretrattamento dei liquidi da immettere nel contenitore in modo da ridurre le concentrazioni di cloro e/o si deve aumentare lo spessore della barriera.

Sebbene il fattore di ritardo dello zinco sia pari a 3, la sua concentrazione relativa ammissibile, pari a 0.05, è molto bassa.

Il numero di Peclet per lo zinco vale:

$$P = \frac{\left(0.005668 \frac{\text{m}}{\text{anno}}\right)(1.0\text{m})}{0.02681 \frac{\text{m}^2}{\text{anno}}} = 0.21$$

Per $P = 0.21$ e $RC = 0.05$, il fattore tempo convettivo T , ricavato dalla Fig. 4b, vale approssimativamente 0.022. Pertanto:

$$t = \frac{RTL}{v} = \frac{(3.0)(0.022)(1\text{m})}{0.005668 \frac{\text{m}}{\text{anno}}} = 11.7 \text{ anni}$$

Questo risultato è inferiore al tempo di attraversamento necessario per il cloro, pertanto sarà lo ione zinco, in questo caso, a condizionare il dimensionamento del rivestimento di argilla in condizioni transitorie. Inoltre si noti che i tempi di attraversamento per effetto della sola convezione, calcolati con l'Eq. (29), sono pari a 176 e 529 anni, rispettivamente per il cloro e per lo zinco. Tali risultati danno la sensazione di quanto possa essere rischioso trascurare il fenomeno della diffusione. Un esempio di analisi a lungo termine in condizioni stazionarie può essere eseguito ipotizzando che lo strato di argilla compattata sia posizionato al di sopra di un acquifero superficiale (per esempio uno strato ad elevata permeabilità), dello spessore di 1 m, con falda che defluisce orizzontalmente alla velocità q di 30 m/anno, corrispondente ad un flusso volumetrico $Q (= qA)$, di 30 m³/anno per metro, producendo un'azione di asportazione e lavaggio sulla superficie esterna della barriera.

A lungo termine la concentrazione di inquinante (c_1) nell'acquifero (a valle della discarica) può essere stimata, in prima approssimazione, ipotizzando che la concentrazione di soluto sia costante con la profondità dell'acquifero stesso e che il trasporto del soluto nell'acquifero avvenga unicamente per convezione. Queste semplificazioni sono ammissibili solo quando gli spessori sia dell'acquifero che della barriera di contenimento sono di molto inferiori (il 10% circa) allo sviluppo longitudinale medio della discarica, valutato nella direzione del flusso di falda. Con queste ipotesi restrittive, il bilancio di massa dell'inquinante attraverso la superficie di interfaccia strato di argilla-acquifero, in condizioni stazionarie, è espresso dalla seguente equazione:

$$c_1 \cdot Q = J \cdot 1$$

Sostituendo al flusso di massa dell'inquinante J l'espressione corrispondente fornita dall'Eq. (31), si ottiene la concentrazione relativa del soluto:

$$RC = \frac{c_1}{c_0} = \frac{nv \exp(P)}{Q[\exp(P) - 1] + nv}$$

Per una discarica di lunghezza 1 pari a 100 m e per i valori dei parametri precedentemente forniti, la concentrazione relativa di soluto per il cloro, in condizioni stazionarie, vale:

$$RC = \frac{(0.37) \left(0.005668 \frac{\text{m}}{\text{anno}}\right) (100\text{m}) \exp(0.3)}{\left(30 \frac{\text{m}^3}{\text{anno}}\right) [\exp(0.3) - 1] + (0.37) \left(0.005668 \frac{\text{m}}{\text{anno}}\right) (100\text{m})} = 0.026$$

Tale valore è di molto inferiore al limite consentito, pari a 0.20, indicato nella Tab. I. Per lo zinco la concentrazione relativa di soluto in condizioni stazionarie risulta:

$$RC = \frac{(0.37) \left(0.005668 \frac{\text{m}}{\text{anno}}\right) (100\text{m}) \exp(0.21)}{\left(30 \frac{\text{m}^3}{\text{anno}}\right) [\exp(0.21) - 1] + (0.37) \left(0.005668 \frac{\text{m}}{\text{anno}}\right) (100\text{m})} = 0.036$$

che è solo di poco inferiore al limite consentito, pari a 0.05, sempre indicato nella Tab. I. Poiché i limiti consentiti, specificati nella Tab. I, non vengono mai superati, anche alle massime concentrazioni di Cl^- e Zn^{2+} presenti nell'acquifero, le dimensioni e le caratteristiche chimico-fisiche dello strato di argilla in esame risultano soddisfacenti, secondo le ipotesi ed i criteri di calcolo adottati. L'analisi di cui sopra indica, inoltre, che lo zinco condiziona il dimensionamento della barriera anche per le condizioni a lungo termine.

9.3. Diffusione con convezione negativa

Si vuole progettare un diaframma plastico verticale per confinare un acquifero inquinato da cadmio (Cd^{2+}) con concentrazione media, c_0 , pari a 1.95 mg/l. La concentrazione di cadmio c_1 all'esterno della barriera, dove è presente una falda con moto di filtrazione trascurabile, deve essere mantenuta inferiore, anche a lungo termine, al limite imposto dalla normativa, pari a 0.01 mg/l; pertanto $c_1/c_0 \approx 0.005$. I parametri di interesse per il dimensionamento del diaframma presentano i seguenti valori:

porosità, $n = 0.07$
coefficiente di diffusione $D^* = 0.009461 \text{ m}^2/\text{anno} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$;
conducibilità idraulica, $K = 10^{-9} \text{ m/s}$.

Per un valore di RC pari a 0.005, il numero di Peclet, ricavato dalla Fig. 13 vale -5.3. Dalla definizione del numero di Peclet, Eq. (14), nel caso di diffusione con convezione negativa (vedasi Fig. 1), risulta:

$$P = \frac{vL}{D^*} = \left(-\frac{Ki}{n}\right) \left(\frac{L}{D^*}\right) = \left(-\frac{K\Delta h}{nL}\right) \left(\frac{L}{D^*}\right) = -\frac{K\Delta h}{nD^*}$$

Pertanto, la differenza di carico piezometrico che deve essere mantenuta attraverso il diaframma (per esempio mediante aggottamento all'interno della cinturazione), per contenere la concentrazione di cadmio entro il limite ammissibile, vale:

$$\Delta h = -\frac{nPD^*}{K} = -\frac{(0.7)(-5.3) \left(3 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right)}{\left(1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)} = 1.1 \text{ m}$$

Se si trascura il flusso idraulico nel terreno naturale al di sotto del diaframma, che comunque può essere ridotto nella misura desiderata aumentando la profondità di immersione del diaframma stesso, lo spessore della barriera può essere valutato mediante il diaframma di Fig. 15 [MANASSERO e PASQUALINI, 1992].

Se i sistemi di aggottamento e di trattamento in sito sono in grado di prelevare e trattare $1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ di liquido inquinante per metro corrente di cinturazione e se la distanza H tra la superficie piezometrica all'interno dell'area confinata e lo strato naturale di confinamento sottostante è pari a 15 m, allora risulta:

$$\frac{K \left(\frac{\Delta h}{2} + H\right)}{Q} = \frac{\left(1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}}{\text{s}}\right) \left(\frac{1.1 \text{ m}}{2} + 15 \text{ m}\right)}{\left(1 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}\right)} \approx 1.55$$

e pertanto

$$\frac{L}{\Delta h} \approx 1.55 \quad \text{or} \quad L \approx (1.55) (1.1 \text{ m}) \approx 1.7 \text{ m}$$

Se si intende adottare un diaframma di spessore inferiore, è necessario potenziare l'impianto di pompaggio e/o di trattamento.

10. Conclusioni

Il presente articolo vuole evidenziare il ruolo fondamentale della diffusione molecolare degli inquinanti attraverso le barriere minerali, con riferimento a tre tipiche condizioni idrauliche al contorno che determinano rispettivamente: 1) diffusione semplice (velocità di filtrazione nulla); 2) diffusione con convezione positiva (flusso stazionario del solvente (acqua) nella direzione della diffusione); 3) diffusione con convezione negativa (flusso stazionario del solvente (acqua) nella direzione opposta alla diffusione). Nei modelli proposti la concentrazione di inquinante all'interno della barriera (condizione al contorno a monte) è stata mantenuta costante per tutte le situazioni considerate. Per quanto riguarda la concentrazione all'esterno della barriera, invece, (condizione al contorno a valle), sono state adottate due diverse ipotesi semplificative. La prima stabilisce che, in qualunque istante, la concentrazione di inquinante, ad una distanza infinita dalla barriera, sia uguale a zero e consente di analizzare per mezzo di un modello analitico relativamente semplice il fenomeno di trasporto in fase transitoria. Per le condizioni a breve termine, il modello analitico sopra citato può essere applicato con buona approssimazione solo quando il moto di filtrazione tangenziale dell'eventuale acquifero a contatto con la superficie esterna della barriera, e quindi la relativa azione di asportazione e/o lavaggio, sono trascurabili o nulli. Nell'ambito delle suddette ipotesi il modello proposto per la valutazione del tempo di attraversamento della barriera risulta essere conservativo in tutti i casi esaminati.

La seconda ipotesi fa riferimento alle condizioni stazionarie o a lungo termine. Si ipotizza che la concentrazione, in corrispondenza della superficie esterna della barriera, sia costante. Quando è presente un flusso idraulico non trascurabile all'esterno della barriera, (dovuto sia ad un acquifero superficiale che ad un drenaggio artifi-

ciale), tale da avere un effetto di lavaggio ed asportazione dell'inquinante, il modello proposto fornisce risultati, espressi in termini di flusso di massa dell'inquinante, tanto più conservativi quanto più bassa viene ipotizzata la concentrazione all'esterno della barriera.

In base alle analisi ed ai risultati presentati in questo lavoro, risulta evidente che la diffusione è un meccanismo di trasporto significativo, se non prevalente, nei fenomeni di trasporto degli inquinanti attraverso barriere minerali dotate di bassa conducibilità idraulica. È stato inoltre evidenziato che il contributo della diffusione aumenta quanto più diminuisce la velocità di filtrazione. Al limite, quando la velocità di filtrazione tende a zero, la migrazione degli inquinanti approssima il caso ideale di diffusione semplice. Pertanto anche quando il flusso convettivo è nullo, le barriere di contenimento possono rilasciare notevoli quantità di inquinanti proprio per effetto dei fenomeni diffusivi, in particolare modo quando si impiegano barriere sottili per confinare inquinanti tossici presenti in elevata concentrazione. Pertanto, la bassa conducibilità idraulica di una barriera è un requisito necessario ma non sufficiente per un'efficace azione di contenimento.

Il trascurare, nei fenomeni di migrazione degli inquinanti, il contributo della diffusione non solo non risulta formalmente corretto, ma comporta una progettazione a rischio elevato che, in molti casi, può avere pericolose conseguenze anche a breve-medio termine.

Nell'ambito delle procedure in laboratorio per la valutazione dei parametri di diffusione su campioni di terreno, è stato brevemente descritto il metodo del serbatoio singolo con concentrazioni di soluto a monte decrescenti. Per ulteriori dettagli ed approfondimenti sulle tecniche di misura in laboratorio vengono riportati numerosi riferimenti bibliografici.

Infine, sono stati presentati alcuni esempi di calcolo per illustrare l'utilizzazione dei grafici adimensionali riportati nell'articolo e per valutare l'influenza relativa dei vari parametri che intervengono nel calcolo dei tempi di migrazione e dell'entità del flusso di massa degli inquinanti attraverso le barriere minerali.

(Traduzione a cura dell'Ing. FRANCESCA VERGA)