

Marco Peli^(a), Martina Siena^(b), Stefano Barontini^(c), Monica Riva^(d), Roberto Ranzi^(e)

RISULTATI NUMERICI SULLA DINAMICA DEL PIANO DI FLUSSO NULLO.

Caso studio di suoli di pianura prona all'arricchimento di metalli pesanti

NUMERICAL RESULTS ON THE ZERO-FLUX PLANE DYNAMICS.

The Case Study of Plain Soils Prone to Heavy Metals Enrichment

Questo lavoro presenta i risultati del progetto PROFILES, finalizzato ad approfondire la conoscenza dei possibili legami esistenti tra le dinamiche del contenuto d'acqua del suolo, e del piano di flusso nullo in particolare, e la distribuzione verticale del contenuto di metalli lungo alcuni profili di suolo, in un sito urbano interessato da emissioni atmosferiche provenienti da un impianto di produzione di ferroleghie.

Lo studio si basa su attività analitiche, modellazioni numeriche e rilievi sperimentali, combinando approcci e metodi derivanti dai campi dell'idrologia, della meteorologia e della geostatistica. Il chiaro accordo tra i profili di contenuto di metalli ottenuti dall'attività sperimentale e le dinamiche simulate della profondità del piano di flusso nullo rappresenta un risultato promettente che merita ulteriori investigazioni.

Parole Chiave: Piano di flusso nullo, Equazione di Richards, Inquinamento di suoli urbani, Evapotraspirazione, Apparato radicale.

The paper reports the results of the PROFILES project, which aimed at investigating and highlighting the possible relationship between the dynamics of the zero-flux plane and the distribution of metal elements along soil profiles in a site exposed to airborne emissions from anthropogenic activities.

The study is conducted in an analytical, numerical and experimental perspective, combining hydrological, meteorological and geostatistical approaches. The fair agreement between the metal profile and the simulated distribution of the zero-flux plane depth is an encouraging result which deserves further investigation.

Keywords: Zero-Flux Plane, Richards Equation, Urban Soil Contamination, Evapotranspiration, Root System.

1. INTRODUZIONE

Nel descrivere i dettagli costruttivi e di funzionamento di un tensiometro da campo, Richards (1954) adoperò il termine *static zone* per inquadrare, durante il processo di redistribuzione dell'acqua nel suolo, "the locus of points above which water movement is upward and below which water movement is downward". Il termine *static zone* è stato oggi sostituito dalle espressioni *zero-flux plane* (ZFP) nella letteratura scientifica internazionale e *piano di flusso nullo* (PFN) in italiano. Entrambe identificano la sezione – in prima approssimazione planare, assumendo che si possa trascurare l'eterogeneità laterale del suolo – che si innesca in un terreno, inizialmente abbondantemente bagnato, in cui insorgono simultaneamente evaporazione e drenaggio. Tale sezione separa la zona superiore con flusso d'acqua verso l'alto da quella inferiore con flusso d'acqua verso il basso. Il parametro principale nello studio del PFN è rappresentato dalla sua profondità d_{PFN} rispetto al piano campagna. Essa è una grandezza fondamentale per la comprensione delle dinamiche dell'acqua nel suolo e su cui si basa il cosiddetto *Zero-Flux Plane method* (Stammers et al., 1973; Khalil et al., 2003 per una review), ampiamente utilizzato per la stima (i) dell'evaporazione e dell'evapotraspirazione, in approcci sia a breve sia a lungo termine (e.g. Thony et al., 1979; Kirsch, 1993 rispettivamente), (ii) della ricarica delle acque sotterranee (e.g. Wellings, 1984; Gardner et al., 1990) e (iii) della velocità di percolazione verticale (e.g. Mathias et al., 2015). In tutti i lavori sopracitati (come nel più recente Chen et al., 2018) il valore di d_{PFN} è stato determinato mediante misure dettagliate, lungo il profilo di suolo, dell'evoluzione temporale del contenuto d'acqua e del potenziale di tensione e pressione dell'acqua nel suolo.

^(a)RTDa, DICATAM, Università degli studi di Brescia - email: marco.peli@unibs.it; ^(b)RTDb, DICA, Politecnico di Milano; ^(c)Professore Associato, DICATAM, Università degli studi di Brescia; ^(d)Professore Ordinario, DICA, Politecnico di Milano; ^(e)Professore Ordinario, DICATAM, Università degli studi di Brescia.

Un interessante approccio analitico per la stima di d_{PFN} è stato proposto da Brutsaert (2014), per mezzo di una soluzione, basata sull'uso della funzione di Green, dell'equazione di Richards linearizzata. La complessità, infatti, dei legami costitutivi dell'acqua nel suolo (curva di ritenzione idrica e conducibilità idraulica) è tale per cui l'equazione di Richards nella sua forma classica sia altamente non lineare e se ne possano ottenere soluzioni analitiche in forma chiusa solo in casi particolari. Questo aspetto fa sì che la simulazione numerica si riveli un potente strumento per lo studio del flusso d'acqua nel suolo insaturo in applicazioni pratiche, tanto che ad oggi esistono numerosi codici numerici per la soluzione dell'equazione di Richards con diversi legami costitutivi e condizioni al contorno (e.g. *Finisterle et al.*, 2008; *Simunek et al.*, 2008; *Trefry and Muffels*, 2007).

Un aspetto a oggi non ampiamente investigato, e del cui studio si trovano poche tracce in letteratura, riguarda la possibile relazione tra le dinamiche del PFN e la distribuzione lungo il profilo di suolo di elementi chimici idrodispersibili o idrosolubili, come a esempio metalli potenzialmente inquinanti e pericolosi per la popolazione, le coltivazioni e le acque sotterranee. La complessità, infatti, di questo fenomeno risiede anche nel fatto che il PFN ha un carattere effimero e si manifesta appena dopo una abbondante imbibizione, per poi svanire via via che la ridistribuzione dell'acqua sia completa. Una sola occorrenza del PFN, tuttavia, non è sufficiente per alterare significativamente il profilo di elementi idrodispersibili. Quindi l'effetto dell'insorgenza del PFN può essere apprezzato solo dopo numerose occorrenze del fenomeno. Tra gli autori che si sono occupati di questo fenomeno, Chen et al. (2004) investigarono le dinamiche dei contenuti d'acqua e di soluti nei primi 2 metri di suolo in un campo sperimentale, sito in una zona coltivata a mais lungo il corso inferiore del Fiume Giallo in Cina. Rilevando un accumulo di contenuto d'acqua e soluti in uno strato di suolo alla profondità di circa 120 cm dal piano campagna, ne hanno proposto come possibile causa l'insorgenza a quella profondità del PFN. Zglobicki e Rodzik (2007) hanno analizzato la concentrazione di alcuni metalli pesanti (Cd, Cu, Pb, Zn) in cinque profili di suolo nei depositi superficiali di pendii olocenici in Polonia orientale. L'analisi si è conclusa attribuendo a processi naturali (principalmente pedologici) i pattern di contenuto di metalli e riconoscendo anche l'influenza della composizione granulometrica dei depositi sul contenuto di metalli pesanti. Ireson et al. (2009) sono stati in grado di sviluppare un modello parsimonioso e fisicamente basato per la stima del flusso di acqua attraverso la zona insatura degli acquiferi gessosi non confinati dell'Inghilterra sud-orientale, simulando così l'andamento del PFN nel biennio siccitoso 2004-2005, e riportando escursioni fino a 5-6 m dal piano campagna. Zhang et al. (2009) hanno effettuato una campagna sperimentale sui suoli di un sottobacino del lago Dianchi, in Cina, per studiare il bilancio dell'azoto all'interno del continuum acqua-suolo-pianta-aria e i fattori che regolano il bilancio e il trasporto dei composti dell'azoto attraverso la zona insatura del suolo. Determinando d_{PFN} per mezzo dell'analisi dei profili di contenuto d'acqua del suolo hanno identificato il PFN come la demarcazione tra valori del potenziale redox Eh maggiori e inferiori di 300 mV. Sun et al. (2015) hanno esaminato le concentrazioni di alcuni metalli pesanti (Pb, Cr, Cu, Zn e Ni) in nove profili nei sedimenti della neonata zona intercotidale dell'estuario del Fiume Giallo, in Cina, identificando alcuni profili con arricchimento superficiale e altri con accumuli di metalli a profondità variabili.

Questo contributo propone di investigare la relazione tra le dinamiche del PFN e quelle del contenuto di elementi potenzialmente pericolosi analizzando un sito di interesse, caratterizzato da una eccezionale concentrazione (rispetto ai valori di background di letteratura) di metalli pesanti negli strati più superficiali. Tale analisi è stata svolta combinando attività idrologiche e geochimiche di campo e di laboratorio con una ricostruzione della dinamica del PFN per mezzo di una soluzione numerica dell'equazione di Richards. Per la natura del fenomeno d'interesse e per la necessità chiave degli approcci numerici di trovare un compromesso tra le caratteristiche di solidità e accuratezza del risolutore e l'alto costo computazionale associato alle vaste scale spaziali e temporali tipiche dei problemi ambientali (*Farthing e Ogden*, 2017), si è deciso di procedere con un approccio numerico monodimensionale nella direzione verticale lungo la colonna di suolo.

2. INQUADRAMENTO TEORICO

Consideriamo il suolo come un mezzo poroso monodimensionale e rigido in cui ha luogo un flusso che possa essere istantaneamente descritto dalla legge di Darcy-Buckingham:

$$q = -K(h) \frac{\partial H}{\partial x} \quad (1)$$

in cui q [LT^{-1}] è il flusso apparente, $K(h)$ [LT^{-1}] è la conducibilità idraulica del suolo insaturo, che è funzione del potenziale di tensione e pressione h [L], $H=h-x$ [L] è il potenziale piezometrico generalizzato dell'acqua nel suolo e x [L] è la coordinata verticale positiva verso il basso. La legge di Darcy-Buckingham, che è un'estensione al flusso insaturo della più antica legge di Darcy originariamente definita per un flusso saturo, descrive il movimento dell'acqua come flusso apparente che si avrebbe nel suolo, se l'acqua occupasse tutto il volume, e mette in luce che questo flusso è innescato da processi diffusivi, legati alla variazione locale di potenziale di tensione e

pressione (e quindi indirettamente anche di contenuto d'acqua), e da processi advettivi innescati dal gradiente del potenziale delle forze di massa. In assenza di estrazione d'acqua dal dominio da parte delle radici, il principio di conservazione della massa viene scritto come:

$$\frac{\partial q}{\partial x} + \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

in cui $\theta(h)$ [L^3L^{-3}] è il contenuto volumetrico d'acqua del suolo. Accoppiando la legge di Darcy-Buckingham con il principio di conservazione della massa si ottiene la forma:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial x} - 1 \right) \right] \quad (3)$$

che corrisponde alla formulazione classica dell'equazione di Richards (1931) e che consente di descrivere l'evoluzione del contenuto d'acqua del suolo, una volta nota la forma dei legami costitutivi $\theta(h)$ e $K(h)$. Per le applicazioni che seguono, si adatterà il modello di van Genuchten (1980) per la curva di ritenzione $\theta(h)$ e il corrispondente modello di Mualem (1976) per la conducibilità idraulica $K(h)$:

$$\theta(h) = \theta_R + \frac{\theta_S - \theta_R}{\left[1 + \left(\frac{h}{h_1} \right)^{n_1} \right]^m}, K(h) = s^\ell \left[1 - (1 - s^{1/m})^m \right]^2 K_S \quad (4)$$

in cui θ_R e θ_S sono rispettivamente il contenuto volumetrico d'acqua residuo e a saturazione, $\ell=0.5$ è il parametro di Mualem, h_1 e $m = 1-1/n$ sono i parametri di scala e di forma della curva di ritenzione, e s è il grado di saturazione efficace del suolo, definito dalla relazione seguente:

$$s = \frac{(\theta - \theta_R)}{(\theta_S - \theta_R)} \quad (5)$$

Nel caso in cui si intenda modellare anche la sottrazione di contenuto d'acqua dovuta alla presenza delle radici si aggiunge alla conservazione della massa (e, quindi, anche all'equazione di Richards) un termine di pozzo $S(x,t) > 0$ [$L^3L^{-3}T^{-1}$], ottenendo quindi la seguente formulazione:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial x} - 1 \right) \right] - S \quad (6)$$

Per descrivere qualitativamente il processo di redistribuzione del contenuto d'acqua è utile considerare la formulazione dell'eq. di Richards in termini di contenuto volumetrico d'acqua del suolo:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} - K(\theta) \right] - S \quad (7)$$

in cui $D(\theta) = K dh/d\theta$ [L^2T^{-1}] è la diffusività idraulica del mezzo poroso.

Si consideri quindi come condizione iniziale un suolo imbibito dopo una precipitazione o una lunga irrigazione, per cui si ammette che si possano identificare due zone: una zona superiore pressoché uniformemente satura e una zona inferiore di transizione che raccorda la zona satura con il contenuto d'acqua iniziale del terreno (*Fig. 1*). Nella zona satura il gradiente di contenuto d'acqua e quindi di potenziale di tensione e pressione è nullo per cui nelle condizioni di incipiente redistribuzione in questa zona il flusso d'acqua è essenzialmente gravitazionale. Nella zona di transizione il gradiente del contenuto d'acqua è negativo (la x è nulla in superficie e positiva verso il basso) e così pure lo è il gradiente del potenziale di tensione e pressione che quindi si somma al gradiente gravitazionale che contribuisce alla redistribuzione per mezzo di un processo di diffusione verso il basso. Subito dopo la fine dell'imbibizione in superficie si innesca un flusso di evaporazione e di traspirazione che richiede quindi un gradiente del potenziale totale maggiore di 0 e, per conseguenza, un gradiente del potenziale di tensione e pressione maggiore di 1 (si veda l'Eq. 1). Il profilo di contenuto d'acqua che si osserva dopo qualche tempo dall'inizio della redistribuzione è quindi caratterizzato, dall'alto verso il basso, anzitutto da una zona in cui il contenuto d'acqua (e quindi il potenziale di tensione e pressione) cresce con la profondità, seguito da un picco di contenuto d'acqua e quindi da una zona di raccordo col contenuto d'acqua iniziale.

Dal punto di vista dinamico nella zona superiore i flussi diffusivi legati al gradiente di potenziale contrastano quelli gravitazionali e riescono a portare l'acqua verso l'alto; nel punto di picco il flusso è solamente gravitazio-

nale; nella zona sottostante invece i flussi diffusivi e advettivi si sovrappongono contribuendo al deflusso dell'acqua verso il basso. Si osservi che se confrontiamo la descrizione del processo di redistribuzione per mezzo dell'equazione di Richards con la descrizione della propagazione di un'onda di piena per mezzo della rappresentazione parabolica delle equazioni di De Saint Venant, il picco di contenuto d'acqua è animato da flusso gravitazionale come il colmo di picco dell'onda di piena. Come tale è soggetto a un fenomeno di laminazione che in questo caso è tanto più marcato considerando che il processo di evapotraspirazione sottrae massa d'acqua all'onda di contenuto d'acqua. Per continuità del gradiente del potenziale piezometrico generalizzato, tra la superficie del suolo (con gradiente > 0) e il picco dell'onda (con gradiente pari a -1) si innesca un piano ove il gradiente è nullo. Tale è il piano di flusso nullo (PFN), che separa la zona del terreno dove l'acqua risale, da quella dove l'acqua percola verso la falda. Tale piano si origina alla superficie del suolo e si propaga verso il basso tanto più velocemente quanto maggiore è il richiamo d'acqua verso l'alto per evaporazione e traspirazione.

3. I SUOLI DI BAGNOLO MELLA (BS)

3.1 Inquadramento geografico e indagini preliminari

La cittadina di Bagnolo Mella (BS), sita a circa 15 km a sud di Brescia, è stata sede dal 1974 al 2015 di un impianto per la produzione di ferroleghie posto a ridosso della zona residenziale (Fig. 2), che ha generato emissioni di particolato ricche di metalli e metalloidi potenzialmente tossici tra cui arsenico (As), rame (Cu), ferro (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni), piombo (Pb) e zinco (Zn). Tra questi il manganese – elemento caratterizzante la produzione di ferroleghie – è particolare in quanto, pur essendo riconosciuto da anni come una sostanza neurotossica per l'uomo in campo occupazionale, è raramente studiato come contaminante ambientale diffuso poiché ha una concentrazione di fondo significativa ed è uno dei principali elementi costitutivi del suolo.

Questo contesto ha fatto sì che nel 2006 un gruppo di ricerca interdisciplinare dell'Università degli Studi di Brescia avviasse uno studio nel comune di Bagnolo Mella, finalizzato tra l'altro alla mappatura del contenuto di me-

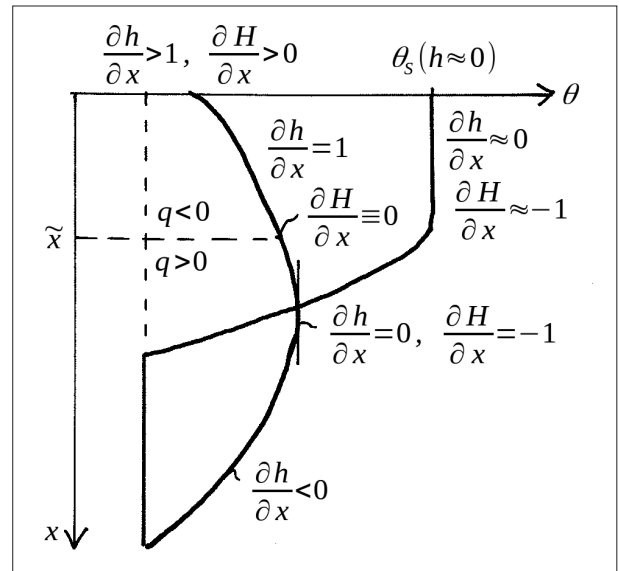


Figura 1 - Descrizione dell'insorgenza e dello sviluppo del processo di redistribuzione dell'acqua nel suolo. Per il significato dei simboli, si faccia riferimento al testo.

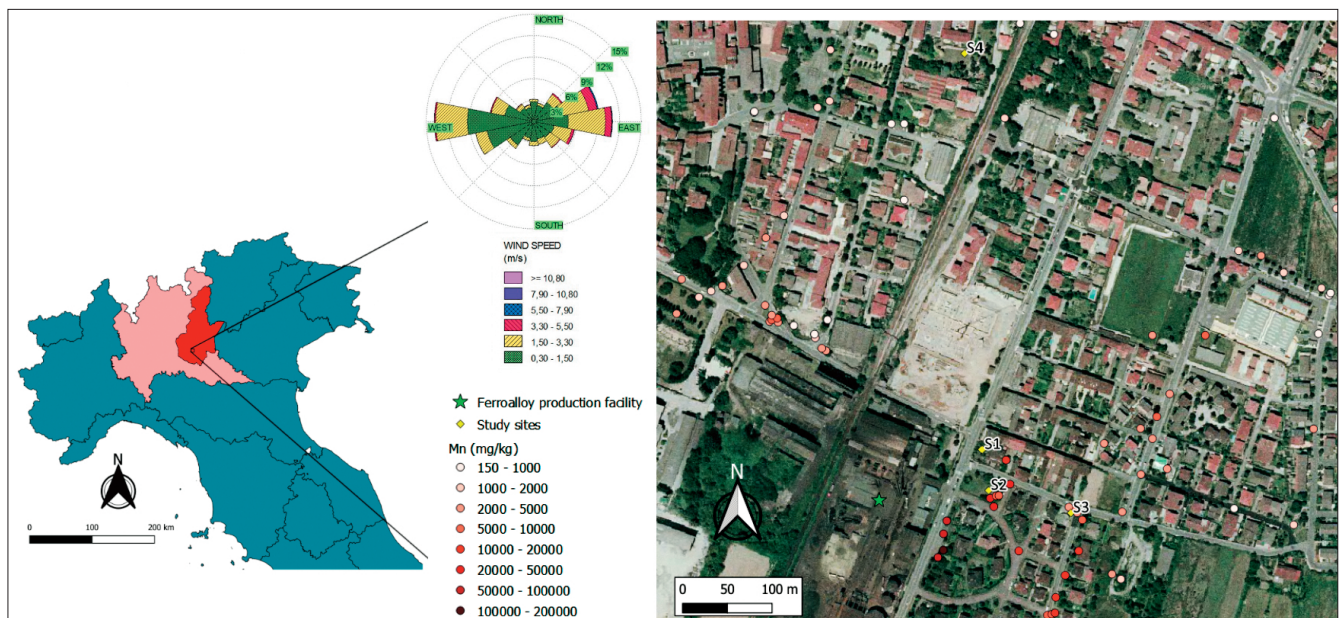


Figura 2 - Inquadramento territoriale del sito sperimentale di Bagnolo Mella (BS), con i risultati della valutazione preliminare del contenuto di Mn nel suolo superficiale (pallini dal bianco al rosso scuro), la rosa dei venti della stazione meteorologica più vicina (Ghedi, 6 km a est di Bagnolo Mella), l'ubicazione dell'impianto di produzione di ferroleghie (stella verde) e dei siti indagati (rombi gialli). Immagine modificata da Peli et al. (2021).

talli nei suoli superficiali, a distanza crescente dal sito produttivo. La distribuzione spaziale del contenuto di metalli e metalloidi nei suoli di Bagnolo Mella è stata confrontata con il regime anemometrico locale, ricostruito analizzando i dati di direzione e velocità del vento raccolti con frequenza oraria nel periodo 1° gennaio 2008 – 31 dicembre 2016 presso la stazione sinottica dell'aeroporto militare di Ghedi (BS), posta a 6 km a est del sito produttivo di Bagnolo Mella. Questo confronto ha messo in luce l'influenza del regime anemometrico locale, con venti prevalenti da ovest, sulle concentrazioni superficiali di metalli, che sono maggiori nel quadrante a est del sito produttivo. Queste analisi preliminari hanno consentito di scegliere quattro siti (denominati da S1 a S4, visibili in Fig.2) ove effettuare un'analisi dettagliata. I siti individuati per la campagna sperimentale sono risultati i seguenti: (i) S1, giardino privato, con piante decorative, non rimaneggiato da circa 40 anni, 60 m a E-NE del sito produttivo; (ii) S2, giardino pubblico di fronte all'impianto produttivo: prato stabile, costituito da terreno probabilmente originario non rimaneggiato, 20 m a E del sito produttivo; (iii) S3, giardino comunale recintato, circa 200 m a E del sito produttivo; (iv) S4, parco pubblico situato sul retro dello storico Palazzo Brunelli Bertazzoli (XVI sec.), circa 550 m a N della fonte inquinante, con alberi antichi. I punti S1-S4 sono stati scelti considerando la posizione, in termini di distanza e direzione rispetto al sito produttivo, e per essere stati poco o per nulla disturbati in un lasso di tempo confrontabile con il periodo di attività dell'impianto produttivo. Essi sono stati quindi ritenuti rappresentativi di diversi livelli di esposizione all'attività industriale⁽¹⁾.

3.2 Attività sperimentale

La procedura di campionamento adottata presso ciascun sito scelto è stata la seguente: (i) misura del contenuto di metalli pesanti in superficie mediante XRF portatile; (ii) scavo di un pozzetto, di profondità compresa tra 0.40 e 0.50 m e larghezza 0.60 m, e misura del contenuto di metalli su superfici orizzontali a diverse profondità; (iii) misura del profilo verticale del contenuto di metalli sulle pareti del pozzetto; (iv) prova di infiltrazione con infiltrometro a tensione; (v) prelievo di campioni di classe Q3 (sciolti) e Q4 (pressoché indisturbati) per successive analisi di laboratorio.

Le concentrazioni totali di As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn nei suoli investigati sono state misurate in situ con uno spettrometro portatile a fluorescenza di raggi X (pXRF), modello NITON™ XL3t 600 Analyser GOLDD (Thermo Scientific™), in grado di misurare simultaneamente le concentrazioni di numerosi elementi della tavola periodica su matrici solide. Le concentrazioni così determinate sono risultate più grandi nei siti più vicini all'impianto produttivo, e tale sito-specificità è stata confermata come statisticamente significativa per mezzo di un'analisi di varianza (ANOVA, si veda *Peli et al.*, 2021 per i risultati dettagliati di questa analisi). Nei siti più vicini all'impianto i valori di concentrazione hanno inoltre testimoniato un arricchimento degli elementi a livello superficiale e subsuperficiale, suggerendo in alcuni casi un'apprezzabile ridistribuzione nei primi 15 cm di suolo che potrebbe effettivamente essere dovuta al rimescolamento del suolo da parte della fauna tellurica o a processi di infiltrazione. In particolare, nel sito S2 sono stati misurati valori di concentrazioni superficiali e subsuperficiali ben al di sopra dei valori di background suggeriti in letteratura per l'identificazione di concentrazioni inusualmente alte nei suoli dell'Europa meridionale (*Reimann et al.*, 2018; *Blume et al.*, 2016; Fig. 3a).

L'analisi delle componenti principali (PCA, si veda ancora *Peli et al.*, 2021 per i risultati dettagliati di questa analisi) ha permesso di (i) identificare il manganese come elemento più rappresentativo della variabilità del set di dati in quanto fattore dominante della prima componente principale, (ii) apprezzare il diverso comportamento dei valori superficiali dei siti S1, S2 e S3 rispetto ai valori in profondità nei medesimi siti e (iii) identificare il sito S4 come rappresentativo dei valori di background locali per gli elementi considerati.

Una serie di prove di campo eseguite con un infiltrometro a tensione (disco poroso di raggio 10 cm e serbatoio di raggio 2.54 cm) ha permesso di caratterizzare i siti indagati dal punto di vista delle proprietà idrologiche e in particolare di stimarne sperimentalmente il valore della conducibilità idraulica presso saturazione. L'infiltrometro a tensione è uno strumento che consente di attivare un processo di infiltrazione in un campo di moto bidimensionale con simmetria cilindrica attraverso una superficie circolare sulla quale viene imposto un potenziale di tensione e pressione negativo. Una bottiglia di Mariotte permette di stabilire un valore di potenziale prefissato sulla superficie inferiore del disco poroso, che viene alimentato dall'acqua contenuta a pressione costante in un'altra bottiglia di Mariotte che fa da serbatoio, presso il quale si misurano i volumi cumulati di acqua che si infila. Nelle prove eseguite in campo sono stati investigati valori di potenziale compresi tra -30 cm, valore per il quale non si è osservata alcuna infiltrazione (entro il tempo dedicato alla prova di campo), e 0 cm, valore rappresentativo delle condizioni di saturazione del terreno al di sotto del disco poroso. I risultati sono stati interpretati secondo il metodo stazionario proposto da Reynolds ed Elrick (1991), che utilizzando due o più valori di potenziale imposto ap-

⁽¹⁾ Le zone coltivate, che occupano la quasi totalità della zona a sud dell'impianto produttivo, sono state inizialmente prese in considerazione come possibili siti d'indagine ma escluse in un secondo momento per due motivi: (i) il suolo agricolo, essendo periodicamente rimaneggiato e arato, non rappresenta la stratigrafia di un sito indisturbato e non fornisce un'informazione attendibile sulla distribuzione verticale degli elementi chimici d'interesse; (ii) è inoltre generalmente difficile reperire dati circa l'eventuale dosaggio di prodotti chimici quali fertilizzanti, ammendanti o pesticidi, che possono essere ricchi di metalli (specialmente Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe e Mn) e alterano la composizione chimica del suolo in esame.

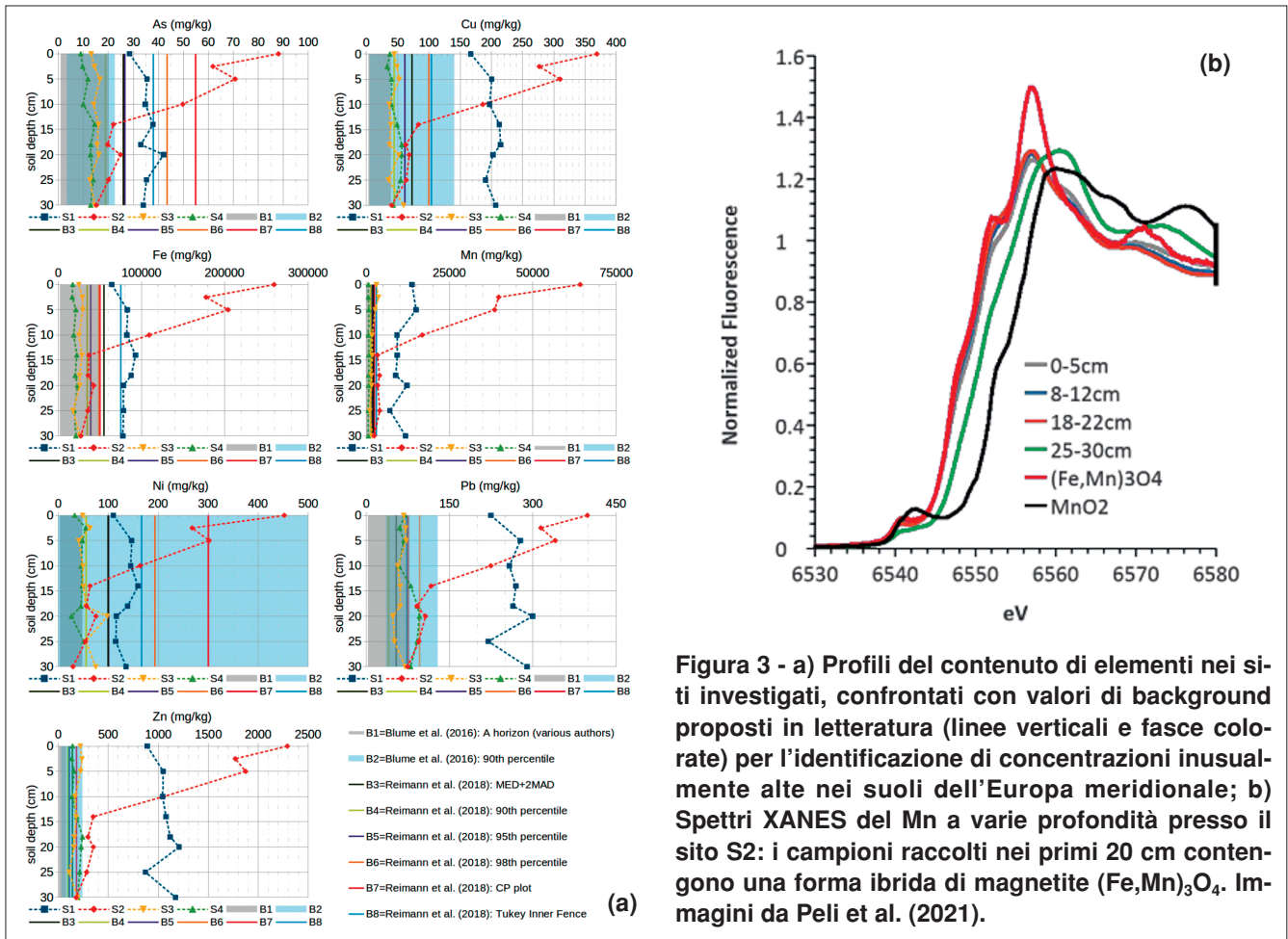


Figura 3 - a) Profili del contenuto di elementi nei siti investigati, confrontati con valori di background proposti in letteratura (linee verticali e fasce colorate) per l'identificazione di concentrazioni inusualmente alte nei suoli dell'Europa meridionale; b) Spettri XANES del Mn a varie profondità presso il sito S2: i campioni raccolti nei primi 20 cm contengono una forma ibrida di magnetite (Fe,Mn)₃O₄. Immagini da Peli et al. (2021).

plicati in successione con lo stesso disco permette di stimare i valori numerici della conducibilità idraulica a saturazione K_s e del numero di sorptività α_G di Gardner per mezzo dell'analisi delle condizioni di flusso stazionario raggiunte nelle diverse prove. I valori numerici così stimati sono rappresentati in *Tabella I*.

TABELLA I - Proprietà idrologiche dei siti S1-S4, stimate per mezzo di analisi infiltrometriche di campo elaborate con il metodo stazionario di Reynolds ed Elrick (1991)

		S1	S2	S3	S4
Lat	DD	45.42525	45.42495	45.42472	45.42926
Lon	DD	10.18362	10.18363	10.18487	10.18329
$K_{S,sup}$	ms ⁻¹	8.18E-06	1.14E-04	1.18E-06	2.86E-06
$K_{S,inf}$	ms ⁻¹	4.69E-06	4.11E-05	1.18E-06	2.77E-06
$K_{S,avg}$	ms ⁻¹	6.44E-06	7.75E-05	1.18E-06	2.82E-06
α_G	m ⁻¹	27.12	58.02	32.39	18.73

Analisi di laboratorio hanno permesso di caratterizzare le proprietà chimico-fisiche principali dei suoli investigati, che sono risultati abbastanza omogenei in termini di distribuzione granulometrica, pH, contenuto di sostanza organica, rapporto C/N e capacità di scambio cationico (si veda Peli et al., 2021 per i risultati dettagliati). Questa assenza di sostanziali differenze nelle caratteristiche chimico-fisiche dei suoli presenti nei siti investigati non rispecchia in alcun modo la significativa eterogeneità dei contenuti di metalli, e di Mn in particolare, misurati in campo. Processi di estrazione chimica sequenziale hanno indicato associazioni preferenziali del contenuto di Pb con gli ossidi di Mn, e del contenuto di As con gli ossidi di Fe, ma soprattutto hanno messo in luce come all'aumentare della concentrazione totale di Mn nel suolo si evidenziasse la presenza crescente di una fase di Mn resistente alla dissoluzione acida, tale da rendere le operazioni di estrazione chimica progressivamente meno efficaci

(si veda *Peli et al.*, 2021 per i risultati dettagliati). Successive analisi al sincrotrone con tecnologia X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) su campioni raccolti a diverse profondità provenienti dal sito S2, ovvero quello maggiormente arricchito di Mn, hanno suggerito come questa fase recalcitrante di Mn potesse essere associata alla presenza di una forma ibrida di magnetite $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$, un sottoprodotto industriale insolubile e difficilmente estraibile che può essere particolarmente tossico se ingerito o inalato. In *Figura 3b* gli spettri misurati per campioni provenienti da diverse profondità sono confrontati con quelli dell' MnO_2 , l'ossido di Mn che generalmente costituisce i suoli incontaminati, e con quelli della magnetite Mn-sostituita $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$. Si osserva che gli spettri dei campioni provenienti dal terreno superficiale sono molto simili a quelli della magnetite, mentre quello del campione proveniente dalla profondità di 25-30 cm è intermedio tra quello dell' MnO_2 e quello dell' $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$. Questa riluttanza alla solubilità ha consentito di considerare il fenomeno del trasporto idrodinamico come preponderante sui processi di diffusione e reazione nella movimentazione del contenuto di Mn nei suoli investigati, rafforzando così il legame tra le dinamiche del Mn e quelle del contenuto d'acqua nel suolo, e del PFN in particolare.

4. MODELLAZIONE NUMERICA

La modellazione numerica è stata svolta per mezzo del software HYDRUS 1D (<http://www.pc-progress.com/en/Default.aspx?hydrus-1d>) e ha riguardato la simulazione del flusso lungo un profilo monodimensionale di suolo, al fine di caratterizzare l'evoluzione temporale del PFN nel sito considerato. È stato preso in esame il sito S2, per il quale sono stati riscontrati i valori più elevati di concentrazione di metalli in superficie. Il dominio di interesse si estende lungo i primi 6 metri di suolo, quota corrispondente, sulla base dei dati disponibili, all'estremo inferiore del range di variazione della soggiacenza della falda (compresa in genere tra 3 e 6 m). Poiché l'attività di campo ha consentito di determinare valori delle grandezze caratteristiche relative al solo strato superficiale, la stratigrafia dei primi 6 metri di suolo nel sito S2 è stata ricostruita tramite un'analisi dei rilievi stratigrafici disponibili nell'area di interesse. Sono stati quindi identificati 18 rilievi eseguiti negli ultimi dieci anni sul territorio comunale a distanze variabili dal sito S2 (*Fig. 4*).

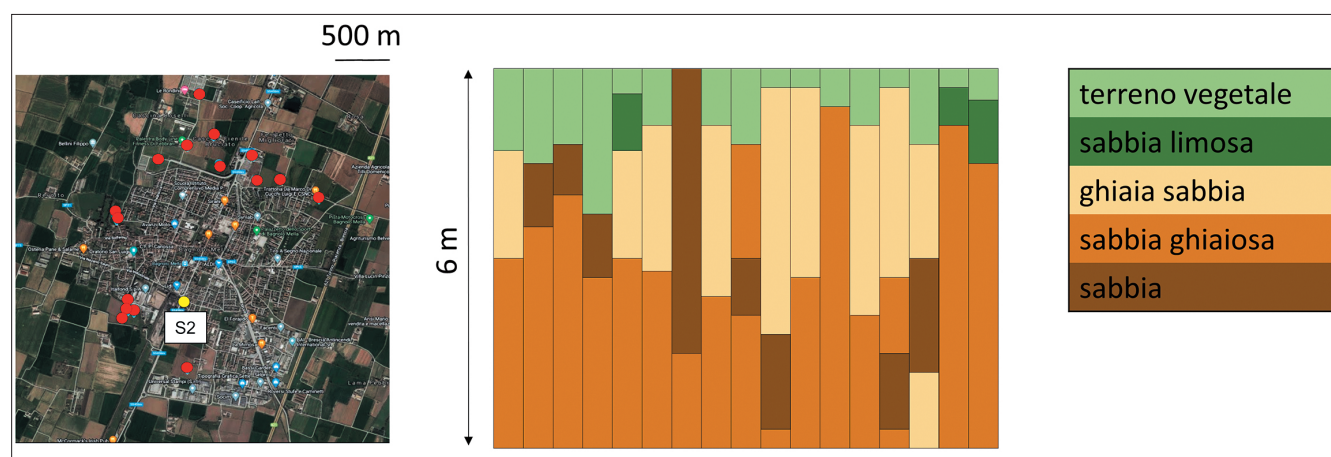


Figura 4 - Rilievi stratigrafici e categorie di suolo in prossimità della stazione di interesse.

Dal dataset a disposizione, sono state individuate 5 principali categorie di suolo: terreno vegetale (presente in una proporzione del 14%), sabbia limosa (2%), ghiaia e sabbia (24%), sabbia ghiaiosa (48%), sabbia (12%). L'analisi ha riguardato, inizialmente, la determinazione dei variogrammi sperimentali delle variabili indicatore associate a ciascuna delle 5 categorie e l'individuazione dei parametri del modello di variogramma in grado di interpretare al meglio i dati sperimentali e le relative statistiche campionarie (*Fig. 5*). Sulla base di tali parametri, una procedura di interpolazione basata su kriging a indicatori ha consentito poi di stimare la successione di strati di categorie di suolo in corrispondenza del sito S2 (*Fig. 6*): l'analisi ha permesso di ricostruire un profilo costituito da tre strati distinti, rispettivamente associati alle categorie terreno vegetale (con uno spessore di 1.4 m), ghiaia e sabbia (0.5 m), e sabbia ghiaiosa (4.1 m). A queste categorie sono stati quindi associati i parametri dei legami costitutivi di van Genuchten-Mualem per mezzo delle funzioni di pedotrasferimento implementate nel software Rosetta (*Schaap et al.*, 2001). Poiché Rosetta consente di stimare i parametri per le sole classi di terreno fine (con diametro al setaccio minore di 2 mm), i parametri ottenuti sono stati poi corretti tenendo conto del fatto che i grani di dimensione maggiore possono in questo caso essere considerati sostanzialmente impermeabili e non porosi. Definendo quindi la porosità del campione intero, ϕ , e la porosità della sola parte fine, ϕ_m , il loro rapporto è stato ottenuto in funzione della frazione percentuale (in peso) di scheletro, x_{sk} , e del contenuto (volumetrico) d'acqua a saturazione della frazione fine $\theta_{s,m}$:

$$\frac{\phi}{\phi_m} = \frac{1 - x_{sk}}{1 - x_{sk}\theta_{s,m}} \quad (8)$$

L'analisi dei rilievi sperimentali ha consentito una stima della presenza di ghiaia pari al 5% in peso per la categoria di terreno vegetale, al 20% per la categoria sabbia ghiaiosa e al 60% per la categoria sabbia e ghiaia. Il rapporto ϕ/ϕ_m (Eq. 8) è stato quindi utilizzato per riscaldare i valori del contenuto d'acqua residuo θ_R , del contenuto d'acqua a saturazione θ_s e della conducibilità idraulica a saturazione K_S . Si è fatta eccezione per il terreno vegetale di superficie, per il quale il valore di K_S è stato determinato sperimentalmente in campo, e il valore di α_{VG} è stato ottenuto in funzione di α_G (determinato da prove di infiltrazione) e n (ottenuto dalle funzioni di pedotrasferimento) con la relazione $\alpha_{VG} = \alpha_G/1.3n$, come proposto da Ghezzehei et al. (2007). L'elenco completo dei valori delle proprietà idrologiche impiegate nella simulazione numerica è riportato in *Figura 6*, dove sono inoltre indicate le condizioni imposte al contorno del dominio.

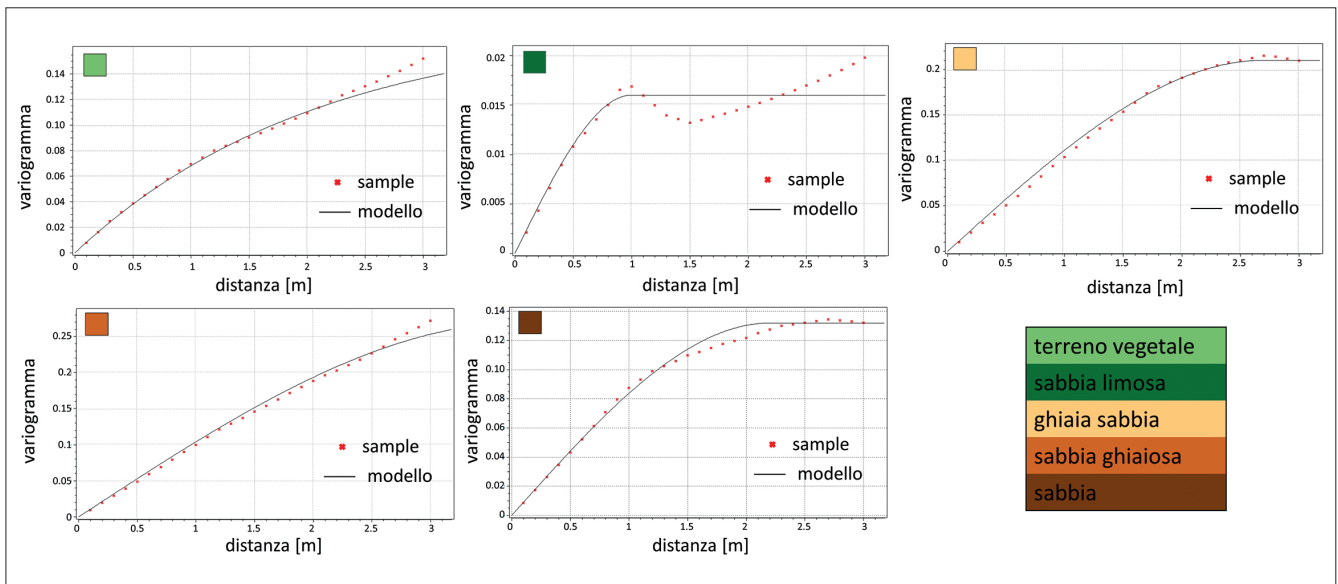


Figura 5 - Variogrammi campionari valutati in direzione verticale per le 5 categorie litologiche individuate, interpretati con un modello sferico.

All'estremità superiore sono state imposte condizioni atmosferiche, variabili nel tempo. I dati orari di temperatura, umidità relativa, precipitazioni, radiazione solare globale e velocità del vento, misurati presso la stazione meteorologica di Corzano Bargnano (BS) e relativi al periodo 2012-2016, sono stati utilizzati per la stima di ricarica di superficie ed evapotraspirazione massima nel sito in esame, secondo l'approccio di Penman-Monteith (Penman, 1948). Al bordo inferiore del dominio sono state adottate condizioni di carico costante, coerentemente con la presenza della falda. Le condizioni iniziali sono di distribuzione idrostatica della pressione lungo la colonna. Per evitare un'eccessiva influenza di questa condizione sui risultati numerici, è stato simulato un periodo iniziale (2012-2013) precedente a quello di effettivo interesse (2013-2016). Il time step è adattivo e viene aumentato o diminuito automaticamente dal software (da un minimo di 6 s fino a un massimo di 1 ora),

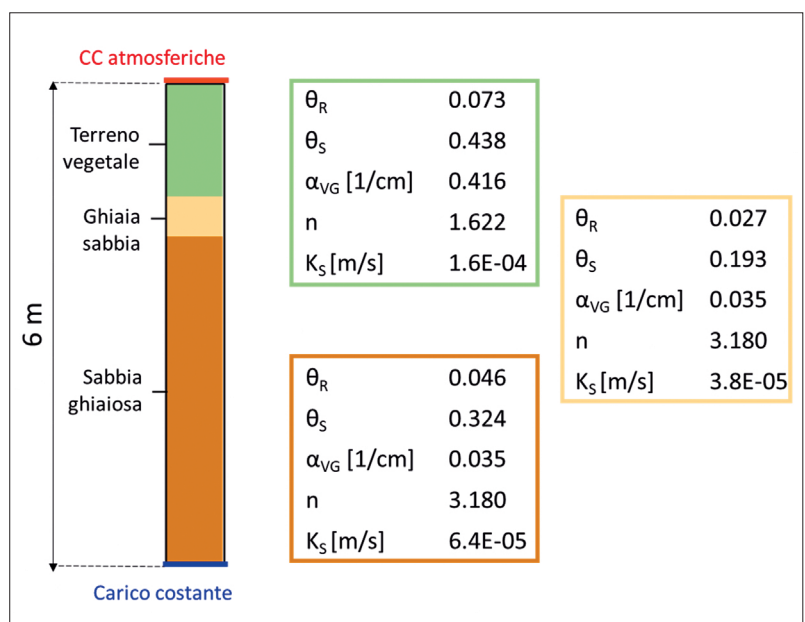


Figura 6 - Dominio di simulazione con stratigrafia ricostruita in corrispondenza del sito di interesse (S2). Si riportano inoltre le condizioni al contorno impostate per la simulazione numerica e le proprietà idrologiche stimate per ciascuno strato.

sulla base del numero di iterazioni necessarie per la convergenza allo step precedente. La risoluzione spaziale utilizzata è di 1 cm, per un totale di 600 celle. La simulazione ha consentito di ricavare l'evoluzione temporale dei profili di contenuto d'acqua, θ , potenziale di tensione e pressione, h , potenziale piezometrico generalizzato, H , e flusso, q , lungo l'intera colonna. A ogni istante, l'affondamento del PFN rispetto al piano campagna, d_{PFN} , è identificato dalla quota a cui $dH/dz = 0$. Lo studio numerico ha riguardato due scenari:

- CASO I: estrazione dell'evapotraspirazione al bordo superiore, come se nel dominio fosse presente solo un piccolo strato superficiale di radici di spessore minimo e quindi in prima approssimazione trascurabile;
- CASO II: estrazione dell'evapotraspirazione lungo il profilo di suolo secondo una distribuzione di radici coerente con le piante erbacee osservate in campo.

Per la simulazione con estrazione dell'acqua da parte delle radici, si fa riferimento all'Eq. (6). Per il termine di pozzo, S , definito come il volume d'acqua rimosso dall'unità di volume di suolo nell'unità di tempo, è stato impiegato il modello seguente:

$$S(h, x) = \alpha(h)b(x)T_p \tag{9}$$

in cui $0 < \alpha(h) < 1$ è la funzione di risposta allo stress idrico di Feddes (*Feddes et al.*, 1978), $b(x)$ [L^{-1}] è la funzione di distribuzione delle radici e T_p [LT^{-1}] è il tasso di domanda evapotraspirativa. La funzione $b(x)$, rappresentata in *Figura 7*, è stata determinata considerando le piante erbacee caratteristiche del sito in esame e supponendo una distribuzione della densità di radici linearmente decrescente con la profondità.

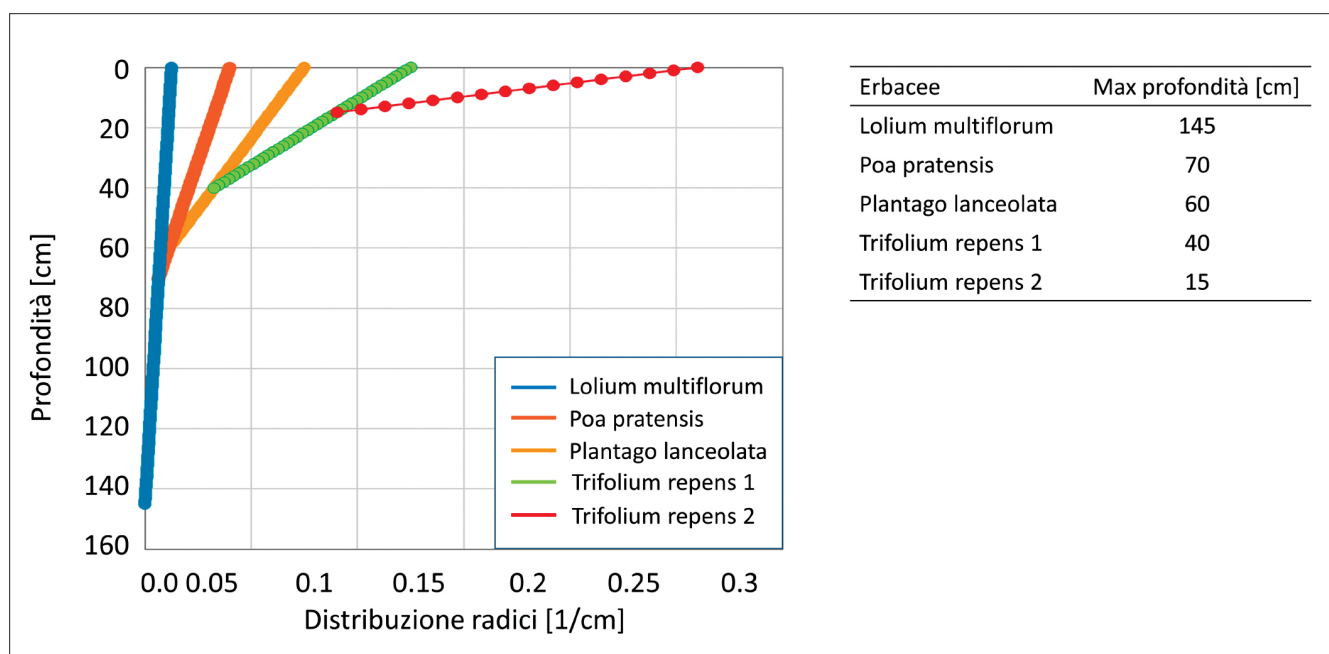


Figura 7 - Struttura dell'apparato radicale impiegato nel modello in funzione della profondità.

5. RISULTATI E DISCUSSIONE

La *Figura 8* mostra, per la configurazione simulata nel CASO I, i profili verticali di contenuto d'acqua, θ , (sull'intera colonna) e di potenziale, H , (entro i primi 2 m dal piano campagna) a cadenza semestrale durante l'intero periodo simulato (2013-2016). Dai grafici si evince che le dinamiche di contenuto d'acqua di maggiore entità siano localizzate nello strato più superficiale del terreno. Pur non avendo a disposizione serie temporali di contenuto d'acqua rilevate presso la stazione, possiamo ritenere i profili risultanti consistenti con le variazioni di condizioni atmosferiche imposte, e non si evidenziano deviazioni spurie dei profili verso condizioni di imbibizione non realistiche. Gli andamenti, inoltre, mostrano chiaramente gli effetti dell'eterogeneità lungo la colonna, particolarmente marcati in termini di differenza di contenuto d'acqua tra terreno vegetale e ghiaia sabbiosa.

Il ruolo delle radici nella ridistribuzione della domanda evapotraspirativa risulta evidente se si analizza il comportamento di potenziale di tensione e pressione, h , e di flusso, q , su una scala temporale più ridotta (12 giorni) che descrive la ridistribuzione conseguente ad un evento di precipitazione. Le *Figure 9* e *10* rappresentano, rispettivamente per il CASO I e il CASO II, in termini di cronoisopieze e di cronoisotachie, l'evoluzione nel tempo (asse delle ascisse) dei valori di h e q nei primi 50 cm del dominio (asse delle ordinate). Un confronto delle li-

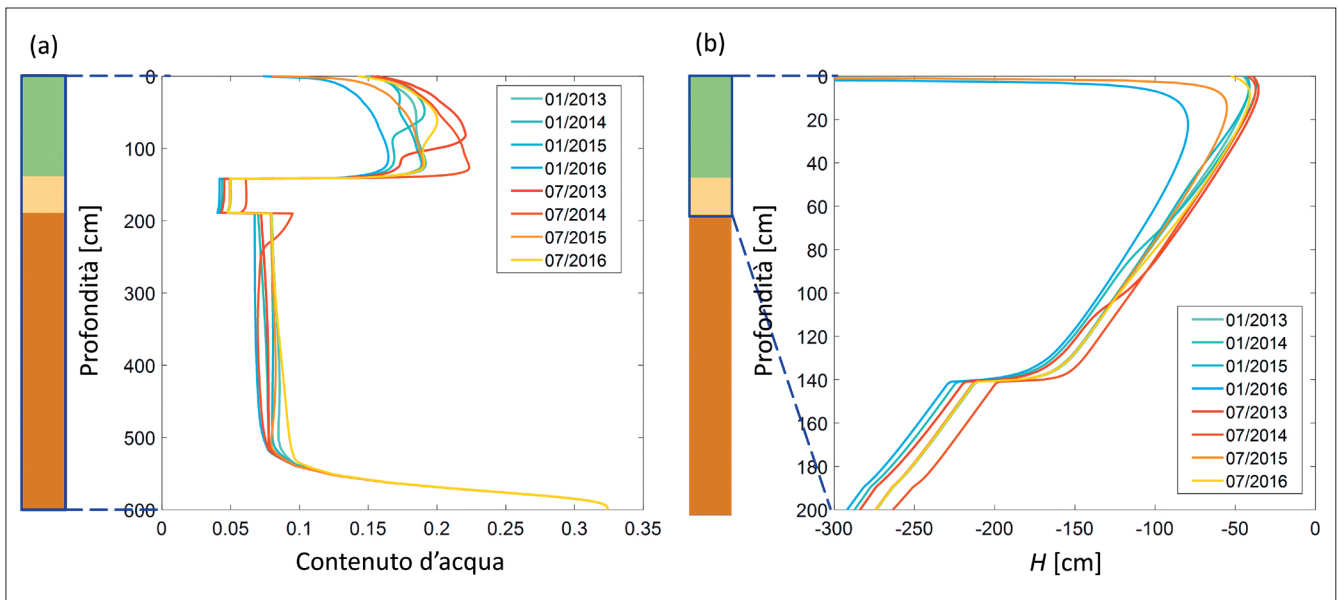


Figura 8 - Profili verticali di (a) contenuto d'acqua (sull'intera colonna) e (b) potenziale totale H (entro i primi 2 m di suolo) a diversi tempi in assenza di radici.

nee cronoisopieze in Figura 9a e 10a mostra come in prossimità della superficie, in assenza di apparato radicale (Fig. 9a), si registrino valori notevolmente più piccoli di h (anche inferiori a -200 cm) rispetto al caso con le radici (mai inferiori a -60 cm, Fig. 10a). Questa differenza è coerente con l'evoluzione temporale del contenuto d'ac-

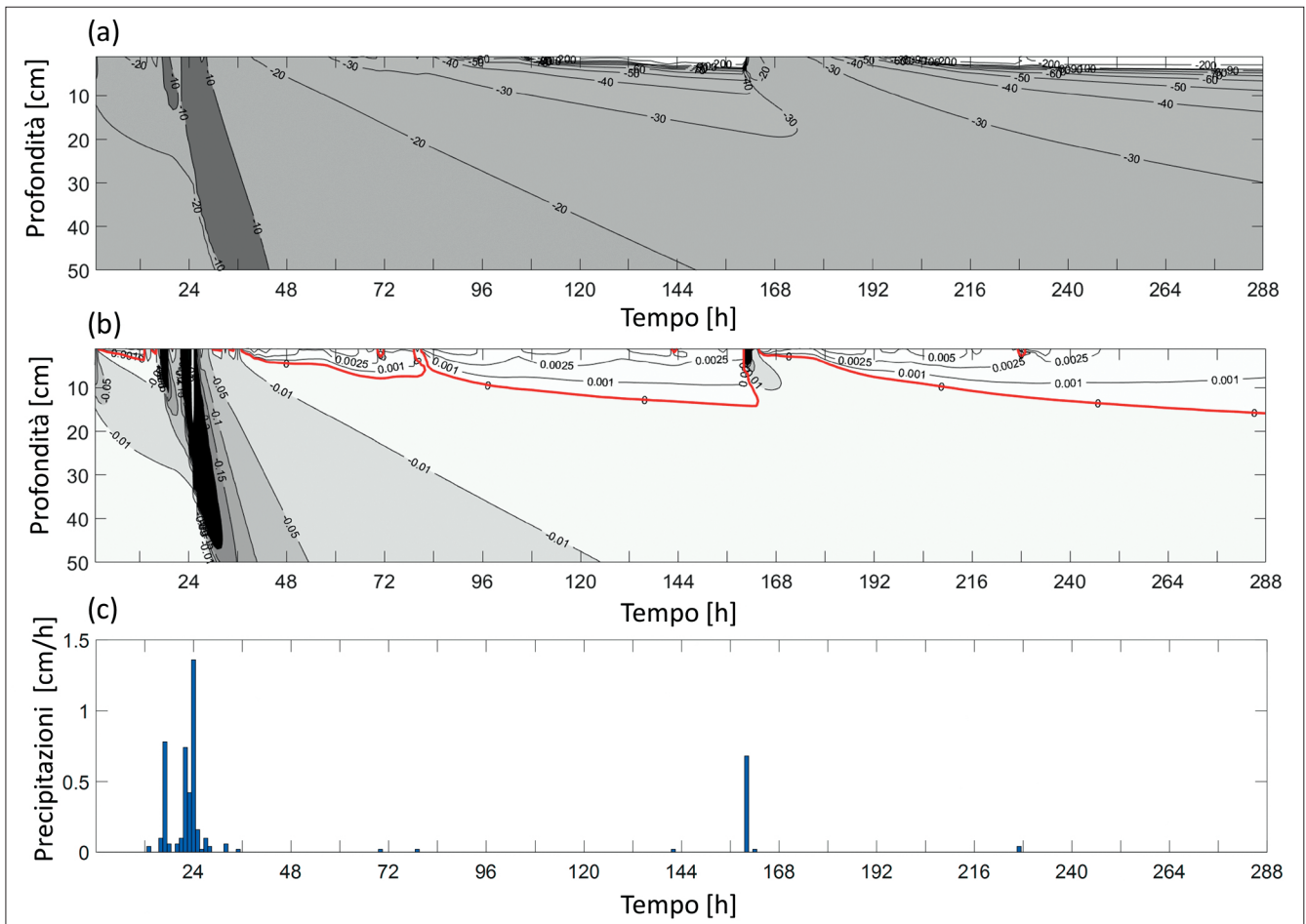


Figura 9 - Risultati della simulazione a scala di evento (12 giorni) in assenza di radici (CASO I). (a) linee cronoisopieze (cm); (b) linee cronoisotachie (cm/h, in rosso, quella per $q = 0$); (c) precipitazioni orarie nello stesso periodo.

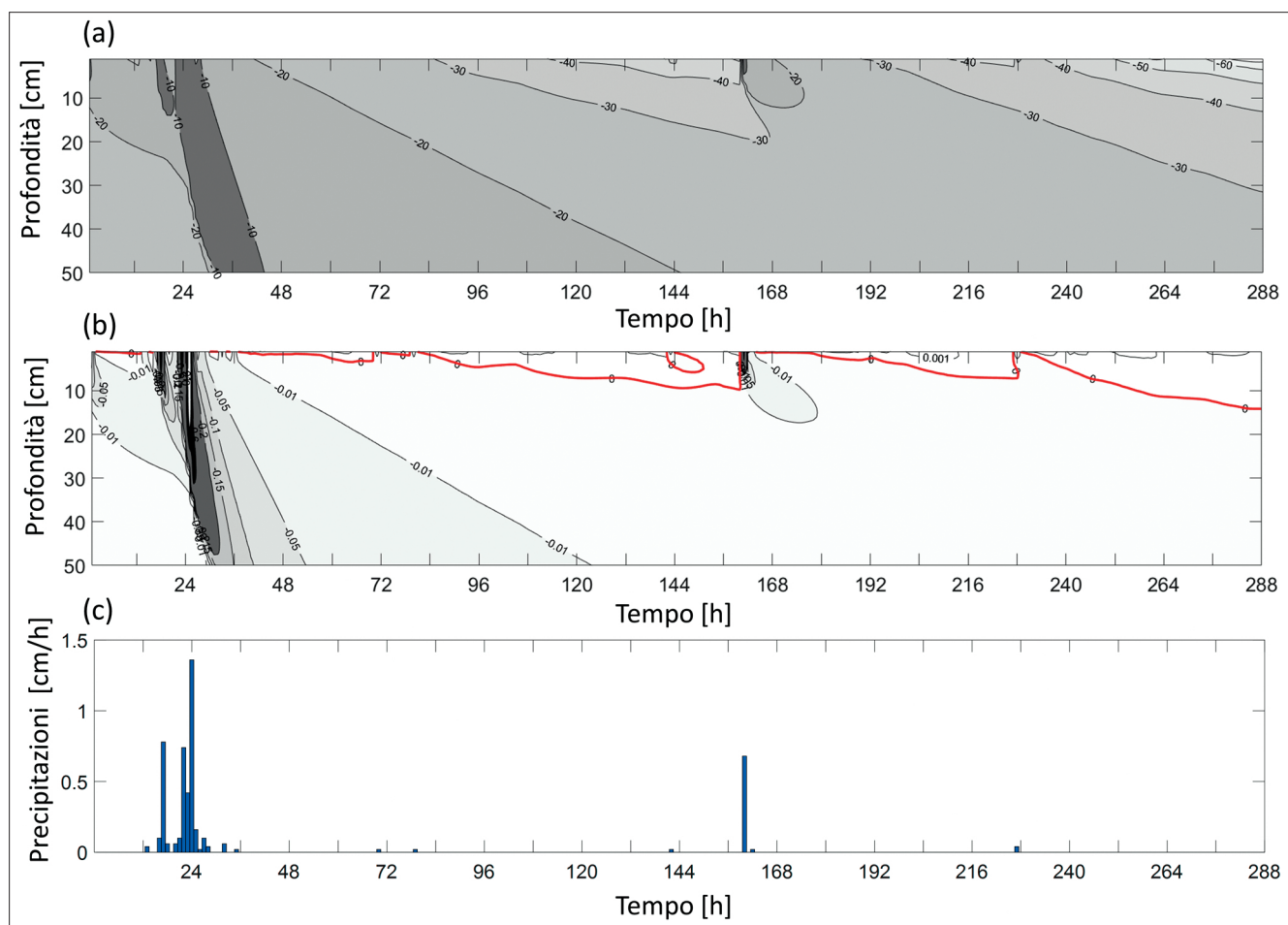


Figura 10 - Risultati della simulazione a scala di evento (12 giorni) in presenza di radici (CASO II). (a) linee cronisopieze (cm); (b) linee cronisotachie (cm/h, in rosso, quella per $q = 0$); (c) precipitazioni orarie nello stesso periodo.

qua nei due scenari: infatti, nel CASO II, l'acqua estratta dalle radici lungo il profilo di suolo contribuisce a compensare la domanda evapotraspirativa; al contrario, nel CASO I, la domanda evapotraspirativa è compensata dalla sola acqua presente nello strato superficiale di terreno, che quindi si asciuga molto più rapidamente dopo l'evento di precipitazione. Questo si riflette direttamente sull'affondamento del PFN, come mostrano le *Figure 9b e 10b*: in questi grafici, d_{PFN} coincide con la linea cronisotachia associata al valore $q = 0$ ed evidenziata in rosso. Nel CASO I, in cui la domanda evapotraspirativa è concentrata in superficie, lungo il profilo del suolo si innesca un richiamo di acqua verso l'alto e quindi il PFN si sposta più rapidamente in basso rispetto al CASO II, nei primi giorni dopo la precipitazione. La simulazione a questa scala temporale consente inoltre di apprezzare le fluttuazioni delle cronisotachie conseguenti alle variazioni giornaliere della domanda evapotraspirativa che essenzialmente si concentra nelle ore diurne. Infatti, quando di notte non c'è domanda evapotraspirativa, non c'è richiamo di acqua verso la superficie e una zona del dominio di maggiore spessore (rispetto al di) è caratterizzata da un flusso verso il basso, che quindi implica la risalita del PFN verso la superficie. In *Figura 9c e 10c* sono riportate le precipitazioni orarie misurate nel periodo corrispondente. Il PFN si innesca appena dopo la precipitazione, si approfondisce durante il processo di redistribuzione con fluttuazioni giornaliere legate alla riduzione notturna dell'evapotraspirazione e risale fino a svanire in coincidenza di una nuova precipitazione, allorché in tutto il dominio si ha un flusso verso il basso. Le simulazioni hanno consentito di evidenziare inoltre che non solo alla quota del PFN il contenuto d'acqua è localmente idrostatico, ma anche che al di sotto di questo si innesca una fascia di spessore non trascurabile in cui il flusso pur non essendo nullo è comunque inferiore, nei casi rappresentati, a 0.01 cm all'ora.

Alla luce di queste considerazioni, l'analisi può essere estesa ai risultati della simulazione numerica sul lungo periodo (2013-2016), al fine di investigare possibili correlazioni tra la dinamica del contenuto d'acqua ottenuto numericamente e il profilo di concentrazione di contaminanti misurato nel sito in esame. La *Figura 11* mostra l'evoluzione temporale di d_{PFN} (limitata al periodo 2015-2016 per una maggiore chiarezza) nel dominio considerato e per entrambe le configurazioni (CASO I e CASO II). Nel grafico, si riporta anche il valore delle precipitazioni

medie orarie calcolate su intervalli temporali di 6 ore. L'effetto dell'apparato radicale si può evincere dal confronto delle due curve qui riportate: coerentemente con quanto discusso sopra relativamente al breve periodo, si può notare come, in presenza di radici, il PFN si inneschi più lentamente e raggiunga profondità più contenute rispetto al caso senza radici. Fanno eccezione a questo comportamento solo alcuni casi di lunghi periodi asciutti in cui il PFN del caso con radici distribuite supera in profondità il PFN del caso senza radici. Nei grafici presentati si osserva in particolare un picco di d_{PFN} fino a ≈ 38 cm ottenuto per il CASO II durante un intervallo temporale lungo tra due eventi di precipitazione. Anche questo fenomeno è interessante e coerente con le osservazioni che si possono fare in campo. Infatti, quando, in assenza di radici, il terreno superficiale si asciuga rapidamente, dopo un periodo secco prolungato si può interrompere la continuità idraulica tra la superficie e lo strato di terreno sottostante, arrestando così il processo di evapotraspirazione e, quindi, l'affondamento del PFN. Al contrario, l'estrazione del contenuto d'acqua lungo tutto il profilo delle radici mantiene più a lungo la continuità idraulica lungo tutta la colonna di suolo, consentendo così al PFN di raggiungere profondità maggiori. Questo meccanismo trova riscontro anche nel grafico riportato in *Figura 12*, in cui viene mostrata la serie temporale dei valori di potenziale di tensione e pressione h alla profondità di 2 cm, che fornisce una stima di quanto sia asciutta la superficie. Nel CASO I, vengono raggiunti valori di h notevolmente bassi, e inferiori di più di un ordine di grandezza rispetto a quelli raggiunti nel CASO II. Nel CASO I il suolo superficiale giunge quindi a essere molto asciutto in tutti gli intervalli compresi tra due eventi di pioggia. In coincidenza di potenziali di tensione e pressione bassi an-

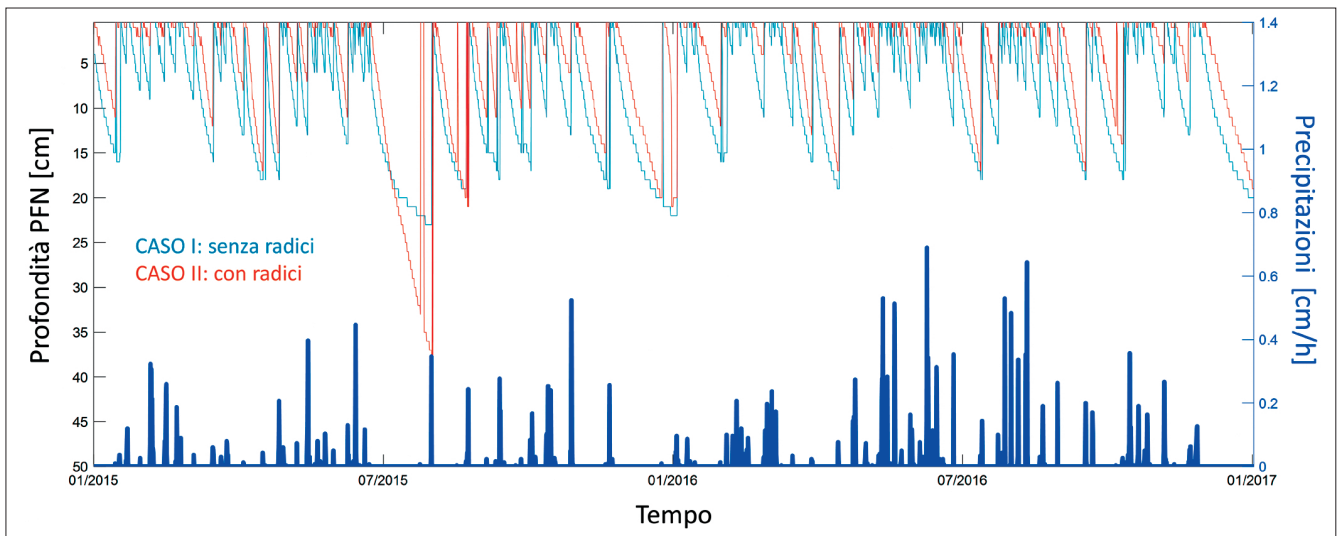


Figura 11 - Evoluzione temporale del valore di d_{PFN} durante la simulazione (periodo 2015-2016, un dato ogni 6 ore), e media oraria delle precipitazioni cumulate su 6 ore, rispettivamente in assenza (curva azzurra) e in presenza (curva arancione) del contributo dell'apparato radicale.

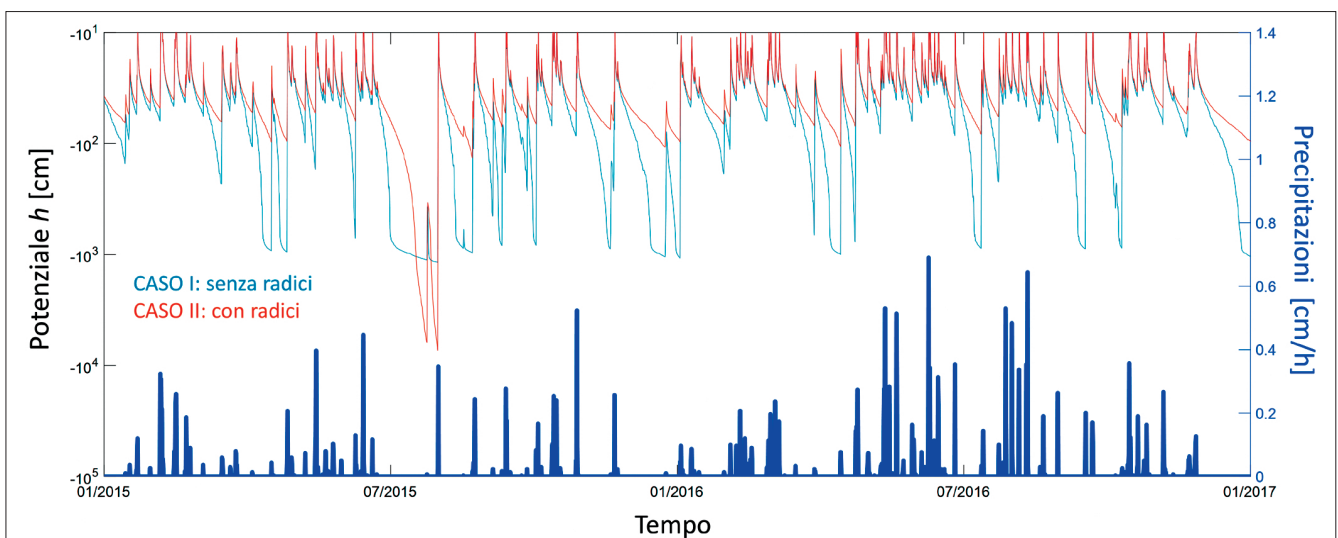


Figura 12 - Evoluzione temporale del valore di h alla profondità $x^* = - 2$ cm durante la simulazione (periodo 2015-2016, un dato ogni 6 ore), e media oraria delle precipitazioni cumulate su 6 ore, rispettivamente in assenza (curva azzurra) e in presenza (curva arancione) del contributo dell'apparato radicale.

che il contenuto d'acqua è piccolo e diventa minima la conducibilità idraulica imponendo così la disconnessione idraulica di cui si è accennato alle linee precedenti.

La differenza osservata tra l'evoluzione del PFN nei due scenari è evidenziata dai grafici a box and whiskers delle profondità d_{PFN} riportati in *Figura 13a e 13b*. Il CASO II mostra una distribuzione dei valori di d_{PFN} concentrata negli strati più superficiali (il 25° percentile si attesta sui 5 cm di profondità, rispetto ai 12 cm del CASO I), mentre la maggiore presenza di outliers nella distribuzione è una conseguenza del fenomeno osservato durante i periodi secchi particolarmente prolungati. Il confronto di queste distribuzioni con il profilo di Mn misurato presso la stessa stazione S2 (*Fig. 13c*) evidenzia una buona corrispondenza tra il range di profondità assunte dal PFN e lo spessore dello strato in cui sono stati osservati valori di concentrazione estremamente al di sopra dei valori di background, corroborando quindi la congettura inizialmente introdotta secondo cui lo studio dell'evoluzione del PFN possa efficacemente fornire informazioni sull'accumulo di elementi chimici idrodispersibili, in questo caso di metalli pesanti, negli strati più superficiali di suolo.

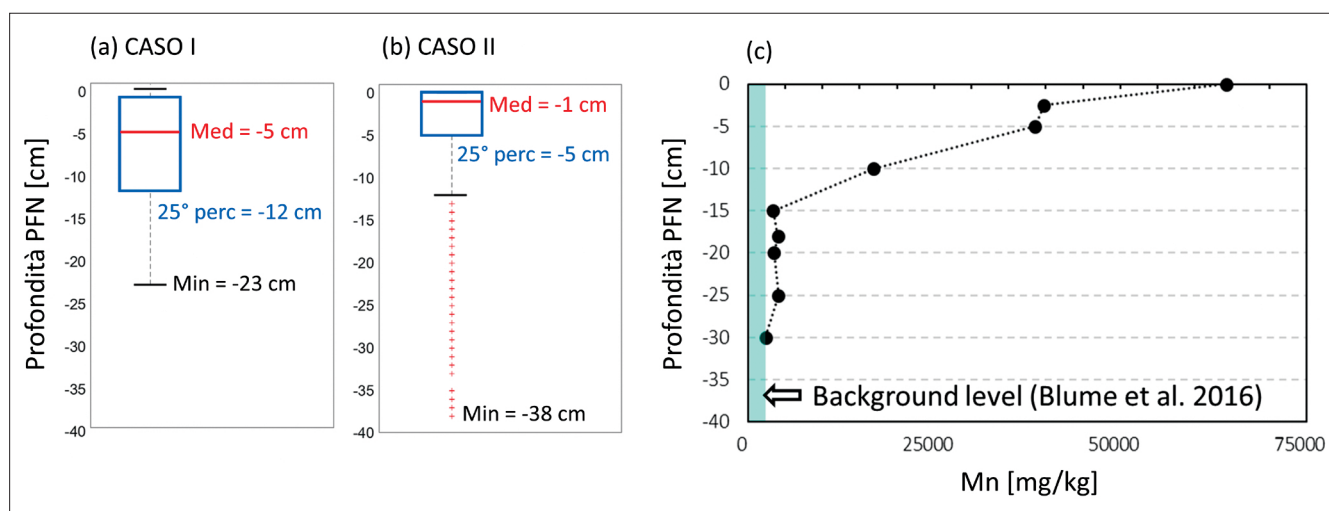


Figura 13 - Diagrammi boxplot delle distribuzioni di valori di d_{PFN} in assenza (a) e in presenza (b) del contributo dell'apparato radicale; (c) profilo di concentrazione di Mn misurato nella stazione S2.

6. CONSIDERAZIONI FINALI

Il lavoro qui presentato è stato volto a cercare di mettere in luce le possibili relazioni tra le dinamiche del piano di flusso nullo e la redistribuzione di elementi chimici idrodispersibili in suoli urbani di pianura prona all'arricchimento di metalli pesanti. L'attività sperimentale di campo e di laboratorio ha infatti evidenziato la sito-specificità della contaminazione da metalli nell'area di studio, ha confermato la dipendenza dal regime eolico locale delle dinamiche di trasporto e deposizione delle polveri aerodisperse e ha suggerito di identificare l'acqua come principale vettore nel suolo degli elementi considerati. Sulla base di queste osservazioni è stato ricostruito un modello numerico monodimensionale del suolo per mezzo del quale sono state svolte simulazioni sia di breve sia di lunga durata per comprendere le dinamiche del PFN e stimare la variabilità delle profondità da questo raggiunte nei suoli considerati. L'attività numerica (i) ha messo in luce la relazione che intercorre tra l'oscillazione della profondità del PFN, le precipitazioni e la domanda evapotraspirativa del prato, permettendo così di apprezzare anche le fluttuazioni del PFN conseguenti all'interruzione notturna della domanda evapotraspirativa che fa sì che esso risalga verso la superficie del suolo; (ii) ha fornito una stima del range di profondità alle quali si può localizzare il PFN, la cui estensione e il cui valore mediano risultano consistenti con i picchi subsuperficiali di concentrazione dei metalli considerati e (iii) ha infine evidenziato come la presenza di un apparato radicale sviluppato, a parità di domanda evapotraspirativa, tenda a confinare il PFN negli strati superficiali del suolo e a consentire una più duratura e distribuita capacità di estrazione dell'acqua da parte delle radici. Sulla base dei dati raccolti e delle simulazioni fatte risulta quindi corroborata la congettura iniziale secondo cui il flusso degli elementi chimici idrodispersibili e del contenuto d'acqua del suolo siano intimamente legati per mezzo del processo di innesco ed evoluzione del piano di flusso nullo.

RINGRAZIAMENTI

Il progetto *PROFILES – Water-driven dynamics of heavy metals in anthropogenically-enriched soils* si è aggiudicato l'edizione 2019 del Premio Florisa Melone promosso dalla Società Idrologica Italiana (SII). Gli autori ringraziano la SII per il sostegno. Parte della ricerca è stata realizzata all'interno del progetto ISEIA dell'Università degli Studi di Brescia (grant UNBSCLE 9015).

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Blume H., Brümmer, G., Fleige H., Horn, R., Kandeler E., Kögel-Knabner I., Kretschmar R., Stahr K., Wilke B. M.**, 2016. *Scheffer/Schachtschabel Soil Science*. Springer Berlin Heidelberg <https://doi.org/10.1007/978-3-642-30942-7>.
- Brutsaert W.**, 2014. *The daily mean zero-flux plane during soil-controlled evaporation: a Green's function approach*. Water Resources Research 50(12): 9405-9413.
- Chen J. Y., Tang C. Y., Sakura Y., Kondoh A., Shen Y. J., Song X. F.**, 2004. *Measurement and analysis of the redistribution of soil moisture and solutes in a maize field in the lower reaches of the Yellow River*. Hydrol. Process. 18: 2263-2273.
- Chen L., Wang W., Zhang Z., Wang Z., Wang Q., Zhao M., Gong C.**, 2018. *Estimation of bare soil evaporation for different depths of water table in the wind-blown sand area of the Ordos Basin, China*. Hydrogeology Journal 26: 1693-1704.
- Farthing, M.W., Ogden, F.L.**, 2017. *Numerical Solution of Richards' Equation: A Review of Advances and Challenges*. Soil Sci. Soc. Am. J. 81: 1257-1269.
- Feddes R. A., Zaradny H.**, 1978. *Model for simulating soil-water content considering evapotranspiration-Comments*. Journal of Hydrology, 37(3-4): 393-397.
- Finsterle S. C., Doughty M.B., Kowalsky G.J., Moridis L. Pan, T. Xu et al.**, 2008. *Advanced vadose zone simulations using TOUGH*. Vadose Zone J. 7: 601-609.
- Gardner M. K., Cooper J. D., Wellings S. R., Bell J. P., Hodnett M. G., Boyle S. A., Howard M. J.**, 1990. *Hydrology of the unsaturated zone of the chalk of south-east England*, In Chalk. pp. 611-618, Thomas Telford, London.
- Ghezzehei T. A., Kneafsey T. J., Su G. W.**, 2007. *Correspondence of the Gardner and van Genuchten-Mualem relative permeability function parameters*, Water Resour. Res., 43, W10417, doi:10.1029/2006WR005339.
- Ireson A. M., Mathias S. A., Wheeler H. S., Butler A. P., Finch J.**, 2009. *A model for flow in the chalk unsaturated zone incorporating progressive weathering*. Journal of Hydrology 365: 244-260.
- Khalil M., Sakai M., Mizuguchi M., Miyazaki T.**, 2003. *Current and prospective applications of Zero Flux Plane (ZFP) Method*. Journal of Japanese Society of Soil Physics 95: 75-90.
- Kirsch S. W.**, 1993. *A field Test of a soil-based measure of evapotranspiration*. Soil Science 156: 396-404.
- Mathias S. A., Skaggs T. H., Quinn S. A., Egan S. N. C., Finch L. E., Oldham C. D.**, 2015. *A soil moisture accounting-procedure with a Richards' equation-based soil texture-dependent parameterization*, Water Resour. Res., 51: 506-523.
- Mualem Y.**, 1976. *A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media*. Water Resour. Res., 12(3): 513-522.
- Peli M., Bostick B.C., Barontini S., Lucchini R.G., Ranzi R.**, 2021. *Profiles and species of Mn, Fe and trace metals in soils near a ferromanganese plant in Bagnolo Mella (Brescia, IT)*, Science of the Total Environment, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143123
- Penman H. L.**, 1948. *Natural evaporation from open water, bare soil and grass*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, Vol. 193, No. 1032: 120-145.
- Reimann C., Fabian K., Birke M., Filzmoser P., Demetriades A., Négrel P., Oorts K., Matschullat J., de Caritat P., The GEMAS Project Team**, 2018. *GEMAS: establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil*. Appl. Geochem. 88: 302-318. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.021>.
- Reynolds, W. D., Elric D. E.**, 1991. *Determination of hydraulic conductivity using a tension infiltrometer*. Soil Science Society of America Journal 55(3): 633-639.
- Richards L. A.**, 1931. *Capillary conduction of liquids through porous mediums*. Physics, 1(5): 318-333.
- Richards L. A.**, 1954. *Multiple tensiometer for determining vertical component of the hydraulic gradient in soil*. Soil Science Society of America Proceedings 18: 7-10.
- Schaap M.G., F.J. Leij, van Genuchten M. Th.**, 2001. *Rosetta: a computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions*. Journal of Hydrology. 251:163-176.
- Simunek J., van Genuchten M.T., Sejna M.**, 2008. *Development and applications of the HYDRUS and STANMOD software packages and related codes*. Vadose Zone J. 7:587-600.
- Stammers W.N., Igwe O.C., Whiteley H.R.**, 1973. *Calculation of evaporation from measurements of soil water and the soil water characteristics*, Canadian Agricultural Engineering 15: 2-5.
- Sun Z., Mou X., Tong C., Wang C., Xie Z., Song H., Sun W., Lv Y.**, 2015. *Spatial variations and bioaccumulation of heavy metals in intertidal zone of the Yellow River estuary, China*. Catena 126: 43-52
- Thony J.L., Hamburger J., Vauclin M., Vachaud G.**, 1979. *Etude detaillée de l'évaporation sur sol nu*. In *Isotopes and Radiation in Research on Soil-Plant Relationships*, pp. 247-258, IAEA-SM-235, Vienna.
- Trefry M.G., Muffels C.**, 2007. *Feflow: A finite-element ground water flow and transport modeling tool*. Ground Water 45: 525-528.
- van Genuchten M.T.**, 1980. *A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils*. Soil Science Society of America Journal 44, no. 5: 892-898.
- Wellings S.R.**, 1984. *Recharge of the upper Chalk aquifer at a site in Hampshire, England. 1. Water balance and unsaturated flow*. Journal of Hydrology 69: 259-273.
- Zglobicki W., Rodzik J.**, 2007. *Heavy metals in slope deposits of loess areas of the Lublin Upland (E Poland)*. Catena 71: 84-95.
- Zhang D., Li G., Yang Y. S., Zhang X., Guo H.**, 2009. *Bio-geological processes of nitrogen transport and transformation in the aeration zone and aquifer*, Hydrological Sciences Journal 54(2): 316-326