

Biorisanamento in situ di sorgenti storiche da DNAPL: pozzi a ricircolazione per la ottimale distribuzione di donatori di elettroni e mobilizzazione di contaminanti da zone a bassa permeabilità

In situ bioremediation of historical sources from DNAPL: groundwater circulation wells for the optimal distribution of electron donors and mobilization of contaminants from low permeability layers

MARCO PETRANGELI PAPINI¹, MAURO MAJONE¹, PAOLO CIAMPI^{1*}, EDUARD JOHANN ALESI², ERNST BARTSCH², SIMONA ROSSETTI³, BRUNA MATTURRO³

¹ Sapienza Università di Roma

² IEG Technologie GmbH

³ IRSA-CNR

*Corresponding author

E-mail: mauro.majone@uniroma1.it (M. Majone), paolo.ciampi@uniroma1.it (P. Ciampi), marco.petrangelipapini@uniroma1.it (M. Petrangeli Papini), eduard.alesi@ieg-technology.com (E. J. Alesi), ernst.bartsch@ieg-technology.com (E. Bartsch), rossetti@irsa.cnr.it (S. Rossetti), matturro@irsa.cnr.it (B. Matturro)

SOMMARIO

Nel presente lavoro si intende presentare un esempio, alla scala piena e sul territorio italiano, di progettazione e gestione di un intervento di biorisanamento *in situ* e di mobilizzazione di solventi clorurati, in un sito industriale storicamente contaminato e caratterizzato da una complessa conformazione idrogeologica. In particolare, la presenza di accumuli storici di sostanze clorurate in zone a permeabilità molto limitata, con conseguenti lenti fenomeni di retrodiffusione, è stata affrontata con l'impiego di pozzi a ricircolazione, IEG-GCW[®], che consentono la mobilizzazione e trattamento esterno dei contaminanti trattenuti in porzioni dell'acquifero non aggredibili con i tradizionali sistemi di pompaggio. Inoltre, l'accertata presenza di fenomeni di dechlorazione riduttiva limitati dalla carenza di donatore di elettroni è stata affrontata utilizzando la ricircolazione come sistema per la loro continua distribuzione generata dalla fermentazione di un polimero biodegradabile (PHA). Obiettivo del lavoro è anche quello di sottolineare l'importanza di un modello idrogeochimico 3D per la rappresentazione e la comprensione delle dinamiche di contaminazione e dei meccanismi di decontaminazione in un sito industriale altamente contaminato. È stato seguito un approccio multi-fase che permette di gestire e rilasciare dati durante le varie fasi di bonifica, dalla caratterizzazione del sito, attraverso la conduzione di un test pilota, sino alla bonifica su piena scala, consentendo così di monitorare, analizzare e manipolare le informazioni nello spazio-tempo 4D. Scenari multi-sorgente e multi-temporali rivelano l'impatto delle dinamiche idrauliche in corso e descrivono i meccanismi di decontaminazione in relazione agli interventi attuati nel tempo, quantificando la performance complessiva delle strategie adottate in termini di abbattimento delle concen-

trazioni di contaminanti presenti nelle acque sotterranee. I risultati illustrano l'efficacia del sistema di ricircolazione nella progressiva riduzione della massa di contaminanti nelle sorgenti secondarie identificate sia per mobilizzazione dei contaminanti che per accelerazione dei processi di dechlorazione riduttiva biologica *in situ*. Inoltre si conferma l'utilità nella gestione degli interventi e nella rappresentazione dei risultati del modello georeferenziato integrato.

Parole chiave: Pozzi a ricircolazione, dechlorazione riduttiva biologica, modellazione idrogeochimica 3D, biorisanamento in situ, solventi clorurati

ABSTRACT

In this paper, an example, on a full scale and on the Italian territory, of the design and management of an *in situ* bioremediation intervention and the mobilization of chlorinated solvents, in a historically contaminated industrial site characterized by a complex hydrogeological conformation is reported. In particular, the presence of historical accumulations of chlorinated substances in layers with very limited permeability, with consequent slow back diffusion phenomena, has been addressed with the use of groundwater circulation wells, IEG-GCW[®], which allow the mobilization and external treatment of contaminants retained in portions of the aquifer that cannot be attacked with traditional pumping systems. Furthermore, the occurrence of reductive dechlorination phenomena limited by the electron donor deficiency was addressed by using recirculation as a system for their continuous distribution, generated by the fermentation of a biodegradable polymer (PHA). The aim of the work is also to underline the relevance of a 3D hydrogeochemical model for the represen-

tation and understanding of the contamination dynamics and decontamination mechanisms in a highly contaminated industrial site. A multiphase approach was followed allowing the management and release of data during the various phases of remediation, from the characterization of the site, through the conduct of a pilot test, up to full-scale remediation, thus allowing to monitor, analyze and manipulate the information in 4D space-time. Multi-source and multi-temporal scenarios reveal the impact of current hydraulic dynamics and describe the decontamination mechanisms in relation to the interventions implemented over time, quantifying the overall performance of the strategies adopted in terms of reducing the concentrations of contaminants present in groundwater. The results illustrate the effectiveness of the recirculation system in the progressive reduction of the mass of contaminants in the secondary sources identified, both by mobilization of contaminants and by enhancement of the in situ biological reductive dechlorination processes. It also confirms the usefulness in the management of interventions and in the representation of the results the integrated georeferenced model.

Keywords: Groundwater circulation wells, biological reductive dechlorination, 3D hydrogeochemical modeling, in situ bioremediation, chlorinated solvents

1. INTRODUZIONE

I solventi clorurati sono stati ampiamente impiegati, già a partire dagli anni '50, in tutte quelle attività industriali che richiedono lo sgrassaggio dei materiali ma anche la manutenzione ordinaria dei componenti meccanici. Dal punto di vista chimico, i solventi clorurati maggiormente utilizzati a livello industriale sono certamente gli eteni, etani e metani clorurati. Essendo limitatamente solubili in acqua e più densi di questa, appartengono alla categoria dei liquidi non acquosi densi, i cosiddetti Dense Non Aqueous Phase Liquids (DNAPLs). I DNAPLs si infiltrano nel sottosuolo come fase separata dopo eventi di contaminazione primaria e migrano verso il basso, per gravità, verso le porzioni sature del suolo. Essendo più densi dell'acqua, quando incontrano la zona satura continuano la propria migrazione verso gli strati più profondi distribuendosi in modo poco prevedibile in conseguenza della presenza di strati a permeabilità inferiore incontrati nel loro percorso. Una frazione del contaminante (definita come frazione residuale) rimane intrappolata nel suo percorso nelle porosità del sottosuolo, trattenuta da forze di natura fisica (essenzialmente per capillarità) strettamente dipendenti dalla dimensione delle particelle del mezzo attraversato e dalle caratteristiche chimico-fisiche della fase separata. Per lenti fenomeni di diffusione, che comunque diventano quantitativamente rilevanti nel caso di contaminazioni storiche, anche le zone sature con permeabilità molto bassa si caricano di composti che negli interventi di bonifica risulteranno via via meno accessibili. Dopo l'evento primario, i DNAPLs subiscono nel sottosuolo il fenomeno dell'invecchiamento, "aging" (cambia nel tempo la distribuzione della massa residuale tra le zone a bassa ed alta permeabilità), che porta ad una

sua complessa distribuzione, nota anche come architettura del DNAPL (Kueper *et al.*, 2014; Mackay *et al.* 1985). Una volta ridistribuito, il DNAPL persiste in una forma "immobile", per un tempo che dipende principalmente dalle peculiarità del sito, dall'entità dell'evento primario e dal tempo di "invecchiamento". I DNAPLs, soprattutto nel caso di contaminazioni storiche, si comportano quindi come una sorgente persistente di inquinamento, rilasciando componenti, in modo lento e costante, dalle zone a bassa permeabilità nelle porzioni insature e sature del sottosuolo. La persistenza dei solventi clorurati, anche dopo decenni dal primario evento di contaminazione, e soprattutto nelle acque sotterranee, è quindi largamente riconosciuta come ascrivibile ai cosiddetti fenomeni di retrodiffusione e desorbimento dagli strati a bassa permeabilità (Brooks *et al.*, 2021; Brusseau and Guo, 2014; Tatti *et al.* 2019). A seconda della quantità di solventi sversati e delle caratteristiche idrogeologiche del sito, la fase di retrodiffusione può estendersi da molti decenni a centinaia di anni. Inoltre, i solventi clorurati sono soggetti a fenomeni di biodegradazione naturale (declorazione riduttiva biologica, BRD) che solitamente, nei siti contaminati, sono limitati dalla mancanza di donatori di elettroni (Matturro *et al.* 2018) e possono vedere il cammino degradativo interrompersi alla formazione di composti basso clorurati ma con potenzialmente un grave impatto sulla qualità delle matrici ambientali e sui recettori eventualmente presenti (vedi accumulo di cloruro di vinile). La BRD dei solventi clorurati avviene in condizioni redox ottimali, attraverso la progressiva sostituzione degli atomi di cloro presenti sulla molecola con atomi di idrogeno in condizioni anaerobiche (Stroo and Ward, 2010) ad opera di una specifica categoria di microorganismi, *Dehalococcoides mccartyi*. Di conseguenza, le molecole con un grado più elevato di clorurazione (come percloro e triclورو etilene, PCE e TCE) perdono successivamente atomi di cloro, con la formazione di prodotti a livello di clorurazione inferiore, come l'1,2-dicloroetilene (1,2-DCE) e il cloruro di vinile (VC), e potenzialmente fino alla formazione di idrocarburi alifatici semplici e non tossici come l'etilene (Aulenta *et al.* 2005; Sleep *et al.* 2005). La selezione e progettazione di un intervento di bonifica che agisca efficacemente sulle sorgenti secondarie attive di contaminazione deve tener conto di tutto l'insieme delle caratteristiche sopra illustrate e che riguardano la geologia, l'idrogeologia e la storia di contaminazione del sito oltre che le caratteristiche chimico-fisiche dei contaminanti in oggetto e il livello di potenziale attività biodegradativa presente. Nel caso di sorgenti secondarie particolarmente "invecchiate", essendo la massa residuale di contaminanti tipicamente associata alle zone a bassa permeabilità, richiede approcci tecnologici in grado di agire efficacemente su queste zone, tipicamente poco influenzate dai tradizionali sistemi di pompaggio.

In questo quadro, si inseriscono tecnologie innovative di bonifica come i pozzi a ricircolazione delle acque sotterranee (Groundwater Circulation Wells, GCWs). Un elevato gradiente di pressione verticale tra due o più sezioni idraulicamente separate di un pozzo multifenestrato può essere sviluppato dai GCW, inducendo la formazione di

celle di ricircolazione nell'acquifero (Ciampi *et al.* 2019, 2021; Herrling *et al.* 1991a, 1991b; Petrangeli Papini *et al.* 2016; Pierro *et al.* 2017) e consentendo, potenzialmente, di superare la resistenza degli strati a bassa permeabilità con la creazione di un flusso convettivo attraverso di essi. In pratica, l'acqua freatica viene estratta attraverso un tratto fenestrato, si muove attraverso un'unità di trattamento e viene poi reiniettata attraverso una diversa sezione fenestrata direttamente nel corpo dell'acquifero (Figura 1).

La componente verticale del flusso, innescato dal ricircolo, intercetta quindi efficacemente le porzioni di falda potenzialmente caratterizzate dall'accumulo di contaminanti (Tatti *et al.* 2019), consentendo, da una parte, la mobilitazione nel flusso e quindi il trattamento prima della ricircolazione, ma dall'altra la distribuzione dei donatori di elettroni in zone poco accessibili favorendo i naturali processi di biodegradazione *in situ*.

Il caso di studio qui presentato riguarda uno stabilimento metalmeccanico situato in un distretto industriale della Pianura Padana e caratterizzato da un'architettura geologica particolarmente complessa. Fino al 1987 l'impianto, tuttora operativo, ospitava lavatrici industriali che utilizzavano solventi clorurati per lo sgrassaggio di parti meccaniche. Per la prima volta in piena scala, i pozzi a ricircolazione IEG-GCW® accoppiati alla distribuzione continua di donatori di elettroni per stimolare il biorisanamento *in situ* (ISB) sono stati applicati e inseriti in un progetto di Messa in Sicurezza Operativa. Questo accoppiamento tecnologico è stato proposto per integrare, accelerare e potenziare gli sforzi di rimozione degli inquinanti da parte delle attività di bonifica già presenti in sito, mirando direttamente alle sorgenti secondarie di contaminazione attiva. L'approccio tecnologico proposto mira quindi a incrementare la mobilitazione di contaminanti trattenuti in starti profondi dell'acquifero a bassa permeabilità e a stimolare i processi di dechlorazione riduttiva biologica *in situ*, combinando la ricircolazione dell'acqua freatica con un processo continuo di produzione di donatore di elettroni, di cui si costituisce l'unità di trattamento. Il dispositivo di trattamento consiste in un reattore contenente poli-3-idrossibutirrato (PHB), per la produzione continua di donatori di elettroni (mediante fermentazione anaerobica del polimero con

produzione di acidi grassi e idrogeno molecolare) e un reattore contenente ferro zero-valente, materiale reattivo comunemente usato per la riduzione abiotica dei solventi clorurati (Ciampi *et al.* 2019; Petrangeli Papini *et al.* 2016; Pierro *et al.* 2017).

In questo scenario interdisciplinare, i modelli idrochimici 3D potrebbero potenzialmente rappresentare e quantificare l'effetto dell'approccio di bonifica applicato per l'abbattimento degli inquinanti e la mitigazione delle sorgenti di contaminazione secondaria ancora attive. Immagini multi-sorgente e multi-scala descrivono i meccanismi di decontaminazione, seguendo l'applicazione e la modifica delle azioni di bonifica nel tempo e quantificando le prestazioni delle strategie adottate. La simbiosi di tutte le informazioni solitamente accessibili nei siti inquinati, l'assemblaggio e la sintesi dei contributi provenienti da molteplici linee di evidenza chimico-fisica sono prerequisiti cruciali per una efficace progettazione e monitoraggio degli interventi di bonifica, soprattutto nel caso di siti complessi e contaminazioni storiche. In questo senso, questa ricerca persegue la centralizzazione e la sovrapposizione delle conoscenze inerenti alle realtà geologica, idrochimica e ingegneristica in un unico modello concettuale digitale del sito (Ciampi *et al.* 2019).

2. MATERIALI E METODI

Alcune azioni volte alla caratterizzazione e alla bonifica del sito sono state intraprese nel tempo nello stabilimento industriale, in seguito alla comprovata presenza di composti alifatici clorurati nelle acque sotterranee. Le informazioni dedotte da 56 sondaggi geognostici realizzati nell'area sono state impiegate per ricostruire il contesto stratigrafico nel sito. Diversi piezometri con varieghe configurazioni e intervalli fenestrati campionano la qualità della falda idrica. Un sistema di pozzi in emungimento interno allo stabilimento e una barriera idraulica perimetrale sono stati storicamente realizzati come sistemi di Messa in Sicurezza per contenere la potenziale migrazione dei contaminanti disciolti in aree esterne al sito. Sulla base delle diverse azioni adottate in sito negli anni è possibile identificare diversi step di bonifica nel tempo. La prima fase, durata fino al 2013, ha previsto l'estrazione delle acque sotterranee attraverso pozzi in pompaggio tradizionali e pozzi della barriera idraulica e il monitoraggio idrochimico della rete piezometrica. La seconda fase di bonifica riguarda la prima implementazione di GCW su scala pilota nel 2014 nel settore centrale dell'impianto, insieme all'installazione di piezometri cluster e multilivello e la pianificazione di un sistema di controllo distribuito (DCS). L'implementazione della strategia in scala piena segue nel 2019, attraverso la realizzazione di ulteriori due GCW e altri MLWS nella porzione centrale dello stabilimento, intorno all'edificio che ospitava le lavatrici industriali, che costituivano le sorgenti primarie di contaminazione. L'ultima fase di bonifica, corrispondente al 2020, ha visto la rimodulazione e la riduzione delle portate dei pozzi di pompaggio all'interno dello stabilimento. L'installazione di numerosi piezometri e pozzi nel corso degli anni ha favorito un aumento del

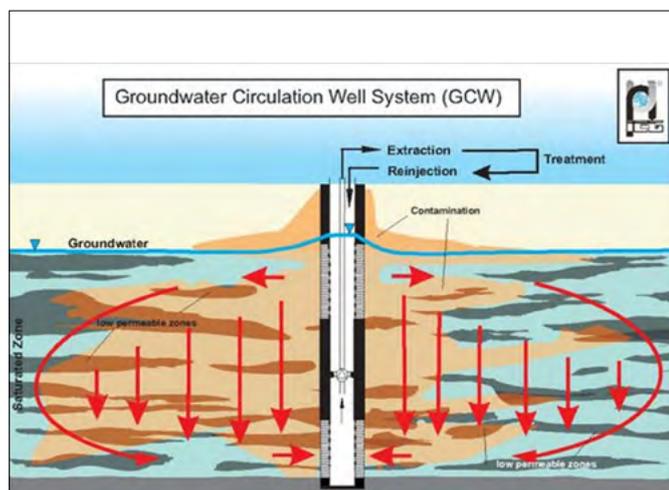


FIGURA 1. Schema di funzionamento di un GCW.

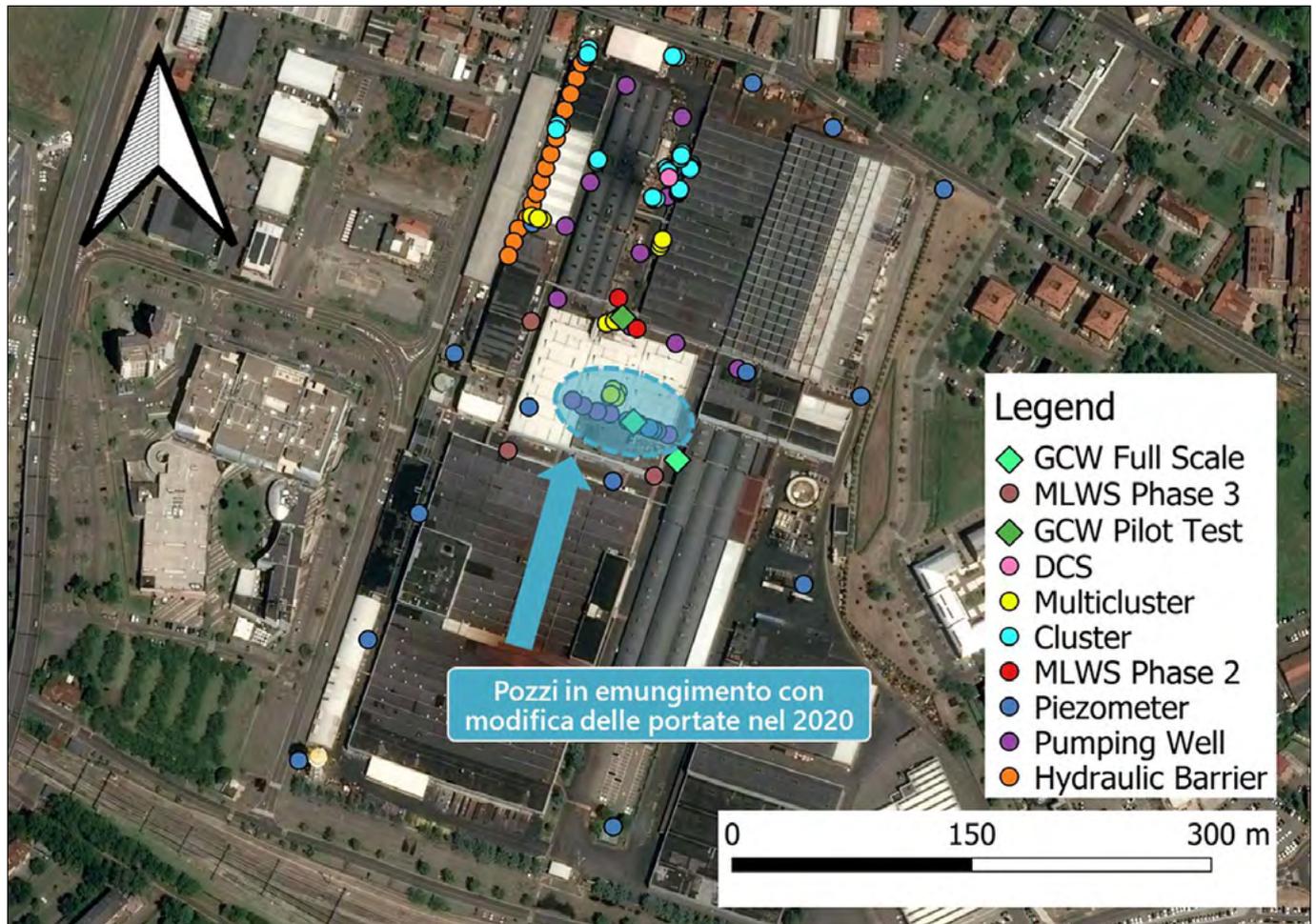


FIGURA 2. Punti di monitoraggio e posizionamento dei diversi interventi di bonifica delle acque sotterranee implementati nel tempo nello stabilimento.

numero di punti di monitoraggio delle acque sotterranee nel tempo (Fig. 2).

La collezione delle informazioni stratigrafiche e idrochimiche, acquisite durante diverse campagne di caratterizzazione e monitoraggio susseguite dal 2001 al 2020, ha popolato un unico geodatabase, capace di gestire in maniera congiunta informazioni di tipo eterogeneo (Ciampi *et al.* 2019). Le attività di modellazione, condotte sui dati immagazzinati all'interno del contenitore di dati integrato, mirano a ricostruire un Modello Concettuale del Sito (MCS), capace di sovrapporre nello spazio-tempo i diversi elementi con lo scopo di fornire spunti rilevanti in merito alla bonifica del sito in relazione agli interventi adottati (Ciampi *et al.* 2021). L'inverse distance weighting (IDW) è stato impiegato come algoritmo per interpolare le variabili geologiche e idrochimiche nel dominio di una mesh 3D composta da voxel. L'interpolazione delle misure piezometriche intende delineare il modello di flusso delle acque sotterranee. L'obiettivo è quello di dimostrare gli effetti della ricircolazione indotta dai IEG-GCW® e dell'emungimento operato dai pozzi in pompaggio sulla dinamica e sui meccanismi del processo di decontaminazione. Per comprendere appieno l'evoluzione dello stato di inquinamento delle acque sotterranee e per valutare l'impatto delle strategie adottate, sono stati costruiti modelli solidi 3D che rappresentano la concentrazione di sostanze chimiche indice in funzione del tempo, a partire dai dati di monitorag-

gio. Le concentrazioni dei contaminanti rilevati nell'acquifero sono rappresentate come isosuperfici all'interno dello spazio 3D georeferenziato (Ciampi *et al.* 2021). Attraverso le isosuperfici, è possibile definire e isolare un volume di acque di falda caratterizzato da una certa concentrazione di inquinanti. Ogni modello di isoconcentrazione prevede di fornire una rappresentazione grafica e un calcolo quantitativo dei livelli di concentrazione di 1,2-dicloroetilene (1,2-DCE) e cloruro di vinile (VC) rilevati nel tempo nella rete piezometrica. I modelli di contaminazione ricoprono un periodo di riferimento che tiene conto delle campagne di monitoraggio effettuate nel 2013 (monitoraggio), 2014 (test pilota), 2019 (scala piena) e 2020 (modifica della configurazione di emungimento), corrispondenti a varie fasi di bonifica. Quanto sopra mira a fornire un quadro evolutivo nel tempo e l'istantanea più aggiornata della distribuzione delle concentrazioni di solventi nello spazio, offrendo la possibilità di valutare l'impatto delle multiple strategie di bonifica applicate per la progressiva mitigazione delle sorgenti di inquinamento ancora attive nel sito. L'imaging multi-temporale e multi-sorgente intende evidenziare le interazioni dinamiche geochemiche e biologiche che si sviluppano in relazione all'adozione di molteplici azioni di bonifica e i meccanismi di decontaminazione del sito, direttamente influenzati dai processi idraulici che si sviluppano in un contesto geologico specifico, verificando l'efficacia della tecnica adottata.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Modello Idrogeologico

L'impianto industriale è ospitato all'interno del contesto geologico caratterizzato da sedimenti di origine fluviale, conoide e depositi alluvionali della Pianura Padana, nel nord Italia. In generale, nel sottosuolo dell'impianto si possono riconoscere i seguenti livelli, in successione stratigrafica dall'alto verso il basso:

- Riporto (backfill), fino ad una profondità di 1-1,5 m;
- Argille limose e limi argillosi (silty clays and clayey silts), spessi in media circa 8,5 m;
- Limi argilloso-sabbiosi, limi sabbiosi e limi argillosi (clayey-sandy silts);
- Sabbie limose e sabbie da fini a medie (silty sands and fine to medium sands);
- Uno strato discontinuo di limi argillosi (clayey silts);
- Uno strato di ghiaia e sabbia (gravel and sand);
- Un orizzonte argilloso-limoso impermeabile (clays) ad una profondità di circa 25 m (Ciampi *et al.*, 2019; 2021).

Le attività di interpolazione e modellazione effettuate sui dati geologici permettono di ricostruire l'architettura idrogeologica del sottosuolo all'interno dell'impianto. Le indagini in sito hanno rivelato un ambiente geologico e idrogeologico molto complesso, caratterizzato da un sistema stratigrafico lenticolare, con una marcata eterogeneità verticale e orizzontale della litologia. Il modello geologico 3D dell'impianto industriale riflette la complessa architettura degli orizzonti stratigrafici (Fig. 3).

Le variazioni litologiche si riflettono sulle modalità di circolazione dell'acqua sotterranea, che risulta essere frazionata in livelli acquiferi con permeabilità diversa, variamente comunicanti tra loro. L'interpolazione delle misure

piezometriche delinea il modello di flusso delle acque sotterranee (Fig. 4).

Le acque sotterranee mostrano una direzione di flusso prevalente da S a N, localmente disturbata dalla presenza di pozzi di pompaggio. Il gradiente idraulico è compreso tra 1,0% e 1,2%. La velocità del flusso d'acqua è di circa 20 m/anno. La barriera idraulica al confine NO del sito, i pozzi di pompaggio interni allo stabilimento e i GCW esercitano le maggiori sollecitazioni sulla circolazione delle acque sotterranee.

3.2 Evoluzione dello Stato di Contaminazione delle Acque Sotterranee

Per comprendere appieno l'evoluzione dello stato di inquinamento delle acque sotterranee e per valutare l'impatto delle strategie adottate, sono stati costruiti modelli solidi 3D che rappresentano la concentrazione di sostanze chimiche indice in funzione del tempo a partire dai dati di monitoraggio. Composti con un più alto grado di clorurazione sono stati riscontrati a concentrazioni considerevolmente più basse di DCE e VC dimostrando una significativa attività di dechlorurazione biologica già attiva nel sito (Ciampi *et al.* 2021). Così, i dati di monitoraggio relativi a 1,2-DCE e VC sono stati utilizzati per generare modelli di isoconcentrazione, differenziati per livelli di contaminazione. I pennacchi 3D rappresentano l'evoluzione dello stato di inquinamento delle acque sotterranee nel tempo e sono inseriti nel quadro stratigrafico del sito. I modelli presentati in Figg. 5 e 6 identificano le porzioni dell'impianto interessate dalla presenza delle maggiori concentrazioni di 1,2-DCE, intorno al pozzo DCS, in corrispondenza dei pozzi periferici della barriera idraulica, e al di sotto dell'edificio che ospitava le lavatrici industriali, dove si è verificato l'evento di contaminazione primario e dove sono collocate i GCW.

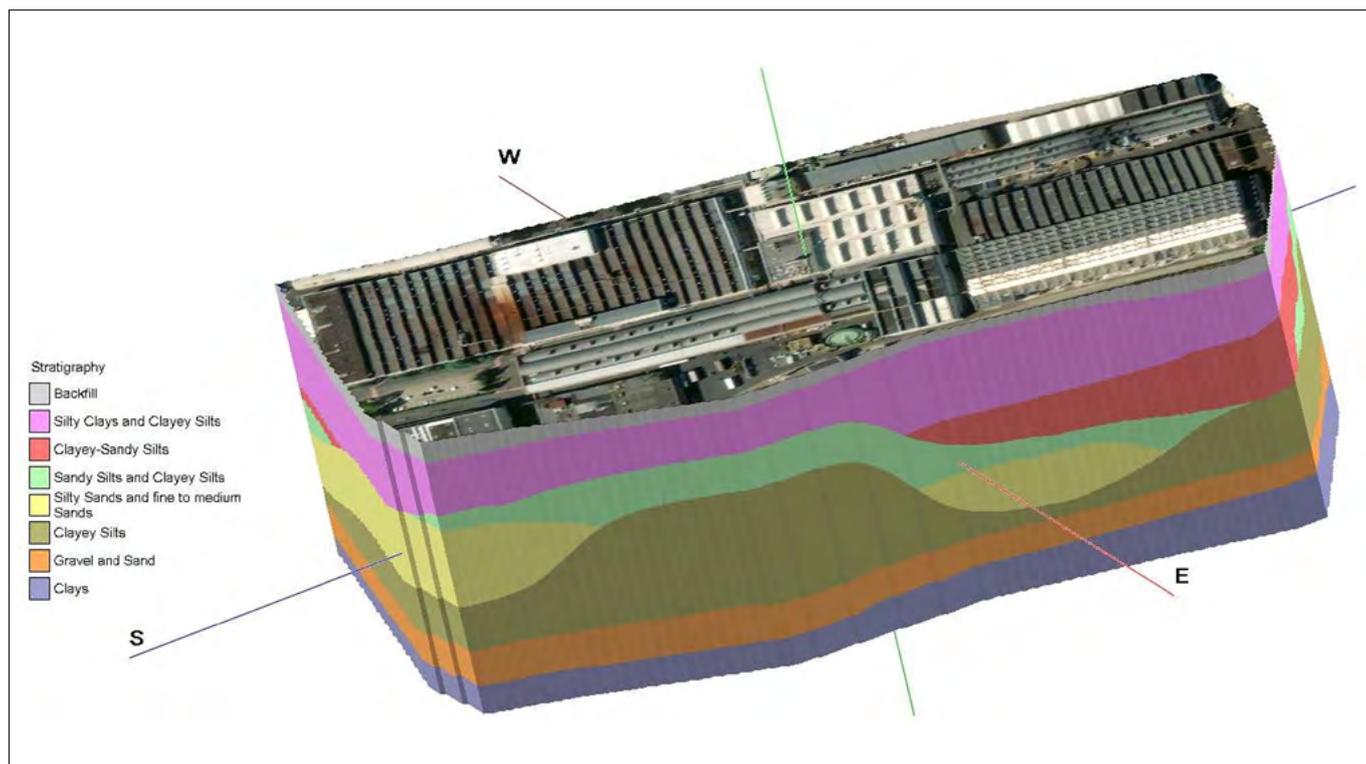


FIGURA 3. Modello geologico-stratigrafico 3D dello stabilimento.

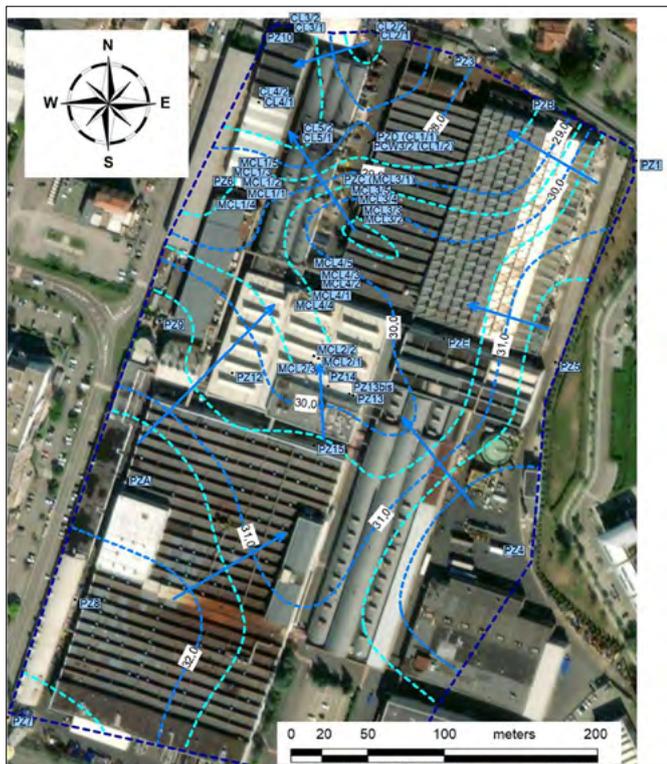


FIGURA 4. Mappa delle isopieziche, con rappresentazione dei vettori di deflusso delle acque di falda nell'area dello stabilimento.

Tali ricostruzioni identificano alcune aree ben delimitate all'interno dell'impianto in cui dovrebbero essere presenti sorgenti secondarie di contaminazione "attive" (Ciampi *et al.* 2019, 2021; Petrangeli Papini *et al.* 2016; Pierro *et al.* 2017). Il confronto tra le immagini rese dal set di figure relative al "2013" e quello del "2014" rivela un'espansione dei volumi di pennacchio di 1,2-DCE nel settore centrale dello stabilimento nel 2014, quando è stato avviato il test pilota, rispetto al 2013. L'osservazione delle ricostruzioni del 2019 e del 2020 evidenzia la comparsa di un pennacchio di contaminazione da 1,2-DCE con un'isoconcentrazione di 6000 $\mu\text{g/L}$, assente nel 2019, sotto l'edificio che conteneva le lavatrici industriali, nell'ultima campagna di monitoraggio disponibile. Questo effetto potrebbe essere legato all'applicazione di GCW a scala piena combinata con la riduzione della portata di emungimento di alcuni pozzi, che potenzialmente esercitavano un disturbo idraulico sui sistemi di ricircolazione delle acque sotterranee in quell'area. Quest'ultimo aspetto suggerisce che l'interferenza delle celle di ricircolazione indotte dai GCW con il cono di depressione risultante dall'estrazione, operata in corrispondenza dei pozzi in pompaggio interni allo stabilimento, può giocare un ruolo chiave nella mobilitazione dei contaminanti in fase residuale ed accelerare quindi il processo di bonifica.

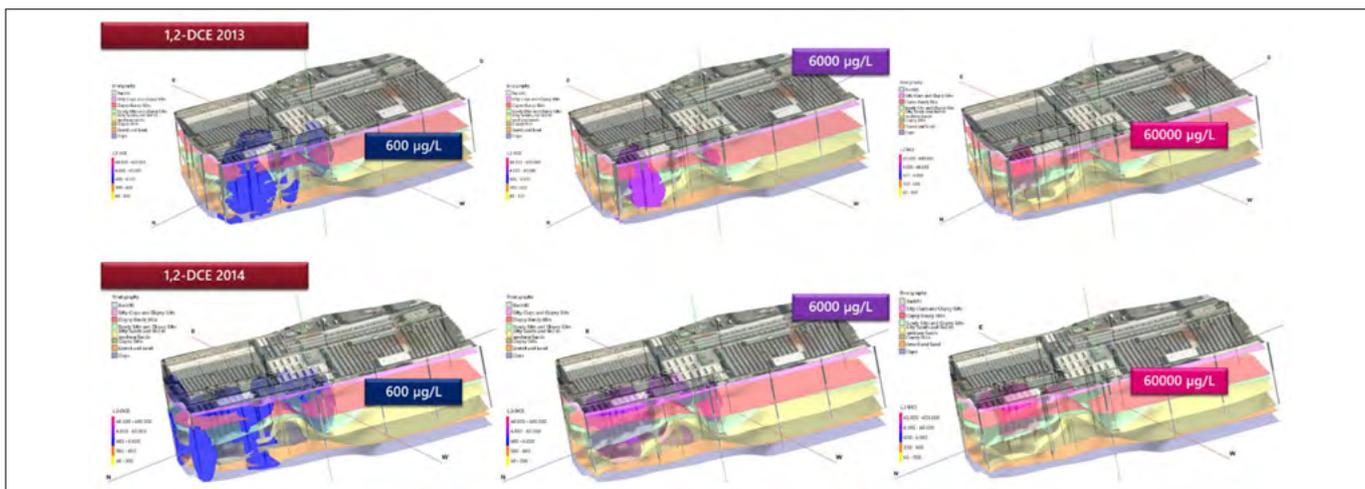


FIGURA 5. Contatti stratigrafici, schema di costruttivo di pozzi e piezometri, plume di contaminazione a diverse concentrazioni di 1,2-DCE rilevate nella rete di monitoraggio nel 2013 e 2014. Le figure si riferiscono alle isosuperfici di isoconcentrazione di 600 $\mu\text{g/L}$, 6000 $\mu\text{g/L}$ e 60000 $\mu\text{g/L}$.

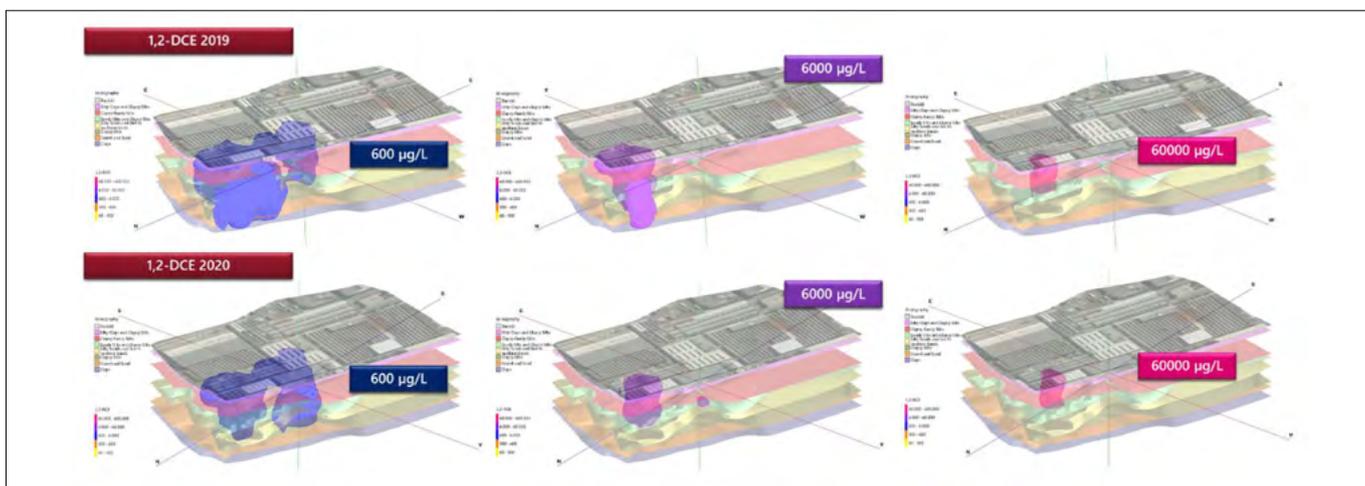


FIGURA 6. Contatti stratigrafici e plume di contaminazione a diverse concentrazioni di 1,2-DCE rilevate nella rete di monitoraggio nel 2019 e 2020. Le figure si riferiscono alle isosuperfici di isoconcentrazione di 600 $\mu\text{g/L}$, 6000 $\mu\text{g/L}$ e 60000 $\mu\text{g/L}$.

Questa analisi fornisce spunti interessanti sulla dinamica dell'inquinamento e della bonifica del sito, a seconda delle azioni intraprese nel tempo. L'installazione del primo GCW alla scala pilota nel 2014 induce la mobilizzazione dell'inquinante e la dissoluzione dell'1,2-DCE nelle acque sotterranee. Il pennacchio di contaminanti è ridotto attraverso l'azione combinata del GCW e dei pozzi di pompaggio all'interno del sito. La modifica della configurazione idraulica nel 2020 provoca la mobilizzazione dei contaminanti invecchiati, che sono adsorbiti alla matrice fine. L'interazione di celle di ricircolazione generate da diversi GCW potenzialmente incrementa la capacità di mobilizzare sorgenti di contaminazione secondaria. Il rilascio di inquinanti, che sono attualmente associati ai livelli a grana fine, è governato dal fenomeno della retrodiffusione ed è accelerato dal pozzo di ricircolazione in condizioni di basso disturbo idraulico.

I modelli idrogeochimici di isosuperficie relativi al VC, mostrano risultati simili. Il confronto delle immagini rela-

tive al 2013 e 2014 rivela un aumento dei volumi dei plume a diversa concentrazione che segue l'implementazione del primo GCW alla scala pilota (Fig. 7). Inoltre, la Fig. 7 dipinge l'apparizione di una isosuperficie a concentrazione significativa di VC (5000 µg/L) in corrispondenza del capannone industriale posto al centro dello stabilimento nel 2019 (upscaling dell'intervento).

La sovrapposizione delle celle di ricircolazione nell'area dove erano ubicate le lavatrici industriali ha permesso di aggredire le sorgenti secondarie di contaminazione, favorendo la mobilizzazione di inquinanti in aree non influenzate dai tradizionali sistemi di estrazione fisica tradizionale delle acque sotterranee. Nel 2020, la riduzione dei plume a diversa concentrazione di VC appare evidente dalla osservazione delle immagini.

Le operazioni di post-processing condotte sui modelli solidi 3D hanno fornito le stime dei volumi racchiusi in ogni isosuperficie a diversa concentrazione di solventi clorurati. Questa analisi fornisce spunti interessanti in merito

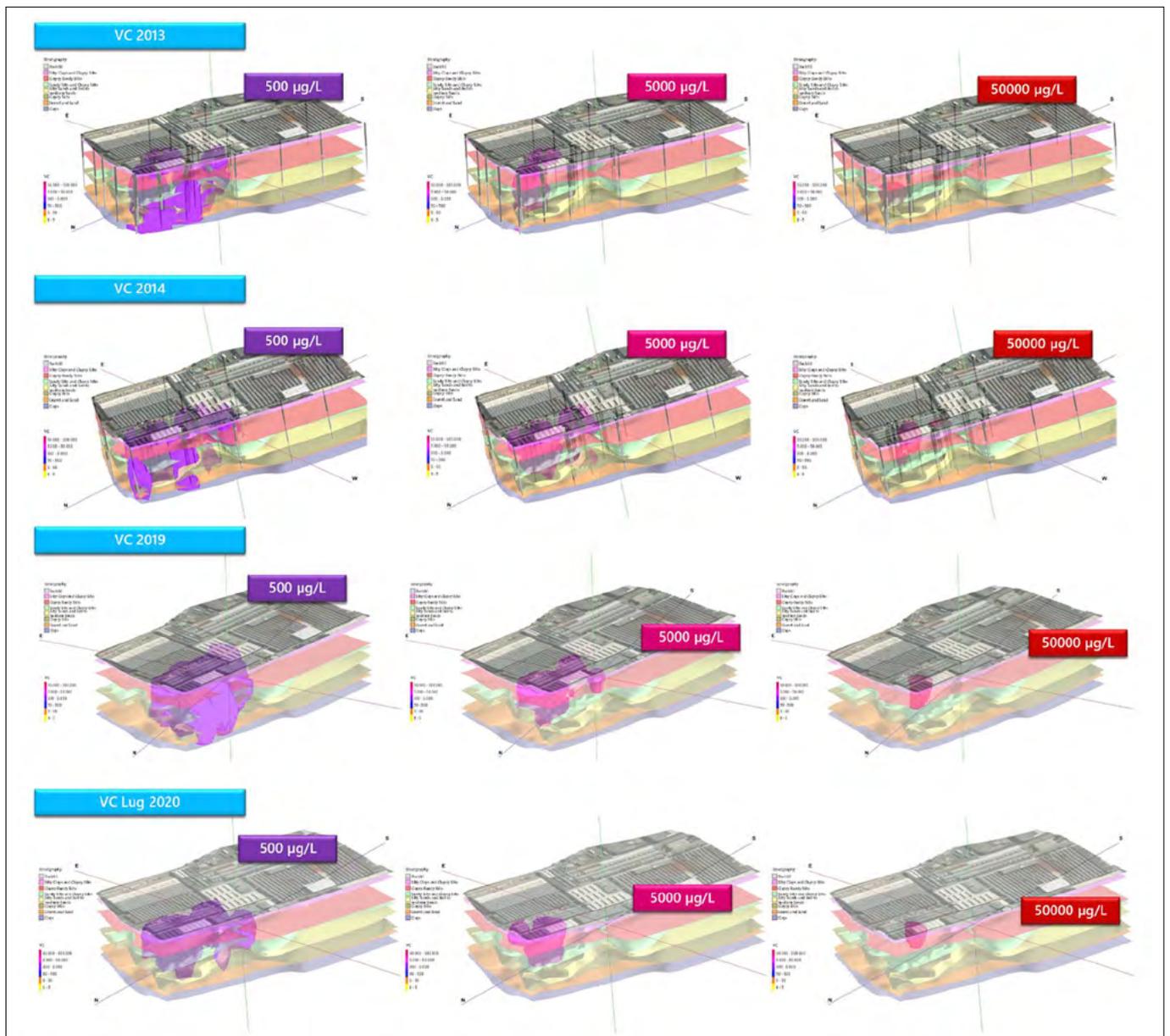


FIGURA 7. Contatti stratigrafici, schema di costruttivo di pozzi e piezometri, plume di contaminazione a diverse concentrazioni di VC rilevate nella rete di monitoraggio nel 2013, 2014, 2019 e 2020. Le figure si riferiscono alle isosuperfici di isoconcentrazione di 500 µg/L, 5000 µg/L e 50000 µg/L.

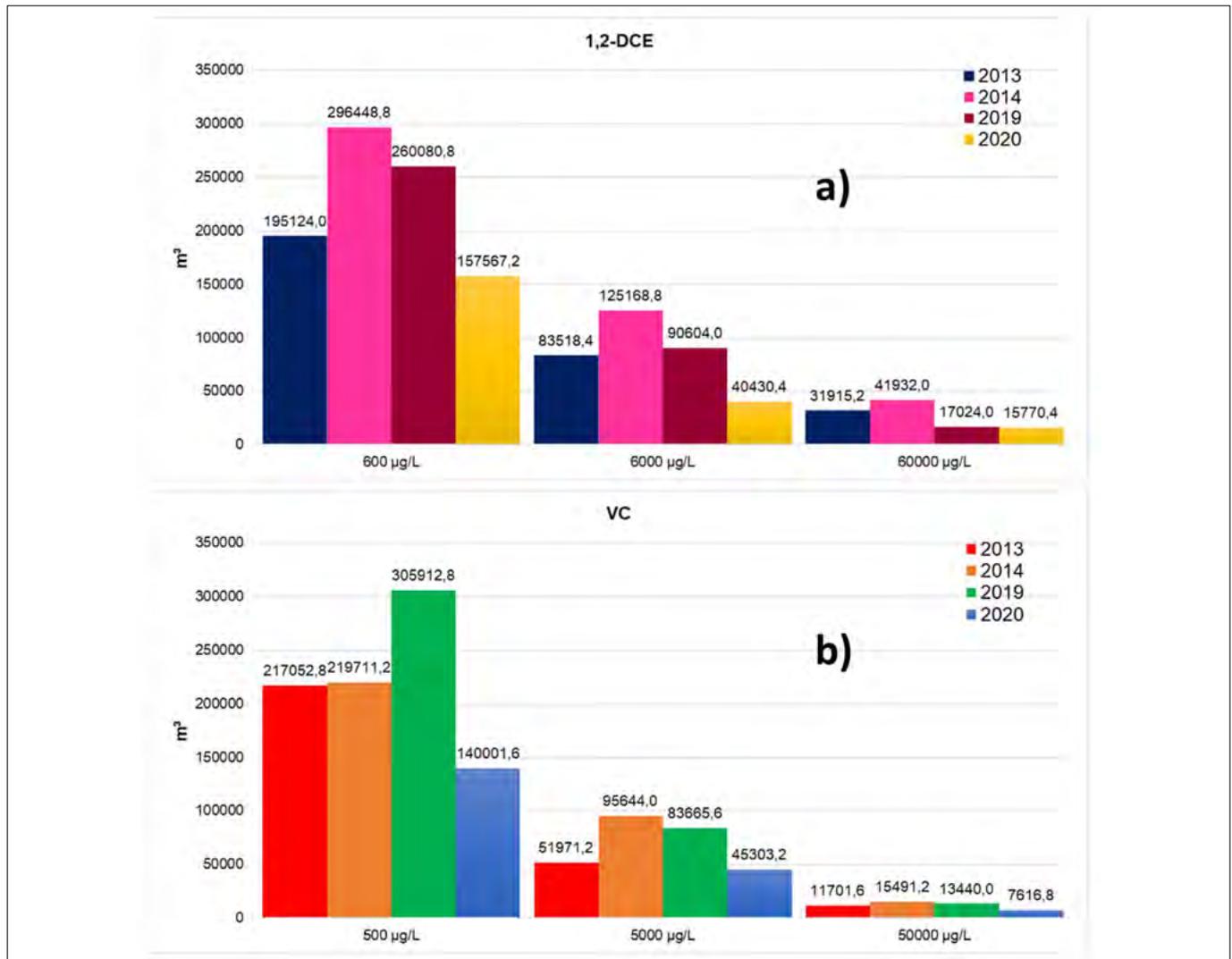


FIGURA 8. Andamento dei volumi dei pennacchi a diverse concentrazioni di 1,2-DCE (a) e VC (b) nel tempo.

alla dinamica dell'inquinamento e alla bonifica del sito, a seconda delle azioni intraprese nel tempo (Fig. 8).

Piccole quantità di inquinanti sono state rimosse o mobilitate nonostante sia i pozzi in emungimento interni che quelli della barriera perimetrale fossero in funzione nel 2013. D'altra parte, dal 2014, quando il test alla scala pilota è stato lanciato, si è manifestato un crescente potenziale di mobilitazione di grandi quantità di inquinanti da sorgenti secondarie di inquinamento (Petrangeli Papini *et al.* 2016; Pierro *et al.* 2017). Analizzando i dati per il 2014 (test pilota), il 2019 (scala reale) e il 2020 (modifica della configurazione di pompaggio), un calo costante dei volumi di acque sotterranee impattati dalla presenza di 1,2-DCE e VC risulta evidente. I volumi calcolati per l'isosuperficie di 500 µg/L VC si discostano da questa tendenza generale, mostrando un grande aumento nel 2019 prima di diminuire nuovamente nel 2020.

Questo risultato è associato alla stimolazione della de-clorazione biologica riduttiva da parte del donatore di elettroni (Maturro *et al.* 2018), legata all'implementazione dell'intervento in piena scala. Questo fenomeno potrebbe essere più pronunciato per il pennacchio identificato tramite una isosuperficie a bassa concentrazione per il suo maggior dettaglio risolutivo di discretizzazione delle peculiarità idrochimiche, che porta a una conseguente migliore

capacità di catturare e spiegare i meccanismi di decontaminazione alla scala sito-specifica. A differenza di quanto osservato in altri siti che registrano accumuli di VC, il sistema compensa la mancanza di un donatore di elettroni sostenendo le reazioni BRD (Aulenta *et al.* 2005; Sleep *et al.* 2005). Infatti, gli ultimi due anni di monitoraggio hanno evidenziato un drastico calo delle concentrazioni di VC attribuibile ai processi biologici promossi dalla continua fornitura di elettroni. Inoltre, le figure 8a e 8b illuminano l'efficacia della regolazione della configurazione della strategia di bonifica adottata negli ultimi due anni monitorati, in termini di capacità di abbattimento dei composti organoalogenati disciolti nelle acque sotterranee. In questo scenario, la mancanza di donatore di elettroni non potrebbe permettere il completamento del percorso di de-clorazione con l'accumulo di composti a basso grado di clorurazione. L'impianto di bonifica associato ai IEG-GCW® è infatti come detto dotato di un sistema che può fornire continuamente un donatore di elettroni, concludendo il processo di de-clorazione riduttiva biologica *in situ* (Petrangeli Papini *et al.* 2016; Pierro *et al.* 2017). I risultati che dimostrano una contrazione dei volumi del pennacchio VC, evidentemente legata alla biodegradazione del cloruro di vinile da parte dell'attività biologica, sostengono ampiamente questa affermazione.

4. CONCLUSIONE

Nel presente lavoro si intendeva presentare un approccio tecnologico alla bonifica e al continuo monitoraggio per un sito interessato da contaminazione storica da solventi clorurati, in un contesto idrogeologico particolarmente complesso. La creazione di un geodatabase associato a strumenti di post-processing delle diverse e numerose informazioni disponibili, è stato ed è di ausilio in tutte le fasi della bonifica, dall'affinamento della caratterizzazione, attraverso la selezione di una strategia operativa, la realizzazione del test alla scala pilota e l'upscaling dell'intervento in piena scala. Gli orizzonti a bassa permeabilità caratteristici del sito, si comportano come zone di adsorbimento e intrappolamento degli inquinanti in fase residuale, non influenzati dai sistemi di estrazione fisica convenzionali. Il modello 3D guidato dai dati contestualizza le dinamiche di inquinamento e i meccanismi di decontaminazione all'interno del quadro geologico, in funzione degli stress idraulici e dei processi biologici e in relazione alle strategie di bonifica attuate nel tempo. L'integrazione dei dati spazio-temporali offre una panoramica qualitativa e quantitativa delle prestazioni del primo approccio in scala reale. I sistemi di ricircolazione aggrediscono le sorgenti di contaminazione secondaria, accelerando la mobilizzazione degli inquinanti. Contemporaneamente l'unità di trattamento che impiega un sistema continuo di produzione del donatore di elettroni associato al sistema IEG-GCW[®] promuove il completamento del percorso di biorisanamento in situ, stimolando la dechlorazione riduttiva biologica. Tutti questi risultati attestano il successo dell'intervento adottato nella rimozione dei solventi clorurati e nella mobilizzazione degli inquinanti adsorbiti nella fase residuale, così come la sostenibilità e le prestazioni della tecnologia rispetto ai tradizionali sistemi di emungimento.

BIBLIOGRAFIA

- AULENTA F., BIANCHI A., MAJONE M., PETRANGELI PAPINI M., POTALIVO M., TANDOI V. (2005), *Assessment of natural or enhanced in situ bioremediation at a chlorinated solvent contaminated aquifer in Italy: A microcosm study*. Environ. Int. 31: 185–190. DOI: 10.1016/j.envint.2004.09.014.
- BROOKS M.C., YARNEY E., HUANG J. (2021), *Strategies for Managing Risk due to Back Diffusion*. Groundwater Monit. R. 41: 76–98. <https://doi.org/10.1111/gwmr.12423>.
- BRUSSEAU M.L., GUO Z. (2014), *Assessing contaminant-removal conditions and plume persistence through analysis of data from long-term pump-and-treat operations*. Journal of Contaminant Hydrology. 164, 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.05.004>.
- CIAMPI P., ESPOSITO C., PETRANGELI PAPINI M. (2019), *Hydrogeochemical Model Supporting the Remediation Strategy of a Highly Contaminated Industrial Site*. Water. 11(7), 1371. <https://doi.org/10.3390/w11071371>.
- CIAMPI P., ESPOSITO C., BARTSCH E., ALES E.J., PETRANGELI PAPINI M. (2021), *3D dynamic model empowering the knowledge of the decontamination mechanisms and controlling the complex remediation strategy of a contaminated industrial site*. Science of The Total Environment, 148649. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148649>.
- HERRLING B., STAMM J., BUERMANN W., (1991a), *Hydraulic circulation system for in situ bioreclamation and/or in situ remediation of strippable contamination*. In: Hinchee, R.E., Olfenbuttel, R.F. (Eds.), *In Situ Bioreclamation*. Butterworth-Heinemann, Boston, MA, USA, pp 173–195.
- HERRLING B., STAMM J., ALES E.J., BRINNEL P., HIRSCHBERGER F., SICK M.R. (1991b), *In situ groundwater remediation of strippable contaminants by vacuum vaporizer wells (UVB): Operation of the well and report about cleaned industrial sites*. Proceedings, Third Forum on Innovative Hazardous Waste Treatment Technologies: Domestic and International. Dallas, TX, USA, June 11–13. EPA/540/2-91/016, pp 1–13.
- KUEPER B.H., STROO H.F., VOGEL C.M., WARD C.H. (2014), *Chlorinated Solvent Source Zone Remediation*. Springer, New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-6922-3>.
- MACKAY D.M., ROBERTS P.V., CHERRY J.A. (1985), *Transport of organic contaminants in groundwater. Distribution and fate of chemicals in sand and gravel aquifers*. Environ. Sci. Technol. 19, 384–392. <https://doi.org/10.1021/es00135a001>.
- MATTURRO B., PIERRO L., FRASCADORE E., PETRANGELI PAPINI M., ROSSETTI S. (2018), *Microbial Community Changes in a Chlorinated Solvents Polluted Aquifer Over the Field Scale Treatment With Poly-3-Hydroxybutyrate as Amendment*. Frontiers in Microbiology. 9, 1664. <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmicb.2018.01664>.
- PETRANGELI PAPINI M., MAJONE M., ARJMAND F., SILVESTRI D., SAGLIASCHI M., SUCATO S., ALES E. (2016), *First pilot test on integration of gcw (groundwater circulation well) with ena (enhanced natural attenuation) for chlorinated solvents source remediation*. Chemical Engineering Transactions. 49, 91–96. DOI: 10.3303/CET1649016.
- PIERRO L., MATTURRO B., ROSSETTI S., SAGLIASCHI M., SUCATO S., ALES E., BARTSCH E., ARJMAND F., PETRANGELI PAPINI M. (2017), *Polyhydroxyalkanoate as a slow-release carbon source for in situ bioremediation of contaminated aquifers: From laboratory investigation to pilot-scale testing in the field*. New Biotechnol. 37, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2016.11.004>.
- SLEEP B.E., BROWN A.J., LOLLAR B.S. (2005), *Long-term tetrachlorethene degradation sustained by endogenous cell decay*. Journal of Environmental Engineering and Science. 4 (1), 11–17. <https://doi.org/10.1139/s04-038>.
- STROO H., WARD H. (2010), *In situ remediation of chlorinated solvent plumes*. Springer, New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1401-9>.
- TATTI F., PETRANGELI PAPINI M., TORRETTA V., MANCINI G., BONI M.R., VIOTTI P. (2019), *Experimental and numerical evaluation of Groundwater Circulation Wells as a remediation technology for persistent, low permeability contaminant source zones*. Journal of Contaminant Hydrology. 222, 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.03.001>.