Gestione sostenibile di un plume di contaminazione da solventi clorurati combinando interventi in situ fisici, chimici e biologici

Sustainable management of a chlorinated solvent contamination plume by combining in situ physical, chemical, and biological interventions

Christian Nielsen¹, Laura Ledda¹, Paolo Ciampi^{2*}, Marco Petrangeli Papini², Paola Goria³, Marcello Carboni³, Eduard Johann Alesi⁴, Ernst Bartsch⁴

¹ TAUW Italia ² Sapienza Università di Roma ³ Regenesis

⁴ IEG Technologie GmbH

* Corresponding author

E-mail: c.nielsen@tauw.com (C. Nielsen), l.ledda@tauw.com (L. Ledda), paolo.ciampi@uniroma1.it (P. Ciampi), marco.petrangelipapini@uniroma1.it (M. Petrangeli Papini), PGoria@regenesis.com (P. Goria), MCarboni@regenesis.com (M. Carboni), eduard.alesi@ieg-technology.com (E. J. Alesi), ernst.bartsch@ieg-technology.com (E. Bartsch)

SOMMARIO

La presenza di solventi clorurati nelle acque sotterranee in aree industrializzate e urbanizzate rappresenta un problema ambientale. Un impianto industriale in un quartiere urbano densamente popolato di una grande città italiana ha storicamente generato un pennacchio diffuso di contaminazione da tetracloroetilene (PCE) nell'acquifero sottostante. La gestione del pennacchio nelle aree esterne ha richiesto un approccio ponderato a causa del complesso contesto idrologeologico e della limitata accessibilità. Attraverso un approccio multiscala e idrogeochimico accoppiato, è stata sviluppata una strategia di bonifica che consiste nella applicazione di diverse tecnologie che intercettano il pennacchio in considerazione del livello di concentrazione e delle caratteristiche logistiche e idrogeologiche specifiche. Da un lato, i pozzi di circolazione coassiale delle acque sotterranee (CGC) accoppiati con l'air sparging (AS) sono state impiegate, nelle zone a più elevata concentrazione, per promuovere il trasferimento in situ di PCE dalle matrici contaminate in un flusso gassoso che viene poi trattato in superficie. Dall'altro, l''iniezione di reagenti in falda ha l'obiettivo di stimolare la riduzione chimica combinata con il rapido adsorbimento in situ, creando zone adsorbenti di contaminanti e stimolando l'attività declorante, nelle zone a concentrazione intermedia. L'attenuazione naturale monitorata è stata invece impiegata nelle zone a concentrazione inferiore. Lo sviluppo di un modello concettuale integrato del sito (MCS) cattura le peculiarità geologiche e idrochimiche specifiche del sito a supporto del processo decisionale. Il modello multi-sorgente orienta l'ubicazione, la configurazione e la localizzazione di una strategia di bonifica avanzata che è adattata a particolari condizioni fisicochimiche. Gli incoraggianti risultati ottenuti nella prima fase di attività dimostrano come, sulla base di un modello concettuale del sito contaminato sufficientemente robusto, è stato possibile identificare le più adatte tecnologie di intervento in un area urbana residenziale con vincoli logistici e potenziali impatti secondari particolarmente impegnativi.

Parole chiave: Circolazione coassiale delle acque sotterranee; declorazione riduttiva biologica; bonifica da solventi clorurati; carbone attivo colloidale; ferro zero-valente micrometrico

ABSTRACT

The presence of chlorinated solvents in groundwater in industrialized and urbanized areas represents an environmental problem. An industrial plant in a densely populated urban neighborhood of a large Italian city has historically generated a widespread plume of tetrachlorethylene (PCE) in the downgradient aquifer. The management of the plume in the external areas required a thoughtful approach due to the complex hydrological context and limited accessibility. Through a multiscale and coupled hydrogeochemical approach, a remediation strategy was developed consisting in the application of different technologies that intercept the plume in consideration of the level of concentration and of the specific logistic and hydrogeological characteristics. On the one hand, coaxial groundwater circulation wells (CGC) coupled with air sparging (AS) have been used, in the areas with the highest concentration, to promote the in situ transfer of PCE from the contaminated matrices into a gaseous flow which is then treated on site. On the other hand, the injection of reagents into the groundwater has the aim of stimulating chemical reduction combined with rapid adsorption in situ, creating adsorbing areas of contaminants and stimulating the dechlorinating activity, in areas of intermediate concentration. The monitored natural attenuation was instead used in areas with a lower concentration. The development of an integrated conceptual model of the site (MCS) captures the specific geological and hydrochemical peculiarities of the site and supports the decision-making process. The multi-source model guides the configuration and localization of an advanced remediation strategy that is adapted to particular physicochemical conditions. The encouraging results obtained in the first phase of the activity show how, on the basis of a sufficiently robust conceptual model of the contaminated site, it was possible to identify the most suitable intervention technologies in a residential urban area with logistical constraints and particularly challenging potential secondary impacts.

Keywords: Coaxial groundwater circulation; biological reductive dechlorination; chlorinated solvent remediation; colloidal activated carbon; micrometric zero-valent iron.

1. INTRODUZIONE

Nel contesto degli ambienti urbani, la bonifica delle acque sotterranee impattate da solventi clorurati è particolarmente importante per proteggere la salute umana (Brusseau and Guo, 2014; Kueper et al. 2014; Wu et al. 2020). Tra i solventi clorurati, il tetracloroetilene (PCE) è una delle sostanze più frequentemente riscontratat tra i "liquidi densi in fase non acquosa" (DNAPL) a causa del suo ampio uso in ambito industriale. A causa della sua elevata densità e limitata solubilità, il PCE costituisce una fase separata dall'acqua e tende a stratificarsi al di sotto di essa. A seguito di un evento di contaminazione primario, una frazione di PCE in fase separata penetra nel sottosuolo per gravità e viene intrappolata da forze capillari nel mezzo insaturo in forma residuale. Una volta raggiunta la zona satura, il PCE continua a migrare nei sedimenti dell'acquifero, ridistribuendosi fino ad assumere una particolare conformazione nota come architettura del DNAPL, che rappresenta la maggiore incertezza nella definizione dei modelli concettuali dei siti contaminati da solventi clorurati (Kueper et al. 2014). Il DNAPL rimane nel sottosuolo in una forma "immobile", agendo come fonte persistente di contaminazione e rilasciando componenti progressivamente e lentamente anche come risultato dell'oscillazione della superficie piezometrica e del flusso orizzontale della falda che può attraversare gli accumuli di DNAPL nella parte satura del sottosuolo (Brooks et al. 2021; Brusseau and Guo, 2014). Inoltre, il PCE è generalmente poco trattenuto dai materiali dell'acquifero attraverso i quali viene trasportato in forma disciolta. Di conseguenza, i pennacchi di solventi clorurati provenienti dall'area di origine raggiungono distanze considerevoli, specialmente nei casi di acquiferi altamente trasmissivi con alte velocità lineari medie di deflusso delle acque sotterranee. A causa della sua volatilità, il PCE può anche essere "mobilizzato" nella fase gassosa della zona insatura e quindi creare un "pennacchio" anche in fase gassosa che si muove per diffusione molecolare piuttosto che per moto convettivo. Inoltre, il PCE può essere ridotto in condizioni anaerobiche attraverso processi di biodegradazione naturale (declorazione riduttiva biologica, BRD), che è comunemente inibita dalla scarsità di

donatori di elettroni. In condizioni ottimali, la BRD procede dal PCE, attraverso il tricloroetilene (TCE), il cis-1,2dicloroetilene (cis-DCE), e il cloruro di vinile (VC) fino all'etilene (Aulenta *et al.* 2007).

In un quadro così complesso e multidisciplinare, questo articolo affronta l'applicazione di strategie e tecnologie combinate e innovative per bonificare le acque sotterranee, in corrispondenza di una zona urbana densamente antropizzata, contaminate da PCE a causa di eventi primari di contaminazione avvenuti nel passato all'interno di una area industriale. Un sistema di pompaggio e trattamento (P&T) è attivo al confine dell'impianto come barriera idraulica per prevenire la migrazione dei contaminanti nella falda acquifera esternamente al sito (Mackay and Cherry, 1989). Tuttavia, essendo l'evento primario avvenuto molto tempo prima dell'accertamento della contaminazione, la presenza di PCE è riscontrata nelle aree esterne e, seppure in assenza di alcun rischio sanitario, ha richiesto la pianificazione di interventi mirati alla sua progressiva riduzione.

A causa delle caratteristiche idrogeochimiche uniche delle aree di intervento, della loro difficile accessibilità e della grande estensione del pennacchio di contaminazione, sono stati identificati tre distinti approcci di bonifica per il plume esterno a seconda del livello di concentrazione riscontrato. La pianificazione degli interventi è inserita in un Master Plan della durata di 7 anni, approvato dagli enti di controllo ed attualmente all'inizio del terzo anno di applicazione. La prima delle tecnologie adottate è stata indicata per le zone a maggiore concentrazione di PCE e prevede l'applicazione di sistemi di circolazione coassiale delle acque sotterranee accoppiati all'air sparging (IEG CGC-AS[®]). La tecnica, che rappresenta un'evoluzione dell in-well air stripping, si basa sul trasferimento in situ del PCE dalle matrici contaminate in un flusso gassoso che viene poi trattato esternamente (Goltz et al. 2005; Gonen e Gvirtzman, 1997; Katz et al. 2000; Leins, 1994; Leins et al. 1994) ed è stata identificata in quanto in grado di operare su ridotti spessori di acquifero, come nel caso del sito in esame. La seconda tecnologia, prevista per zone a concentrazione intermedia di PCE, prevede l'iniezione nell'acquifero di carbone attivo in forma colloidale in combinazione con ferro solforato micrometrico zerovalente per la creazione di zone adsorbenti e riducenti in situ e la stimolazione dell'attività biologica declorante (Wu *et al.* 2020). Il terzo approccio, applicato alle zone con concentrazione di PCE inferiore, è basato sul monitoraggio dei fenomeni di attenuazione naturale comunque presenti nel sito e già ampiamente riscontrati negli anni precedenti. Questo lavoro ha lo scopo di verificare l'efficacia delle tecnologie innovative adottate e indagare gli effetti associati all'applicazione dei sistemi IEG CGC-AS[®] e alle iniezioni di reagenti per la rimozione dei solventi clorurati, attraverso lo sviluppo di un unico modello idrogeochimico che diventa lo strumento di supporto al processo decisionale.

2. MATERIALI E METODI

La ricostruzione dettagliata delle caratteristiche sia litostratigrafiche che idrochimiche circostanti il sito, sede dei

passati eventi primari, è stata fondamentale per identificare il posizionamento degli interventi e comprendere le dinamiche correlate con lo stato di contaminazione accertato (Ciampi et al. 2021a). Il posizionamento e l'orientamento degli interventi, così come la configurazione delle tecnologie implementabili, si basa sui tratti idrogeologico-tecnici e sulle caratteristiche del contaminante. La ricostruzione del modello concettuale del sito (MCS), sviluppato a seguito delle attività di caratterizzazione, mira a dipingere il quadro idrogeologico e chimico e delineare le dinamiche idrodinamiche e idrochimiche sito-specifiche, anche in risposta agli interventi adottati per la riduzione delle sostanze organoalogenate nelle acque sotterranee. Per ricostruire un MCS robusto, i dati di campo disponibili hanno popolato un geodatabase in formato tabellare, ovvero uno strumento di gestione dei dati multitemporali georeferenziati che può essere aggiornato in tempo reale con nuove informazioni (Ciampi *et al.* 2019a, 2019b, 2021a; 2021b). I dati provenienti da 127 sondaggi geologici e 155 punti di monitoraggio delle acque sotterranee sono stati inseriti nel modello di gestione dei dati. Per discriminare con alta risoluzione la zonazione verticale dell'inquinamento e individuare eventuali zone di accumulo dei contaminanti sono state completate 20 verticali di indagine attraverso la tecnica Membrane Interface Probe (MIP) (McCall et al. 2014). La sovrapposizione delle conoscenze afferenti ai campi idrogeologico e fisico-chimico nel geodatabase ha lo scopo di generare un MCS integrato, capace di fondere dati multi-sorgente (Ciampi et al. 2021a, 2021b). La partizione idrochimica del geodatabase include misure piezometriche e analisi chimiche su campioni d'acqua raccolti da marzo 2015 a dicembre 2020. La modellazione geologico-fisica e idrochimica è stata eseguita tramite il software Rockworks 17. Le operazioni di modellazione e analisi spaziale che sono state eseguite sui dati idrochimici, concentrandosi sul contaminante indice (PCE), hanno lo scopo di fornire un modello solido 3D e delle rappresentazioni 2D che raffigurano lo stato di contaminazione dell'acquifero nel sito, incorporato nel particolare contesto idrogeologico (Ciampi *et al*. 2021a).

La strategia di bonifica adottata ha previsto quindi l'applicazione della tecnica IEG CGC - AS° e l'iniezione accoppiata di ferro zerovalente micrometrico (S-MicroZVI®, Regenesis) e carbone attivo colloidale (PlumeStop[®], Regenesis). Le due tecnologie sono adottate lungo profili situati all'esterno e a valle dell'impianto industriale. Diversi pozzi coassiali compongono ogni profilo di intervento caratterizzato da una configurazione a barriera, per impedire la diffusione dei contaminanti nelle acque sotterranee e facilitare la rimozione di PCE nell'immediato intorno all'esterno dello stabilimento. L'adesione del carbone attivo alla matrice solida ha invece lo scopo di generare una barriera adsorbente che impedisca la migrazione degli inquinanti, che il ferro micrometrico zerovalente può potenzialmente integrare favorendo la degradazione abiotica e biotica del PCE (Ciampi *et al.* 2019b; Fan *et al.* 2017; Wu *et al.* 2020).

Un'unità di processo IEG CGC-AS[®] consiste in un pozzo di bonifica specificamente progettato, riempito con

ghiaia e che incorpora un filtro a doppia camicia (doublecased screen), un compressore, uno speciale distributore di aria pressurizzata (posizionato sul fondo), un sistema di estrazione a basso vuoto e un sistema di decontaminazione dell'aria di scarico (tipicamente carbone attivo granulare). Aria compressa pulita viene iniettata in un distributore d'aria posto alla base di un pozzo, posizionato tra la frangia capillare e la base dell'acquifero o la zona contaminata (Leins, 1994; Leins et al. 1994). Il design innovativo della tecnologia genera un effetto di sparging d'aria direzionale controllato, regolando il flusso d'aria iniettato in modo che l'aria possa fluire solo verso l'alto all'interno del pozzo. Le bolle d'aria emesse dal distributore d'aria pressurizzata salgono all'interno del pozzo, facendo fluire l'acqua freatica all'interno dell'involucro del pozzo verso l'alto sotto l'effetto di diminuzione della densità causato dall'aria (air-lift) (Goltz et al. 2005; Gonen e Gvirtzman, 1997; Katz et al. 2000). Tale effetto airlift trasporta l'acqua inquinata dalla base del pozzo, verso il filtro superiore, trasferendo durante la risalita i contaminanti volatili nella corrente gassosa (Gonen e Gvirtzman, 1997). In corrispondenza del filtro a doppia camicia l'aria viene separata dall'acqua depurata e inviata a un sistema di trattamento esterno (filtri a carbone attivo). L'acqua invece è ricircolata nell'acquifero senza veicolazione all'esterno. Questo genera una circolazione continua di acqua sotterranea nell'area che circonda il pozzo coassiale, mobilizzando costantemente nuovi contaminanti alla zona di stripping. Questa configurazione consente anche di indurre una sorta di ventilazione nella porzione insatura dell'acquifero immediatamente sopra la tavola d'acqua, consentendo la rimozione di eventuali contaminanti volatili li presenti. Tale tecnologia può essere vantaggiosamente applicata anche nel caso di spessori saturi limitati (non viene effettuato alcun pompaggio che potrebbe prosciugare il pozzo) e la presenza di contaminanti nella parte insatura (azione efficace sui gas). Inoltre, la marcata adattabilità di questi sistemi apre la possibilità di impiegarli come sistemi di contenimento per la potenziale migrazione dei contaminanti verso valle idrologico (Fig. 1).



FIGURA 1. Schema operativo di un pozzo IEG CGC-AS[®] con l'impianto di trattamento associato.

I pozzi CGC implicano l'installazione di sistemi di trattamento in superficie. Il sistema per il primo intervento è stato oggetto di due cicli di avviamento e spegnimento per verificare eventuali effetti di "rebound". Per ottenere informazioni sulle prestazioni della tecnologia, il monitoraggio delle acque sotterranee è stato condotto durante i periodi operativi e di arresto nei punti di controllo dell'intervento (CP). Il secondo transetto di trattamento è stato mantenuto in funzione per sei mesi dall'avvio dell'impianto, eseguendo, allo stesso modo, le campagne di monitoraggio delle acque sotterranee presso un CP. Il monitoraggio del sistema IEG CGC-AS[®] comprende anche il campionamento dell'aria estratta da tutti i pozzi del processo di trattamento. Durante le fasi operative dell'unità CGC, il monitoraggio dei vapori estratti mira a quantificare le performance della tecnologia di bonifica in termini di massa.

D'altra parte, l'iniezione di reagente può essere preferibile ai pozzi di ricircolo coassiali in aree con significative restrizioni logistiche o di spazio accessibile. Così, un transetto di iniezione di reagente è stato impostato sul lato nord-est dell'impianto, presso una scuola. Quest'ultima ha suggerito un tipo di intervento che prevede attività di cantiere minimamente invasive e molto brevi. L'iniezione congiunta di carbone attivo micrometrico (PlumeStop[®], Regenesis) e ferro colloidale zero-valente (S-MicroZVI[®], Regenesis) mira a stimolare l'assorbimento dei solventi clorurati e a migliorare sia la BRD che la riduzione chimica (Aulenta et al. 2007). Il PlumeStop® è composto da particelle di carbone attivo molto fini $(1-2 \mu m)$. Può essere iniettato a basse pressioni raggiungendo una distribuzione ottimale e omogenea. Il materiale si comporta come una biomatrice colloidale, legandosi alla matrice solida dell'acquifero, rimuovendo rapidamente i contaminanti dalle acque sotterranee e promuovendo la biodegradazione (Ciampi *et al.* 2019b; Fan *et al.* 2017). I processi di biodegradazione permettono la rigenerazione del carbone attivo. Il ferro colloidale solforato zero-valente di dimensioni micrometriche (S-MicroZVI[®]) intende sia degradare i contaminanti clorurati attraverso una reazione chimica diretta sia stabilire un ambiente riducente stabile nel tempo che migliora la declorazione riduttiva biotica o abiotica (Wu *et al.* 2020).

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Modello Concettuale del Sito

Le numerose indagini stratigrafiche e piezometriche realizzati nella zona, hanno permesso di schematizzare la sequenza geologica fino ad una profondità di circa 30 m di profondità come segue:

- a) Materiale di riempimento eterogeneo da 0 a 1 m;
- b) Alternanze di argille, più o meno limose, con limi sabbiosi-argillosi da 1 a 10 m;
- c) Ghiaie e sabbie che appaiono localmente leggermente limose con rari ciottoli da 10 a 19-20 m;
- d) Alternanza di argille e argille limose con intercalazioni di limi debolmente sabbiosi, di spessore variabile da 0 a 4-5 m;
- e) Ghiaie e sabbie, con rari ciottoli, che presentano localmente frazioni debolmente limose, generalmente tra 22 m e 24 m di profondità;
- f) Argille limose da 24 a 33 m di profondità.

Le informazioni acquisite durante la realizzazione di pozzi e piezometri individuano un unico corpo acquifero principale ospitato nei depositi ghiaiosi situati a 22 m



FIGURA 2. Sequenza stratigrafica, livello piezometrico e schema costruttivo del piezometro S1. Profili verticali EC e XSD acquisiti tramite sondaggio MIP nello stesso punto.



FIGURA 3. Modello geologico nell'intorno dell'area dello stabilimento. Posizione dei transetti di intervento con IEG CGC-AS^{*} (AB, CD) e iniezione di ammendanti (EF). Posizione del punto di indagine S1 e del piezometro di monitoraggio PZ1.

di profondità, che presentano una distribuzione continua sull'area di studio. L'orizzonte acquifero mostra un carattere prevalentemente freatico; localmente il confinamento di alcune lenti di acquifero, dovuto a strutture lenticolari a bassa permeabilità, provoca sensibili variazioni piezometriche anche a pochi metri di distanza. Le argille limose basali delimitano l'acquifero. Gli spessori saturi sono molto ridotti (variano da pochi dm a 1 m nelle zone poste a valle dell'impianto) anche probabilmente a causa del notevole pompaggio operato dalla barriera idraulica per la messa in sicurezza del sito industriale che induce una significativa depressione della superficie piezometrica. I risultati delle indagini MIP associano alti valori di conducibilità elettrica (EC) ad orizzonti fini, mentre i sedimenti grossolani sono caratterizzati da una bassa conducibilità elettrica (McCall et al. 2014). Inoltre, il rivelatore XSD (rilevatore di organoalogenati) registra due picchi notevoli di circa 1 V a 21,37 e 24,11 m di profondità. Tali picchi risultano localizzati alla base degli orizzonti a bassa permeabilità e immediatamente sopra gli spessori contenuti di acqua attualmente presenti nell'acquifero. Questi accumuli possono essere stati determinati nel tempo sia dalla diffusione dei contaminanti disciolti verso le zone superiori a bassa permeabilità nei momenti in cui il livello piezometrico poteva ragionevolmente raggiungere tali orizzonti, ma anche dalla concentrazione dei vapori come conseguenza della volatilizzazione dei solventi dagli spessori ridotti saturi sottostanti. L'interpretazione delle informazioni multimodali suggerisce che frazioni di contaminanti invecchiati e residuali siano potenzialmente adsorbite o intrappolate nella matrice dell'acquifero o nei livelli a bassa permeabilità limoso-argillosi.

La ricostruzione del modello geologico 3D illustra i rapporti stratigrafici tra i diversi orizzonti riscontrati in successione (Fig. 3).

La rappresentazione della distribuzione del PCE a valle dell'impianto sottolinea che l'allungamento del pennacchio di contaminazione è orientato coerentemente con la direzione del flusso delle acque sotterranee, che si deduce dalle misure piezometriche, mostrando un orientamento SE-NW alla scala del sito.

Dal quadro multidisciplinare, appare evidente che la propagazione del pennacchio nelle aree residenziali esterne è inequivocabilmente determinata dalla direzione dei vettori di flusso sotterraneo. Per questo motivo, le barriere di messa in sicurezza sono state disposte ortogonalmente alla direzione del flusso delle acque sotterranee, agendo come una barriera fisica per prevenire la migrazione dei contaminanti disciolti nell'acquifero.

È interessante osservare come i piezometri posti a monte idrologico dell'impianto siano caratterizzati da una concentrazione significativa di PCE, ad indicare comunque un contributo antropico diffuso nell'intorno dello stabilimento, valore di fondo che nel futuro verrà quantificato e una volta concordato con gli enti di controllo utilizzato come obiettivo di bonifica.



FIGURA 4. Contour map della distribuzione di PCE nelle acque sotterranee nell'area dello stabilimento con sovrapposizione della direzione di deflusso della falda idrica.

3.2 Azioni di bonifica con i sistemi IEG CGC-AS[®], iniezioni di carbone attivo e ferro micrometrico zerovalente

Le sezioni estratte dal modello congiunto geologicoidrogeologico illustrano l'irregolarità geometrica locale dei contatti stratigrafici e lo spessore cospicuo dell'acquifero saturo nelle zone di azione. Inoltre, il quadro idrostratigrafico cattura le piccole variazioni del livello piezometrico in corrispondenza dei transetti stratigrafici (Fig. 5).

La configurazione dei CGC è stata personalizzata in base alle peculiarità idrostratigrafiche delle aree. La ricircolazione delle acque sotterranee nel raggio di influenza di ogni CGC può potenzialmente agire sui contaminanti residuali o adsorbiti alla matrice solida satura. Inoltre, la ricircolazione indotta delle acque sotterranee può provocare la lisciviazione di contaminanti intrappolati nell'orizzonte insaturo.

Per quanto riguarda il primo intervento (traccia A-B di Fig. 3 e Fig. 5), sulla base del monitoraggio periodico dall'avvio dell'impianto alle sezioni di ingresso al trattamento e alla portata del sistema, è stata determinata la massa estratta (in kg) di PCE. Il grafico in Figura 6a rappresenta l'andamento della massa di PCE estratta (in kg) dal lancio dell'intervento, comprendente il primo periodo di esercizio (massa estratta 16,2 kg), il secondo periodo di esercizio (massa estratta 28,3 kg) e il terzo periodo di esercizio (massa estratta 11,9 Kg). La massa totale estratta ammonta a circa 56,4 kg. I campionamenti CP1 e CP3 forniscono gli andamenti delle concentrazioni di PCE nel tempo in relazione alle azioni correttive impiegate

La Fig. 6b illustra il trend decrescente delle concentrazioni di PCE rilevate presso il CP1. D'altra parte, le concentrazioni di PCE osservate al CP3 (Fig. 6c) mostrano un andamento fluttuante. Dei picchi anomali con concentrazioni significative, probabilmente attribuibili a possibili effetti di rebound, sono stati registrati quando l'impianto è stato spento. Gli effetti di rebound potrebbero essere potenzialmente associati alla mobilizzazione e al desorbimento delle frazioni contaminanti residue che sono adsorbite alla matrice fine e al lento rilascio della contaminazione al cessare della ricircolazione indotta dai CGC (Brooks *et al.* 2021; Brusseau and Guo, 2014). Dopo il primo periodo di funzionamento, i pozzi del transetto in prossimità del CP3 sono stati ottimizzati e questo potrebbe spiegare la



FIGURA 5. Sezioni idrostratigrafiche realizzate in corrispondenza delle barriere di intervento A-B e C-D con tecnologia CGC-AS e sovrapposte sia agli schemi costruttivi dei pozzi che al livello piezometrico misurato.



FIGURA 6. Andamento della massa di PCE estratta (in kg) nel tempo, dall'avvio dell'impianto IEG CGC-AS^{*} annesso alla barriera A-B (a). Andamento delle concentrazioni di PCE rilevate (μ g/L) nel tempo presso il CP1 (b) e al CP3 (c).

maggiore efficacia di rimozione nel secondo e terzo periodo. Il rebound osservato conferma però che nella zona di influenza di questa porzione sia necessario continuare a mantenere attivo il sistema.

Per quanto riguarda la seconda installazione, che è stata realizzata lungo la barriera C - C di Fig. 3 e Fig. 5, i dati raccolti confermano l'efficacia della tecnologia applicata in termini di rimozione della massa di PCE presente nelle acque sotterranee, seppure ancora non si riscontri una stabile e significativa riduzione delle concentrazioni nei piezometri di controllo. La massa rimossa di inquinanti, stimata in base al flusso di trattamento in entrata e alle portate dell'impianto, ammonta a 29,5 kg nei primi sei mesi operativi, confermando anche in questo caso la grande effiChristian Nielsen, Laura Ledda, Paolo Ciampi et al.



FIGURA 7. Andamento della massa di PCE estratta (in kg) nel tempo dall'avvio dell'impianto IEG CGC-AS[®] annesso alla barriera C-D.

cacia della tecnologia identificata nella peculiare situazione idrogeologica e di contaminazione.

La seconda tecnologia di bonifica implementata ha previsto l'iniezione di reagenti nell'acquifero. Studi di microcosmo condotti su campioni di acquifero e acqua di falda prelevati in sito hanno evidenziato la difficoltà di stimolare efficacemente la declorazione riduttiva biologica con un potenziale accumulo di cloruro di vinile. Si è quindi adottata una tecnologia basata sulla combinazione di adsorbimento e riduzione chimica che eviti la potenziale formazione di VC.

I 20 punti di iniezione sono stati posizionati lungo una linea di circa 50 m (E - F in Fig. 3). La sezione stratigrafica presentata in Fig. 8 dimostra come le iniezioni hanno interessato l'orizzonte sabbioso-ghiaioso dell'acquifero, riscontrato ad una profondità di 22 m.

I risultati restituiti dai primi 6 mesi di monitoraggio al CP7, uno dei piezometri di controllo realizzati nel transetto, evidenziano una rapida riduzione della contaminazione. I valori delle concentrazioni di PCE mostrano una rapida riduzione, di circa il 90%, a partire dai primi due mesi dopo l'iniezione (Fig. 9a). Nel piezometro di monitoraggio, PZ1, che si trova circa 5 m a valle del profilo di iniezione, la rapida e quantitativa diminuzione del PCE si è verificata invece con un successivo aumento della concentrazione di 1,2-DCE (Fig. 9b).



FIGURA 8. Profilo idrostratigrafico della barriera adsorbente e riducente dove sono stati iniettati PlumeStop[®] e S-MicroZVI[®], sovrapposto alla configurazione delle stazioni di iniezione e al livello piezometrico misurato.



FIGURA 9. Concentrazioni di PCE misurate nel punto di controllo dell'intervento di iniezione CP7 (a). Andamento delle concentrazioni dei parametri PCE, TCE, 1,2-DCE e VC nel piezometro di monitoraggio PZ1 (b).

Mentre la riduzione all'interno del transetto di iniezione sembra ragionevolmente ascrivibile sia all'adsorbimento che al rapido processo di declorazione abiotica del PCE, quanto si osserva nel piezometro di monitoraggio PZ1, sembra almeno parzialmente attribuibile ad un evento di biodegradazione da parte di batteri autoctoni (Aulenta et al. 2007). La rapida e quantitativa diminuzione del PCE è avvenuta con un successivo aumento della concentrazione di 1,2-DCE, tipico sottoprodotto di degradazione biologica riduttiva e non presente nella riduzione abiotica operata dal ferro. La stimolazione parziale della attività biologica potrebbe essere attribuita alla presenza di carbonio organico fermentabile utilizzato nelle sospensioni di ferro e carbone attivo. Appare comunque ragionevole ipotizzare che l'attività declorante dei microrganismi sia destinata ad esaurirsi una volta terminato l'apporto di donatori di elettroni. I dati attualmente raccolti non permettono di discriminare quantitativamente l'effetto di rimozione dovuto all'adsorbimento su carbone attivo, alla riduzione chimica promossa dal ferro zerovalente e alla declorazione riduttiva biologica (Wu et al. 2020). Tuttavia, la tecnica di bonifica scelta appare al momento particolarmente efficace nell'abbattimento delle concentrazioni di PCE, efficacia che verrà comunque confermata nelle seguenti campagne di monitoraggio previste dal progetto di bonifica.

4. CONCLUSIONE

La integrazione di dati geologici, chimici e fisici ha consentito di irrobustire il MCS, come base indispensabile per la gestione di un pennacchio di contaminazione di derivazione da un evento primario storico e presente in un'area residenziale urbana caratterizzata da molti limiti nella operatività. I risultati ottenuti con campagna integrativa MIP hanno suggerito la presenza sporadica di accumuli di PCE in corrispondenza della base dello spessore dell'acquifero saturo e sopra i limitati spessori di acqua presenti e nei livelli sovrastanti a bassa permeabilità.

L'architettura multidisciplinare del geodatabase e il modello composito multi-sorgente risultante hanno indirizzato la localizzazione, il dimensionamento e la configurazione degli interventi. A seconda del livello di contaminazione riscontrato e delle peculiari caratteristiche logistiche dell'area, sono state identificate tre modalità diverse per la gestione del pennacchio.

Nelle aree a concentrazione inferiore si è mantenuto il monitoraggio della attenuazione naturale, in quelle a concentrazione intermedia sono stati indicati interventi di iniezione di miscele combinate carbone attivo-ferro micrometrico (PlumeStop[®] e S-MicroZVI[®], Regenesis), mentre in quelle a più elevata concentrazione sono stati identificati interventi basati sulla mobilizzazione dei contaminanti in una corrente gassosa da trattare esternamente (tramite pozzi IEG CGC-AS[®]).

Il monitoraggio idrochimico e la stima della massa estratta dimostrano la significativa capacità del dispositivo IEG CGC-AS[®] di abbattere il contaminante primario. Le analisi chimiche dell'acqua campionata presso i CP dimostrano il declino generale delle concentrazioni di PCE disciolto nelle acque sotterranee e consentono di valutare possibili effetti di rebound durante i periodi di interruzione, agendo conseguentemente.

Il monitoraggio del trattamento con PlumeStop[®] e S-MicroZVI[®] rivela la significativa riduzione delle concentrazioni di PCE nei CP (circa il 90% a partire dai primi due mesi dopo l>iniezione) e la contemporanea formazione di DCE leggermente più a valle dei punti di iniezione. Ciò è probabilmente attribuibile all'attività di declorazione che sarà comunque limitata dalla mancanza di donatore di elettroni.

I risultati dimostrano come sulla base di modelli concettuali del sito contaminato, sufficientemente robusti, e identificando conseguentemente le più adatte tecnologie di intervento sia possibile una progettazione appropriata e la corretta gestione di aree urbane residenziali con vincoli logistici e potenziali impatti secondari particolarmente impegnativi.

BIBLIOGRAFIA

- AULENTA F., PERA A., ROSSETTI S., PETRANGELI PA-PINI M., MAJONE M. (2007), Relevance of side reactions in anaerobic reductive dechlorination microcosms amended with different electron donors. Water Research. 41, Issue 1, 27-38. https://doi.org/10.1016/j. watres.2006.09.019.
- 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. (2019a), 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., VIOTTI P., BOAGA J., CAS-SIANI G., PETRANGELI PAPINI M. (2019b), An Integrated Approach Supporting Remediation of an Aquifer Contaminated with Chlorinated Solvents by a Combination of Adsorption and Biodegradation. Appl. Sci. 9(20). 4318. https://doi.org/10.3390/app9204318.
- CIAMPI P., ESPOSITO C., BARTSCH E., ALESI E.J., PE-TRANGELI PAPINI M. (2021a), 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.sci-totenv.2021.148649.

- CIAMPI P., ESPOSITO C., CASSIANI G., DEIDDA G.P., RIZZETTO P., PETRANGELI PAPINI M. (2021b), A field-scale remediation of residual light non-aqueous phase liquid (LNAPL): chemical enhancers for pump and treat. Environ. Sci. Pollut. Res. https://doi. org/10.1007/s11356-021-14558-2.
- FAN D., GILBERT E.J., FOX T. (2017), Current state of in situ subsurface remediation by activated carbon-based amendments. Journal of Environmental Management 204 (2): 793-803. https://doi. org/10.1016/j.jenvman.2017.02.014.
- GOLTZ M.N., GANDHI R.K., GORELICK S.M., HOP-KINS G.D., SMITH L.H., TIMMINS B.H., MCCARTY P.L. (2005), Field Evaluation of In Situ Source Reduction of Trichloroethylene in Groundwater Using Bioenhanced In-Well Vapor Stripping. Environmental Science & Technology 39, (22): 8963-8970. DOI: 10.1021/ es050628f.
- GONEN O., GVIRTZMAN H. (1997), Laboratory-scale analysis of aquifer remediation by in-well vapor stripping 1. Laboratory results. Journal of Contaminant Hydrology 29(1): 23-39. https://doi.org/10.1016/S0169-7722(96)00093-9.
- KATZ Y., GVIRTZMAN H. (2000), Capture and cleanup of a migrating VOC plume by the in-well vapor stripping: a sand tank experiment. Journal of Contaminant Hydrology 43(1): 25:44. https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00096-0.
- 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.
- LEINS C. (1994), Hydrogeologische Untersuchungen zur Sanierung eines LCKW-Schadensfalles mit Koaxialer Grundwasserbelüftung. Mitt. Ing.-u. Hydrogeol. Band 56, Universität Aachen, 105 pages.
- LEINS C, ALESI E.J., REHNER G. (1994), Zirkulationsströmungen im Aquifer infolge koaxialer Grundwasserbelüftung zur Entfernung von LHKW. TerraTech 4/5: 54-56, Mainz.
- MACKAY D.M., CHERRY J.A. (1989), Groundwater contamination: pump-and-treat remediation. Environmental Science & Technology 1989 23 (6): 630-636. DOI: 10.1021/es00064a001.
- MCCALL W., CHRISTY T.M., PIPP D., TERKELSEN M., CHRISTENSEN, A., WEBER, K., ENGELSEN, P. (2014), Field Application of the Combined Membrane-Interface Probe and Hydraulic Profiling Tool (MiHpt). Groundwater Monit R 34: 85-95. https://doi.org/10.1111/ gwmr.12051.
- WUN., ZHANGW., WEIW., YANGS., WANGH., SUNZ., SONGY., LIP., YANGY. (2020), Field study of chlorinated aliphatic hydrocarbon degradation in contaminated groundwater via micron zero-valent iron coupled with biostimulation. Chemical Engineering Journal 384. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123349.