

Prove di campo e modellizzazione del trasporto reattivo ai fini dell'applicazione dell'Attenuazione Naturale Monitorata

Claudia Cherubini

Politecnico di Bari, claudia.cherubini@poliba.it

Field tests and modeling reactive transport for the application of Monitored Natural Attenuation

ABSTRACT: Attempts to remediate groundwater contamination by chlorinated compounds, considered recalcitrant to the ordinary treatments, have been for years restricted to the application of the Pump & Treat technology that requires long periods of treatment and high costs. Instead, it has been observed that these compounds go through, in time, a natural attenuation phenomenon according to different biodegradation processes. In the present paper it is reported the study of the process of reductive dechlorination for the remediation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in the site of Frankenthal (Rheinland – Pfalz) where the Pump & Treat treatment has proved to be ineffective. The different campaigns of investigation carried out in the site have permitted to reconstruct the situation of contamination and to hypothesize degradation sceneries for each of the substances. Once built the scenery its evolution in time has been simulated through the construction of a flow and reactive transport model by means of the computer code PHT3D.

Key terms: Contamination, Biodegradation, Flow, Reactive transport, Natural attenuation

Termini chiave: Contaminazione, Biodegradazione, Flusso, Trasporto reattivo, Attenuazione naturale

Riassunto

Per anni i tentativi di bonifica della falda inquinata da composti clorurati, ritenuti recalcitranti ai comuni trattamenti, si sono limitati all'applicazione della tecnologia di Pump & Treat che richiede lunghi periodi di trattamento e costi esorbitanti. Si è osservato invece come tali composti vadano incontro, nel tempo, al fenomeno di attenuazione naturale secondo differenti processi biodegradativi. Lo studio riportato nel presente lavoro è stato elaborato presso l'Università di Göttingen e riguarda aspetti inerenti il processo di dechlorurazione riduttiva per la bonifica da idrocarburi alifatici clorurati nel sito di Frankenthal (Renania-Palatinato) in cui si è dimostrato inefficace il trattamento di Pump & Treat. Le diverse campagne di campionamento condotte nel sito hanno consentito di ricostruire la situazione di contaminazione e di ipotizzare scenari degradativi per ciascuna delle sostanze rilevate. Costruito lo scenario è stata simulata la sua evoluzione nel tempo tramite la costruzione di un modello di flusso e trasporto reattivo a mezzo del codice PHT3D.

Introduzione

Il distretto urbano di Frankenthal, con i suoi 50.000 abitanti, situato nella zona nord del polo industriale del Rhein-Neckar (Palatinato), è per tradizione un'area industriale specializzata nella lavorazione del metallo. L'acquifero superficiale presente nel territorio della città

di Frankenthal è interessato da una pesante contaminazione da idrocarburi alifatici clorurati cancerogeni. Le autorità cittadine sono venute a conoscenza del problema verso la metà degli anni 90 ma un monitoraggio sistematico è stato avviato soltanto dal 1998 dalla Gerling Consult GmbH (Karch & Leve, 2005a) per conto dell'azienda KSB, insediata nel sito.

I risultati del monitoraggio hanno mostrato che solo definite aree dell'acquifero sono contaminate (Ptak et al, 2005). Lo scenario di contaminazione non è solo segnato dalla presenza dei contaminanti primari quali Tricloroetene (TCE) e Tetracloroetene (PCE), ma è presente anche il prodotto di degradazione del processo di dechlorurazione riduttiva a catena cis-1,2-Dicloroetene (cDCE), il quale domina tale scenario come contaminante principale. In correlazione con il carattere quasi stazionario del pennacchio della contaminazione (Karch & Leve, 2005b), documentato da una serie di misurazioni condotte negli anni, è stato possibile ipotizzare la presenza di un processo di attenuazione naturale, per cui il sito di Frankenthal è stato ritenuto adatto per effettuare sperimentazioni attraverso indagini di campo (Ptak et al, 2005).

Il presente studio riporta i risultati della temporanea partecipazione al progetto Europeo KORA (Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden) in qualità di responsabile degli aspetti modellistici inerenti il flusso e il trasporto reattivo per il sito di Frankenthal, pesantemente contaminato da idrocarburi alifatici

cancerogeni. Tale progetto ha coinvolto numerosi *partner* tedeschi (Università, centri di ricerca, Autorità locali) ed è stato sostenuto dalle autorità della città di Frankenthal e della regione della Renania-Palatinato. Durante l'elaborazione del progetto gli aspetti scientifici sono stati discussi dai vari *partner* attraverso convegni, *workshop* e con una vasta produzione di rapporti tecnici, lavori scientifici testimoniati dall'ampia bibliografia reperibile sul sito web: <http://www.natural-attenuation.de/> a cui si rimanda per gli approfondimenti ed i dettagli. Di seguito sarà riportato il primo approccio alla modellizzazione della falda contaminata nel sito di Frankenthal, al fine di verificare l'applicabilità della tecnica dell'Attenuazione Naturale Monitorata.

Lineamenti geologici ed idrogeologici

Nell'area considerata sono presenti soprattutto sedimenti alluvionali pleistocenici ed olocenici che costituiscono il

Fondovalle del Reno e due terrazzi fluviali, il più basso dei quali è rappresentato dal "Terrazzo di Frankenthal", mentre il più alto è definito "Alto Terrazzo" (AA.VV., 1999). Il Fondovalle del Reno è formato essenzialmente da successioni sabbioso-conglomeratiche e limoso-argillose. Al di sotto dell'Acquifero Superficiale, caratterizzato da sabbie e ghiaie per uno spessore di circa 15-20 m, è situato l'Orizzonte Intermedio Superficiale il quale è costituito da limi e argille e il cui basamento è situato a circa 30-35 m sotto il piano campagna. Al di sotto è situato l'Acquifero Intermedio, anch'esso costituito da uno strato di limo e argilla. La base di tale acquifero è costituita dall'Orizzonte Intermedio Profondo, anch'esso costituito da uno strato di limo e argilla. Gli strati al di sotto dell'Orizzonte Intermedio Profondo costituiscono l'Orizzonte Profondo. I tre acquiferi sono schematizzati in maniera molto semplificata nella Figura 1.

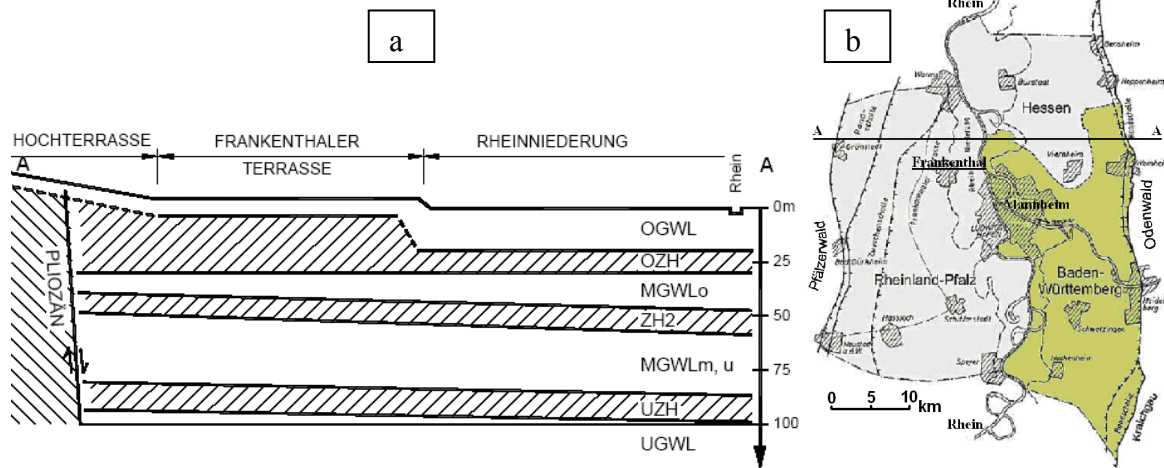


Figura.1: a) Sezione schematica Ovest- Est (AA.VV., 2002) lungo la traccia A-A riportata nella planimetria schematica dell'area (b) (AA.VV., 1999).

Figure 1: a) Schematic section W-E (V.V.A.A., 2002) along the line A-A reported in the schematic plan of the area (b) (V.V.A.A., 1999)

Il Terrazzo di Frankenthal presenta invece, rispetto al Fondovalle del Reno, un minore spessore dell'Acquifero Superficiale e di conseguenza un maggiore spessore dell'Orizzonte Intermedio Superficiale.

Il limite tra il "Terrazzo di Frankenthal" e l'"Alto Terrazzo" è marcato, ad occidente, da un'importante faglia (Figure 1 e 2); ad ovest di essa è presente uno spessore, poco rilevante, di depositi quaternari (ordine di grandezza 20 m) poggianti su terreni del Pliocene caratterizzati da strati di limo e argilla di bassa permeabilità (AA.VV., 2002). Le conducibilità idrauliche variano da $20 \cdot 10^{-4}$ m/s per l'Acquifero Superficiale nel Fondovalle del Reno, a valori più bassi nel Terrazzo di Frankenthal ($5 - 10 \cdot 10^{-4}$ m/s). Ancora più bassi (ordine di grandezza $1 \cdot 10^{-4}$ m/s) sono i valori di conducibilità idraulica per l'Acquifero Intermedio e Profondo

(AA.VV., 2002). Come si è accennato l'area esaminata geomorfologicamente è caratterizzata da terrazzi fluviali, posti a varie quote, che digradano verso il fiume Reno. La zona considerata si colloca sul terrazzo più basso, "Terrazzo di Frankenthal". La sequenza sabbioso-conglomeratica che fascia il terrazzo si rivela povera in carbonato di calcio e ricca in ossidi di ferro, come risulta dal colore rossastro del deposito. I sedimenti del Terrazzo di Frankenthal aumentano il loro spessore da Ovest ad Est fino a giungere alla sequenza quasi esclusivamente conglomeratica dei sedimenti clastici più grossolani della Valle del Reno.

I sedimenti alluvionali terrazzati rappresentano, secondo una sequenza idrogeologica, l'Acquifero Superficiale, il quale è da attribuire al deposito superficiale di ghiaia dei sedimenti della Valle del Reno.

Il gradiente idraulico rilevato in tale acquifero è compreso tra 0,002 – 0,003.

In Figura 3 è mostrata una sezione litologica, schematizzata ai fini dell'utilizzo del modello, relativa all'area in esame, redatta da Karch & Leve e non

pubblicata. Le indagini sullo stato di contaminazione così come gli studi modellistici riguardano l'Acquifero Superficiale, pesantemente inquinato da idrocarburi alifatici clorurati.

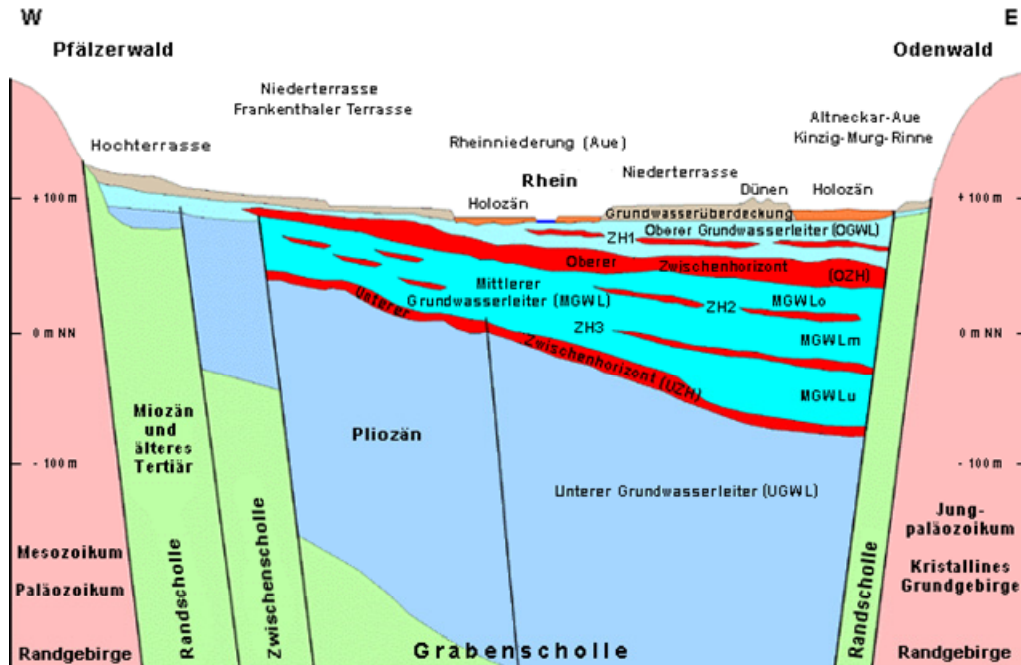


Figura 2: Sezione geologica la cui traccia A-A è riportata nella planimetria schematica in Figura 1 b (AA.VV., 1999)
 Figure 2: Geologic section whose trace A-A is reported in the schematic plan in Figure 1 b (V.V. A.A., 1999)

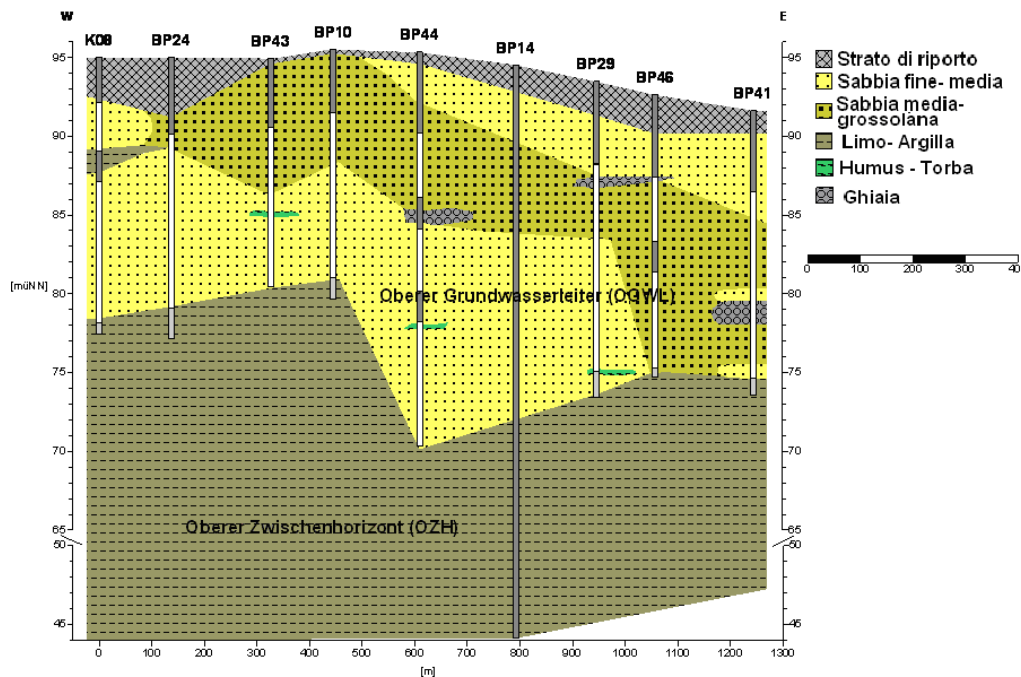


Figura 3: Sezione litologica schematica del sito di Frankenthal utilizzata per il modello
 Figure 3: Lithologic section of the site of Frankenthal used for the model

Caratterizzazione idrogeologica del sito

Nel sito di Frankenthal esiste una rete di monitoraggio ben sviluppata, la quale scaturisce da successive integrazioni realizzate negli anni. Sono state allestite inizialmente 18 postazioni multilivello e altre 8 postazioni sono state realizzate di recente nelle aree sottocampionate; 6 dei piezometri esistenti sono stati dotati di sonda per la misurazione continua del livello di falda.

In Figura 4a è riportato l'andamento dei carichi idraulici rilevati rispettivamente nel 2003, 2004 e 2005. E' possibile rilevare oltre ad una leggera oscillazione del

livello di falda, che i carichi idraulici diminuiscono di poco nel 2004 rispetto all'anno precedente, per poi aumentare di nuovo nel 2005. Si tratta comunque di lievi oscillazioni, dell'ordine di qualche centimetro.

All'interno del sito sono state condotte 34 prove di portata durante le quali sono stati misurati: abbassamento, concentrazione di ossigeno, pH, conducibilità elettrica, potenziale redox e temperatura. La durata di tali prove è stata di 60 minuti, in modo da riscontrare abbassamenti significativi. Il massimo valore riscontrato è stato 3.19 m, il minimo 0.48 m (Tabella 1).

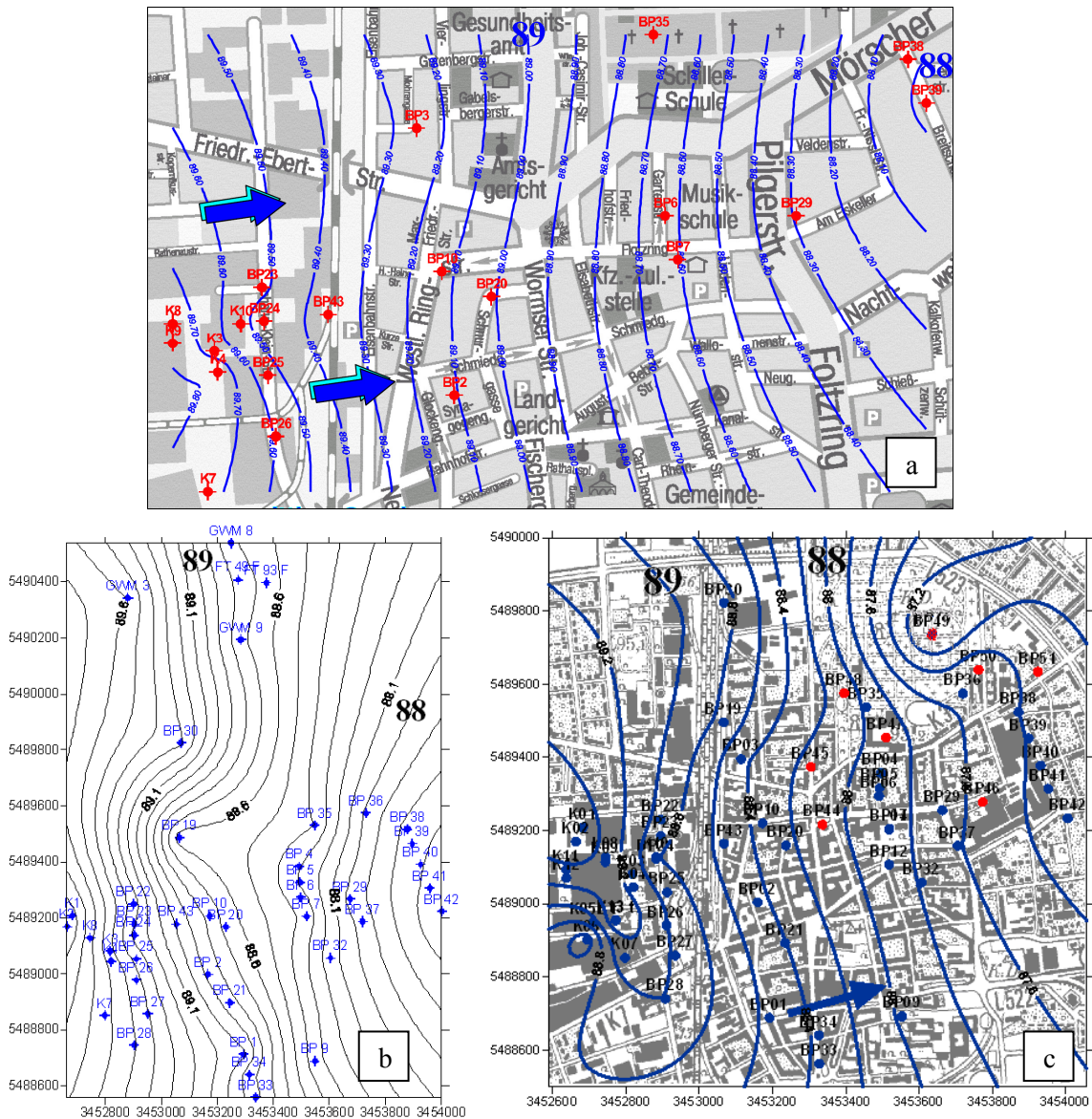


Figura 4: Andamento della piezometria nell'area a seguito di rilevazioni differenti: a) del 5-12/08/03 (Karch & Riedl, 2003); b) del 16.04.04 (Tiehm *et al.* 2004); c) rilevazioni effettuate nel 2005 (Tiehm & Schmidt, 2006)

Figure 4: Trend of the piezometry in the area according to different surveys: a) of 5-12/08/03 (Karch & Riedl, 2003); b) of 16.04.04 (Tiehm *et al.*, 2004); c) surveys carried out in 2005 (Tiehm & Schmidt, 2006)

Tabella 1: Prove di pompaggio eseguite e parametri monitorati come risulta da rapporto interno
 Table 1: Pumping tests carried out and monitored parameters as results from internal report

Piezometro	Q	Abbas. Max (m)	Temp.	Conducibilità elettrica	pH	O ₂	Pot. redox	Trasmissività
BP1	1.91	1.52	14.3	1276	8.01	1.04	30	0.003149
BP2	3.33	1.49	14.4	1231	7.3	1.04	85	0.00441
BP3	4	2.11	15.6	1279	7.1	2.46	-25	0.004027
BP4	2.8	0.68	13.8	1274	8.5	1.14	-8.1	0.01515
BP 5	5.2	0.48	14.6	1439	7.2	0.13	-3	0.03731
BP6	3.7	0.69	14.7	1385	7.53	0.73	170	0.01386
BP7	5	1.99	16.9	1457	6.99	0.39	95	0.006049
BP9	1.7	0.71	14.9	1358	7.67	0.53	156	0.006429
BP10	3.9	2.03	14.8	1357	7.2	1.11	6	0.004982
BP12	4.3	1.21	14.7	1386	8	1.36	154	0.01075
BP14	0.47	1.02	14.3	1099	7.82	0.29	-145	0.000787
BP19	4	3.19	13.6	1311	6.54	3.18	216	0.002931
BP20	2.3	0.95	13.9	1434	8.21	1.5	79.1	0.00488
BP21	4.9	1.59	16.4	1511	7.27	2.13	-3.6	0.006504
BP22	1.81	1.10	14.0	1459	7.33	0.76	152	0.003542
BP24	1	1.40	15.4	1274	7.2	0.7	-37	0.001887
BP25	1.98	1.84	16.2	1373	7.87	1.09	22.1	0.002113
BP26	1.62	0.97	16.2	1077	7.3	1.54	155	0.003635
BP27	1.05	1.57	16.2	1017	8	0.71	30	0.001525
BP 28	2.33	2.12	15.8	1279	7.24	2.96	-19.8	0.002867
BP29	2.97	0.88	14.4	1518	7.83	0.5	69.3	0.009469
BP30	2.9	1.41	13.1	1641	6.94	3.76	63.4	0.003188
BP32	2.4	0.78	14.6	1336	7.27	1.4	-5.1	0.01091
BP33	3.2	1.48	14.1	1501	6.81	0.83	-0.6	0.005625
BP34	3.8	1.78	15.7	1097	7.23	1.07	43.7	0.004797
BP37	3.2	0.76	15.9	1363	7.2	0.93	75.7	0.0142
BP38	4.17	1.30	14.2	1576	6.64	0.8	21	0.01152
BP39	4.5	1.15	19.0	1550	7.1	0.11	-135	0.01106
BP40	4.1	1.20	17.6	1514	7.9	0.2	-15	0.01306
BP41	4.4	1.76	16.1	1610	7.07	0.7	-102	0.007239
BP42	4.95	0.82	14.9	1669	6.96	1.27	89	0.01844
BP43	3.9	1.31	13.7	1262	7.3	1.06	-5	0.004721
K7	0.2	1.95	20.0	1033	7.7	0.53	163	0.000129
K8	0.97	1.35	17.7	1469	7.3	2.7	171	0.001018

Oltre alle prove di pompaggio sono state effettuate in alcuni piezometri misure di portata e sono state misurate al flussometro pressione e portata. Queste ultime misure sono state utilizzate per verificare i valori di conducibilità idraulica ottenuti dalle prove di pompaggio e per valutare la variabilità di questo parametro con la profondità. Sono state effettuate 24 prove granulometriche, secondo la normativa DIN 18123, da campioni estratti da 8 sondaggi. Tali prove sono finalizzate all'identificazione delle facies sedimentologiche e per la determinazione dei litocomponenti per ciascuna classe granulometrica in modo da quantificare i fattori di ritardo. Dalle curve granulometriche è stato possibile anche calcolare i coefficienti di conducibilità idraulica. Tale calcolo secondo Beyer (1964) ha restituito valori di conducibilità dell'ordine di grandezza $K=1.8 \cdot 10^{-4} - 7.1 \cdot 10^{-4}$ m/s. Sono state effettuate misurazioni con il flussometro in 7 sondaggi. Tali misure hanno mostrato che i valori di conducibilità idraulica variano al massimo di un ordine di grandezza al variare della profondità; l'acquifero si mostra pertanto relativamente omogeneo per quanto riguarda la conducibilità idraulica. Durante le misurazioni indisturbate è stata riscontrata l'assenza di flussi verticali. Ciò significa che i gradienti idraulici verticali non assumono un ruolo significativo.

Operazioni di risanamento condotte nel sito

Nell'anno 2000 sono state avviate le operazioni di risanamento da parte della Gerling Consult, che sono terminate nel 2002. Nel rapporto tecnico prodotto dalla ditta (AA.VV., 2001), si evince la presenza di una sorgente di contaminazione nella zona ovest del sito in cui è insediata l'azienda KSB. È stata quindi avviata l'estrazione dell'acqua contaminata da tre pozzi (K08, K09, K10) situati nell'area in cui era stata localizzata la sorgente della contaminazione (Karch & Leve, 2005a). L'acqua estratta è stata fatta passare attraverso filtri a carbone attivo, dopodiché è stata reimpressa in falda. Tale trattamento non si è mostrato efficace a rimuovere la fonte di contaminazione, che è tutt'ora attiva.

Campagne di caratterizzazione

Nel sito di Frankenthal è molto diffusa la piccola e media industria di lavorazione del metallo. I complessi industriali più grandi sono localizzati nella periferia ovest della città. Di rilevanza storica è anche l'esistenza negli anni 1950-1980 di un elevato numero di fabbriche di pulitura a secco. Il Tetracloroetene viene solitamente impiegato come detergente nelle industrie di pulitura a secco e il Tricloroetene come sgrassante di pezzi di

lavorazione nell'industria metallurgica.

La distribuzione spaziale della contaminazione è correlata all'utilizzo del sito: l'area più inquinata da TCE è localizzata ad ovest del centro della città laddove è attivo il settore siderurgico (Tiehm et al, 2005). In corrispondenza del piezometro BP10 è stato registrato un valore pari a 340 µg/l; per quanto riguarda tale piezometro, i valori registrati nel quadriennio 2002-2005 mostrano un decremento rispetto a quelli registrati nel periodo dal 1998 al 2001. All'interno dell'ultimo quadriennio però, così come è evidenziato in Figura 5, i valori presentano delle oscillazioni.

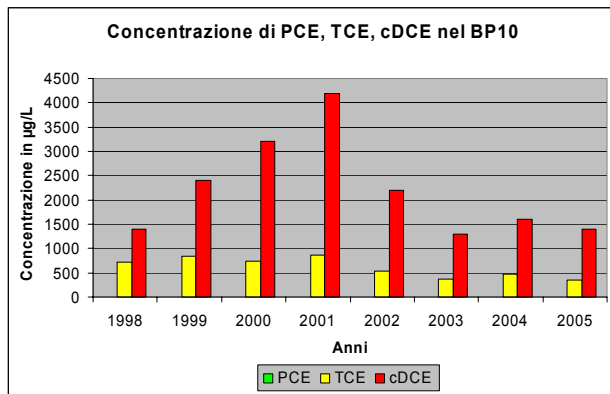


Figura 5: Variazione della concentrazione nel punto BP10 come risulta da rapporto interno
 Figure 5: Variation in the concentration of BP10 as results from internal report

Un'ulteriore zona contaminata da TCE è stata rilevata a nord est del territorio comunale (Figura 6). La genesi di questo secondo focolaio di contaminazione è tuttora poco

chiara (Tiehm et al, 2005). Le ipotesi avanzate sono: a) esistenza di un legame con la sorgente principale della contaminazione da TCE, b) presenza di una seconda sorgente distinta, c) presenza di un legame con la zona a sud contaminata da PCE (Tiehm et al, 2005). Per quanto riguarda il PCE, l'area in cui tale composto è stato riscontrato con elevate concentrazioni è situata nella zona centrale della città laddove sono attive le industrie di pulitura a secco. Per quanto riguarda la contaminazione da cDCE, prodotto intermedio del processo di dechlorurazione a catena (USEPA, 1998, Wiedermeier, 1999), è presente una contaminazione estesa nel territorio comunale (valore massimo registrato nel 2005 pari a 1400 µg/l). Contrariamente alle precedenti campagne, in cui il Cloruro di Vinile (CV) era stato riscontrato in basse concentrazioni, nel campionamento del 2005 condotto con Gascromatografia con rilevatori FID/ECD, tale sostanza è stata rilevata in concentrazioni relativamente significative in alcuni punti (K07: 25 µg/l; BP24: 26 µg/l; BP25: 13 µg/l; BP29: 25 µg/l e BP46: 45 µg/l)

L'Etene e l'Etano, prodotti finali del processo di dechlorurazione a catena sono stati riscontrati finora in concentrazioni molto basse o inferiori ai limiti di rilevabilità strumentali. Le campagne di monitoraggio negli anni hanno mostrato che il pennacchio di contaminazione si muove secondo la direzione principale di deflusso di falda, ossia est (Karch & Leve, 2005 b). La velocità della falda è pari a 0.5-1 m/giorno. Il pennacchio mantiene caratteristiche quasi stazionarie nel tempo (Karch & Leve, 2005 b; Tiehm et al., 2005) con una lunghezza di circa 800 m. La Figura 6 riporta una ricostruzione della distribuzione della concentrazione dei vari contaminanti rilevati (Tiehm et al., 2005).

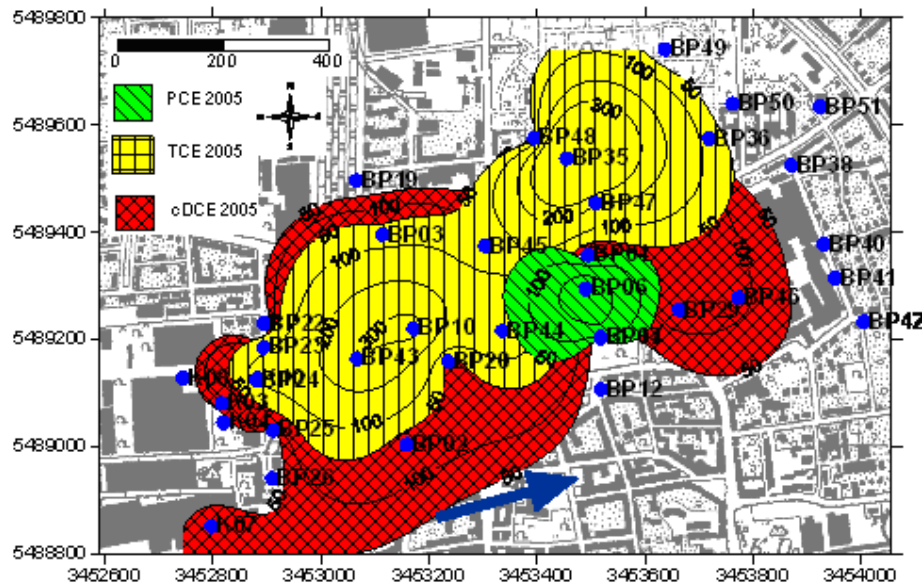


Figura 6: Distribuzione della contaminazione (PCE, cDCE, TCE) nel sito di Frankenthal (modif da Tiehm et al 2005)
 Figure 6: Distribution of the contamination (PCE, cDCE, TCE) in the site of Frankenthal (modif from Tiehm et al 2005)

La comparsa dei batteri Dehalococcoides nei siti contaminati da PCE è indice dell'instaurarsi di un processo di dechlorurazione riduttiva del PCE fino all'Etene (Duhamel et al, 2004; Fennel et al, 2001; Hendrickson et al, 2002). Nel sito di Frankenthal a seguito della campagna di campionamento del Maggio-Giugno 2005 (Tiehm et al, 2005) sono state rilevate scarse concentrazioni di CV, nessuna presenza di etene e batteri Dehalococcoides (analizzati con la metodica PCR-Polymerase Chain Reaction dal Technologiezentrum Wasser Karlsruhe - TZW) (Tiehm et al, 2005); ciò ha reso possibile ipotizzare un primo scenario di abbattimento per tali specie consistente in degradazione anaerobica del PCE e TCE a cDCE, il quale in piccola parte continua il processo di dechlorurazione riduttiva a CV, ma si degrada prevalentemente secondo meccanismi ossidativi aerobici. Secondo questo scenario dunque il CV non sarebbe proprio prodotto, se non in scarse quantità.

La presenza dei livelli di torba e argille a 20 m di profondità può giocare un ruolo di controllo sul sistema biodegradativo a causa del decadimento organico che interessa la materia fossile, determinando produzione di CO₂. Tale produzione può essere strettamente connessa ad importanti reazioni, quali la riduzione degli ossidi di Fe e di Mn, del solfato e del nitrato e la formazione di CH₄, parametri che controllano il processo biodegradativo.

Una ricostruzione tridimensionale della distribuzione della contaminazione è stata ottenuta tramite una campagna di campionamento multilivello estesa a tutto il sito. In tale campagna sono stati campionati 3 orizzonti differenti dell'acquifero superficiale, il cui spessore varia da un minimo di 15 ad un massimo di 20 m (Figura 3). In particolare, per ciascun sondaggio, lo spessore dell'acquifero saturo è stato diviso in tre orizzonti di spessore eguale al 20%, 40% e 40% dello spessore totale, rispettivamente: superficiale, intermedio e profondo. A tale scopo è stato implementato un sistema *multipacker* e sono state utilizzate pompe aventi grosse portate.

Le Figure 7 e 8 riportano le distribuzioni dei valori del PCE, TCE, cDCE e CV riscontrati ai tre livelli campionati. Nelle stesse figure, per renderne più facile la visualizzazione i piani sono riportati ad uguale distanza. I risultati delle analisi del campionamento multilivello sono coerenti con la precedente campagna di campionamento tranne che per il parametro Cloruro di Vinile: nell'area situata a nord-est del sito, in corrispondenza dei piezometri BP29 e BP46, nel livello più profondo indagato, sono state rilevate concentrazioni rispettivamente di 740 µg/l e 980 µg/l. Anche in corrispondenza del punto BP45, situato nella zona centrale del sito, si rileva sempre nello stesso livello una concentrazione pari a 190 µg/l. Per quanto riguarda la prima sorgente di contaminazione, essa potrebbe essere attribuita alla presenza, in vicinanza dei punti BP29 e BP46, di un'industria che produce fogli in PVC. La

raccontazione dei tre livelli indagati (Figura 7 e 8) consente di delineare un quadro più completo della contaminazione presente nel sito.

Il campionamento multilivello ha anche consentito di redigere una zonazione dei seguenti altri parametri: potenziale redox, per il quale si sono evidenziate condizioni fortemente riducenti all'aumentare della profondità; concentrazioni di ossigeno e nitrati, per i quali è stato riscontrato un *trend* decrescente con la profondità; concentrazioni di ferro e manganese, per i quali al contrario sono stati rilevati valori maggiori nel livello più profondo campionato. Condizioni aerobiche sono state rilevate nella zona nord ovest del sito, mentre quelle anaerobiche, ferro riducenti, lungo la direzione di propagazione del TCE. Inoltre è stata riscontrata la presenza di CV in elevate concentrazioni (fino a 1 mg/l) in profondità (Figura 9), ma nessuna traccia di Etene (Tiehm *et al.*, 2005; Tiehm & Schmidt, 2006).

Sulla base della distribuzione della contaminazione, degli accettori di elettroni, delle condizioni redox e del pH, è stato possibile formulare un ulteriore scenario di biodegradazione, secondo il quale il processo di dechlorurazione riduttiva del cDCE a CV avrebbe luogo soltanto in definite zone dell'acquifero. Sia il cDCE che il CV si degraderebbero successivamente secondo processi ossidativi diretti o cometabolici.

Relativamente a quest'ultimo scenario sono stati effettuati *test* di abbattimento in situ per valutare i differenti meccanismi che intervengono nella biodegradazione delle singole specie. Per quanto riguarda il CV, è stato rilevato un processo di degradazione ossidativo-aerobico in tutti e tre i punti indagati (BP 10, 20, 24), caratterizzati da alte concentrazioni di ossigeno (Figura 10). Questo spiega la scarsa presenza di tale sostanza nel sito fuorché in profondità. In presenza di degradazione del CV si manifesta anche un meccanismo di abbattimento cometabolico del cDCE.

Premesso che il processo di degradazione del CV avviene in condizioni aerobiche, occorrerebbe però chiarire quale altro accettore di elettroni assume un ruolo rilevante dopo l'ossigeno, ossia nei punti in cui esso è presente in scarse concentrazioni e soprattutto in profondità. Dalla letteratura disponibile è stata anche postulata una degradazione sotto condizioni anaerobiche-ossidative in condizioni nitrato-riducenti (Lu et al., 2002), ferro-riducenti (Bradley e Chapelle, 1996, 1997 e 1998; Hata *et al.*, 2004), manganese-riducenti (Bradley et al., 1998c; Lu et al., 2002) e solfato-riducenti (Bradley & Chapelle, 1998). Nel sito di Frankenthal sono presenti tutti gli accettori di elettroni riportati in Tabella 2, per cui è ipotizzabile un processo di degradazione secondo tutti i meccanismi sopra riportati. Se si analizzano però le concentrazioni di ferro e nitrati in corrispondenza dei punti in cui è presente Cloruro di Vinile (Figura 11), è possibile ipotizzare che il processo ossidativo avvenga in condizioni anaerobiche, nitrato o ferro-riducenti (Tiehm

et al, 2005; Tiehm & Schmidt, 2007).

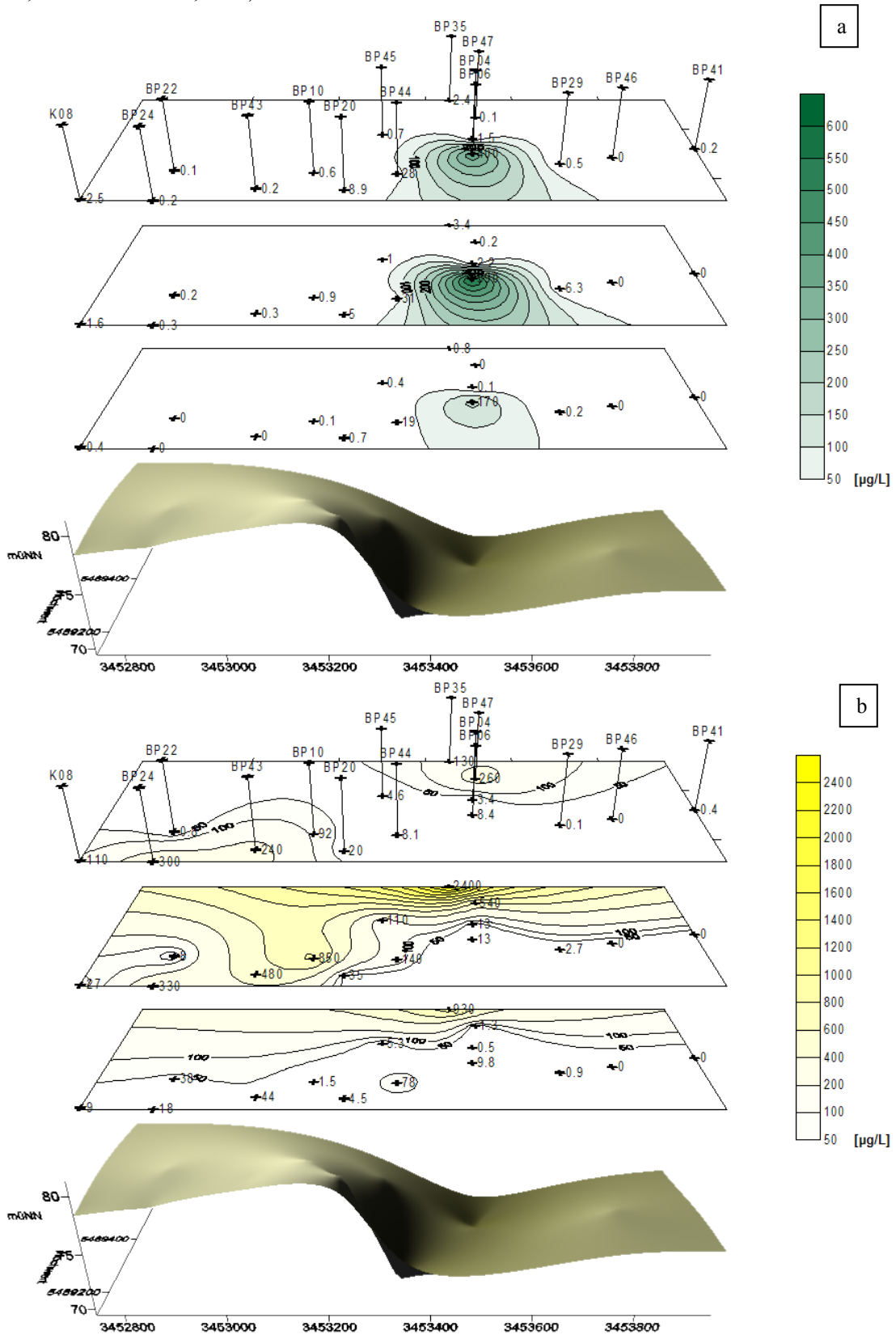


Figura 7: a) Distribuzione del PCE; b) del TCE lungo i tre livelli indagati (Tiehm & Schmidt, 2006)

Figure 7: a) PCE; b) TCE distribution along the three investigated levels (Tiehm & Schmidt, 2006)

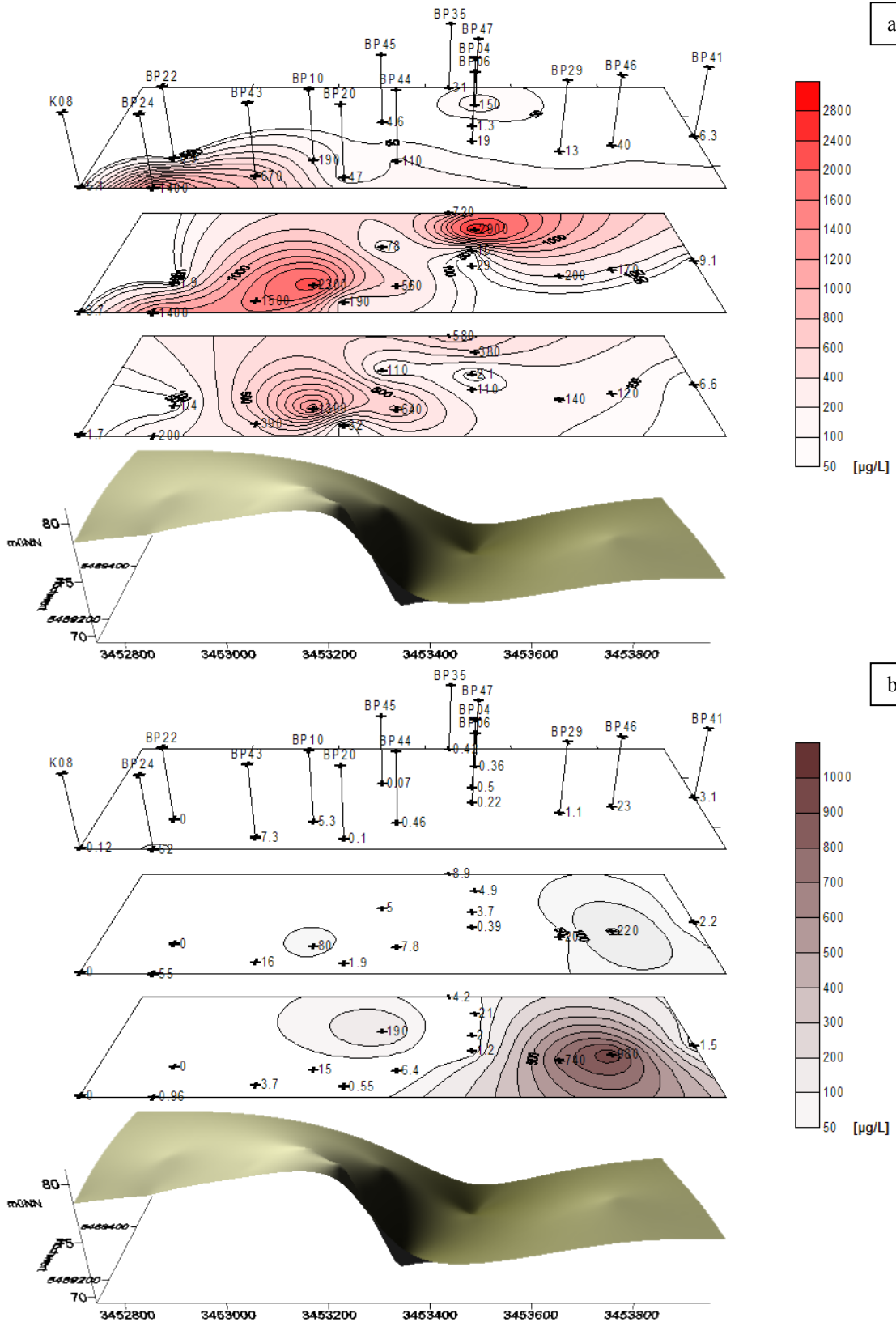


Figure 8: a) Distribuzione del cDCE, b) del CV lungo i tre livelli indagati (Tiehm & Schmidt, 2006)
 Figure 8: a) cDCE; b) VC distribution along the three investigated levels (Tiehm & Schmidt, 2006)

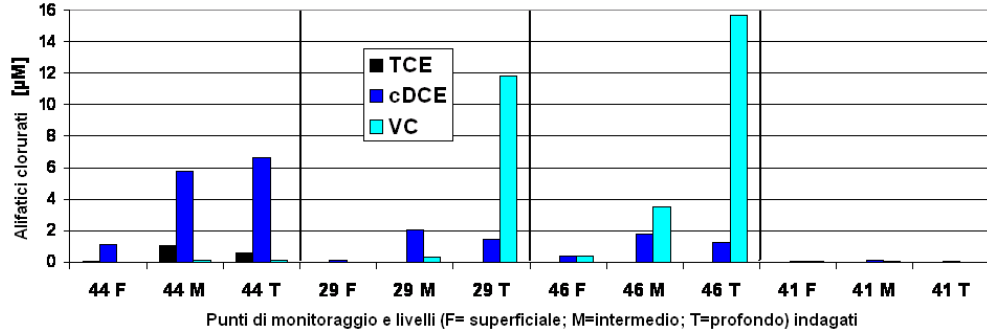


Figura 9: Alti valori di concentrazione del CV nel livello più profondo campionato per BP29 e BP46 (modif da Tiehm & Schmidt, 2006)

Figure 9: High VC concentration values in the deepest investigated level for BP 29 and BP46 (modif. from Tiehm & Schmidt, 2006)

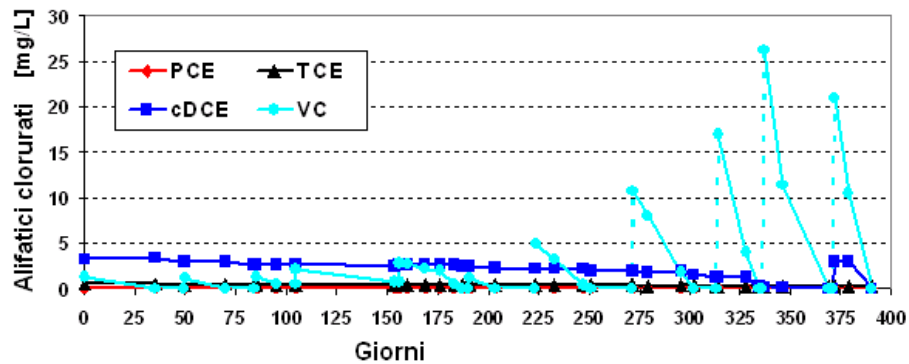


Figura 10: Degradazione aerobica del CV e del cDCE nel BP10 (modif. da Tiehm *et al.*, 2005)

Figure 10: Aerobic degradation of VC and cDCE in BP10 (modif from Tiehm *et al* 2005)

Tabella 2: Parametri idrochimici rilevanti per il sito di Frankenthal

Table 2: Hydrochemical parameters found in the site of Frankenthal

Parametro	Potenziale Redox [mV]	Ossigeno [mg/l]	Solfati [mg/l]	Nitrati [mg/l]	Ferro [mg/l]	Manganese [mg/l]	Metano [µg/l]
	27 - 641	0,1 - 5,5	64 - 427	0 - 100	0 - 5,9	0,01 - 1,84	0 - 530

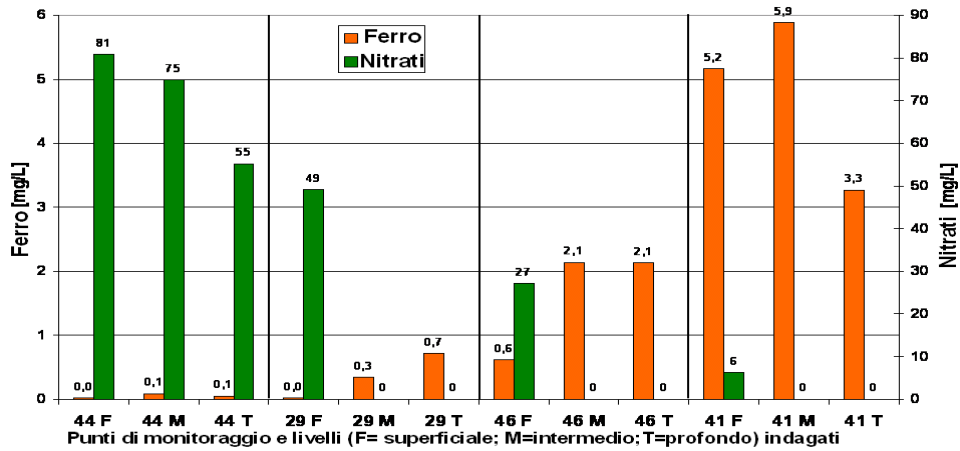


Figura 11: Profili di concentrazione di ferro e nitrati nei punti BP44, BP29, BP41, BP46, alle tre profondità investigate (Tiehm & Schmidt, 2006)

Figure 11: Concentration profiles of iron and nitrates in BP44, BP29; BP41, BP46, at the three investigated depths (Tiehm & Schmidt, 2006)

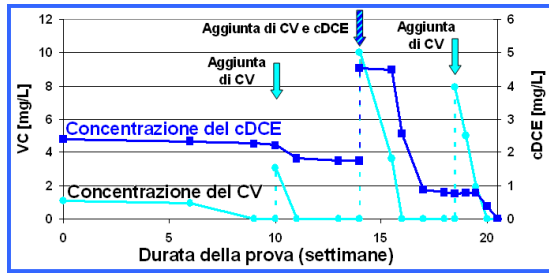


Figura 12: Degradazione ossidativa cometabolica del cDCE in presenza di CV nel campione BP20 (Tiehm *et al.*, 2005). In ascisse sono riportati i tempi, in ordinate le concentrazioni dei contaminanti.

Figure 12: Oxidative cometabolic degradation of cDCE in presence of VC in BP20 (Tiehm *et al.*, 2005). In x-axis and y-axis are reported, respectively, the time of the test and the contaminants concentrations.

L'ipotesi di degradazione ossidativa cometabolica del cDCE con il CV è stata confermata dalle prove svolte sul campione BP20. In Figura 12, è possibile riscontrare che, in corrispondenza di una concentrazione di cDCE che si mantiene costante, tale sostanza inizia ad abbattersi non appena viene aggiunto del CV (giorno 60). In corrispondenza del giorno 80, quando il CV ha terminato

il suo processo di degradazione, termina anche l'abbattimento del cDCE. Tale processo ricomincia soltanto quando il CV è nuovamente aggiunto. Il processo di abbattimento di quest'ultima sostanza è dunque legato a quello del CV.

A seguito di tutte le indagini e i *test* condotti, è stato possibile postulare uno scenario più completo dei processi di biodegradazione in atto in tutto il sito di Frankenthal (Tiehm & Schmidt, 2006) che può essere schematizzato in Figura 13.

Costruzione del modello di flusso e trasporto reattivo

Per prevedere l'evoluzione nel tempo dello scenario degradativo, sulla base della caratterizzazione geologica e idrogeologica, è stato elaborato un modello di flusso del sito. Tale modello riporta l'assetto spaziale delle unità idrogeologiche, la stima quantitativa della distribuzione dei parametri idrogeologici, l'individuazione di limiti idrogeologici significativi, la loro schematizzazione e la stima delle componenti della ricarica e dei prelievi (Figura 14).

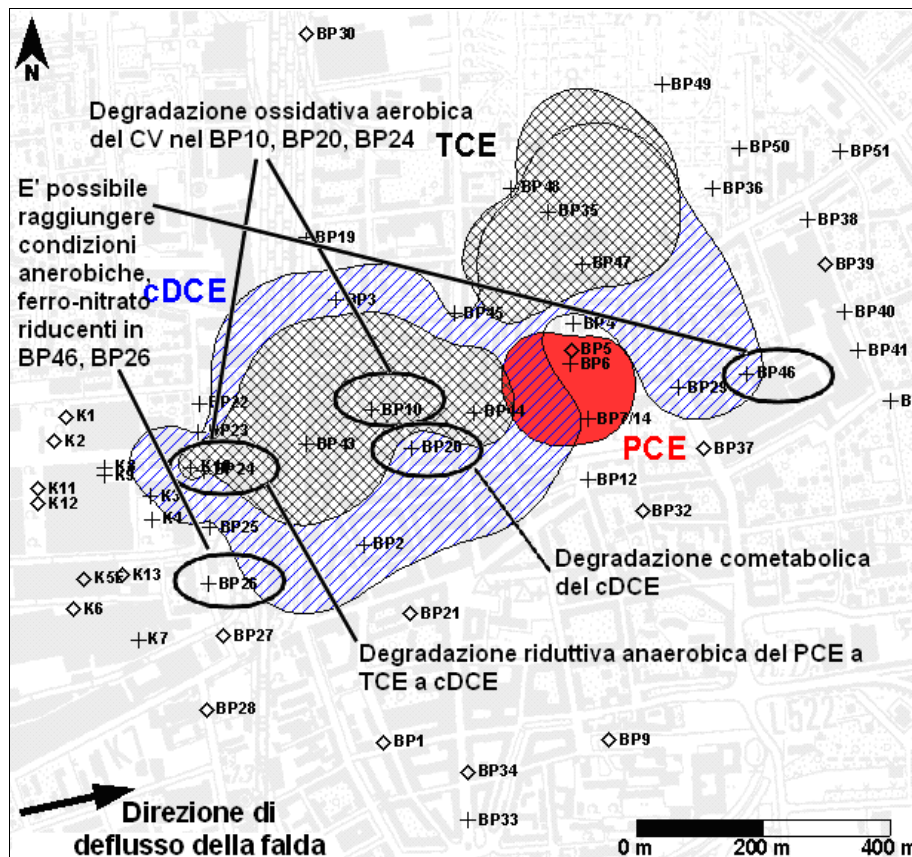


Figura 13: Meccanismi di degradazione degli alifatici clorurati nel sito di Frankenthal (modif da Tiehm & Schmidt 2006).

Figure 13: Mechanisms of degradation of the chlorinated aliphatic compounds in the site of Frankenthal (modif. from Tiehm & Schmidt 2006)



Figura 14: Condizioni al contorno assegnate al modello.
 Figure 14: Boundary conditions assigned to the model

In Figura 15 sono riportate le piezometrie ottenute dal modello relative agli anni 1992 (a) e 2002 (b).

Ottenuto un modello regionale di flusso è stato operato un infittimento telescopico della maglia (Figura 16) per ottenere un submodello atto a ricoprire l'estensione del sito di Frankenthal (Tiehm et al, 2005). Dalle analisi dei carotaggi è stato possibile accertare la profondità del livello di fondo (Figura 17a) e l'elevazione del livello più superficiale mediante interpolazione geostatistica. Affinché il modello potesse riprodurre l'andamento della contaminazione con la profondità, i tre strati ottenuti dall'interpolazione sono stati nuovamente discretizzati in tre orizzonti di spessore, dall'alto verso il basso, pari al 20%, 40% e 40% dello spessore totale.

Sulla base dei valori di trasmissività puntuali ottenuti dalle prove di pompaggio è stato possibile ricavare i valori di conducibilità idraulica i quali, interpolati con il Kriging ordinario, hanno restituito la mappa della conducibilità idraulica, riportata in Figura 17b.

L'esame di tale mappa mostra un andamento piuttosto omogeneo della conducibilità idraulica nell'area che permette di escludere l'instaurarsi di percorsi preferenziali del flusso tali da condizionare il trasporto del soluto.

Sono stati poi confrontati i valori dei carichi idraulici misurati e simulati nel quinquennio 97–2002. I risultati di tale calibrazione mostrano una buona simulazione del flusso, nonostante ci sia una leggera sovrastima. In Figura 18 è mostrato il risultato della calibrazione per il mese di Agosto 1999. E' tuttavia presente un outlier relativo al piezometro BP07, il quale viene sottostimato anche nelle calibrazioni relative agli altri mesi. Probabilmente si tratta di un fenomeno di infiltrazione locale che si è deciso di trascurare.

Per minimizzare l'incertezza nella localizzazione delle sorgenti è stato necessario ipotizzare più scenari di contaminazione variando la posizione e l'entità della sorgente. Considerando come prima ipotesi la presenza di una sorgente di contaminazione di estensione verticale pari a 3.5 m, si è inizialmente ipotizzato un meccanismo di trasporto di tipo conservativo. E' stato simulato il

trasporto advettivo-dispersivo di TCE+cDCE e sono stati confrontati, per diversi scenari, i valori simulati con quelli misurati in alcuni piezometri di monitoraggio localizzati nella direzione dell'andamento del plume.

Sulla base dello scenario più realistico è stato simulato il processo di biodegradazione a catena di TCE-cDCE-CV mediante il codice PHT3D.

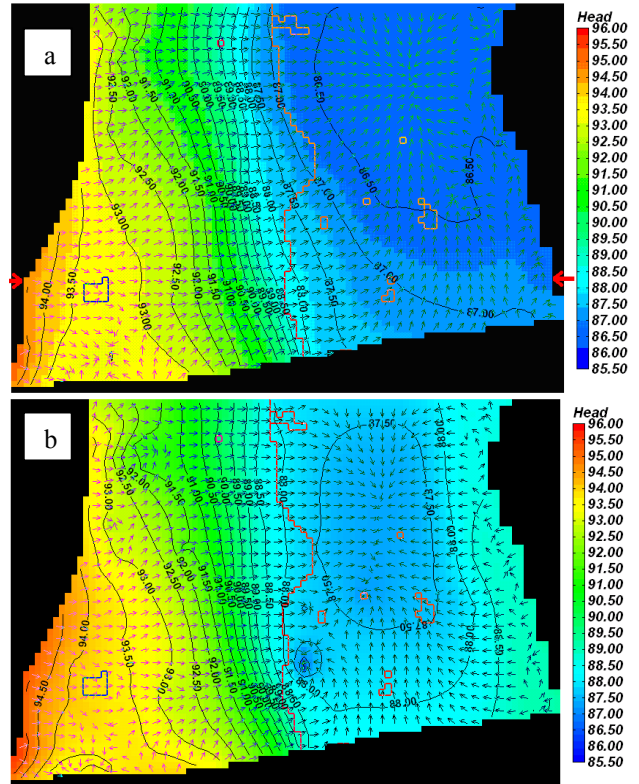


Figura 15: a) Piezometria anno 1992; b) piezometria anno 2002
 Figure 15: a) Piezometry year 1992; b) piezometry year 2002

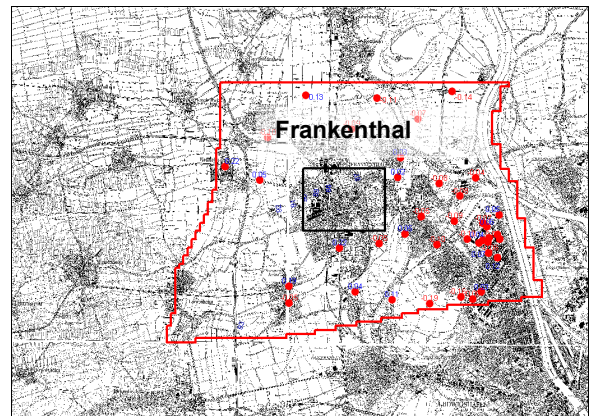


Figura 16: Limiti dell'area oggetto di studio (Ptak et al., 2005). Il rettangolo individua l'estensione del sito di Frankenthal su cui si è costruito il modello a scala locale.

Figure 16: Limits of the study area (Ptak et al., 2005). The rectangle individuates the extension of the site of Frankenthal, on which the local scale model has been drawn up.

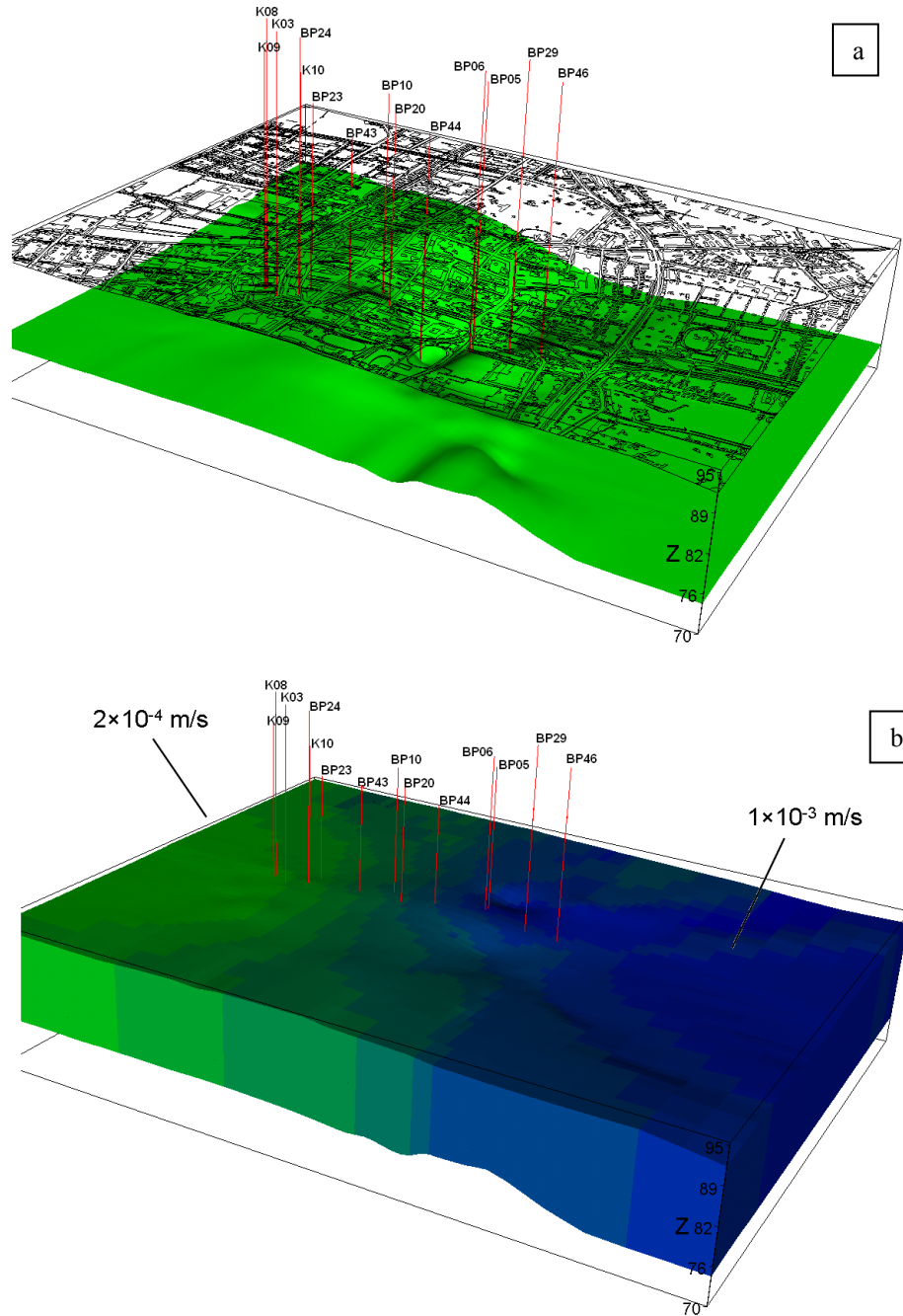


Figura 17: a) Livello di fondo; b) distribuzione della conducibilità idraulica utilizzata nel modello (Ptak et al 2005)
 Figure 17: a) Bottom elevation; b) distribution of hydraulic conductivity used in the model (Ptak et al 2005)

In accordo con la letteratura corrente (Gelhar et al., 1992; Engesgaard et al., 1996) sono stati utilizzati i seguenti valori per i parametri: Porosità effettiva $n_c=0.2$, Dispersività longitudinale $\alpha_L=10m$, Dispersività trasversale orizzontale $\alpha_{HT}=0.1m$ e Dispersività trasversale verticale $\alpha_{VT}=0.005m$. In Figura 19 sono riportati i risultati ottenuti dalla simulazione fatta su uno dei quattro scenari.

E' stato così possibile riprodurre l'andamento spaziale

del *plume* della contaminazione considerando un'unica sorgente. I risultati ottenuti dalla simulazione fatta su uno dei quattro scenari non sembrano molto soddisfacenti. La non aderenza dei risultati alla situazione della contaminazione reale è ascrivibile all'esistenza di più sorgenti di contaminazione localizzate nell'intero sito, che negli scenari proposti non sono state contemplate. La fase successiva è stata espletata considerando scenari più complessi in modo da riprodurre la distribuzione attuale

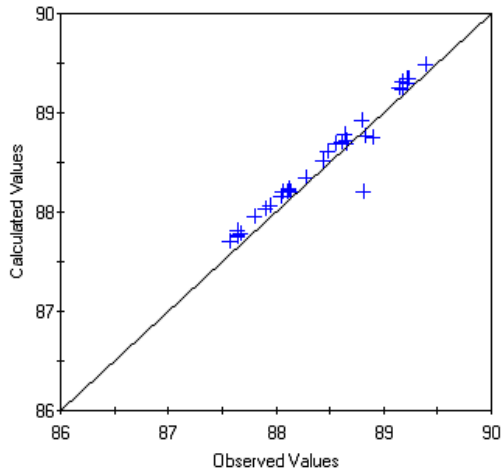


Figura 18: Risultati della calibrazione (Ptak et al, 2005)
 Figure 18: Results of the calibration (Ptak et al, 2005)

della contaminazione, al fine di poter effettuare successivamente dei modelli di previsione.

Conclusioni

Il primo approccio alla modellizzazione della falda contaminata nel sito di Frankenthal non appare soddisfacente. Gli scenari proposti non contemplano l'esistenza di più sorgenti di contaminazione, che invece si ritengono probabili all'interno del sito, secondo quanto risulta dai rapporti tecnici interni relativi al progetto.

Per effettuare modelli di previsione sarà necessario considerare scenari più complessi in modo da riprodurre una distribuzione della contaminazione più aderente alla realtà. La costruzione di un modello di flusso e trasporto reattivo per quest'area inquinata da composti clorurati può costituire un utile mezzo per quantificare il processo di attenuazione naturale in atto nel sito.

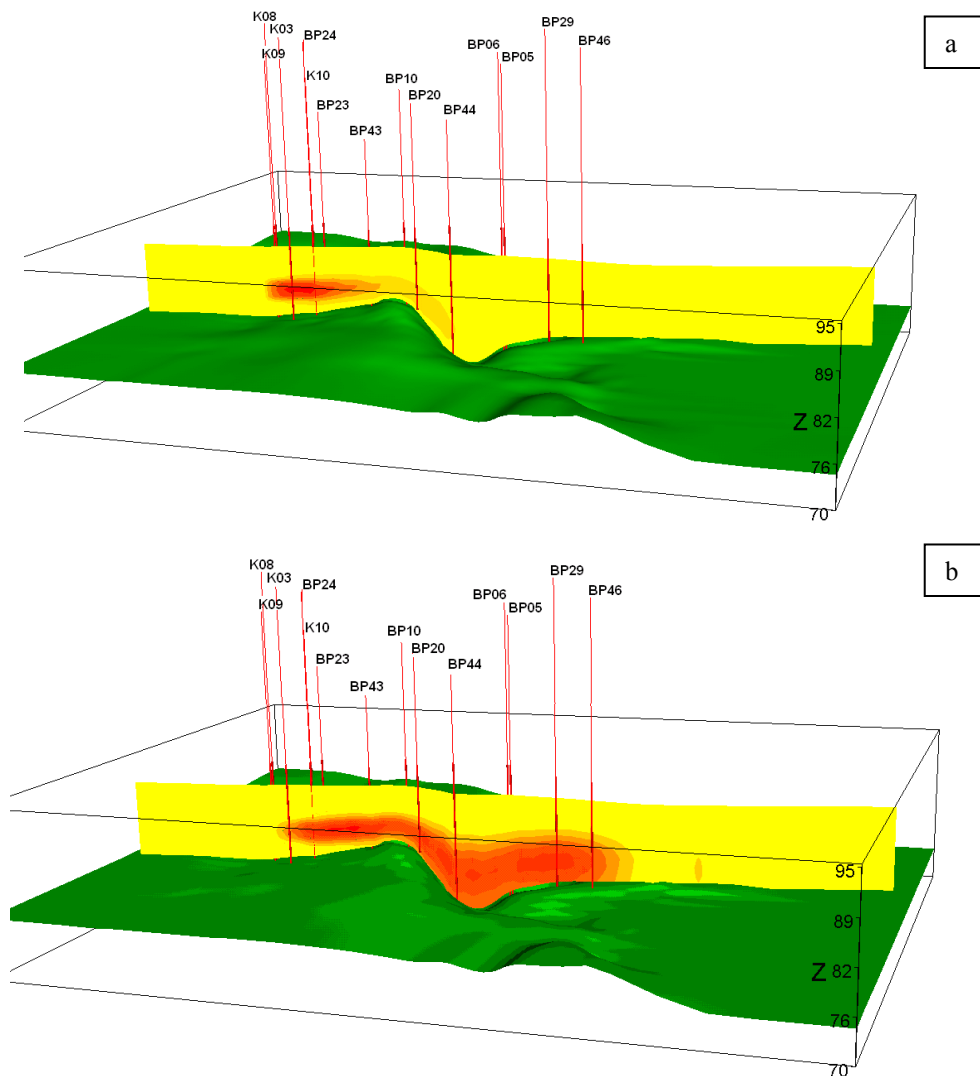


Figura 19: Propagazione del plume di a) cDCE e b) CV nel modello al termine della simulazione (Ptak et al., 2005)
 Figure 19: Propagation of a) cDCE and b) VC plumes in the model at the end of the simulation (Ptak et al., 2005)

Tali modelli di previsione, insieme ad un periodico monitoraggio delle condizioni ambientali (Attenuazione Naturale Monitorata, MNA), costituiscono il supporto necessario per l'eventuale progettazione degli interventi atti a potenziare l'efficienza del processo di degradazione naturale; in tale ambito possono considerarsi assai promettenti le tecnologie di attenuazione naturale basate sulla stimolazione della degradazione biologica in situ

(Attenuazione Naturale Assistita - ENA).

Ringraziamenti

L'autrice ringrazia il prof. Martin Sauter e l'ing. Thomas Ptak per la disponibilità e l'accoglienza mostrata. Ringrazia inoltre i membri del Progetto KORA per la collaborazione e il materiale fornito.

Bibliografia

- AA.VV. (1999): Hydrogeologische Kartierung und Grundwasserbewirtschaftung Rhein-Neckar-Raum - Fortschreibung 1983-1998. Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg; Hessisches Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft und Forsten; Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz; 3.HGK.
- AA.VV.(2001): Konzept zur Sanierung von Grundwasser und Bodenwasserunreinigungen mit leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) auf dem Werksgelände der KSB AG in Frankenthal, Untersuchungsbericht. 61 S. Gerling Consulting Gruppe.
- AA.VV. (2002): Grundwasserströmungsmodell Frankenthal- Nord – Fortschreibung. Stadtwerke Frankenthal GmbH Technologieberatung Grundwasser und Umwelt GmbH.
- Bradley P. M., Chapelle F. H. (1996): Anaerobic mineralization of vinyl chloride in Fe(III)-reducing, aquifer sediments. *Environ. Sci. Technol.* 30: 2084-2086.
- Bradley P. M., Chapelle F. H. (1997): Kinetics of DCE and VC mineralization under methanogenic and Fe(III)-reducing conditions. *Environ. Sci. Technol.* 31: 2692-2696.
- Bradley P. M., Chapelle F. H. (1998): Microbial mineralization of VC and DCE under different terminal electron accepting conditions. *Anaerobe* 4(2): 81-87.
- Duhamel M., Mo K., Edwards A. (2004): Characterization of a highly enriched Dehalococoides-containing culture that grows on vinyl chloride and trichloroethene. *Appl. Environ. Microbiol.*, 70 (9). 5538-5545.
- Engesgaard P., Jensen K. H., Molson, J., Friend E. O., Olsen H. (1996): Large-scale dispersion in a sandy aquifer: Simulation of subsurface transport of environmental tritium, *Water Resour. Res.*, 32(11), 3253-3266.
- Fennell, D., Carrol, A., Gossett, J. and Zinder, S. (2001): Assessment of indigenous reductive dechlorinating potential at a TCE-contaminated site using microrocosms, polymerase chain reaktion analysis and site data. *Environ. Sci. Technol.*, 35. 1830-1839.
- Gelhar, L.W., Welty, C., Rehfeldt, K., R. (1992): A critical review of data on field-scale dispersion in Aquifers, *Water Resour. Res.*, 28(7), 1955-1974.
- Hata J., Miyata N., Kim E.-S., Takamizawa K., Iwahori K. (2004): Anaerobic degradation of cis-1,2-dichloroethylene and vinyl chloride by *Clostridium* sp. strain DC1 isolated from landfill leachate sediment. *J. Biosci. Bioeng.* 97(3): 196-201.
- Hendrickson, E., Payne, J., Young, R., Starr, M., Perry, M., Fahnestock, S., Ellis, D. and Ebersole, C. (2002): Molecular analysis of Dehalococoides 16S ribosomal DNA from chloroethene contaminated sites throughout North America and Europe. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68 (2). 485-495.
- Karch U. Riedl J. (2003): CKW-Schadensfall Innenstadtgebiet Frankenthal Ergebnisse der Grundwasserkontrolluntersuchungen-Stichtagsbeprobung 5. bis 12. August 2003 DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH).
- Karch U., Leve J. (2005a): Zusammenfassung der AKW- Kontamination auf dem Gelände der KSB Frankenthal, DVGW -Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)- Februar 2005.
- Karch U., Leve J., (2005b): Standortkompodium Frankenthal KORA TV 3.6 DVGW -Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)-Februar 2005.
- Lu X., Li G., Zhang X., Zhang W. (2002): Oxidative degradation of chlorinated hydrocarbons under anaerobic conditions. *Huan Jing Ke Xue* 23(4): 37-41.
- Ptak T., Rügner H, Dietze, Greskowiak J. Cherubini Claudia (2005): Feldstudie zum natürlichen Abbau und Rückhalt von Chlorkohlenwasserstoffen am Beispiel des Industriestandortes Frankenthal: Projektbereich Modellierung: Parametrisierung und Modellierung der Strömung und des reaktiven Stofftransports KORA-TV-3.6 Zwischenbericht 2005-Sachstandbericht 2004..
- Tiehm A., Schmidt K., Martin H., Heidinger M., Ertl S. L., Ptak T., Rügner H., Karch U., Leve (2004): Feldstudie zum natürlichen Abbau und Rückhalt von Chlorkohlenwasserstoffen am Beispiel des Industriestandortes Frankenthal. Teilprojekt 3.6a Mechanismen und Kinetik des LCKW Abbaus. Teilprojekt 3.6c Modellierung. Teilproject 3.6d Projektkoordination/Monito-ring Sachstandbericht 2004.
- Tiehm A., Schmidt K., Martin H., Heidinger M., Ertl S., Eichinger L., Ptak T., Rügner H., Cherubini C., Karch U., Leve J. (2005): Feldstudie zum natürlichen Abbau und Rückhalt von Chlorkohlenwasserstoffen am Beispiel des Industriestandortes Frankenthal. In: DECHEMA, (KORA), Statusseminar 2005, Frankfurt, Germany: 225-237.
- Tiehm, A; Schmidt K. (2006): Standortvorstellung Frankenthal“ KORA Teilprojekt 1: Mikrobiologie. TV3 Treffen Hannover 10-11/04/06.
- Tiehm A. Schmidt, K. (2007): Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse an CKW-Standorten Regionaler Workshop Frankenthal Themenverbund 3.6:Chemische Industrie, Metallverarbeitung 15. Mai 2007 CongressForum, Frankenthal.
- U.S.EPA (1998): Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. EPA/600/R-98/128.
- Wiedermeier T.H., Rifai H.S., Newell C.J., Wilson J.T., (1999): Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Willey & Sons, inc. NY.