



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA



Dottorato di Ricerca in Scienze della Terra

XXIX CICLO

**Approccio metodologico per la stima dei volumi di
LNAPL recuperabili in falda e per l'analisi del
comportamento della fase residuale in laboratorio**

FROLLINI ELEONORA

Docente Guida:
Prof. Marco Petitta

2013-2016

Sommario

Abstract	8
Capitolo 1 - Introduzione	15
1.1 Introduzione e stato dell'arte.....	15
1.2 Scopo del lavoro	21
Capitolo 2 - Sito in esame	23
2.1 Storia del sito.....	23
2.2 Inquadramento geologico e idrogeologico	24
2.3 Distribuzione della contaminazione e caratteristiche del prodotto	32
2.4 Metodi per il calcolo dei volumi di LNAPL.....	41
2.4.1 Modello del Pancake	42
2.4.2 Modello dell'Equilibrio Verticale	46
2.5 Calcolo dei volumi di LNAPL nel sito in esame attraverso il Modello del Pancake e il Modello dell'Equilibrio Verticale: risultati ottenuti e loro confronto.....	49
2.6 Futuri interventi di bonifica.....	69
Capitolo 3 - Esperimenti in colonna.....	72
3.1 Metodologia	72
3.1.1 Materiali	72
3.1.2 Procedure sperimentali	76
3.1.3 Analisi dei campioni.....	79
3.1.4 Modellazione	80
3.1.5 Analisi di rischio.....	81
3.2 Test preliminari per la messa a punto della procedura sperimentale	83
3.3 Risultati e discussione	85
3.3.1 Risultati sperimentali.....	85
3.3.2 Risultati della modellazione	89
3.3.3 Risultati dell'analisi di rischio	91
3.4 Valutazioni sui risultati ottenuti dagli esperimenti in colonna	94
Capitolo 4 - Conclusioni	96
Bibliografia.....	101

Elenco delle figure

Figura 1.1 – Distribuzione dei fluidi in una zona parzialmente satura. Il corpo grande di LNAPL, potenzialmente mobile, non può superare il restringimento del poro (indicato con il puntinato giallo in figura) a causa della grande pressione di entrata necessaria, dovuta alle piccole dimensioni del restringimento del poro (da CL:AIRE, 2014)

Figura 1.2 – Modello concettuale illustrativo di un rilascio di LNAPL nel sottosuolo e ripartizione nelle quattro fasi (da CL:AIRE, 2014)

Figura 1.3 – Distribuzione del LNAPL nel sottosuolo secondo il Modello del Pancake (a sinistra) e secondo il Modello dell'Equilibrio Verticale (a destra) (modificato da ITRC, 2016)

Figura 2.1 – Stabilimento di Gela in cui sono riportati i pozzi della barriera idraulica: RAGE (rosso), Versalis (giallo), Syndial (verde) e ISAF (viola). Sono inoltre riportati in blu i piezometri Hot Spot

Figura 2.2 – Modello geologico-stratigrafico 3D dell'area sottostante lo stabilimento (modificato da Sbarbati, 2013)

Figura 2.3 – Schema stratigrafico semplificato (in alto) e schema idrostratigrafico con l'individuazione dei diversi livelli acquiferi (in basso) (modificato da Sbarbati, 2013)

Figura 2.4 – Andamento piezometrico di Dicembre 2015 nel sito

Figura 2.5 – Rappresentazione del flusso delle acque sotterranee in corrispondenza della barriera fisica e della barriera idraulica poste nella zona occidentale dello stabilimento. In blu è rappresentata la barriera idraulica e in rosso la barriera fisica (da Sbarbati, 2013)

Figura 2.6 – Distribuzione della tipologia di prodotto libero registrato nella campagna di ottobre-novembre-dicembre 2013. In giallo sono indicati i punti di monitoraggio con le benzine (>70% di C₆-C₉), in arancione i punti di monitoraggio con il diesel (>70% di C₁₀-C₃₀) e in verde i punti di monitoraggio in cui si hanno miscele di benzine e diesel

Figura 2.7 – Esempio di Diagnostic Gauge Plot. In viola è indicata la falda corretta (CGWS), in arancione è indicata l'interfaccia aria/LNAPL (AOI) e in blu l'interfaccia LNAPL/acqua (OWI)

Figura 2.8 – Definizione delle condizioni del prodotto in funzione dell'andamento dello spessore del prodotto (in verde), dell'interfaccia aria/LNAPL (in arancione), della superficie piezometrica corretta (in viola) e dell'interfaccia LNAPL/acqua (in blu) (da ANSR, 2011)

Figura 2.9 – Distribuzione dello spessore di prodotto libero misurato nei piezometri a giugno 2013

Figura 2.10 – A) Andamento nel tempo dello spessore del prodotto e della superficie piezometrica corretta per il piezometro I-MW15. In verde è indicato lo spessore del prodotto (PT) e in viola la superficie piezometrica corretta (CGWS). B) Diagnostic Gauge Plot (DGP) per il piezometro I-MW15. In viola è indicata CGWS, in arancione è indicata l'interfaccia aria/LNAPL (AOI) e in blu l'interfaccia LNAPL/acqua (OWI)

Figura 2.11 – In alto sono riportati i grafici dell'andamento nel tempo dello spessore del prodotto e della superficie piezometrica corretta per i piezometri PZP01 e PZP03. In verde è indicato lo spessore del prodotto (PT) e in viola la superficie piezometrica corretta (CGWS). In basso sono riportati, per gli stessi piezometri, i Diagnostic Gauge Plots (DGP). In viola è indicata CGWS, in arancione è indicata l'interfaccia aria/LNAPL (AOI) e in blu l'interfaccia LNAPL/acqua (OWI)

Figura 2.12 – A) Andamento nel tempo dello spessore del prodotto e della superficie piezometrica corretta per il piezometro E-MW36. In verde è indicato lo spessore del prodotto (PT) e in viola la superficie piezometrica corretta (CGWS). B) Diagnostic Gauge Plot (DGP) per il piezometro E-MW36. In viola è indicata CGWS, in arancione è indicata l'interfaccia aria/LNAPL (AOI) e in blu l'interfaccia LNAPL/acqua (OWI)

Figura 2.13 – Istogramma della distribuzione degli spessori misurati nei piezometri a giugno 2013 e grafico a torta (in alto) e rappresentazione 3D degli spessori misurati (in basso)

Figura 2.14 – Grafico profondità interfaccia aria/LNAPL – tempo ottenuto durante un recharge test (da Baldi e Pacciani, 1997)

Figura 2.15 – Grafico delle interfacce aria/LNAPL e LNAPL/acqua misurate durante il baildown test effettuato secondo il metodo di Gruszczenski (da Baldi e Pacciani, 1997)

Figura 2.16 – Profili di saturazione del LNAPL vicino la tavola d'acqua nel caso di terreni omogenei (a) e di terreni eterogenei (b). I triangoli e i pallini indicano i valori osservati, la linea verde indica i valori modellati. In bianco sono indicati i terreni grossolani, in grigio i terreni fini (da CL:AIRE, 2014)

Figura 2.17 – Esempi di curve di saturazione del diesel in diversi tipi di terreno (da API, 2006)

Figura 2.18 – A) Mappa con la distribuzione della tipologia di prodotto presente nei piezometri monitorati a giugno 2013. B) Percentuali dei vari tipi di prodotto presenti nei piezometri a giugno 2013. C) Percentuali di sabbie e sabbie e sabbie limose presenti nei vari piezometri. D) Mappa con la distribuzione dei punti caratterizzati da sabbie e da sabbie e sabbie limose.

Figura 2.19 – Esempi di baildown test effettuati a giugno 2013 in due punti (MW10 e PZ39) presenti nel sito

Figura 2.20 – Spessore reale ottenuto per giugno 2013 a partire dallo spessore misurato e dai valori di exaggeration

Figura 2.21 – Distribuzione del volume di prodotto presente nel sito a giugno 2013 calcolato secondo il Modello del Pancake e utilizzando i poligoni di Thiessen

Figura 2.22 – Distribuzione del volume di prodotto presente nel sito a giugno 2013 calcolato secondo il Modello del Pancake e utilizzando maglie con celle regolari 200x200 (A) e 100x100 (B)

Figura 2.23 – Schermata per l'introduzione in LDRM dei parametri necessari per la realizzazione della curva di saturazione e il calcolo del volume specifico e del volume recuperabile.

Figura 2.24 – Schermata restituita da LDRM in cui vengono riportati il volume specifico (D_n) e il volume recuperabile (R_n) di LNAPL e il grafico con le curve di saturazione

Figura 2.25 – Distribuzione del volume di prodotto presente nel sito a giugno 2013 calcolato secondo il Modello dell'Equilibrio Verticale e utilizzando i poligoni di Thiessen

Figura 2.26 – Distribuzione del volume di prodotto presente nel sito a giugno 2013 calcolato secondo il Modello dell'Equilibrio Verticale e utilizzando maglie con celle regolari 200x200 (A) e 100x100 (B)

Figura 2.27 – Confronto tra il volume totale e il volume recuperabile calcolati secondo il Modello dell'Equilibrio Verticale per giugno 2013

Figura 2.28 – Confronto tra i volumi calcolati per giugno 2013 con il Modello del Pancake e il Modello dell'Equilibrio Verticale, usando i poligoni di Thiessen e le maglie a celle regolari 200x200 e 100x100 per calcolare le aree.

Figura 2.29 – Istogramma con i volumi calcolati con il Modello del Pancake e il Modello dell'Equilibrio Verticale usando i poligoni di Thiessen. In arancione sono indicati quelli ottenuti

usando i valori di porosità derivanti da letteratura, in azzurro invece quelli ottenuti usando i valori di porosità dell'analisi di sensitività

Figura 2.30 – Collocazione nuovi pozzi e piezometri in fase di progettazione per il recupero del surnatante

Figura 3.1 – Curve granulometriche dei terreni A e B

Figura 3.2 – Esempio del foglio di calcolo HydrogeoSieveXL (Devlin, 2015) utilizzato per il calcolo di alcuni parametri dei terreni in esame

Figura 3.3 – Setup delle colonne riempite con i tre tipi di materiale poroso: sfere di vetro, terreno A, terreno B

Figura 3.4 – Toluene libero in uscita dalla colonna durante la prima fase di flussaggio di acqua demineralizzata. A sinistra si nota il toluene libero uscito durante l'inizio della fase di flussaggio in cui il contaminante risulta sospeso e nettamente diviso (linea rossa) dall'acqua sottostante. A destra invece si notano le gocce di toluene libero uscite dalla colonna nei momenti successivi durante la fase di flussaggio di acqua demineralizzata.

Figura 3.5 – Test con il terreno contenente il 24% di materiale fine (limo e argilla). Con la parentesi rossa è indicata la zona in cui la pressione dell'acqua ha spinto il terreno verso l'alto andando a creare una zona priva di terreno e caratterizzata dalla presenza solo di acqua e materiale in sospensione.

Figura 3.6 – Profili di dissoluzione del toluene per gli esperimenti condotti con le sfere di vetro, il terreno A e il terreno B.

Figura 3.7 – Massa cumulata vs PV. Dati sperimentali, modello del primo ordine e rilascio atteso assumendo condizioni di equilibrio. n_{pv} è il numero di pore volume fluiti nella colonna; R^2 è la radice quadrata del coefficiente di correlazione di Pearson.

Figura 3.8 – Fattori di correzione derivati, da utilizzare nell'analisi di rischio.

Figura 3.9 – Analisi di rischio. Indice di pericolo dei due terreni A e B considerando differenti velocità della falda (v_{gw}) e diverse lunghezze dell'area sorgente (L).

Elenco delle tabelle

Tabella 2.1 – Tabella relativa a giugno 2013 con lo spessore di prodotto misurato nei piezometri (pt); l'exaggeration ottenuta dai baildown test o il valore medio di exaggeration (in rosso sono indicati i valori medi per i diesel, in viola quelli per le benzine e in blu quelli delle miscele di benzine e diesel); lo spessore reale (spessore_r) ottenuto considerando lo spessore misurato e l'exaggeration. In giallo sono indicati i punti contenenti benzine, in arancione quelli contenenti diesel e in verde quelli con miscele di benzine e diesel.

Tabella 2.2 – Valori delle tensioni interfacciali e della tensione superficiale ricavati dal database API e utilizzati per le benzine e le miscele di benzine e diesel

Tabella 2.3 – Tabella dei parametri di Van Genuchten minimi, massimi e medi ricavati dal database API per le sabbie e per le sabbie e sabbie limose

Tabella 2.4 – Confronto tra piezometri che presentano volumi specifici tra loro confrontabili calcolati con il Modello del Pancake, ma volumi differenti a causa della diversa dimensione del poligono di Thiessen associato a ciascun punto.

Tabella 2.5 – Tabella contenente i valori di porosità attribuiti ai vari punti per l'analisi di sensitività con LDRM e la riduzione del volume specifico (espresso in percentuale) registrata rispetto al volume specifico ottenuto per ogni punto utilizzando i valori di porosità derivanti da letteratura

Tabella 2.6 – Caratteristiche progettuali dei pozzi REC01-08 in progetto per il recupero del surnatante e relative portate ottimizzate. Nell'ultima colonna è indicata la soggiacenza della falda attesa in funzione dei risultati derivanti dal monitoraggio di Febbraio 2016 (dati forniti da Amec Foster Wheeler Italiana).

Tabella 3.1 – Caratteristiche dei terreni A e B usati nelle prove in colonna

Tabella 3.2 – Saturazione residua stimata dalle diverse prove effettuate in colonna

Tabella 3.3 – Condizioni di simulazione usate per il calcolo dell'indice di pericolo (HI) (in accordo a ISS—INAIL, 2015; ** in accordo con APAT, 2008).*

Abstract

NAPLs (non aqueous phase liquids), for their chemical-physical properties, are the most common and harmful contaminants in groundwater as they represent potential long-term sources of contamination and are carcinogenic or toxic for human health (Bacocchi et al., 2010). Based on their relative density with respect to water, NAPLs are classified as DNAPLs (denser than water) and LNAPLs (lighter than water). The former ones are the subject of this study. In the vadose zone, immediately following the release, LNAPLs typically migrate downwards under the influence of gravity. This vertical migration continues only if the capillary forces exceed the residual soil retention capacity (CL:AIRE, 2014). If this happens, LNAPLs will continue to migrate downwards until the water table is reached. Once the LNAPL is in contact with the capillary fringe, the contaminant starts spreading laterally (Baldi and Pacciani, 1997; Brost and DeVaul, 2000), unless sufficient LNAPL potential energy exists for it to displace water and penetrate the water table (CL:AIRE, 2014). LNAPL can enter into the pores and dislocate water only if it reaches and exceeds the entry pressure, which is inversely proportional to the pore throat radius. The entry pressure will be greater, for smaller radius values, due to the inverse relationship between this pressure and pore throat radius. Hence, LNAPL will enter more easily in the large pore. The entry pressure and capillary forces are two of the key factors that control the behaviour of LNAPL and its partitioning in the residual phase (adsorption to solids particles due to capillary forces) and free phase (a liquid separated phase immiscible in water). Conversely, the partitioning in vapour (in the vadose zone) and dissolved phase (which forms plumes of contaminants in the phreatic zone) is controlled by Henry's constant and solubility (Dippenaar et al., 2005; Jeong and Charbeneau, 2014; Pankow and Cherry, 1996). The free and residual phase represent the 99% of LNAPL in the subsoil and are difficult to detect and quantify, so they are subject of this study in order also to understand the fate and impact of these contaminants on drinkable water quality.

In order to reach this focus, a contaminated site, located in Sicily (Southern Italy), which is characterized by a diffused contamination by LNAPLs in free and dissolved phase, chlorinated solvents, agricultural fertilizers and heavy metals, was used as a tool to estimate the volume of the free phase. In particular, the volume of the free phase present

in the site has been quantified using two different conceptual models: the Pancake Model and the Vertical Equilibrium Model.

According to the Pancake Model, the migration of LNAPL to the water table and its lateral spreading through the capillary fringe creates a buoyant pool with uniform and constant saturation (Baldi and Pacciani, 1997; CL:AIRE, 2014). Since hydrocarbons are assumed immiscible in water, the free phase is suspended on the capillary fringe above the water table and so the thickness measured in the monitoring well is an apparent thickness (Dippenaar et al., 2005; Gruszczenski, 1987; Testa and Paczkowski, 1989). The difference between apparent and real thickness is due to the absence of the capillary fringe in the monitoring well. In fact, this absence conducts to a lower level of water table in the well and so free product flows more easily in the monitoring well creating an exaggerated thickness of supernatant (Hughes et al., 1988). In addition, the weight of free phase depresses above the water table in the monitoring well facilitating the flow of free product in the well. Since according to the Pancake Model there is a difference between the apparent and the real thickness, it is necessary to correct the thickness measured in the well. There are different ways to correct this measure such as empirical factors (e.g. four according to De Pastrovich et al., 1979), or factors derived by field test (recharge test and baildown test). In the studied contaminated site, baildown tests have been used to calculate the exaggeration factor in order to estimate the real thickness of free phase in the aquifer. The baildown test consists of pumping only the supernatant (Hughes et al., 1988) or supernatant and water (Gruszczenski, 1987) from the well. Initially, before the pumping begins, it is necessary to measure the apparent thickness of the product in the well. During the test, the level of air/LNAPL interface and LNAPL/water interface are measured and their difference provides the free product thickness. The real thickness is considered as the measured thickness corresponding to the inflection point in the graph LNAPL/water interface vs time.

The volume of the free product existing in the site at June 2013, has been calculated using the Pancake Model and Thiessen polygons and grid at regular square mesh (100 m x 100 m and 200 m x 200 m). First, we have identified the monitoring wells with supernatant and the measured apparent thickness, then we have subdivided the monitoring wells based on the type of free product detected (diesel with more of 70% of C₁₀-C₃₀, gasoline with more

of 70% of C₆-C₉ and mixtures of gasoline and diesel). Based on this first evaluation, different exaggeration factors, obtained by baildown tests, have been used to calculate the real thickness. Once obtained the real thickness for every monitoring well, the specific volume has been calculated as the product of the real thickness and the effective porosity (that is 0.25 for sands and 0.20 for silty sands). The specific volume has been then multiplied for the area associated at each monitoring point using the Thiessen polygons and the grid at regular mesh. The total volume of the free product obtained using the Thiessen polygons was about 9000 m³, while using the grid at 200x200 m mesh and 100x100 m mesh the volumes were about 8700 m³ and 4800 m³, respectively.

The Vertical Equilibrium Model instead, can be used only when there is not persistence of release of contaminant (Lundegard and Mudford, 1998), i.e. the scenario considered in the study site. In such case, it is assumed that there is not a discrete layer of LNAPL floating on the water table, but that LNAPL can penetrate below the water table. In addition, the pore fraction occupied by product is less than 100% due to the presence of other fluids such as air and water, and the LNAPL saturation varies with the depth (ITRC, 2009; Lundegard and Mudford, 1998). The shape of LNAPL saturation curves can be regular (shark fin) if there is a homogeneous aquifer or irregular if the aquifer is heterogeneous. Hence, according to the Vertical Equilibrium Model, the relationship between the LNAPL thickness in the monitoring well and its specific volume in the aquifer is linked by the capillary properties of the soil and the LNAPL characteristics. Usually, given a certain thickness in the well, the specific volume will be lower if a finer material constitutes the aquifer (Lundegard and Mudford, 1998). Therefore, the Vertical Equilibrium Model requires the knowledge of the saturation profiles to calculate the specific volume. These curves can be obtained in different ways. For instance, they can be estimated based on empirical approaches (measuring saturation in core samples), by analytical modelling or with software as LDRM (LNAPL Distribution and Recovery Model, distributed by American Petroleum Institute) which requires information about the characteristics of the LNAPL and the affected aquifer.

For the calculation of the LNAPL volume existing in the site at June 2013, we used the Vertical Equilibrium Model by employing the LDRM approach which, based on the input information, provides the specific volume (Dn) and the recoverable specific volume (Rn). Then, also in this case we have used the Thiessen polygons and the grid at regular mesh to

estimate the total volume. The results of the calculation are about 5700 m³ for the Thiessen polygons, and about 4300 m³ and 3000 m³ for 200x200 and 100x100 grid at regular mesh, respectively. The recoverable volume calculation shows that about 70% of the product present in the site can be removed by pumping.

The comparisons between the results obtained using the two models and different methods to calculate areas, show that there is a difference of thousands of cubic meter between the estimated volumes. In particular, the Vertical Equilibrium Model estimates lower volumes than the Pancake Model; this is probably due to the LNAPL saturation considered in the two models (100% in Pancake Model and less of 100% in Vertical Equilibrium Model). In addition, it was found that for both models the estimated volume was higher for 200x200 regular mesh than for 100x100 regular mesh. The difference between volumes estimated with the Pancake Model and the Vertical Equilibrium Model was about 51% using 200x200 mesh and about 37% using 100x100 mesh. This result allows to suppose that the use of smaller mesh can lead at a reduction of the differences, but at this stage the available data do not permit to use smaller mesh and confirm this theory. The use of the Thiessen polygons, that show a difference of 37% between volumes estimated with the two different models, reveals another problem related to the construction method of these polygons; in fact, since they are created as a function of the distance and spatial distribution of the monitoring wells, they have different shape and dimension and this influences the volume calculation. Monitoring wells with similar specific volume can be associated to polygons with areas much different and so the volume calculated for one well can be very different from that of another well. The comparison of volumes obtained by the Pancake Model considering only the piezometers and those obtained considering the piezometers and the wells confirms the influence of the Thiessen polygons on the volume estimation. In fact, in the first calculation, the volume of supernatant was about 9000 m³, while in the second one instead it was about 6800 m³. In addition to the uncertainty due to the area delimitation, other critical points in the calculation of the LNAPL volume have been encountered, such as 1) measure of the product thickness in the wells, because it can be influenced by the removal of the product that can be done the days before the measurement; 2) presence of different types of product; 3)

lack of some site-specific data as α and N parameters of Van Genuchten (API, 2001), the porosity, the irreducible saturation of water and the interfacial tensions.

A sensitivity analysis has been done about the porosity and it has revealed that a reduction of this parameter (from 0.25 to 0.20 for sands and from 0.20 to 0.15 for silty sands) provides a reduction of about 20-22% of specific volume for sands and of about 25% for silty sands. The recovery of LNAPL volumes present in the site is ongoing through the existing and new recovery wells. In fact, to date, the realization of 8 new wells and 3 piezometers for the LNAPL recovery have been foreseen. These new wells will accelerate the recovery of free LNAPL until the residual saturation will be reached, i.e. when the remaining volume of LNAPL will not be recoverable and it will remain as residual phase.

The residual phase has been the focus of the second part of this work. Indeed, in order to accurately plan and realize an effective remediation coupled with a good cost/benefits ratio, it is necessary to understand its behaviour and interaction with the impacted soil and groundwater. To this end, we have carried out lab-scale column tests using different porous media (glass spheres, sandy soil A with 9% of silt and 1% of clay, sandy soil B with 14% of silt and 2% of clay) and toluene as contaminant. The cylindrical column (12.7 cm x 2.9 cm) was packed, from bottom to top, with 2 cm of large glass spheres ($\phi=5$ mm), 1 cm of small glass spheres ($\phi=3$ mm), 2 glass-microfibre filters (0.7 μm), 6.7 cm of soil (dried in an oven at 110°C) corresponding to approximately 74 g of soil (glass spheres $\phi=6$ mm in the control test), 2 glass-microfibre filters (0.7 μm), 1 cm of small glass spheres and 2 cm of large glass spheres. The column was first saturated, using a peristaltic pump, with demineralized water from the bottom to remove gas bubbles trapped in the porous media and to estimate (based on the water trapped in the column) the pore volume (PV) of the column. Then, toluene was fed into the column to simulate the movement of organic liquid into the saturated zone (U.S. EPA, 1990) until the water present in the column was completely displaced by toluene, indicating complete saturation with the organic liquid (Powers et al., 1992; US. EPA, 1990). The column was then flushed from the bottom with demineralized water at relatively flow rates (from 0.5 to 1 ml/min) for approximately 25 PV to displace the free phase of toluene. After this step, it was possible to calculate the residual saturation, i.e. the saturation at which the NAPL becomes discontinuous and it is immobilized by capillary forces under ambient groundwater flow conditions (Mercer and

Cohen, 1990). The residual saturation has been calculated as the ratio between volume of toluene remained in the soil and volume of toluene injected in the soil. Successively, to assess the dissolution kinetics of toluene from the residual phase entrapped in the column, demineralized water was fed into the column and effluent samples were analysed for toluene by static headspace gas chromatography-mass spectrometry (HSS-GC-MS) using fluorobenzene as internal standard. The results of these experiments showed that the residual saturation is function of the grain size distribution; in fact, residual saturations for glass spheres, soil A and soil B were respectively 36%, 70% and 77%. These data showed that residual saturation is inversely proportional to grain size dimension, indeed it increases with decreasing grain size. Dissolution profiles showed that the solubility of toluene in water was never reached during the test, except in some cases in the first samples collected by glass sphere test and soil A test. Conversely, in the soil B test, the solubility was never reached. In addition, it has been observed that the concentration of toluene decreases more quickly with the increase of particle size. This is due to capillary forces that in the finer soil are higher and so hold more toluene conducting to higher residual saturation and lower dissolution of residual phase. Experimental results are also been modelled using a first order kinetic model according to which the cumulative mass released by the soil is:

$$M_{out}(cum, measured) = \sum_i^n C_{measured,i} \Delta V_i \quad (1)$$

where $C_{measured}$ (mg/l) is the toluene concentration measured at the column outlet at the i -th interval and ΔV (l) is the volume of water fed into the column during the i -th interval.

This mass was compared with the mass calculated following the traditional approach that considers the concentration of toluene in water as the solubility:

$$M_{out}(cum, equilibrium) = \sum C_{sol} \cdot \Delta V = C_{sol} \cdot n_{pv} \cdot PV \quad (2)$$

where C_{sol} (mg/l) is the solubility of the contaminant in the water, ΔV (l) is the volume of water fed into the column during the i -th interval, n_{pv} (-) is the number of pore volumes fed into the column and PV (l) is the pore volume of the column.

By combining eq. (1) and (2), it is possible to estimate the ratio (CF) between theoretical cumulative mass assuming saturation condition (eq. 2) and the experimental cumulative mass (eq. 1), both calculated for a specific number of pore volumes delivered (n_{pv}^*):

$$CF(n_{pv}^*) = \frac{M_{out}(cum, equilibrium; n_{pv}^*)}{M_{out}(cum; n_{pv}^*)} \quad (3)$$

The higher is the CF values obtained through eq. (3), the greater will be the overestimation of the mass release calculated assuming equilibrium conditions between the eluate and the NAPL. The results of modelling show that there is a good correlation between experimental results and the first order model. The assumption according to which the eluate from the residual LNAPL is saturated with toluene may lead to an overestimation of the true dissolved toluene concentration in water.

Finally, the experimental results were used also to carry out a risk analysis. In particular, an effective hazard index is directly proportional to hazard index (HI) estimated with traditional approach (ASTM-Risk-based Corrective Action) and inversely proportional to the correction factor (CF). The results of risk analysis showed that the traditional ASTM-RBCA approach can lead to an overestimation of the hazard index for human health and this is particularly significant for sources characterized by lower lengths along the groundwater direction and in scenarios characterized by higher groundwater velocity. Based on these findings, it was also found that the approach proposed in some countries (Carlson, 2007) to estimate the risk to groundwater resources based on conservative concentration thresholds may provide an inaccurate perception of the effective impact on groundwater quality. Indeed, the use of steady-state transport models combined with linear equilibrium partitioning model results in a situation that is representative only of the very early stages after the contamination event. The results indicated that after a relatively short time, the contaminant concentrations in groundwater are expected to decrease by orders of magnitude. This behaviour cannot be properly evaluated by a simple comparison with threshold values, whereas it can be easily accounted for by adopting a risk assessment procedure (especially if coupled with the approach proposed in this work) that calculates the risk based on the effective cumulative dose over the entire exposure duration.

Capitolo 1 - Introduzione

1.1 Introduzione e stato dell'arte

Il rilascio accidentale di NAPLs (non aqueous phase liquids) nel sottosuolo dovuto alla perdita di serbatoi interrati, a sversamenti accidentali, allo smaltimento abusivo di rifiuti o ad applicazioni improprie in superficie rappresenta un problema ambientale ampiamente diffuso (Karapanagioti et al., 2003). Infatti tali sostanze, che risultano poco solubili in acqua, sono tra i più comuni e dannosi contaminanti delle acque sotterranee in quanto, per le loro caratteristiche chimico-fisiche, rappresentano delle potenziali sorgenti di contaminazione a lungo termine e sono generalmente cancerogene o comunque nocive per la salute umana (Bacocchi et al., 2010). Per questo motivo, le acque contaminate da tali sostanze non possono essere usate né per il consumo umano e/o animale né per l'irrigazione (Saleem et al., 2004). Inoltre, i terreni e le falde contaminati dai NAPLs costituiscono un problema estetico e riducono il valore economico del terreno impattato.

Tra i NAPLs, in funzione della loro maggiore o minore densità rispetto all'acqua, è possibile distinguere rispettivamente due categorie: i DNAPLs (dense non aqueous phase liquids) e gli LNAPLs (light non aqueous phase liquids) di cui ci si occuperà nel presente lavoro.

Quando il LNAPL viene rilasciato sul terreno tende a migrare verso il basso per effetto della forza di gravità, attraversando la zona insatura, fino a quando non incontra la falda acquifera; ciò però avviene solo se il quantitativo di LNAPL sversato è tale per cui le forze capillari eccedono la capacità di ritenzione residuale della zona vadosa e permettono di raggiungere la falda, altrimenti la migrazione può cessare nella zona parzialmente satura. Nel caso in cui lo sversamento sia tale da raggiungere la falda, nel momento in cui il contaminante raggiunge la zona satura si continuerà ad avere la migrazione verticale fino a quando le forze di galleggiamento e l'aumento del contenuto in acqua non impediranno tale migrazione (CL:AIRE, 2014); infatti l'aumento del contenuto d'acqua porta ad una diminuzione della permeabilità relativa del LNAPL e quindi ad una diminuzione della sua libertà di movimento (API, 2002). In corrispondenza della frangia capillare dunque, il movimento principale non sarà più quello verticale dettato dalla gravità, ma si avrà una forte componente orizzontale che porterà il LNAPL ad espandersi lateralmente (Baldi e

Pacciani, 1997; Brost e DeVaul, 2000) a meno che questo non raggiunga un'energia potenziale (altezza del LNAPL) tale da dislocare l'acqua e penetrare al di sotto della tavola d'acqua stessa (CL:AIRE, 2014).

Affinché il LNAPL entri all'interno del materiale acquifero saturo di acqua è necessario che venga dislocata l'acqua presente all'interno dei pori e per fare questo il LNAPL deve drenare l'acqua dai pori fino a quando non rimane soltanto il contenuto d'acqua irriducibile (anche detto contenuto d'acqua residuale), ovvero i film di acqua che non possono essere dislocati (CL:AIRE, 2014). L'entrata del LNAPL nei pori e quindi la dislocazione dell'acqua avviene però solo se viene raggiunta la pressione di entrata (o pressione capillare soglia), definita come nell'equazione 1.1:

$$P_L - P_W = \frac{2 \cdot \sigma_{LW} \cdot \cos(\theta)}{r} \quad (1.1)$$

dove P_L è la pressione del LNAPL, P_W è la pressione dell'acqua, σ_{LW} è la tensione interfacciale tra il LNAPL e l'acqua, θ è l'angolo di contatto e r è il raggio del restringimento di entrata del poro. Tale pressione di entrata sarà quindi tanto più grande, quanto più piccolo sarà il raggio di entrata del poro; per questo motivo l'acqua rimane sotto forma di lenti a contatto con i grani e nei pori piccoli, mentre l'aria e il LNAPL rimangono nei pori grandi intrappolati dalle lenti di acqua presenti nei pori con il raggio di entrata molto stretto, in quanto i primi due fluidi (aria e LNAPL) non riescono a superare le pressioni di entrata che, essendo inversamente proporzionali al raggio, in questi casi risultano essere molto elevate (Fig. 1.1). Quindi nel momento in cui la pressione idrostatica esercitata sul NAPL stesso nel punto di ingresso cessa, poiché non si ha più nuovo apporto di NAPL, il NAPL rimane intrappolato all'interno dei pori grazie alle forze capillari che portano alla formazione della fase residuale, una delle quattro fasi in cui possono suddividersi i contaminanti polifasici. Infatti, durante la sua permanenza nel sottosuolo il NAPL può disperdersi nella fase vapore ed espandersi nella zona vadosa, può disciogliersi nell'acqua e formare un plume di contaminanti con concentrazioni differenti a seconda della distanza dalla zona sorgente, può rimanere assorbito come fase residuale tra le particelle solide e può rimanere come fase liquida libera e separata, immiscibile in acqua (Fig. 1.2) (Dippenaar et al., 2005; Jeong e Charbeneau, 2014; Pankow e Cherry, 1996).

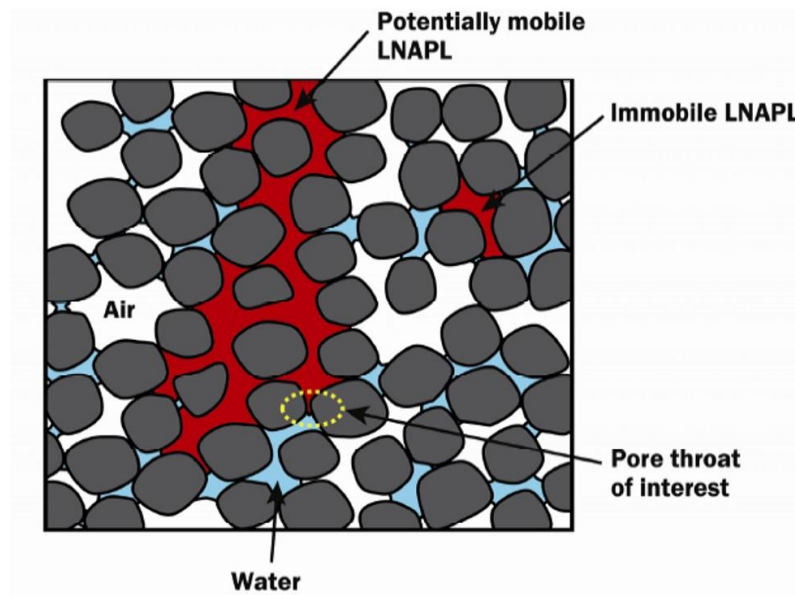


Figura 1.1 – Distribuzione dei fluidi in una zona parzialmente satura. Il corpo grande di LNAPL, potenzialmente mobile, non può superare il restringimento del poro (indicato con il puntinato giallo in figura) a causa della grande pressione di entrata necessaria, dovuta alle piccole dimensioni del restringimento del poro (da CL:AIRE, 2014)

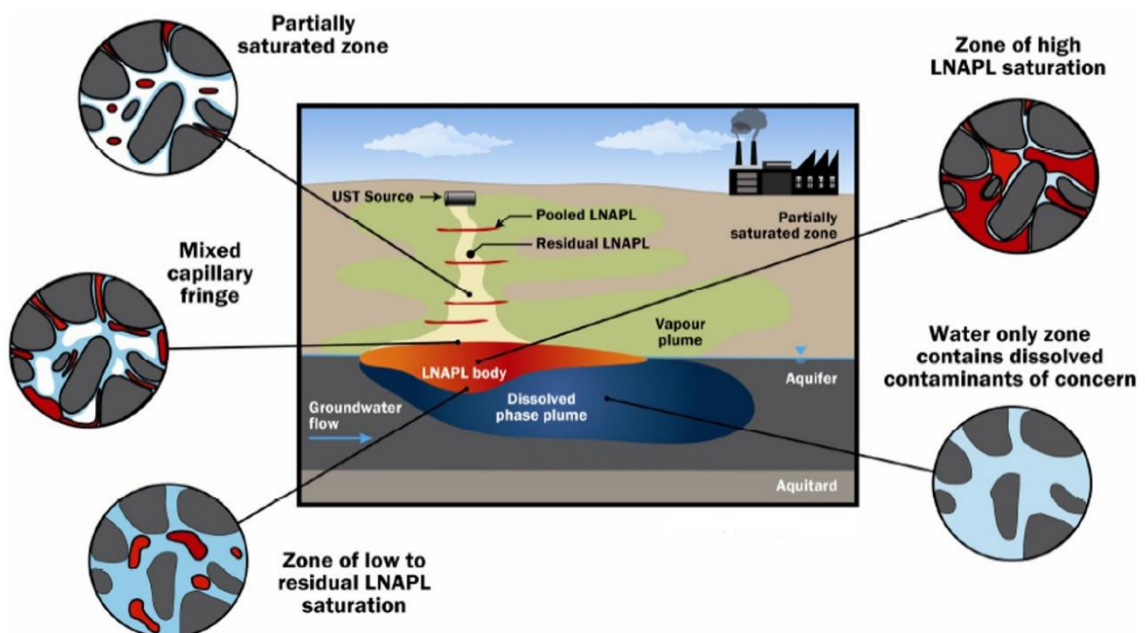


Figura 1.2 – Modello concettuale illustrativo di un rilascio di LNAPL nel sottosuolo e ripartizione nelle quattro fasi (da CL:AIRE, 2014)

Proprio queste ultime due fasi rappresentano, sia nella zona vadosa che in quella satura, più del 99% di LNAPL sversato; pertanto la stima del quantitativo di prodotto libero presente nel sottosuolo diventa un punto cruciale per valutare il grado di contaminazione del suolo e delle acque sotterranee e per individuare un'efficace strategia di bonifica (Dippenaar et al., 2005; Iwakun et al., 2010).

Nel tempo, per la stima dei volumi di prodotto libero, si sono sviluppati vari metodi che seguono i due diversi modelli di distribuzione del LNAPL: il Modello del Pancake e il Modello dell'Equilibrio Verticale. Nel primo modello si assume che il LNAPL fluttui sulla tavola d'acqua, sospeso sulla frangia capillare e che quindi la zona interessata dalla presenza del surnatante presenti una saturazione di LNAPL uniforme e costante (Baldi e Pacciani, 1997; CL:AIRE, 2014; Dippenaar et al., 2005; Gruszczenski, 1987; Testa & Paczkowski, 1989); nel secondo invece si ritiene che il LNAPL sia presente sia al di sopra della tavola d'acqua che immediatamente sotto e quindi nella zona interessata dal surnatante ci sia una coesistenza dei vari fluidi (aria, LNAPL e acqua) e un diverso grado di saturazione che varia lungo la verticale (CL:AIRE, 2014; ITRC, 2009; Lundegard e Mudford, 1998) (Fig. 1.3).

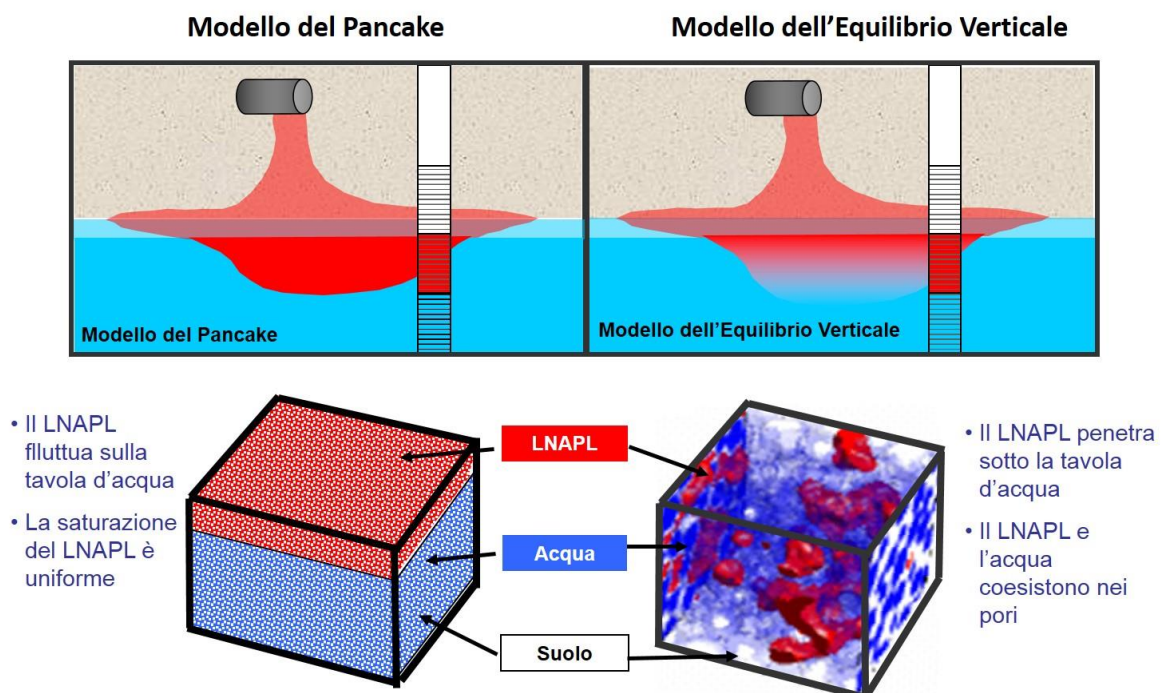


Figura 1.3 - Distribuzione del LNAPL nel sottosuolo secondo il Modello del Pancake (a sinistra) e secondo il Modello dell'Equilibrio Verticale (a destra) (modificato da ITRC, 2016)

Una volta effettuata la stima del volume di prodotto libero presente si deve procedere con il suo recupero, che può avvenire attraverso tre tecnologie principali: skimmer wells, pozzi per il recupero di LNAPL ed acqua, sistemi a vuoto (CL:AIRE, 2014). Gli skimmer wells recuperano, attraverso l'uso di una pompa posizionata all'interfaccia aria/LNAPL, soltanto il prodotto libero che arriva nel pozzo/piezometro. Usando questa tecnologia il gradiente idraulico rimane più o meno costante e l'abbassamento che si registra è minimo, ma il raggio di cattura e i tassi di recupero sono piuttosto bassi. Nei pozzi per il recupero di LNAPL e acqua vengono invece estratti entrambi i fluidi usando due pompe (sistema dual pump); quando l'acqua viene pompata, l'aumento del gradiente idraulico porta il LNAPL a migrare nel pozzo con una portata maggiore facilitandone quindi l'estrazione con l'altra pompa. I sistemi a vuoto, invece, prevedono l'implementazione del vuoto per creare un gradiente idraulico e forzare quindi il flusso del LNAPL all'interno del pozzo; anche in questo caso si può poi procedere con un sistema dual pump per abbassare il livello dell'acqua e estrarre il LNAPL. L'operazione di recupero, qualsiasi sia la tecnologia scelta, risulta più facile all'inizio, quando si hanno maggiori quantitativi di prodotto libero, perché poi, man mano che il prodotto viene recuperato, si riduce la saturazione del LNAPL da cui dipende la sua permeabilità relativa e quindi la sua capacità di fluire all'interno dei pozzi (API, 2007). La riduzione della permeabilità relativa con la diminuzione della saturazione è dovuta al fatto che, poiché la saturazione del NAPL diminuisce, diminuisce anche la sua capacità a fluire, e le linee di flusso diventano più tortuose e disconnesse (API, 2002).

Inoltre, in genere, non è possibile ottenere il recupero totale del prodotto poiché quando la saturazione del prodotto presente nel suolo diventa inferiore ad un valore critico, definito di saturazione residua, sotto il quale il LNAPL risulta immobile a causa del superamento delle forze gravitazionali da parte di quelle capillari, si ha la formazione della fase residuale (ASTM, 2000; Brost e DeVaul, 2000; CL:AIRE, 2014; Feenstra, 2005). Tale fase, che come detto rappresenta una delle principali fasi del LNAPL, può diventare una sorgente di contaminazione a lungo termine con la conseguente formazione di plume di idrocarburi disciolti, a meno che questa non sia rimossa dal sottosuolo (ad esempio tramite dig&pump, ovvero scavo e conferimento in discarica del suolo contaminato), isolata dalle acque sotterranee (per esempio tramite interventi di isolamento fisico) o trattata in situ (tramite bioventing e soil vapor extraction, nella zona vadosa, o tramite air sparging nella

zona satura) (Brugnoli et al., 2014). Poiché la rimozione della fase residuale dall'acquifero non è però così facilmente realizzabile, a causa della sua mobilità molto limitata e della difficoltà di individuarne l'effettiva collocazione, questa fase può rappresentare un problema ambientale rilevante in diversi siti contaminati da idrocarburi. Inoltre, la distribuzione di tale fase nel sottosuolo è influenzata dalla presenza di eterogeneità geologiche sia a scala macroscopica che microscopica in termini di granulometria, conducibilità idraulica e struttura dei pori (Jones e Smith, 2005; Nambi e Powers, 2000; Powers et al., 1992) che influiscono sul comportamento e il trasporto dei contaminanti polifasici. Infatti, se da una parte la presenza di materiale meno permeabile può fornire una protezione dell'acquifero sottostante nei confronti della contaminazione, dall'altra può diventare esso stesso fonte di contaminazione; difatti aquitard soggetti per molto tempo a contaminazione delle acque sotterranee possono poi rappresentare a lungo termine sorgenti contaminanti secondarie per gli acquiferi a causa della back diffusion innescata dalla bonifica dell'acquifero, che porta al rilascio dei contaminanti temporaneamente immobilizzati dal materiale a bassa permeabilità (Chapman et al., 2012; Cherry et al., 2006; Liu e Ball, 2002; Parker et al., 2008). La back diffusion può infatti verificarsi quando le acque sotterranee presenti nell'acquifero, in seguito alla bonifica dello stesso, presentano delle concentrazioni di contaminante inferiori a quelle presenti all'interno del materiale a bassa permeabilità e quindi per effetto della diffusione, regolata dalla legge di Fick, il contaminante tenderà a migrare dalle zone in cui è più concentrato (aquitard) alle zone nelle quali le concentrazioni sono più basse (acquifero). Inoltre, come detto precedentemente, i NAPLs tendono ad occupare i pori più grandi, che danno il contributo maggiore alla conducibilità idraulica, e quindi la loro presenza comporta una riduzione della permeabilità relativa all'acqua (Zhang et al., 2014) e un aumento dell'eterogeneità del terreno (Nambi e Powers, 2000).

Per le ragioni sopra esposte, nel tempo sono stati condotti molti studi con lo scopo di valutare l'interazione tra le caratteristiche geologiche dei terreni e la migrazione dei NAPLs nel sottosuolo. Un certo numero di studi si è focalizzato sui solventi clorurati che rappresentano i DNAPLs (Bao et al., 2003; Chapman et al., 2012; Guilbeault et al., 2005; Page et al., 2007; Parker et al., 2008; Puigserver et al., 2013; Thomson et al., 1992); altri studi, sia in laboratorio che in campo, hanno invece indagato il comportamento degli

LNAPLs nel sottosuolo sia nella zona insatura (Adepelumi et al., 2006; Kamaruddin et al., 2011; Kechavarzi et al., 2005;) che in quella satura (Carroll e Brusseau, 2009; Mobile et al., 2016; Nambi e Powers, 2003; Sulaymon e Gzar, 2011; Powers et al., 1992).

Altro aspetto molto importante da considerare quando si è in presenza di acque contaminate da LNAPL, è il rischio per la salute umana dovuto all'ingestione di tali acque. Il rischio (nel caso di sostanze cancerogene) o l'indice di pericolo (nel caso di sostanze tossiche, ma non cancerogene) vengono valutati grazie all'analisi di rischio, eseguita in genere secondo l'approccio tradizionale ASTM-Risk-Based Corrective Action (APAT, 2008; ASTM, 2000). Tale approccio prevede tre livelli e il passaggio da un livello al successivo richiede una caratterizzazione sempre più accurata del sito e il progressivo abbandono di ipotesi generiche conservative, per arrivare ad ipotesi sito-specifiche. Ogni livello deve però garantire sempre lo stesso grado di protezione della salute umana e dell'ambiente. L'analisi di rischio, eseguita tramite la modalità diretta, prevede che il rischio o indice di pericolo, venga calcolato conoscendo la concentrazione della sorgente (che secondo l'approccio ASTM-RBCA, viene cautelativamente posta pari alla solubilità del contaminante esaminato), stimando l'esposizione del recettore (o bersaglio sensibile) e considerando lo slope factor (nel caso del rischio) o la dose di riferimento (nel caso dell'indice di pericolo) per l'ingestione di acqua (APAT, 2008). L'importanza di effettuare l'analisi di rischio sito-specifica (introdotta in Italia dal D.lgs. 152/2006) è legata al fatto che solo in questo modo è possibile valutare se le concentrazioni presenti in un sito costituiscono un pericolo per la salute umana e individuare (tramite la modalità inversa) quali siano le concentrazioni massime ammissibili alla sorgente per avere un rischio ritenuto accettabile.

1.2 Scopo del lavoro

Sulla base di quanto descritto nel paragrafo precedente, in questo lavoro si è deciso di focalizzare l'attenzione sulle due fasi, quella libera e quella residuale, che costituiscono le principali sorgenti di contaminazione da LNAPL delle acque sotterranee e che, come detto, sono le più difficili da quantificare e trattare.

In particolare, si è partiti dallo studio del sito di interesse nazionale di Gela (CL, Sicilia) il quale è caratterizzato da una diffusa contaminazione, oltre che da solventi clorurati, fertilizzanti agricoli e metalli pesanti, anche da idrocarburi presenti sia in fase libera che

disciolta. Il sito in esame è stato utilizzato come strumento per lo studio della fase libera attraverso la stima del volume di LNAPL libero presente al suo interno. Questa stima è stata effettuata utilizzando sia il Modello del Pancake, sia il Modello dell'Equilibrio Verticale, che rappresentano i due approcci tipicamente utilizzati per modellare il comportamento del prodotto libero nel sottosuolo. Una volta che il prodotto libero verrà recuperato attraverso i pozzi in emungimento (già presenti nel sito o in progettazione) e che quindi le saturazioni di LNAPL raggiungeranno valori inferiori alla saturazione residua, rimarrà comunque una fase residuale, che rappresenta l'altra fase oggetto di studio del presente lavoro.

In questo lavoro viene infatti proposto anche un semplice approccio metodologico che può essere usato per valutare il comportamento della fase residuale del LNAPL e gli impatti dovuti alla sua presenza nella zona freatica. In particolare, sono stati condotti test in colonna a scala di laboratorio con lo scopo di raccogliere i dati relativi al comportamento e ai profili di dissoluzione degli idrocarburi dalla fase residuale nel tempo. A tale scopo è stato scelto come composto da modellare il toluene che, essendo uno dei composti dei BTEX (benzene, toluene, etilbenzene, xilene), è diffusamente presente nei siti contaminati da idrocarburi. Quindi, combinando i dati sperimentali con un semplice modello di dissoluzione del primo ordine, è stato possibile valutare la massa cumulata di contaminante rilasciata in funzione del numero di pore volume (PV) di acqua fatti passare attraverso la colonna. Questa informazione è stata poi inclusa nella procedura dell'analisi di rischio per valutare i rischi per la salute umana dovuti alla presenza di LNAPL residuale nelle acque sotterranee. L'approccio proposto permette di prendere in considerazione sia i fenomeni di trasporto di materia che le cinetiche di dissoluzione, migliorando quindi notevolmente la capacità predittiva dell'attuale procedura ASTM-RBCA per l'analisi di rischio (ASTM, 2000), la quale assume sempre che ci sia una ripartizione all'equilibrio dei contaminanti tra le differenti fasi. Seguendo invece l'approccio proposto in questo lavoro è possibile effettuare un'analisi di rischio dovuta alla presenza di LNAPL residuale nelle acque sotterranee più realistica, mantenendo però la semplicità della procedura ASTM-RBCA (ASTM, 2000).

Capitolo 2 - Sito in esame

2.1 Storia del sito

Il sito in esame è un sito contaminato di interesse nazionale (SIN) (individuato con la L. 426/98 e perimetrato con il Decreto del 10 gennaio 2000 pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale 23/2/00) localizzato nel comune di Gela (CL) nella Sicilia meridionale, a poca distanza dalla foce del fiume omonimo. Si tratta di un petrolchimico costruito nei primi anni '60, in seguito alla scoperta di giacimenti di petrolio e gas al di sotto della piana di Gela, nel quale vengono prodotti benzine, gasoli, oli lubrificanti, GPL, polimeri e coke petrolifero (carbone ottenuto attraverso la carbonizzazione di frazioni altobollenti prodotte durante la distillazione del petrolio). Nel corso degli anni però, la produzione di questi e altri prodotti industriali ha provocato una diffusa dispersione di idrocarburi, solventi clorurati, fertilizzanti agricoli e metalli pesanti con la conseguente contaminazione del sistema acquifero sottostante (Bozzano et al., 2009; Mastrocicco et al., 2011).

L'accertata contaminazione ha quindi portato, a partire dal 2002, alla sostituzione e alla riparazione dei serbatoi e delle condutture e alla messa in opera di interventi di bonifica, rappresentati dalla realizzazione di una barriera fisica e di una barriera idraulica volte a evitare la migrazione del LNAPL libero e delle acque contaminate verso mare (Mastrocicco et al., 2011). La barriera fisica, che si sviluppa lungo la costa coprendo quasi l'intera lunghezza dello stabilimento, è costituita da un muro di bentonite spesso circa 80 cm con una conducibilità idraulica dell'ordine di 10^{-10} m/s contenente al suo interno uno strato in HDPE spesso 2,5 mm (Sbarbati, 2013). Nella parte più orientale tale barriera, che va dal limite dello stabilimento fino al Canale Valle Priolo per poi girare e costeggiare il canale stesso per circa 230 metri, penetra completamente l'acquifero non confinato per attestarsi nel sottostante aquitard, mentre in quella occidentale (compresa tra il pontile e il Canale Valle Priolo, anche da questo lato costeggiato per circa 500 m) l'aquitard non viene raggiunto (Mastrocicco et al., 2012). La barriera idraulica, inizialmente costituita da 67 pozzi in emungimento, è stata poi affiancata da un sistema di bonifica costituito da 11 pozzi nelle aree Versalis (ex Polimeri Europa), da 4 pozzi in area Syndial e 3 in area ISAF (Fig. 2.1). A questi 85 pozzi, sono stati poi aggiunti progressivamente dei piezometri Hot Spot (fino ad

arrivare attualmente a 20) che portano quindi l'intero sistema di pozzi ad emungere complessivamente oltre 5000 m³/d. Nel sito sono inoltre presenti circa 350 piezometri utilizzati per il monitoraggio del livello di falda, per la valutazione degli spessori di prodotto libero e per il prelievo di campioni da destinare alle analisi chimiche.

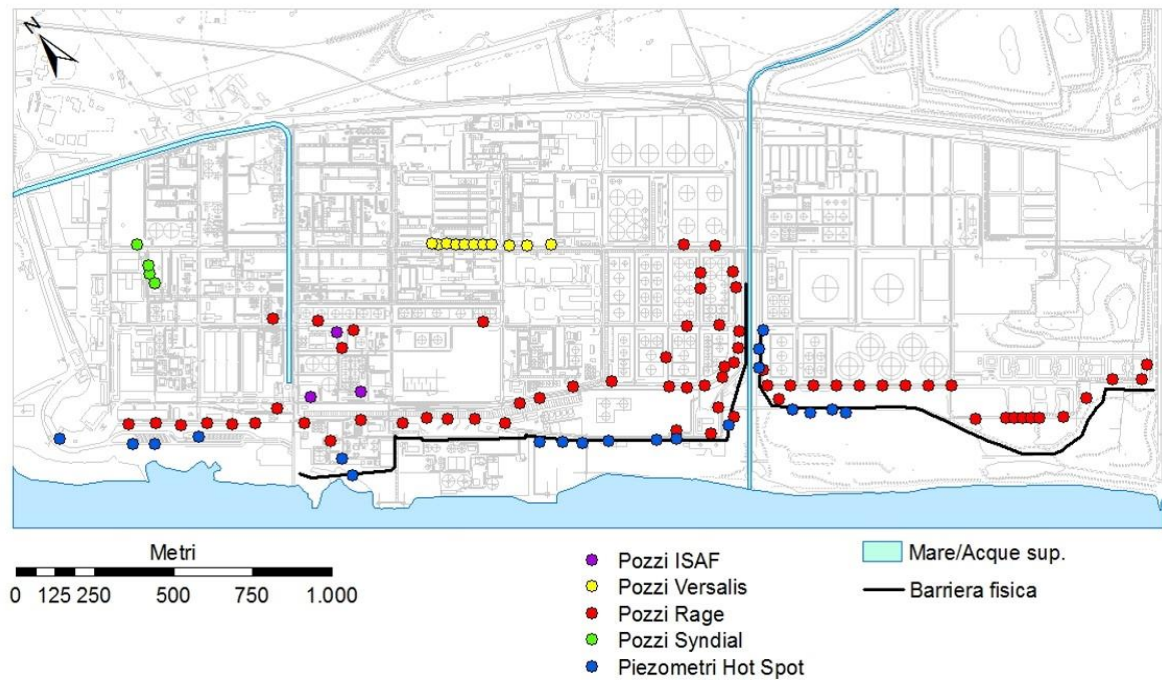


Figura 2.1 - Stabilimento di Gela in cui sono riportati i pozzi della barriera idraulica: RAGE (rosso), Versalis (giallo), Syndial (verde) e ISAF (viola). Sono inoltre riportati in blu i piezometri Hot Spot

2.2 Inquadramento geologico e idrogeologico

Il sito in esame ricade all'interno della Piana di Gela, la quale rappresenta un elemento morfologico tardo-quadernario dovuto al modellamento tettono-eustatico del fronte della catena Siciliana emersa in seguito alle variazioni del livello del mare e a ripetute ingressioni marine (Bianchi et al., 1987; Nigro e Renda, 2001). La piana, risulta caratterizzata da corpi rocciosi caotici risalenti al Miocene medio-Pliocene superiore ricoperti da depositi plio-pleistocenici argilloso-sabbiosi che presentano un trend complessivamente regressivo. A scala regionale è quindi possibile individuare complessivamente un'impalcatura prevalentemente argillosa spessa da centinaia a migliaia di metri, intercalata in maniera discontinua da un intervallo evaporitico e ricoperta da depositi alluvionali e localmente da depositi sabbioso-calcarenitici risalenti al Quaternario (Bozzano et al., 2009). Tali depositi,

caratterizzati da un contenuto variabile di limo, presentano uno spessore di alcune decine di metri. All'interno di questi depositi è possibile individuare il substrato presente al di sotto dello stabilimento, si tratta delle Argille grigie molto consistenti risalenti al Pleistocene inferiore e depostesi in ambiente marino. Al di sopra di queste poggia una successione, risalente al Pleistocene superiore-Olocene, depostasi in un ambiente combinato tra fluviale, marino-costiero e lagunare-palustre costiero, a testimonianza di una complessa interazione tra il processo di risalita del livello del mare, gli apporti detritici continentali del reticolo idrografico drenante i rilievi retrostanti e la dinamica costiera. Il contatto tra le Argille grigie e i depositi del Pleistocene superiore-Olocene, è rappresentato da una unconformity, formatasi durante la più recente fase di abbassamento del livello del mare (Pleistocene superiore), coincidente con l'istaurarsi dell'ultimo periodo glaciale (Würm), e caratterizzata da una forma irregolare che risulta più approfondita nella parte occidentale del sito e più superficiale in quella centro-orientale (Sbarbati, 2013).

Sulla base dei numerosi log stratigrafici effettuati nel sito, è stato possibile suddividere i litotipi intercettati in cinque litotipi fondamentali (Bozzano et al., 2009):

- 1) Sabbie con ghiaia (SG), rappresentate da terre a grana grossolana con percentuali trascurabili di materiale fine.
- 2) Sabbie e sabbie limose (S), costituite da terre prevalentemente grossolane in cui può essere presente una percentuale non trascurabile di materiale fine, rappresentata da limi, argille o da intercalazioni sottili di tale natura.
- 3) Limi sabbiosi (LS), formati da terre a grana fine in cui si hanno quantitativi significativi di sabbie o intercalazioni di tale materiale.
- 4) Limi argillosi e argille limose (AL), rappresentati da terre prevalentemente a grana fine in cui è possibile avere rapporti variabili tra la frazione limosa e quella argillosa.
- 5) Argille (A), costituite da terre fini, di colore grigio, generalmente molto consistenti.

Sulla base di questa suddivisione è stato possibile ricostruire il modello geologico-stratigrafico dell'area (Fig. 2.2) che ha portato poi alla realizzazione di uno schema semplificato dell'assetto geologico del volume indagato (Fig. 2.3) che vede la presenza, al di sopra delle Argille grigie di tre unità principali (Sbarbati, 2013):

- 1) Unità delle sabbie, caratterizzata da uno spessore medio di 25-30 m con locali variazioni verticali e orizzontali che portano alla presenza di limi sabbiosi (presenti nella parte

centro-orientale) e limi argillosi e argille limose (presenti soprattutto nella zona nord-occidentale) che scompaiono andando verso mare e vengono sostituiti da orizzonti sabbiosi. L'ambiente di deposizione è un ambiente marino costiero caratterizzato da un settore parzialmente isolato dal mare e soggetto a sedimentazione lagunare e palustre in ambiente salmastro, nella zona più interna, e da un settore costiero di spiaggia emersa e sommersa in quella più esterna. Tale unità testimonia dunque il progressivo colmamento della laguna costiera e l'istaurarsi di un ambiente fluviale e di piana costiera associati alla progradazione della linea di costa.

- 2) Unità argilloso-limosa, caratterizzata da uno spessore di circa 15 m che nella parte nord-ovest arriva a valori massimi di 35 m. Nella zona occidentale e centrale, tale unità presenta un livello di sabbie e sabbie limose con andamento sub-orizzontale e spessore di qualche metro; invece nella zona sud-orientale, le argille limose vengono sostituite quasi del tutto dai limi sabbiosi e dalle sabbie limose poggianti in gran parte direttamente sul substrato argilloso sottostante.
- 3) Unità delle sabbie e ghiaie, con spessori variabili (massimo 11 metri) a causa dell'andamento irregolare delle Argille grigie sottostanti e che pertanto risulta presente soprattutto nella zona a nord, mentre scompare nella zona a sud-ovest ed è presente in maniera discontinua e con spessori ridotti lungo la costa. Il letto di tale unità, coincidendo con la superficie di unconformity, presenta un andamento articolato, mentre il tetto ha un andamento sub-orizzontale che conferisce al corpo una geometria lenticolare. I sedimenti risultano costituiti da ghiaie (con clasti di dimensioni fino a 10 cm) con matrice sabbiosa e derivano da un ambiente fluviale sviluppatosi durante le prime fasi di risalita del livello marino, in corrispondenza del vecchio corso del fiume Gela e di un affluente in destra idrografica di tipo braided.

La ricostruzione del modello geologico-stratigrafico ha poi portato alla ricostruzione del modello idrogeologico che prevede la presenza di quattro principali unità idrostratigrafiche (Fig. 2.3): 1) l'acquifero principale, 2) l'aquitard, 3) l'acquifero profondo e 4) l'aquiclude (Mastrocicco et al., 2011; Mastrocicco et al., 2012; Sbarbati, 2013).

L'acquifero principale è costituito da depositi sabbiosi e limoso-sabbiosi intercalati a locali livelli di limi (non influenti sulla circolazione idrica sotterranea) e presenta uno spessore variabile dai 25 ai 30 m. Tale acquifero è caratterizzato da condizioni libere e da una

conducibilità idraulica media, ottenuta tramite slug test, prove di portata e prove di laboratorio, pari a circa $2 \cdot 10^{-4}$ m/s con valori massimi nel settore sud-ovest ($5 \cdot 10^{-4}$ m/s) e valori minimi verso monte (10^{-5} m/s). L'alimentazione risulta proveniente da monte, sebbene siano presenti anche delle interazioni con i corpi idrici superficiali quali, il fiume Gela (con il quale ha limitati scambi) e il Canale Acqua-Mare (un canale artificiale presente all'interno dello stabilimento avente una circolazione opposta a quella naturale nel primo tratto e poi una circolazione in direzione ovest parallela alla linea di costa, in quanto preleva acqua dal mare che viene poi utilizzata per il raffreddamento dei macchinari posti all'interno dello stabilimento stesso e riversata infine nel fiume Gela). Il Canale Valle Priolo, presente nella zona centrale dello stabilimento, non sembra invece avere interferenze con l'acquifero principale dal momento che risulta secco per gran parte dell'anno. È proprio in questo acquifero, essendo il più superficiale, che si è registrata la contaminazione diffusa da idrocarburi (sia in fase libera che in fase disciolta), solventi clorurati, fertilizzanti agricoli e metalli pesanti.

Sotto l'acquifero principale è presente l'aquitard, costituito da argille limose e limi argillosi con uno spessore medio di circa 25 m che aumenta andando verso mare. Tale livello, caratterizzato da una conducibilità idraulica piuttosto bassa dell'ordine di 10^{-9} m/s (Bozzano et al., 2009) rappresenta il limite inferiore del flusso idrico sotterraneo e impedisce la connessione tra l'acquifero principale e quelli sottostanti. Al suo interno presenta inoltre, nella parte occidentale e in quella sud-orientale, un acquifero locale confinato, spesso circa 5 m, con una conducibilità idraulica dell'ordine di 10^{-4} m/s (Bozzano et al., 2009).

L'acquifero profondo, con uno spessore medio di 5 m, è invece costituito da livelli sabbioso-ghiaiosi ed è caratterizzato da una falda in pressione, confinata superiormente dall'aquitard e non alimentata dall'acquifero principale, come confermato dai livelli piezometrici misurati da 1.5 a 2.5 metri più alti rispetto all'acquifero principale. Anche verso mare l'acquifero risulta isolato dal momento che si presenta in condizioni artesiane. Il gradiente idraulico osservato è molto basso, pari a circa 0.2%, ad indicare che, sebbene l'alimentazione derivante dai settori della Piana di Gela posti a notevole distanza garantisca un potenziale piezometrico elevato, è caratterizzata da una portata limitata. Tale livello

acquifero non è però presente nella zona sud-orientale dove l'aquitard soprastante è in contatto diretto con l'aquiclude.

Infine l'aquiclude, che è costituito dalle Argille grigie e ha uno spessore superiore al centinaio di metri, rappresenta la base della sequenza stratigrafica e non ha un flusso idrico significativo al suo interno.

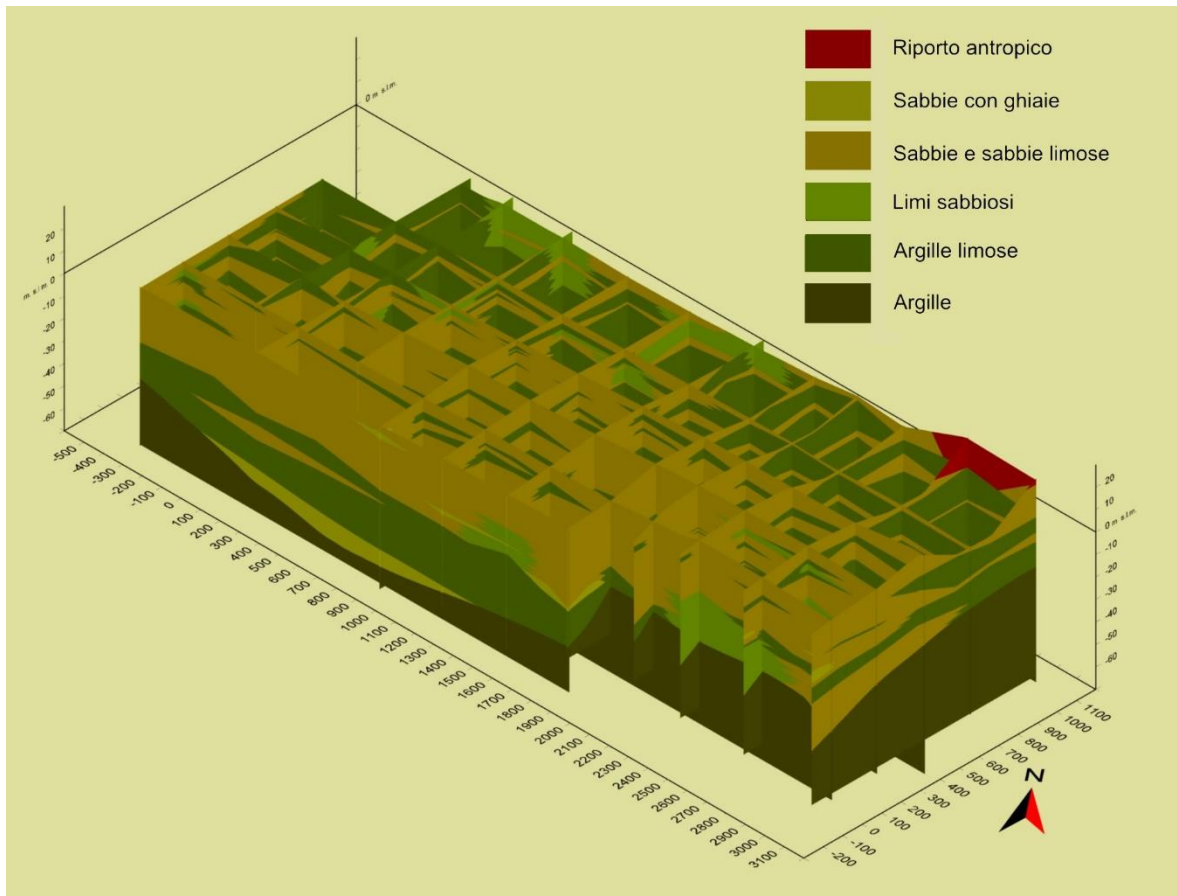


Figura 2.2 – Modello geologico-stratigrafico 3D dell'area sottostante lo stabilimento (modificato da Sbarbati, 2013)

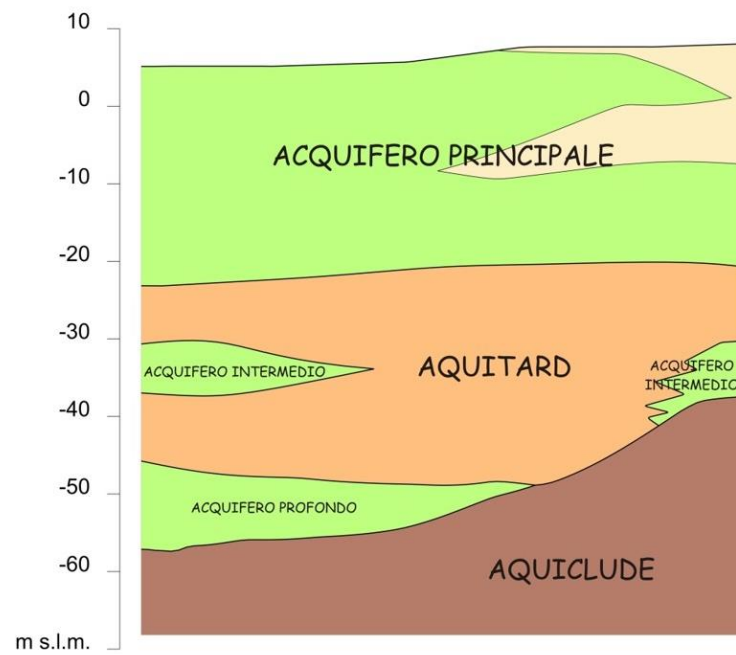
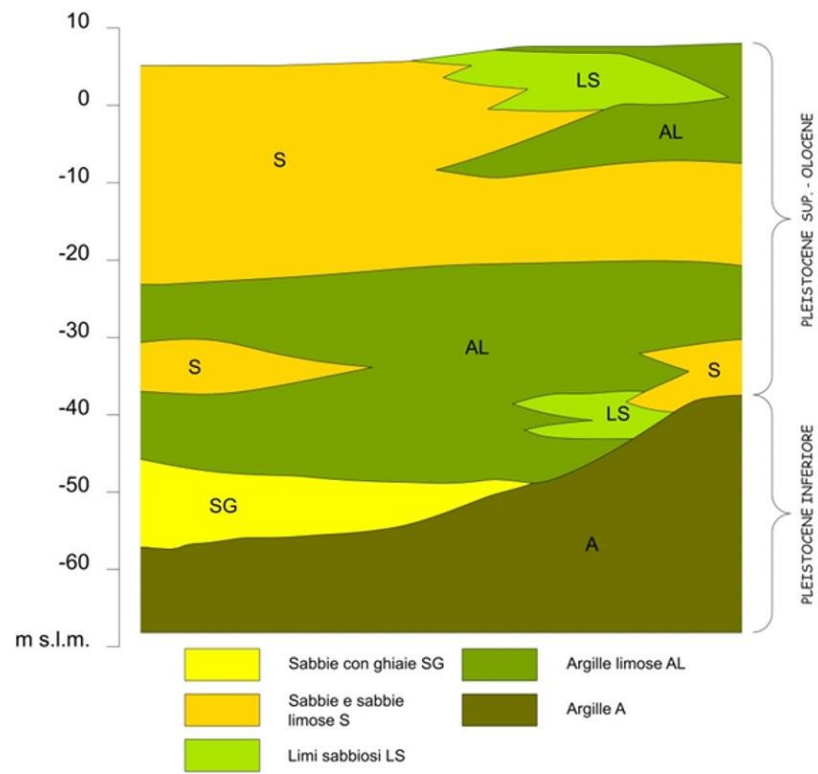


Figura 2.3 - Schema stratigrafico semplificato (in alto) e schema idrostratigrafico con l'individuazione dei diversi livelli acquiferi (in basso) (modificato da Sbarbati, 2013)

L'andamento piezometrico, ricostruito grazie alle campagne piezometriche svolte mensilmente sugli oltre 300 piezometri presenti nello stabilimento che intercettano l'acquifero principale, mostra un andamento principale verso mare con un gradiente idraulico medio pari allo 0.6% (valori intorno a 0.8% vengono registrati nella zona di monte, dove prevalgono i materiali a bassa permeabilità e valori minimi di 0.4% verso mare). Tale andamento risulta però influenzato localmente dalle interazioni con il Canale Acqua-Mare, con la barriera idraulica (che porta il gradiente idraulico in corrispondenza dei pozzi a valori massimi pari all'1%) e con la barriera fisica. Come si può vedere in figura 2.4, infatti, la presenza delle due barriere fa sì che si venga a creare una zona, più o meno parallela alla linea di costa, con valori piezometrici pari o inferiori a 0 m s.l.m. che testimoniano la buona tenuta del sistema di bonifica. Nella zona più prossima alla costa invece, si evidenziano valori più alti di 0 m s.l.m., che portano quindi all'istaurarsi di un gradiente idraulico inverso e di conseguenza ad una circolazione opposta a quella naturalmente presente nell'area (Colombani et al., 2014; Mastrocicco et al., 2012; Mastrocicco et al., 2013).

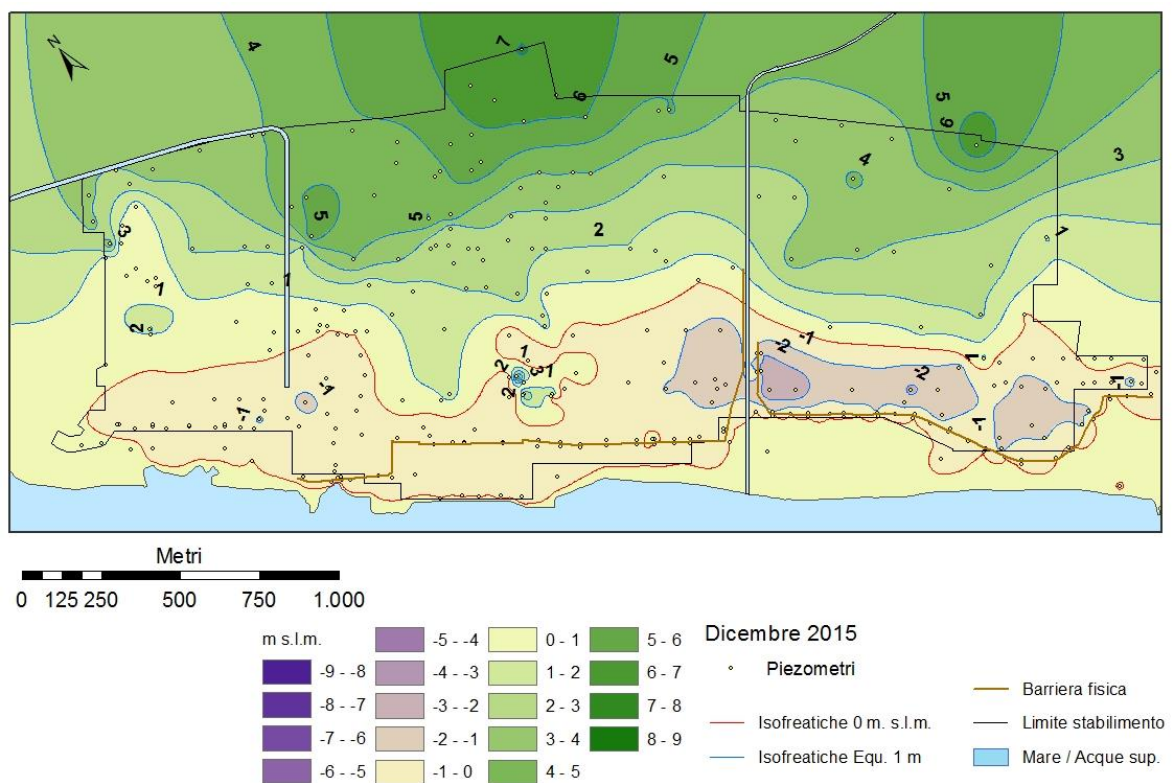


Figura 2.4 - Andamento piezometrico di Dicembre 2015 nel sito

La presenza delle due barriere influisce sulla circolazione idrica sotterranea in particolare nella zona occidentale, dove la barriera fisica non è immorsata nell'aquitard essendo questo troppo profondo. In tale zona infatti, l'effetto combinato della barriera fisica non immorsata e del contrasto di densità tra acqua dolce e acqua salata (dovuta all'intrusione salina facilitata dal pompaggio dei pozzi della barriera idraulica) porta alla formazione, a valle della barriera fisica, di una zona di stagnazione di acqua dolce contaminata, fluita precedentemente alla realizzazione dei pozzi. L'acqua dolce infatti, a causa della risalita del cuneo salino oltre la profondità della barriera fisica, non riesce a fluire verso i pozzi della barriera idraulica posti a monte e rimane quindi in questa zona dove presenta una mobilità estremamente ridotta (Sbarbati, 2013) (Fig. 2.5). Per garantire comunque la tenuta del sistema di bonifica, come detto, sono stati installati dei piezometri di pompaggio Hot Spot per il recupero delle acque contaminate presenti a valle della barriera, che vengono emunti a portate ridotte per evitare un eccessivo abbassamento della falda e mantenere il gradiente idraulico inverso.

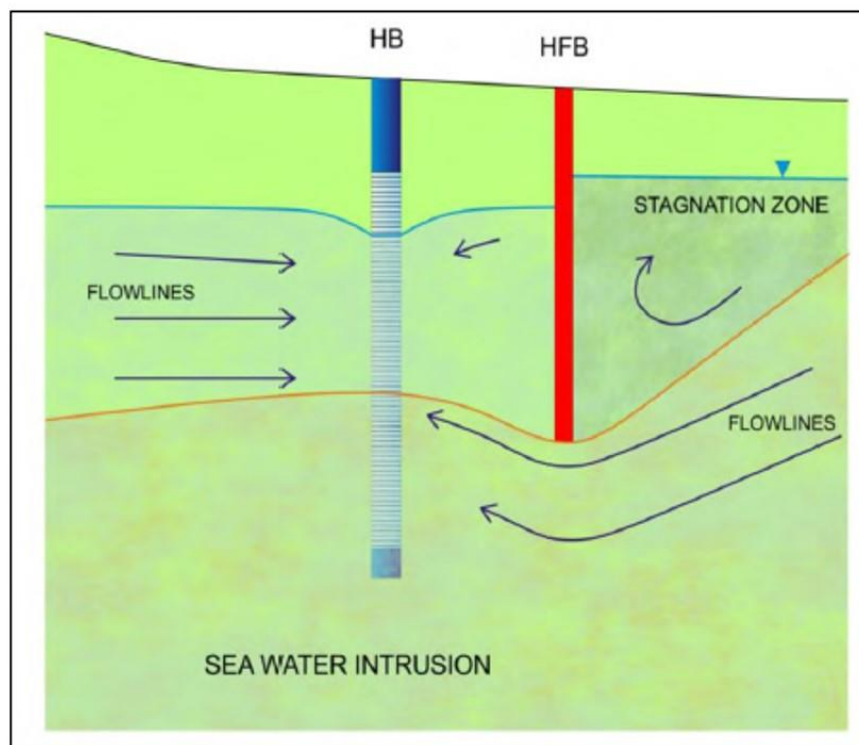


Figura 2.5 – Rappresentazione del flusso delle acque sotterranee in corrispondenza della barriera fisica e della barriera idraulica poste nella zona occidentale dello stabilimento. In blu è rappresentata la barriera idraulica e in rosso la barriera fisica (da Sbarbati, 2013)

2.3 Distribuzione della contaminazione e caratteristiche del prodotto

Il sito di Gela presenta una diffusa contaminazione da idrocarburi caratterizzata dalla presenza di LNAPL in fase libera che viene intercettato sia in numerosi piezometri di monitoraggio che in diversi pozzi di emungimento. Il prodotto risulta concentrato soprattutto nella parte centrale dello stabilimento e nella zona più sud-orientale, sempre a monte della barriera fisica, a testimonianza quindi della buona tenuta della stessa rispetto alla migrazione della fase libera.

La tipologia di prodotto presente varia dalle benzine (caratterizzate da oltre il 70% di composti idrocarburici C₆-C₉), alle miscele costituite da benzine e diesel, fino ai diesel (caratterizzati da oltre il 70% di composti idrocarburici C₁₀-C₃₀). Il tipo di prodotto presente nei vari punti di monitoraggio (pozzi e piezometri) non sempre si è mantenuto costante nel tempo, mentre spesso si è verificata un'evoluzione del tipo di prodotto dovuta anche ai processi di dissoluzione e degradazione che interessano la fase libera e che ha portato ad una variazione, nel corso del tempo, della tipologia di prodotto presente nel sito. L'osservazione di questa variazione è stata possibile grazie alle analisi del surnatante (fornite da Amec Foster Wheeler Italiana) che sono state svolte nel corso degli anni (2009, 2010, 2013, 2015) in alcuni dei punti di monitoraggio caratterizzati dalla presenza di LNAPL libero. Di seguito viene riportata la mappa con la distribuzione della tipologia di prodotto registrata nel 2013 (Fig. 2.6), periodo per il quale è stata effettuata la stima dei volumi. Come si può vedere in figura, nella campagna del 2013, nella zona sud-orientale (isola 32), il prodotto ha una composizione sostanzialmente rappresentata da diesel. Nell'area in corrispondenza del Canale Valle Priolo si hanno invece punti caratterizzati principalmente dalla presenza di diesel nella zona più a nord mentre nella zona centrale e meridionale i punti sono caratterizzati da miscele di benzine e diesel o solo da benzine. Nella parte più occidentale dello stabilimento, in cui si registra la presenza di surnatante, si osserva la presenza principalmente di diesel, ad eccezione di tre punti in cui sono presenti miscele di benzine e diesel e di un punto, vicino al Canale Acqua-Mare, dove sono presenti benzine.

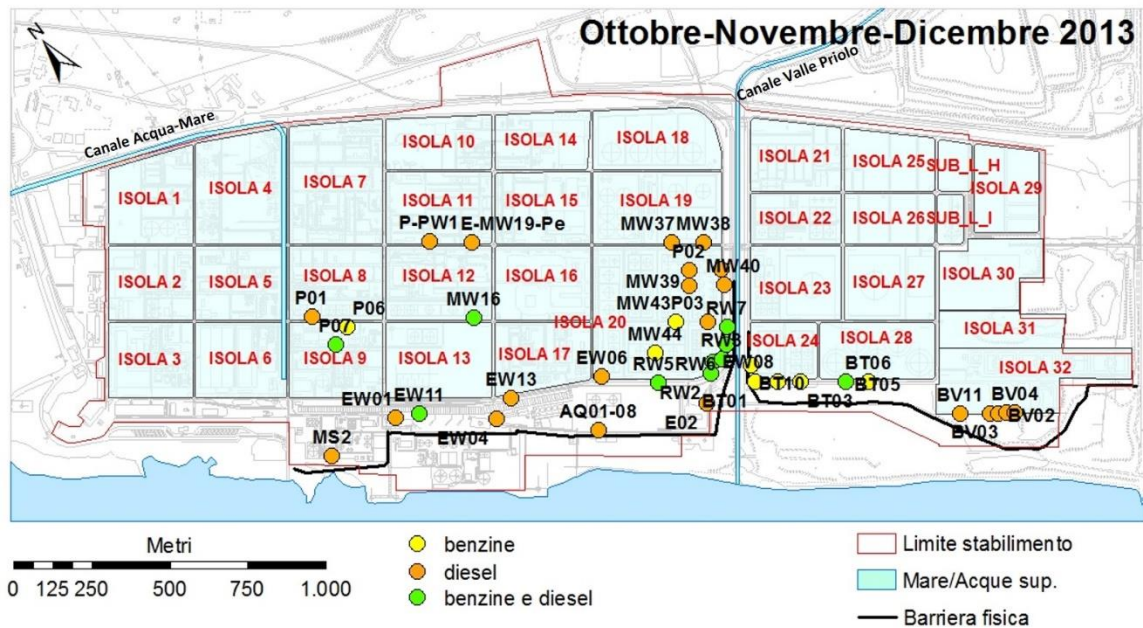


Figura 2.6 - Distribuzione della tipologia di prodotto libero registrato nella campagna di ottobre-novembre-dicembre 2013. In giallo sono indicati i punti di monitoraggio con le benzine (>70% di C₆-C₉), in arancione i punti di monitoraggio con il diesel (>70% di C₁₀-C₃₀) e in verde i punti di monitoraggio in cui si hanno miscele di benzine e diesel

L'analisi della variazione della tipologia di prodotto nel corso del tempo è importante, come verrà poi spiegato nei paragrafi successivi, per quantificare i volumi di LNAPL libero presenti nel sito, pertanto, quando si effettua la misura degli spessori di prodotto presente è bene realizzare contemporaneamente anche il campionamento del surnatante, al fine di analizzarne la composizione.

Un altro aspetto da valutare, soprattutto per il Modello dell'Equilibrio Verticale che verrà poi usato per il calcolo dei volumi di prodotto libero presente nel sito (paragrafo 2.4.2), è la condizione in cui si trova il prodotto, vale a dire se è in condizioni libere, confinate o sospese. La presenza di prodotto in condizioni confinate o sospese, porta infatti a misurare nel piezometro uno spessore apparente diverso rispetto allo spessore reale presente nella formazione (decisamente maggiore nel caso delle condizioni confinate) con la conseguente sovrastima del volume di prodotto presente nel sito e del volume effettivamente recuperabile (Kahraman, 2013). Per individuare in quale condizione si trova il prodotto è possibile analizzare tramite un grafico (idrogramma) l'andamento dello spessore del prodotto e della tavola d'acqua nel tempo o ricostruire il Diagnostic Gauge Plot (DGP) (Fig.

2.7), vale a dire un grafico in cui vengono riportati gli andamenti delle interfacce aria/LNAPL (AOI) e LNAPL/acqua (OWI) e del livello di falda corretto (CGWS) (cioè considerando l'effetto del peso del prodotto soprastante sulla soggiacenza della falda registrata) in funzione dello spessore del prodotto (Kahraman, 2013). Nel primo caso il prodotto è definito in condizioni libere se si evidenzia una correlazione inversa tra gli spessori apparenti di LNAPL misurati nel punto di monitoraggio e i livelli di falda; è invece in condizioni confinate se la correlazione tra lo spessore apparente e i livelli di falda è diretta. Nel caso dei Diagnostic Gauge Plots il prodotto verrà definito in condizioni libere, confinate o sospese, in base a quello che è l'andamento dello spessore del prodotto, della tavola d'acqua e delle varie interfacce, come è riportato in figura 2.8.

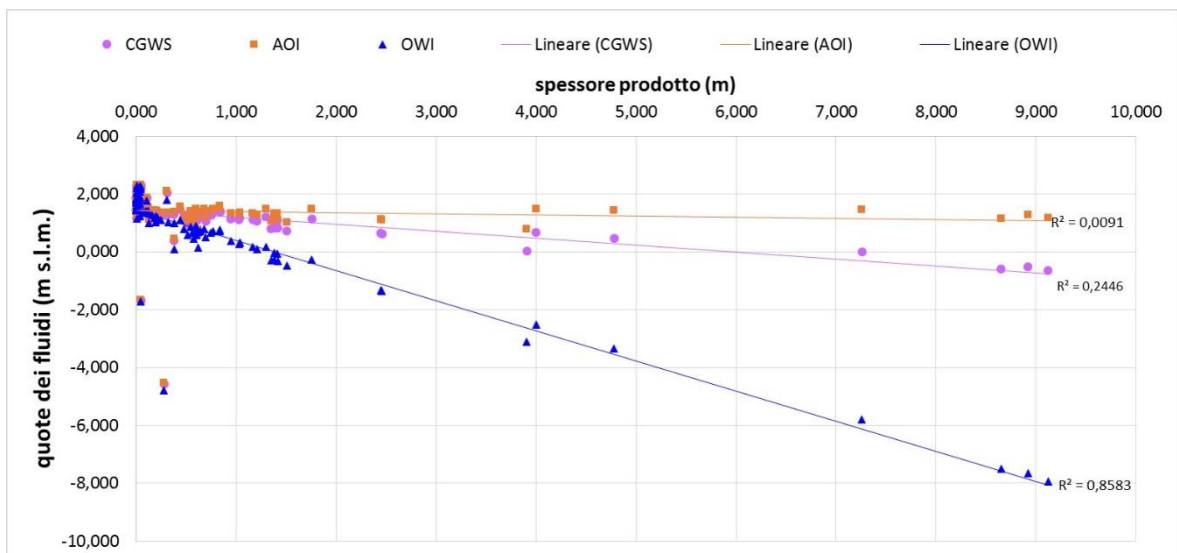


Figura 2.7 – Esempio di Diagnostic Gauge Plot. In viola è indicata la falda corretta (CGWS), in arancione è indicata l'interfaccia aria/LNAPL (AOI) e in blu l'interfaccia LNAPL/acqua (OWI)

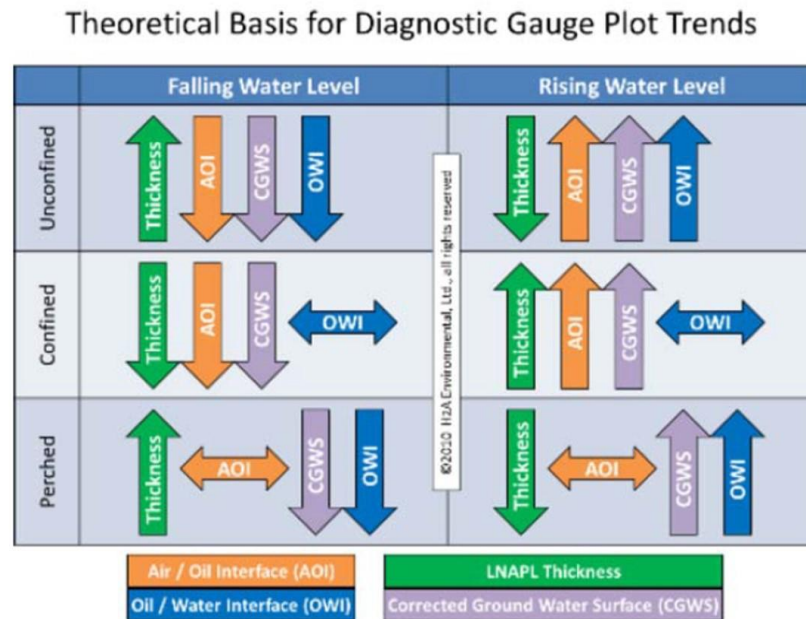


Figura 2.8 – Definizione delle condizioni del prodotto in funzione dell'andamento dello spessore del prodotto (in verde), dell'interfaccia aria/LNAPL (in arancione), della superficie piezometrica corretta (in viola) e dell'interfaccia LNAPL/acqua (in blu) (da ANSR, 2011)

Il prodotto è in condizione libere se lo spessore del prodotto aumenta nel tempo e se nel grafico DGP tutte e tre le linee (interfaccia aria/LNAPL, interfaccia LNAPL/acqua e piezometria corretta) hanno un andamento negativo, al contrario se lo spessore del prodotto diminuisce, le tre linee devono avere andamento positivo. Il prodotto è invece confinato se il suo spessore diminuisce e anche AOI e CGWS hanno andamento negativo, mentre OWI è stazionario; oppure se lo spessore aumenta e AOI e CGWS aumentano, mentre OWI rimane sempre stazionario. Infine, il prodotto è sospeso se l'interfaccia aria/LNAPL è costante e spessore del prodotto e CGWS e OWI hanno verso opposto, ovvero se lo spessore aumenta le altre due devono avere andamento negativo e viceversa (ANSR, 2011).

Sulla base di quanto affermato sopra, sono stati ricostruiti gli idrogrammi e i Diagnostic Gauge Plots per i piezometri in cui a giugno 2013 è stata riscontrata la presenza di surnatante (Fig. 2.9). La scelta di concentrare l'attenzione su questo periodo è stata dettata dal fatto che, nel momento in cui sono iniziate le analisi dei dati e le stime dei volumi di LNAPL presente nel sito, i dati per questo periodo erano quelli più recenti disponibili e più completi.

La correzione del livello di falda è stata effettuata attraverso l'equazione 2.1:

$$CGWS = GWS + (PT \cdot \rho) \quad (2.1)$$

dove CGWS (m s.l.m.) è la quota della falda corretta, GWS (m s.l.m.) è la quota della falda così come misurata durante la campagna piezometrica, PT (m) è lo spessore del prodotto misurato durante la campagna e ρ è la densità del LNAPL, che in questo caso è assunta pari a $0,8 \text{ g/cm}^3$ che è il valore medio calcolato sulla base delle densità misurate nei vari campioni di prodotto libero prelevati nel sito. La scelta del valore medio è dovuta al fatto che, come visto sopra, la composizione del surnatante cambia nel tempo e quindi si preferisce usare un valore medio così da avere valori tra loro confrontabili.

Come si può vedere in Fig. 2.10, i Diagnostic Gauge Plots ricostruiti non sempre permettono con certezza di individuare la condizione in cui si trova il prodotto; infatti in alcuni casi, sebbene ci siano degli andamenti che indicherebbero il prodotto come in condizioni non confinate (aumento dello spessore di prodotto misurato nel piezometro e diminuzione dei livelli di CGWS, AOI e OWI), ipotesi indicata anche dagli andamenti riportati nell'idrogramma (relazione inversa tra il livello di CGWS e lo spessore misurato nel piezometro), non è possibile affermare questo con certezza per via dei valori di R^2 estremamente bassi ad indicare una ridotta correlazione tra i dati. Questa carenza di correlazione può essere dovuta a vari fattori quali: valori influenzati da azioni svolte nei punti di monitoraggio poco prima delle misure (come ad esempio aggotamento del prodotto), errori di misura e assenza di dati per alcuni periodi. Nei casi in cui invece è stato possibile interpretare i grafici (Fig. 2.11), si nota come in tutti i piezometri il prodotto si trovi in condizioni non confinate (aumento dello spessore di prodotto misurato nel piezometro e diminuzione dei livelli di CGWS, AOI e OWI nel DGP e relazione inversa tra lo spessore e il livello di CGWS nell'idrogramma), in accordo anche con quanto previsto dal modello idrogeologico concettuale, il quale prevede che la falda impattata, presente nell'acquifero principale, sia in condizioni libere. Solo il piezometro E-MW36 sembrerebbe avere nel DGP degli andamenti tali da poter ipotizzare la presenza di condizioni sospese (aumento dello spessore di prodotto, andamento costante di AOI e diminuzione dei livelli di CGWS e OWI) (Fig. 2.12), ma poiché i valori di R^2 sono piuttosto bassi, soprattutto per quanto riguarda l'interfaccia aria/LNAPL, e gli andamenti nell'idrogramma sembrerebbero non essere in accordo con ciò, si è preferito, in via cautelativa, considerare anche questo in condizioni libere per il calcolo dei volumi di prodotto come poi descritto nei paragrafi

successivi. Dal momento che i dati necessari per la ricostruzione di entrambi i grafici (idrogramma e DGP) sono gli stessi, è consigliabile analizzarli sempre entrambi e, nel caso in cui, come si è visto per il piezometro E-MW36, i coefficienti di correlazione nel DGP mostrino una scarsa correlazione tra i valori misurati e, l'interpretazione dell'idrogramma porti ad individuare una condizione diversa da quanto suggerito dal DGP, è opportuno, in via cautelativa, considerare il prodotto presente nel punto nella condizione più conservativa possibile tra le due suggerite dai grafici, questo al fine di evitare possibili sottostime dei volumi presenti.

Per quanto riguarda gli spessori di prodotto misurati nei piezometri a giugno 2013, dalla figura 2.13, si vede come la maggior parte dei punti presenti valori inferiori al metro (3° quartile = 0.65 m) e solo in quattro casi, il prodotto misurato è al di sopra di questo valore; inoltre quasi la metà dei punti presenta spessori pari o inferiori ai 20 cm. Come si può vedere inoltre, gli spessori non risultano distribuiti in maniera omogenea, dal momento che possono esserci punti con spessori notevoli posti molto vicini a punti con spessori quasi trascurabili.

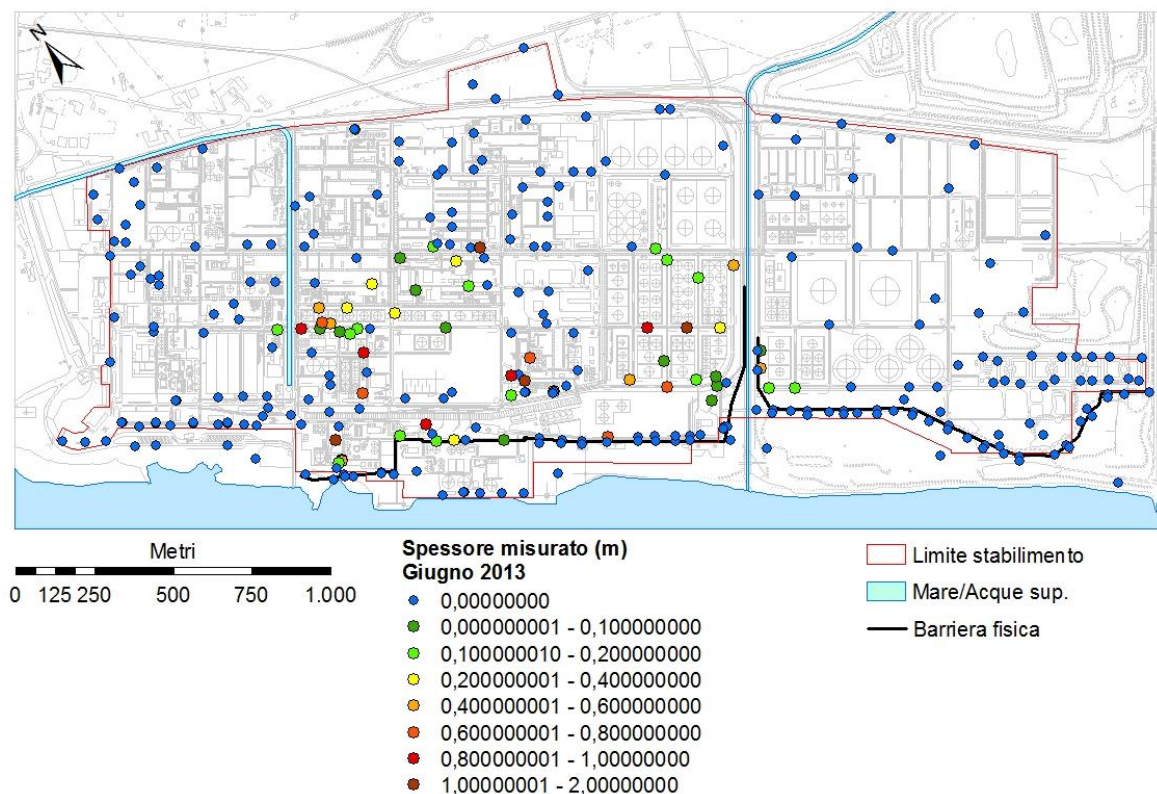


Figura 2.9 - Distribuzione dello spessore di prodotto libero misurato nei piezometri a giugno 2013

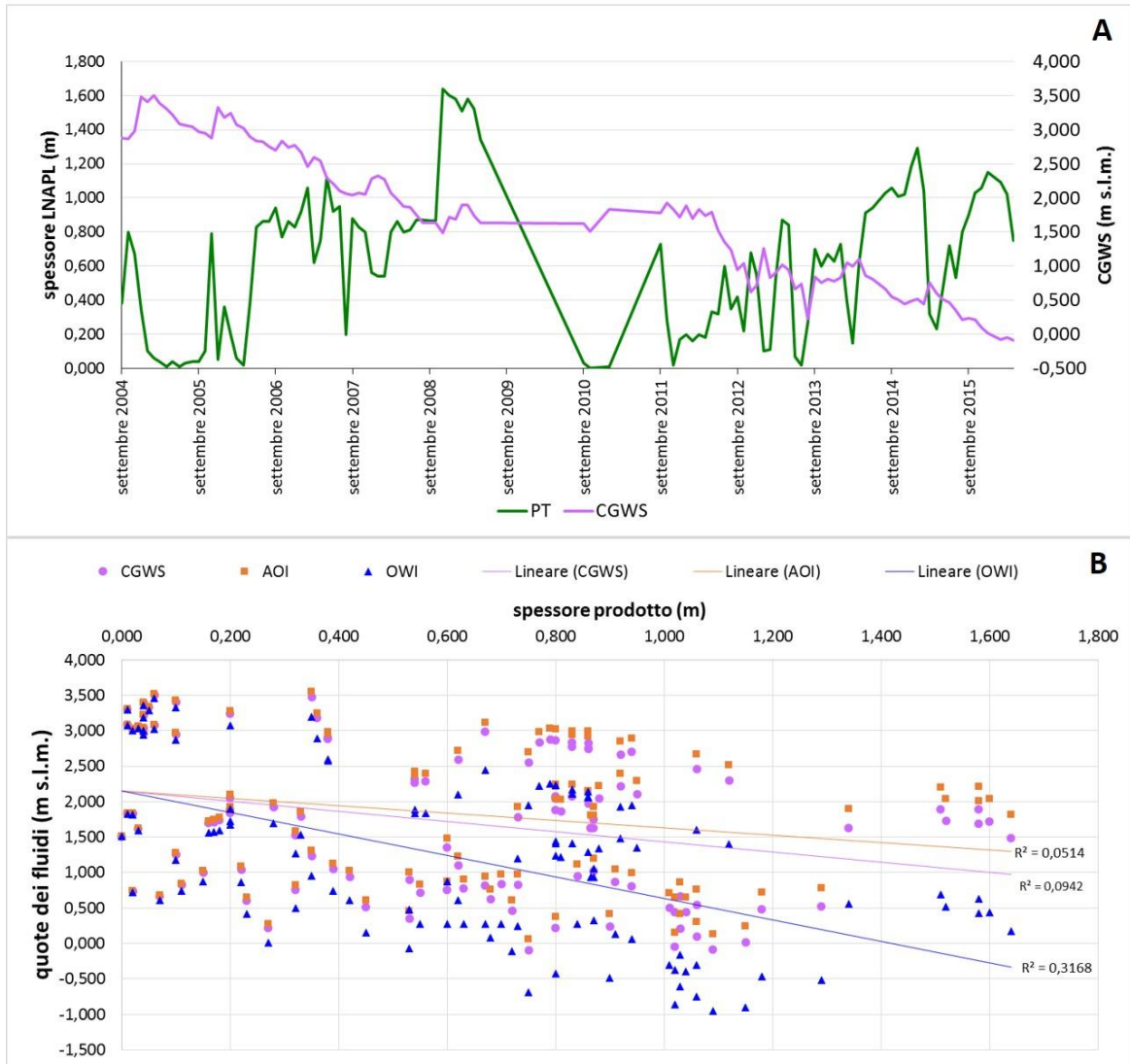


Figura 2.10 - A) Andamento nel tempo dello spessore del prodotto e della superficie piezometrica corretta per il piezometro I-MW15. In verde è indicato lo spessore del prodotto (PT) e in viola la superficie piezometrica corretta (CGWS). B) Diagnostic Gauge Plot (DGP) per il piezometro I-MW15. In viola è indicata CGWS, in arancione è indicata l'interfaccia aria/LNAPL (AOI) e in blu l'interfaccia LNAPL/acqua (OWI)

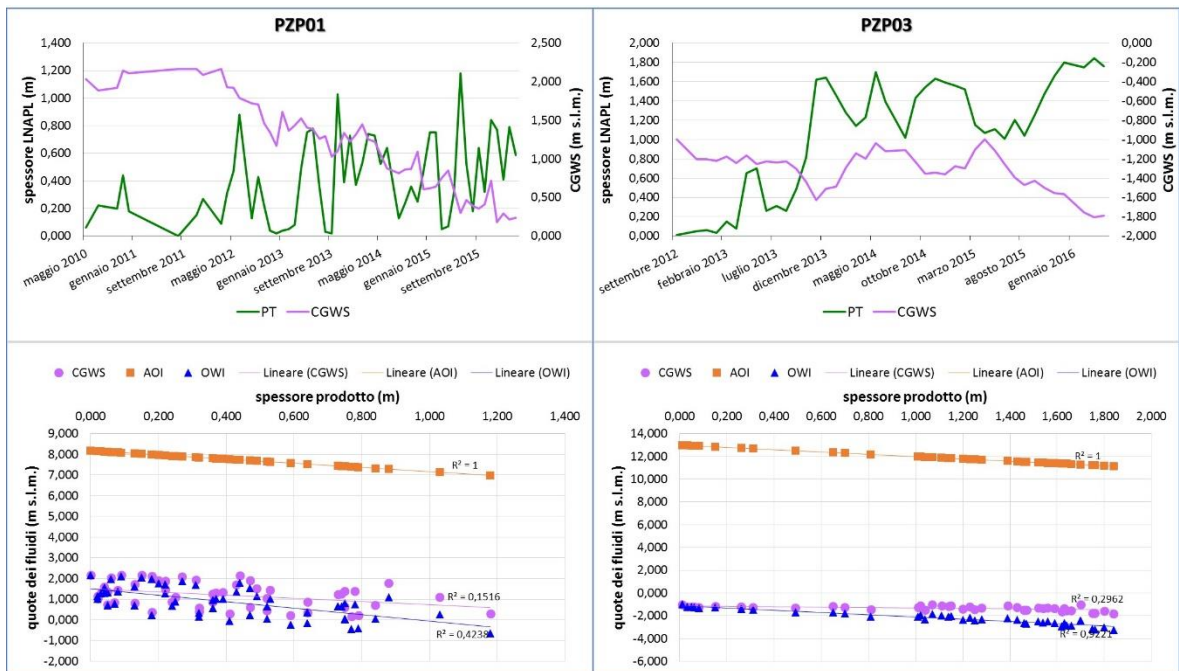


Figura 2.11 – In alto sono riportati i grafici dell'andamento nel tempo dello spessore del prodotto e della superficie piezometrica corretta per i piezometri PZP01 e PZP03. In verde è indicato lo spessore del prodotto (PT) e in viola la superficie piezometrica corretta (CGWS). In basso sono riportati, per gli stessi piezometri, i Diagnostic Gauge Plots (DGP). In viola è indicata CGWS, in arancione è indicata l'interfaccia aria/LNAPL (AOI) e in blu l'interfaccia LNAPL/acqua (OWI)

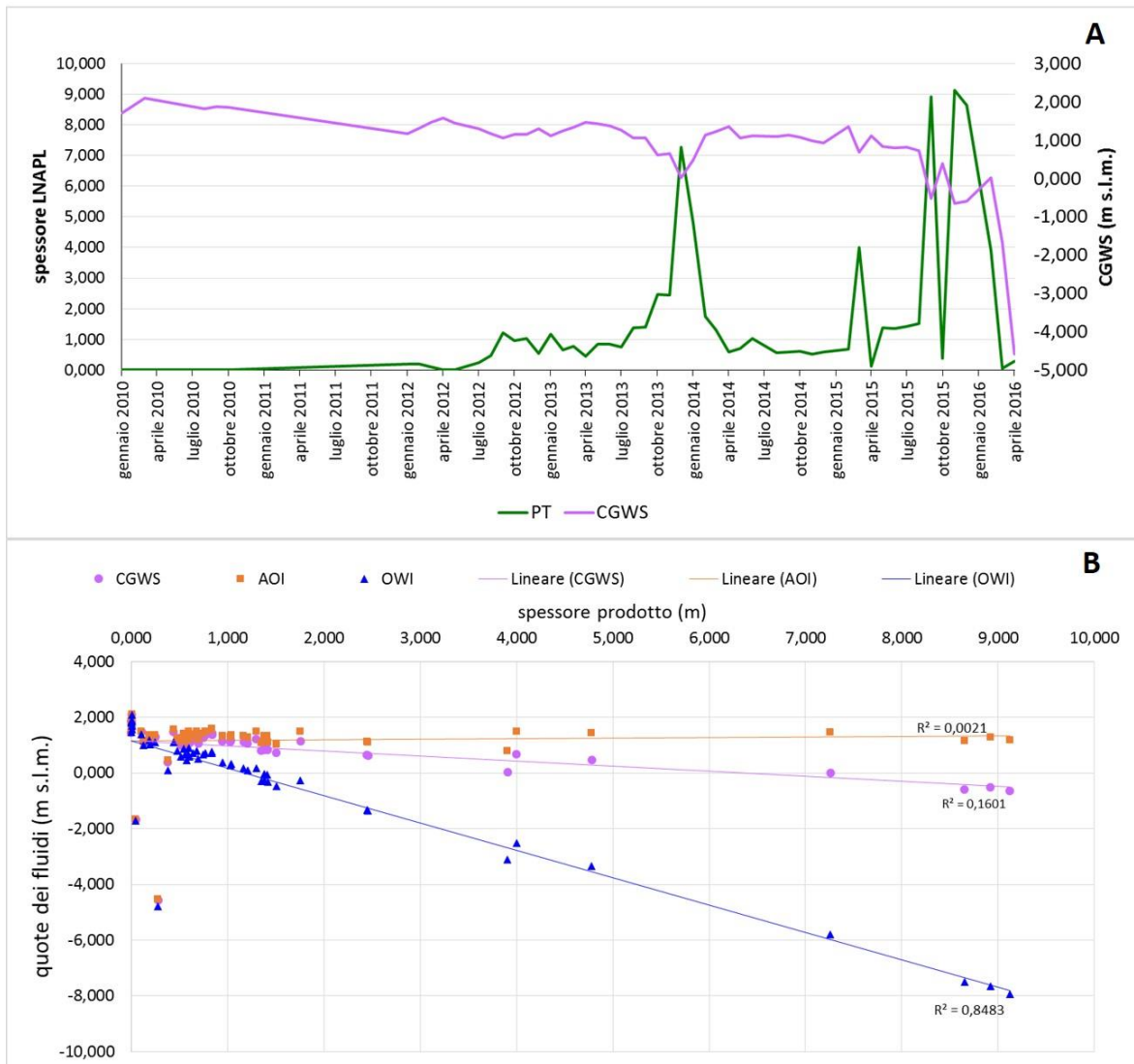


Figura 2.12 - A) Andamento nel tempo dello spessore del prodotto e della superficie piezometrica corretta per il piezometro E-MW36. In verde è indicato lo spessore del prodotto (PT) e in viola la superficie piezometrica corretta (CGWS). B) Diagnostic Gauge Plot (DGP) per il piezometro E-MW36. In viola è indicata CGWS, in arancione è indicata l'interfaccia aria/LNAPL (AOI) e in blu l'interfaccia LNAPL/acqua (OWI)

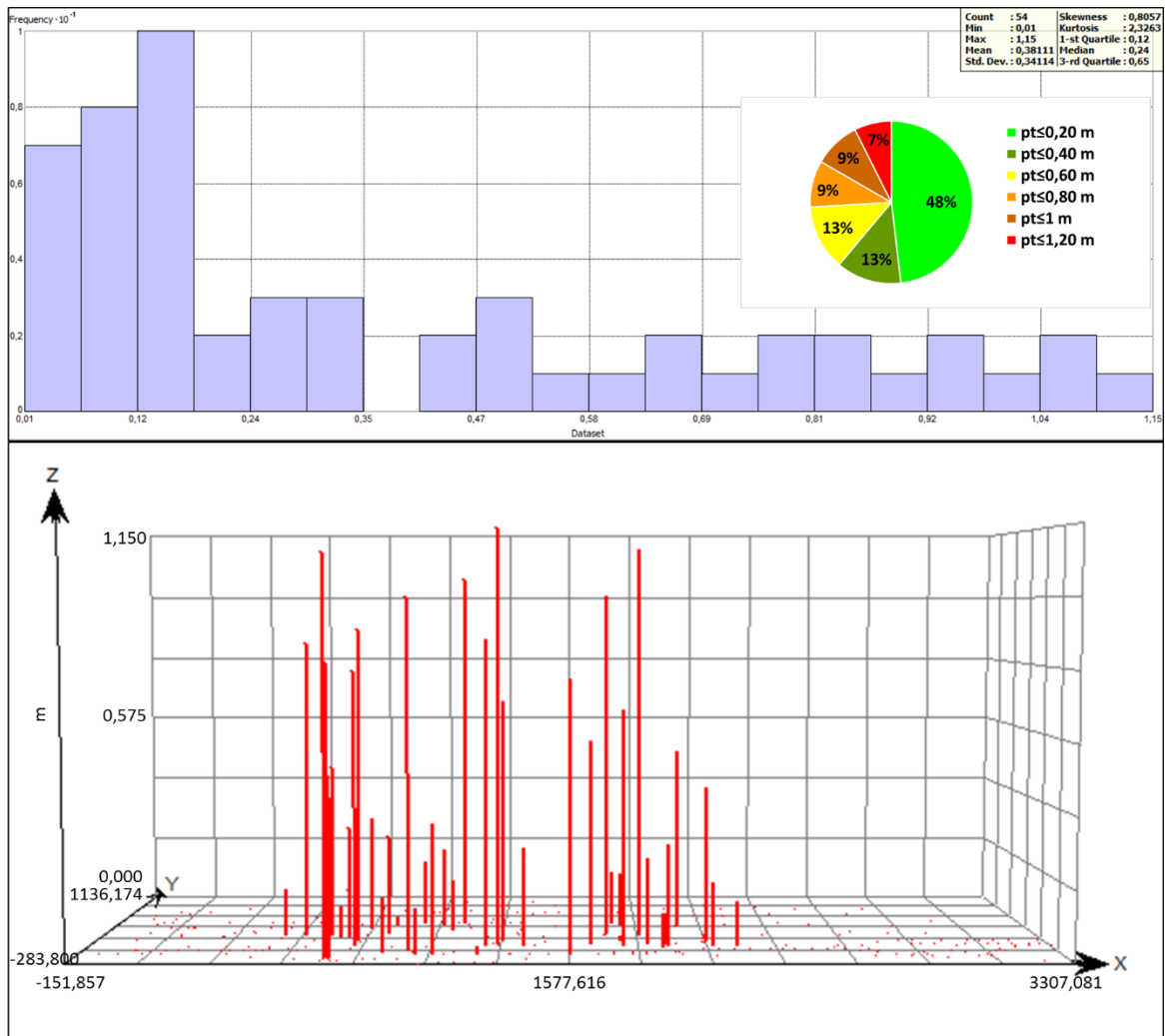


Figura 2.13 - Istogramma della distribuzione degli spessori misurati nei piezometri a giugno 2013 e grafico a torta (in alto) e rappresentazione 3D degli spessori misurati (in basso)

2.4 Metodi per il calcolo dei volumi di LNAPL

La delimitazione e la stima del volume di idrocarburi in fase libera presenti nel sito dovrebbero essere il primo e cruciale step nella realizzazione di una bonifica. Questa valutazione permette infatti di individuare il tipo e l'estensione dell'area da bonificare, nonché le tecnologie di bonifica da utilizzare.

La stima di tale volume risulta però controversa soprattutto a causa dell'esistenza di due diversi modelli (Modello del Pancake e Modello dell'Equilibrio Verticale) che descrivono la presenza di LNAPL in fase libera nel sottosuolo. Questi due modelli si differenziano

fondamentalmente per il modo in cui assumono la distribuzione del prodotto nel sottosuolo.

2.4.1 Modello del Pancake

Secondo il Modello del Pancake, la migrazione del LNAPL sulla tavola d'acqua e la sua espansione laterale lungo la frangia capillare portano alla formazione di una sacca in galleggiamento caratterizzata da una saturazione uniforme e costante (Baldi e Pacciani, 1997; CL:AIRE, 2014). In particolare, poiché l'idrocarburo e l'acqua sono liquidi immiscibili tra loro, la fase libera rimane sospesa sulla frangia capillare al di sopra della tavola d'acqua e questo fa sì che lo spessore misurato all'interno del punto di monitoraggio sia uno spessore apparente e non lo spessore reale presente nella formazione (Dippenaar et al., 2005; Gruszczenski, 1987; Testa e Paczkowski, 1989). La realizzazione di un pozzo crea infatti un macroporo che impedisce la risalita capillare all'interno del pozzo stesso, creando quindi una zona anomala all'interno dell'acquifero in cui si ha ancora la frangia capillare nella formazione, mentre nel pozzo non è più presente. È proprio questa assenza di frangia capillare nel punto di monitoraggio che fa sì che la tavola d'acqua al suo interno si venga a trovare più bassa rispetto alle zone circostanti facilitando quindi il fluire del prodotto all'interno del pozzo con la conseguente formazione di uno spessore esagerato dell'idrocarburo al suo interno (Hughes et al., 1988). Il peso dell'idrocarburo fa poi deprimere ulteriormente la falda nel pozzo e quindi si ha uno spessore apparente maggiore di quello realmente presente nella formazione. Lo spessore misurato o apparente però non è dipendente soltanto dalla frangia capillare, ma anche dallo spessore reale presente nella formazione. In particolare, nei casi in cui si hanno spessori ridotti di idrocarburi, l'errore tra lo spessore apparente nel pozzo e lo spessore reale nella formazione può essere più pronunciato che in aree con spessori maggiori. Lo spessore apparente è inoltre influenzato da diversi fattori quali: la presenza di strati sospesi in cui può essere presente LNAPL in fase libera, la fluttuazione della tavola d'acqua, la granulometria dell'acquifero che influenza l'altezza della frangia capillare e la densità del prodotto (Baldi e Pacciani, 1997; Testa e Paczkowski, 1989). Dal momento che secondo il Modello del Pancake c'è differenza tra i due spessori (reale e apparente) è necessario ricorrere all'utilizzo di fattori di correzione per poter calcolare quello che è lo spessore reale presente nell'acquifero e quindi il volume reale. Da letteratura si vede come diversi autori abbiano effettuato vari esperimenti nel

corso del tempo per poter individuare questi fattori di correzione. Per esempio De Pastrovich et al. (1979), utilizzando il semplice bilancio delle forze, affermano che lo spessore misurato nei pozzi di monitoraggio è approssimativamente quattro volte lo spessore presente nel suolo contaminato. Hall et al. (1984) hanno studiato in laboratorio la relazione tra lo spessore dell'olio nel mezzo poroso e quello in un pozzo di osservazione aggiungendo incrementalmente olio al mezzo poroso sabbioso impaccato in vasche. Così facendo hanno osservato che raggiunto un volume critico, che varia in funzione del tipo di terreno, il rapporto tra i due spessori è di 1:1. Le loro osservazioni pertanto non sono in accordo con quanto affermato da De Pastrovich et al. (1979) e quindi, conseguentemente, hanno affermato che lo spessore di idrocarburo nei terreni può essere stimato a partire dallo spessore misurato nel pozzo applicando un fattore di correzione dipendente dal mezzo poroso, ma non propongono comunque una tecnica per valutare questo fattore di correzione a partire dalle proprietà del suolo (Saleem et al., 2004). Altri autori come Testa e Paczkowski (1989) affermano che lo spessore apparente misurato nel pozzo è funzione della frangia capillare e del tipo di prodotto, pertanto propongono un approccio empirico in cui allo spessore misurato viene applicato un fattore di correzione che tiene conto dell'altezza della frangia capillare.

Oltre che dagli esperimenti di laboratorio, lo spessore reale della formazione può essere ottenuto attraverso test di campo, come carotaggi, recharge test o baildown test.

I carotaggi prevedono il campionamento del terreno impattato dalla contaminazione e la successiva analisi in laboratorio (tramite luce ultravioletta) volta ad individuare la presenza di LNAPL all'interno del campione. Il carotaggio deve essere effettuato preferibilmente a secco e in maniera continua prelevando, una volta che si conosce indicativamente la profondità a cui si trova la contaminazione, i campioni nella zona sopra all'interfaccia aria/LNAPL, nella zona in cui si ha LNAPL libero e nella zona satura di acqua (Hughes et al., 1988). Lo spessore di acquifero impattato che si ottiene da questo tipo di analisi è generalmente maggiore di quello reale, questo perché al di sopra dello strato interessato dal LNAPL libero si viene a creare una zona capillare aria/LNAPL in cui nella parte più bassa si può avere una saturazione pari al 100% di LNAPL che porta quindi a non distinguere la zona capillare dalla zona in cui si ha LNAPL libero. Inoltre tra lo strato di LNAPL libero e l'acqua sottostante è presente la frangia capillare che, in seguito a fluttuazioni della tavola

d'acqua, può portare lo strato di LNAPL a muoversi lungo la verticale e quindi a “spalmare” il LNAPL in un ampio intervallo. La combinazione di questi due effetti porta quindi, come detto, a sovrastimare lo spessore di terreno realmente impattato, ma quando l'esagerazione dello spessore di LNAPL misurato nei pozzi è elevata, la sovrastima dovuta al carotaggio non è così eccessiva e lo spessore che viene restituito da questo tipo di analisi è più vicino allo spessore reale di quanto non lo sia quello misurato nel pozzo (Hughes et al., 1988).

Il recharge test si usa invece quando non si conosce la profondità a cui si trova l'interfaccia LNAPL/acqua all'interno della formazione. Tale procedura prevede prima di tutto il pompaggio dei pozzi per diversi giorni con portata di LNAPL costante. Durante questa fase si deve estrarre soltanto il prodotto libero e mantenere all'interno del pozzo lo spessore di LNAPL più piccolo possibile fino a quando non vengono raggiunte le condizioni di stabilità (Baldi e Pacciani, 1997; Hughes et al., 1988). Una volta terminato lo svuotamento, mentre il pozzo si ricarica, si deve registrare l'andamento nel tempo dell'interfaccia aria/LNAPL e quindi costruire il grafico profondità-tempo. Dal grafico (Fig. 2.14) deve essere ricavato il punto di inflessione (che rappresenta il punto in cui il tasso di ricarica comincia a diminuire) e H_c , ovvero la differenza tra la profondità che si ha in corrispondenza del punto di inflessione e la profondità alla quale si stabilizza l'interfaccia aria/LNAPL. Ottenuti questi due valori, e conoscendo la densità del prodotto (ρ), lo spessore di LNAPL libero (h) presente nella formazione può essere ricavato attraverso la formula:

$$h = \frac{H_c}{(1 - \rho)} \quad (2.2)$$

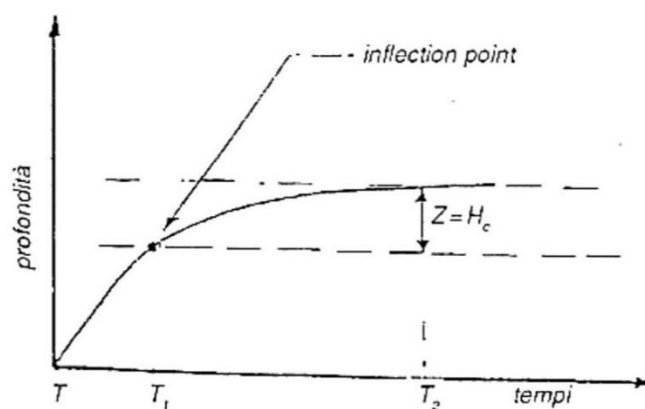


Figura 2.14 - Grafico profondità interfaccia aria/LNAPL – tempo ottenuto durante un recharge test (da Baldi e Pacciani, 1997)

La procedura per il baildown test è simile a quella usata per le prove di permeabilità in situ (slug test) e richiede la misura dello spessore iniziale apparente di prodotto nel pozzo di monitoraggio. Fatto ciò si prosegue con la prova che consiste nella rimozione del prodotto presente nel pozzo fino a quando non è rimosso tutto o fino a quando non si ha più riduzione dello spessore (Gruszczenski, 1987), e con la misura nel tempo della profondità dell'interfaccia aria/LNAPL e dell'interfaccia LNAPL/acqua da cui si ottiene per differenza lo spessore del prodotto. Il test si considera completo quando i livelli del pozzo si sono stabilizzati per tre misure consecutive o se è trascorso un tempo significativo e i livelli hanno raggiunto il 90% delle misure originali. Durante il recupero dei livelli si osserverà una prima fase in cui il livello dell'interfaccia LNAPL/acqua aumenta e una seconda fase in cui tale livello scenderà sotto effetto del peso del prodotto che si è accumulato nuovamente nel pozzo (Fig. 2.15). Il punto in cui il grafico della profondità dell'interfaccia LNAPL/acqua in funzione del tempo cambia da un'inclinazione positiva ad una negativa viene definito punto di inflessione e a tale punto lo spessore misurato è considerato uguale allo spessore reale (Gruszczenski, 1987). Inoltre, sottraendo lo spessore così ottenuto, alla differenza tra l'interfaccia LNAPL/acqua misurata al punto di inflessione e il livello del prodotto stabilizzato, si ottiene l'altezza della frangia capillare (Gruszczenski, 1987). Secondo Hughes et al. (1988) invece lo spessore reale di prodotto presente nella formazione è dato dalla differenza tra il punto di inflessione della curva rappresentante l'interfaccia LNAPL/acqua e il livello iniziale del prodotto in condizioni statiche (Iwakun et al., 2010). La scelta tra i due metodi di calcolo dello spessore proposti da Gruszczenski o Hughes dipende dal modo in cui è stato effettuato il baildown test; infatti si applica Hughes nel caso in cui durante il test venga estratto soltanto il surnatante, si applica invece Gruszczenski quando insieme al contaminante viene estratta anche l'acqua. Una volta ottenuto lo spessore reale nei pozzi in cui è stato effettuato il baildown test, generalmente si calcola il fattore di correzione (exaggeration) che viene applicato agli altri pozzi permettendo così di correggere lo spessore apparente misurato nel pozzo e ottenere lo spessore reale presente nella formazione. Hughes et al. (1988) affermano però che tale metodo può in realtà portare a degli errori, dal momento che nei siti generalmente si ha un'ampia varietà di granulometrie e quindi di altezze capillari e una varietà di tipo di contaminante e quindi di pesi specifici.

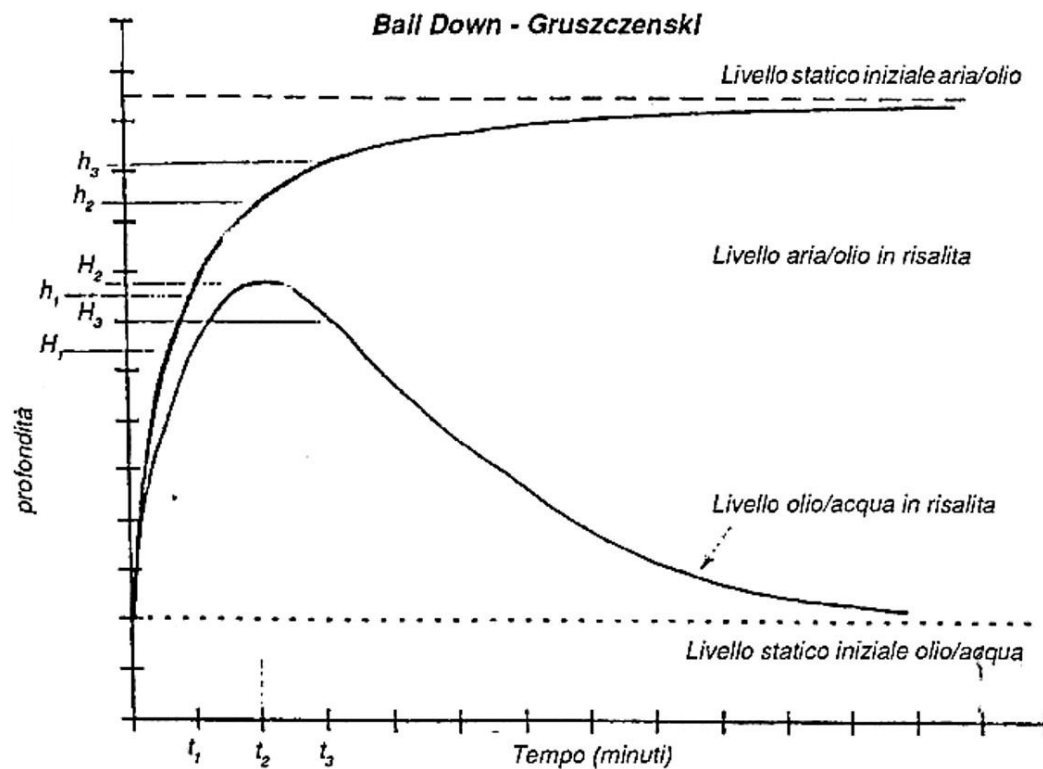


Figura 2.15 - Grafico delle interfacce aria/LNAPL e LNAPL/acqua misurate durante il baildown test effettuato secondo il metodo di Gruszczenski (da Baldi e Pacciani, 1997)

2.4.2 Modello dell'Equilibrio Verticale

Il Modello dell'Equilibrio Verticale, che può essere applicato quando non si hanno più perdite di contaminante (Lundegard e Mudford, 1998), assume che non vi sia uno strato discreto di LNAPL che fluttua sulla tavola d'acqua, ma che il LNAPL possa penetrare anche sotto la tavola d'acqua stessa. Inoltre, la frazione dei pori occupata dal LNAPL risulta essere minore del 100%, a causa della presenza degli altri fluidi (aria e acqua), e varia con la profondità (ITRC, 2009; Lundegard e Mudford, 1998). L'andamento della saturazione del LNAPL nel sottosuolo viene rappresentata dalle curve di saturazione, le quali presenteranno un aspetto più o meno lineare a seconda che ci si trovi in terreni omogenei o eterogenei. Nel primo caso la curva di saturazione del LNAPL avrà un andamento piuttosto lineare cosiddetto a pinna di squalo, con saturazioni massime all'interfaccia aria/LNAPL; nel secondo caso invece l'andamento del profilo di saturazione sarà più articolato e la distribuzione del LNAPL sarà influenzata dalle eterogeneità del terreno (Fig. 2.16). Secondo il Modello dell'Equilibrio Verticale, quindi, la relazione tra lo spessore di

LNAPL nel pozzo e il volume di prodotto per unità di area della formazione (volume specifico) dipende dalle proprietà capillari del suolo e delle caratteristiche del LNAPL. In genere, per un dato spessore di prodotto nel pozzo, il volume specifico sarà minore se la formazione è costituita da un terreno a grana fine rispetto a uno a grana grossolana (Lundegard e Mudford, 1998). Questo modello prevede dunque che per poter stimare il volume specifico di prodotto presente nel terreno, sia necessario conoscere le distribuzioni della saturazione dell'acqua e del LNAPL al suo interno. In un sistema trifasico aria/LNAPL/acqua in un mezzo poroso, la saturazione dell'acqua dipende dalla pressione capillare tra l'acqua e l'idrocarburo, e la saturazione totale dei liquidi dipende dalla pressione capillare tra l'idrocarburo e le fasi gassose. Dunque le distribuzioni di saturazione dei fluidi sono controllate dalle relazioni tra saturazione e pressione capillare del suolo, che a loro volta dipendono dalla distribuzione granulometrica (Lenhard e Parker, 1990). In particolare, in funzione della granulometria, a parità di spessore di prodotto nel pozzo, si avranno diverse curve di saturazione e quindi diversi volumi specifici (Fig. 2.17); il volume specifico sarà maggiore per i terreni grossolani e minore per quelli fini (ITRC, 2009).

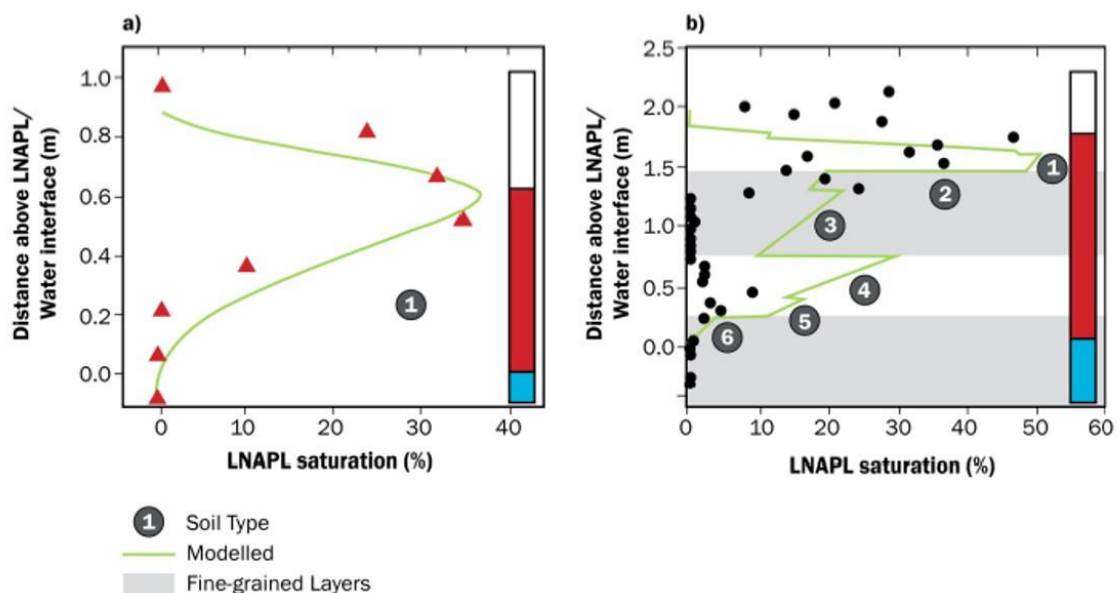


Figura 2.16 – Profili di saturazione del LNAPL vicino la tavola d'acqua nel caso di terreni omogenei (a) e di terreni eterogenei (b). I triangoli e i pallini indicano i valori osservati, la linea verde indica i valori modellati. In bianco sono indicati i terreni grossolani, in grigio i terreni fini (da CL:AIRE, 2014)

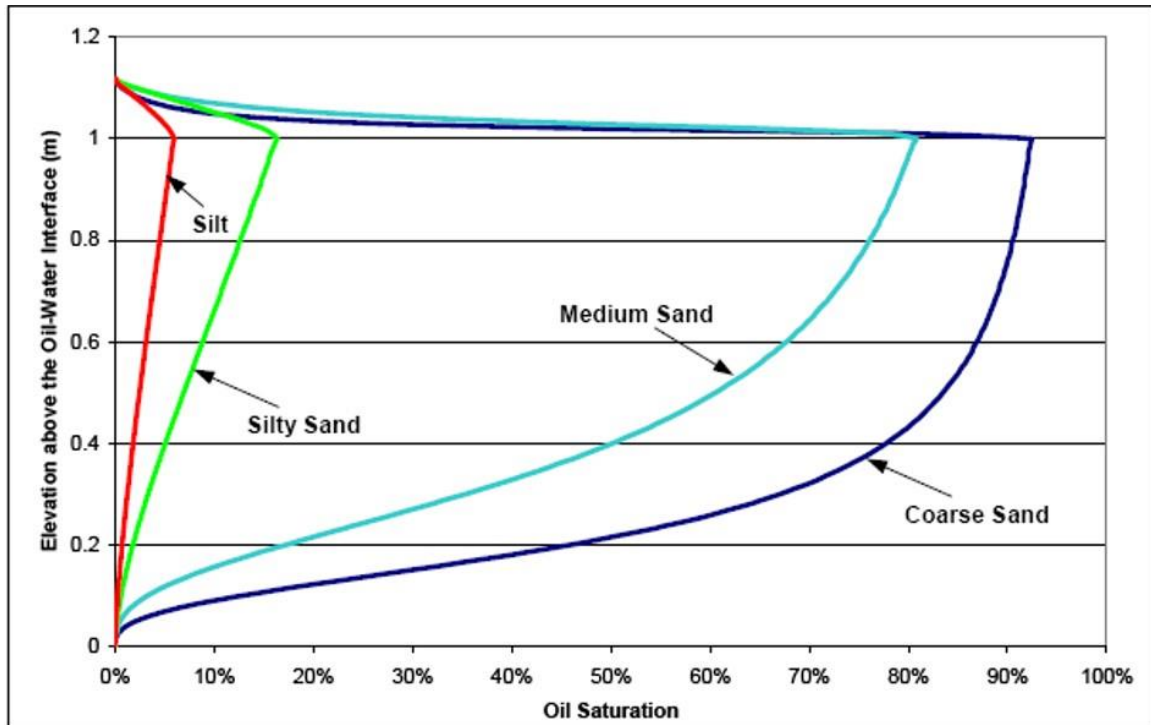


Figura 2.17 – Esempi di curve di saturazione del diesel in diversi tipi di terreno (da API, 2006)

Per poter ricostruire le curve di saturazione si può procedere in vari modi: con l'approccio empirico (misura della saturazione in campioni prelevati con carotaggi realizzati nella zona impattata dalla contaminazione), con la modellazione analitica o con programmi come LDRM (LNAPL Distribution and Recovery Model, distribuito dall'American Petroleum Institute) (API, 2007) che richiede l'inserimento di informazioni riguardanti le caratteristiche del prodotto e del terreno impattato. LDRM è essenzialmente un upgrade dei primi fogli di calcolo sviluppati da API per calcolare la distribuzione e il recupero del LNAPL dal terreno utilizzando delle tecnologie di recupero convenzionali come pozzi di recupero single e dual-pump (Jeong e Charbeneau, 2014).

Una volta ottenuta la curva di distribuzione della saturazione (S_o) e conoscendo la porosità del terreno (φ), si può calcolare il volume specifico (V_o) come (Lundegard e Mudford, 1998):

$$V_o = \varphi \int_0^{surf} S_o dz \quad (2.3)$$

Nel caso di LDRM, il calcolo del volume specifico viene restituito direttamente dal programma (con la denominazione D_n), avendo già inserito tutti i parametri che possono influenzare il prodotto stesso, inclusa la porosità.

La differenza fondamentale tra i due modelli è quindi dovuta al fatto che nel Modello del Pancake si assume che il terreno impattato dal LNAPL sia completamente saturo di contaminante, mentre nel Modello dell'Equilibrio Verticale si assume che ci sia una coesistenza tra i vari fluidi e quindi il terreno non sia saturo di contaminante. Questo fa sì che nel Modello del Pancake si assume che lo spessore misurato nel pozzo sia uno spessore apparente che presenta un'esagerazione rispetto a quello reale presente nella formazione, mentre nel Modello dell'Equilibrio Verticale, usando LDRM, lo spessore misurato nel pozzo, nel caso in cui il prodotto si trova in condizioni libere, è comparabile allo spessore di terreno impattato.

2.5 Calcolo dei volumi di LNAPL nel sito in esame attraverso il Modello del Pancake e il Modello dell'Equilibrio Verticale: risultati ottenuti e loro confronto

Per il calcolo dei volumi di LNAPL presenti nel sito a giugno 2013, sono stati applicati sia il Modello del Pancake che il Modello dell'Equilibrio Verticale partendo dai dati riportati in tabella 2.1 e ottenuti come descritto di seguito.

Il primo step è stato quello di identificare i punti di monitoraggio in cui era presente LNAPL libero e quindi calcolare gli spessori misurati all'interno dei piezometri (vedi figura 2.9), facendo la differenza tra la quota dell'interfaccia aria/LNAPL e la quota dell'interfaccia LNAPL/acqua. Successivamente si è proceduto con l'identificazione del tipo di prodotto presente in ogni piezometro sulla base delle analisi del prodotto effettuate nella campagna che va da ottobre a dicembre 2013 (vedi Fig. 2.6) considerando i punti più vicini al piezometro in esame. Da questa analisi è emerso che dei punti di monitoraggio contenenti prodotto libero, il 54% presentava diesel, il 26% benzine e il restante 20% miscele di benzine e diesel (Fig. 2.18). Quindi è seguita la fase in cui ad ogni piezometro è stata attribuita una composizione granulometrica in funzione delle stratigrafie disponibili. L'analisi delle stratigrafie disponibili (Bozzano et al., 2009) ha permesso di individuare diversi tipi di terreni che vanno dalle sabbie limose alle sabbie grossolane. Per poter però poi semplificare la procedura per il calcolo dei volumi di prodotto libero, si è deciso di suddividere i terreni presenti nei vari piezometri in due categorie principali: 1) sabbie, 2)

sabbie e sabbie limose; questo ha portato quindi ad identificare su un totale di 54 punti analizzati, 49 punti caratterizzati da sabbie e 5 punti caratterizzati da sabbie e sabbie limose (Fig. 2.18).

Id_punto	pt (m)	BaildownTest	exaggeration	spessore_r (m)	Id_punto	pt (m)	BaildownTest	exaggeration	spessore_r (m)
A-MW14	0,13		7,95	0,02	MW31	0,02		7,95	0,00
AQ01-08	0,74	si	4,40	0,17	MW42	0,96	si	4,50	0,21
E-MW13-Pe	0,18		7,95	0,02	MW45	0,04		5,40	0,01
E-MW19-Pe	1,01	si	13,50	0,07	MW47	0,56	si	5,20	0,11
E-MW23	0,12		7,95	0,02	MW48	0,11		5,40	0,02
E-MW26	1,15		7,95	0,14	MW50	0,09		7,95	0,01
E-MW27	0,67		7,95	0,08	MW58	0,12	si	4,00	0,03
E-MW36	0,84		7,95	0,11	MW60	0,17		5,59	0,03
E-MW8pr	0,27		7,95	0,03	PWM1	0,01		5,59	0,00
I-MW1	0,09		7,95	0,01	PWM2	0,43	si	4,10	0,10
I-MW10	0,83	si	9,40	0,09	PZ001F	0,22		7,95	0,03
I-MW15	0,18		5,59	0,03	PZ001P	0,15	si	7,00	0,02
I-MW2	0,76		5,40	0,14	PZ39	1,08	si	9,00	0,12
I-MW6	0,87	si	8,30	0,10	PZF09	0,02		5,40	0,00
I-PW1	0,08		5,59	0,01	PZH37	0,96	si	4,40	0,22
MS1	0,43		7,95	0,05	PZ110	0,35	si	4,40	0,08
MS1-SO	0,49		7,95	0,06	PZMW43	1,09	si	5,70	0,19
MS2	0,16	si	13,00	0,01	PZMW44	0,01		5,59	0,00
MW07	0,02		7,95	0,00	PZP01	0,77		7,95	0,10
MW10	0,32	si	6,30	0,05	PZP02	0,20		7,95	0,03
MW11	0,03		5,59	0,01	PZP03	0,26	si	6,00	0,04
MW12	0,60	si	3,10	0,19	PZP06	0,13	si	3,00	0,04
MW13	0,30	si	11,50	0,03	PZP104	0,15		7,95	0,02
MW14	0,28		5,59	0,05	PZQ16	0,51	si	13,50	0,04
MW15	0,48		7,95	0,06	PZQ17	0,65	si	4,50	0,14
MW26	0,15	si	3,30	0,05	SPQ04	0,08		5,40	0,01
MW27	0,12		5,40	0,02	V1	0,14		5,40	0,03

Tabella 2.1 – Tabella relativa a giugno 2013 con lo spessore di prodotto misurato nei piezometri (pt); l'exaggeration ottenuta dai baildown test o il valore medio di exaggeration (in rosso sono indicati i valori medi per i diesel, in viola quelli per le benzine e in blu quelli delle miscele di benzine e diesel); lo spessore reale (spessore_r) ottenuto considerando lo spessore misurato e l'exaggeration. In giallo sono indicati i punti contenenti benzine, in arancione quelli contenenti diesel e in verde quelli con miscele di benzine e diesel.

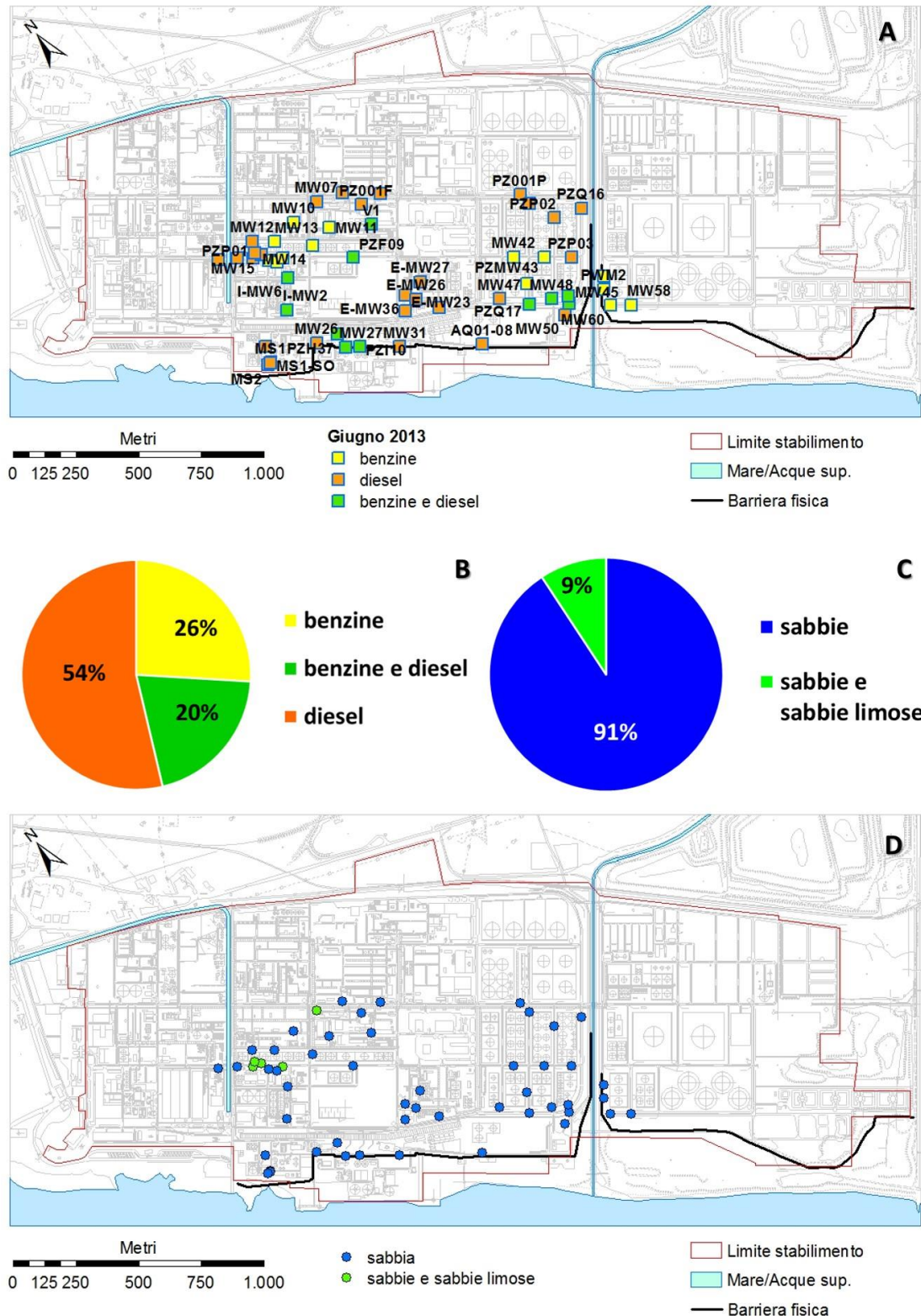


Figura 2.18 – A) Mappa con la distribuzione della tipologia di prodotto presente nei piezometri monitorati a giugno 2013. B) Percentuali dei vari tipi di prodotto presenti nei piezometri a giugno 2013. C) Percentuali di sabbie e sabbie e sabbie limose presenti nei vari piezometri. D) Mappa con la distribuzione dei punti caratterizzati da sabbie e da sabbie e sabbie limose.

Per il Modello del Pancake si è deciso di utilizzare come metodo per valutare l'esagerazione dello spessore misurato nel pozzo, rispetto a quello reale presente nella formazione, i risultati derivanti dai baildown test effettuati in alcuni dei punti di monitoraggio che presentavano surnatante (Fig. 2.19). I dati derivanti da tali test sono stati interpretati seguendo i metodi proposti da Gruszczenski (1987) o Hughes et al. (1988), a seconda se durante il prelievo del prodotto venivano prelevati rispettivamente sia prodotto che acqua o solo prodotto.

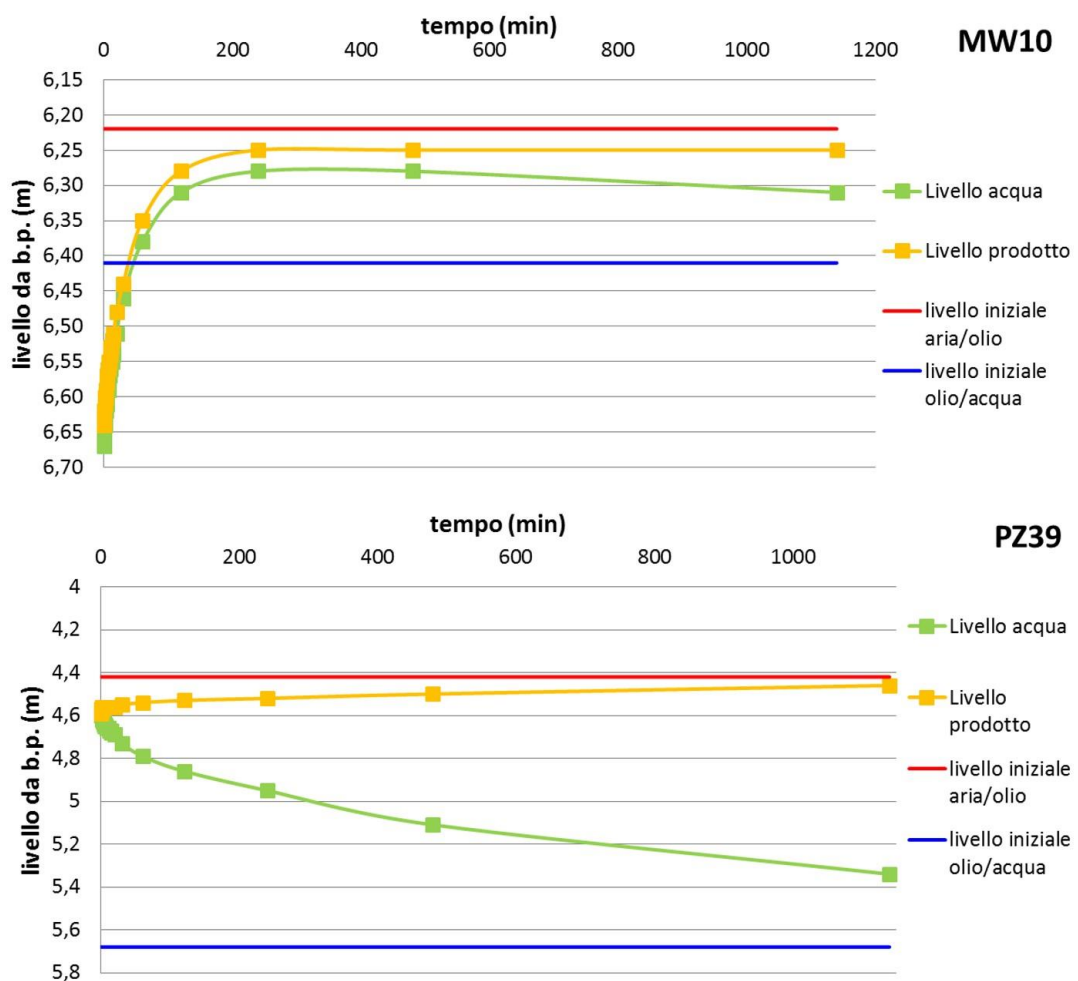


Figura 2.19 – Esempi di baildown test effettuati a giugno 2013 in due punti (MW10 e PZ39) presenti nel sito

Una volta ottenuto lo spessore reale è stata quindi calcolata l'exaggeration come il rapporto tra lo spessore di LNAPL misurato all'inizio nel punto di monitoraggio e lo spessore reale calcolato con Hughes o Gruszczenski. Il valore di exaggeration è stato poi utilizzato per calcolare lo spessore reale nei vari punti. Nei punti di monitoraggio in cui è stato

effettuato il baildown test è stata usata l'exaggeration derivante dall'analisi di tale prova, invece nei punti dove era presente fase libera, ma non sono stati eseguiti baildown test, è stato usato un valore medio di exaggeration ottenuto dai dati disponibili. Come detto nel paragrafo precedente però, il valore di exaggeration è influenzato anche dal tipo di prodotto presente, pertanto, per ridurre l'errore dovuto alla generalizzazione del valore di exaggeration, nel calcolo dei volumi per i punti non sottoposti a baildown test è stata usata l'exaggeration media ottenuta in funzione del tipo di prodotto; ovvero è stata calcolata una exaggeration media per un dato tipo di prodotto dai baildown test effettuati nei punti che presentavano questo tipo di contaminante e il valore così ottenuto è stato poi applicato solo ai piezometri in cui era presente il suddetto contaminante. Questo tipo di analisi è stata effettuata per tutti e tre i tipi di prodotto: benzine, diesel e miscele di benzine e diesel. Dal valore di exaggeration e da quello dello spessore misurato è stato quindi possibile ottenere lo spessore reale (Fig. 2.20), che poi è stato moltiplicato per la porosità efficace ricavata in funzione del tipo di terreno presente, ovvero 0.25 per le sabbie (Fetter, 2001) e 0.20 per le sabbie e sabbie limose (Kresic, 2006), così da ottenere lo spessore specifico.

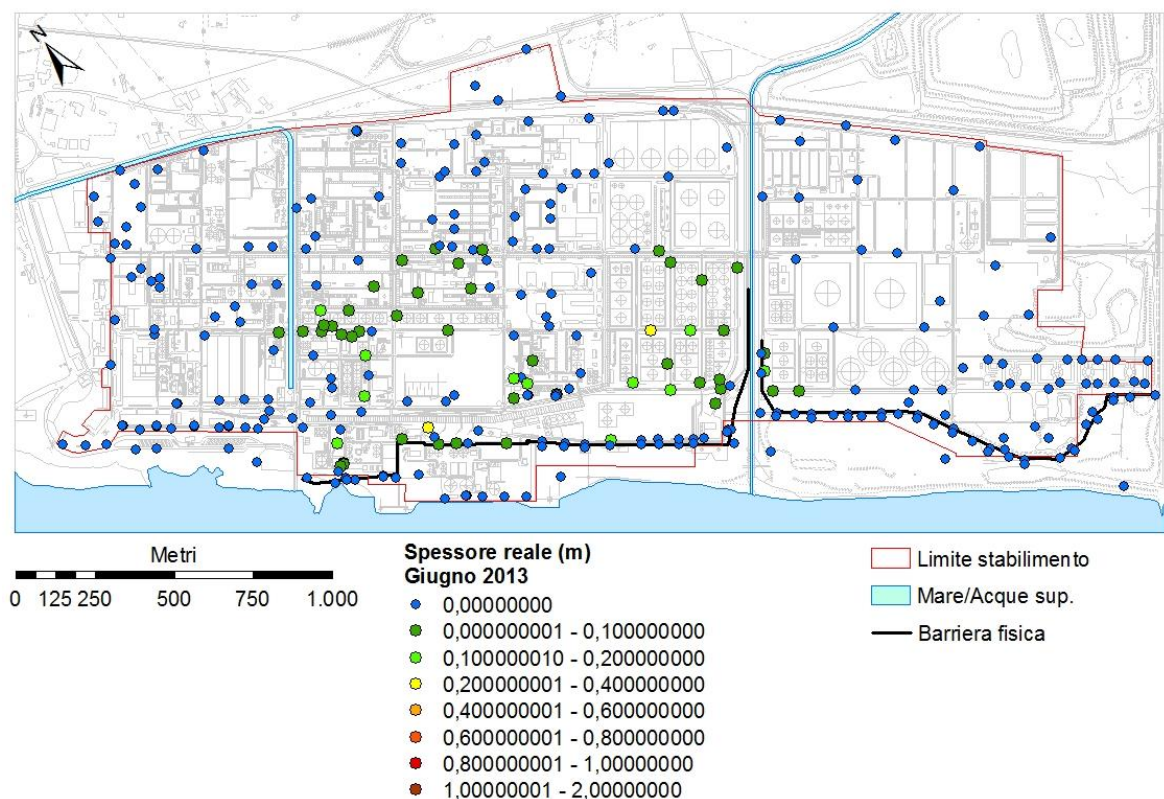


Figura 2.20 – Spessore reale ottenuto per giugno 2013 a partire dallo spessore misurato e dai valori di exaggeration

A partire dallo spessore specifico è stato poi calcolato il volume di LNAPL presente nel sito. Per fare ciò è necessario moltiplicare lo spessore specifico per un'area di riferimento, la quale è stata ottenuta utilizzando due metodi differenti: i poligoni di Thiessen e le griglie con celle regolari (100x100 e 200x200, dove 100 e 200 sono le lunghezze, in metri, del lato dei quadrati che rappresentano le celle).

I poligoni di Thiessen sono stati ricostruiti attraverso l'utilizzo del software ArcGIS (distribuito dalla ESRI Inc.) partendo da un file contenente tutti i piezometri di monitoraggio (piezometri e piezometri Hot Spot) utilizzati per la campagna di giugno 2013, comprendendo sia quelli in cui era stata rilevata la presenza di surnatante, sia quelli in cui il surnatante non era presente. In questo modo ogni punto di monitoraggio è legato ad un poligono di Thiessen e quindi, moltiplicando lo spessore specifico di quel punto per l'area del poligono corrispondente, è stato calcolato il volume di prodotto in ogni poligono (Fig. 2.21). Tali volumi sono stati poi sommati per ottenere il volume totale di LNAPL presente nel sito che, usando questi poligoni, risulta essere pari a 9002 m³.

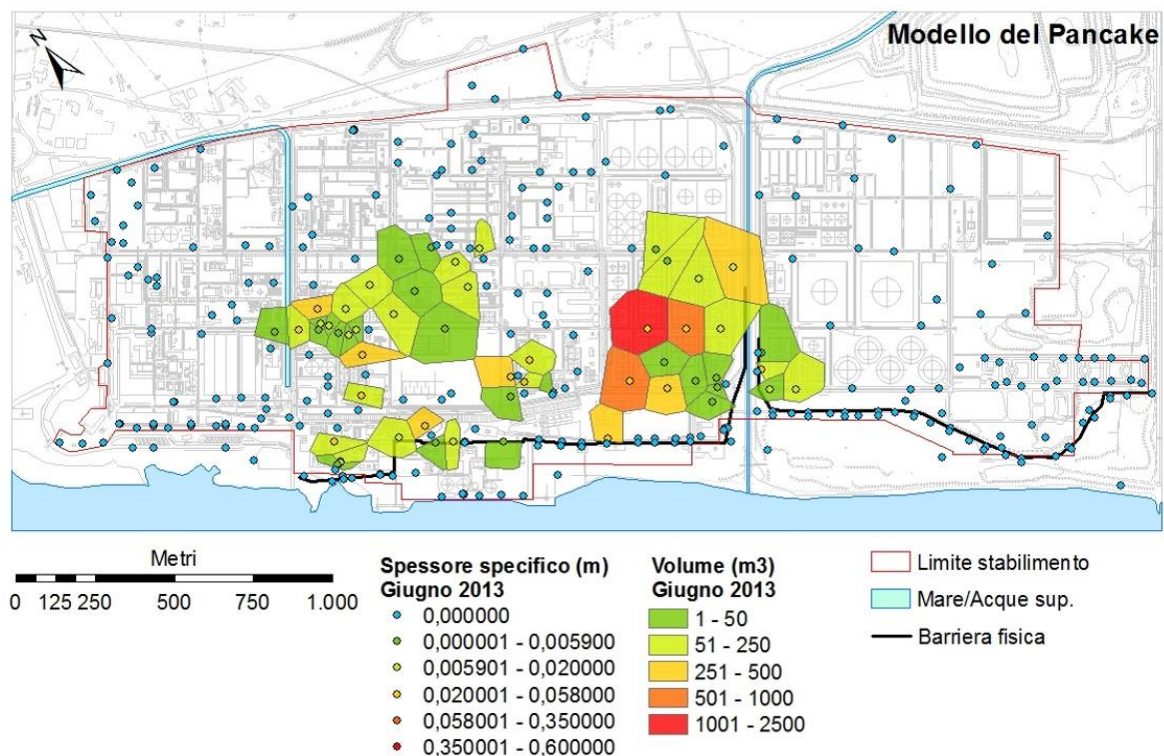


Figura 2.21 – Distribuzione del volume di prodotto presente nel sito a giugno 2013 calcolato secondo il Modello del Pancake e utilizzando i poligoni di Thiessen.

Il metodo delle griglie a celle regolari prevede che, a partire dallo spessore specifico calcolato per ogni punto come nel metodo precedente, venga calcolato uno spessore specifico medio per ogni cella quadrata, ottenuto facendo la media tra gli spessori specifici dei punti che ricadono all'interno della cella stessa. Tale spessore specifico medio viene poi moltiplicato per l'area della cella che sarà pari a 40000 m^2 nel caso di celle 200×200 e pari a 10000 m^2 nel caso di celle 100×100 , così da ottenere il volume di prodotto per ogni cella; i volumi così ottenuti vengono poi sommati per ricavare il volume totale che nel caso della maglia con celle 200×200 risulta essere pari a 8744 m^3 , mentre nel caso della maglia con celle 100×100 è pari a 4831 m^3 (Fig. 2.22). La scelta delle celle 100×100 e 200×200 è stata fatta in funzione dei dati disponibili, ovvero della distanza che permetteva di far ricadere all'interno di una stessa cella almeno uno o più punti di monitoraggio.

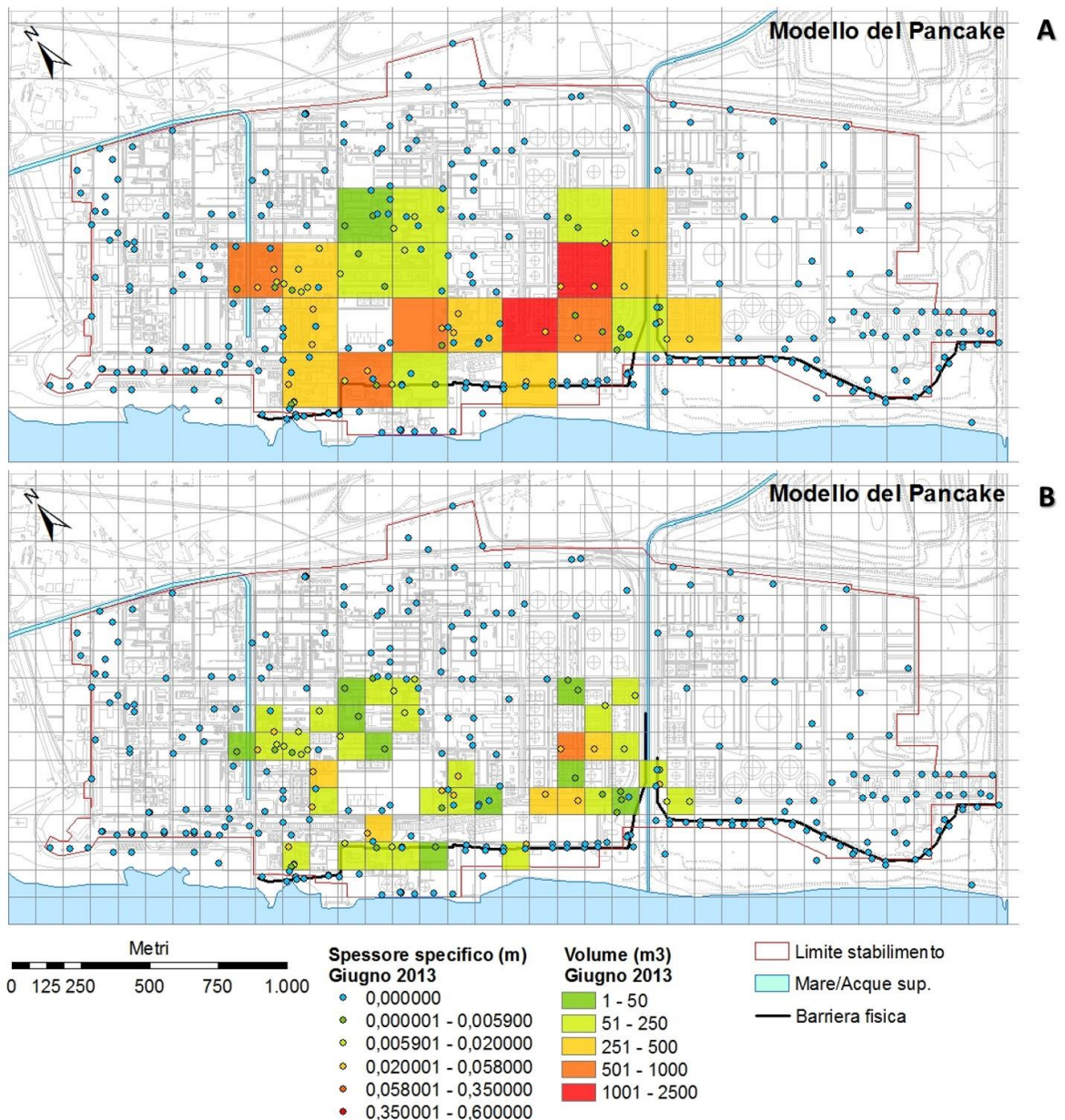


Figura 2.22 – Distribuzione del volume di prodotto presente nel sito a giugno 2013 calcolato secondo il Modello del Pancake e utilizzando maglie con celle regolari 200x200 (A) e 100x100 (B)

Oltre ai calcoli effettuati considerando soltanto i piezometri e i piezometri Hot Spot presenti nel sito, è stato calcolato, utilizzando i poligoni di Thiessen, anche il volume di prodotto libero a partire da un numero maggiore di punti di monitoraggio, ovvero sono stati presi in considerazione anche i pozzi in emungimento. In questo caso è stato considerato un unico valore di porosità e un unico valore di exaggeration; ovvero non è stata fatta la distinzione in funzione del tipo di terreno e di prodotto. La necessità di usare un unico valore medio di exaggeration, lì dove non erano disponibili valori di exaggeration

derivanti dai baildown test, è dovuta al fatto che nei pozzi si crea necessariamente un mescolamento dei prodotti presenti che non rende quindi possibile individuare il tipo di prodotto caratteristico del pozzo. Da questi calcoli è emerso che il volume totale di prodotto libero per giugno 2013 è di 6856 m^3 , un valore più basso rispetto a quello ottenuto utilizzando i poligoni di Thiessen, ma considerando soltanto i piezometri e i piezometri Hot Spot.

Per il Modello dell'Equilibrio Verticale si è deciso di utilizzare l'applicazione eseguibile LDRM (LNAPL Distribution and Recovery Model) distribuita da API che permette di ricavare la curva di saturazione del LNAPL e quindi di calcolare il volume specifico (D_n) per ogni punto. Questa applicazione prevede l'introduzione di una serie di parametri riguardanti lo spessore del prodotto massimo misurato nel piezometro, la quota topografica del piano campagna, la quota della falda, le caratteristiche del LNAPL (densità, viscosità, tensioni superficiali in corrispondenza delle varie interfacce), le caratteristiche del suolo (porosità, conducibilità idraulica, parametri di Van Genuchten, ecc.) e il modello che si deve utilizzare (Burdine, 1953 o Mualem, 1976) per calcolare la permeabilità relativa del LNAPL (Fig. 2.23). La scelta del modello tra quello di Burdine e quello di Mualem è dovuto alle caratteristiche granulometriche del terreno, infatti nel caso di terreni grossolani viene utilizzato il modello di Burdine (che è quello impostato di default dall'applicazione), nel caso di terreni fini invece viene usato quello di Mualem. Questo perché si è visto che per questi terreni il modello di Burdine, nelle condizioni in cui il LNAPL fluisce nel pozzo, tende a stimare una permeabilità relativa vicino a zero (API, 2007; Jeong e Charbeneau, 2014). Per questo motivo nei calcoli dei volumi è stato usato il modello di Burdine per i punti classificati come sabbie e quello di Mualem per i punti classificati come sabbie e sabbie limose.

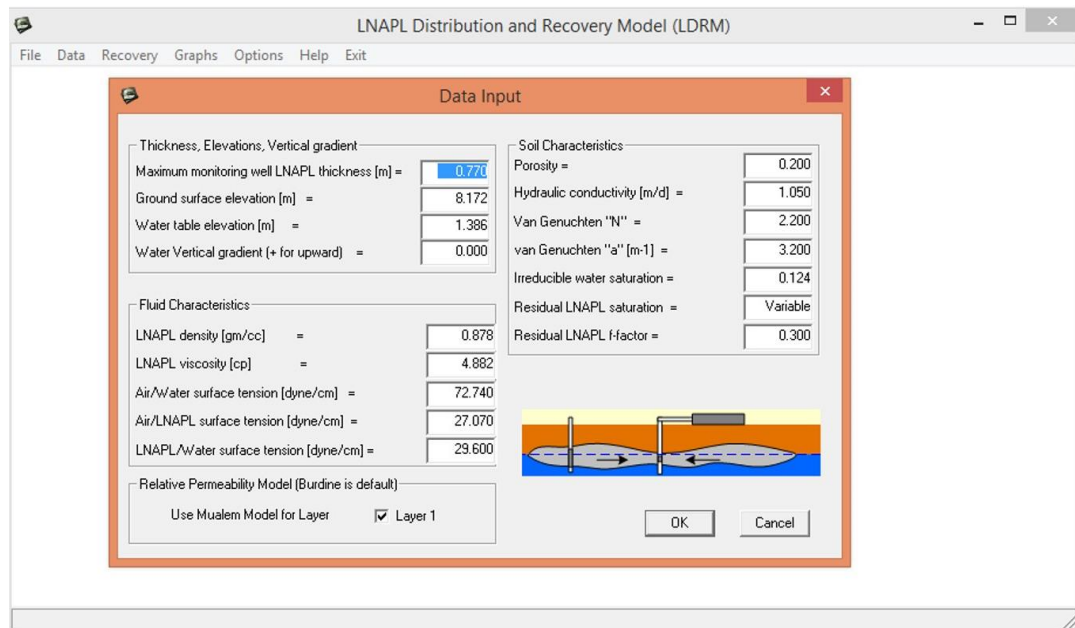


Figura 2.23 – Schermata per l'introduzione in LDRM dei parametri necessari per la realizzazione della curva di saturazione e il calcolo del volume specifico e del volume recuperabile.

I parametri richiesti sono stati ricavati in parte da dati di campo e di laboratorio, in parte da letteratura. Lo spessore del prodotto, la quota del piano campagna e la quota della tavola d'acqua derivano dalle misure effettuate nel sito di Gela, così come la densità e la viscosità del LNAPL che sono stati ricavati dalle analisi effettuate sul prodotto nel 2013. Questi ultimi sono ovviamente dei valori medi ottenuti suddividendo i prodotti in diesel, benzine e miscele di benzine e diesel, secondo il metodo esposto nei paragrafi precedenti. LDRM prevede che venga inserito come spessore di prodotto, lo spessore massimo misurato nel pozzo nel corso del tempo, ma poiché il sito di Gela è già sottoposto da anni a bonifica e quindi è stata già recuperata parte del surnatante, in questo lavoro si è deciso di utilizzare lo spessore effettivamente misurato a giugno 2013 per evitare una possibile sovrastima.

Per quanto riguarda i valori delle tensioni superficiali, non essendoci dati sito-specifici, sono stati utilizzati i dati (sempre in funzione del tipo di prodotto presente nel piezometro) estratti dal database "API Parameter Database" (API, 2006) (Tabella 2.2). Solo per i punti in cui era stato individuato il diesel, non essendoci dati disponibili per questa tipologia di prodotto all'interno del database API, sono stati ricavati i valori di tensione superficiale per l'aria/LNAPL dalla tabella "Product Surface Tension" e quelli per il LNAPL/acqua dalla tabella "Oil/Fresh Water Interfacial Tension", entrambe contenute in "API Interactive

LNAPL guide version 2.0.4” (API, 2006). Per quanto riguarda invece la tensione superficiale aria/acqua, nel caso del diesel, è stata calcolata usando l’equazione:

$$\gamma_w = 235.8 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1.256} \left[1 - 0.625 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)\right] \frac{mN}{m} \quad (2.4)$$

dove T (temperatura) e T_c (temperatura critica, pari a 647.098 K) sono espresse in Kelvin.

(dynes/cm)	Benzine	Miscele di benzine e diesel
Tensione interfacciale Aria/LNAPL	24.70	25.86
Tensione interfacciale LNAPL/acqua	13.60	14.06
Tensione superficiale Aria/acqua	57.90	50.83

Tabella 2.2 – Valori delle tensioni interfacciali e della tensione superficiale ricavati dal database API e utilizzati per le benzine e le miscele di benzine e diesel

La porosità utilizzata è la porosità efficace che rappresenta i vuoti che permettono ai fluidi di muoversi; i valori attribuiti a tale parametro sono, come nel Modello del Pancake, 0.25 per le sabbie e 0.20 per le sabbie e sabbie limose. I valori di conducibilità idraulica invece, sono stati ottenuti attraverso il programma Hydrus (Šimůnek et al., 2013) considerando come tipo di terreno sabbie ($k=6.43$ m/d) e sabbie limose ($k=1.05$ m/d). Utilizzando sempre Hydrus è stato possibile ricavare il contenuto residuale di umidità e la porosità totale, il rapporto dei quali fornisce la saturazione irriducibile dell’acqua. I parametri di Van Genuchten (N e α) (API, 2001) sono stati invece ricavati anche questi dal database API (API, 2006) considerando un valore medio tra quelli forniti per i diversi tipi di terreno (Tabella 2.3).

		Sabbie	Sabbie e sabbie limose
α di Van Genuchten (1/m)	min	0.31	0.20
	max	7.83	10.87
	media	2.60	3.20
N di Van Genuchten (-)	min	1.20	1.45
	max	5.54	3.83
	media	2.25	2.20

Tabella 2.3 – Tabella dei parametri di Van Genuchten minimi, massimi e medi ricavati dal database API per le sabbie e per le sabbie e sabbie limose

Sulla base dei dati inseriti, LDRM ricostruisce la curva di distribuzione delle saturazioni dell’acqua (S_w) e del LNAPL (S_n) (Fig. 2.24) usando le seguenti equazioni (API, 2007):

$$S_w(z) = S_{wr} + (1 - S_{wr} - S_{nr}) \cdot S_{e[w]}(z) \quad (2.5)$$

$$S_n(z) = 1 - S_w(z) \quad (2.6)$$

$$S_n(z) = S_{nr} + (1 - S_{wr} - S_{nr}) \cdot (S_{e[t]} - S_{e[w]}) \quad (2.7)$$

dove S_{wr} è la saturazione irriducibile dell'acqua, S_{nr} è la saturazione residuale del LNAPL, $S_{e[w]}$ è la saturazione effettiva dell'acqua (come definita nella successiva equazione 2.8), e $S_{e[t]}$ è la saturazione effettiva del liquido totale (come definita nella successiva equazione 2.9) (API, 2007):

$$S_{e[w]} = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr} - S_{nr}} \quad (2.8)$$

$$S_{e[t]} = \frac{S_w + S_n - S_{wr} - S_{nr}}{1 - S_{wr} - S_{nr}} \quad (2.9)$$

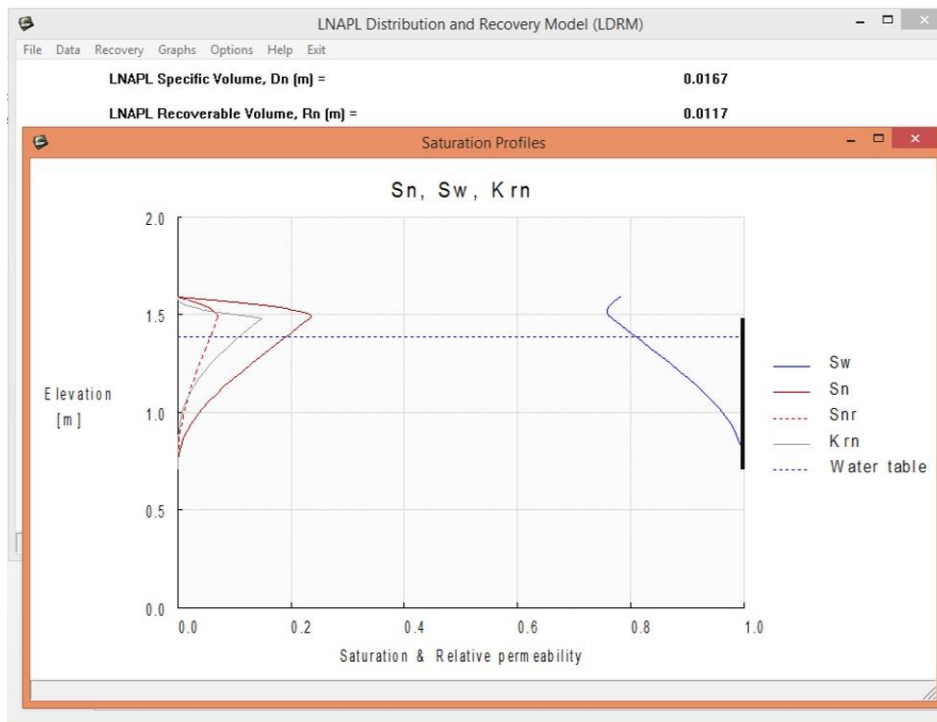


Figura 2.24 – Schermata restituita da LDRM in cui vengono riportati il volume specifico (D_n) e il volume recuperabile (R_n) di LNAPL e il grafico con le curve di saturazione

Una volta ricavate le saturazioni del LNAPL, l'applicazione restituisce il volume specifico (D_n) di prodotto presente usando l'equazione 2.10, che riprende l'equazione 2.3:

$$D_n(b_n) = \int_{z_n}^{z_{max}} n S_n(z) dz \quad (2.10)$$

dove b_n è lo spessore di prodotto misurato nel pozzo, z_{max} è la quota massima del prodotto libero, z_n è la quota dell'interfaccia LNAPL/acqua, n è la porosità e S_n è la saturazione del LNAPL.

Oltre al volume specifico, LDRM restituisce anche il volume specifico di LNAPL recuperabile (R_n) che viene ottenuto calcolando l'area compresa tra la curva di saturazione del LNAPL (S_n) e la curva di saturazione residuale (S_{nr}) (API, 2007):

$$R_n(b_n) = \int_{z_n}^{z_n^{max}} (S_n(z) - S_{nr}(z)) dz \quad (2.11)$$

Tale volume è recuperabile perché si viene a trovare a saturazioni al di sopra della saturazione residua che rappresenta il limite al di sotto del quale il LNAPL non è più mobile e quindi recuperabile (Brost e DeVaul, 2000).

Anche nel Modello dell'Equilibrio Verticale sono stati usati i due diversi metodi spaziali (poligoni di Thiessen e griglie a celle regolari) per calcolare il volume di prodotto presente nel sito, come è stato descritto sopra per il Modello del Pancake.

Nel caso in cui sono stati usati i poligoni di Thiessen, il volume totale di prodotto è risultato pari a 5679 m³ (Fig. 2.25), invece usando le griglie a celle regolari 200x200 e 100x100, i volumi calcolati sono risultati rispettivamente 4288 m³ e 3024 m³ (Fig. 2.26).

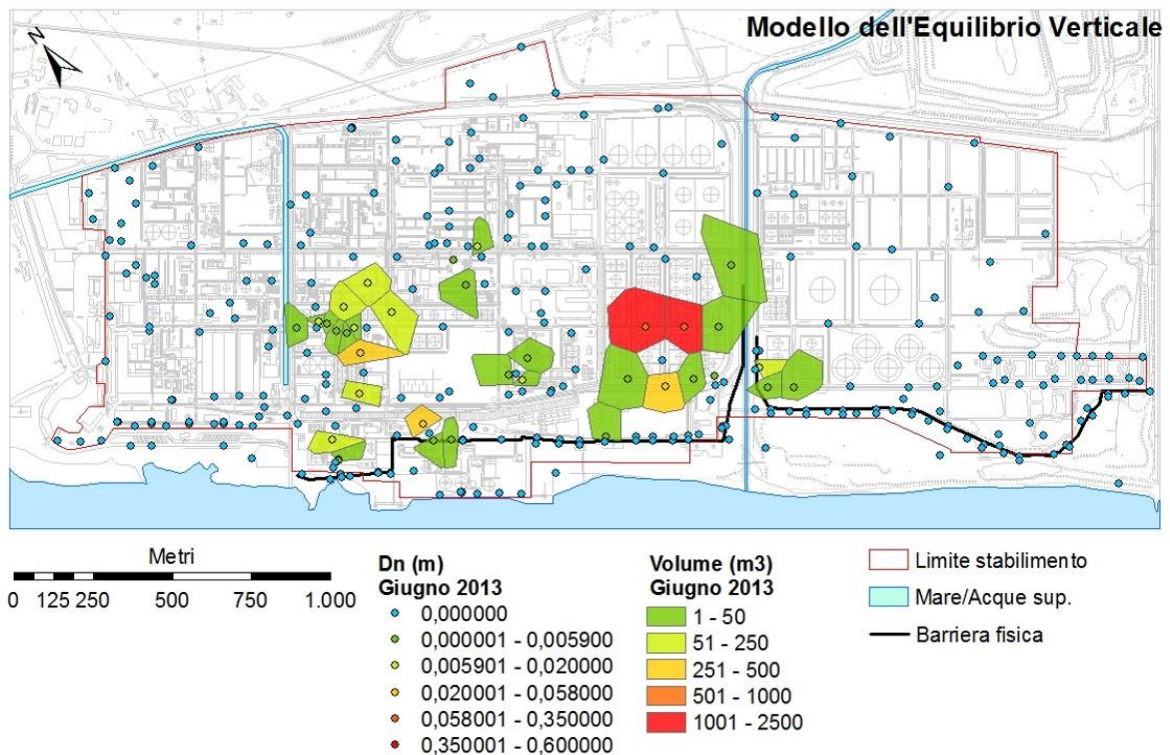


Figura 2.25 – Distribuzione del volume di prodotto presente nel sito a giugno 2013 calcolato secondo il Modello dell'Equilibrio Verticale e utilizzando i poligoni di Thiessen

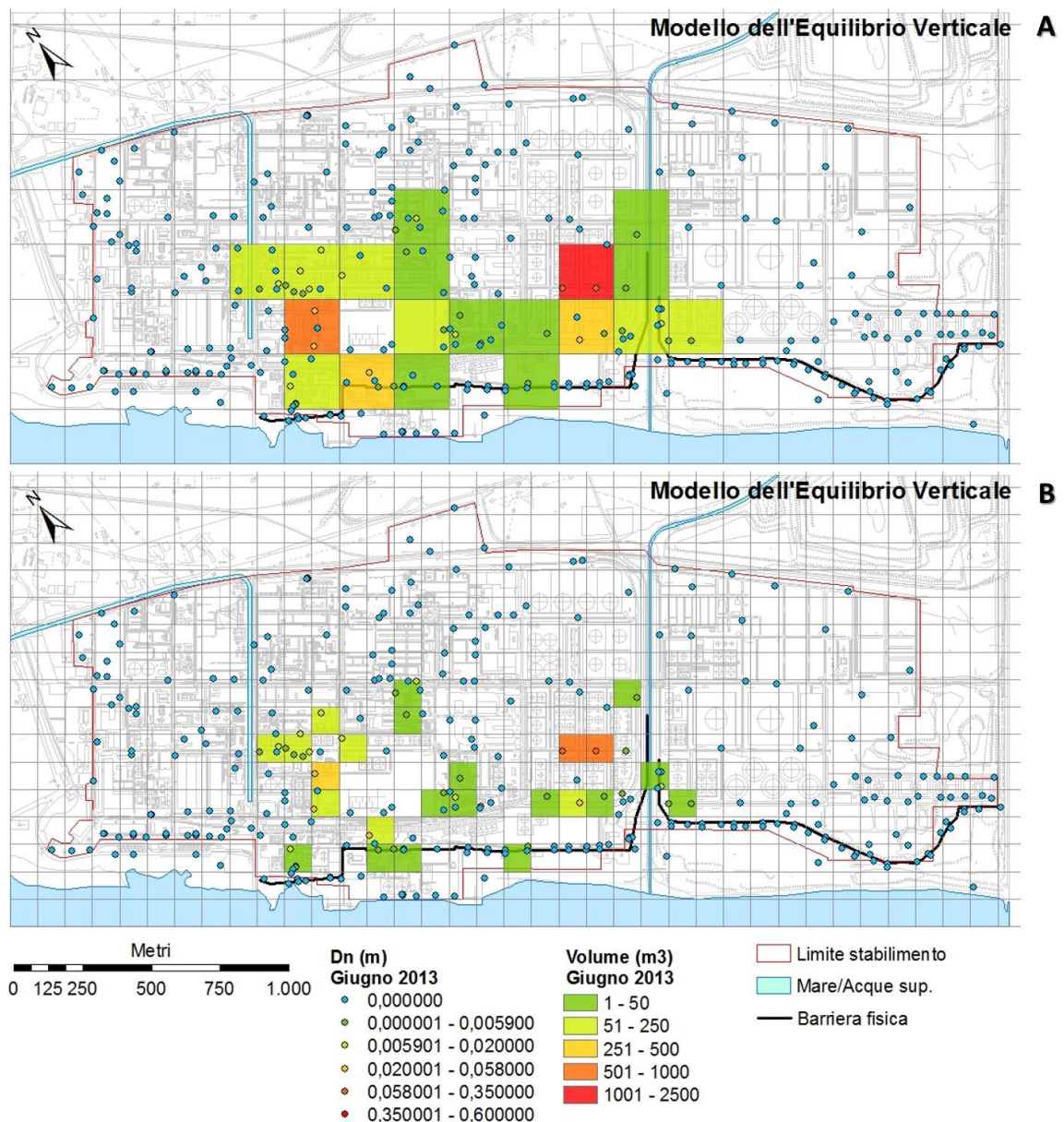


Figura 2.26 – Distribuzione del volume di prodotto presente nel sito a giugno 2013 calcolato secondo il Modello dell'Equilibrio Verticale e utilizzando maglie con celle regolari 200x200 (A) e 100x100 (B)

Di questi, il volume recuperabile (calcolato a partire dal volume specifico recuperabile R_n) è 3954 m^3 nel caso in cui sono stati utilizzati i poligoni di Thiessen, 3000 m^3 e 2118 m^3 se vengono usate rispettivamente le griglie a celle regolari 200x200 e 100x100. Se ne deduce quindi che circa il 70% di prodotto presente nel sito può essere recuperato tramite pompaggio (Fig. 2.27), anche se nella realtà di campo tale quantitativo può essere ridotto da vari fattori che influiscono sul recupero del LNAPL quali l'efficienza dei pozzi, l'interferenza tra pozzi e l'eterogeneità dell'acquifero (API, 2002).

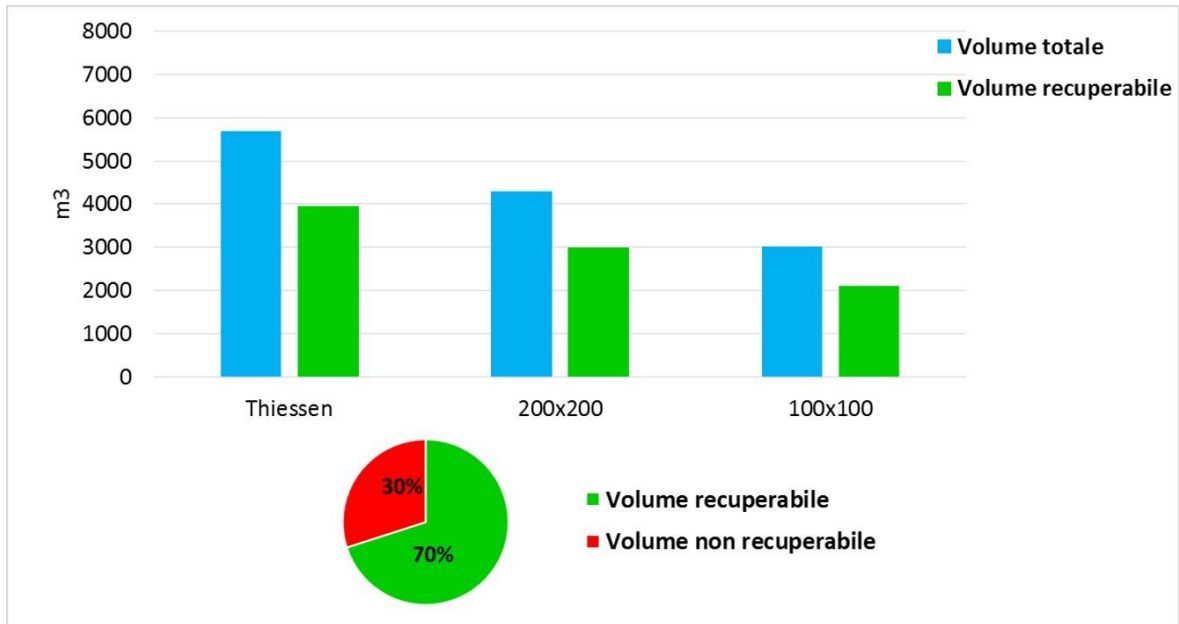


Figura 2.27 – Confronto tra il volume totale e il volume recuperabile calcolati secondo il Modello dell'Equilibrio Verticale per giugno 2013

Confrontando i risultati ottenuti applicando i due modelli (Modello del Pancake e Modello dell'Equilibrio Verticale) e i vari metodi usati per calcolare le aree (poligoni di Thiessen, maglie a celle regolari 200x200 e 100x100) si nota come ci siano delle differenze di alcune migliaia di metri cubi tra i diversi volumi stimati (Fig. 2.28). In particolare si vede come il Modello dell'Equilibrio Verticale porti a stimare dei quantitativi minori rispetto a quelli ottenuti usando il Modello del Pancake; questo dovrebbe essere legato al fatto che il Modello del Pancake prevede una saturazione del prodotto pari al 100%, mentre nel Modello dell'Equilibrio Verticale la saturazione risulta variabile con la profondità e sempre inferiore al 100%. L'altra differenza che si nota è legata ai metodi usati per calcolare le aree: infatti nel caso in cui venga usata la maglia a celle regolari 200x200 il volume stimato (usando entrambi i modelli) risulta maggiore rispetto a quello ottenuto quando si usa la maglia con celle 100x100. La scelta della maglia con celle 100x100 risulta essere più rappresentativa poiché la distanza media dei piezometri presenti nello stabilimento è pari a 95 m. Inoltre, si nota come la differenza tra i volumi ottenuti usando i due modelli sia maggiore (51%) nel caso delle celle 200x200 rispetto alla differenza (37%) che si registra usando celle 100x100. Tale differenza fa quindi ipotizzare che l'uso di celle più piccole (es. 50x50) potrebbe portare ad un'ulteriore riduzione delle differenze calcolate con i due modelli, ma al momento i dati disponibili (provenienti da una rete di monitoraggio meno

fitta di quanto sarebbe invece necessaria per poter utilizzare celle più piccole) non permettono la possibilità di utilizzare maglie più fitte e quindi di confermare tale ipotesi. L'utilizzo dei poligoni di Thiessen, che vede una differenza tra i volumi calcolati con i due modelli pari al 37%, pone invece un altro problema legato alla distribuzione dei punti di monitoraggio. Infatti dal momento che tali poligoni sono costruiti usando la distanza tra punti vicini, è possibile che a punti che presentano uno stesso volume specifico, corrisponda un volume diverso in funzione dell'area del poligono che dipende dalla distanza tra il punto in esame e i punti vicini. Un esempio di tali differenze è riportato in tabella 2.4, dove viene fatto il confronto tra punti che presentano volumi specifici calcolati con il Modello del Pancake molto simili, ma volumi differenti a causa della differenza di area dei poligoni. La conferma dell'influenza della distribuzione e del numero dei punti sulla ricostruzione dei poligoni di Thiessen, e quindi sui volumi calcolati, è data anche dal confronto tra i volumi calcolati con il Modello del Pancake per giugno 2013 usando solo i piezometri e i piezometri Hot Spot e quelli calcolati usando sia i piezometri che i pozzi in emungimento. Infatti nel primo caso il volume stimato risulta pari a 9002 m^3 , nel secondo caso invece il volume è di 6856 m^3 . Questa differenza mostra appunto come la forma e la dimensione dei poligoni possa influire anche in maniera sostanziale sui volumi stimati.

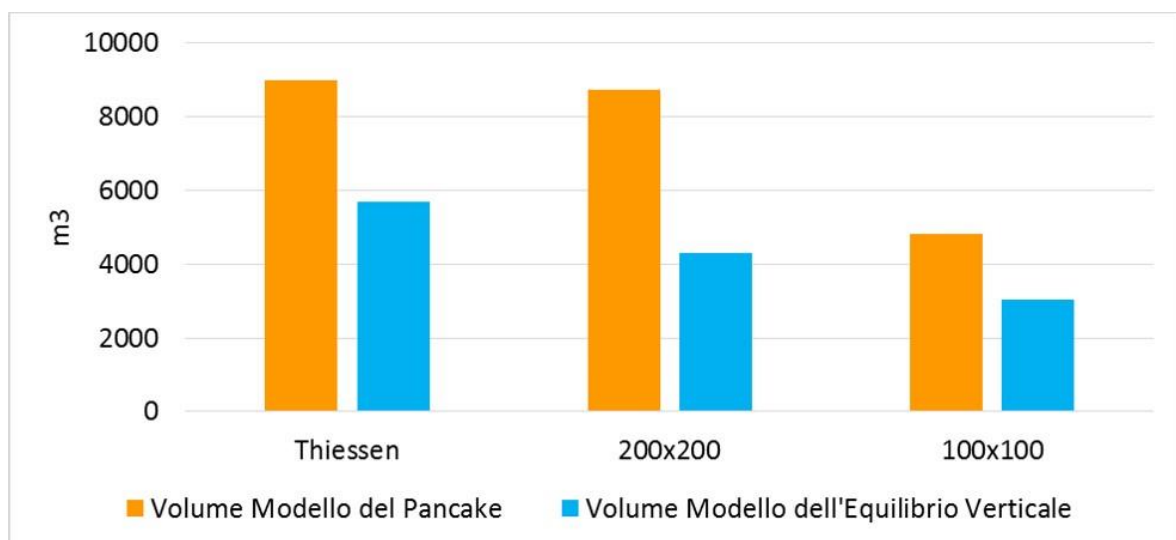


Figura 2.28 – Confronto tra i volumi calcolati per giugno 2013 con il Modello del Pancake e il Modello dell'Equilibrio Verticale, usando i poligoni di Thiessen e le maglie a celle regolari 200x200 e 100x100 per calcolare le aree.

Punto di monitoraggio	Volume specifico (m)	Area poligono di Thiessen (m ²)	Volume prodotto (m ³)
I-MW1	0.0023	3090.41	7.00
MW50	0.0028	8280.40	23.44
A-MW14	0.0041	9621.05	39.33
PZP104	0.0047	20874.17	98.46

Tabella 2.4 – Confronto tra piezometri che presentano volumi specifici tra loro confrontabili calcolati con il Modello del Pancake, ma volumi differenti a causa della diversa dimensione del poligono di Thiessen associato a ciascun punto.

Oltre alla mancata omogeneità della distribuzione dei punti di monitoraggio, che influisce sull'area che viene attribuita ai vari punti e quindi sulla stima del volume, sono state riscontrate altre criticità legate ai dati a disposizione.

Un primo punto critico, comune ai calcoli effettuati seguendo sia il Modello del Pancake che il Modello dell'Equilibrio Verticale, è rappresentato dalla misura del prodotto effettuata nei punti di monitoraggio durante la campagna piezometrica. Tale misura può infatti essere affetta da errori legati ai necessari interventi di aggotamento che vengono effettuati manualmente (solo in determinati giorni) o in automatico (in continuo) sui piezometri per recuperare il prodotto. Questa azione infatti, se viene svolta immediatamente prima della campagna di monitoraggio, può portare a misurare degli spessori di prodotto inferiori.

Un altro punto critico è rappresentato dalla presenza di prodotti differenti all'interno del sito che presentano quindi caratteristiche diverse. Per cercare di ovviare a questa criticità, come detto nei paragrafi precedenti, si è cercato di dividere i punti di monitoraggio contenenti prodotto in funzione della tipologia di prodotto che presentavano; questa suddivisione ha permesso quindi di attribuire valori differenti di viscosità, densità e tensioni superficiali ai vari punti nel calcolo dei volumi con il Modello dell'Equilibrio Verticale. La suddivisione dei punti in funzione del prodotto è influente anche nei calcoli con il Modello del Pancake, questo perché con tale modello sono stati utilizzati i risultati dei baildown test per il calcolo dell'exaggeration. Come detto però, l'exaggeration è influenzata, oltre che dalla granulometria, anche dalla tipologia di prodotto e dalle sue caratteristiche, quindi è risultato fondamentale dividere i risultati dei baildown test disponibili sulla base del prodotto incontrato e cercare di attribuire il valore medio ottenuto da questi test ai punti

che presentavano lo stesso prodotto. Ovviamente avendo utilizzato dei valori medi per i punti in cui non erano stati effettuati i baildown test, il valore che ne deriva è un valore affetto da incertezza.

Un'altra difficoltà è stata quella di attribuire dei valori di tensione superficiale e dei parametri α e N di Van Genuchten poiché non vi erano indagini al riguardo. Tale mancanza ha portato alla necessità di ricorrere a valori di letteratura (database e tabelle API) con tutte le incertezze che può comportare l'uso di parametri non sito-specifici. Lo stesso vale per i parametri relativi alla porosità, alla saturazione irriducibile di acqua ecc. Tutti questi parametri inoltre rappresentano dei dati molto importanti nel calcolo dei volumi con il Modello dell'Equilibrio Verticale in quanto N di Van Genuchten è il parametro che influenza di più la stima della permeabilità relativa del LNAPL, e quindi, insieme ad α e alla conducibilità idraulica influiscono sul volume recuperabile e il tasso di recupero; mentre la porosità, il tipo di suolo e lo spessore nel pozzo sono i parametri che influiscono maggiormente sul calcolo del volume specifico e quindi sul quantitativo di prodotto presente nel sito (API, 2007; Jeong e Charbeneau, 2014).

Per la porosità è stata fatta l'analisi di sensitività utilizzando LDRM, ovvero è stato calcolato lo spessore specifico (D_n) per i punti contenenti surnatante e per i quali, utilizzando le porosità da letteratura (0.25 per le sabbie e 0.20 per le sabbie e sabbie limose), LDRM aveva restituito un volume specifico maggiore di zero. Tale analisi è stata fatta variando la porosità, utilizzando per le sabbie un valore pari a 0.20 mentre per le sabbie e sabbie limose la porosità in questo caso è stata posta pari a 0.15. Da questa analisi è emerso come il valore di porosità efficace influisca sul volume specifico calcolato da LDRM e quindi di conseguenza sul volume di prodotto stimato; infatti per le sabbie e sabbie limose si osserva una riduzione media del 25% del volume specifico, mentre per le sabbie la riduzione media di volume specifico è pari al 22%. Per alcuni punti caratterizzati da sabbie però, si osserva o una riduzione del 100% del volume specifico o una totale assenza di riduzione (Tabella 2.5); questo è stato riscontrato in quei punti per cui il volume specifico già calcolato con i valori di porosità derivanti da letteratura era piuttosto basso e quasi prossimo allo zero. Anche escludendo questi punti dal calcolo della media, si mantiene comunque un valore medio di riduzione del volume specifico pari al 22%.

ID_punto	porosità	Δ Dn	Δ Dn medio	tipo terreno
AQ01-08	0,2	19%	22%	sabbie
E-MW19-Pe	0,2	19%		sabbie
E-MW26	0,2	20%		sabbie
E-MW27	0,2	20%		sabbie
E-MW36	0,2	18%		sabbie
E-MW8pr	0,2	0%		sabbie
I-MW10	0,2	21%		sabbie
I-MW2	0,2	20%		sabbie
I-MW6	0,2	20%		sabbie
I-PW1	0,2	33%		sabbie
MS1	0,2	20%		sabbie
MS1-SO	0,2	25%		sabbie
MW10	0,2	21%		sabbie
MW13	0,2	9%		sabbie
MW14	0,2	21%		sabbie
MW27	0,2	0%		sabbie
MW42	0,2	20%		sabbie
MW47	0,2	25%		sabbie
MW48	0,2	50%		sabbie
MW58	0,2	22%		sabbie
MW60	0,2	21%		sabbie
PWM2	0,2	20%		sabbie
PZ001F	0,2	100%		sabbie
PZ39	0,2	20%		sabbie
PZH37	0,2	20%		sabbie
PZI10	0,2	20%		sabbie
PZMW43	0,2	20%		sabbie
PZP03	0,2	0%		sabbie
PZP06	0,2	25%		sabbie
PZQ16	0,2	22%		sabbie
PZQ17	0,2	20%	sabbie	
SPQ04	0,2	0%	sabbie	
V1	0,2	25%	sabbie	
I-MW15	0,15	25%	25%	sabbie e sabbie limose
MW15	0,15	25%		sabbie e sabbie limose
PZP01	0,15	25%		sabbie e sabbie limose

Tabella 2.5 – Tabella contenente i valori di porosità attribuiti ai vari punti per l'analisi di sensitività con LDRM e la riduzione del volume specifico (espresso in percentuale) registrata rispetto al volume specifico ottenuto per ogni punto utilizzando i valori di porosità derivanti da letteratura

Anche facendo l'analisi di sensitività utilizzando il Modello del Pancake, si osserva per i punti con sabbie e sabbie limose una riduzione dello spessore specifico del 25%, mentre per i punti contenenti solo sabbie la riduzione è del 20%.

Sulla base dei nuovi volumi/spessori specifici ottenuti con i due modelli facendo l'analisi di sensitività per la porosità sono stati calcolati i volumi totali utilizzando i poligoni di Thiessen. Da questi calcoli è emerso che i volumi stimati, sia con il Modello del Pancake che con quello

dell'Equilibrio Verticale, sono inferiori del 20% rispetto i volumi stimati con i valori di porosità derivanti da letteratura (Fig. 2.29)

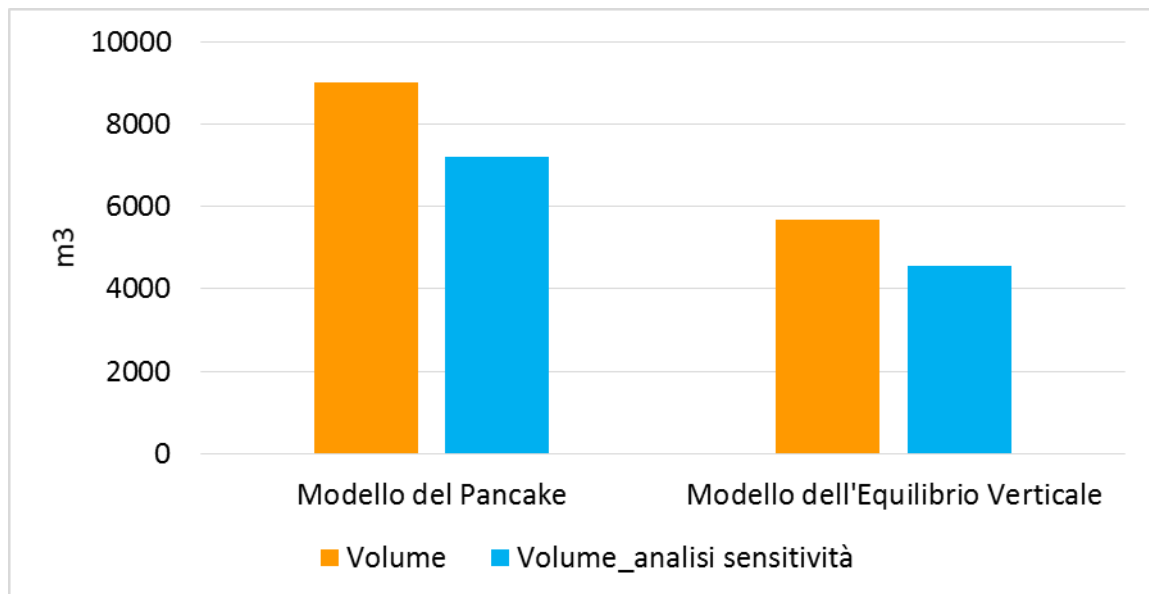


Figura 2.29 – Istogramma con i volumi calcolati con il Modello del Pancake e il Modello dell'Equilibrio Verticale usando i poligoni di Thiessen. In arancione sono indicati quelli ottenuti usando i valori di porosità derivanti da letteratura, in azzurro invece quelli ottenuti usando i valori di porosità dell'analisi di sensitività

Infine, un altro aspetto da considerare, nel caso in cui è stato applicato il Modello dell'Equilibrio Verticale, è che in alcuni casi, quando i piezometri si trovano in corrispondenza dei pozzi di emungimento, le condizioni di equilibrio richieste da tale modello potrebbero in realtà non essere raggiunte a causa della presenza di possibili gradienti verticali e questo potrebbe portare ad una sovrastima dello spessore reale di prodotto presente nella formazione e di conseguenza del volume stimato.

Sebbene il calcolo dei volumi abbia incontrato tutte queste difficoltà legate al tipo di dati a disposizione, si può affermare che i volumi stimati con i vari metodi varino per giugno 2013 da un minimo di 3024 m³ (Modello dell'Equilibrio Verticale, celle 100x100) ad un massimo di 9002 m³ (Modello del Pancake, poligoni di Thiessen). La differenza di volume stimato usando un metodo piuttosto che un altro potrebbe però essere ridotta implementando la rete di monitoraggio e le analisi effettuate di volta in volta durante le varie campagne così da avere a disposizione dei dati sito-specifici che permettano di ridurre l'incertezza.

2.6 Futuri interventi di bonifica

Il recupero di tali volumi, oltre che attraverso i pozzi della barriera idraulica già presenti nel sito, verrà in futuro effettuato anche grazie a nuovi 8 pozzi e 3 piezometri per il recupero del surnatante che sono al momento in fase di progettazione (Fig.2.30).

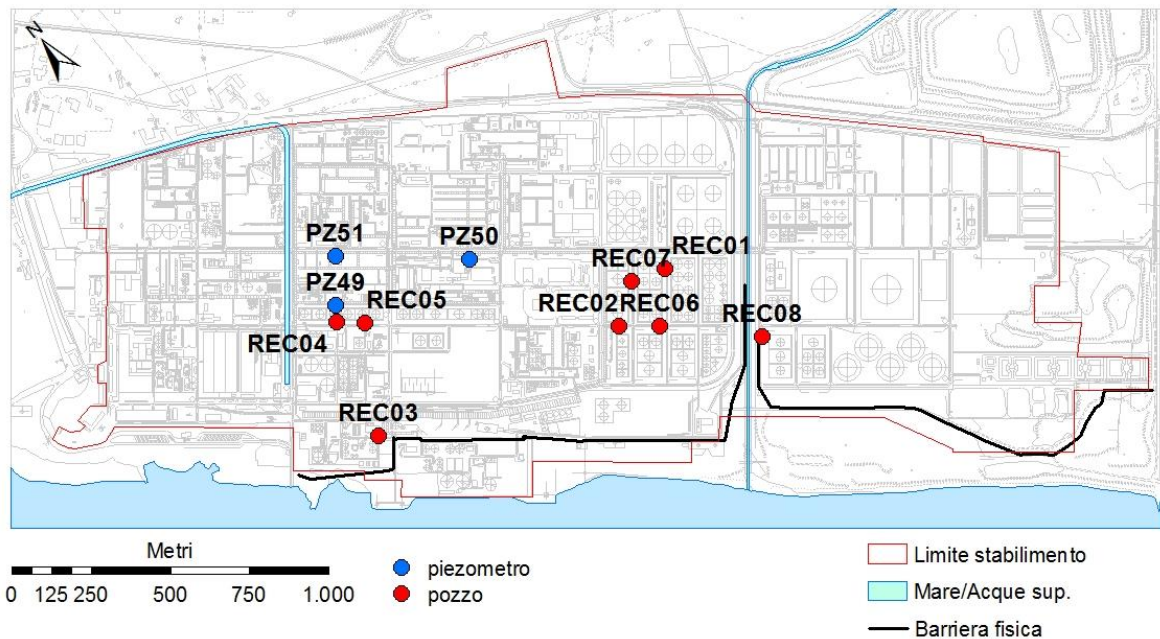


Figura 2.30 – Collocazione nuovi pozzi e piezometri in fase di progettazione per il recupero del surnatante

Gli 8 pozzi (REC01-REC08), da quanto emerge in questa fase, avranno una profondità compresa tra i 16 e i 23 m dal piano campagna e un diametro nominale di 12” (diametro esterno 323 mm) e saranno attrezzati con tubazione in acciaio inox e tappo di chiusura a fondo foro. I tratti di tubo cieco e filtro verranno posizionati in funzione della litologia incontrata e del livello di falda; al momento, sulla base dei dati disponibili ottenuti da sondaggi e pozzi posti nelle vicinanze, le profondità alle quali verranno posizionati i tubi ciechi e i filtri sono riportate in tabella 2.6. Come si può vedere da questa tabella, il tratto filtrato avrà una lunghezza compresa tra gli 8 m (REC08) e gli 11 m (REC03). Al di sotto del tratto filtrato verrà posto un tubo cieco da 1 m con funzione di “sand trap”. Nell’intercapedine compresa tra la tubazione di perforazione e quella di casing dovrà essere posizionato un tubo piezometrico in PVC da 2” con la parte fessurata posta in corrispondenza di quella del pozzo corrispondente. L’intercapedine verrà poi riempita con

ghiaietto siliceo calibrato e arrotondato. Successivamente i pozzi saranno sottoposti a sviluppo e quindi cementati e provvisti di tappo e chiusino esterno.

Pozzo	Tratto cieco (m da p.c.)	Tratto filtrate (m da p.c.)	Q ottimizzata (m ³ /d)	Soggiacenza falda indicativa (m da p.c.)
REC01	0-12.00 22.00-23.00 (sand trap)	12.00-22.00	24	14.14
REC02	0-12.00 22.00-23.00 (sand trap)	12.00-22.00	24	14.14
REC03	0-4.00 15.00-16.00 (sand trap)	4.00-15.00	24	6.00
REC04	0-6.50 16.00-17.00 (sand trap)	6.50-16.00	12	8.34
REC05	0-6.50 16.00-17.00 (sand trap)	6.50-16.00	12	8.34
REC06	0-12.00 22.00-23.00 (sand trap)	12.00-22.00	24	14.14
REC07	0-12.00 22.00-23.00 (sand trap)	12.00-22.00	24	14.14
REC08	0-14.00 22.00-23.00 (sand trap)	14.00-22.00	24	16.24

Tabella 2.6 – Caratteristiche progettuali dei pozzi REC01-08 in progetto per il recupero del surnatante e relative portate ottimizzate. Nell'ultima colonna è indicata la soggiacenza della falda attesa in funzione dei risultati derivanti dal monitoraggio di Febbraio 2016 (dati forniti da Amec Foster Wheeler Italiana).

I 3 piezometri verranno realizzati tramite perforazione a carotaggio continuo con carotiere da 101 mm e il rivestimento avrà un diametro pari a 220 mm. Le profondità indicative dal piano campagna che verranno raggiunte saranno pari a 26 m per il PZ49, 27 m per il PZ50 e 17 m per il PZ51, in ogni caso dovrà essere assicurato l'immorsamento per almeno 1 m nell'orizzonte argilloso che si trova alla base dell'acquifero principale. I fori saranno attrezzati con tubi piezometrici in PVC da 6" e il tratto filtrato dovrà essere posto da 50 cm al di sopra del livello massimo della falda fino a fondo foro, l'ultimo tratto sarà fornito di 1 m di fondello conico in PVC. Il completamento dei 3 piezometri verrà poi realizzato come nel caso degli 8 pozzi.

I nuovi pozzi e piezometri verranno poi forniti di un sistema di recupero del surnatante, con portate ottimizzate di 12 m³/d per ogni piezometro e di 12 o 24 m³/d per i pozzi (Tabella 2.6), che permetterà di aumentare il tasso di recupero del prodotto libero dovuto ai pozzi già esistenti e quindi di ridurre i tempi necessari per il recupero del prodotto libero

recuperabile (stimato pari al 70% del volume totale), sebbene non sia al momento possibile quantificare tali tempi dal momento che questo tipo di previsione deve essere fatta attraverso l'uso di un modello numerico di flusso e trasporto opportunamente calibrato e validato.

Una volta che tutto il prodotto libero recuperabile sarà effettivamente estratto dal terreno, rimarrà comunque la fase residuale che, come detto nell'introduzione, rappresenta una delle fasi che dà più problemi nella sua quantificazione e nella sua influenza sulle acque. Proprio per questo motivo, nel capitolo successivo vengono esposti degli esperimenti in colonna effettuati in laboratorio con lo scopo di comprendere meglio come si comporta la fase residuale in terreni caratterizzati da granulometrie differenti.

Capitolo 3 - Esperimenti in colonna¹

Gli esperimenti in colonna, effettuati per comprendere meglio il comportamento dei contaminanti polifasici in funzione del materiale poroso con cui si trovano ad interagire, sono stati condotti utilizzando tre differenti materiali porosi e il toluene come contaminante. Tali esperimenti hanno previsto diverse fasi: la fase in cui sono stati selezionati, ricostruiti e caratterizzati i fusi granulometrici; la fase in cui sono stati eseguiti dei test volti a valutare il miglior setup sperimentale da utilizzare (tipologia di colonna, terreni da utilizzare, metodo di impaccamento, portate di acqua e toluene da immettere in colonna, messa a punto di metodi analitici); la fase della realizzazione vera e propria degli esperimenti. A quest'ultima fase è seguita poi la fase di modellazione dei risultati ottenuti e l'analisi di rischio volta a valutare l'indice di pericolo per la salute umana dovuto all'ingestione di acqua contaminata da toluene.

Nei paragrafi successivi vengono riportati tutti gli elementi necessari a comprendere la procedura di realizzazione degli esperimenti e i risultati ottenuti, corredati della discussione in merito a quanto è stato osservato.

3.1 Metodologia

3.1.1 Materiali

Per la realizzazione delle prove in colonna sono stati utilizzati tre differenti materiali porosi: sfere di vetro ($\phi=6$ mm) e due terreni sabbiosi (Fig. 3.1).

I terreni sabbiosi, ottenuti mescolando depositi fluviali e depositi di rockavalanche raccolti in diversi siti dell'Italia centrale, sono stati ricostruiti in laboratorio setacciando il materiale al vibrovaglio con i setacci ASTM dal numero 10 ($\phi=2$ mm) al numero 200 ($\phi=0.075$ mm). Successivamente il materiale è stato lavato con acqua e asciugato in forno a 110°C. Per il materiale passante al setaccio n. 200 si è proceduto poi all'analisi tramite sedigrafo

¹ La sintesi dei risultati è stata pubblicata in Frollini E., Piscitelli D., Verginelli I., Baciocchi R., Petitta M. (2016) – A methodological approach to assess the dissolution of residual LNAPL in saturated porous media and its effect on groundwater quality: preliminary experimental results. *Water Air Soil Pollution*, pp. 227-379, DOI 10.1007/s11270-016-3077-7

(costituito dall'unità analizzatrice SediGraph III della Micromeritics e dal multicampionatore MasterTech 52, interfacciati da un software di gestione) al fine di individuare l'esatta percentuale di limo e argilla. Tale strumento lavora basandosi sulla sedimentazione gravitativa (legge di Stokes) e sull'assorbimento dei raggi X che sono funzione della concentrazione, nel tempo, del sedimento nel liquido disperdente (baseline), formato da acqua e esametafosfato di sodio, e dello spettro di assorbimento del baseline utilizzato. L'algoritmo utilizzato dalla strumentazione permette di ottenere l'analisi granulometrica completa in termini di dimensione dei granuli rispetto alla percentuale in peso; per fare ciò sottrae, alla misura ottenuta dall'analisi, le misure dello spettro di assorbimento del liquido disperdente.

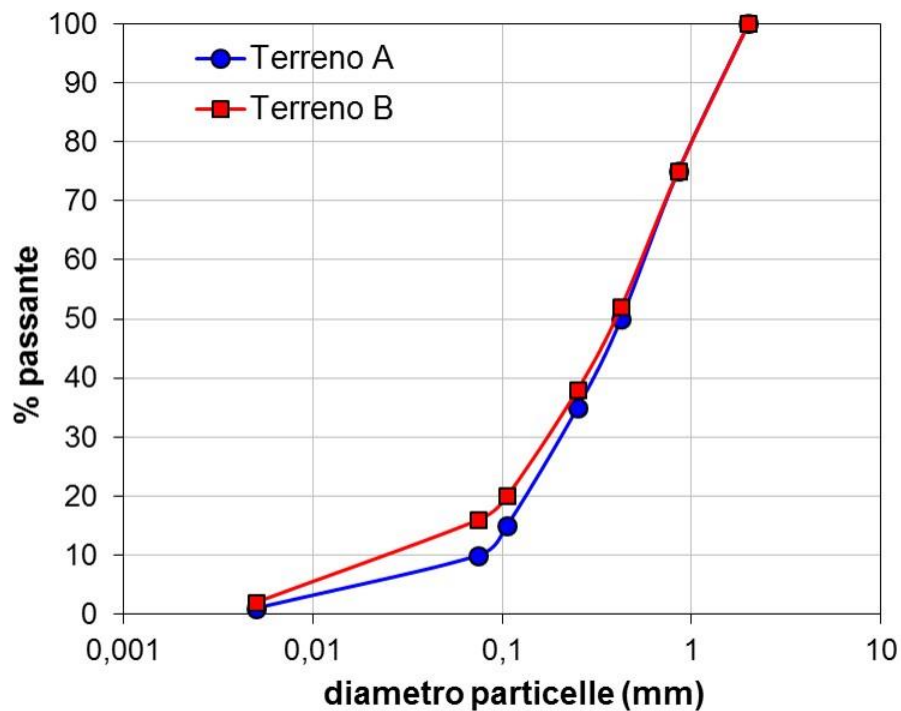


Figura 3.1 - Curve granulometriche dei terreni A e B

La scelta di questo materiale è stata fatta con lo scopo di ricostruire due curve granulometriche rappresentative di due sabbie poco assortite con matrice fine. Il primo terreno (terreno A) è caratterizzato dal 50% di sabbie medie, dal 40% di sabbie fini, dal 9% di limo e dall'1% di argilla, mentre nel terreno B le percentuali sono 48% sabbie medie, 36% sabbie fini, 14% limo e 2% argilla (Tabella 3.1). La scala granulometrica adottata per la classificazione dei terreni è quella ASTM la quale ha il limite sabbie grossolane/sabbie

medie a 2 mm, il limite sabbie medie/sabbie fini a 0.425 mm, il limite sabbie fini/limi a 0.075 mm e il limite limi/argille a 0.005 mm.

Caratteristiche	Terreno A	Terreno B
Distribuzione granulometrica	Sabbia media: 50% Sabbia fina: 40% Limo: 9% Argilla: 1%	Sabbia media: 48% Sabbia fina: 36% Limo: 14% Argilla: 2%
Coefficiente di Uniformità	7.93	12.73
Minerali	Quarzo (52%), Calcite (28%), Feldspati (11%), Muscovite (5%) e Augite (4%)	
Carbonio organico totale (TOC)	0.192%	0.189%
Peso unità di volume del solido (γ_s)	2.735 g/cm ³	2.743 g/cm ³
Conducibilità idraulica	6*10 ⁻⁵ m/s	3*10 ⁻⁵ m/s

Tabella 3.1 – Caratteristiche dei terreni A e B usati nelle prove in colonna

Il Coefficiente di Uniformità (CU), dato dal rapporto tra il d_{60} (diametro corrispondente al 60% in peso di materiale passante) e il d_{10} (diametro corrispondente al 10% in peso di materiale passante), per i terreni A e B è rispettivamente pari a 7.93 e 12.73. Tale parametro, che rappresenta il grado di uniformità del materiale granulare, è stato calcolato tramite HydrogeoSieveXL (Devlin, 2015), un foglio di calcolo Excel che permette, una volta inserite le percentuali di materiale trattenuto dai vari setacci, di calcolare tutta una serie di parametri relativi al terreno in esame (Fig. 3.2). Dati quindi i valori del coefficiente di uniformità per i due terreni si può affermare che i due terreni in esame risultano essere non uniformi, dal momento che un terreno può essere considerato uniforme se il coefficiente di uniformità ha un valore inferiore a 2 (Lambe e Whitman, 1969).

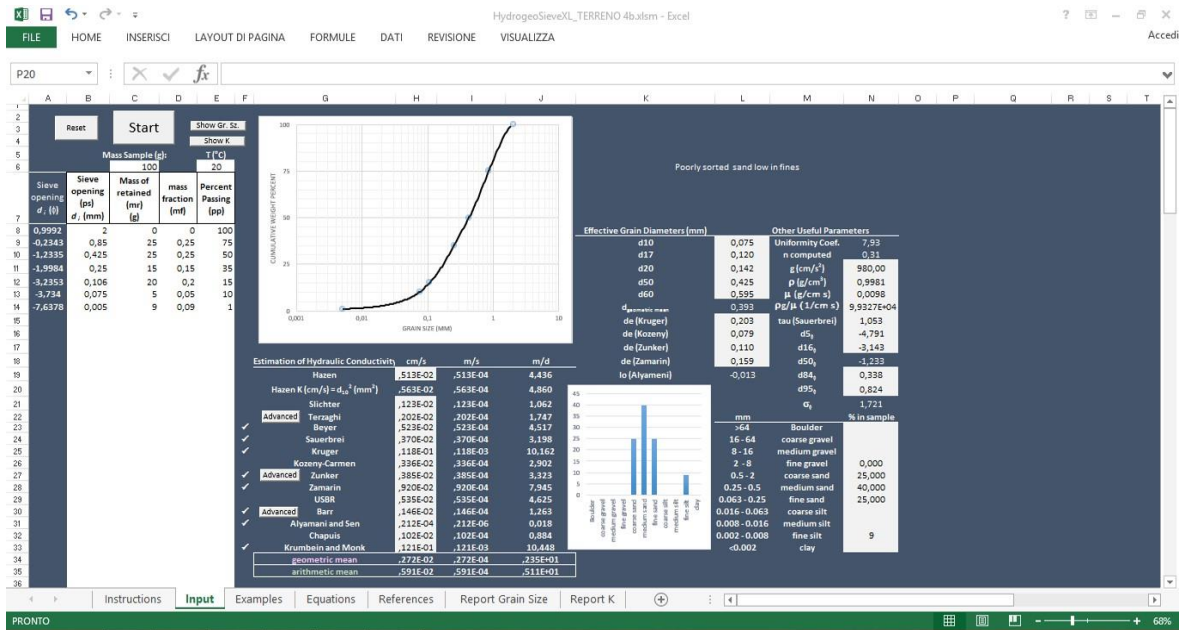


Figura 3.2 – Esempio del foglio di calcolo HydrogeoSieveXL (Devlin, 2015) utilizzato per il calcolo di alcuni parametri dei terreni in esame

Per quanto riguarda la composizione mineralogica, analizzata con diffrattometria ai raggi X, i due terreni risultano costituiti principalmente da quarzo, calcite, feldspati, muscovite e augite (Tabella 3.1). Il carbonio organico totale (TOC), calcolato come differenza tra il carbonio totale e il carbonio inorganico misurati con l'analizzatore ad infrarossi Shimadzu (TOC-VCPH SSM5000) assumendo un peso unità di volume del secco pari a 2.735 g/cm^3 e 2.743 g/cm^3 per i terreni A e B rispettivamente, calcolati seguendo il metodo ASTM D 854-06, risulta basso in entrambi i terreni; in particolare si ha un valore di TOC pari a $0.192\% \pm 0.01\%$ nel terreno A e pari a $0.189\% \pm 0.01\%$ nel terreno B.

Anche per la conducibilità idraulica è stato utilizzato il foglio di calcolo HydrogeoSieveXL (Devlin, 2015) che stima un valore pari a $6 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ per il terreno A e un valore pari a circa la metà ($3 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$) per il terreno B, in accordo con i dati di letteratura (Spitz e Moreno, 1996).

Come composto rappresentativo della categoria degli LNAPL è stato scelto il toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ o C_7H_8) (99.8& Sigma Aldrich) che si presenta come un liquido incolore caratterizzato da una densità inferiore a quella dell'acqua (856 g/l) e da una solubilità in acqua pari a 526 mg/l a 20°C (EPA, 2015). La scelta di questo contaminante è dovuta al fatto che è uno dei componenti dei BTEX, i quali, a causa delle loro proprietà chimiche e

tossicologiche rappresentano uno dei principali rischi all'interno dei siti contaminati (Verginelli e Baciocchi, 2014; Verginelli et al., 2016). Il toluene può infatti avere effetti acuti sulla salute umana in particolare sul sistema nervoso centrale provocando narcolessia, fatica, sonnolenza, mal di testa e nausea, se l'esposizione è bassa o moderata, irritazione delle vie respiratorie e degli occhi, vertigini e difficoltà di sonno, se l'esposizione è cronica, o addirittura aritmia cardiaca, depressione e morte se il livello di esposizione è elevato (ATSDR, 2000).

Il fluorobenzene (C_6H_5F) (99%, Sigma Aldrich) è stato invece utilizzato come standard interno per le analisi dei campioni di acqua in uscita dalla colonna.

Durante tutti gli esperimenti, oltre al toluene, è stata flussata all'interno della colonna acqua demineralizzata prodotta per osmosi inversa (Zeneer Power System).

3.1.2 Procedure sperimentali

Gli esperimenti di dissoluzione del toluene residuale sono stati effettuati all'interno di colonne cilindriche in vetro lunghe 12.7 cm, con un diametro interno pari a 2.9 cm e fornite di due porte laterali per l'immissione dell'acqua e del toluene e per il campionamento degli eluati (Fig. 3.3). In particolare sono stati effettuati tre differenti test: due test sono stati realizzati utilizzando i due terreni sabbiosi (A e B) con le differenti distribuzioni granulometriche come descritte nel paragrafo precedente e uno è stato condotto usando le sfere di vetro con $\phi=6$ mm al fine di avere un test di controllo caratterizzato dalla presenza di materiale pulito (assenza totale di materiale fine) e totalmente privo di sostanza organica.

La procedura utilizzata ha previsto prima di tutto l'impaccamento della colonna con il materiale in esame scelto di volta in volta per ogni esperimento. La colonna è stata impaccata dal basso verso l'alto inserendo prima 2 cm di sfere di vetro grandi ($\phi=5$ mm), poi 1 cm di sfere di vetro piccole ($\phi=3$ mm), successivamente sono stati posti due filtri in microfibra di vetro da $0.7 \mu m$, al fine di evitare il trasporto del materiale più fine e allo stesso tempo un'interazione con il toluene. Infine è stato inserito e impaccato per 6.7 cm il materiale poroso in esame (terreno A o B precedentemente essiccato in forno a $110^\circ C$) corrispondente a circa 74 g di terreno (nel caso del test di controllo, tale parte della colonna è stata invece riempita con le sfere di vetro da 6 mm). Al di sopra del tratto occupato dal

materiale poroso sono stati inseriti nuovamente due filtri in microfibra di vetro da $0.7\ \mu\text{m}$, 1 cm di sfere di vetro piccole ($\phi=3\ \text{mm}$) e 2 cm di sfere di vetro grandi ($\phi=5\ \text{mm}$). Una volta che la colonna è stata completamente riempita con i vari materiali, è stata chiusa con il tappo provvisto di setto in Teflon (PTFE) al fine di garantire una miglior tenuta alle possibili fuoriuscite di toluene in fase vapore.

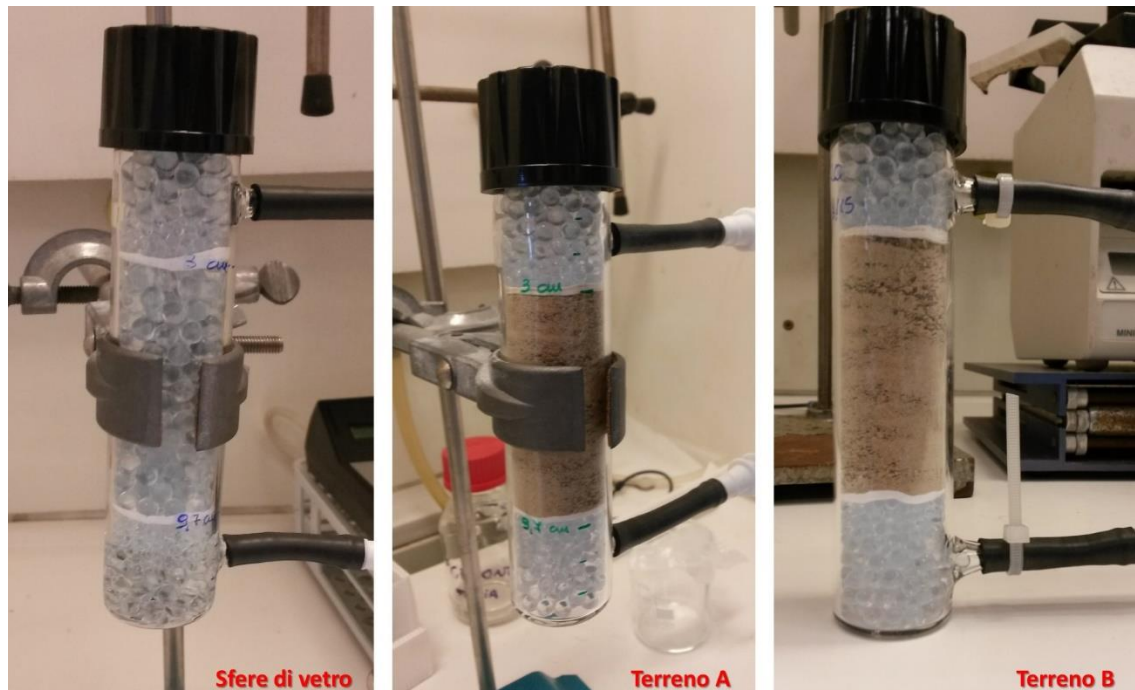


Figura 3.3 – Setup delle colonne riempite con i tre tipi di materiale poroso: sfere di vetro, terreno A, terreno B

La porosità totale (n), calcolata basandosi sul peso unità di volume (γ_s) dei terreni A e B in esame, è uguale a circa 0.38. Invece, per il test di controllo realizzato con le sfere di vetro, si può assumere una porosità totale pari a circa 0.36-0.40 indicativa di un impaccamento casuale (Zhang et al., 2006).

In ogni esperimento, la colonna, posta in posizione verticale, è stata prima saturata con acqua demineralizzata dal basso verso l'alto con lo scopo di rimuovere le bolle di aria intrappolate all'interno della matrice porosa e di stimare (sulla base del volume di acqua rimasto all'interno della colonna) il pore volume (PV) della colonna stessa. Tale fase è stata effettuata utilizzando una pompa peristaltica (Minipuls 3 della Gilson) connessa alla colonna attraverso tubi in Iso-Versinic, un polimero sintetico di fluoroelastomero. La scelta

dei tubi costituiti da tale materiale è stata fatta poiché l'Iso-Versinic risulta resistente al toluene e presenta un'eccellente resistenza termica e una buona resistenza meccanica che permette una buona tenuta dei tubi all'azione continua esercitata dalla rotazione dei cilindri della pompa peristaltica. Una volta terminata la saturazione con l'acqua demineralizzata, è stato flussato il toluene all'interno della colonna simulando il movimento del liquido organico nella zona satura (U.S. EPA, 1990). In particolare, per mantenere un fronte di dislocamento stabile, il toluene è stato iniettato con la pompa peristaltica dall'alto verso il basso, a pressione sufficiente a ridurre la frazione dei pori occupati dall'acqua alla cosiddetta saturazione irriducibile (U.S. EPA, 1990). Il flussaggio di toluene è stato effettuato fino a quando il contaminante non ha dislocato completamente l'acqua dalla colonna, indicando quindi il raggiungimento della completa saturazione con il liquido organico (Powers et al., 1992; U.S. EPA, 1990).

Successivamente la colonna è stata quindi flussata dal basso con acqua demineralizzata a portate relativamente alte (da 0.5 a 1 ml/min) per circa 25 PV, al fine di dislocare la fase libera di toluene. Il flussaggio è terminato quando non si aveva più toluene libero in uscita dalla colonna. La presenza di toluene libero nell'acqua in uscita era visibilmente individuabile all'interno dei cilindri in cui veniva raccolta l'acqua, come si può vedere dalla figura 3.4. Il quantitativo di toluene dislocato è stato quantificato direttamente all'interno dei cilindri di vetro graduati durante la prima fase, quando il volume di prodotto in uscita era tale da essere facilmente quantificabile, mentre nelle fasi finali, quando il toluene dislocato era in quantità inferiori all'acqua, tale quantificazione è stata effettuata dopo aver separato i due liquidi attraverso l'uso di un imbuto separatore.

Dopo questa fase di flussaggio è stato quindi possibile calcolare la saturazione residua, definita da Mercer e Cohen (1990) come la saturazione alla quale il NAPL diventa discontinuo ed è immobilizzato dalle forze capillari sotto condizioni di flusso ambientale.

La saturazione residua (S_{res}) è stata calcolata seguendo il metodo proposto da U.S. EPA (1990) e usato anche da Boving et al. (1999), da Boving e Brusseau (2000) e da Carroll e Brusseau (2009):

$$S_{res} = \frac{V_{rt}}{V_{it}} = \frac{V_{it} - V_d}{V_{it}} \quad (3.1)$$

dove il volume del liquido organico nel suolo (V_{rt}) è stato determinato facendo la differenza tra il volume iniettato nella colonna (V_{it}) e il volume dislocato dalla colonna (V_d).

Successivamente, per valutare la cinetica di dissoluzione del toluene dalla fase residuale intrappolata nella colonna, è stata immessa acqua demineralizzata nella colonna, dal basso verso l'alto, a differenti portate (0.2-2 ml/min nei test con i terreni A e B e 0.2-13 ml/min nei test con le sfere di vetro) e sono stati raccolti i campioni di effluenti a intervalli regolari e analizzati per il toluene come descritto nel paragrafo successivo.

Gli esperimenti si sono conclusi dopo il flussaggio di circa 900 pore volume (PV).

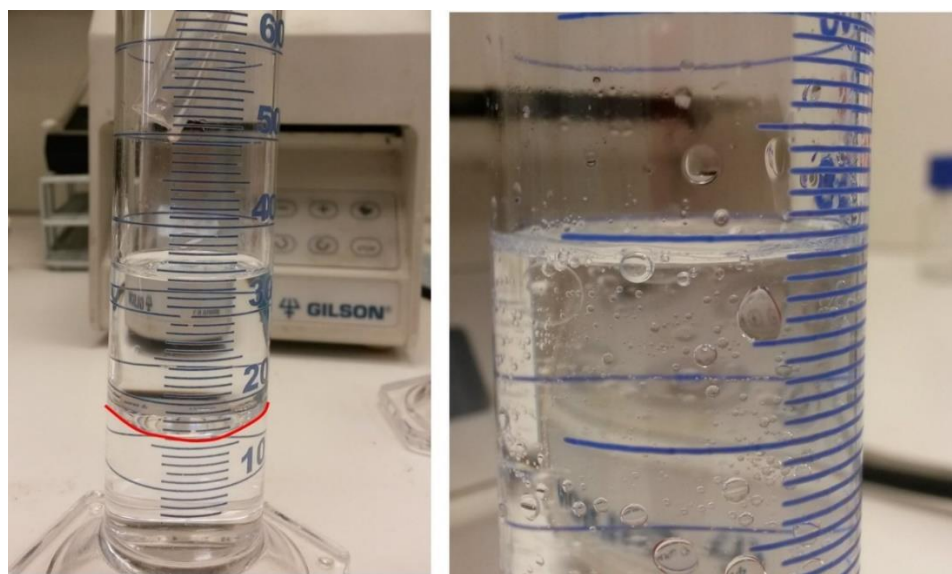


Figura 3.4 – Toluene libero in uscita dalla colonna durante la prima fase di flussaggio di acqua demineralizzata. A sinistra si nota il toluene libero uscito durante l'inizio della fase di flussaggio in cui il contaminante risulta sospeso e nettamente diviso (linea rossa) dall'acqua sottostante. A destra invece si notano le gocce di toluene libero uscite dalla colonna nei momenti successivi durante la fase di flussaggio di acqua demineralizzata.

3.1.3 Analisi dei campioni

I campioni di acqua in uscita dalla colonna sono stati raccolti in vials di vetro da 20 ml con tappo a vite provvisto di setto in Teflon (PTFE) o in becher sigillati con parafilm per poter analizzare le concentrazioni di toluene presenti, dal momento che dalle analisi è emerso che non vi era differenza tra i campioni prelevati nei due modi. Le analisi sono state

condotte in spazio di testa utilizzando un gas-cromatografo con spettrometro di massa (HSS-GC-MS) e il fluorobenzene come standard interno.

Per le analisi in spazio di testa, 10 ml di campione vengono scaldati per 40 minuti a 70°C nelle vials di vetro da 20 ml contenenti 2.5 g di NaCl al fine di aumentare la concentrazione della fase vapore a causa del salting-out effect (Piscitelli et al., 2015). Successivamente un autocampionatore (AOC-5000 plus) inietta (split 1:10) 250 µl del gas formatosi nello spazio di testa all'interno del GC/MS Shimadzu (GC_QP2010SE) provvisto di una colonna TR-5MS (30 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm spessore del film: 5% Phenyl (equiv) Polysilphenylene-siloxane). Tale campione viene poi fatto passare all'interno della colonna grazie all'elio che viene utilizzato come carrier gas. La temperatura iniziale del forno è di 35°C per 3 minuti, poi si ha un gradiente termico di 10°C/min fino al raggiungimento dei 180°C, temperatura che viene quindi mantenuta per altri 2 minuti.

Lo spettrometro di massa (MS) è caratterizzato da un voltaggio di 0.87 kV, una temperatura all'interfaccia di 20°C e una temperatura del detector pari a 200°C (Shin e Kim, 2009). Il modo di acquisizione utilizzato è il SIM (che permette di individuare solo i rapporti caratteristici massa/carica che si intende analizzare); per questi esperimenti sono stati quindi individuati i rapporti 91 (per il toluene) e 96 (per il fluorobenzene).

Prima di effettuare le analisi sono state realizzate le rette di calibrazione. Tali rette vengono costruite facendo analizzare al GC-MS dei campioni a concentrazione nota di toluene e quindi calcolando, sulla base del rapporto tra le aree sottese dal cromatogramma in corrispondenza dei picchi relativi al toluene e al fluorobenzene, la concentrazione di toluene presente nel campione. Per far sì che le rette di calibrazione possano permettere di ottenere le concentrazioni di toluene presenti nei campioni in uscita dalla colonna, sono state costruite due rette di calibrazione, una con concentrazioni comprese tra 0.01 mg/l e 1 mg/l e una con concentrazioni comprese tra 0.5 mg/l e 5 mg/l. Le rette di calibrazione sono state poi ricostruite periodicamente per garantire la bontà delle concentrazioni misurate di volta in volta nei campioni eluiti dalla colonna.

3.1.4 Modellazione

Per ogni test, è stato possibile stimare la massa di contaminante (mg) eluita dalla colonna attraverso l'equazione 3.2:

$$M_{out}(cum, measured) = \sum_i^n C_{measured,i} \Delta V_i \quad (3.2)$$

dove $C_{measured}$ (mg/l) è la concentrazione di toluene misurata in uscita dalla colonna ad ogni intervallo i -esimo e ΔV (l) il volume di acqua alimentato alla colonna ad ogni intervallo i -esimo.

Invece, seguendo l'approccio adottato nelle procedure di analisi di rischio basate sul metodo tradizionale ASTM-RBCA, la massa cumulata in uscita dalla colonna può essere stimata assumendo che la concentrazione nell'eluato della fase residuale sia pari alla solubilità del contaminante. Questo corrisponde ad assumere che il rilascio avvenga in condizioni di equilibrio e secondo l'equazione 3.3:

$$M_{out}(cum, equilibrium) = \sum C_{sol} \cdot \Delta V = C_{sol} \cdot n_{pv} \cdot PV \quad (3.3)$$

dove C_{sol} (mg/l) è la solubilità del contaminante in acqua, ΔV (l) è il volume di acqua fornito alla colonna durante l'intervallo i -esimo, n_{pv} (-) è il numero di pore volume forniti alla colonna e PV (l) è il pore volume della colonna (precedentemente misurato durante la fase di saturazione con acqua).

Dalla combinazione delle equazioni 3.2 e 3.3 è possibile ricavare il fattore di correzione (CF) definito come il rapporto tra la massa cumulata teorica ottenuta assumendo condizioni di saturazione e la massa cumulata sperimentale, entrambe calcolate per uno specifico numero di pore volume rilasciati (n_{pv}^*):

$$CF(n_{pv}^*) = \frac{M_{out}(cum, equilibrium; n_{pv}^*)}{M_{out}(cum; n_{pv}^*)} \quad (3.4)$$

I risultati derivanti dall'equazione 3.4 forniscono un'indicazione della sovrastima della massa rilasciata ottenuta assumendo che l'eluato sia in equilibrio con il NAPL.

3.1.5 Analisi di rischio

Basandosi sull'approccio tradizionale ASTM-RBCA, il rischio per la salute umana dovuto all'ingestione delle acque contaminate provenienti da pozzi posti a valle delle sorgenti di LNAPL è calcolato assumendo che la concentrazione del contaminante in acqua sia, per tutta la durata dell'esposizione, pari alla solubilità del contaminante stesso. Facendo questa assunzione, nel caso di composti cancerogeni, il rischio per la salute umana, che

rappresenta la probabilità di casi incrementali di cancro durante la vita a causa dell'esposizione alla sostanza rispetto alle condizioni usuali di vita, è dato dall'equazione 3.5 (ASTM, 2000):

$$R(ASTM) = C_{sol} \cdot SF_{Ing} \cdot EM_{IngW} \quad (3.5)$$

dove C_{sol} (mg/l) è la solubilità del contaminante, SF_{Ing} (1/[mg/kg d]) è lo slope factor per l'ingestione e EM_{IngW} (l/kg d) è il fattore di ingestione dell'acqua.

Per le sostanze non cancerogene invece viene calcolato l'indice di pericolo (Hazard Index, HI) che può essere calcolato con la seguente equazione:

$$HI = C_{sol} \cdot \frac{EM_{IngW}}{RfD_{Ing}} \quad (3.6)$$

dove RfD_{Ing} (mg/kg/d) è la dose di riferimento per l'ingestione di acqua.

Il fattore di ingestione dell'acqua presente nelle equazioni 3.5 e 3.6 può essere calcolato come (ASTM, 2000):

$$EM_{IngW} = \frac{IR_w \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot 365 \frac{d}{y}} \quad (3.7)$$

dove IR_w (l/d) è il tasso di ingestione dell'acqua, EF (d/y) è la frequenza di esposizione, ED (y) è la durata di esposizione, BW (kg) è il peso corporeo del soggetto esposto e AT (y) è il tempo medio di esposizione (assunto uguale a ED per i composti non cancerogeni).

Tali equazioni sono valide per il rilascio di contaminante dalla fase residuale in condizioni di equilibrio, cioè per concentrazioni disciolte nelle acque sotterranee pari alla solubilità. Per poter però valutare il rischio effettivo in presenza della fase residuale è possibile combinare queste equazioni con i profili di dissoluzione ottenuti dalle prove in colonna effettuate a scala di laboratorio. Ovvero, assumendo una relazione lineare e proporzionale tra il rilascio effettivo di contaminante osservato durante gli esperimenti e quello teorico basato sull'assunzione che vi sia un rilascio continuo pari alla solubilità, il rischio effettivo (R_{eff}) e l'indice di pericolo effettivo (HI_{eff}) possono essere calcolati rispettivamente attraverso le equazioni 3.8 e 3.9:

$$R_{eff} = R(ASTM) \cdot \frac{M_{out}^*(cum)}{M_{out}^*(cum, equilibrium)} = \frac{R(ASTM)}{CF(n_{pv}^*)} \quad (3.8)$$

$$HI_{eff} = HI(ASM) \cdot \frac{M_{out}^*(cum)}{M_{out}^*(cum, equilibrium)} = \frac{HI(ASM)}{CF(n_{pv}^*)} \quad (3.9)$$

dove CF (-) è il fattore di correzione stimato usando l'equazione 3.4, che è funzione del numero di pore volume rilasciati (n_{pv}^*). Tale numero di pore volume attesi in campo possono essere calcolati come:

$$n_{pv}^* = \frac{v_{gw} \cdot ED}{L \cdot \theta_e} \quad (3.10)$$

dove ED (y) è come detto sopra la durata di esposizione, v_{gw} (m/y) è la velocità delle acque sotterranee, L (m) è la lunghezza della sorgente nella direzione della falda e θ_e (-) è la porosità efficace del terreno nella zona satura.

3.2 Test preliminari per la messa a punto della procedura sperimentale

Prima di arrivare alla messa a punto della procedura riportata nel paragrafo 3.1.2 e utilizzata negli esperimenti i cui risultati vengono riportati nel paragrafo 3.3, sono stati effettuati dei test preliminari. Tali test sono stati effettuati prima di tutto per valutare quale fosse il quantitativo di terreno più opportuno da utilizzare e le portate da alimentare. Le prove delle portate di acqua e toluene sono state effettuate in modo da cercare il miglior compromesso tra alimentare acqua a portate paragonabili a quelle che si possono avere nella realtà di campo ed evitare condizioni di sovrappressione con possibili problemi operativi e perdite di liquido dai raccordi tra tubazioni e colonna. Questo si è reso necessario soprattutto per la saturazione del toluene che richiedeva un'attenta supervisione per evitare possibili perdite di toluene per evaporazione e per garantire che tutto avvenisse in sicurezza. Inoltre, sia durante l'immissione di acqua che di toluene, era necessario assicurarsi che la pompa non arrivasse mai a pescare aria e quindi a immetterla nella colonna, poiché questo avrebbe compromesso i risultati degli esperimenti.

Una volta determinate le portate da immettere sono stati effettuati vari test usando vari fusi granulometrici, anche con quantitativi maggiori di materiale fine rispetto a quelli poi utilizzati negli esperimenti finali. Tali terreni, presentando dal 24% al 40% di materiale fine (costituito da limo e argilla), hanno mostrato fin dalle prime prove dei problemi legati alle fasi di saturazione con acqua e toluene. Infatti, come si può vedere in figura 3.5, la bassa permeabilità del terreno, legata alle portate immesse, ha fatto sì che si venisse a creare

una pressione tale per cui l'acqua, non riuscendo a passare, ha spinto il terreno verso l'alto, portando quindi alla creazione di una zona quasi priva di materiale poroso e riempita solo di acqua e materiale in sospensione. Un problema analogo si è verificato per questi terreni con una maggiore componente fine quando veniva immesso toluene. In questi casi infatti si è visto che il toluene, immesso dall'alto, era ostacolato nel passaggio attraverso il materiale fine, a causa del fatto che le pressioni necessarie per entrare nei pori più piccoli sono maggiori rispetto a quelle necessarie ad entrare nei pori più grandi. Questo, unito al fatto che il toluene è più leggero dell'acqua, ha fatto sì che il contaminante tendesse a salire al di sopra di quello che era il battente in corrispondenza della porta laterale di immissione e campionamento, impedendo di fatto la saturazione della colonna con il toluene. Questi test hanno quindi portato alla scelta dei due fusi granulometrici A e B a minor componente fine, come mezzi porosi da utilizzare negli esperimenti.

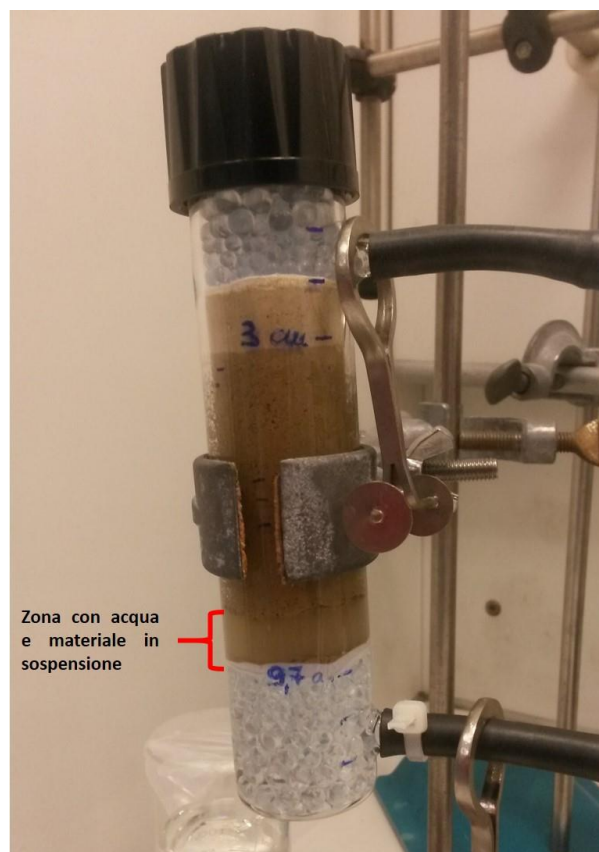


Figura 3.5 – Test con il terreno contenente il 24% di materiale fine (limo e argilla). Con la parentesi rossa è indicata la zona in cui la pressione dell'acqua ha spinto il terreno verso l'alto andando a creare una zona priva di terreno e caratterizzata dalla presenza solo di acqua e materiale in sospensione.

Questa fase per la selezione dei terreni ha visto anche la realizzazione di test con e senza l'utilizzo di filtri. Inizialmente infatti, i test preliminari sono stati condotti senza l'uso di filtri tra il terreno e le sfere di vetro, ma durante queste prove si è visto che l'acqua esercitava una sorta di lavaggio del terreno portando via dal terreno impaccato la componente più fine. Per ovviare a questo problema si è deciso quindi di utilizzare dei filtri che permettessero di trattenere il materiale fine, ma che allo stesso tempo non avessero interferenza con il toluene (ovvero non lo trattenessero al loro interno). A questo scopo sono stati presi in considerazione due tipologie di filtri: i filtri in acetato di cellulosa e i filtri in microfibra di vetro. Entrambi i filtri sono stati inizialmente saturati con acqua e pesati, dopodiché sono stati saturati con toluene e pesati nuovamente per verificare l'effettiva diminuzione di peso legata al minore peso del toluene rispetto a quello dell'acqua. Dopo aver fatto questo, i filtri sono stati messi a bagno in acqua demineralizzata per simulare il lavaggio che avrebbero subito una volta messi in colonna e così facendo si è visto che alla fine di questa fase il filtro in acetato di cellulosa non aveva ancora recuperato il peso e presentava odore di toluene, mentre quello in microfibra di vetro pesava di più rispetto a quando era saturo di toluene e non si avvertiva più l'odore caratteristico del contaminante. Questo ha portato dunque a scegliere i filtri in microfibra di vetro per evitare il lavaggio della parte fine dal terreno durante il passaggio dell'acqua.

I test preliminari sono stati inoltre effettuati anche per valutare quale fosse il metodo migliore per calcolare la saturazione residua del toluene. Da letteratura (U.S. EPA, 1990) vengono forniti due metodi speditivi per il calcolo della saturazione residua, uno prevede la misura del peso della colonna prima e dopo le varie fasi di saturazione e lavaggio, l'altro la misura del volume di acqua e contaminante immessi, dislocati e quindi per differenza quelli rimasti in colonna. I vari test condotti hanno portato a scegliere il secondo metodo in quanto risultava più affidabile e facilmente ripetibile.

3.3 Risultati e discussione

3.3.1 Risultati sperimentali

Il primo risultato degli esperimenti in colonna, eseguiti secondo quanto descritto nel paragrafo 3.1, riguarda la saturazione residua (S_{res}) misurata durante i test realizzati a scala

di laboratorio. Come si può vedere in tabella 3.2 la percentuale di saturazione residua dipende dal tipo di materiale poroso utilizzato, indicando quindi come ci sia di fatto una interazione tra il toluene e il mezzo poroso. Infatti nel test di controllo, realizzato con le sfere di vetro, la saturazione residua risulta essere pari a circa il 36%, mentre tale valore aumenta notevolmente negli esperimenti effettuati con i terreni sabbiosi. In particolare, per il terreno A (caratterizzato da un minor contenuto di materiale fine) la saturazione residua è pari a circa il 70%, mentre nel terreno B (in cui aumenta la componente fine) questo valore aumenta fino al 77%.

Materiale poroso	Saturazione residua
Sfere di vetro	36%
Terreno A	70%
Terreno B	77%

Tabella 3.2 – Saturazione residua stimata dalle diverse prove effettuate in colonna

Come ci si aspettava, i terreni sabbiosi mostrano valori di saturazione residua maggiore rispetto alle sfere di vetro; si può però escludere che tale differenza sia dovuta alla presenza di sostanza organica nei terreni in quanto, come riportato nei paragrafi precedenti, il contenuto di carbonio organico è basso (circa 0.2 %) in entrambi i terreni testati. La maggior saturazione può invece essere imputata alla presenza di maggiori forze capillari all'interno dei terreni che agiscono trattenendo maggiormente il toluene. Inoltre, è possibile vedere come la saturazione residua aumenti con l'aumentare delle percentuali di materiale fine, sebbene questo non sia così rilevante, dal momento che la differenza granulometrica tra i due terreni sabbiosi A e B è piuttosto ridotta.

Nella figura 3.6 sono riportati gli andamenti delle concentrazioni di toluene osservati nei vari esperimenti realizzati. Da questa figura è possibile notare come, durante la prima parte degli esperimenti realizzati con la colonna impaccata con le sfere di vetro o con il terreno A, le concentrazioni del toluene disciolto in acqua siano in alcuni campioni più alte della solubilità del toluene stesso (526 mg/l). Queste piccole eccedenze suggeriscono che probabilmente in questa prima fase erano ancora presenti piccoli quantitativi di toluene libero che hanno portato all'eluizione dalla colonna di goccioline di toluene puro che sono

inavvertitamente finite nei campioni raccolti e quindi disciolte dopo la diluizione dei campioni stessi che si è resa necessaria per le analisi al gas-cromatografo con spettrometro di massa.

Osservando il profilo di dissoluzione del toluene per il test di controllo (sfere di vetro) si nota come la concentrazione di toluene decresce velocemente fino a concentrazioni inferiori a 100 mg/l già dopo circa 50 pore volume rilasciati (PV), e quindi rimane costante nella restante parte dell'esperimento con concentrazioni al di sotto dei 20-30 mg/l.

Nel caso del terreno A invece, la diminuzione della concentrazione avviene più lentamente e i 100 mg/l vengono raggiunti dopo circa 250 PV. Successivamente le concentrazioni continuano a decrescere lentamente fino a raggiungere valori inferiori a 1 mg/l intorno agli 880 PV.

Nel test realizzato con il terreno B si nota invece un andamento diverso rispetto ai precedenti. In questo caso infatti la concentrazione di toluene misurata risulta essere sempre al di sotto della solubilità, variando da 150 a 400 mg/l durante la prima parte dell'esperimento fino a circa 225 PV, e decresce poi lentamente fino a valori inferiori a circa 1 mg/l approssimativamente dopo 774 PV.

I risultati osservati sono in accordo con il fatto che una maggiore saturazione residua porta ad una riduzione della permeabilità relativa dell'acqua (Zhang et al., 2014) e di conseguenza ad una minore disponibilità del toluene in contatto con l'acqua demineralizzata, dal momento che questa tende a bypassare le zone contaminate che presentano una permeabilità inferiore (Saba e Illangasekare, 2000). Questo conduce quindi ad una minore dissoluzione della fase residuale e pertanto a concentrazioni più basse misurate nell'acqua in uscita dalla colonna.

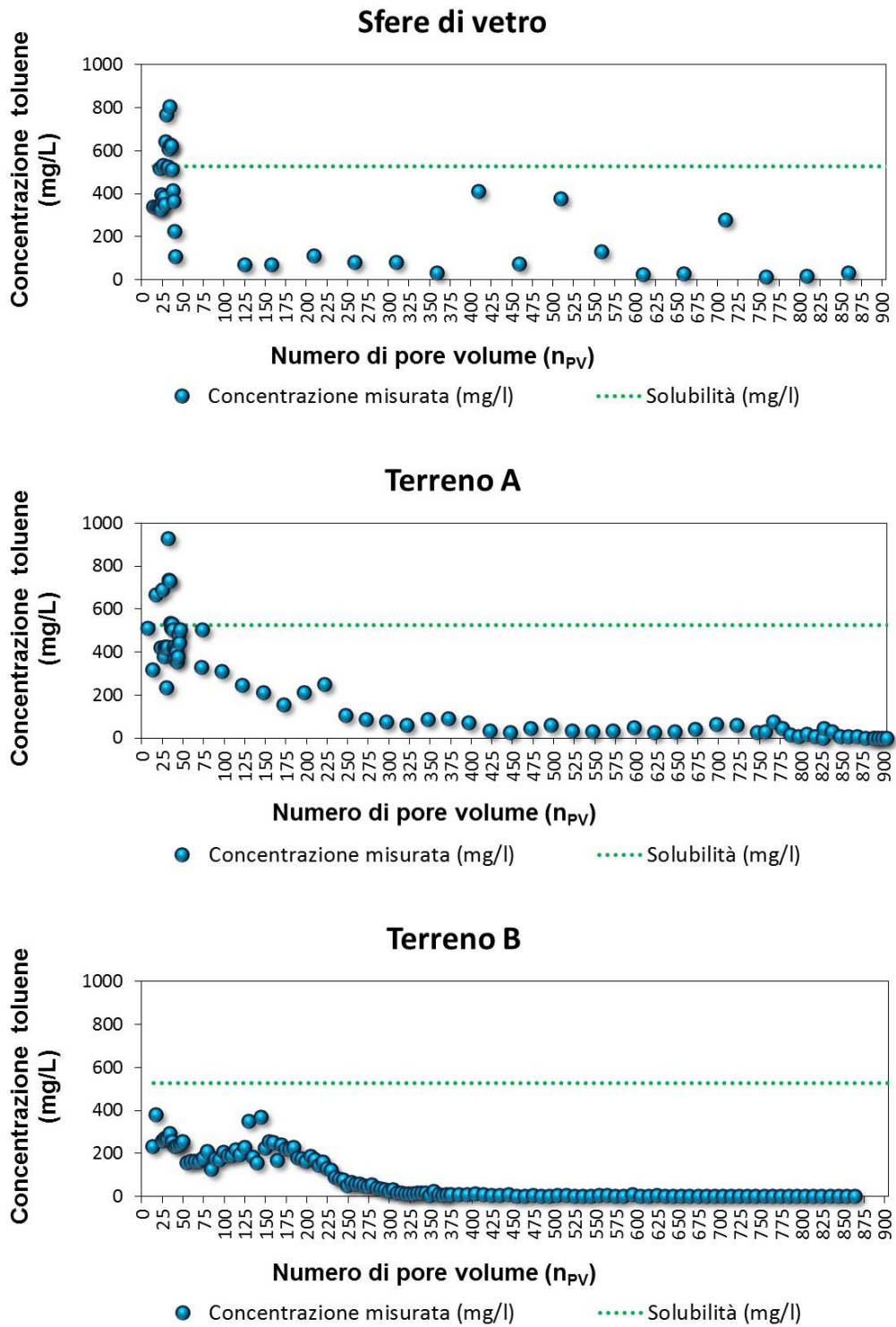


Figura 3.6 – Profili di dissoluzione del toluene per gli esperimenti condotti con le sfere di vetro, il terreno A e il terreno B.

3.3.2 Risultati della modellazione

La figura 3.7 mostra la massa cumulata sperimentale del toluene misurata in tutti i vari esperimenti condotti all'aumentare del numero di pore volume eluiti dalla colonna; la curva, indicata con la linea rossa riportata nella stessa figura, è stata invece ottenuta facendo fittare i dati sperimentali con un modello cinetico del primo ordine in cui cioè il tasso di dissoluzione è assunto proporzionale alla concentrazione della sostanza (Silvestroni, 1996). Confrontando i dati misurati con quelli simulati, si nota come ci sia una buona correlazione tra i due set di dati. Infatti il coefficiente di correlazione (R^2) varia tra un minimo di 0.9680 (nel test con le sfere di vetro) a un massimo di 0.9977 (nel terreno A). Questo permette quindi di affermare che con un semplice modello del primo ordine è possibile descrivere il rilascio del toluene dalla fase residuale. Nella figura 3.7 è inoltre riportata come riferimento la massa cumulata che ci si aspetta assumendo condizioni di equilibrio (puntinato verde), ovvero assumendo un rilascio costante pari al valore di solubilità come previsto dall'approccio ASTM-RBCA. È bene notare come il rilascio cumulato stimato assumendo condizioni di equilibrio è sempre più alto di quello realmente osservato durante gli esperimenti, a conferma del fatto che il rilascio non avviene in condizioni di equilibrio.

I dati sperimentali e quelli ottenuti assumendo che il rilascio avvenga in condizioni di equilibrio sono stati poi utilizzati per calcolare il fattore di correzione CF, come definito dall'equazione 3.4, per diversi numeri di pore volume (n_{pv}) rilasciati. I risultati di tali calcoli sono riportati nella figura 3.8 e mostrano chiaramente che assumere che l'eluato dal NAPL residuale sia saturo di toluene può portare a valori di CF ben al di sopra dell'unità, portando quindi a una sovrastima rilevante della concentrazione di toluene effettiva presente in acqua. Inoltre, il fattore di correzione aumenta all'aumentare del numero di pore volume rilasciati e nel caso specifico (utilizzando le equazioni delle curve riportate in figura 3.8) può raggiungere, per esempio, valori di 200 e 400, rispettivamente per il terreno A e B, considerando 10000 pore volume eluiti.

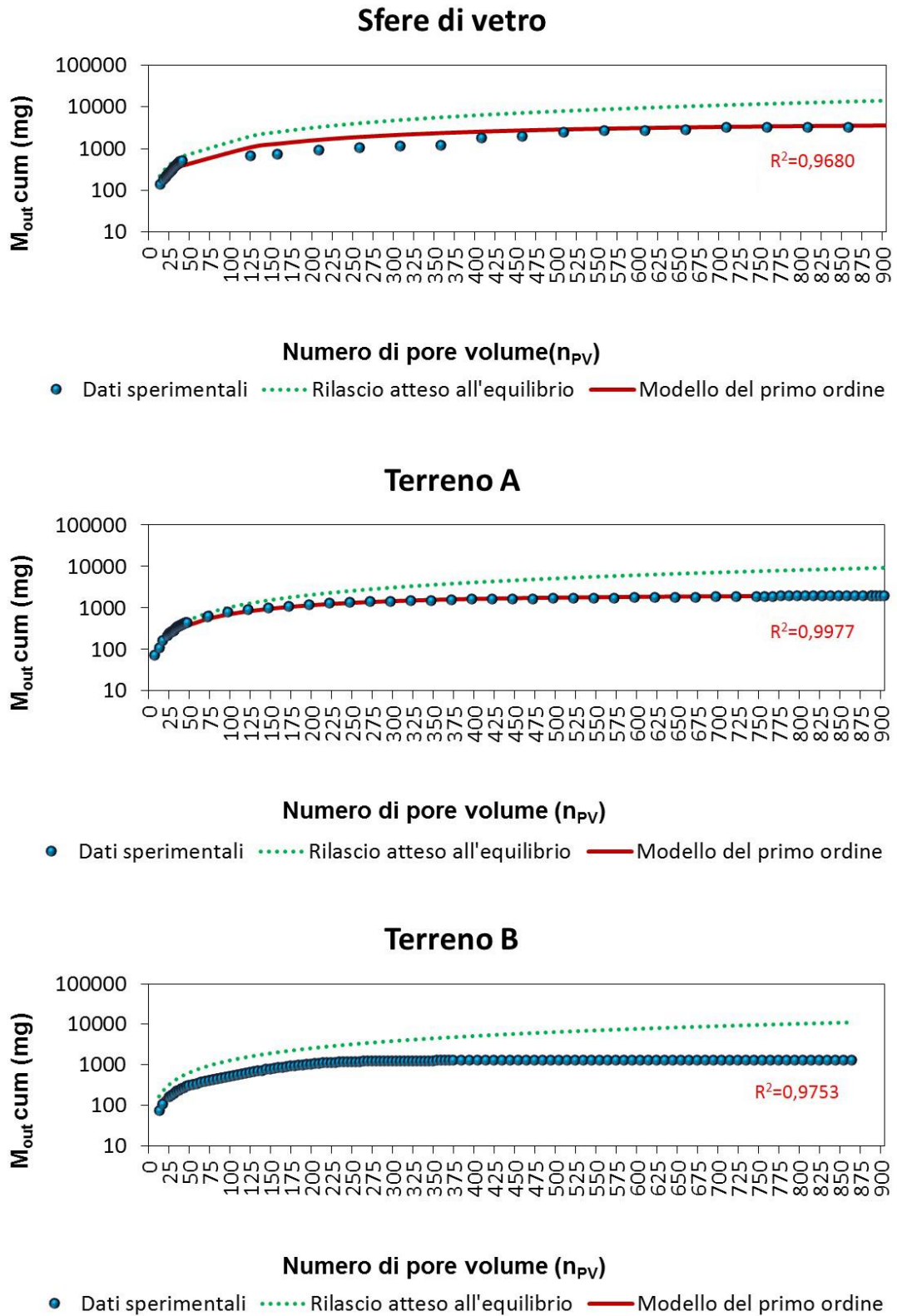


Figura 3.7 – Massa cumulata vs PV. Dati sperimentali, modello del primo ordine e rilascio atteso assumendo condizioni di equilibrio. n_{pv} è il numero di pore volume fluiti nella colonna; R^2 è la radice quadrata del coefficiente di correlazione di Pearson.

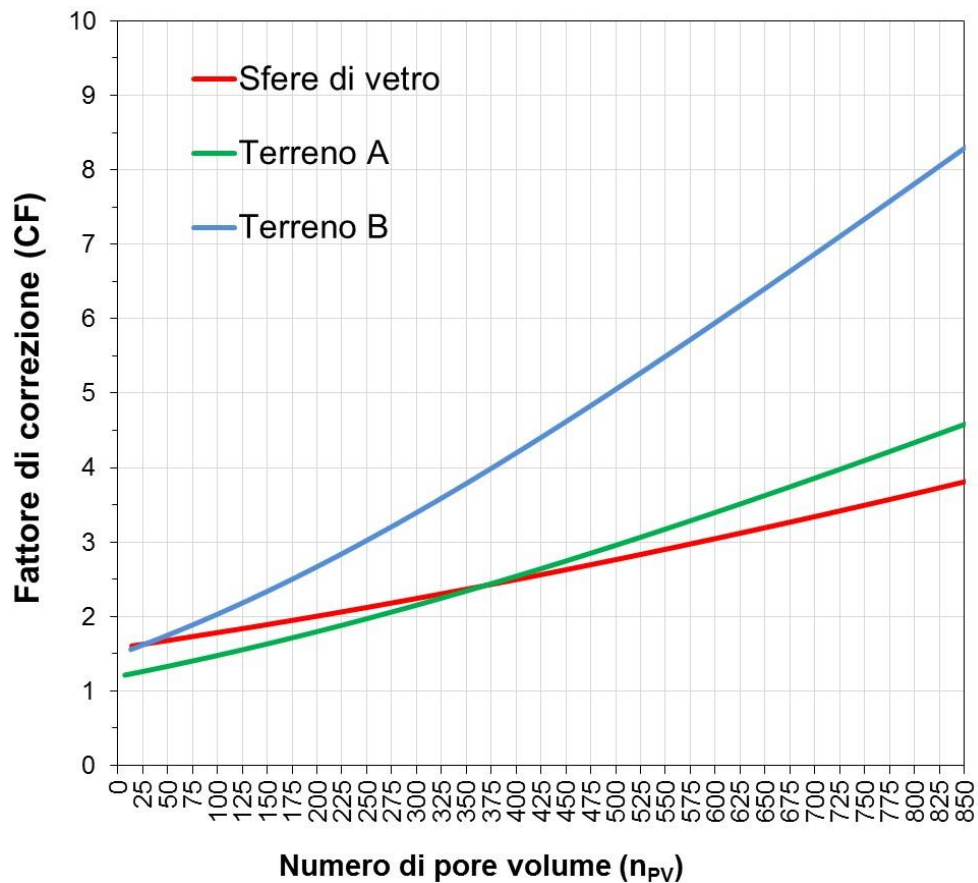


Figura 3.8 – Fattori di correzione derivati, da utilizzare nell'analisi di rischio.

3.3.3 Risultati dell'analisi di rischio

In questo lavoro è stato poi calcolato l'indice di pericolo per il toluene, derivante dall'ingestione accidentale di acqua proveniente da pozzi posti nelle vicinanze di sorgenti residuali di LNAPL, considerando vari scenari possibili (Tabella 3.3) e utilizzando sia l'equazione 3.6 (approccio tradizionale, ASTM-RBCA, che prevede un rilascio dalla fase residuale sotto condizioni di equilibrio) sia l'equazione 3.9 (approccio sperimentale in cui viene utilizzato il fattore di correzione CF ottenuto come descritto nei paragrafi precedenti e mostrato in figura 3.8).

Parametri	Valori
Dose di riferimento per l'ingestione di acqua (RfD_{ing}) (mg/kg d)	0.08 (*)
Tasso di ingestione dell'acqua (IR_w) (l/d)	2 (**)
Frequenza di esposizione (EF) (d/y)	350 (**)
Peso corporeo (BW) (kg)	70 (**)
Durata dell'esposizione (ED) (y)	30 (**)
Tempo medio di esposizione per le sostanze non cancerogene (AT) (y)	30 (**)
Velocità delle acque sotterranee (v_{gw}) (m/d)	0.02; 0.2; 2; 5
Lunghezza della zona sorgente (L) (m)	10; 50; 100
Porosità efficace (θ_e) (-)	0.2

Tabella 3.3 – Condizioni di simulazione usate per il calcolo dell'indice di pericolo (HI) (* in accordo a ISS—INAIL, 2015; ** in accordo con APAT, 2008).

I risultati dell'analisi di rischio condotta sono riportati nella figura 3.9. Con la linea rossa tratteggiata è indicato l'indice di pericolo (HI) calcolato secondo l'approccio ASTM-RBCA, il quale risulta pari a 180 ed è ovviamente identico per tutti i tipi di terreno testati, dal momento che nella formula utilizzata per calcolarlo (equazione 3.6) non rientra alcun termine legato alle caratteristiche del terreno. Invece l'indice di pericolo effettivo (HI_{eff}) stimato considerando i valori del fattore di correzione (CF) empirici, variano in funzione delle velocità assunte per la falda. In tutti i casi, tale indice di pericolo risulta essere più basso di quello tradizionale, calcolato assumendo un rilascio dalla fase residuale pari alla solubilità, fino anche a 2-3 ordini di grandezza inferiore.

In particolare, come si può vedere dalla figura 3.9, l' HI_{eff} è stato calcolato per sorgenti aventi lunghezze, lungo la direzione di flusso della falda, di 10 m, 50 m e 100 m. Per il terreno A tale indice varia, rispettivamente per le lunghezze considerate, da 0.2 a 124.8, da 3.8 a 145.9 e da 10.8 a 148.9, in funzione della velocità della falda. Per il terreno B invece, l'indice di pericolo effettivo va da 0.1 a 92.4 per la sorgente di 10 m, da 1.5 a 118.1 per quella lunga 50 m e da 4.5 a 122.1 per la sorgente con 100 m di lunghezza.

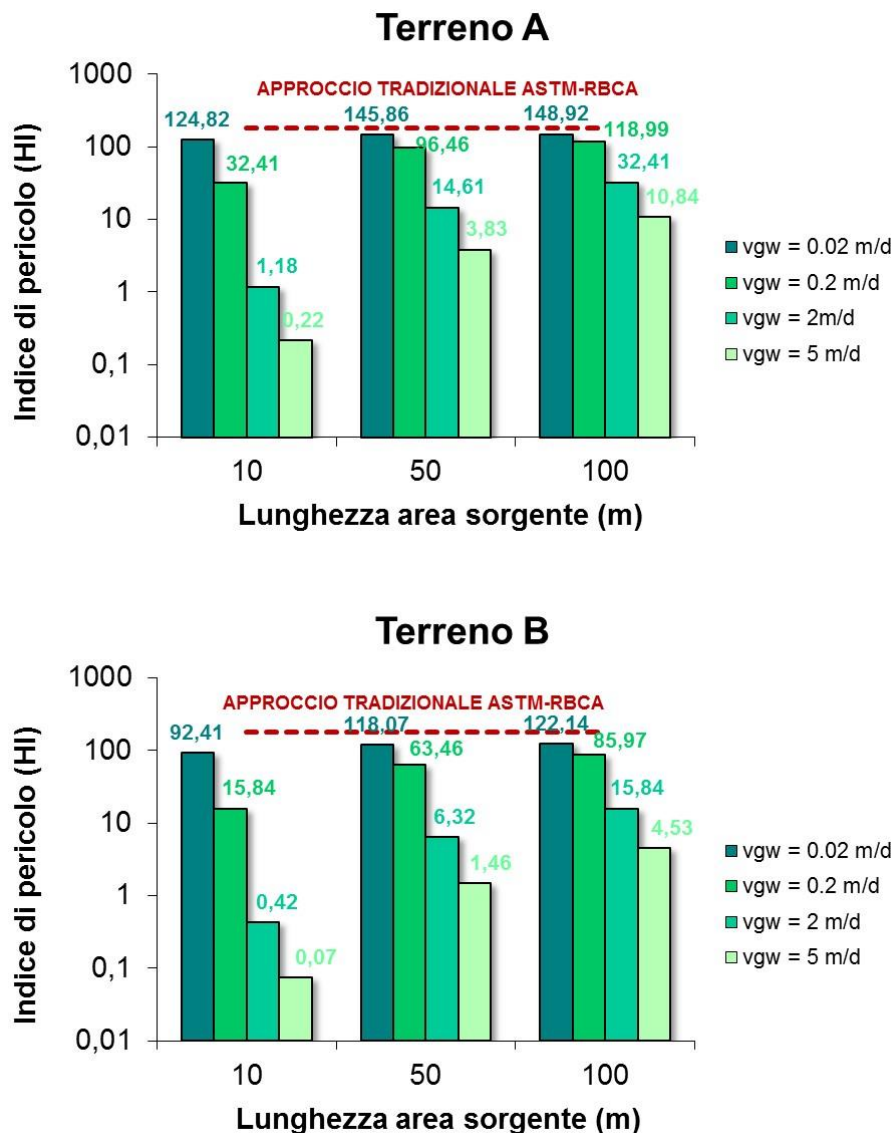


Figura 3.9 – Analisi di rischio. Indice di pericolo dei due terreni A e B considerando differenti velocità della falda (v_{gw}) e diverse lunghezze dell'area sorgente (L).

La sovrastima dell'indice di pericolo tradizionale rispetto a quello calcolato usando il fattore di correzione è particolarmente evidente nei casi in cui si abbia una lunghezza ridotta della sorgente e un'elevata velocità della falda. In questi scenari infatti, dai risultati ottenuti dagli esperimenti in laboratorio, ci si aspetta che le concentrazioni disciolte in acqua del contaminante decrescano rapidamente a valori che sono ben al di sotto della solubilità. Sulla base di questi risultati, è bene notare come gli approcci proposti in alcuni paesi (Carlton, 2007) per stimare il rischio per le acque sotterranee basandosi sulla conservativa concentrazione del valore soglia, possano fornire in realtà un'inaccurata percezione degli

effettivi impatti che la contaminazione può avere sulla qualità delle acque nel punto di conformità. Infatti, l'uso dei modelli di trasporto in stato stazionario combinati con modelli di partizionamento lineari all'equilibrio, forniscono uno scenario che è rappresentativo soltanto dei primi momenti immediatamente successivi all'evento che ha causato la contaminazione. I risultati sperimentali ottenuti invece, evidenziano che dopo un tempo relativamente breve le concentrazioni dei contaminanti nelle acque sotterranee decrescono fino a diversi ordini di grandezza. Questo comportamento non può essere opportunamente valutato da un semplice confronto con i valori soglia, mentre può essere facilmente tenuto in considerazione adottando una procedura di valutazione dei rischi, meglio se accoppiata con l'approccio seguito in questo lavoro, che calcola i rischi sulla base dell'effettiva dose cumulata durante l'intera esposizione.

3.4 Valutazioni sui risultati ottenuti dagli esperimenti in colonna

I risultati ottenuti dagli esperimenti condotti mostrano che le concentrazioni di toluene nelle acque eluite dalla colonna sono ben al di sotto della solubilità già dopo un numero limitato di pore volume. Complessivamente si nota come il quantitativo di toluene rilasciato sia molto inferiore a quello che ci si aspetta assumendo condizioni di equilibrio tra la fase disciolta e la fase residuale.

Inoltre, si può osservare che le proprietà del terreno (quali la distribuzione granulometrica e la permeabilità) possono influire sul rilascio del contaminante dalla fase residuale di LNAPL. Infatti, tali proprietà influenzano sia la saturazione residua che le cinetiche di rilascio del toluene. Il terreno caratterizzato dalla maggiore presenza di materiale fine ha infatti mostrato un valore di saturazione residua più alto e una più lenta dissoluzione del contaminante dalla fase residuale rispetto agli altri due mezzi porosi in esame. Ciò può essere spiegato in quanto, se è vero che il LNAPL tende a rimuovere più facilmente l'acqua dai pori più grandi e quindi riesce ad entrare più facilmente in tali pori rispetto a quelli più piccoli, è anche vero che una volta entrato nei pori piccoli è più difficile che venga rimosso dall'acqua (API, 2002). Questo comportamento suggerisce quindi che il tasso di rilascio è inversamente proporzionale alla saturazione residua, poiché la presenza di una maggiore quantità di LNAPL residuale porta alla riduzione della porosità disponibile al flusso dell'acqua e quindi della permeabilità del terreno.

Usando questi dati nella procedura dell'analisi di rischio, adottando un nuovo modello modificato che tiene conto dei risultati sperimentali, si nota come ci sia una notevole riduzione dell'indice di pericolo relativo all'ingestione di acqua contaminata. Questa riduzione è particolarmente evidente per velocità di flusso molto elevate e per sorgenti di contaminazione di limitate dimensioni.

Da questi risultati emerge quindi come l'approccio metodologico proposto e seguito in questo lavoro possa rappresentare uno strumento di semplice utilizzo per la valutazione del comportamento del LNAPL nella zona satura e quindi ridurre l'incertezza e ridefinire le assunzioni in genere utilizzate nell'approccio tradizionale dell'analisi di rischio.

Capitolo 4 - Conclusioni

Gli LNAPLs costituiscono uno dei principali problemi ambientali nei siti contaminati a causa delle loro caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche. La loro presenza può infatti avere effetti sulla salute umana e sull'ecosistema, pertanto la bonifica risulta fondamentale per poter salvaguardare l'uomo e l'ambiente. Per poter però arrivare a progettare e realizzare correttamente una bonifica che sia efficace e allo stesso tempo presenti un buon rapporto costi/benefici è necessario comprendere come si comportano questi contaminanti nel sottosuolo e quali siano le loro interazioni con il terreno e la falda impattati. A tale scopo, nel presente lavoro, l'attenzione è stata focalizzata sulle due principali fasi degli LNAPLs, la fase libera e la fase residuale che, come detto, costituiscono il 99% di prodotto presente in un sito sia nella zona vadosa che in quella satura e che presentano le maggiori difficoltà di individuazione e stima dei quantitativi.

La stima dei volumi di prodotto libero presente nel sito contaminato, usato come strumento per lo studio della fase libera, ha visto l'applicazione dei due modelli esistenti, il Modello del Pancake e il Modello dell'Equilibrio Verticale, e di due differenti metodi per l'individuazione delle aree impattate e quindi per il calcolo dei volumi (poligoni di Thiessen e maglie a celle regolari di diverse dimensioni). Durante il calcolo dei volumi è stato possibile individuare dei punti critici comuni ai due modelli e altri invece caratteristici solo di uno dei due. Un primo punto critico per entrambi i modelli utilizzati, è rappresentato dall'ovvia non omogeneità della distribuzione dei punti di monitoraggio nel sito, legata a necessità logistiche (presenza di infrastrutture e servizi sotterranei che condizionano la distribuzione dei punti di monitoraggio). La mancanza di una distribuzione a maglia regolare influisce sull'area che viene attribuita ai singoli punti e quindi sulla stima di volume. Infatti l'utilizzo di maglie regolari con celle di dimensioni diverse ha portato ad una differenza non trascurabile tra i volumi calcolati con i vari metodi e ciò fa ipotizzare che, se le condizioni logistiche lo permettessero, una rete di monitoraggio più fitta e più omogeneamente distribuita potrebbe portare ad una riduzione delle differenze tra i volumi stimati con i vari metodi e ad una stima più precisa dei volumi presenti. Un'altra criticità nel calcolo dei volumi, effettuato utilizzando entrambi i modelli, è che questi richiedono

tutta una serie di parametri e dati sito-specifici che non sempre sono disponibili, quali porosità (Modello del Pancake e Modello dell'Equilibrio Verticale), tensioni interfacciali e superficiali (Modello dell'Equilibrio Verticale), densità e viscosità del LNAPL (Modello dell'Equilibrio Verticale), ecc. Questa mancanza è stata sopperita nel caso di studio ricorrendo a dati di letteratura, il cui uso porta necessariamente a un aumento del grado di incertezza. L'analisi di sensitività condotta per la porosità ha infatti messo in evidenza come la diminuzione del valore di tale parametro (passando da 0.25 a 0.20 per le sabbie e da 0.20 a 0.15 per le sabbie e sabbie limose) porti ad una riduzione dello spessore specifico calcolato compreso tra il 20% e il 22% per le sabbie e pari al 25% per le sabbie e sabbie limose. Il calcolo dei volumi effettuato considerando tali spessori specifici e i poligoni di Thiessen, ha restituito dei volumi inferiori del 20% rispetto a quelli calcolati utilizzando le porosità derivanti da letteratura. Un altro punto critico, per quanto riguarda il Modello del Pancake, è rappresentato dall'affidabilità dei risultati derivanti dai baildown test che si rendono necessari per ricavare i valori di exaggeration che vengono usati per calcolare gli spessori reali presenti nel sottosuolo. Si è visto infatti, dall'analisi dei vari baildown test a disposizione, che i valori di exaggeration derivati possono presentare un range di valori anche piuttosto ampio per punti caratterizzati dallo stesso tipo di prodotto libero, inoltre spesso le curve derivanti da questi test sono ben lontane dalle curve teoriche e quindi difficilmente interpretabili. Sulla base di quanto detto, per cercare di ridurre l'incertezza legata alla carenza di dati sito-specifici e ad una distribuzione non omogenea dei punti di monitoraggio, è auspicabile in futuro provare ad acquisire i dati sito-specifici necessari e, sulla base di questi, stimare i volumi presenti nel sito utilizzando i due modelli. Questa stima potrà permettere di valutare se l'applicazione di un modello piuttosto che di un altro ai fini della stima dei volumi in gioco sia così influente sui risultati finali. Ovvero, nel caso in cui, avendo a disposizione dati sito-specifici dettagliati che riducono notevolmente l'incertezza dei volumi stimati, la differenza tra i due modelli non sia così rilevante, al contrario di quanto accade al momento, si potrebbe decidere di prediligere un modello piuttosto che un altro sulla base anche del rapporto costi/benefici legato alle indagini e analisi necessarie per ottenere i dati richiesti per la stima dei volumi. Al momento però il Modello dell'Equilibrio Verticale sembrerebbe essere più affidabile, sebbene siano stati usati per questo molti dati derivanti da letteratura. I fattori che fanno propendere per tale modello

sono il fatto che, concettualmente, tale modello sembra essere quello più fisicamente possibile, dal momento che assume che il LNAPL libero non fluttui sulla tavola d'acqua come una sacca in galleggiamento completamente satura di LNAPL, ma assume invece che il LNAPL, qualora ci siano le condizioni necessarie, possa penetrare anche al di sotto della tavola d'acqua e avere una distribuzione tale all'interno dei pori da permettere una coesistenza tra i diversi fluidi: aria, LNAPL e acqua. Inoltre il Modello dell'Equilibrio Verticale richiede molti più parametri (16) rispetto al Modello del Pancake circa le caratteristiche del LNAPL e del terreno e questo fa quindi ipotizzare una maggiore affidabilità dei risultati ottenuti, ovviamente se si hanno tutti i dati sito-specifici richiesti, poiché permette un maggior controllo dell'influenza che i singoli parametri hanno sulla stima del LNAPL libero. Infine, l'ultimo aspetto che sembra andare a sfavore del Modello del Pancake è che, come detto sopra, tale modello prevede l'uso di fattori di exaggeration derivanti dai baildown test che non sempre sono facili da effettuare e da interpretare. Inoltre, tali test, restituiscono un unico valore, il quale come detto può essere anche molto variabile per uno stesso tipo di prodotto, impedendo quindi la possibilità di effettuare un'analisi di sensitività sui parametri che influiscono sulla stima dei volumi.

Sulla base di quanto detto fino ad ora dunque, è auspicabile poter effettuare in futuro delle indagini in sito volte a valutare tutti quei parametri sito-specifici non disponibili e utilizzare una rete di monitoraggio più omogenea al fine di poter quantificare con minore incertezza i volumi di prodotto presenti nel sito e poter quindi progettare in maniera più precisa il recupero del surnatante al fine di bonificare l'area in esame.

Per poter però bonificare un sito garantendo la salute umana e operando a costi sostenibili, è necessario prima di intraprendere la progettazione e quindi la realizzazione di un intervento di bonifica comprendere quale sia il comportamento dei contaminanti presenti e in particolare, comprendere il comportamento della fase residuale di LNAPL che, come detto, rappresenta la fase più difficile da individuare e quantificare. A tale scopo sono stati condotti esperimenti in laboratorio volti a indagare il comportamento della fase residuale di uno dei contaminanti polifasici presenti generalmente nei siti contaminati da idrocarburi, il toluene, utilizzando vari materiali porosi quali, sfere di vetro e due terreni sabbiosi con differente presenza di materiale fine. Da tali esperimenti è emerso che le concentrazioni di toluene in uscita dalla colonna sono ben al di sotto della solubilità del contaminante, ad

indicare quindi una mancanza di condizioni di equilibrio tra la fase disciolta e la fase residuale. Si è visto inoltre che le caratteristiche del terreno influiscono notevolmente sulla fase residuale, in quanto terreni che presentano diverse granulometrie portano a saturazioni residue differenti e anche ad un rilascio differente di contaminante in fase disciolta. In particolare si è osservato che il tasso di rilascio è inversamente proporzionale alla saturazione residua, che a sua volta è direttamente proporzionale alla percentuale di materiale fine presente; in altre parole il materiale più fine presenta una saturazione residua maggiore del materiale più grossolano e un rilascio minore del contaminante, dovuto al fatto che sebbene il LNAPL tenda a entrare più facilmente nei pori più grandi, una volta che è entrato in quelli più piccoli è più difficile per l'acqua rimuoverlo. Da questi esperimenti è emerso poi come l'approccio tradizionale per l'analisi di rischio (ASTM-RBCA) porti di fatto ad una sovrastima dell'indice di pericolo per la salute umana portando quindi a degli obiettivi di bonifica più difficilmente raggiungibili. Infatti, l'uso del modello modificato riportato in questo lavoro e basato sui risultati sperimentali, indica una potenziale riduzione dell'indice di pericolo per la salute umana dovuto all'ingestione di acqua contaminata; in particolare si è visto che il terreno con la maggiore componente fine presenta un indice di pericolo minore rispetto a quello del terreno più grossolano, indicando quindi che un terreno fine tende a trattenere più contaminante e a rilasciarlo di meno determinando quindi un minor pericolo per la salute umana, ma per tempi più lunghi. Questo porta quindi a sostenere che l'uso dell'approccio metodologico qui presentato può rappresentare un facile strumento per la valutazione del comportamento del toluene nella zona freatica e quindi per la valutazione del rischio per la salute umana legata al percorso di ingestione. In particolare, dai risultati ottenuti emerge come l'approccio presentato possa essere un punto di partenza per migliorare l'analisi di rischio, dal momento che, come detto, in alcuni paesi il rischio per le acque sotterranee viene valutato basandosi sulla concentrazione conservativa del valore soglia. È auspicabile pertanto che tale approccio, che prevede la realizzazione di esperimenti in laboratorio utilizzando vari terreni, l'uso di un modello analitico e l'analisi di rischio basata sui risultati sperimentali, possa essere usato in futuro per effettuare ulteriori studi, utilizzando differenti contaminanti e mezzi porosi così da avere un quadro sempre più dettagliato e preciso di quelle che sono le dinamiche che possono avvenire all'interno di un sito contaminato per poter validare il metodo qui

proposto per l'analisi di rischio e per promuovere interventi di bonifica sempre più efficienti ed efficaci nonché sostenibili economicamente e quindi più facilmente realizzabili in tempi brevi.

Bibliografia

- Adepelumi A.A., Solanke A.A., Sanusi O.B., Shallangwa A.M. (2006) – Model tnk electrical resistivity characterization of LNAPL migration in a clayey-sand formation. *Environmental Geology*, 50, n 8, pp. 1221-1233.
- ANSR (2011) – Diagnostic Gauge Plots. Simple yet powerful LCSM tools. *Applied NAPL Science Review (ANSR)*, vol. 1, n 2. Disponibile al sito <http://www.h2altd.com/wp-content/uploads/2011/02/ANSR-v1i2.pdf>
- APAT (2008) – Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati. Disponibile al sito <http://www.isprambiente.gov.it/it>
- API (2001) – Methods for determining inputs to environmental petroleum hydrocarbon mobility and recovery models. API Publication Number 4711, July 2001, American Petroleum Institute, Washington D.C.
- API (2002) – Evaluating hydrocarbon removal from surce zones and its effect on dissolved plume longevity and magnitude. API Publication Number 4715, September 2002, American Petroleum Institute, Washington D.C.
- API (2006) – API Interactive LNAPL guide version 2.0.4. Disponibile al sito <http://www.api.org/oil-and-natural-gas/environment/clean-water/ground-water/lnapl/interactive-guide>
- API (2007) – LNAPL Distribution and Recovery Model. Volume 1. Distribution and recovery of petroleum hydrocarbon liquids in porous media. API Publication Number 4760, January 2007, American Petroleum Institute, Washington D.C.
- ASTM (2000) – Standand Guide for Risk-based Corrective Action, ASTM, West Conshohocken, PA, 2000, E2081-00.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2000) – Toxicological profile for toluene. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

- Baciocchi R., Berardi S., Verginelli I. (2010) – Human health risk assessment: Models for predicting the effective exposure duration of on-site receptors exposed to contaminated groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 181, pp. 226-233.
- Baldi G., Pacciani M. (1997) – Acquiferi contaminati da idrocarburi: tecniche di quantificazione dell'inquinante. Prove in situ. *Acque sotterranee*, 55, Settembre 1997, pp. 21-36
- Bao W.M.J., Vogler E.T., Chrysikopoulos C.V.(2003) – Nonaqueous liquid pool dissolution in three-dimensional heterogeneous subsurface formations. *Environmental Geology*, 43, pp. 968-977.
- Bianchi F., Carbone S., Grasso M., Invernizzi G., Lentini F., Longaretti G., Merlini S., Moscardini F. (1987) – Sicilia orientale: Profilo geologico Nebrodi-Iblei. *Memorie Società Geologica Italiana*, 38, pp. 429-458.
- Boving T.B., Wang X., Brusseau M.L. (1999) – Cyclodextrin-Enhanced solubilization and removal of residual-phase chlorinated solvents from porous media. *Environmental Science & Technology*, 33, n 5, pp. 764-770.
- Boving T.B., Brusseau M.L. (2000) – Solubilization and removal of residual trichloroethane from porous media: comparison of several solubilization agents. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42, pp. 51-67.
- Bozzano F., Petitta M., Scarascia Mugnozza G. (2009) – Studio dell'idrogeologia e dell'idrodinamica sotterranea della Piana di Gela, Università "La Sapienza" di Roma, Dipartimento di Scienze della Terra. Report Interno.
- Brost E.J., DeVaul G.E. (2000) – Non-aqueous phase liquid (NAPL) mobility in soil. *Soil & Goundwater Research Bulletin*, June 2000, n. 9, American Petroleum Institute.
- Brugnoli E., Massarelli C., Uricchio V.F., Zurlini G. (2014) – Tecnologie di bonifica dei siti contaminati. Principi di funzionamento ed esempi di applicazione. Cacucci editore. Bari 2014. ISBN 978-8-6611-363-8, 308 pp.
- Burdine N. T. (1953) – Relative permeability calculations from pore size distribution data. *Journal of Petroleum Technology*, vol. 5, issue 3, pp. 71-78
- Carlon C. (2007) – Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, EUR 22805-EN, 306 pp.

- Carroll K.C., Brusseau M.L. (2009) – Dissolution, cyclodextrin-enhanced solubilization, and mass removal of an ideal multicomponent organic liquid. *Journal of Contaminant Hydrology*, 106, pp. 62-72.
- Chapman S.W., Parker B.L., Sale T.C., Doner L.A. (2012) – Testing high resolution numerical models for analysis of contaminant storage and release from low permeability zones. *Journal of Contaminant Hydrology*, 136-137, pp. 106-116
- Cherry J.A., Parker B.L., Bradbury K.R., Eaton T.T., Gotkowitz M.B., Hart D.J., Borchardt M.M. (2006) – Contaminant Transport Through Aquitards: A “State of the Science” Review. In American Water Works Association Awwa (Ed.), Research Foundation, and International Water Well Association, IWA, Denver, Colorado, U.S.A.
- CL:AIRE (2014) – An illustrated handbook of LNAPL transport and fate in the subsurface. CL:AIRE, London. ISBN 978-1-905046-24-9. Scaricabile al sito <http://www.claire.co.uk/LNAPL>
- Colombani N., Pantano A., Mastrocicco M., Petitta M. (2014) – Reactive modelling of 1,2-DCA and DOC near the shoreline. *Journal of Contaminant Hydrology*, 169, pp. 100-111
- De Pastrovich T. L., Barthel Y., Chiarelli A., Fussell D.R. (1979) – Protection of groundwater from oil pollution. CONCAWE Report no 3/79, Den Haag, Netherlands.
- Devlin J.F. (2015) – HydrogeoSieveXL: an Excel-based tool to estimate hydraulic conductivity from grain-size analysis. *Hydrogeology Journal*, 23, pp. 837-844.
- Dippenaar M.A., Sole M.D., Van Rooy J.L., Du Troit G.J., Reynecke J.L. (2005) – Determining actual LNAPL plume thickness: review and case study in fractured aquifer. *Bullettin of Engineering Geology and the Environment*, 64, pp. 347-360.
- EPA (2015) – US Environmental Protection Agency, Toxicity and chemical/physical properties for Regional Screening Level (RSL) of Chemical Contaminants at Superfund Sites. Disponibile al sito <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables-may-2016>
- Feenstra S. (2005) – Soil sampling in NAPL source zones: challenges to representativeness. *Environmental Forensics*, 6, n 1, pp. 57-63.
- Fetter C.W. (2001) – Applied Hydrogeology. Fourth edition. Prentice Hall, Inc.

- Frollini E., Piscitelli D., Verginelli I., Baciocchi R., Petitta M. (2016) – A methodological approach to assess the dissolution of residual LNAPL in saturated porous media and its effect on groundwater quality: preliminary experimental results. *Water Air Soil Pollution*, pp. 227-379, DOI 10.1007/s11270-016-3077-7
- Gruszczenski T. S. (1987) – Determination of a realistic estimate of the actual formation product thickness using monitor wells: A field bailout test. *Proc. Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water*, pp. 235-253
- Guilbeault M.A., Parker B.L., Cherry J.A. (2005) – Mass and flux distributions from DNAPL zones in sandy aquifers. *Ground Water*, 43, n 1, pp. 70-86
- Hall R.A., Blake S.B, Champlin Jr S.C. (1984) – Determination of hydrocarbon thickness in sediments using borehole data. *Proceedings of the 4th National Symposium on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring*, National Water Well Assoc, Worthington, Ohio, pp. 300-304.
- Hughes J. P., Sullivan C.R., Zinner R. E. (1988) – Two techniques for determining the true hydrocarbon thickness in an unconfined sandy aquifer. *Proceedings of the National Water Well Association of Ground Water Scientists and Engineers and the American Petroleum Institute Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Restoration*, vol. 1, pp. 291-314
- ISS-INAIL (2015) – Banca dati ISS-INAIL per Analisi di Rischio Sanitario Ambientale, disponibile al sito <http://www.iss.it/iasa/>
- ITRC (2009) – Evaluating LNAPL remedial technologies for achieving project goals. Interstate Technology and Regulatory Council, LNAPLs Team. Disponibile al sito <http://www.itrcweb.org/guidance/getdocument?documentid=48>
- ITRC (2016) – LNAPL Training Part 1: An Improved Understanding of LNAPL behaviour in the subsurface. State of Science vs. State of Practice. Disponibile al sito <https://clu-in.org/conf/itrc/iuLNAPL/>
- Iwakun O., Biggar K., Segó D. (2010) – Estimation of actual LNAPL thickness at a fuel-contaminated Arctic mine site. *Cold Regions Science and Technology*, 60, pp. 212-220.
- Jeong J., Charbeneau R.J. (2014) – An analytical model for predicting LNAPL distribution and recovery from multi-layered soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 156, pp. 52-61

- Jones E.H., Smith C.C. (2005) – Non-equilibrium partitioning tracer transport in porous media: 2-D physical modeling and imaging using a partitioning fluorescent die. *Water Research*, 39, pp. 5099-5111.
- Kahraman I. (2013) – Analysis of a LNAPL recovery system using LDRM in a South Texas facility. Tesi per il Master of Science in Engineering della University of Texas at Austin. Disponibile al sito <https://repositories.lib.utexas.edu/handle/2152/21796>
- Kamaruddin S.A., Sulaiman W.N.A., Zakaria M.P., Othman R., Rahman N.A. (2011) – Laboratory simulation of LNAPL spills and remediation in unsaturated porous media using the image analysis technique: a review. National Postgraduate Conference (NPC), 2011, pp. 1-7, 19-20 Sept 2011. doi 10.1109/NatPC.201.6136348
- Karapanagioti H.K., Gaganis P., Burganos V.N. (2003) – Modeling attenuation of volatile organic mixtures in the unsaturated zone: codes and usage. *Environmental Modelling & Software* 18, n 4, pp. 329–337.
- Kechavarzi C., Soga K., Illangasekare T.H. (2005) – Two-dimensional laboratory simulation of LNAPL infiltration and redistribution in the vadose zone. *Journal of Contaminant Hydrology*, 76, pp. 211-233.
- Kresic N. (2006) – *Hydrogeology and Groundwater Modeling. Second Edition.* CRC Press, ISBN 0849333482, 9780849333484, 828 pp.
- Lambe T.W., Whitman R.V. (1969) – *Soil mechanics.* John Wiley & Sons, Inc., 1969. ISBN 0471511927, 9780471511922, New York, 576 pp.
- Lenhard R.J., Parker J.C. (1990) – Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. *Ground Water*, 28, n 1, pp. 57-67
- Liu C., Ball W.P. (2002) – Back diffusion of chlorinated solvent contaminants from a natural aquitard to a remediated aquifer under well-controlled field conditions: predictions and measurements. *Ground water*, 40, n 2, pp. 175-184.
- Lundegard P. D., Mudford B. S. (1998) – LNAPL volume calculation: parameter estimation by nonlinear regression of saturation profiles. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 18, pp. 88-93.
- Mastrocicco M., Colombani N., Petitta M. (2011) – Modelling the density contrast effect on a chlorinated hydrocarbon plume reaching the shore line. *Water, Air and Soil Pollution*, 220, n 1, pp 387-398.

- Mastrocicco M., Colombani N., Sbarbati C., Petitta M. (2012) – Assessing the effect of saltwater intrusion on petroleum hydrocarbons plumes via numerical modelling. *Water, Air and Soil Pollution*, 223, n 7, pp. 4417-4427.
- Mastrocicco M., Sbarbati C., Colombani N., Petitta M. (2013) – Efficiency verification of a horizontal flow barrier via flowmeter tests and multilevel sampling. *Hydrological Processes*, 27, pp. 2414-2421.
- Mercer J.W., Cohen R.M. (1990) – A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6, pp. 107-163.
- Mobile M., Widdowson M., Stewart L., Nyman J., Deeb R., Kavanaugh M., Mercer J., Gallagher D. (2016) – In-situ determination of field-scale NAPL mass transfer coefficients: Performance, simulation and analysis. *Journal of Contaminant Hydrology*, 187, pp. 31-46.
- Mualem Y. (1976) – A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research*, vol. 12, issue 3, pp. 513-522
- Nambi I.M., Powers S.E. (2000) – NAPL dissolution in heterogeneous systems: an experimental investigation in a simple heterogeneous system. *Journal of Contaminant Hydrology*, 44, pp. 161-184.
- Nambi I.M., Powers S.E. (2003) – Mass transfer correlations for nonaqueous phase liquid dissolution from regions with high initial saturations. *Water Resource Research*, 39, n 2, 1030, doi 10.1029/2001WR000667
- Nigro F., Renda P. (2001) – Late Miocene – Quaternary stratigraphic record in the Sicilian Belt (Central Mediterranean): tectonic versus eustasy. *Bollettino della Società Geologica Italiana*, 120, pp. 151-164.
- Page J.W.E., Soga K., Illangasekare T. (2007) - The significance of heterogeneity on mass flux from DNAPL source zones: An experimental investigation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 94, pp. 215-234.
- Pankow J.F, Cherry J.A. (1996) – Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in Groundwater: History, Behaviour, and Remediation. Waterloo Press, Portland, Oreg. U.S.A.
- Parker B.L., Chapman S. W., Gilbeault M. A. (2008) – Plume persistence caused by back diffusion from thin clay layers in a sand aquifer following TCE source-zone hydraulic isolation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 102, pp. 86-104.

- Piscitelli D., Zingaretti D., Verginelli I., Gavasci R., Baciocchi R. (2015) – The fate of MtBE during Fenton-like treatments through laboratory scale column tests. *Journal of Contaminant Hydrology*, 183, pp. 99-108.
- Powers S.E., Abriola L.M., Weber W.J. (1992) – An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: steady state mass transfer rates. *Water Resources Research*, 28, n 10, pp. 2691-2705.
- Puigserver D., Carmona J.M., Cortés A., Viladevall M., Nieto J. M., Grifoll M., Vila J., Parker B.L. (2013) – Subsoil heterogeneities controlling porewater contaminant mass and microbial diversity at a site with a complex pollution history. *Journal of Contaminant Hydrology*, 144, pp. 1-19.
- Saba T., Illangasekare T.H. (2000) – Effect of groundwater flow dimensionality on mass transfer from entrapped nonaqueous phase liquid contaminants. *Water Resource Research*, 36, n 4, pp. 971-979.
- Saleem M., Al-Suwaiyan M.S., Aiban S.A., Ishaq A.M., Al-Malack M.H., Hussain M. (2004) – Estimation of Spilled Hydrocarbon Volume – The State-of-The-Art. *Environmental Technology*, 25:9, pp. 1077-1090. DOI: 10.1080/09593330.2004.9619401
- Sbarbati C. (2013) – Use of an integrated methodological approach to assess contaminant fate and transport in a coastal aquifer. Tesi di dottorato in Scienze della Terra, XXVI ciclo, Università “La Sapienza” di Roma.
- Shin H.S., Kim T.S. (2009) – Analysis of tert-Butanol, Methyl tert-Butyl Ether, Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene in Ground water by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 30, n 12, pp. 3049-3052.
- Silvestroni P. (1996) – *Fondamenti di chimica*, 10^a ed., CEA, ISBN 88-408-0998-8, 1022 pp.
- Šimůnek J., Šejna M., Saito H., Sakai M., Van Genuchten M.Th. (2013) – The HYDRUS-1D Software Package simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Disponibile sul sito http://www.pc-progress.com/Downloads/Pgm_hydrus1D/HYDRUS1D-4.08.pdf
- Spitz K., Moreno J. (1996) – A practical guide to groundwater and solute transport modeling. John Wiley & Sons, Inc., New York.

- Sulaymon A.H., Gzar H.A, (2011) – Experimental investigation and numerical modeling of light nonaqueous phase liquid dissolution and transport in a saturated zone of the soil. *Journal of Hazardous Materials*, 186, pp. 1601-1614.
- Testa S.M. and Paczkowski M. T. (1989) - Volume determination and recoverability of free hydrocarbon. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 9, pp. 120-128.
- Thomson N.R., Graham D.N., Farquhar G.J. (1992) – One-dimensional immiscible displacement experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 10, pp. 197-223.
- U.S. EPA (1990) – Laboratory investigation of residual liquid organics from spills, leaks, and the disposal of hazardous wastes in groundwater. EPA/600/6-90/004
- Verginelli I., Baciocchi R. (2014) – Vapor intrusion screening model for the evaluation of risk-based vertical exclusion distances at petroleum contaminated sites. *Environmental Science & Technology* 48, n 22, 13263-13272.
- Verginelli I., Capobianco O., Baciocchi R. (2016) – Role of the source to building lateral separation distance in petroleum vapor intrusion. *Journal of Contaminant Hydrology*, 189, pp. 58-67.
- Zhang J., Zheng X., Chen L., Sun Y. (2014) – Effect of residual oil saturation on hydrodynamic properties of porous media. *Journal of Hydrology*, 515, pp. 281-291.
- Zhang W., Thompson K.E., Reed A.H., Beenken L. (2006) – Relationship between packing structure and porosity in fixed beds of equilateral cylindrical particles. *Chemical Engineering Science*, 61, pp. 8060-8074.