

MODELLAZIONE MULTIFASE DELL'INFLUENZA DELLA VELOCITA' REALE DELL'ACQUA DI FALDA SULLA MIGRAZIONE DI DNAPL NELL'ACQUIFERO POROSO MULTIFALDA DI RHO, ITALIA

MULTIPHASE MODELING OF THE IMPACT OF GROUNDWATER PORE VELOCITIES ON DNAPL MIGRATION IN THE MULTI-AQUIFER FORMATION OF RHO, ITALY

KATHARINA ERNING^(*), ANDREAS DAHMKE^(**) & DIRK SCHÄFER^(***)

University of Kiel - Institute of Geosciences - Ludewig-Meyn-Strasse 10 - D-24118 Kiel (Germany)

E-mail: ^(*)erning@gpi.uni-kiel.de - ^(**)ad@gpi.uni-kiel.de - ^(***)ds@gpi.uni-kiel.de

RIASSUNTO

La modellazione bidimensionale del comportamento multifase dei DNAPL nel sottosuolo dell'ex area chimica Bianchi ha evidenziato come anche moderate velocità reali dell'acqua di falda siano sufficienti per mobilizzare la fase separata di TCE lungo distanze significative nella direzione di flusso. Attraverso il modello utilizzato per la simulazione, è stato verificato come i DNAPL fossero in grado di annullare gli effetti dovuti a morfologie sepolte con pendenze di 2,5° e superare depressioni e trincee. Lo spostamento dei DNAPL dipende direttamente dal regime di pressione idraulica presente. Inoltre, solo materiali con conducibilità idraulica inferiore a 1×10^{-9} m/s sono risultati impermeabili ai DNAPL in un periodo di 75 anni.

L'approccio di modellazione presentato in questo studio contribuisce a spiegare perché, in molti siti industriali, non si riesca ad individuare con esattezza la posizione delle zone sorgente di contaminazione da DNAPL. Le simulazioni, inoltre, restringendo il campo delle possibili ubicazioni dei DNAPL, hanno dimostrato di essere un prezioso strumento sia per le fasi di indagine sia per il risanamento dei siti contaminati.

PAROLE CHIAVE: modellazione multifase, DNAPL, TCE, velocità della falda, morfologia, acquitardo

INTRODUZIONE

Esistono nel mondo numerose aree industriali contaminate. I contaminanti organici più comuni sono i solventi clorurati (GRANDEL & DAHMKE, 2008; HASSANIZADEH *et alii*, 2004; MORAN *et alii*, 2006; UMWELTBUNDESAMT, 2011). HASSANIZADEH *et alii* (2004) stimano in oltre 6.800 t i solventi clorurati sversati accidentalmente o per errata movimentazione negli Stati Uniti fra il 1998 e il 2001. In Germania, questi solventi sono i principali contaminanti in oltre 9.000 siti (GRANDEL & DAHMKE, 2008; UMWELTBUNDESAMT, 2011).

I solventi clorurati pongono notevoli sfide alle indagini sui siti contaminati ed ai relativi interventi di bonifica, in quanto molti di essi, per le loro proprietà chimico-fisiche, sono DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquids). Quando sono rilasciati nell'ambiente, i DNAPL si infiltrano nel sottosuolo con un movimento a componente prevalentemente verticale, avanzando finché hanno massa sufficiente o non incontrano una barriera impermeabile. Spesso i DNAPL si ac-

ABSTRACT

2D multiphase modeling of DNAPL behavior in a realistic subsurface morphology of the former industrial site of Chimica Bianchi provided evidence that moderate groundwater pore velocities are sufficient to transport a TCE phase body over large distances in the downstream direction. In the investigated model set-up, the DNAPL was found to be able to counteract the morphological effects of a slope of 2.5° and leave depressions and trenches. The displacement depends directly on the encountered hydraulic pressure regime. Moreover, only materials with a hydraulic conductivity lower than 1×10^{-9} m/s were impermeable to the DNAPL over a time period of 75 years.

The modeling approach presented in this study provides an explanation for the inaccurate, or often even unknown, position of DNAPL source zones at many industrial sites. Furthermore, by narrowing down possible locations, the simulations proved to be a valuable tool for both investigation and remediation activities of DNAPL-contaminated sites.

KEY WORDS: multiphase modeling, DNAPL, TCE, groundwater velocity, morphology, aquitard

INTRODUCTION

Many industrial sites worldwide suffer from industrial contaminations. The most common organic contaminants are chlorinated solvents (GRANDEL & DAHMKE, 2008; HASSANIZADEH *et alii*, 2004; MORAN *et alii*, 2006; UMWELTBUNDESAMT, 2011). Based on estimations of HASSANIZADEH *et alii* (2004), more than 6,800 tons of chlorinated solvents were spilled in the US between 1998 and 2001 due to accidents or improper handling. In Germany, they are the main contaminants at more than 9,000 sites (GRANDEL & DAHMKE, 2008; UMWELTBUNDESAMT, 2011).

Chlorinated solvents pose a significant challenge to site investigation and remediation, because most of them are Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPLs) due to their physico-chemical properties. When DNAPLs are released to the environment, they infiltrate into the subsurface and move predominantly downwards within the subsoil. DNAPLs will move in the subsoil as long as sufficient mass is

cumulano in avvallamenti morfologici all'interno di materiali a bassa permeabilità, ad es. le depressioni e le trincee di un acquitrando. Si evince da vari studi effettuati negli ultimi decenni (ABRIOLA & LEMKE, 2002; BRADFORD *et alii*, 1998; BRADFORD *et alii*, 2003; DEKKER & ABRIOLA, 2000; GERHARD & KUEPER, 2003; HELMIG, 1997; ILLANGASEKARE *et alii*, 1995; JAWITZ *et alii*, 2005; KUEPER *et alii*, 1989; KUEPER & FRIND, 1988; MACKEY *et alii*, 1985; MERCER & COHEN, 1990; PANKOW & CHERRY, 1996; PARKER *et alii*, 2008; POWERS *et alii*, 1994; SCHWILLE, 1988) come il movimento dei DNAPL dipenda dal loro comportamento chimico-fisico e dai materiali costituenti il sottosuolo. Tuttavia, quando si tratta di sviluppare modelli concettuali per indagini e interventi di bonifica presso siti industriali, questi dati spesso non consentono di spiegare o definire la distribuzione delle fasi di DNAPL e dei loro componenti disciolti, a meno che non si prendano in considerazione sistemi di frattura all'interno dell'acquitrando (CHERRY *et alii*, 2004). Un tipico esempio di questa problematica è quello emerso durante le indagini presso l'ex area chimica Bianchi (Rho, Italia). In base alle conoscenze attuali sul comportamento dei DNAPL nel sottosuolo dell'area di studio, non è possibile spiegare la distribuzione del contaminante disciolto misurato nei pozzi di monitoraggio.

Il sito di Rho si caratterizza per una produzione decennale di coloranti chimici, i quali hanno causato contaminazione soprattutto da percloroetilene (PCE) e tricloroetilene (TCE). L'impianto è stato costruito su un acquifero multifalda con un presunto acquitrando impermeabile a circa 5-10 m di profondità dal piano di campagna (p.c.). I DNAPL esauriti venivano smaltiti in un bacino aperto, supponendo un processo di volatilizzazione senza conseguenze. Negli anni '80, la sorgente puntuale (hot spot) di contaminazione da DNAPL nell'acquifero superiore è stata incapsulata. Il sistema di incapsulamento è stato immerso nell'acquitrando, che si presumeva non fratturato, localizzato al di sotto dell'ex bacino di smaltimento e, come previsto, le concentrazioni di contaminanti disciolti nell'acquifero superiore negli anni successivi sono diminuite. Tuttavia, le concentrazioni di PCE e TCE disciolti nell'acquifero profondo sono rimaste elevate.

Il modello concettuale offre alcune spiegazioni: il sistema di incapsulamento può essere permeabile nella direzione verticale a causa della penetrazione all'interno dell'acquitrando che svolge funzione di chiusura inferiore; l'acquitrando in questione può non essere presente con continuità o essere fratturato al di sotto del presunto hot spot. Tutti e tre questi aspetti giustificerebbero la diminuzione delle concentrazioni nell'acquifero superiore e quelle ancora elevate nell'acquifero profondo.

Tuttavia, precedenti indagini (ERNING *et alii*, 2012; LUCIANO *et alii*, 2010) possono fornire un'altra spiegazione: i DNAPL non erano presenti nel presunto hot spot quando sono stati incapsulati negli anni '80, ma sono stati trasportati nella direzione di flusso naturale della falda a velocità reali di 1-2 m/g (PETRANGELI PAPINI & VIOTTI, 2011).

Precedenti studi di laboratorio a scala ridotta (LUCIANO *et alii*, 2010) e indagini di modellazione multifase (ERNING *et alii*, 2012) hanno dimostrato come elevate velocità reali di flusso possono incidere sensibilmente sul movimento e sulla distribuzione dei DNAPL TCE e HFE 7100

available or until they are stopped by an impermeable barrier. Often they accumulate in morphological sinks within low-impermeable materials, e.g. depressions and trenches of an aquitard. Based on various investigations in the last decades (ABRIOLA & LEMKE, 2002; BRADFORD *et alii*, 1998; BRADFORD *et alii*, 2003; DEKKER & ABRIOLA, 2000; GERHARD & KUEPER, 2003; HELMIG, 1997; ILLANGASEKARE *et alii*, 1995; JAWITZ *et alii*, 2005; KUEPER *et alii*, 1989; KUEPER & FRIND, 1988; MACKEY *et alii*, 1985; MERCER & COHEN, 1990; PANKOW & CHERRY, 1996; PARKER *et alii*, 2008; POWERS *et alii*, 1994; SCHWILLE, 1988), it is assumed that the DNAPL movement is solely influenced by its physico-chemical behavior and by the material of the subsoil. Considering this information when creating a conceptual model for site investigation and remediation, it is often not possible to explain or define the distribution of the phases of DNAPLs and of their dissolved components at industrial sites, unless considering fracture systems within the aquitard (CHERRY *et alii*, 2004). A typical example for this problematic case of site investigation is the former industrial site of Chimica Bianchi in Rho, Italy. Based on current knowledge about DNAPL behavior in the subsoil of the study site, it is not possible to explain the distribution of the dissolved contaminant measured in the monitoring wells.

The Rho site is characterized by decades of production of dyes, which caused mainly contaminations with perchloroethylene (PCE) and trichloroethylene (TCE). The factory was located on a multi-aquifer formation with an assumed impermeable aquitard at approx. 5-10 m below ground surface. Spent DNAPLs were disposed of in an open basin, assuming "harmless" volatilization. In the 1980s, the assumed hot spot of DNAPL contamination in the upper aquifer was encapsulated. The encapsulation system was rooted in the assumed unfractured aquitard below the former disposal basin and concentrations of dissolved contaminants in the upper aquifer decreased over the following years, as expected. However, concentrations of dissolved PCE and TCE in the deeper aquifer remained unchangedly high. Based on the conceptual model, there are several explanations: the encapsulation system may be permeable in the vertical direction due to the penetration of the bottom-sealing aquitard during its installation; the bottom-sealing aquitard may not be continuously present or be fractured below the assumed hot spot. All three aspects would explain reduced concentrations in the upper aquifer and still enhanced concentrations in the deeper aquifer. However, based on previous investigations (ERNING *et alii*, 2012; LUCIANO *et alii*, 2010), there may be another explanation: the DNAPL was not present at the assumed hot spot, when it was encapsulated in the 1980s, but was transported downstream by a natural groundwater pore velocity of approx. 1-2 m/d (PETRANGELI PAPINI & VIOTTI, 2011).

Previously conducted small-scale laboratory (LUCIANO *et alii*, 2010) and multiphase modeling investigations (ERNING *et alii*, 2012) have shown that high groundwater pore velocities can significantly influence the movement and distribution of the DNAPLs TCE and HFE 7100 (3M, 2005) in a water-saturated porous medium. The

(3M, 2005) in un mezzo poroso saturo. In ciascuno degli scenari simulati, i DNAPL sono stati trasportati nella direzione di flusso in conseguenza diretta dell'incremento della velocità reale. Indagini in campo a scala ridotta effettuate su siti reali hanno indicato come molte delle problematiche riguardanti le caratteristiche reali di sito rimangano ancora irrisolte: potenziali grandi quantità di contaminanti sversati, massa sversata e tempo di sversamento ignoti, effetti morfologici degli strati impermeabili (depressioni, trincee, creste), velocità di flusso naturale della falda.

Si stima che gli sversamenti di contaminanti nei siti reali possono variare fra alcune centinaia di kg ed oltre 250 t (GRANDEL & DAHMKE, 2008) e che, per la maggior parte dei solventi clorurati, i tempi minimi di sversamento siano dell'ordine di decenni. A larga scala, la velocità reale di flusso può avere notevole influenza sulla posizione dei DNAPL.

Inoltre, si suppone che i DNAPL si accumulino generalmente in avvallamenti, formando sacche o pozze (pool) che rimangono immobili, a prescindere dalla velocità della falda. Precedenti studi di laboratorio e modellazioni suggeriscono che: un elevato gradiente idraulico e il conseguente incremento delle velocità reali di flusso possono ostacolare l'effetto di ristagno dei DNAPL, spingendoli verso l'alto lungo il fianco della depressione dell'acquitrando; l'acquitrando studiato potrebbe non essere impermeabile ai DNAPL ma avere una bassa permeabilità a lungo termine.

Queste tre ipotesi sono state verificate su una sezione bidimensionale (2D) realistica del sottosuolo dell'ex area chimica Bianchi. Ventisei scenari con parametri variabili dei materiali sono stati simulati con il software di modellazione multifase TMVOC (PRUESS & BATTISTELLI, 2002). Le influenze di velocità di flusso variabili su posizione, massa e volume del DNAPL TCE sono state quantificate e analizzate statisticamente.

L'obiettivo globale dello studio è stato quello di approfondire la conoscenza del comportamento del DNAPL nella zona saturata di siti reali e di contribuire a migliorare le indagini sui siti contaminati ed i relativi interventi di bonifica. Lo studio effettuato può anche gettare luce su uno degli interrogativi più importanti riguardanti le indagini sui siti e gli interventi di bonifica: dov'è ubicata la zona sorgente a lungo termine dei DNAPL?

METODOLOGIA

SITO DI STUDIO

Il sito di studio (ex area chimica Bianchi) si trova a Rho, in Italia, in prossimità dell'area nord-occidentale di Milano. Le aree studiate sono quella industriale di circa 0,16 km² e quella circostante di 1,8 km² (Fig. 1).

La zona di Rho è caratterizzata da sedimenti quaternari alluvionali e fluvio-glaciali (BOZZANO *et alii*, 2007) con granulometrie estremamente variabili (Tab. 1). Presso il sito, sono presenti due acquiferi interconnessi di interesse (*Superficiale* e *Prima Falda*), separati da un sottile strato discontinuo di argilla (*Acquitrando*) a circa 5-10 m di profondità. L'acquifero profondo *Prima Falda* è confinato da uno strato impermeabile limo-argilloso a circa 55-65 m al di sotto del p.c. Data la presenza dello strato argilloso discontinuo dell'*Acquitrando* a scala re-

DNAPL was transported in the downstream direction in each scenario as a direct consequence of enhanced pore velocity. Considering the implications of the small-scale investigations in real field sites, several issues of real field site geology are still unaddressed: potential large amount of spilled contaminants, unknown spill mass and spill time, morphological effects of impermeable layers (depressions, trenches, ridges), natural groundwater flow velocities.

Considering a real field site, estimated amounts of contamination spills range between a few hundreds of kilograms and more than 250 tons (GRANDEL & DAHMKE, 2008). The timescale of contaminant spill is generally estimated to be at least in the range of decades for most chlorinated solvents. We assume that there will be a significant impact on the position of the DNAPL due to groundwater pore velocity at large scale.

Moreover, it is generally assumed that DNAPLs accumulate in depressions forming pools, which remain immobile independently of groundwater flow velocity. Based on previous laboratory and modeling investigations, we assume that (a) high hydraulic pressures and enhanced groundwater pore velocities can hinder the pooling effects of DNAPLs and (b) may even "push" them upwards against the inclination of impermeable barriers. It could also be possible that (c) the documented aquitard is not impermeable to DNAPLs, but has a slight long-term permeability.

These three hypotheses were tested in a realistic 2D cross section of the subsurface of the former industrial site of Rho. Twenty-six scenarios with varying material parameters were modeled with the multiphase modeling software TMVOC (PRUESS & BATTISTELLI, 2002). Influences of varying groundwater pore velocity on position, mass and volume of the DNAPL TCE were quantified and statistically analyzed.

The overall aim of the study was to advance our understanding of DNAPL behavior in the saturated zone at real field sites and to improve site investigation and remediation processes and even to shed light on one of the most important questions of site investigation and remediation: where is the long-time source zone of DNAPLs?

METHODS

FIELD SITE

The reference site is located in Rho, Italy close to the north-western part of Milan and contains the former industrial area of Chimica Bianchi. The industrial site comprises approx. 0.16 km² with a surrounding investigation area of 1.8 km² (Fig. 1).

The Rho region is characterized by alluvial and fluvio-glacial Quaternary sediments (BOZZANO *et alii*, 2007) of widely varying grain size (Tab. 1). At the site, there are two interconnected aquifers of interest (*Superficiale* and *Prima Falda*), which are separated by an interrupted thin clayey layer (*Aquitard*) at approx. 5-10 m of depth. At further depth, the deeper aquifer *Prima Falda* is confined by an impermeable silty-clayey layer approx. 55-65 m below ground surface level (bgs). Due to the interrupted clayey

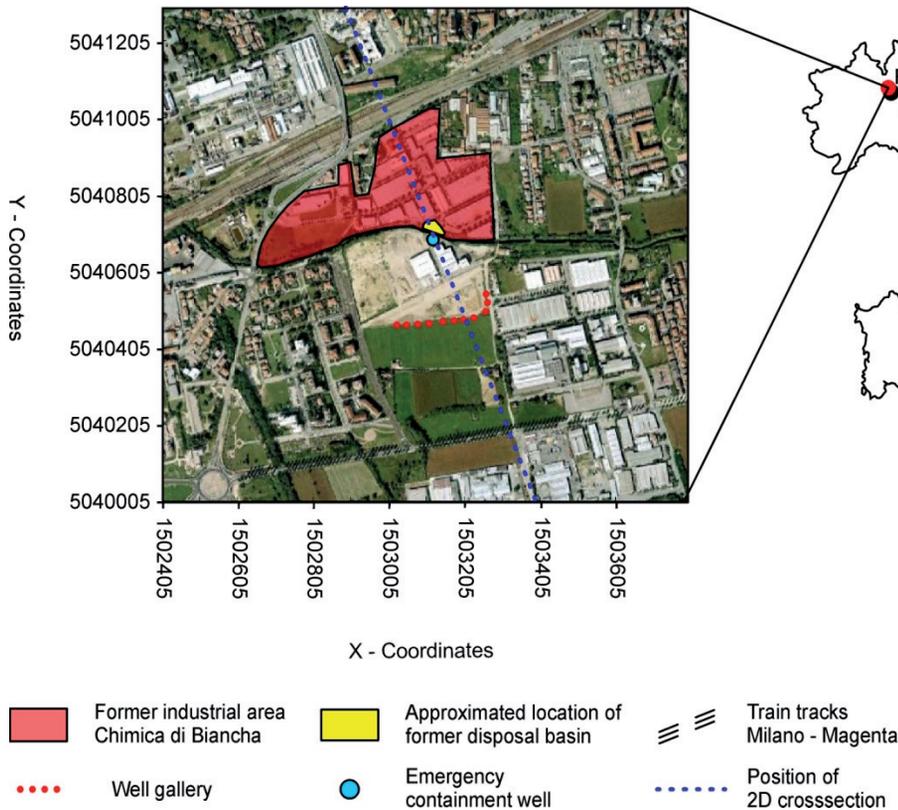


Fig. 1 - Area di interesse, sovrapposta alla fotografia aerea (adattata da Google Earth, 2010), coordinate in Gauss-Boaga
- Area of interest, overlaid by aerial picture (adapted from Google Earth, 2010), coordinates in Gauss-Boaga

Name of hydraulic unit	Material	Thickness [m]	Range of hydraulic conductivity [m/s]	Porosity [%]	Hydraulic gradient [%]
<i>Superficiale</i> (upper unconfined aquifer)	silty sand sand gravel	10 5 – 12	1E-06 1E-02	20.0	0.4
<i>Aquitard</i>	silty clay clay	1 – 4	1E-09 1E-07	na	Na
<i>Prima Falda</i> (lower confined aquifer)	silty-clayey layers sand gravel	20 – 45 15 – 40	1E-06 1E-03	20.0 45.0	0.4 0.6

Tab. 1 - Parametri idrogeologici riferiti al sito di Rho, ottenuti da studi di letteratura (BERETTA *et alii*, 2005; BOZZANO *et alii*, 2007; LECCESE *et alii*, 2007)
- Range of hydrogeological parameters at the Rho site, provided by literature studies (BERETTA *et alii*, 2005; BOZZANO *et alii*, 2007; LECCESE *et alii*, 2007)

gionale, la *Prima Falda* si trova in condizioni sia libere sia confinate. Secondo BERETTA *et alii* (2005) e BOZZANO *et alii* (2007), vi sarebbe un deflusso in direzione verticale di circa 40 m³/anno dal *Superficiale* alla *Prima Falda*. Ancora non è noto se gli acquiferi sono interconnessi anche a scala locale o direttamente all'interno dell'area di interesse.

Durante un periodo di operatività di almeno 50 anni, la Chimica Bianchi ha prodotto soprattutto solventi clorurati, quali PCE e TCE (LECCESE *et alii*, 2007). Il punto più probabile di fuoriuscita di tali solventi sembra essere l'ex bacino di smaltimento (10 m × 10 m); tale fuoriuscita ha determinato una contaminazione da TCE in fase disciolta fino a 180 mg/l nell'acquifero profondo *Prima Falda* (WERBAN *et alii*, 2007), mentre le concentrazioni nell'acquifero *Superficia-*

layer of the *Aquitard* at regional scale, there are both phreatic and confined conditions for the *Prima Falda*. According to BERETTA *et alii* (2005) and BOZZANO *et alii* (2007), a vertical discharge of ca. 40 m³/a has to be expected from *Superficiale* to *Prima Falda*. It is still unknown whether the aquifers are also interconnected at local scale or even directly within the area of interest.

During an operational time of at least 50 years, the facility of Chimica Bianchi mainly produced chlorinated solvents, like PCE and TCE (LECCESE *et alii*, 2007). The most probable leakage point seems to be a former disposal basin of 10 m × 10 m, leading to an aqueous contamination of up to 180 mg/l TCE as dissolved phase in the deeper aquifer *Prima Falda* (WERBAN *et alii*, 2007), whereas

le avevano valori inferiori a 100 µg/l (LECCESE *et alii*, 2007).

Non sono noti, tuttavia, né il tempo di sversamento di DNAPL, né la probabile quantità sversata.

Nel 1982, l'hot spot dell'ex bacino di smaltimento è stato incapsulato (LECCESE *et alii*, 2007) e il sistema di contenimento è stato immerso nel presunto *Aquitardo*. Inoltre, a valle idrogeologica dell'hot spot, per intercettare il pennacchio di contaminazione (plume), sono stati realizzati un pozzo di emergenza e una barriera idraulica costituita da 19 pozzi. Il pozzo di emergenza è stato ubicato a circa 50 m a valle idrogeologica dell'ex bacino di smaltimento, mentre la barriera idraulica è stata realizzata a circa 375 m a valle idrogeologica, cioè verso S-E. In base alle conoscenze degli Autori, la barriera idraulica non ha mai funzionato a pieno regime, mentre il pozzo di emergenza ha operato in modo continuo.

Negli ultimi anni, sono state svolte numerose campagne di campionamento (LECCESE *et alii*, 2007), le quali hanno indicato la presenza di un pool di DNAPL (zona sorgente a lungo termine), il quale è probabilmente migrato verso l'aquifero sottostante *Prima Falda* (BOZZANO *et alii*, 2007).

DATI DI BASE

I dati di base per la modellazione multifase sono quelli raccolti da vari enti (università, enti comunali e nazionali) attraverso oltre 250 fori di sondaggio nella zona di Rho. Tali dati includono la classificazione dei suoli, la caratterizzazione delle unità idrogeologiche *Superficiale*, *Aquitardo* e *Prima Falda* e la quota della falda. Ciascuna delle unità idrogeologiche classificate presenta più classi di permeabilità (Tab. 1) ed agisce globalmente o come acquifero o come acquitardo, senza essere omogenea al proprio interno. I carichi idraulici sono stati ottenuti attraverso campagne di monitoraggio dell'acqua di falda condotte dal 1996 fino al 2006. Tali campagne hanno evidenziato un deflusso nell'aquifero *Superficiale* generalmente da NNO a SSE con velocità reali medie di 1-2 m/g (PETRANGELI PAPINI & VIOTTI, 2011). In base alla classificazione delle unità idrogeologiche, è stato sviluppato un modello geologico-strutturale tridimensionale (3D) dell'area (Fig. 2) mediante il programma *GMS - Groundwater modeling software* (AQUAVEO, 2012).

Le tre unità *Superficiale*, *Aquitardo* e *Prima Falda* immergono da N a S approssimativamente dello 0,4%. Gli spessori medi sono di circa 7-9 m per il *Superficiale*, 1-8 m per l'*Aquitardo* e circa 45 m per l'aquifero profondo *Prima Falda*. Mentre il tetto dell'aquifero *Superficiale* (Fig. 2) ha una morfologia regolare, quello dell'*Aquitardo* è caratterizzato da trincee e depressioni (Fig. 3). La prima trincea si allunga da NE a SE attraverso l'ex area chimica. Una seconda trincea con orientamento E-O si interconnette con la prima al di sotto dell'area industriale, formando una depressione direttamente al di sotto dell'ex bacino di smaltimento. La depressione è separata dalla prima trincea, in direzione S-E, da una piccola cresta di 4 m di altezza. La metà settentrionale dell'*Aquitardo* forma una sorta di altopiano, determinata dalla trincea E-O. La morfologia del tetto dell'aquifero profondo *Prima Falda* segue in parte la topografia dell'*Aquitardo*, mostrandone specularmente le principali trincee e depressioni.

concentrazioni are < 100 µg/l in the shallower aquifer *Superficiale* (LECCESE *et alii*, 2007).

However, both the timeframe and the probable amount of spilled DNAPLs are unknown.

In 1982, the hotspot of the former disposal basin was encapsulated (LECCESE *et alii*, 2007) and the containment system was embedded in the assumed *Aquitard*. Additionally, one emergency well and a well gallery with 19 wells were installed downstream of the hotspot in order to capture the plume. The emergency well was installed approximately 50 m downstream of the former disposal basin and the well gallery ca. 375 m in a downstream direction, i.e. to the South-East. As far as the Authors know, the well gallery never operated at full capacity, while the emergency well operated continuously.

Several sampling campaigns in recent years (LECCESE *et alii*, 2007) indicate the presence of a DNAPL pool acting as a long-term source zone, which probably migrated to the underlying aquifer *Prima Falda* (BOZZANO *et alii*, 2007).

PRIMARY DATA

The primary data for the multiphase modeling is a borehole dataset from different sources (universities, municipal and federal government), including more than 250 boreholes in the Rho region. The dataset contains soil classification, characterization of the hydraulic units *Superficiale*, *Aquitard* and *Prima Falda* and water table elevation. Each classified hydraulic unit comprises several classes of permeability (cf. Tab. 1), which act overall either as aquifer or aquitard, but are not homogenous within. Hydraulic heads were obtained via groundwater monitoring from 1996 until 2006, indicating a general groundwater flow in *Superficiale* from NNW to SSE with average groundwater pore velocities of 1-2 m/d (PETRANGELI PAPINI & VIOTTI, 2011). Based on the classification of the hydraulic units, a 3D structural-geological model of the area (Fig. 2) was built via the *GMS - Groundwater modeling software* (AQUAVEO, 2012).

The three units *Superficiale*, *Aquitard* and *Prima Falda* dip from North to South by approx. 0.4%. Average thicknesses are ca. 7-9 m for *Superficiale*, 1-8 m for *Aquitard* and ca. 45 m for the deeper aquifer *Prima Falda*. While the top of *Superficiale* (Fig. 2) shows only a minimal morphology, the top of the *Aquitard* is characterized by trenches and depressions (Fig. 3). The first trench elongates from NW to SE through the former industrial site. A second trench with E-W orientation interconnects below the industrial site with the first one and forms a depression directly below the former disposal basin. The depression is separated from the first trench in a south-eastern direction by a small 4 m-high ridge. The northern half of the *Aquitard* forms a slight plateau, caused by the East-West trench. The morphology of the top of the deeper aquifer *Prima Falda* follows partly the topography of the *Aquitard*, showing inversely the main features of trenches and depressions.

MODELLAZIONE MULTIFASE DELL'INFLUENZA DELLA VELOCITA' REALE DELL'ACQUA DI FALDA
SULLA MIGRAZIONE DI DNAPL NELL'ACQUIFERO POROSO MULTIFALDA DI RHO, ITALIA

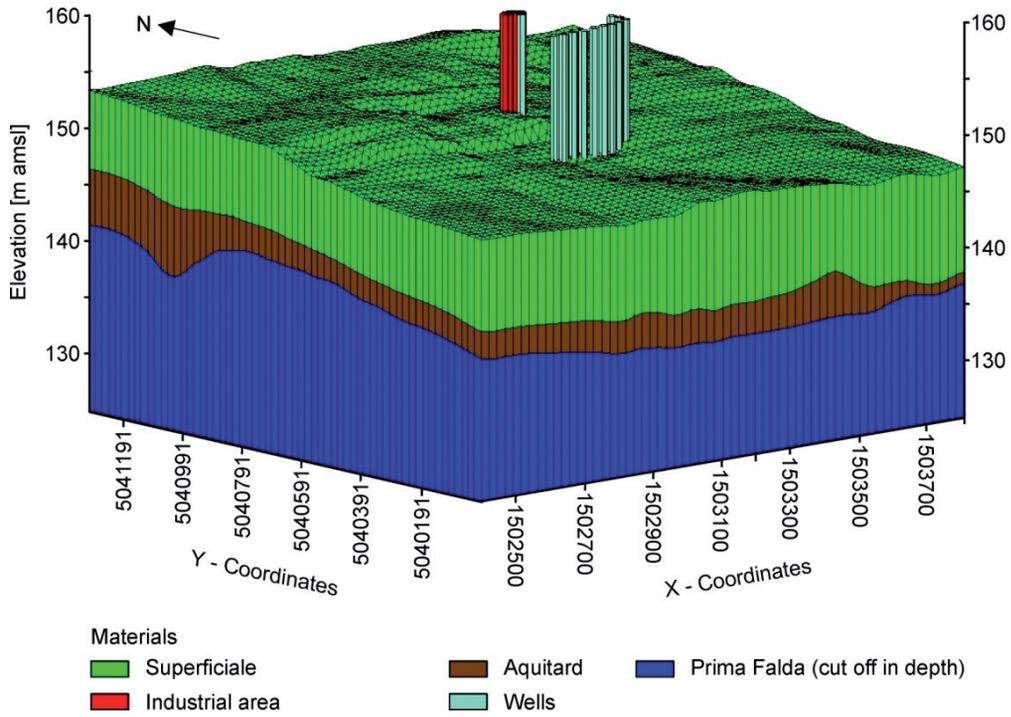


Fig. 2 - Vista prospettica del modello Modflow, con tutte le unità idrogeologiche, con esagerazione verticale pari a 25
- Perspective view of the Modflow model, all hydraulic units, z magnification 1:25

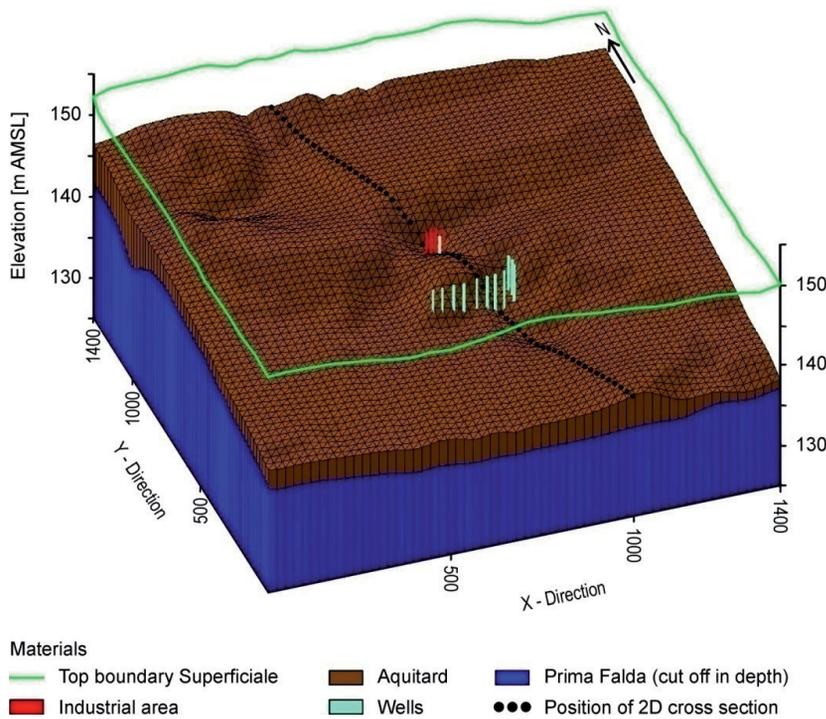


Fig. 3 - Vista prospettica dell'Aquitardo e della Prima Falda (falda superficiale non mostrata in figura), con esagerazione verticale pari a 25
- Perspective view of Aquitard and Prima Falda (Superficiale not shown), z-magnification 1:25

GEOMETRIA DEL MODELLO MULTIFASE

È stata realizzata una sezione 2D, parallela alla direzione di flusso della falda, attraverso un modello idraulico 3D e le geometrie e le proprietà dei rispettivi strati sono state trasformate per essere caricate nel programma di modellazione multifase TMVOC. Prima dell’inserimento dei dati, gli strati sono stati ricalcolati nel relativo sistema geospaziale, imponendo l’inizio della sezione 2D in corrispondenza dei valori $x = 0$ e $y = 0$, il che ha portato definire una serie di piani normalizzati rispetto all’asse x che conservano le quote originarie delle unità idrogeologiche riconosciute nel sottosuolo (Fig. 4), espresse in metri sopra il livello medio del mare (m s.l.m.). Gli strati sono stati caricati nel software e definiti da insiemi variabili di parametri dei materiali (Tab. 2), creando una sezione 2D per la modellazione multifase. La sezione 2D parte a 605 m a monte del bacino di smaltimento ed ha una lunghezza totale di 1.400 m. L’altezza massima è di 51 m.

La sezione 2D è stata discretizzata in 560 celle in direzione x (lunghezza della cella = 2,5 m) e 1 cella in direzione y (lunghezza della cella = 1 m). La discretizzazione in direzione z (profondità) non ha una spaziatura uniforme, ma è stata definita come 5 righe per ciascuna unità idrogeologica; quindi, lo spessore delle celle è dell’ordine di decimetri per l’Aquitardo e di parecchi decimetri e metri per gli acquiferi Superficiale e Prima Falda.

La zona insaturata non è stata inserita nel processo di modellazione in quanto: non era nota l’entità del ritardo nel trasporto del contaminante e della sua degradazione all’interno della zona; la modellazione dell’acquifero non confinato e della zona vadosa richiedeva un tempo di elaborazione (runtime) maggiore di almeno 50 volte. L’acquifero superiore Superficiale è stato quindi tagliato all’altezza del livello di falda.

Il numero medio di celle va da un minimo di 5.600 ad un massimo di 21.600, il che ha richiesto un runtime variabile fra alcune ore ed alcuni giorni su un PC Intel Quad Core (3,00 GHz, 3,25 GB RAM).

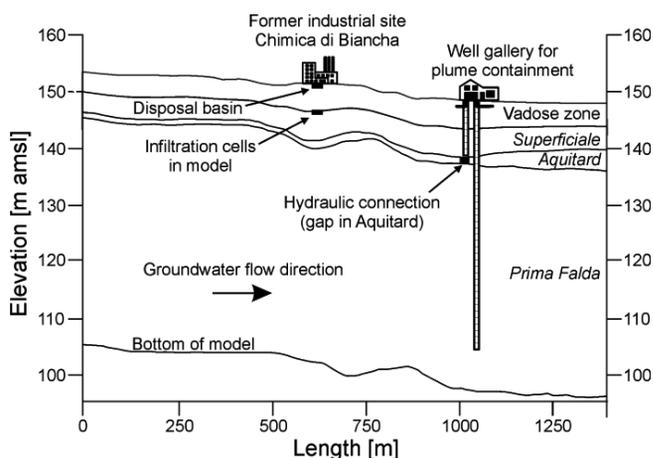


Fig. 4 - Sezione 2D convertita per la modellazione multifase
- 2D cross section converted for multiphase modeling

GEOMETRY OF THE MULTIPHASE MODEL

A 2D cross section parallel to groundwater flow was cut through the 3D hydraulic model and the geometries and properties of the respective layers transformed for upload into the multiphase modeling software TMVOC. Prior to data import, the layers were recalculated in their geospatial system, setting the beginning of the 2D cross section to the values $x = 0$ and $y = 0$, resulting in sets of x normalized planes with the original heights of the morphology of the subsoil hydraulic units (Fig. 4) in meters above mean sea level (m amsl). The layers were uploaded into TMVOC and defined by varying sets of material parameters (cf. Tab. 2), creating a 2D cross section for multiphase modeling. The 2D cross section starts 605 m upstream of the disposal basin and has an overall length of 1,400 m. The maximum height is 51 m.

The 2D cross section was discretized into 560 cells in the x -direction (cell length = 2.5 m) and 1 cell in the y -direction (cell length = 1 m). The discretization in the z -direction (depth) has no uniform spacing, but was defined as five rows per hydraulic unit. Thus, the thickness of the cells varies between decimeters for the Aquitard and several decimeters to meters for the aquifers Superficiale and Prima Falda.

The unsaturated zone was not included in the modeling process because: a) the extent of retardation and degradation processes within the zone were unknown; and b) the modeling of the unconfined aquifer and of the vadose zone was more runtime-consuming by a factor of at least 50. The upper aquifer Superficiale was therefore cut off at the water table elevation.

The average cell number ranged from a minimum of 5,600 to a maximum of 21,600, requiring a runtime of hours to several days on an Intel quad core PC (3.00 GHz, 3.25 GB RAM).

HYDRAULIC CONDITIONS AND MATERIAL PARAMETERS

Groundwater flows from left to right in all scenarios and is controlled by fixed pressure conditions and water head elevations in the boundary cells.

Name of Material	Geological material	Porosity	Hydraulic conductivity [m/s]	Resulting maximum pore velocities [m/d]
Superficiale # 1	Fine-grained sand	0.300	5.90E-04	0.01
Superficiale # 2	Medium- to coarse-grained sand	0.200	1.00E-03	1.00
Superficiale # 3	Coarse-grained sand	0.300	5.90E-03	0.07
Superficiale # 4	Medium-grained gravel/coarse-grained sand	0.200	5.90E-02	1.00
Superficiale # 5	Medium gravel	0.325	5.90E-02	0.62
Superficiale # 6	Medium- to coarse-grained gravel	0.350	5.90E-01	5.72
Aquitard # a	Silty sand	0.020	1.00E-06	0.00
Aquitard # b	Silty sand	0.020	1.00E-07	0.00
Aquitard # c	Clayey silt	0.020	1.00E-08	0.00
Aquitard # d	Silty clay	0.020	1.00E-09	0.00
Aquitard # e	Clay	0.020	1.00E-10	0.00
Prima Falda # 7	Fine-grained gravel	0.200	1.00E-02	0.14

Tab. 2 - Parametri dei materiali per la modellazione degli scenari
- Material parameters of scenario modeling

CONDIZIONI IDRAULICHE E PARAMETRI DEI MATERIALI

In tutti gli scenari, l'acqua sotterranea fluisce da sinistra a destra ed è controllata da condizioni imposte di carico idraulico e livello piezometrico nelle celle al contorno.

La preparazione degli scenari si è articolata in tre fasi consecutive:

- 1) per studiare l'influenza delle condizioni idrauliche, i parametri iniziali dei materiali per l'acquifero *Superficiale* sono stati inizialmente posti pari alla mediana dei parametri disponibili dei materiali con una velocità media di flusso di 1 m/g (*Superficiale* # 3, Tab. 2);
- 2) successivamente, la superficie di falda è stata posta pari ai valori disponibili dei carichi idraulici del sito di riferimento ed i parametri dei materiali dell'acquifero *Superficiale* sono stati adattati in modo da ottenere, per un dato carico idraulico, una velocità reale di 1 m/g (*Superficiale* # 4);
- 3) poi, per analizzare l'influenza dei parametri dei materiali, la conducibilità idraulica dell'acquifero *Superficiale* è stata variata di 4 ordini di grandezza (*Superficiale* # 1, # 2, # 5 e # 6), adattando i valori della porosità e della permeabilità intrinseca.

Per l'acquifero *Superficiale*, sono state effettuate prove su 6 materiali variabili, in modo da rappresentare la gamma dei materiali noti per l'acquifero e determinare le possibili influenze delle caratteristiche macroscopiche e del sistema idraulico individuato.

Le caratteristiche macroscopiche risultanti dai dati di sondaggio per il cosiddetto *Acquitardo* mostrano molteplici classi di conducibilità idraulica. Poiché non si conosceva in dettaglio la distribuzione spaziale dei materiali costituenti l'*Acquitardo*, sono stati considerati 5 materiali, variabili fra sabbia limosa (*Acquitardo* # a) e argilla (*Acquitardo* # e) (Tab. 2).

Dato che il moto dei DNAPL è regolato dalla pressione capillare (p_c) e dalla permeabilità relativa (k_r) in dipendenza dalla saturazione (S) dei rispettivi fluidi, ogni materiale richiede una formulazione separata delle relazioni p_c - S e k_r - S . Formule ben documentate (FALTA *et alii*, 1995; PRUESS & BATTISTELLI, 2002; PRUESS *et alii*, 2002) per le relazioni p_c - S e k_r - S sono state scelte secondo quanto proposto da PARKER & LENHARD (1987) e STONE (1970) e adattate ai materiali scelti secondo le indicazioni di FALTA *et alii* (1995) e PRUESS & BATTISTELLI (2002).

COMBINAZIONI DI SCENARI

Sono stati considerati in tutto 26 scenari (Tab. 3), in modo da riflettere le principali caratteristiche del sito di Rho e valutare il parametro più sensibile per il moto dei DNAPL presso il sito in questione e siti analoghi.

Il materiale costituente gli *Acquitardi* a maggiore e minore permeabilità (*Acquitardo* # a e # e) è stato associato con

Scenario name	Upper Aquifer #	<i>Aquitard</i> #	Lower Aquifer #	Pore velocity in the Upper Aquifer (m/d)
1a_0.01	1	a	7	0.01
2a_0	2	a	7	0.00
2a_1	2	a	7	1.00
2e_0	2	e	-	0.00
2e_1	2	e	-	1.00
2e_1_gap1	2	e	7	1.00
2e_1_gap2	2	e	7	1.00
2e_1_gap3	2	e	7	1.00
3a_0.07	3	a	7	0.07
3e_0.07	3	e	-	0.07
4a_0	4	a	7	0.00
4a_1	4	a	7	1.00
4e_0	4	e	-	0.00
4e_1	4	e	-	1.00
5a_0	5	a	7	0.00
5a_0.62	5	a	7	0.62
5b_0	5	b	7	0.00
5b_0.87	5	b	7	0.87
5c_0	5	c	7	0.00
5c_0.61	5	c	7	0.61
5d_0	5	d	7	0.00
5d_0.62	5	d	7	0.62
5e_0	5	e	-	0.00
5e_0.62	5	e	-	0.62
6a_5.72	6	a	7	5.72
6b_5.72	6	b	-	5.72

Tab. 3 - Combinazione di parametri per la modellazione degli scenari
- *Combination of parameters for scenario modeling*

The scenarios were set up in three consecutive steps:

- 1) in order to investigate the influence of hydraulic conditions, the initial material parameters for the upper aquifer *Superficiale* were set to the median of the documented material parameters; the mean groundwater flow velocity was set to 1 m/d (*Superficiale* # 3, Tab. 2);
- 2) then, the water table was fixed at the documented hydraulic heads of the reference site and the material parameters of *Superficiale* were adapted to obtain, with the given hydraulic head, a mean groundwater pore velocity of 1 m/d (*Superficiale* # 4);
- 3) in order to investigate the influence of the material parameters, the hydraulic conductivity of the *Superficiale* was then varied by four orders of magnitude (*Superficiale* # 1, # 2, # 5 and # 6), by adapting values of porosity and intrinsic permeability.

Overall, six varying materials were tested for the aquifer *Superficiale*, in order to represent the range of documented materials for the aquifer and to determine the possible influences of the geological description as well as of the hydraulic pressure system.

The documented geological description of the borehole dataset for the so-called *Aquitard* involves several classes of hydraulic conductivity. Since the spatial distribution of the materials was not known in detail for the *Aquitard*, five possible materials from silty sand (*Aquitard* # a) to pure clay (*Aquitard* # e) were modeled (Tab. 2).

As the movement of DNAPLs is defined by capillary pressure (p_c) and relative permeability (k_r), depending on saturation (S) of the respective fluids, each material requires its own formulation of p_c - S and k_r - S dependencies. Well-documented formulations (FALTA *et*

tutti i materiali dell'acquifero *Superficiale*. Gli Acquitardi # b, # c e # e sono stati associati soltanto con l'acquifero *Superficiale* # 5. L'acquifero *Superficiale* # 5 è prevalentemente ghiaioso, con una buona conducibilità idraulica e, in genere, una velocità reale media di flusso di 0,62 m/g, tipica di molti acquiferi utilizzati per prelievi idropotabili.

I parametri dei materiali per la *Prima Falda* # 7 sono stati mantenuti costanti, in quanto i principali aspetti di interesse erano le possibili traiettorie di migrazione dall'acquifero *Superficiale* verso e attraverso l'*Acquitardo*.

Negli scenari che hanno simulato un *Acquitardo* # e perfettamente impermeabile, l'acquifero confinato profondo *Prima Falda* è stato escluso al fine di ridurre il runtime, in quanto i DNAPL non avrebbero potuto attraversare l'*Acquitardo* # e.

Inoltre, sono stati modellati 3 scenari comprendenti l'acquifero *Superficiale* # 2, l'*Acquitardo* # e e la *Prima Falda* # 7 con una velocità reale media di flusso $v_w = 1$ m/g. Tali scenari prevedevano una comunicazione idraulica fra i due acquiferi (Fig. 4). Perciò, il comportamento dei DNAPL è stato analizzato dopo il loro passaggio attraverso una comunicazione idraulica con l'acquifero profondo. La discretizzazione dell'acquifero profondo *Prima Falda* è stata raffinata per rimuovere gli effetti della discretizzazione stessa sulla distribuzione dei DNAPL.

INFILTRAZIONE DEI DNAPL

Non disponendo di informazioni sulla massa di contaminanti presenti nel sito di Rho, si è assunta una quantità sversata di DNAPL di 50 t in un tempo di 50 anni, in base ai dati riportati nella letteratura per analoghi siti tedeschi (GRANDEL & DAHMKE, 2008).

L'infiltrazione di DNAPL è iniziata dopo aver ottenuto condizioni stazionarie di flusso. Per motivi pratici (complessità del modello e runtime), è stata simulata soltanto l'infiltrazione di TCE, sebbene nell'ex area chimica Bianchi sia presente un mix di TCE e PCE. Il DNAPL è stato infiltrato in corrispondenza del punto dell'ex bacino di smaltimento in 11 celle di uguali dimensioni (27,5 m²) per un periodo di tempo di 50 anni, ottenendo una velocità di infiltrazione di 0,25 kg/g × cella. È stato considerato un ulteriore periodo di 25 anni senza altre immissioni di DNAPL al fine di analizzare il comportamento del TCE dopo la demolizione degli edifici industriali negli anni '80.

INTERPRETAZIONE DEI DATI

Per quantizzare l'influenza della circolazione sotterranea e dei parametri dei materiali sulla posizione del DNAPL, è stato calcolato il centro di massa (CoM) della fase di TCE per ciascun scenario. La

alii, 1995; PRUESS & BATTISTELLI, 2002; PRUESS *et alii*, 2002) for the p_c -S and k_r -S functions were chosen according to PARKER & LENHARD (1987) and STONE (1970) and adapted to the selected materials according to FALTA *et alii* (1995) and PRUESS & BATTISTELLI (2002).

SCENARIO COMBINATIONS

Overall, twenty-six scenarios (Tab. 3) were modeled, in order to mirror the range of the main features at the Rho site and to assess the most sensitive parameter for the DNAPL movement at the Rho site and similar sites.

The highest- and lowest-permeable *Aquitard* materials (*Aquitards* # a and # e) were combined with all the materials of the *Superficiale*. *Aquitards* # b, # c and # e were only combined with *Superficiale* # 5. *Superficiale* # 5 represents a typical gravelly aquifer with a good hydraulic conductivity and a general mean groundwater pore velocity of 0.62 m/d, typical of many aquifers used for drinking water supply.

The material parameters for *Prima Falda* # 7 were kept constant, because the main points of interest were the possible pathways from the *Superficiale* through the *Aquitard*.

In scenarios simulating a perfectly impermeable *Aquitard* # e, the deeper confined aquifer *Prima Falda* was deactivated in order to save runtime, since the DNAPL could pass *Aquitard* # e.

Additionally, three scenarios consisting of *Superficiale* # 2, *Aquitard* # e, *Prima Falda* # 7 and a mean pore velocity $v_w = 1$ m/d were simulated, which included a hydraulic connection between the two aquifers (cf. Fig. 4). The behavior of the DNAPL after passing through a hydraulic connection to the deeper aquifer was thus investigated. The discretization of the deeper aquifer *Prima Falda* was refined in order to nullify the effects of discretization on DNAPL distribution.

DNAPL INFILTRATION

Since no information on the mass of contaminants was available for the Rho site, the amount of spilled DNAPL was assumed to be 50 tons over a time period of 50 years, based on literature studies of similar sites in Germany (GRANDEL & DAHMKE, 2008).

DNAPL infiltration started after obtaining steady-state conditions with regard to hydraulic pressure, i.e. a steady groundwater flow. For practical reasons (i.e. model complexity and runtime), only TCE infiltration was modeled, although a mixture of TCE and PCE exists at the former industrial site of Rho. The DNAPL was infiltrated at the position of the former disposal basin in eleven equally-sized cells (area of 27.5 m²) over a time period of 50 years, resulting in an infiltration rate of 0.25 kg/d × cell. Additional 25 years without further DNAPL leakage were modeled in order to observe the behavior of TCE after the removal of industrial buildings above ground in the 1980s.

DATA INTERPRETATION

In order to quantify the influence of groundwater flow and material parameters on the DNAPL position, the center of mass (CoM) of the TCE phase was calculated for each scenario. The mass of

massa di TCE_{NAPL} (M_{TCE}) per cella è stata calcolata utilizzando la densità del TCE come NAPL (ρ_{TCE}), la saturazione (S_{TCE}), il volume per cella (V_{cell}) e la porosità rispettiva della cella ϕ :

$$M_{TCE} = S_{TCE} \times \rho_{TCE} \times \phi \times V_{cell} \quad (1)$$

La variabilità della posizione del centro di massa in direzione laterale e verticale è espressa da diagrammi Box-Whisker (SACHS & HEDDERICH, 2009), che mostrano i valori minimi, massimi, medi, 25° quartile, 75° quartile e intervallo interquartile (IQR). Data la skewness dei dati, sono stati applicati il test di Kruskal-Wallis e il test U per l'analisi statistica dei fattori influenzanti (SACHS & HEDDERICH, 2009).

Sintetizzando le varianze di posizione, quantità e volume di TCE in fase libera, le variazioni risultano descritte esemplificativamente alla fine del tempo di simulazione ($t = 75$ anni). Le simulazioni sono state raggruppate in 3 categorie:

- Vel1 = Scenari in assenza di flusso ($v_w = 0$ m/g),
- Vel2 = Scenari con flusso di velocità inferiore a 1 m/g (0-1 m/g), e
- Vel3 = Scenari con flusso di velocità $v_w \geq 1$ m/g.

L'analisi dei fattori più incisivi e dominanti su posizione, massa e volume di DNAPL è stata svolta per tutti i 26 scenari, ivi compresi i 3 che prevedevano un collegamento idraulico e una discretizzazione adattata in profondità (2e_1_gap1, 2e_1_gap2, 2e_1_gap3).

RISULTATI

DISTRIBUZIONE SPAZIALE DEL DNAPL

Le velocità della falda applicate influenzano notevolmente la posizione del DNAPL TCE durante e dopo l'infiltrazione. I materiali dell'*Aquitardo* controllano il passaggio verticale del DNAPL, essendo l'*Aquitardo* o completamente impermeabile o con una permeabilità a lungo termine da bassa a discreta.

Il comportamento spazio-temporale del DNAPL simulato dopo 50 e 75 anni è illustrato esemplificativamente per 8 dei 26 scenari ipotizzati (Fig. 5). La simulazione dopo 50 anni rappresenta le condizioni che avrebbero potuto essere presenti quando sono state avviate le indagini sul sito e la relativa bonifica negli anni '80, mentre i risultati dopo 75 anni rappresentano le possibili localizzazioni attuali del DNAPL, supponendo che non vi sia alcun contenimento della zona sorgente.

Negli scenari scelti 2a_0, 2a_1, 2e_0, 2e_1, 4a_0, 4a_1, 4e_0 e 4e_1, sono rappresentati due materiali variabili degli acquiferi (*Superficiale* # 2 e *Superficiale* # 4) in associazione con due *Aquitardi* (*Aquitardo* # a e *Aquitardo* # e) e due diverse velocità della falda ($v_w = 0$ m/g e $v_w = 1$ m/g).

L'*Aquitardo* # a e l'*Aquitardo* # e prendono in considerazione il valore massimo e minimo di permeabilità risultanti dalle indagini. Sia il *Superficiale* # 2 sia il *Superficiale* # 4 sono tipici acquiferi sabbiosi, mentre il *Superficiale* # 2 è meno permeabile. Essendo la velocità reale di flusso $v_w = 1$ m/g in entrambi gli scenari, il carico idraulico del *Superficiale* # 2 è maggiore di quello del *Superficiale* # 4.

La Figura 5a illustra la distribuzione del DNAPL attraverso la sua

TCE_{NAPL} (M_{TCE}) per cella was calculated by using density of TCE as NAPL (ρ_{TCE}), saturation of TCE (S_{TCE}), volume per cell (V_{cell}) and the respective porosity of the cell ϕ :

The varying influences on the position of the centre of mass in the lateral and vertical directions are summarized by Box-Whisker plots (SACHS & HEDDERICH, 2009), showing minimum and maximum, median, 25th quartile, 75th quartile and interquartile range (IQR). Because of the skewness of the data, the Kruskal-Wallis and U-Tests were applied for statistical analysis of the influencing factors (SACHS & HEDDERICH, 2009).

Summarizing the variances in position, amount and volume of TCE as free phase, the changes are exemplarily described for the end of the simulation time ($t = 75$ a). The simulations were grouped into three categories:

- Vel1 = Scenarios without groundwater flow ($v_w = 0$ m/d),
- Vel2 = Scenarios with groundwater flow slower than 1 m/d (0-1 m/d) and
- Vel3 = Scenarios with $v_w \geq 1$ m/d.

The analysis of the most sensitive and dominating factors for position, mass and volume of DNAPL was conducted for all 26 scenarios, including the three scenarios with a hydraulic connection and adapted discretization in depth (2e_1_gap1, 2e_1_gap2, 2e_1_gap3).

RESULTS

SPATIAL DISTRIBUTION OF THE DNAPL

The applied groundwater flow velocities significantly influence the position of the DNAPL TCE during and after infiltration. The material definition of the *Aquitard* defines the vertical passage of the DNAPL by either being completely impermeable or by exhibiting a slight to good long-term permeability.

The spatio-temporal behavior of the simulated DNAPL after 50 years and 75 years is exemplarily shown for eight of the 26 simulated scenarios (Fig. 5). The simulation after 50 years represents the conditions which could have been encountered, when site investigation and remediation started in the 1980s, while the results after 75 years represent the possible current locations of the DNAPL, assuming no containment of the source zone.

Two varying aquifer materials (*Superficiale* # 2 and *Superficiale* # 4) in combination with two *Aquitards* (*Aquitard* # a and *Aquitard* # e) and two different groundwater flow velocities ($v_w = 0$ m/d and $v_w = 1$ m/d) are represented by the chosen scenarios 2a_0, 2a_1, 2e_0, 2e_1, 4a_0, 4a_1, 4e_0 and 4e_1.

Aquitard # a and *Aquitard* # e represent the least and most permeable materials investigated as *Aquitard* materials. Both aquifers *Superficiale* # 2 and *Superficiale* # 4 represent typical sandy aquifers, with *Superficiale* # 2 being the less permeable aquifer. Since groundwater pore velocity is set to $v_w = 1$ m/d in both scenarios, the hydraulic pressure in *Superficiale* # 2 is higher than in *Superficiale* # 4.

Figure 5a illustrates the distribution of the DNAPL by its satura-

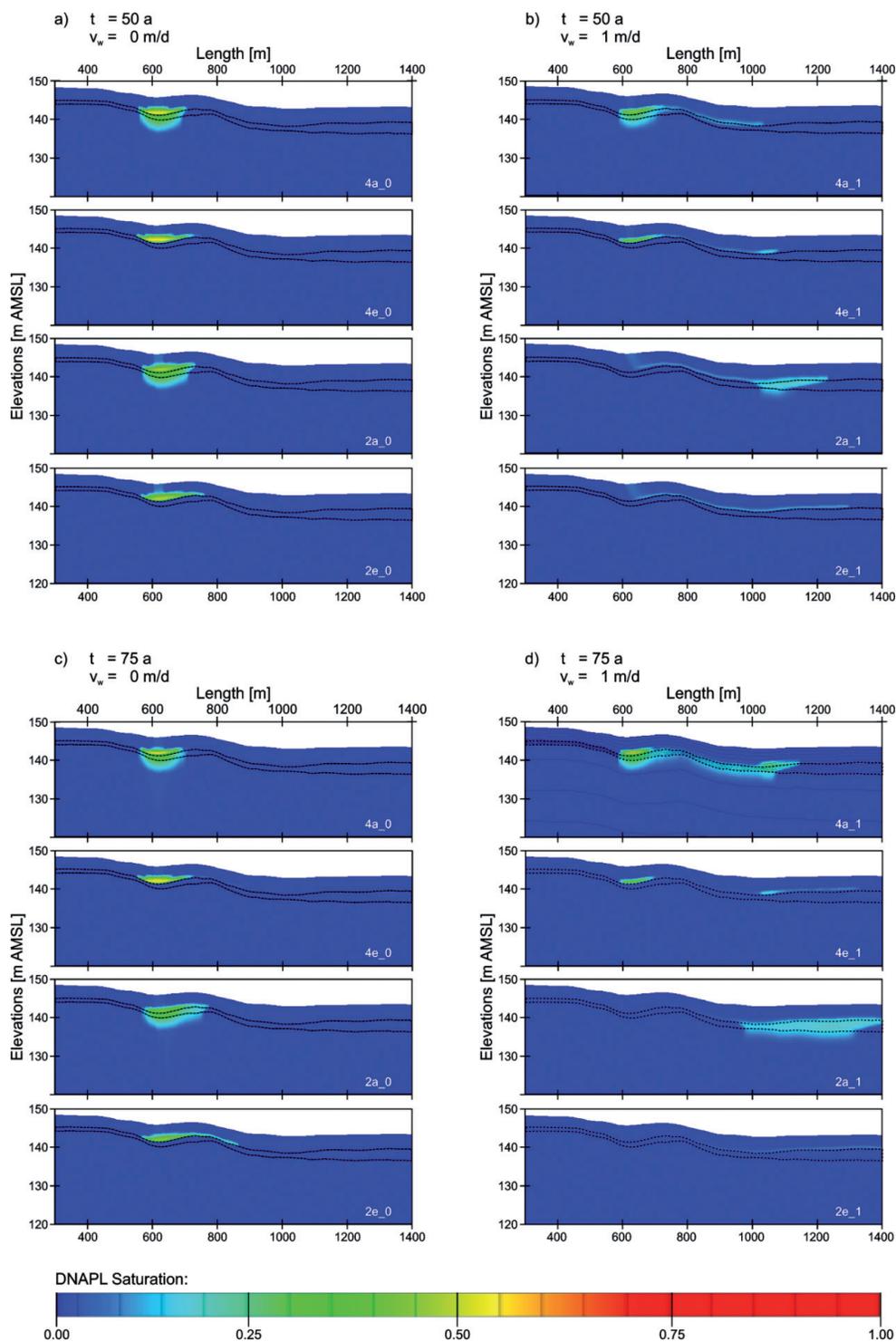


Fig. 5 - Distribuzione spaziale e saturazione del DNAPL con diverse composizioni dei materiali e velocità della falda per 8 scenari differenti (2a_0, 2e_0, 2a_1, 2e_1, 4a_0, 4e_0, 4a_1 e 4e_1) dopo 50 e 75 anni: a) t = 50 anni e $v_w = 0$ m/d; b) t = 50 anni e $v_w = 1$ m/d; c) t = 75 anni e $v_w = 1$ m/d; d) t = 75 anni e $v_w = 1$ m/d

saturation negli scenari senza circolazione sotterranea con $t = 50$ anni. Nello **scenario 4a_0**, il DNAPL si infiltra perpendicolarmente nell'acquifero, riempiendo la depressione e formando un pool primario al tetto dell'*Aquitard*, mentre continua a penetrare nello stesso e ad infiltrarsi nell'acquifero profondo. Il DNAPL occupa un volume di $32,9 \text{ m}^3$ con una massa totale di $48,5 \text{ t}$. Nei successivi 25 anni (Fig. 5c), il DNAPL continua la propria discesa per gravità, raggiungendo una quota di 125 m slm , percorrendo quindi circa 21 m in entrambi gli acquiferi, che sono separati da un *Aquitard* a permeabilità ridotta. Il suo volume totale al tempo $t = 75$ anni si riduce a $32,6 \text{ m}^3$ con una massa di TCE in fase acquosa di $48,2 \text{ t}$, dimostrando una debolissima dissoluzione nell'acqua stagnante.

Quando il TCE arriva all'*Aquitard* impermeabile dello **scenario 4e_0**, esso si deposita completamente nella sua depressione al tempo $t = 50$ anni, occupando un volume di $33,7 \text{ m}^3$ con una massa totale di $49,8 \text{ t}$. Dato che il volume occupato dal TCE è inferiore rispetto a quello dello scenario **4a_0**, la saturazione dei vuoti disponibili è incrementata, con un miglioramento della permeabilità relativa del mezzo poroso nei confronti del TCE e della sua mobilità. Nei 25 anni successivi alla rimozione della zona di sversamento, il DNAPL si distribuisce uniformemente all'interno della depressione dell'*Aquitard* e, oltrepassandone la cresta, avanza verso la parte destra della zona di infiltrazione (Fig. 5c). Esso continua il suo movimento nell'acquifero superiore e raggiunge la posizione $x = 900 \text{ m}$ in fase libera. Questo movimento è influenzato soltanto dalla topografia del sottosuolo dell'*Aquitard*, poiché non vi è circolazione sotterranea nello scenario **4e_0**. Il suo volume finale al tempo $t = 75$ anni è ancora di $33,7 \text{ m}^3$ con una massa di $49,8 \text{ t}$. Nel giro di 25 anni, esso ha perso soltanto 54 kg , ovvero lo $0,1 \%$ della sua massa a causa di processi di dissoluzione.

Negli scenari **4a_1** e **4e_1**, la velocità della falda aumenta a $v_w = 1 \text{ m/g}$ e la posizione del DNAPL è notevolmente condizionata dall'acqua in movimento (Fig. 5b, d). Dato il vettore del carico idraulico, il TCE non si infiltra più perpendicolarmente nel sottosuolo, ma segue un percorso di percolazione inclinato nella direzione di flusso. Esso non si deposita simmetricamente nella depressione, ma verso la direzione di flusso della falda, superando la cresta della depressione e continuando la sua distribuzione a valle nell'acquifero superiore. Nello **scenario 4a_1** (Fig. 5b), il TCE penetra nell'*Aquitard* e si infiltra nel secondo acquifero con un minore quantitativo che nello scenario stagnante **4a_0**. La sua massa totale di $34,4 \text{ t}$ si distribuisce su un volume di $23,2 \text{ m}^3$, cioè una massa inferiore del 29% a quella dello scenario **4a_0**, dimostrando quindi una maggiore dissoluzione dovuta all'acqua in movimento. Venticinque anni dopo, al tempo $t = 75$ anni, esso ha formato un pool secondario nell'acquifero superiore *Superficiale* approssimativamente alla posizione $x = 1050 - 1180 \text{ m}$. Inoltre, esso risulta immagazzinato quasi completamente nella porzione dell'*Aquitard* compresa fra $x = 590 \text{ m}$ e $x = 1.180 \text{ m}$, ma occupa soltanto i due metri superiori dell'acquifero sottostante *Prima Falda*.

Nello **scenario 4e_1**, il DNAPL scavalca la cresta della depressione durante i 50 anni di infiltrazione e si propaga come un pool continuo da $x = 585 \text{ m}$ a $x = 1.084 \text{ m}$. Al termine del tempo di simula-

tion in scenarios without groundwater flow at $t = 50$ a. In **scenario 4a_0**, the DNAPL perpendicularly infiltrates the aquifer, fills up the depression and forms a primary pool on top of the *Aquitard*, while penetrating it and continuing infiltration of the deeper aquifer. It occupies a volume of 32.9 m^3 with a total mass of 48.5 t . In the following 25 a (Figure 5c), it continues its gravity-driven downward movement and reaches a depth of 125 m amsl , thus traveling approximately 21 m in depth, through both aquifers, which are separated by an *Aquitard* with reduced permeability. Its overall volume at $t = 75$ a is reduced to 32.6 m^3 with a mass of TCE in aqueous phase of 48.2 t , exhibiting only a very slight dissolution in stagnant groundwater.

When TCE encounters the impermeable *Aquitard* in **scenario 4e_0**, it pools completely within the depression of the *Aquitard* at $t = 50$ a. It occupies a volume of 33.7 m^3 with a total mass of 49.8 t . Since it occupies a smaller volume than in scenario **4a_0**, the saturation of the available pore space is enhanced, improving the relative permeability of the porous medium to TCE and improving its mobility. In the 25 years elapsing since the removal of the spill zone, the DNAPL distributes evenly within the depression of the *Aquitard* and flows over the ridge to the right of the infiltration area (Fig. 5c). It continues its movement in the upper aquifer and reaches the position $x = 900 \text{ m}$ as free phase. This movement is only influenced by the subsurface topography of the *Aquitard*, since there is no groundwater flow in scenario **4e_0**. Its final volume at $t = 75$ a is still 33.7 m^3 with a mass of 49.8 t . Within twenty-five years, it lost only 54 kg or 0.1% of its mass due to dissolution processes.

In scenarios **4a_1** and **4e_1**, groundwater flow velocity is increased to $v_w = 1 \text{ m/d}$ and the position of the DNAPL is significantly influenced by streaming water (Fig. 5b, d). Due to the vector of hydraulic pressure, TCE no longer infiltrates the subsoil perpendicularly, but with a downstream-inclined percolation path. It pools not symmetrically in the depression but towards the downstream area, being pushed over the ridge of the depression and continuing its downstream distribution in the upper aquifer. TCE penetrates the *Aquitard* and infiltrates the second aquifer in **scenario 4a_1** (Fig. 5b) with a lesser amount of TCE than in the stagnant scenario **4a_0**. Its total mass of 34.4 t is distributed over a volume of 23.2 m^3 , with 29% less mass than in scenario **4a_0**, showing enhanced dissolution due to streaming water. Twenty-five years later at $t = 75$ a, it has formed a secondary pool in the upper aquifer *Superficiale* approximately at the position $x = 1,050 - 1,180 \text{ m}$. Additionally, it is stored in nearly all compartments of the *Aquitard* between $x = 590 \text{ m}$ and $x = 1,180 \text{ m}$, but it only occupies the upper two meters of the underlying aquifer *Prima Falda*.

In **scenario 4e_1**, the DNAPL moves over the ridge of the depression during the fifty years of infiltration and spreads out as a continuous pool from $x = 585 \text{ m}$ to $x = 1084 \text{ m}$. At the end of the simulated time ($t = 75$ a), the TCE free phase pool is present from $x = 588 \text{ m}$ to $x = 1331 \text{ m}$ with a total mass of 33.3 t and a volume of 22.5 m^3 .

The DNAPL distribution pattern is significantly impacted by

zione ($t = 75$ anni), il pool di TCE in fase libera è presente fra $x = 588$ m e $x = 1331$ m con una massa totale di 3,3 t e un volume di 22,5 m³.

L'andamento della distribuzione del DNAPL è notevolmente condizionato dal cambiamento dei materiali dell'acquifero superiore. Nello **scenario 2a_0** (acquifero *Superficiale* meno permeabile), il DNAPL, dopo 50 anni di infiltrazione (Fig. 5a), occupa un volume di sottosuolo lievemente inferiore: 31,3 m³ con un totale di 46,22 t. Il TCE penetra nell'acquifero e nell'*Aquitardo* più lentamente rispetto allo scenario 4a_0, infiltrandosi nel secondo acquifero fino ad una quota di 132 m slm. Al tempo $t = 75$ anni (Fig. 5c), esso si espande in un volume di 32,6 m³ con 48,2 t di TCE in fase acquosa, distribuito fra $x = 564$ m e $x = 776$ m e già inizia a superare la cresta della depressione. Nel secondo acquifero *Prima Falda*, è presente in fase libera fino ad una quota di 125 m slm.

Nello **scenario 2e_0** (Fig. 5a), nell'entrare in contatto con l'*Aquitardo* impermeabile, il DNAPL si accumula in un pool al tetto dell'*Aquitardo* (come nello scenario 4e_0), occupando un volume di 33,7 m³ con una massa di 49,7 t, producendo una saturazione ridotta del materiale. Dopo la rimozione della zona di sversamento, il DNAPL si ridistribuisce nel sottosuolo per gravità. Al tempo $t = 75$ anni, esso oltrepassa la cresta della depressione e continua il suo movimento a valle verso la parte destra del modello (Fig. 5c). Al tetto dell'*Aquitardo*, il DNAPL si estende per 305 m, passando da $x = 561$ m a $x = 866$ m con 49,6 t di TCE in fase acquosa in un volume di 33,6 m³.

Incrementando la velocità reale nell'acquifero superiore a 1 m/g (scenari 2a_1 e 2e_1), si osservano andamenti analoghi a quelli degli scenari 4a_1 e 4e_1. Nello **scenario 2a_1** (Fig. 5b), il DNAPL si infiltra nell'acquifero superiore *Superficiale* # 2 con un'inclinazione verso valle idrogeologica e non si raccoglie nella depressione dell'*Aquitardo*, ma viene spinto a valle dal flusso dell'acqua oltre la cresta della depressione. Il DNAPL non si infiltra nell'*Aquitardo* # a intorno all'area di sversamento, ma comincia ad infiltrarsi a $x = 987$ m, cioè a 382 m a valle dell'area industriale; la sua massa di 34,9 t occupa un volume di 23,6 m³. Nei primi 25 anni dalla rimozione della sorgente, il DNAPL si è spostato dall'area originaria di contaminazione (Fig. 5d) formando una zona sorgente a lungo termine al tetto, all'interno e al di sotto dell'*Aquitardo* tra $x = 955$ e almeno 1.400 m. Poiché il DNAPL ha raggiunto il limite del modello al tempo $t = 70$ anni, tale valore può essere considerato soltanto come la lunghezza minima del pool di DNAPL.

Se si raffronta lo **scenario 2e_1** con lo scenario 4e_1, si osserva prevalentemente un movimento più rapido del DNAPL (Fig. 5b). Dopo 50 anni di infiltrazione, il DNAPL risulta distribuito uniformemente con una saturazione massima di $S_{\text{DNAPL}} = 0,125$ su una lunghezza di 672 m, raggiungendo $x = 626$ m 1298 m al tetto dell'*Aquitardo* impermeabile, senza alcun effetto significativo di stagnazione nella depressione posta al di sotto dell'area di infiltrazione. Dopo la rimozione dell'area di sversamento, il DNAPL risulta disciolto al di sotto dell'area di infiltrazione e si estende come un sottile pool (Fig. 5d) con una saturazione massima di $S_{\text{DNAPL}} = 0,08$ da $x = 716$ m al limite del modello. Esso occupa un volume di 13,1 m³ con una massa totale di TCE in fase acquosa di 19,5 t.

a change of material for the upper aquifer. In **scenario 2a_0** (less permeable aquifer *Superficiale*), a slightly smaller volume of subsoil is occupied by the DNAPL after 50 years of infiltration (Fig. 5a). It occupies a volume of 31.3 m³ with a total of 46.2 t of TCE. It penetrates the aquifer and the *Aquitard* slower than in scenario 4a_0 and infiltrates the second aquifer to a depth of 132 m amsl. At $t = 75$ a (Fig. 5c), it spreads over a volume of 32.6 m³ with 48.2 t of TCE in aqueous phase, distributed between $x = 564$ m and $x = 776$ m, already starting to pass the highest point of the ridge. In the second aquifer *Prima Falda*, it is present down to a depth of 125 m amsl as free phase.

Encountering the impermeable *Aquitard* in **scenario 2e_0** (Fig. 5a), the DNAPL pools on top of the *Aquitard* as in scenarios 4e_0, covering a volume of 33.7 m³ with a mass of 49.7 t, producing a reduced saturation of the subsoil. After the removal of the spill zone, the DNAPL is redistributed in the subsoil due to gravity. At $t = 75$ a, it transgresses the ridge of the depression and continues its downhill movement to the right of the model domain (Fig. 5c). It covers a length of 305 m on top of the *Aquitard*, passing from $x = 561$ m to $x = 866$ m with 49.6 t of TCE in aqueous phase in a volume of 33.6 m³.

Enhancing the pore velocity in the upper aquifer to 1 m/d (scenarios 2a_1 and 2e_1), similar trends as in scenarios 4a_1 and 4e_1 can be observed. In **scenario 2a_1** (Fig. 5b), the DNAPL infiltrates the upper aquifer *Superficiale* # 2 inclined to the downstream direction and does not pool in the depression of the *Aquitard*, but is pushed downstream over the ridge by groundwater. It does not infiltrate *Aquitard* # a in the surroundings of the spill area, but starts infiltrating at $x = 987$ m, i.e. 382 m downstream of the industrial site. Its mass of 34.9 t occupies a volume of 23.6 m³. In the first 25 years after source removal, the DNAPL moved out of the area of the original contamination zone (Fig. 5d), forming a long-term source zone on top, within and below the *Aquitard* at $x = 955 - 1400$ m (minimum). Since the DNAPL reached the end of the model domain at $t = 70$ a, this can only be regarded as a minimum length of the DNAPL pool.

Comparing **scenario 2e_1** to scenario 4e_1, a faster movement of the DNAPL is predominantly visible (Fig. 5b). After 50 years of infiltration, it is evenly distributed with a maximum saturation of $S_{\text{DNAPL}} = 0.125$ over a length of 672 m, reaching $x = 626$ m - 1,298 m on top of the impermeable *Aquitard*, without any significant pooling effects in the depression below the infiltration area. After the removal of the spill zone, the DNAPL is dissolved below the infiltration area and it stretches as a thin pool (Fig. 5d) with a maximum saturation of $S_{\text{DNAPL}} = 0.08$ from $x = 716$ m to the end of the model domain. It covers a volume of 13.1 m³ with a total mass of TCE in aqueous phase of 19.5 t.

POSIZIONE DEL DNAPL E CENTRO DI MASSA

I 26 scenari mostrano grande variabilità nella posizione del TCE_{NAPL} a seconda delle combinazioni di parametri dei materiali e velocità reali di flusso adottati. La Figura 6 mostra la distribuzione del DNAPL mobile, in tutti gli scenari modellati, dopo 75 anni di simulazione.

In 20 scenari, il TCE oltrepassa la cresta a valle idrogeologica della depressione dopo 75 anni. Soltanto in 6 scenari, il DNAPL si accumula nella depressione. In questi 6 scenari, i materiali dell'acquifero variano fra ghiaie a granulometria media con sabbia grossolana e ghiaie a granulometria media e la v_w è di 0-0,01 m/g.

Se la velocità reale di flusso supera $v_w > 0,07$ m/g, il DNAPL scavalca la cresta del lato a valle idrogeologica della depressione, a prescindere dalla conducibilità idraulica del materiale costituente l'acquifero. Anche in materiali meno permeabili, il DNAPL è trasportato fuori dalla depressione dall'acqua in movimento, cioè se il carico idrodinamico è sufficiente.

La distanza verticale percorsa dal TCE è controllata dalla permeabilità del materiale scelto per l'*Aquitardo*. Il TCE si infiltra in tutti gli *Aquitardi*, salvo nell'*Aquitardo* # e (argilla). Negli scenari con gli *Aquitardi* # a, # b e # c, il TCE percola nei primissimi metri superiori del secondo acquifero *Prima Falda*. Tuttavia, l'infiltrazione nell'*Aquitardo* # d si verifica soltanto nei primissimi centimetri superiori dello strato dell'*Aquitardo*, dove il DNAPL è immagazzinato come zona sorgente a lungo termine.

I 3 scenari con un collegamento idraulico fra l'acquifero superiore e quello inferiore (individuati dal quadrato nero della Fig. 6) mostrano che le previsioni delle profondità di infiltrazione nell'acquifero profondo sono fortemente dipendenti dalla discretizzazione dell'acquifero stesso: in tutti e 3 gli scenari, i materiali e le velocità della falda sono identici, ma con un raffinamento della discretizzazione del secondo acquifero. Nello scenario 2e_1_gap1, la discretizzazione in profondità dell'acquifero profondo *Prima Falda* è di circa 7,8 m per riga (5 righe). Il TCE è presente in fase libera nell'interruzione dell'*aquitardo* e nei primi metri superiori della *Prima Falda*. Il raffinamento della discretizzazione nello scenario 2e_1_gap2 fino ad un'altezza della cella di 2,4 m (16 righe) determina una profondità di percolazione nel secondo acquifero di circa 20 m. Un ulteriore raffinamento fino ad arrivare ad una discretizzazione verticale di 50 righe (ciascuna di un'altezza di 0,75 m) dell'acquifero profondo *Prima Falda* non determina percolazione nell'acquifero profondo, ma il DNAPL rimane nella zona di connessione tra gli acquiferi ed è solo disciolto nell'acquifero profondo *Prima Falda*, dando luogo ad un esteso plume (non mostrato in figura). Poiché il principale aspetto di interesse dello studio era la distribuzione all'interno dell'acquifero superiore e il potenziale passaggio nell'acquifero profondo, ma non l'andamento della distribuzione in quest'ultimo, non sono stati ulteriormente approfonditi gli aspetti di discretizzazione.

Analizzando la distribuzione del centro di massa del DNAPL mo-

POSITION OF DNAPL AND CENTER OF MASS

The 26 scenarios exhibit a huge variety in the position of TCE_{NAPL} , depending on the combinations of material parameters and applied groundwater pore velocities. Figure 6 depicts the distribution of mobile DNAPL of all simulated scenarios after 75 years of simulation time.

In 20 scenarios, TCE has passed the ridge at the downstream side of the depression after 75 years. Only in six scenarios, the DNAPL accumulates in the depression. These six scenarios are characterized by aquifer materials ranging from medium-grained gravel with coarse-grained sand to medium-grained gravel, and $v_w = 0$ to 0.01 m/d.

If groundwater pore velocity exceeds 0.07 m/d, the DNAPL passes the ridge of the downstream side of the depression independently of the hydraulic conductivity of the aquifer material. Even in less permeable material, the DNAPL is transported out of the depression by streaming groundwater, i.e. if the hydrodynamic pressure is sufficient.

The vertical travel distance of TCE is controlled by the permeability of the applied *Aquitard* material. TCE infiltrates all *Aquitards*, except *Aquitard* # e (pure clay). In scenarios with *Aquitards* # a, # b and # c, TCE percolates into the uppermost meters of the second aquifer *Prima Falda*. However, infiltration into *Aquitard* # d occurs only in the uppermost centimeters of the *Aquitard* layer, where the DNAPL is stored as a long-term source zone.

The three scenarios with hydraulic connection between the upper and the lower aquifer (identified by the black box in Fig. 6) indicate that prognoses of infiltration depths into the deeper aquifer strongly depend on the discretization of the aquifer. All three scenarios have the same materials and groundwater flow velocities, but with refined discretization of the second aquifer. In scenario 2e_1_gap1, discretization in depth of the deeper aquifer *Prima Falda* is ca. 7.8 m per row (5 rows). TCE is present as free phase in the gap and in the uppermost meters of *Prima Falda*. Refined discretization in scenario 2e_1_gap2 to 2.4 m cell height (16 rows) results in a percolation depth of ca. 20 m into the second aquifer. Further refinement to a vertical discretization of 50 rows (each with a height of 0.75 m) of the deeper aquifer *Prima Falda* results in no percolation into the deeper aquifer at all, but the DNAPL remains within the gap between the aquifers and is only dissolved into the deeper aquifer *Prima Falda*, leading to an extended contamination plume (not shown). As the main point of interest of this study was the distribution within the upper aquifer and the potential passage into the deeper aquifer, but not the distribution pattern within the deeper aquifer, we did not investigate questions of discretization further.

By analyzing the distribution of the center of mass of mobile DNAPL in all 26 scenarios, general trends can be recognized:

- the variance in the position of the centre of mass (Fig. 7) shows large interquartile ranges (IQR) regarding the lateral position and slighter variances regarding the position in depth;

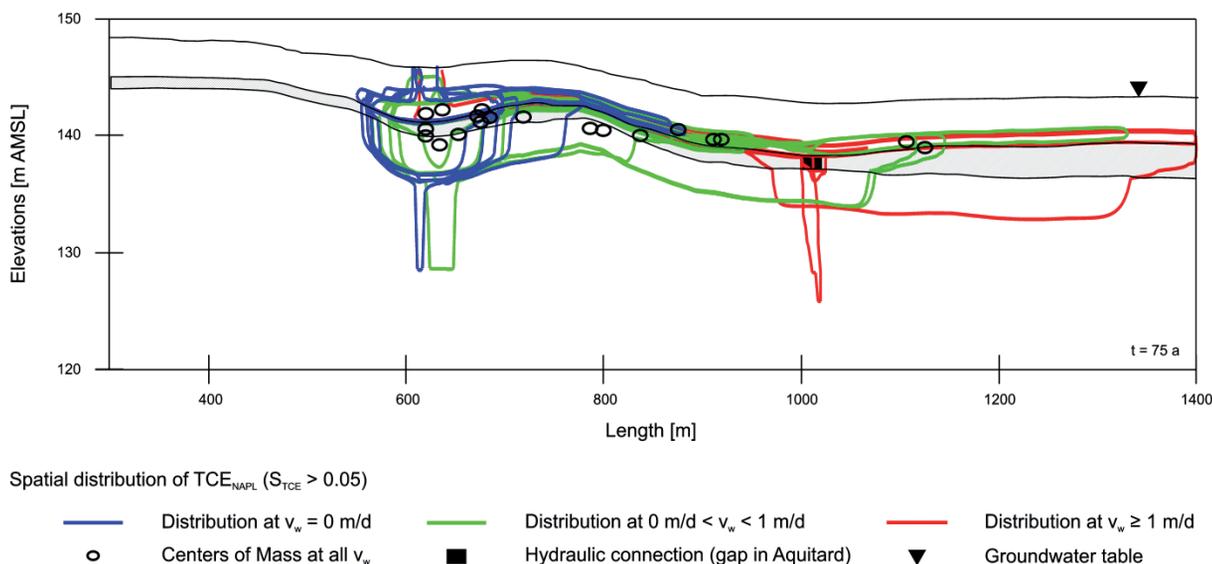


Fig. 6 - Distribuzione spaziale del TCE_{NAPL} mobile ($S_{TCE} > 0.05$) rappresentato con isolinee e centro di massa con punti per tutti gli scenari simulati (con esagerazione verticale pari a 25)
 - Spatial distribution of mobile TCE_{NAPL} ($S_{TCE} > 0.05$) as isolines and Center of Mass as dots for all the simulated scenarios (z-magnification 1:25)

bile in tutti e 26 gli scenari ipotizzati, è possibile riconoscere alcuni andamenti generali:

- la varianza nella posizione del centro di massa (Fig. 7) mostra ampi IQR per la posizione laterale e varianze più lievi per quella in profondità;
- l'IQR per la posizione laterale è di 622 - 679 m per gli scenari in assenza di flusso (Vel1, $v_w = 0$ m/g) con una mediana a 623 m, 636 - 791 m per Vel2 (0 m/g $< v_w < 1$ m/g) con una mediana a 682 m, e 800 - 1128 m per Vel3 ($v_w \geq 1$ m/g) con una mediana a 913 m;
- la più alta velocità reale di flusso applicata (5,72 m/g) causa una dissoluzione completa del DNAPL rispettivamente al tempo $t = 54$ anni (6e_5.72) e al tempo $t = 63$ anni (6a_5.72) ed il plume di TCE disciolto lascia completamente il dominio del modello;
- tutti i rimanenti 7 scenari della categoria con $v_w \geq 1$ m/g (Vel3) hanno una velocità reale di flusso di 1 m/g, dovuta al procedimento di calcolo;
- la posizione verticale del centro di massa varia tra 139 e 142 m s.l.m.

MASSA DEL DNAPL

Negli scenari senza circolazione sotterranea (Vel1), la quantità di TCE in fase acquosa varia fra 30,6 t (5e_0) e 49,8 t (4e_0) nel dominio del modello alla fine del tempo di simulazione ($t = 75$ anni), a seconda dei materiali costituenti le unità idrogeologiche. L'IQR oscilla fra 46,6 e 49,7 t, con una mediana a 49,4 t (Fig. 8).

Se si aumenta la velocità di flusso tra 0 e 1 m/g (Vel2), la massa totale del TCE in fase acquosa nel dominio del modello varia fra 32,4 e 50,0 t. L'IQR è compreso fra 32,6 e 45,0 t con una mediana a 36,0 t.

Con velocità della falda di 1 m/g o superiori (max $v_w = 5,72$

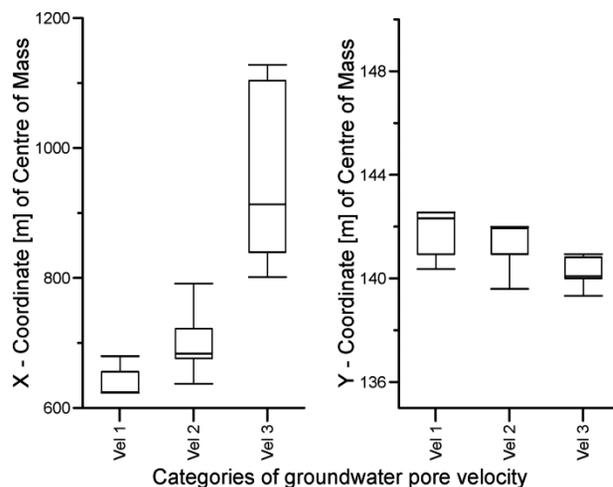


Fig. 7 - Varianza della posizione del centro di massa al tempo $t = 75$ anni per differenti velocità della falda: $v_w < 0$ m/g (Vel1), 0-1 m/g (Vel2) e $v_w \geq 1$ m/g (Vel3)
 - Variance in the position of the centre of mass at $t = 75$ a for $v_w < 0$ m/d (Vel1), $v_w = 0-1$ m/d (Vel2) and $v_w \geq 1$ m/d (Vel3)

- the IQR for the lateral position is equal to 622 - 679 m for the no-flow scenarios (Vel1, $v_w = 0$ m/d) with the median at 623 m, to 636 - 791 m for Vel2 ($v_w = 0-1$ m/d) with the median at 682 m and to 800 - 1,128 m for Vel3 ($v_w \geq 1$ m/d) with the median at 913 m;
- the highest groundwater pore velocity applied (5.72 m/d) causes a complete dissolution of the DNAPL at $t = 54$ a (6e_5.72) and $t = 63$ a (6a_5.72), respectively, and the plume of dissolved TCE leaves the model domain completely;
- the remaining seven scenarios of the category with $v_w \geq 1$ m/d

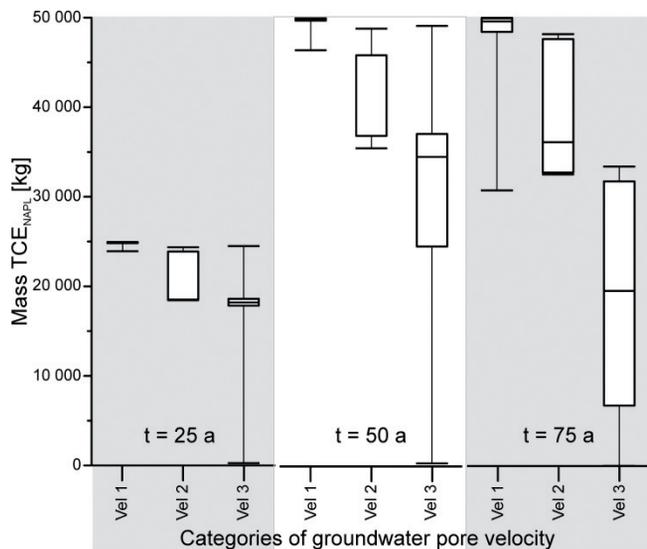


Fig. 8 - Rappresentazione in boxplot dell'effetto della velocità della falda sulla massa di TCE al tempo $t = 25, 50$ e 75 anni per $v_w < 0$ m/g (Vel1), $0-1$ m/g (Vel2) e $v_w \geq 1$ m/d (Vel3)
- Boxplots of effects of groundwater flow velocity on the mass of TCE at time steps of 25 a, 50 a and 75 a for $v_w < 0$ m/d (Vel1), $v_w = 0-1$ m/d (Vel2) and $v_w \geq 1$ m/d (Vel3)

m/g), la massa del TCE in fase acquosa scende a valori compresi fra $0,0$ t (scenari 6a_5.72 e 6b_5.72) e $33,3$ t rispetto alla quantità originaria infiltrata di $50,0$ t. L'IQR va da $5,1$ a $29,4$ t con una mediana a $19,5$ t.

VOLUME DEL DNAPL

In stretto collegamento con la massa di TCE, il volume di TCE (Fig. 9) mostra gli stessi trend.

In condizioni di assenza di flusso (Vel1), il volume di TCE oscilla fra $20,7$ m³ e $33,7$ m³ con una mediana a $33,4$ m³. L'IQR è compreso tra $31,5$ m³ e $33,6$ m³ con una mediana a $33,4$ m³. La seconda categoria con velocità della falda comprese tra 0 e 1 m/g (Vel2) mostra valori minimi e massimi rispettivamente di $21,9$ m³ e $32,5$ m³. L'IQR va da $22,1$ m³ a $30,4$ m³ con una mediana a $24,6$ m³. Nella terza categoria (Vel3, $v_w \geq 1$ m/g), il volume minimo di DNAPL è di $0,0$ m³, in quanto predomina il processo di dissoluzione per $v_w = 5,72$ m/g. Il volume massimo presente di DNAPL è di $22,5$ m³, notevolmente inferiore rispetto a quello della categoria Vel1 o Vel2. La mediana è a $13,1$ m³ con un IQR di $3,5$ m³ - $19,9$ m³.

DISCUSSIONE

DISTRIBUZIONE SPAZIALE E POSIZIONE DEL CENTRO DI MASSA

Nella sezione 2D dell'ex area chimica Bianchi, in Italia, la velocità reale dell'acqua di falda determina un notevole spostamento a valle del DNAPL TCE e influenza la massa ed il volume del DNAPL mobile, intensificando i processi di dissoluzione.

Il test statistico di Kruskal-Wallis indica una chiara significati-

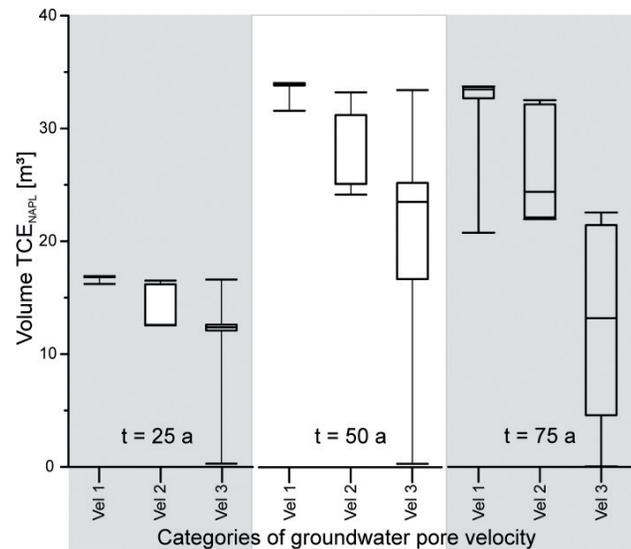


Fig. 9 - Rappresentazione in boxplot dell'effetto della velocità della falda sul volume di TCE al tempo $t = 25, 50$ e 75 anni per $v_w < 0$ m/g (Vel1), $0-1$ m/g (Vel2) e $v_w \geq 1$ m/d (Vel3)
- Boxplots of effects of groundwater flow velocity on the TCE volume at time steps of 25 a, 50 a and 75 a for $v_w < 0$ m/d (Vel1), $v_w = 0-1$ m/d (Vel2) and $v_w \geq 1$ m/d (Vel3)

(Vel3) all have a groundwater pore velocity of 1 m/d, due to the initialization of the systems;

- the centre of mass of the vertical position varies from 139 to 142 m a.s.l.

MASS OF THE DNAPL

In scenarios without groundwater flow (Vel1), the amount of TCE in aqueous phase varies between $30,6$ t ($5e_0$) and $49,8$ t ($4e_0$) in the model domain at the end of the simulation time ($t = 75$ a), depending on the materials of the hydraulic units. The interquartile range (IQR) spans from $46,6$ t to $49,7$ t, with the median at $49,4$ t (Fig. 8).

Enhancing the groundwater flow to $0-1$ m/d (Vel2), the total mass of TCE in aqueous phase in the model domain ranges between $32,4$ t and $50,0$ t. The IQR is of $32,6$ to $45,0$ t with the median at $36,0$ t, the TCE phase being present.

At groundwater flow velocities of 1 m/d or higher (max $v_w = 5,72$ m/d), the mass of TCE in aqueous phase drops to values of between $0,0$ t (scenarios 6a_5.72 and 6b_5.72) and $33,3$ t with respect to the original infiltrated amount of $50,0$ t. IQR is between $5,1$ t and $29,4$ t with the median at $19,5$ t.

VOLUME OF THE DNAPL

In close relation to the mass of the TCE phase, the volume of the TCE phase (Fig. 9) shows the same trends.

Under stagnant conditions without groundwater flow (Vel1), the volume of the TCE phase ranges from $20,7$ m³ to $33,7$ m³ with the median at $33,4$ m³. IQR is between $31,5$ m³ and $33,6$ m³ with the median

vità dell'influenza della circolazione sotterranea sulla posizione del centro di massa.

Anche se la significativa influenza della velocità reale di flusso sembra contraddire i risultati sperimentali e modellistici di DEKKER & ABRIOLA (2000), KAMON *et alii* (2004) e PUTZLOCHER *et alii* (2006), questa potrebbe essere una diretta conseguenza dell'arrangiamento sperimentale e modellistico. Precedenti indagini hanno indicato velocità della falda di 0,002 - 0,12 m/g (PUTZLOCHER *et alii*, 2006), 0,007 - 1,33 m/g (GERHARD *et alii*, 2007), 0,0008 - 0,008 m/g (DEKKER & ABRIOLA, 2000) e $\max v_w \leq 0,4$ g (KAMON *et alii*, 2004). La velocità di deflusso naturale della falda presso il sito di Rho varia fra 1 e 2 m/g ed si è probabilmente accresciuta in conseguenza dei pozzi di intercettazione. Negli acquiferi ghiaiosi delle valli montane, le velocità della falda possono facilmente superare 1 - 2 m/g. In tali aree, si registrano velocità di deflusso naturale della falda di 3,5 - 5,0 m/g (HOEHN & SANTSCHI, 1987; HOEHN & VON GUNTEN, 1989; VON GUNTEN *et alii*, 1991), 5,0 m/g (HERFORT & PTAK, 2002) e valori massimi a scala locale di 10 m/g (HERFORT *et alii*, 1998). Confrontando queste aree con quella di Rho, le velocità reali della falda indagate risultano basse, ma rappresentano con buona approssimazione quelle che si osservano generalmente in Europa.

Maggiori velocità della falda possono contrastare gli effetti della morfologia sotterranea, ad es. la presenza di trincee e depressioni dove il DNAPL forma dei pool in condizioni di ristagno o velocità di flusso molto basse. Nell'approccio di modellazione adottato, il TCE è trasportato a monte al di fuori della depressione con pendenze del fianco della depressione di $2,5^\circ$ anche con $v_w \geq 0,01$ m/g.

La distribuzione del DNAPL risulta influenzata non soltanto durante l'infiltrazione del contaminante, ma anche dopo aver cessato l'immissione di ulteriore DNAPL. Il DNAPL si ridistribuisce nel sottosuolo a seconda del regime locale di pressione. Le distanze di movimento del DNAPL negli scenari ipotizzati per queste indagini rientrano negli intervalli proposti da IMHOFF *et alii* (2003) per i siti reali, quando si applicano analisi dirette come strumento di scalatura dei risultati degli esperimenti di laboratorio.

Tuttavia, secondo PUTZLOCHER *et alii* (2006), significative riduzioni della distanza di trasporto del DNAPL e della lunghezza del pool sono causate da una composizione eterogenea del sottosuolo. Perciò, gli andamenti della distribuzione del DNAPL nel sito reale possono ridursi di un massimo di 50 volte e in misura più pronunciata rispetto a quelli degli scenari investigati.

L'influenza del materiale dell'acquifero scelto è significativa soltanto per la posizione laterale, mentre il materiale dell'*Acquitarido* non ha un'influenza statisticamente significativa sul centro di massa. La varianza causata dal materiale costituente l'*Acquitarido* non è matematicamente significativa. L'*Acquitarido* presente nel sito si trova al di sotto del bacino di smaltimento tra le quote di circa 140 m e 142 m. Quindi, la varianza della posizione verticale dimostra la penetrazione integrale nell'*Acquitarido*. Inoltre, dalla Fig. 7

at 33.4 m³. The second category with groundwater flow velocities of 0 to 1 m/d (Vel2) shows minimum and maximum values of 21.9 m³ and 32.5 m³, respectively. IQR is from 22.1 m³ to 30.4 m³ and the median at 24.6 m³. In the third category (Vel3, $v_w \geq 1$ m/d), the minimum NAPL volume is 0.0 m³, since the dissolution process at $v_w = 5.72$ m/d is predominant. The maximum DNAPL volume present is 22.5 m³, significantly less than in category Vel1 or Vel2. The median is at 13.1 m³ with an IQR ranging from 3.5 m³ to 19.9 m³.

DISCUSSION

SPATIAL DISTRIBUTION AND POSITION OF CENTRE OF MASS

In the 2D cross section of the former industrial site of Chimica Bianchi in Italy, groundwater pore velocity causes a significant downstream displacement of the DNAPL TCE and influences mass and volume of the mobile DNAPL by enhancing dissolution processes.

The statistical Kruskal-Wallis Test shows a clear significance for the influence of groundwater flow on the position of the centre of mass.

Although the significant influence of groundwater pore velocity seems to contradict modeling and experimental results by DEKKER & ABRIOLA (2000), KAMON *et alii* (2004) and PUTZLOCHER *et alii* (2006), it is a direct result of the set-ups of the experiments conducted and of the models built. Previously conducted investigations cover groundwater velocities of 0.002 - 0.12 m/d (PUTZLOCHER *et alii*, 2006), 0.007 - 1.33 m/d (GERHARD *et alii*, 2007), 0.0008 - 0.008 m/d (DEKKER & ABRIOLA, 2000) and $\max. v_w \leq 0.4$ m/d (KAMON *et alii*, 2004). Natural groundwater flow at the field site of Rho ranges between 1 and 2 m/d, which possibly has been further increased by the operation of the capturing wells. In gravelly aquifers in mountain valleys, groundwater flow velocities can easily exceed 1 - 2 m/d. Natural groundwater flow velocities in those regions are documented to be equal to 3.5 - 5.0 m/d (HOEHN & SANTSCHI, 1987; HOEHN & VON GUNTEN, 1989; VON GUNTEN *et alii*, 1991), 5.0 m/d (HERFORT & PTAK, 2002) and maximum values at local scale of 10 m/d (HERFORT *et alii*, 1998). Comparing these regions with the area of Rho, the investigated groundwater pore velocities are a low, but good approximation of general groundwater flow velocities encountered in Europe.

Enhanced groundwater flow velocities can counteract the effects of subsurface morphology, such as trenches and depressions, in which the DNAPL would pool under stagnant conditions or at very low groundwater flow velocities. In the investigated model set-up, TCE is transported uphill out of a depression with an inclination of 2.5° of the slopes even at $v_w \geq 0.01$ m/d.

The distribution of the DNAPL is not only influenced during the infiltration of the contaminant, but also after stopping the injection of further DNAPL. It redistributes in the subsoil depending on the local pressure regime. The distances of DNAPL movement within the scenarios modeled in these investigations is within the range that IMHOFF *et alii* (2003) predicted for real field sites, when applying inspectional analysis as an upscaling tool to the results of laboratory experiments.

Nevertheless, according to PUTZLOCHER *et alii* (2006), significant reductions in the transport distances of DNAPLs and in the pool length are

si evince che minore è la velocità della falda, più superficiale è il trasporto in profondità dopo 75 anni di simulazione. I motivi sono i seguenti: da un lato, il DNAPL si infiltra nel versante a valle della depressione a $v_w \geq 0$ m/g, quando incontra materiali dell'*Acquitardo* debolmente permeabili; dall'altro, si verifica uno spostamento simultaneo a valle in caso di falda ad elevate velocità di flusso. Ciò determina il trasporto a valle del DNAPL verso un'area del modello dove l'*Acquitardo* è più profondo, con il conseguente pooling del DNAPL al tetto dell'*Acquitardo* o all'interno dell'*Acquitardo* in questa posizione.

La posizione del corpo del DNAPL, inoltre, non dipende soltanto dalla velocità reale di flusso misurata, ma anche dal carico idraulico rilevato nell'acquifero, cioè dalla combinazione dei parametri intrinseci dei materiali e del gradiente di carico idraulico: un alto carico idraulico può dipendere o dalla riduzione della permeabilità del materiale o dall'aumento del gradiente idraulico. La stessa v_w può esistere con regimi completamente diversi di pressione e controlla il flusso di fase attraverso la seguente formula:

$$F_\beta = v_w \rho_\beta n = -k \frac{k_{r\beta} \rho_\beta}{\mu_\beta} (\nabla P_\beta - \rho_\beta g) \quad (2)$$

dove

F_β = flusso di Darcy della fase β [m/s]

ρ_β = densità della fase β [kg/m³]

n = porosità [-]

k = permeabilità intrinseca del materiale [m²]

$k_{r\beta}$ = permeabilità relativa della fase β [m²]

μ_β = viscosità dinamica della fase β [Pa s]

P_β = pressione del fluido nella fase β [Pa] con $P_\beta = P + P_{c\beta}$

P = pressione nella fase di riferimento (qui: acqua) [Pa]

$P_{c\beta}$ = pressione capillare fra i fluidi interessati [Pa]

g = accelerazione di gravità [m/s²]

Inoltre, la composizione dell'acquifero non ha una rilevante influenza sulla posizione spaziale del centro di massa del corpo del DNAPL mobile. Al contrario, i materiali dell'*Acquitardo* studiati mostrano di avere un'influenza più complessa sul DNAPL. Argille e argille limose (*Acquitardo* # d e # e) sono impermeabili alla penetrazione da parte del DNAPL, come previsto, e dimostrano di essere una valida barriera, mentre gli *Acquitardi* formati da limo, limo argilloso o qualunque tipo di sabbia fine a bassa permeabilità (*Acquitardo* # a, # b e # c) non costituiscono una barriera duratura nei confronti del movimento verticale del DNAPL. Nell'approccio di modellazione adottato, il DNAPL TCE è riuscito ad infiltrarsi ed anche a penetrare in tutti i materiali caratterizzati da una conducibilità idraulica maggiore di 1×10^{-9} m/s.

MASSA DI DNAPL

Il test U ha evidenziato una chiara influenza della velocità reale di flusso sulla massa di DNAPL (valori $p < 0,016$). Non è stata riscontrata alcuna significatività statistica dovuta alla composizione generale dei materiali costituenti gli acquiferi e l'*Acquitardo*, salvo

caused by the heterogeneous composition of the subsurface. Therefore, distribution patterns at the real field site will be shortened by a maximum factor of 50 and more compact than in the investigated scenarios.

The influence of the applied aquifer material is only significant for the lateral position, while the *Aquitard* material has no statistically significant influence on the centre of mass at all. Although the variance caused by the *Aquitard* material is mathematically not significant, the *Aquitard* at the site below the disposal basin is at the vertical position of ca. 140-142 m, i.e. the variance of the vertical position shows penetration of the *Aquitard*. Moreover, Fig. 7 illustrates that the lower the groundwater flow velocity, the shallower is the transportation at depth after 75 years of simulation time. The reasons are on the one hand that the DNAPL infiltrates the downstream slope of the depression at $v_w \geq 0$ m/d, when encountering weakly permeable *Aquitard* materials. On the other hand, a simultaneous downstream displacement takes place at enhanced groundwater flow velocities. This leads to a downstream transportation of the DNAPL to an area of the model domain, where the *Aquitard* is located deeper and the consequent pooling of the DNAPL on top of the *Aquitard* or within the *Aquitard* at that position.

Moreover, the position of the DNAPL body is not solely dependent on the measured groundwater pore velocity, but on the hydraulic pressure encountered in the aquifer, i.e. the combination of intrinsic material parameters and hydraulic pressure gradient: high hydraulic pressure can be caused either by the reduction of the permeability of the material or by the increase of the hydraulic gradient. The same v_w can exist at complete different pressure regimes and governs the phase flux by:

$$F_\beta = v_w \rho_\beta n = -k \frac{k_{r\beta} \rho_\beta}{\mu_\beta} (\nabla P_\beta - \rho_\beta g) \quad (2)$$

where

F_β = Darcy flux of phase β [m/s]

ρ_β = Density of phase β [kg/m³]

n = Porosity [-]

k = Intrinsic permeability of the material [m²]

$k_{r\beta}$ = Relative permeability of phase β [m²]

μ_β = Dynamic viscosity of phase β [Pa s]

P_β = Fluid pressure in phase β [Pa] with

P = Pressure in reference phase (here: water) [Pa]

$P_{c\beta}$ = Capillary pressure between the involved fluids [Pa]

g = Gravitational acceleration [m/s²]

Additionally, the aquifer composition has no significant impact on the spatial position of the center of mass of the mobile DNAPL body. In contrast, the investigated *Aquitard* materials exhibit a more complex impact on the DNAPL. Pure clays and silty clays (*Aquitards* # d and # e) are impermeable to DNAPL penetration, as expected, and prove to be a reliable barrier, whereas *Aquitards* consisting of silt, clayey silt or any kind of low-permeable fine sand (*Aquitards* # a, # b and # c) are no long-term barriers to the vertical DNAPL movement. In our model set-up, the DNAPL TCE was able to infiltrate and even penetrate all materials characterized by a hydraulic conductivity higher than 1×10^{-9} m/s.

quando la mediana della massa del DNAPL è stata confrontata direttamente fra i seguenti scenari: quello del *Superficiale* # 2 rispetto a quello del *Superficiale* # 6 e quello del *Superficiale* # 5 rispetto a quello del *Superficiale* # 6.

La correlazione fra massa di DNAPL e velocità della falda è coerente con quanto riportato da GRANT & GERHARD (2007), PARKER & PARK (2004) e SABA *et alii* (2001), ma la velocità di dissoluzione è probabilmente sovrastimata a causa della dimensionalità del modello. Sebbene CHRIST *et alii* (2005) abbiano trattato con una buona approssimazione problemi tridimensionali attraverso modelli rappresentativi bidimensionali, il flusso di acqua potrebbe essere forzato attraverso aree contaminate della zona sorgente che potrebbero essere oltrepassate in tre dimensioni, incrementando così i processi di dissoluzione (CHRIST *et alii*, 2009). Inoltre, il TMVOC assume una dissoluzione istantanea, sebbene i processi di dissoluzione siano cineticamente controllati e dipendenti dall'area esposta del corpo del NAPL (SALE & McWHORTER, 2001). Ciò implicherebbe una minore dissoluzione a scala di sito rispetto alle previsioni del modello.

VOLUME DI DNAPL

L'analisi dello sviluppo del volume rispetto alle velocità reali dell'acqua applicate fa emergere notevoli differenze nelle mediane di tutti e tre i gruppi (valori $p < 0,016$). Se si esaminano i valori di volume rispetto ai parametri dei materiali, si nota una differenza statisticamente significativa soltanto fra i materiali dell'acquifero *Superficiale* # 2 rispetto a quelli dell'acquifero *Superficiale* # 6 e dell'acquifero *Superficiale* # 5 rispetto a quelli dell'acquifero *Superficiale* # 6, quando questi vengono raffrontati direttamente l'uno con l'altro con il test U. Altrimenti non vi è un'influenza significativa del materiale dell'acquifero sul volume delle fasi di TCE. I vari materiali degli Acquitardi considerati non mostrano alcuna influenza significativa.

IMPLICAZIONI PER L'EX AREA CHIMICA BIANCHI, RHO

L'estrapolazione dei risultati della modellazione 2D al sito di Rho consente di trarre le seguenti conclusioni.

Le caratteristiche geologiche del presunto *Acquitardo* non sono sufficienti per definire il materiale come uno strato impermeabile al movimento del DNAPL. Le classi di materiali individuate, che comprendono il cosiddetto *Acquitardo*, presentano granulometrie variabili, da sabbia limosa ad argilla, ma soltanto i materiali dell'*Acquitardo* con $k_f < 10^{-9}$ m/s (argille, *Acquitardo* # d e # e) sono impermeabili nei confronti del TCE. Bastano quantità esigue di limo o sabbia (*Acquitardo* # b e # c) o un mix di limo sabbioso o sabbia limosa (*Acquitardo* # a) per far sì che il DNAPL passi attraverso questi materiali nelle previsioni del modello. Ciò implicherebbe una potenziale percolazione dell'*Acquitardo* di chiusura inferiore del sistema di incapsulamento del sito di Rho, supponendo un flusso nullo di acqua di falda nel sito stesso. Ulteriori indagini sui materiali costituenti l'*Acquitardo* e sulla sua conducibilità idraulica in situ con tecniche geofisiche o di penetrazione del terreno (ad es. georadar,

MASS OF DNAPL

The U-Test exhibited a clear influence of groundwater pore velocity on the DNAPL mass (p -values < 0.016). There was no statistical significance due to the general material composition of the aquifers and the *Aquitard*, unless comparing the median of the DNAPL mass in the scenarios in *Superficiale* # 2 vs. *Superficiale* # 6 and *Superficiale* # 5 vs. *Superficiale* # 6 directly to each other.

The correlation between mass of DNAPL and groundwater velocity is consistent with findings by GRANT & GERHARD (2007), PARKER & PARK (2004) and SABA *et alii* (2001), but the rate of dissolution is probably overestimated due to the dimensionality of the model. Although CHRIST *et alii* (2005) exhibited a good approximation to 3D problems by representative 2D models, the water flux may be forced through contaminated regions of the source zone that might be by-passed in 3D, thus increasing dissolution processes (CHRIST *et alii*, 2009). Moreover, TMVOC assumes instantaneous dissolution, although dissolution processes are kinetically controlled and dependent on the surface area of the NAPL body (SALE & McWHORTER, 2001). This would imply a reduced dissolution at field scale in comparison to the model predictions.

VOLUME OF DNAPL

Analyzing the development of volume with regard to the applied groundwater pore velocities reveals significant differences in the medians of all three groups (p values < 0.016). Analyzing the values of volume with respect to the material parameters, there is only a statistically significant difference between the aquifer materials *Superficiale* # 2 vs. *Superficiale* # 6 and *Superficiale* # 5 vs. *Superficiale* # 6, when compared directly to each other with the U-Test. Otherwise, there is no significant influence of the aquifer material on the development of the volume of the TCE phases. The varying *Aquitard* materials applied exhibit no significant influence at all.

IMPLICATIONS FOR THE FORMER INDUSTRIAL SITE OF CHIMICA BIANCHI, RHO

By extrapolating the results of the 2D modeling to the field site of Rho, the following conclusions can be drawn.

The geological description of the assumed *Aquitard* is not sufficient to define the material as a layer impermeable to DNAPL movement. The documented material classes, which comprise the so-called *Aquitard*, involve several grain classes, from silty sand to pure clay. However, only the *Aquitard* materials with $k_f < 10^{-9}$ m/s (clays, *Aquitards* # d and # e) are impermeable to TCE. If only minor amounts of silt or sand (*Aquitards* # b and # c) or a mixture of sandy silt or silty sand (*Aquitard* # a) are present, the DNAPL passes through these materials in the model predictions. This would imply a potential percolation of the assumed bottom-sealing *Aquitard* of the encapsulating system at the field site of Rho, assuming no groundwater flow at the site. Additional investigations of the *Aquitard* material and its hydraulic conductivity at the site with ground penetrating and borehole

conducibilità elettrica direct-push, direct-push injection logging) potrebbero chiarire la questione ancora aperta della distribuzione delle classi di materiali all'interno dell'*Acquitardo* e la permeabilità corrispondente.

Poiché la velocità di deflusso naturale della falda misurata nel sito di Rho è di circa 1 - 2 m/g in media, è più probabile che una grossa quantità del DNAPL sia fuoriuscita dalla depressione situata al di sotto dell'area industriale e che non sia stata incapsulata negli anni '80. Il DNAPL può anche aver oltrepassato la barriera idraulica prima della sua realizzazione.

Si presume che il DNAPL abbia attraversato il cosiddetto *Acquitardo* fra l'hot spot e il pozzo di emergenza, procedendo probabilmente ulteriormente a valle, in quanto le campagne di monitoraggio attuali del sito indicano ancora alte concentrazioni di TCE disciolto nell'acquifero profondo, in cui sono stati posizionati il pozzo di emergenza e parte della barriera idraulica. Non è possibile, basandosi soltanto sulla simulazione numerica del flusso multifase, stabilire se il TCE ha attraversato direttamente il presunto *Acquitardo* o mediante una comunicazione idraulica, in quanto i dati di base riguardanti la distribuzione dei materiali dell'*Acquitardo* sono troppo dispersi.

Inoltre, la morfologia reale del sottosuolo dell'*Acquitardo* non è costituita soltanto da una depressione 2D al di sotto dell'ex area chimica Bianchi, ma è una morfologia complessa 3D di unità idrogeologiche. Come si può osservare nel modello 3D (Fig. 3), vi sono due trincee che si intersecano fra loro al di sotto della Chimica Bianchi. La prima è orientata all'incirca NO-SE, mentre la seconda si estende da E a O. L'incrocio fra queste due trincee crea la depressione al di sotto dell'area industriale. Nel modello in esame, la sezione 2D passa attraverso il fianco più elevato della depressione, cioè quello a SE dell'hot spot. Il DNAPL è in grado di oltrepassare questo fianco a pendenza di 2,5° con velocità reali di flusso di meno di un metro al giorno. Tuttavia, il fianco a SO della depressione, che fa parte della trincea allungata E-O, ha una pendenza minore di quello della sezione 2D. Bisogna ipotizzare che il DNAPL abbia probabilmente percorso questa trincea e potrebbe attualmente essere facilmente individuato ad O della barriera idraulica. Questa ipotesi è in accordo con le indagini geofisiche svolte da CARDARELLI & DI FILIPPO (2009) presso il sito di Rho. Infatti, tali autori, effettuando misure 2D e 3D di resistività elettrica e tomografia a polarizzazione indotta, hanno riscontrato delle anomalie le quali indicano un potenziale corpo di DNAPL a S-O dell'ex area industriale.

CONCLUSIONI

La distribuzione del DNAPL negli scenari modellati è influenzata notevolmente dalle velocità reali di flusso stimate. Contrariamente a precedenti ipotesi, il DNAPL può fuoriuscire dalle depressioni, anche con velocità reali minime. La depressione, negli scenari presi in considerazione, mostra un fianco con pendenza di 2,5° nella direzione di flusso della falda (altezza della cresta: circa 4 m). Velocità della falda di $v_w = 0.01$ m/g sono sufficienti per trasportare il DNAPL oltre la cresta della depressione. Tale trasporto non dipende dalle dimensioni della depressione o dalla quantità di DNAPL sversato, finché lo stesso

geophysics (georadar, electric conductivity DP, DP injection logging e.g.) could clarify the unsolved question of the distribution of material classes within the *Aquitard* and its resulting permeability.

Since natural groundwater flow velocity at the Rho site is documented to be equal to approximately 1 - 2 m/d on average, it is more probable that a major amount of the DNAPL moved out of the depression below the industrial site and was not encapsulated in the 1980s at all. The DNAPL may even have passed the position of the well gallery prior to its installation.

We assume that the DNAPL passed the so-called *Aquitard* between the hotspot and the emergency well and probably also further downstream, since ongoing monitoring campaigns at the site still measure high concentrations of dissolved TCE in the deeper aquifer, in which the emergency well and part of the well gallery were installed. Whether TCE passed directly through the assumed *Aquitard* or through a hydraulic connection cannot be verified based only on numerical simulation of the multiphase flow, because the primary information of the distribution of the *Aquitard* material is too sparse.

Moreover, the real subsurface morphology of the *Aquitard* is not only a 2D depression below the former industrial site of Chimica Bianchi, but a complex three-dimensional morphology of hydraulic units. As shown by the 3D model (Fig. 3), there are two trenches crossing below Chimica Bianchi. The first trench is nearly oriented North-West to South-East, while the second trench stretches from East to West. The crossing of these two trenches creates the depression below the industrial site. In our model, the 2D cross section cuts through the highest slope of the depression, i.e. the slope to the South-East of the hot spot. The DNAPL is able to transgress this slope of 2.5° at groundwater pore velocities of less than a meter per day. However, the slope to the South-West of the depression, belonging to the East-West elongated trench, is lower than the slope of the 2D cross section. It has to be assumed that the DNAPL probably followed this trench and it could currently easily be located to the West of the well gallery. This assumption is consistent with geophysical investigations conducted by CARDARELLI & DI FILIPPO (2009) at the Rho site. By applying 2D and 3D electrical resistivity and induced polarization tomography measurements, these authors found anomalies indicating a potential DNAPL body South-West of the former industrial site.

CONCLUSIONS

The DNAPL distribution in the modeled scenarios is significantly influenced by the encountered groundwater pore velocities. Contrary to previous assumptions, the DNAPL can move out of depressions, even at the slowest groundwater pore velocities. The depression in the simulated scenarios exhibits a rising slope of 2.5° in a downstream direction (height of the ridge ca. 4 m). Groundwater flow velocities of $v_w = 0.01$ m/d are sufficient to transport the DNAPL over the ridge. The transport is not dependent on the size of the depression or the amount of spilled DNAPL, as long

non rimane intrappolato in condizioni di saturazione residua. Inoltre, la velocità reale dell'acqua di falda incrementa lo spostamento a valle del DNAPL TCE. Lo spostamento a valle a $v_w \leq 1$ m/g può essere di oltre 10 volte superiore a quello degli scenari in assenza di flusso, con la presenza di TCE in fase libera a oltre 775 m a valle della zona sorgente invece che 75 m a valle. Tuttavia, l'entità dello spostamento verso valle dipende non soltanto dalla velocità reale di flusso, ma in effetti dal gradiente di pressione idrodinamica del sistema, cioè dall'associazione del gradiente idraulico e dei parametri intrinseci dei materiali. Alti gradienti di pressione idrodinamica aumentano lo spostamento a valle, anche in unità a permeabilità ridotta. Ciò significa che, se non si tiene conto del gradiente idraulico e della permeabilità, si otterrà un andamento distorto della distribuzione, in quanto la velocità della falda in materiali a bassa permeabilità risulterà bassa, mentre il gradiente di pressione idrodinamica sarà elevato.

Negli scenari indagati, si nota un'influenza statisticamente significativa della velocità reale di flusso. La composizione dei materiali dell'acquifero superiore mostra un significativo impatto sugli andamenti di distribuzione del DNAPL soltanto in corrispondenza di composizioni-limite (massima e minima permeabilità rispettivamente per ghiaie ben assortite e sabbie fini).

Inoltre, la modellazione degli scenari ha evidenziato come gli Acquitardi che ostacolano il moto verticale dell'acqua sotterranea potrebbero essere permeabili all'infiltrazione di DNAPL, a causa della loro elevata densità e bassa viscosità. Nelle simulazioni di flusso multifase, soltanto materiali con $k_f < 10^{-9}$ m/s (argille) sono risultati essere efficienti barriere a lungo termine nei confronti del movimento verticale dei DNAPL. Qualunque tipo di materiale argilloso con minime quantità di limo o sabbia è permeabile ai DNAPL nel periodo di tempo studiato (75 anni). Strati di limo sabbioso e sabbia limosa (10^{-7} m/s $< k_f < 10^{-8}$ m/s) non arrestano ma rallentano soltanto il movimento verticale dei DNAPL. Nel contempo, questi materiali agiscono come unità di immagazzinamento a lungo termine dei DNAPL, creando successive zone sorgente secondarie.

Sono stati considerati 3 scenari con discretizzazione variabile in profondità dell'acquifero profondo. Le simulazioni hanno mostrato come la profondità di penetrazione verticale sia fortemente dipendente dalle dimensioni delle celle del modello. Dato che l'acquifero profondo è stato studiato con la stessa risoluzione di quello superiore ($2,5 \times 1 \times 0,75$ m, runtime di circa 50 ore), il TCE non si è infiltrato nell'acquifero profondo in fase libera, ma soltanto disciolto in acqua. Una discretizzazione più grossolana ($2,5 \times 1 \times 2,4$ m, runtime di circa 6,5 ore) indica una profondità di infiltrazione di circa 20 m nell'acquifero profondo o assenza di infiltrazione con dimensioni delle celle di $2,5 \times 1 \times 7,8$ m (runtime di circa 7 ore). Gli aspetti di discretizzazione dell'acquifero profondo non sono stati ulteriormente studiati, in quanto la ricerca è stata focalizzata sui possibili meccanismi di trasporto al di fuori dell'area di interesse (acquifero superiore *Superficiale*) in direzione laterale o verticale. Tuttavia, se il principale aspetto di interesse fosse la profondità di penetrazione nell'acquifero profondo, una discretizzazione più accurata del modello multifase sarebbe essenziale.

as it is not trapped in residual saturation. Furthermore, groundwater pore velocity enhances the downstream displacement of the DNAPL TCE. Downstream displacement at $v_w \leq 1$ m/d can be increased by a factor of more than ten compared to scenarios without groundwater flow, e.g. occurrence of free-phase TCE further than 775 m downstream of the source zone instead of 75 m downstream. Nevertheless, the magnitude of the downstream displacement depends not only on groundwater pore velocity, but actually on the hydrodynamic pressure gradient in the system, i.e. the combination of hydraulic gradient and intrinsic material parameters. High hydrodynamic pressure gradients increase downstream displacement even in units with reduced permeability. This means that neglecting either the hydraulic gradient or the permeability will create a distorted distribution pattern, because the groundwater flow velocity in low-permeable material will be slow, whereas the hydrodynamic pressure gradient will be huge.

In the investigated scenarios, there is a statistically significant influence of groundwater pore velocity while the material composition of the upper aquifer only shows a significant impact on the DNAPL distribution pattern in its extreme material compositions (maximum and minimum permeability as in the case of pure well-sorted gravel and fine sand).

Furthermore, the scenario modeling evidenced that *Aquitards* hindering vertical groundwater movement are possibly permeable to DNAPL infiltration, because of the higher density and lower viscosity of DNAPLs. In the multiphase flow simulations, only materials with $k_f < 10^{-9}$ m/s (pure clays) proved to be efficient long-term barriers to vertical DNAPL movement. Any kind of clayey material with the slightest amounts of silt or sand is permeable to DNAPLs within the investigated timeframe of 75 years. Layers of sandy silt and silty sand (10^{-7} m/s $< k_f < 10^{-8}$ m/s) will not stop the vertical DNAPL movement, but only slow it down. At the same time, these materials will act as long-term storage units for DNAPLs, creating subsequent secondary source zones.

Three scenarios were simulated with varying discretization in depth of the deeper aquifer. These simulations showed that the vertical penetration depth strongly depends on the cell size of the model. As we calculated the deeper aquifer with the same resolution as the upper aquifer ($2,5 \times 1 \times 0,75$ m, runtime ca. 50 hours), TCE did not infiltrate into the deeper aquifer as free phase, but only dissolved in water. Coarser discretization ($2,5 \times 1 \times 2,4$ m, runtime ca. 6.5 hours) leads to an infiltration depth of ca. 20 m into the deeper aquifer or to no infiltration at all at cell sizes of $2,5 \times 1 \times 7,8$ m (runtime ca. 7 hours). Aspects of discretization of the deeper aquifer were not further investigated, since the research focus was the possible transport mechanisms out of the area of interest (upper aquifer *Superficiale*) in the lateral or vertical direction. However, a sensible discretization of the multiphase model would be essential, if the penetration depth in the deeper aquifer were the main focus of interest.

The results of the scenario modeling also depend on the bound-

Inoltre, i risultati della modellazione dipendono dalle condizioni al contorno del modello. Poiché l'infiltrazione di DNAPL è simulata in 2D, il trasporto e la dissoluzione della fase libera risultano esaltati rispetto alla realtà. Nel modello 2D, il DNAPL viene forzato attraverso l'area contaminata; tuttavia, in uno scenario 3D, esso potrebbe oltrepassare la zona sorgente seguendo un percorso di minima resistenza, cioè il percorso con la massima permeabilità (area con assenza di NAPL). Le distanze di trasporto e le velocità di dissoluzione sono dunque sovrastimate nel modello proposto in questo studio ma, con il software utilizzato, non è ancora possibile simulare modelli multifase 3D realistici con parecchie decine di migliaia di celle.

Le simulazioni dipendono anche dall'insieme scelto di parametri di scalatura per la pressione di entrata nella funzione di capillarità. Siccome non erano disponibili misure relative ai materiali del sito, sono stati applicati i valori riportati nella letteratura, i quali hanno un dato livello di incertezza. Misure della pressione capillare relative ai materiali rinvenuti in sito potrebbero ridurre questo livello di incertezza.

Per diminuire ulteriormente il livello di incertezza, la modellazione multifase richiederebbe informazioni dettagliate sulla distribuzione spaziale delle classi di materiali, la loro esatta classificazione legata alla permeabilità, le quote della falda nell'area di interesse e misure di laboratorio della pressione capillare di entrata per la combinazione fluido-materiali studiata. Ma un'indagine così dettagliata risulta onerosa in termini di tempi e costi, perciò l'indagine in situ dovrebbe concentrarsi su un'efficiente caratterizzazione delle unità idrogeologiche e sulla loro distribuzione, nonché sulla quota della falda locale e regionale. Ciò consentirebbe di avere le informazioni necessarie per un corretto inserimento del gradiente di carico idraulico nel modello multifase e anche di incrementare la precisione delle previsioni del modello. Nel frattempo, la modellazione di scenari rappresenta una buona approssimazione ed un utile strumento per programmare indagini sui siti ed i relativi interventi di bonifica.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano i colleghi dell'Università La Sapienza (F. Bozzano, A. Luciano, M. Leccese, M. Petrangeli Papini e P. Viotti e i loro team) per la collaborazione prestata per le indagini in campo presso il sito di Rho e per aver generosamente messo a disposizione i loro dati.

La presente ricerca è stata finanziata in parte dal 7° Programma Quadro dell'Unione Europea, Progetto ModelPROBE (n. 213161).

OPERE CITATE / REFERENCES

3M (2005) - *3M Novec TM 7100* - Engineered fluid. Product Information. St. Paul.

ABRIOLA L.M. & LEMKE L.D. (2002) - *The influence of hydraulic property correlation on predictions of DNAPL entrapment and recovery*. Calibration and Reliability in Groundwater Modelling: A Few Steps Closer to Reality (Proceedings of ModelCARE 2002, Prague, Czech Republic, 17.-20. June 2002). IAHS Publ., **277**: 3-9.

AQUAVEO (2012) - *Groundwater Modeling System* - GMS. 8.2 ed. Provo.

BERETTA G.P., BOZZANO F., DEL BON A., MAJONE M., NARDONI F., EVA PACIONI E. & PETITTA M. (2005) - *Importanza delle indagini per la caratterizzazione geologica ed idrogeologica di un sito inquinato nel comune di Rho (Milano)*. *Giornale di Geologia Applicata*, **2**: 106-112.

BOZZANO F., PETITTA M., DEL BON A., NARDONI F. & PACIONI E. (2007) - *Conceptual model and flow numerical simulation of aquifer contaminated by chlorinated solvents in Rho (MI)*. *Italian Journal of Engineering Geology and Environment*, (Special Issue 2007): 97-105.

ary conditions of the model. As the DNAPL infiltration is modeled in 2D, transport and dissolution of the free phase are enhanced compared to reality. In the 2D model, the DNAPL is forced through the NAPL contaminated area, but it would bypass the source zone in a 3D scenario, following the path of least resistance, i.e. the path with the highest permeability, i.e. the area with no NAPL present. Transportation lengths as well as dissolution rates are therefore overestimated in our model. However, up until now it has not been possible with the applied software to simulate realistic 3D multiphase models with cell numbers of several tens of thousands.

Moreover, the simulations depend on the chosen set of scaling parameters for the entry pressure in the capillary pressure function. Because no measurements of the material of the field site were available, resort was made to literature values, which have a given level of uncertainty. Measurements of the capillary pressure of the materials at the site would reduce this level of uncertainty.

In order to further reduce the level of uncertainty, a multiphase modeler would need detailed information about the spatial distribution of material classes, their exact classification due to permeability, water table elevations of the area of interest and laboratory measurements of the capillary entry pressure for the investigated fluid-material combination. But investigations with such a level of detail are time-consuming and costly. Therefore, site investigations should concentrate on efficient characterization of the hydraulic units and their distribution, as well as on local and regional water table elevations. This would deliver the needed information for correct implementation of the hydraulic pressure gradient in the multiphase model and increase the accuracy of the model prediction. In the meantime, scenario modeling is a good approximation and a helpful tool for the planning of site investigation and site remediation actions.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank our colleagues from La Sapienza University of Rome (F. Bozzano, A. Luciano, M. Leccese, M. Petrangeli Papini and P. Viotti and their teams) for field investigations at the Rho site and generous provision of the data. This research was in part financially supported by the European Union under the 7th European Framework, Project ModelPROBE (no. 213161).

**MULTIPHASE MODELING OF THE IMPACT OF GROUNDWATER PORE VELOCITIES
ON DNAPL MIGRATION IN THE MULTI-AQUIFER FORMATION OF RHO, ITALY**

- BRADFORD S.A., ABRIOLA L.M. & RATHFELDER K.M. (1998) - *Flow and entrapment of dense nonaqueous phase liquids in physically and chemically heterogeneous aquifer formations*. *Advances in Water Resources*, **22** (2): 117-132.
- BRADFORD S.A., RATHFELDER K.M., LANG J. & ABRIOLA L.M. (2003) - *Entrapment and dissolution of DNAPLs in heterogeneous porous media*. *Journal of Contaminant Hydrology*, **67**: 133-157.
- CARDARELLI E. & DI FILIPPO G. (2009) - *Electrical resistivity and induced polarization tomography in identifying the plume of chlorinated hydrocarbons in sedimentary formation: a case study in Rho (Milan-Italy)*. *Waste Management and Research*, **27**: 595-602.
- CERRY J.A., PARKER B.L., BRADBURY K.R., EATON T.T., GOTKOWITZ M.G., HART D.J. & BORCHARDT M.A. (2004) - *Role of aquitard in the protection of aquifers from contamination: A "State of the Art" report*. Awwa Research Foundation. Denver. 124.
- CHRIST J.A., LEMKE L.D. & ABRIOLA L.M. (2005) - *Comparison of two-dimensional and three-dimensional simulations of dense nonaqueous phase liquids (DNAPLs): Migration and entrapment in a nonuniform permeability field*. *Water Resources Research*, **41**: 1-12.
- CHRIST J.A., LEMKE L.D. & ABRIOLA L.M. (2009) - *The influence of dimensionality on simulations of mass recovery from nonuniform dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) source zones*. *Advances in Water Resources*, **32** (3): 401-412.
- DEKKER T.J. & ABRIOLA L.M. (2000) - *The influence of field-scale heterogeneity on the infiltration and entrapment of dense nonaqueous phase liquids in saturated formations*. *Journal of Contaminant Hydrology*, **42** (2-4): 187-218.
- ERNING K., GRANDEL S., DAHME A. & SCHÄFER D. (2012) - *Simulation of DNAPL infiltration and spreading behaviour in the saturated zone at varying flow velocities and alternating subsurface geometries*. *Environmental Earth Sciences*, **65** (4): 1119-1131.
- FALTA R.W., PRUESS K., FINSTERLE S. & BATTISTELLI A. (1995) - *T2VOC User's Guide*. LBL-36400, U.S. Department of Energy. 158.
- GERHARD J.I. & KUEPER B.H. (2003) - *Capillary pressure characteristics necessary for simulating DNAPL infiltration, redistribution, and immobilization in saturated porous media*. *Water Resources Research*, **39** (8): 1270-1287.
- GERHARD J.I., PANG T. & KUEPER B.H. (2007) - *Time scales of DNAPL migration in sandy aquifers examined via numerical simulation*. *Ground Water*, **45** (2): 147-157.
- GRANDEL S. & DAHME A. (2008) - *Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei LCKW-kontaminierten Standorten: Methoden, Empfehlungen und Hinweise zur Untersuchung und Beurteilung; BMBF-Förderschwerpunkt "Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden" (KORA), KORA - Themenverbund 3 - Chemische Industrie, Metallverarbeitung*. Institut für Geowissenschaften, Abt. Angewandte Geologie. Kiel. 364.
- GRANT G.P. & GERHARD J.I. (2007) - *Simulating the dissolution of a complex dense nonaqueous phase liquid source zone: 2. Experimental validation of an interfacial area-based mass transfer model*. *Water Resources Research*, **43** (12): W12409.
- HASSANIZADEH S.M., SCHOTTING R.J., GRAY W.G. & PINDER G. F. (2004) - *Solid waste and emergency response*. 542/R-04/016, Washington, DC.
- HELMIG R. (1997) - *Multiphase flow and transport processes in the subsurface. A contribution to the modeling of hydrosystems*. Springer, Berlin, 367.
- HERFORD M. & PTAK T. (2002) - *Multitracer-Versuch im kontaminierten Grundwasser des Testfeldes Süd*. *Grundwasser*, **1**: 31-40.
- HERFORD M., PTAK T., HÜMMER O., TEUTSCH G. & DAHME A. (1998) - *Testfeld Süd: Einrichtung der Testfeldinfrastruktur und Erkundung hydraulisch-hydrogeochemischer Parameter des Grundwasserleiters*. *Grundwasser*, **3** (4): 159-166.
- HOEHN E. & SANTSCHI P.H. (1987) - *Interpretation of tracer displacement during infiltration of river water to groundwater*. *Water Resources Research*, **23** (4): 366-340.
- HOEHN E. & VON GUNTEN H.R. (1989) - *Radon in groundwater: A tool to assess infiltration from surface waters to aquifers*. *Water Resources Research*, **25** (8): 1795-1803.
- ILLANGASEKARE T.H., RAMSEY J.L., JENSEN K.H. & BUTTS M.B. (1995) - *Experimental study of movement and distribution of dense organic contaminants in heterogeneous aquifers*. *Journal of Contaminant Hydrology*, **20** (1-2): 1-25.
- IMHOFF P.T., MANN A.S., MERCER M. & FITZPATRICK M. (2003) - *Scaling DNAPL migration from the laboratory to the field*. *Journal of Contaminant Hydrology*, **64** (1-2): 73-92.
- JAWITZ J.W., FURE A.D., DEMMY G.G., BERGLUND S. & RAO P.S.C. (2005) - *Groundwater contaminant flux reduction resulting from nonaqueous phase liquid mass reduction*. *Water Resources Research*, **41**: W10408.
- KAMON M., ENDO K., KAWABATA J., INUI T. & KATSUMI T. (2004) - *Two-dimensional DNAPL migration affected by groundwater flow in unconfined aquifer*. *Journal of Hazardous Materials*, **110** (1-3): 1-12.
- KUEPER B.H., ABBOTT W. & FARQUHAR G. (1989) - *Experimental observations of multiphase flow in heterogeneous porous media*. *Journal of Contaminant Hydrology*, **5** (1): 83-95.
- KUEPER B.H. & FRIND E.O. (1988) - *An overview of immiscible fingering in porous media*. *Journal of Contaminant Hydrology*, **2** (2): 95-110.
- LECCESE M., AULENTA F., PETRANGELI PAPINI M., VIOTTI P., ROSSETTI S. & MAJONE M. (2007) - *Anaerobic bioremediation of chlorinated solvents contaminated aquifers in the presence of DNAPL: The Rho test site project*. *Italian Journal of Engineering Geology and Environment, Special Issue 2007*: 107-114.
- LUCIANO A., VIOTTI P. & PETRANGELI PAPINI M. (2010) - *Laboratory investigation of DNAPL migration in porous media*. *Journal of Hazardous Materials*, **176**: 1006-1017.
- MACKAY D.M., ROBERTS P.V. & CERRY J.A. (1985) - *Transport of organic contaminants in groundwater*. *Environmental Science & Technology*, **19** (5): 384-392.
- 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** (2): 107-163.

- MORAN M.J., ZOGORSKI J.S. & SQUILLACE P.J. (2006) - *Chlorinated solvents in groundwater of the United States*. Environmental. Science & Technology, **41** (1): 74-81.
- PANKOW J.F. & CHERRY J.A. (1996) - *Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in Groundwater*. Waterloo Press, Waterloo, 522.
- PARKER B.L., CHAPMAN S.W. & GUILBEAULT 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** (1-2): 86-104.
- PARKER J.C. & LENHARD R.J. (1987) - *A Model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow in porous media. 1. Saturation-pressure relations*. Water Resources Research, **23** (12): 2187-2196.
- PARKER J.C. & PARK E. (2004) - *Modeling field-scale dense nonaqueous phase liquid dissolution kinetics in heterogeneous aquifers*. Water Resources Research, **40**: W05109.
- PETRANGELI PAPINI M. & VIOTTI P. (2011) - *Groundwater flow velocities at the Rho site, Italy*. Personal. communication to ERNING K.
- POWERS S.E., ABRIOLA L.M. & WEBER W.J. JR. (1994) - *An experimental. investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: Transient mass transfer rates*. Water Resources Research, **30** (2): 321-332.
- PRUESS K. & BATTISTELLI A. (2002) - *TMVOC, A numerical. simulator for three-phase non-isothermal. flows of multicomponent hydrocarbon mixtures in saturated-unsaturated heterogeneous media*. Report LBNL-49375, Berkeley. 192.
- PRUESS K., OLDENBURG C. & MORIDIS G.(2002) - *TOUGH2 user's guide, version 2.0*. Report LBNL-43134, Berkeley. 210.
- PUTZLOCHER R., KUEPER B.H. & REYNOLDS D.A. (2006) - *Relative velocities of DNAPL and aqueous phase plume migration*. Journal. of Contaminant Hydrology, **88** (3-4): 321-336.
- SABA T., ILLANGASEKARE T.H. & EWING J. (2001) - *Investigation of surfactant-enhanced dissolution of entrapped nonaqueous phase liquid chemicals in a two-dimensional. groundwater flow field*. Journal. of Contaminant Hydrology, **51** (1-2): 63-82.
- SACHS L. & HEDDERICH J. (2009) - *Angewandte Statistik: Methodensammlung mit R*. Springer, Berlin, Heidelberg, 813.
- SALE T. C. & McWHORTER D.B. (2001) - *Steady state mass transfer from single-component dense nonaqueous phase liquids in uniform flow fields*. Water Resources Research, **37**: 393-404.
- SCHWILLE F. (1988) - *Dense chlorinated solvents in porous and fractured media. Translation of: Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe in porösen und klüftigen Medien*. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, 146.
- STONE H.L. (1970) - *Probability model for estimating three-phase relative permeability*. Trans. SPE of AIME, **249**: 214-218.
- UMWELTBUNDESAMT (2011) - *Bundesweite Übersicht zur Altlastenstatistik (Stand 7/2011)*, [Online]. Dessau. Available: http://www.umweltbundesamt.de/boden-und-altlasten/altlast/web1/deutsch/1_3.htm [Accessed 30.10. 2012].
- VON GUNTEN H.R., KARAMETAXAS G., KRÄHENBÜHL U., KUSLYS M., GIOVANOLI R., HOEHN E. & KEIL R. (1991) - *Seasonal. biogeochemical. cycles in riverborne groundwater*. Geochimica et Cosmochimica Acta, **55** (12): 3597-3609.
- WERBAN U., LEVEN C., REBOULET E., LECCESE M., VIOTTI P. & DIETRICH P. (2007) - *Technologies for a fast characterization of subsurface structures - an example from the Milano-Rho site*. Italian Journal. of Engineering Geology and Environment, Special. Issue 2007: 115-122.

Received January 2013 - Accepted October 2013