

APPENDICE III

**COMPORTAMENTO DEGLI IDROCARBURI
NEL SOTTOSUOLO**

INDICE

1.1 INTRODUZIONE 2
1.2 MECCANISMI DI DISTRIBUZIONE NEL SOTTOSUOLO 2
1.3 IDROCARBURI LIBERI NEI POZZI DI MONITORAGGIO 3
1.4 MECCANISMI DI ATTENUAZIONE SPONTANEA..... 4

1.1 Introduzione

Nella presente Appendice III, che costituisce parte integrante del Progetto Definitivo di Bonifica della Raffineria Erg Med di Priolo, sono sinteticamente illustrati i meccanismi che regolano il movimento degli idrocarburi nel sottosuolo, con un breve accenno ai fenomeni di attenuazione naturale. Quanto esposto è un contributo per rendere più agevole la comprensione delle sezioni successive.

1.2 Meccanismi di distribuzione nel sottosuolo

All'interno del ciclo produttivo di una raffineria gli idrocarburi possono essere immessi nel sottosuolo in una ampia serie di punti che sono grosso modo riassumibili in due gruppi: versamenti superficiali e immissioni profonde. I primi sono generalmente determinati da rotture di tubazioni aeree, valvole, impianti, serbatoi fuori terra, le seconde derivano generalmente dalle rotture di strutture interrate quali tubazioni, reti fognarie, serbatoi, bacini di raccolta, separatori e simili, e nel passato dall'utilizzo di pozzi o fosse perdenti.

Questi punti di rilascio costituiscono le sorgenti o fonti primarie di inquinamento del sottosuolo. Gli idrocarburi possono essere immessi nel sottosuolo sostanzialmente in due stati: allo stato puro o disciolti in acqua. Per indicare gli idrocarburi puri (con peso specifico minore di 1 g/cm³) nel terreno, si utilizza frequentemente il termine anglosassone LNAPL (Light NonAqueous Phase Liquid).

Un idrocarburo puro (con peso specifico inferiore a quello dell'acqua) rilasciato nel sottosuolo, migra in profondità attraverso la zona non saturata del sottosuolo sotto l'effetto delle forze di gravità e capillari. La capacità di migrazione verticale degli idrocarburi dipende sostanzialmente dalla quantità di idrocarburi rilasciati e dalla capacità di ritenzione del terreno. Quest'ultima è una caratteristica propria del terreno ed indica la quantità di idrocarburi che, sotto l'effetto delle forze capillari, rimangono "intrappolati" nei pori del terreno e non sono mobili sotto l'azione della sola gravità.

Gli idrocarburi non mobili vengono definiti residuali e costituiscono sorgenti o fonti secondarie di inquinamento del sottosuolo: infatti, sebbene non siano mobili come fase pura (LNAPL), possono migrare in profondità in soluzione nelle acque di infiltrazione o diffondersi nella zona non satura in fase di vapore. La saturazione residuale degli idrocarburi nella zona non satura che viene generalmente riportata in letteratura è nell'ordine del 5-20%.

In determinate condizioni (grandi quantità di idrocarburi rilasciati, sorgente primaria dell'inquinamento profonda, falda poco profonda, elevata permeabilità dei terreni) la migrazione verticale si può estendere sino alla falda acquifera. Come conseguenza della differenza di peso specifico, gli idrocarburi tendono ad accumularsi in corrispondenza del livello freatico e della frangia capillare. A questo punto gli idrocarburi tendono a distribuirsi nella zona di interfaccia saturo/nonsaturo migrando lateralmente, con una componente principalmente orizzontale, sino a che le condizioni di saturazione e la permeabilità relativa non sono sufficientemente piccole da impedire ulteriori migrazioni. È comune immaginarsi la zona di falda totalmente saturata con acqua su cui galleggia uno strato continuo di idrocarburi che a sua volta satura completamente i pori del terreno. Nella realtà invece difficilmente si verificano condizioni di saturazione totale da parte degli idrocarburi. Questi si distribuiscono generalmente nella frangia capillare che è caratterizzata da condizioni di parziale saturazione di acqua,

idrocarburi e aria. Secondo fonti di letteratura, la saturazione relativa degli idrocarburi in corrispondenza della zona satura varia tra il 5% e il 50%, essendo generalmente tra il 10% e il 20%. In un sistema trifasico acqua-idrocarburo-aria la mobilità di ciascun componente dipende dalla sua saturazione parziale (a parità di altre condizioni): pertanto gli idrocarburi sono tanto più mobili quanto maggiore è la loro saturazione relativa. In condizioni di bassa saturazione relativa (5-10%) gli idrocarburi non sono mobili e si definiscono pertanto residuali. Anche gli idrocarburi accumulati nella zona di interfaccia saturo-nonsaturo, siano essi residuali o mobili, costituiscono una fonte secondaria di inquinamento del sottosuolo in quanto vengono solubilizzati dalle acque di infiltrazione e dalle acque di falda e si diffondono nella zona non saturata in fase vapore

Le fluttuazioni del livello freatico, naturali o antropiche, favoriscono generalmente condizioni di bassa mobilità degli idrocarburi. Infatti, quando il livello freatico è basso gli idrocarburi mobili tendono a migrare in profondità e una certa frazione rimane "intrappolata" in condizioni residuali nella zona satura (acquifero) quando il livello freatico risale. Gli idrocarburi residuali nella zona satura costituiscono una sorgente secondaria di inquinamento della falda in quanto vengono lentamente solubilizzati dal flusso delle acque sotterranee che entrano in contatto con essi.

Una volta raggiunta questa situazione di equilibrio, gli idrocarburi possono permanere in queste condizioni per un periodo indeterminato di tempo sino a che non cambiano le condizioni al contorno.

1.3 Idrocarburi liberi nei pozzi di monitoraggio

Gli idrocarburi che si trovano in condizioni di mobilità in corrispondenza dell'interfaccia saturo / non saturo possono fluire all'interno dei pozzetti di monitoraggio fessurati in corrispondenza dell'interfaccia. La differenza tra la quota dell'interfaccia aria-idrocarburi e idrocarburi-acqua è comunemente definita come spessore apparente del prodotto libero nel pozzo. Generalmente lo spessore apparente non è direttamente indicativo dello spessore di formazione circostante il pozzo in cui esistono idrocarburi mobili: infatti si osservano frequentemente variazioni dello spessore apparente nei pozzi che non sono necessariamente relazionate con variazioni della distribuzione degli idrocarburi nel sottosuolo bensì ad alterazioni di altre condizioni al contorno. I fenomeni osservati con maggior frequenza sono elencati di seguito:

- i pozzetti di monitoraggio non contengono prodotto libero anche se nel terreno saturo e insaturo sono presenti idrocarburi puri;
- lo spessore apparente del prodotto nei pozzetti tende a ridursi quando il livello freatico nei pozzi sale e viceversa tende ad aumentare quando il livello freatico si abbassa;
- nei pozzetti si osservano improvvise apparizioni o sparizioni del prodotto libero;
- il prodotto libero può scomparire all'interno dei pozzetti quando il livello freatico si abbassa inferiormente al livello minimo storico.

I modelli recentemente sviluppati per predire la distribuzione della saturazione degli idrocarburi nel terreno sulla base dello spessore apparente osservato nei pozzetti, non sempre sono in grado di spiegare in modo soddisfacente i comportamenti osservati in sito.

Sulla base di quanto esposto risulta quindi che lo spessore apparente di prodotto nei pozzetti di monitoraggio è influenzato da numerosi fattori geologici e

idrogeologici e non può essere pertanto utilizzato per quantificare realisticamente il volume di idrocarburi puri all'interfaccia saturo/nonsaturo. Il volume degli idrocarburi può essere stimato utilizzando il modello delle caratteristiche capillari di Farr e di Lennhard and Parker nel caso di siti caratterizzati da terreni clastici omogenei di granulometria media e dall'assenza di fluttuazioni significative del livello freatico. In alternativa, una stima grossolana dello spessore di formazione circostante un pozzetto di monitoraggio con presenza di idrocarburi mobili può essere effettuata attraverso prove in sito di tipo baildown che permettono anche di valutare l'afflusso degli idrocarburi liberi all'interno dei pozzetti

1.4 meccanismi di attenuazione spontanea

Gli idrocarburi nel sottosuolo sono soggetti a numerosi processi di attenuazione che hanno luogo sia nell'orizzonte instaurato sia in quello saturo e agiscono sugli idrocarburi puri, adsorbiti al terreno e in soluzione nelle acque. La natura dei processi di attenuazione è biologica, fisica e chimica: essendo quest'ultima di scarsa importanza per composti chimicamente stabili come gli idrocarburi di petrolio.

I processi fisici di attenuazione sono costituiti principalmente da:

- la **volatilizzazione delle frazioni leggere** che agisce sia sugli idrocarburi nell'orizzonte insaturo sia su quelli disciolti in falda, in corrispondenza dell'interfaccia saturo/insaturo;
- la **dispersione** dovuta alla miscelazione meccanica e molecolare che agisce sugli idrocarburi disciolti in falda riducendone le concentrazioni;
- l'**adsorbimento** alla matrice del terreno degli idrocarburi disciolti in falda che determina un ritardo della migrazione della piuma contaminata.

E' importante osservare che i processi fisici non determinano una riduzione della massa di inquinanti nel sottosuolo, ma unicamente una ridistribuzione spaziale o una variazione di stato, a differenza dei processi biologici che invece determinano la degradazione degli idrocarburi. I processi biologici sono regolati dai microrganismi, principalmente batteri, in grado di utilizzare gli idrocarburi come fonte esterna di energia e di carbonio, elemento necessario per sviluppare e mantenere la massa cellulare. La liberazione di energia avviene catalizzando reazioni chimiche di ossido-riduzione che attraverso la rottura dei legami chimici nei contaminanti determinano il trasferimento di elettroni. Nelle reazioni di ossido-riduzione gli idrocarburi vengono ossidati cedendo elettroni mentre i composti presenti nell'ambiente in grado di ricevere elettroni vengono ridotti. Il percorso metabolico utilizzato dai microrganismi per la degradazione degli idrocarburi può essere di tre tipi.

Aerobico che avviene in ambienti ricchi in ossigeno (O₂) in cui questo elemento viene ridotto: i prodotti della reazione sono anidride carbonica (CO₂), acqua e massa cellulare.

Anaerobico che avviene in ambienti poveri in ossigeno, frequentemente perché già consumato dai processi aerobici caratterizzati da una maggiore energia di ossido-riduzione. In ambiente anaerobico vengono ridotti, in ordine di energia liberata, nitrati (NO₃⁻), solfati (SO₄⁻), ferro ferrico (Fe³⁺), manganese (Mn⁴⁺) e talvolta persino anidride carbonica (CO₂). In questi processi, oltre alla massa cellulare, si generano azoto (N₂), acido solfidrico (H₂S), ferro ferroso (Fe²⁺), manganese (Mn²⁺) e metano (CH₄), dipendendo dai composti utilizzati come recettori di elettroni.

Fermentativo che avviene quando gli idrocarburi donano e ricevono elettroni allo stesso tempo. In questo caso i prodotti finali della degradazione sono anidride carbonica (CO₂), acqua e metano (CH₄).

La biodegradazione batterica avviene sia nell'orizzonte insaturo sia in quello saturo. Generalmente nei nuclei dell'inquinamento, dove gli idrocarburi sono presenti in concentrazioni più elevate i processi aerobici consumano rapidamente l'ossigeno disponibile e si osserva pertanto il prevalere dei processi anaerobi e fermentativi. In corrispondenza dei bordi delle aree inquinate, dove sono facilitati gli scambi di ossigeno con le aree limitrofe non contaminate, si sviluppano processi di tipo aerobico. Questi rivestono una grande importanza soprattutto negli acquiferi poiché sono in grado di attenuare o arrestare la migrazione delle piume di inquinanti.