

# BONIFICA DI UN ACQUIFERO CONTAMINATO DA IDROCARBURI MEDIANTE “OXYGEN BARRIER”

S. Pozzi\*, M. Clerici\*, P. Cantarella\*\*, M. Carmine\*\*, S. Manazza\*\*, M. Motta\*\*

\* SARPOM S.p.A., Via Vigevano 43, Treiate (NO) –28069-; [pozzi.stefano@tin.it](mailto:pozzi.stefano@tin.it)

\*\* BETA S.r.l., Via Paletta 10, Novara –28100-; [beta@intercom.it](mailto:beta@intercom.it)

Via Segrino 6, Sesto Ulteriano di S. Giuliano Mil.se –20098 (MI) ; [betasrl@tin.it](mailto:betasrl@tin.it)

## RIASSUNTO

L'area contaminata oggetto del presente studio, è una porzione di territorio dislocata all'interno di un'area protetta lombarda; la contaminazione che ha interessato sia il suolo che la falda, è stata causata da una rottura dolosa di un oleodotto. L'intervento di bonifica sulla falda è stato progettato mediante l'impiego di oxygen barrier ORC<sup>®</sup>, metodo brevettato negli U.S.A. in grado di potenziare l'efficienza dei processi aerobici naturali, capace di creare un cut-off all'interno del plume di inquinamento della falda; tale progetto è stato approvato dal Comitato Tecnico Regionale della Regione Lombardia con seduta del 18/01/00.

## 1. INTRODUZIONE

L'episodio di contaminazione che ha caratterizzato una zona all'interno del parco del Ticino Lombardo, si è verificato nel Settembre 1999, in seguito ad un tentativo di furto lungo un oleodotto in uscita da una vicina industria di raffinazione di prodotti petroliferi. Si stima che il quantitativo di prodotto disperso nell'ambiente circostante al punto di rottura dell'oleodotto, possa essere stato di diversi mc.

## 2. CARATTERISTICHE DELL'AREA

L'area oggetto del presente studio è localizzata al confine settentrionale di una zona di particolare pregio ambientale, costituita da una zona di rispetto delle riserve naturali perifluviali e da una vasta area di riserva naturale orientata. L'area, adibita a pioppeto, è sita sulla sponda sinistra del fiume Ticino, ad una quota media di 113 m s.l.m.

L'intero territorio è geologicamente costituito da depositi ghiaioso-sabbiosi piuttosto grossolani di età quaternaria. Questa unità litostratigrafica, può essere assimilata alla litozona ghiaioso-sabbiosa con cui vengono abitualmente descritti questi depositi nella bibliografia specifica relativa all'area lombarda (*Provincia di Milano, 1995*). All'interno di questa litozona si osserva la presenza di alcuni livelli limoso-argillosi di modesto spessore e privi di una significativa continuità laterale.

Tale litozona è sede di una falda di tipo freatico, caratterizzata da bassi valori di soggiacenza; nella zona di sversamento la profondità della falda varia da un massimo di 1,5 m, ad un minimo di pochi decimetri dal piano campagna. I valori di permeabilità medi dei

sedimenti molto grossolani sono estremamente elevati; in base ad una prova di portata eseguita su un piezometro realizzato nell'area, è stato possibile calcolare un valore di permeabilità pari a  $3 \cdot 10^{-4}$  m/s.

Le ricostruzioni piezometriche eseguite, sulla base dei dati raccolti dalle diverse campagne di monitoraggio, hanno evidenziato una direzione di flusso NNE-SSW in direzione del Fiume Ticino, che scorre ad una distanza di circa 600 metri dalla zona. Durante le campagne di monitoraggio piezometrico, eseguite dal Settembre 1999 al Maggio 2000, sono state evidenziate oscillazioni del livello freatico, fortemente controllato in tale zona dal regime idraulico del vicino Fiume Ticino e da quello pluviometrico, comprese tra 1,2 m e 0,4 m.

Nell'ambito delle attività di messa in sicurezza eseguite sono stati inoltre verificati i potenziali bersagli ambientali adiacenti all'area; da tale verifica è emerso che non sono ipotizzabili pericoli immediati per la salute degli abitanti della zona, in quanto i pozzi ancora utilizzati non sono impiegati per scopi potabili, ma solo per limitate necessità irrigue; è invece stata rilevata la presenza di un corso d'acqua a valle dell'area di sversamento, sottoposto a vincoli di tutela assoluta, classificato quale corso d'acqua di I classe.

### **3. ANALISI DEI LIVELLI DI CONTAMINAZIONE**

A seguito dei primi interventi, realizzati per la messa in sicurezza di emergenza dell'area, sono state eseguite una serie di indagini svolte a determinare il grado e l'estensione della contaminazione nel terreno e nella falda sottostante.

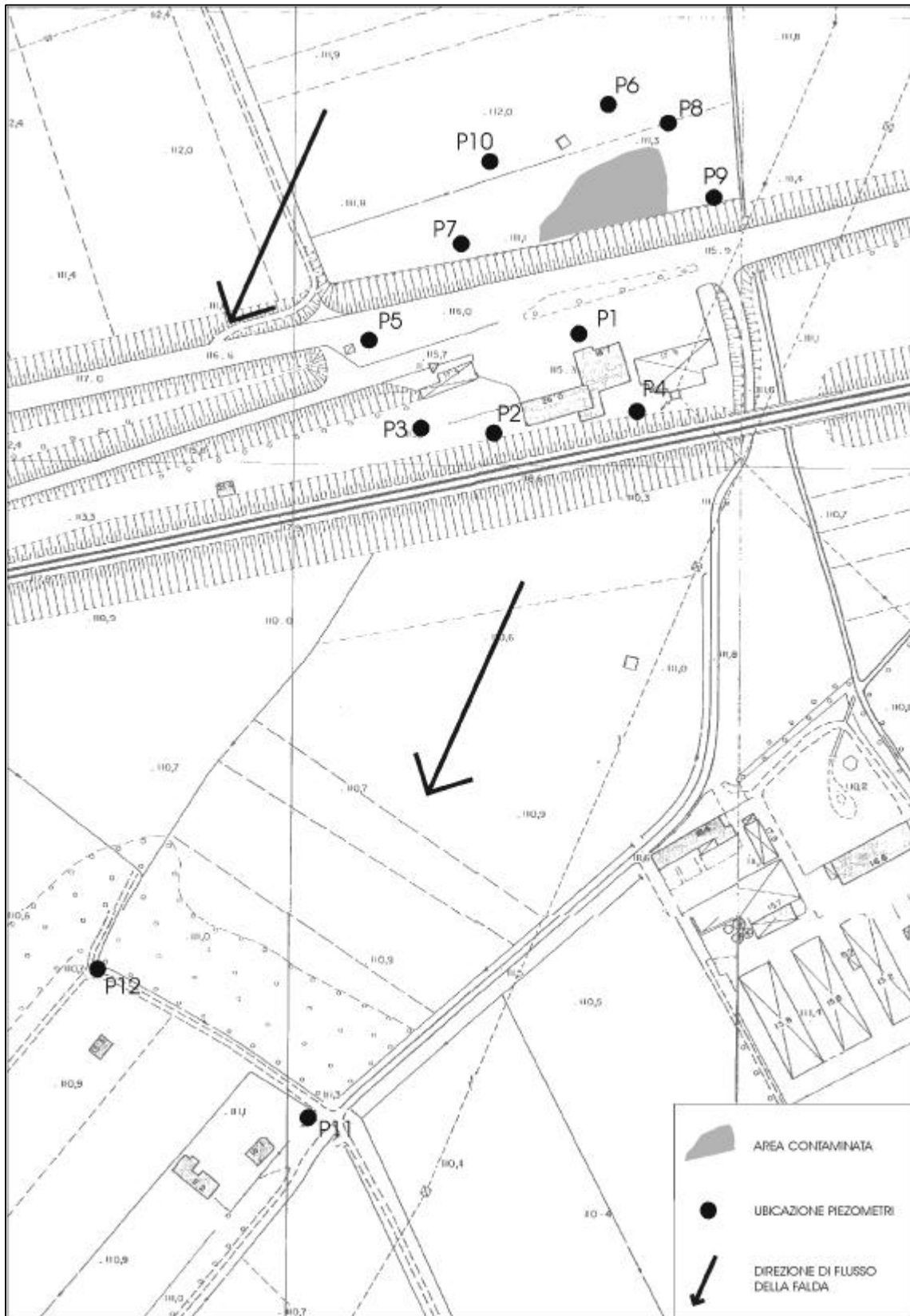
#### **3.1 Terreno**

Secondo quanto indicato nell'All.2 del D.M.471/99, i punti di campionamento del terreno sono stati localizzati secondo un'ubicazione sistematica casuale, criterio statistico basato sul posizionamento dei punti di indagine ambientale all'interno di una maglia di una griglia regolare predefinita. Sui campioni di terreno, prelevati all'interno dei primi 0,5 m di profondità, sono state eseguite delle determinazioni analitiche finalizzate alla valutazione delle concentrazioni di *Idrocarburi C>12*, *Idrocarburi C<12* e *BTEX* nel suolo.

Dai risultati analitici ottenuti è emerso che le concentrazioni massime riscontrate sono dell'ordine dei 6.933,6 mg/Kg per gli *Idrocarburi C>12*, 1.900,0 mg/Kg per il *Benzene*, 37.200,0 per il *Toluene*, 0,560 per l'*Etilbenzene* e 12.760 per lo *Xilene*, rilevate all'interno di un'area adiacente al punto di rottura dell'oleodotto, avente un'estensione di circa 1000 mq.

#### **3.2 Acque sotterranee**

Il monitoraggio dei livelli di contaminazione sulle acque sotterranee ha previsto, a partire dal Settembre 1999, il campionamento periodico di acqua di falda dei 12 piezometri realizzati in adiacenza dell'area di studio e riportati in Fig.1. I principali parametri analitici determinati nel corso delle campagne di monitoraggio sono stati *MTBE*, *BTEX* e *TPH*, *Ossigeno disciolto*, *Conducibilità elettrica* e *Temperatura*,



**Fig.1:** Area interessata dallo sversamento dell'oleodotto, piezometri realizzati per l'esecuzione del monitoraggio periodico secondo la direzione di flusso della falda, determinata dalla campagna piezometrica di Febbraio 2000.

### 3.2.1 Risultati del monitoraggio idrochimico

Nei piezometri ubicati subito a valle dell'area di sversamento (P1, P2, P3 e P4), le concentrazioni di *TPH* superano fin dai primi campionamenti eseguiti il limite massimo ammissibile (pari a 10 ppb) stabilito dalla normativa vigente (DPR 236/88) in materia di qualità delle acque destinate al consumo umano.

Nei piezometri P1 e P3, per ogni monitoraggio eseguito, sono stati rilevati i picchi massimi di concentrazione di *TPH*, *MTBE* e *BTEX*, riportando, durante i campionamenti di Dicembre 1999 e di Gennaio 2000, concentrazioni molto elevate, pari a 10.560 ppb di *TPH*, 1.240 ppb di *MTBE* e 9.920 ppb di *BTEX*.

Dall'analisi delle concentrazioni di *MTBE* e *BTEX* rilevate in P3 e P1, e riportate in Fig.3, si può notare la differente evoluzione nella propagazione dei due inquinanti; infatti i tempi di propagazione dell'*MTBE* risultano più veloci rispetto a quelli dei *BTEX*, date le caratteristiche chimico-fisiche del primo. Infine, è stato osservato che con gli ultimi monitoraggi eseguiti, anche le concentrazioni di *TPH* rilevate in P5 si sono attestate attorno al migliaio di ppb.

Per quanto riguarda invece i piezometri di valle (P11 e P12) ed i piezometri di monte, (P6, P7, P8, P9 e P10) le concentrazioni rinvenute negli ultimi campionamenti, mostrano valori inferiori ai limiti di concentrazione massima accettabile.

Il monitoraggio della *Temperatura* e della concentrazione di *Ossigeno disciolto* nelle acque di falda ha permesso di giungere alle seguenti conclusioni:

- Date le più alte temperature rilevate in P2 e P4, aventi una media di 3-4°C in più rispetto agli altri piezometri, si è potuto concludere che le acque prelevate da tali punti risentono dell'influenza dei vicini pozzi perdenti appartenenti agli insediamenti limitrofi, e quindi inutilizzabili per la definizione del plume inquinante;
- L'analisi temporale della concentrazione di ossigeno disciolto ha permesso di constatare l'instaurarsi di condizioni anossiche nella porzione di acquifero investigato; come si può osservare dal grafico di Fig.3, il quantitativo di ossigeno rilevato in P1 e P3, piezometri caratterizzati dalle concentrazioni di inquinanti più elevate, è stato abbattuto fino a 0,2-0,3 ppm. Si può facilmente concludere che, in tali condizioni asfittiche, i naturali processi aerobici autodepurativi della falda sono inibiti.

Mediante interpolazioni geostatistiche è stato possibile ricostruire l'entità e l'estensione del plume inquinante, necessario per la progettazione dell'intervento di bonifica. In Fig.2 è riportata una mappatura areale delle isoconcentrazioni di *TPH* che delineano il plume.

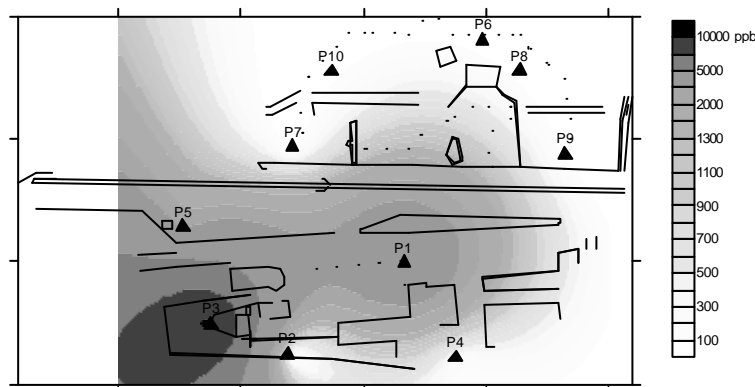


Fig.2: Mappatura geostatistica di isoconcentrazioni di TPH in falda (monitoraggio Febbraio 2000)

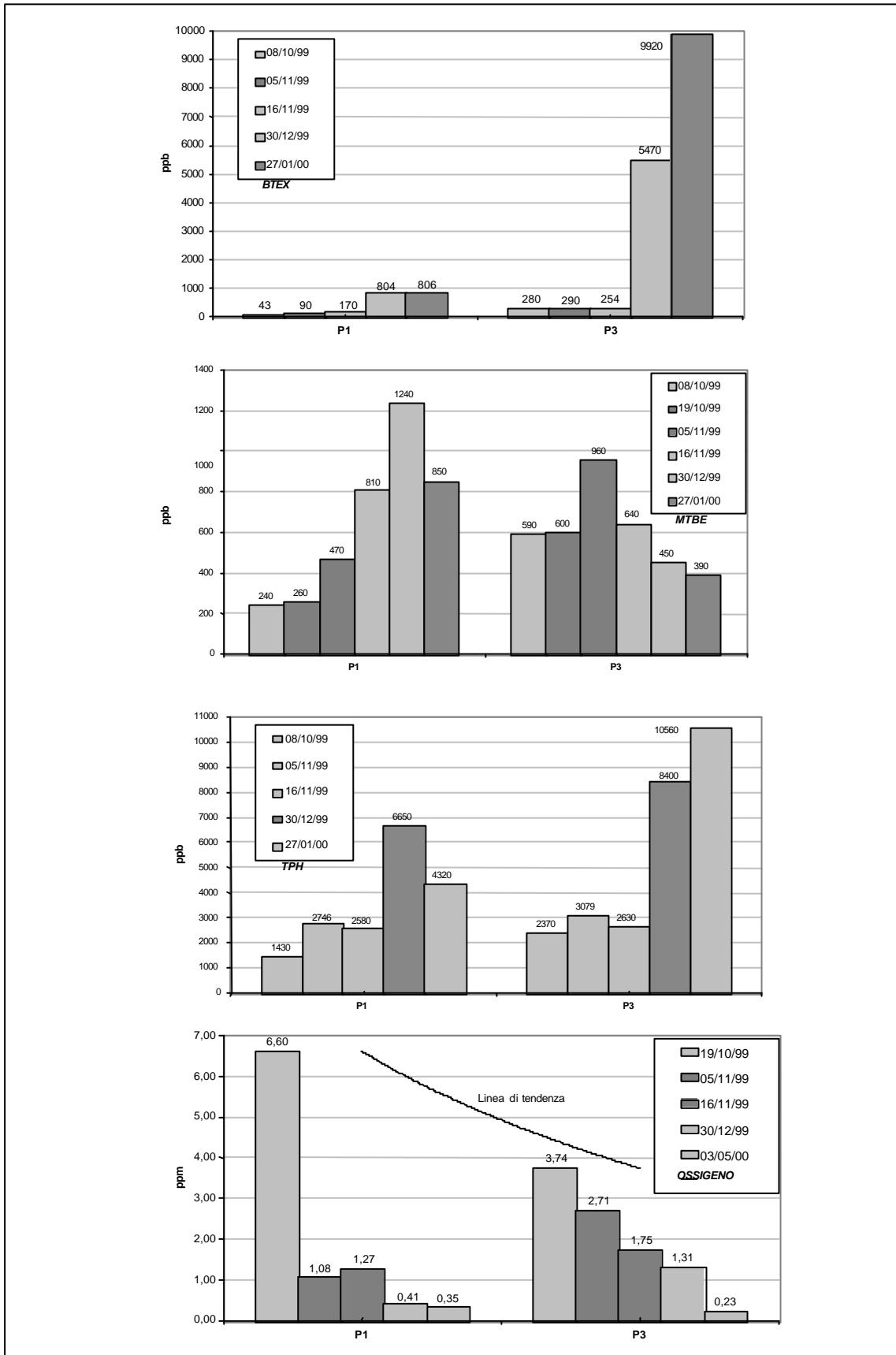


Fig.3: Andamento temporale delle concentrazioni di BTEX, MTBE e TPH e Ossigeno disciolto in P1 e P3

## 4. BONIFICA SULLE ACQUE SOTTERRANEE

Sulla base di tali considerazioni è stato progettato un intervento di bonifica della falda. Tra le possibili ipotesi di intervento considerate, è stata valutata la fattibilità di realizzazione di un tradizionale sistema di sbarramento idraulico.

In tale contesto ambientale e data l'elevata permeabilità dell'acquifero, l'ipotesi di una barriera idraulica è risultata di difficile realizzazione, a causa delle ingenti portate da prelevare (nell'ordine di 60 l/s) e della conseguente difficoltà di smaltimento in un'area protetta, con ricettori finali delle acque prelevate estremamente sensibili.

Le immissioni di elevate portate in tali corsi d'acqua, caratterizzati da regimi di portata modesti, potrebbero comportare delle modifiche agli equilibri dell'intero ecosistema acquatico, (come alterazioni delle caratteristiche idrochimiche, alterazioni nel ciclo di sedimenti, alterazioni o scomparsa di unità ambientali), e modifiche della struttura delle comunità acquatiche (come alterazioni della catena trofica bentonica, danni diretti e indiretti sull'ittiofauna ed avifauna).

L'impossibilità di realizzare un sistema di sbarramento idraulico, ha favorito l'orientamento verso nuove tecnologie di bonifica sulla falda, come la realizzazione di una barriera bassiva ossigenica, mediante l'impiego di un prodotto denominato **Oxigen Release Compound®**.

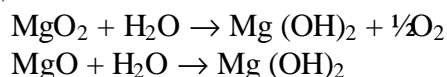
### 4.1 Descrizione metodologia Oxigen Release Compound (ORC<sup>â</sup>)

Si tratta di un metodo brevettato già ampiamente sperimentato negli Stati Uniti ed in Canada; in ambito europeo è stato impiegato in Olanda, in Danimarca, in Inghilterra ed in Polonia, in Italia è stato applicato ancora solamente in alcuni siti e non si dispone di bibliografia specifica relativa a tali sperimentazioni.

ORC<sup>®</sup>, potenziando l'efficienza dei processi aerobici naturali, fa sì che si crei una barriera all'interno del plume di inquinamento, limitando così la propagazione areale ed innescando principalmente una serie di reazioni chimiche al contatto con l'acqua. L'ambiente, arricchito localmente in O<sub>2</sub>, va ulteriormente a creare l'habitat ottimale di proliferazione di microbi aerobici metanogeni, naturalmente già presenti nel sottosuolo, in grado di spezzare, le catene di molecole di un'ampia varietà di componenti organici.

L'applicazione di ORC<sup>®</sup> per interventi sulle falde, prevede il posizionamento del prodotto all'interno di pozzi ubicati nel cuore del plume d'inquinamento, in quantità variabili in ragione dell'entità della contaminazione, delle caratteristiche idrogeologiche e litologiche del sito. La manutenzione del sistema risulta praticamente nulla e la liberazione di ossigeno in falda crea una barriera continua e stabile contro il contaminante con una durata media di 4-6 mesi per ogni iniezione di prodotto.

ORC<sup>®</sup> contiene sia ossido di magnesio (MgO) sia perossido di magnesio (MgO<sub>2</sub>), è inoltre anche presente una piccola percentuale di fosfato di potassio commestibile (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> o K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>). Al contatto con l'acqua ORC<sup>®</sup> rilascia ossigeno: il MgO<sub>2</sub> consumato è convertito in Mg(OH)<sub>2</sub>, la stessa reazione avviene per il quantitativo di MgO presente, che viene semplicemente idratato nella forma di idrossido, secondo le seguenti reazioni stechiometriche (Koenigsberg, Norris, 2000):



Per entrambi i costituenti, il prodotto finale della reazione ORC<sup>®</sup> risulta essere Mg(OH)<sub>2</sub>; la sicurezza di questo materiale è conosciuta, in quanto, la sospensione di idrossido di magnesio in acqua è notoriamente conosciuta come *latte di magnesia*, prodotto farmaceutico usato come digestivo.

MgO è in commercio come additivo vitaminico del bestiame e largamente usato come fertilizzante; MgO<sub>2</sub> e Mg(OH)<sub>2</sub> sono atossici da ingerire e sono entrambi utilizzati come antiacidi; inoltre il perossido di magnesio è largamente utilizzato nei prodotti di odontoiatria, dentifrici e altri prodotti affini.

La piccola percentuale di KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, contenuta all'interno della matrice cristallina del MgO<sub>2</sub>, è in grado di rallentare il tasso di idratazione della molecola ed il conseguente rilascio di ossigeno; tale sostanza, normalmente utilizzata come fertilizzante, risulta praticamente innocua, in quanto la sua natura fosfatica la rende metabolizzabile da ogni substrato microbico, aerobico o anaerobico.

Questi prodotti, sono stati approvati nel registro dei fertilizzanti del Ministero dell'Agricoltura Americano, in quanto in grado di soddisfare i criteri di sicurezza per la loro introduzione nell'ambiente e nella catena alimentare. I livelli rilasciati di Mg(OH)<sub>2</sub> non hanno effetti indiretti negativi, in quanto sia il MgO<sub>2</sub>, sia Mg(OH)<sub>2</sub> sono insolubili.

Recenti conferenze con gli Enti Locali di diversi stati U.S.A. (U.S. EPA, 1998) hanno definito concordemente che la deposizione in falda, o nel terreno, dell'ORC<sup>®</sup> è accettabile perché non risulta avere effetti di alterazione sugli equilibri fisico-chimici degli acquiferi.

Studi condotti dalla casa produttrice hanno valutato che gli effetti del sistema ORC<sup>®</sup> sulla falda acquifera sono riconducibili a modesti innalzamenti dei valori di pH: il pH di ORC<sup>®</sup> è attorno a 9.0, le reazioni di idrossidazione generano pH prossimi a 10. Considerata, inoltre, la natura insolubile dell'ORC<sup>®</sup>, l'aumento di pH rimane elevato solo localmente, e comunque è stato dimostrato che la presenza di alti livelli di pH, all'interno della barriera, possono controllare l'eccessiva proliferazione microbica.

Tale metodologia è adatta per le bonifiche in situ laddove altre metodologie comportano problemi connessi all'ossigenazione dell'acquifero, come il fenomeno di *biofouling*, generato appunto da un'eccessiva proliferazione microbica, e di *iron-fouling*, particolarmente presente durante l'utilizzo di air-sparging.

La metodologia ORC<sup>®</sup> per la bonifica delle falde prevede l'utilizzo del prodotto in due diverse forme:

- sotto forma di miscela iniettabile (*slurry* ORC<sup>®</sup>), miscela preparata in cantiere ed iniettata a bassa pressione nei pozzetti, avente un contenuto solido di polvere ORC<sup>®</sup> di circa 67%; tale polvere contiene ossido e perossido di magnesio ed una percentuale del 3% di fosfato di potassio, il diametro dei granuli che la compongono è di circa 44 μm;
- sotto forma di *filter-socks*, "calze" filtranti contenenti ossidi di magnesio e silice inerte, in grado di contenere l'idrossido di magnesio prodotto dalla reazione.

L'intervento ipotizzato per l'area oggetto del presente studio, prevede l'utilizzo di entrambe le tipologie di applicazione ORC<sup>®</sup> per acquiferi contaminati.

## **4.2 Descrizione intervento**

Sulla base dei risultati forniti dalle campagne di monitoraggio eseguite, è stata progettata una **doppia barriera passiva ossigenica** (schematizzata in Fig.4), in grado di potenziare la naturale capacità di biodegradazione dell'acquifero: essa è costituita da una **prima barriera**, dislocata immediatamente a valle dell'area in cui ha avuto origine la

contaminazione, e da una **seconda barriera** ubicata più a valle, che interessa un'area sottesa tra i piezometri P1 e P5.

Nella prima barriera si prevede l'utilizzo di *slurry* ORC<sup>®</sup>, miscela acquosa di biossido ed ossido di magnesio iniettata direttamente in falda; nella seconda è stata invece scelta la metodologia dei filter-socks, al fine di poter ipotizzare una loro rimozione e sostituzione, e quindi rinnovare l'effetto della seconda barriera ossigenica per oltre 1 anno.

Attraverso un apposito programma di calcolo ORC<sup>®</sup> si è realizzato il dimensionamento della doppia barriera (*Koenigsberg, Norris., 2000*); i dati di input del programma considerano, le caratteristiche tessiturali dell'acquifero, la direzione di flusso, la velocità della falda, le condizioni di anossicità in cui si trova l'acquifero, ed i dati relativi alla massa di idrocarburi.

#### 4.2.1 Dimensionamento prima barriera

Il tasso di idrocarburi disciolti in acqua, utilizzato per il dimensionamento della prima barriera, è stato di 4,5 ppm; l'estensione della larghezza del plume è stata stimata essere pari a tutta la lunghezza dell'area contaminata, circa di 55 metri, la velocità del plume, deponendo ai fini di maggior sicurezza, è stata stimata essere pari alla velocità di flusso della falda, circa 1,2-1,3 m/giorno.

Sulla base di questi dati di input e considerando la presenza di una tessitura ghiaioso-sabbiosa, è stato calcolato, secondo il modello matematico *Dominico-Schwartz (AAVV, 1997)*; la degradazione giornaliera e la relativa richiesta di ossigeno, al fine di valutare la domanda totale di O<sub>2</sub> per la rimozione dei contaminanti ed il quantitativo necessario di polvere ORC<sup>®</sup> per soddisfare tale fabbisogno.

Il quantitativo totale di polvere ORC<sup>®</sup> necessaria per la preparazione della *slurry* da iniettare nei pozzetti, è risultato pari a 1030 Kg. Sulla base di tale quantitativo si è progettata una barriera, posizionata nella zona contaminata, costituita da 57 pozzetti aventi 4" di diametro ed una profondità di 3 metri, con un interasse reciproco di 1 metro. In ogni pozzetto verranno iniettati mediante pompa a bassa pressione, circa 18 Kg di *slurry* ORC<sup>®</sup>; in Fig.4 è riportata una sezione trasversale ed un dettaglio della barriera.

Per valutare l'efficienza di abbattimento di tale barriera, e conseguentemente per valutare i parametri di dimensionamento per la seconda barriera posizionata più a valle secondo la direzione di flusso della falda, è stata calcolata la concentrazione di idrocarburi in uscita ad una distanza di circa 40 metri, distanza alla quale è stato possibile, in base alla logistica dell'area, ipotizzare la realizzazione di un secondo ramo ossigenico.

Tale valore è stato calcolato mediante il modello matematico di trasporto dei soluti, in grado di calcolare l'attenuazione del tasso di idrocarburi mediante trattamento ORC<sup>®</sup> tra due punti; di seguito è riportata l'equazione utilizzata (*Koenigsberg, Norris, 2000*):

$$Cx = Co * \exp\left[\frac{x}{2 * a} * \left[1 - \left(1 + \frac{4 * Iam * a}{v}\right)^{0.5}\right]\right]$$

dove:

*Cx* e *Co* sono, rispettivamente, la concentrazione finale ed iniziale

*x* è la distanza lineare tra i due punti considerati

*a* è il valore di dispersività

*Iam* è il tasso di decadimento

*v* è la velocità del plume inquinante nella falda

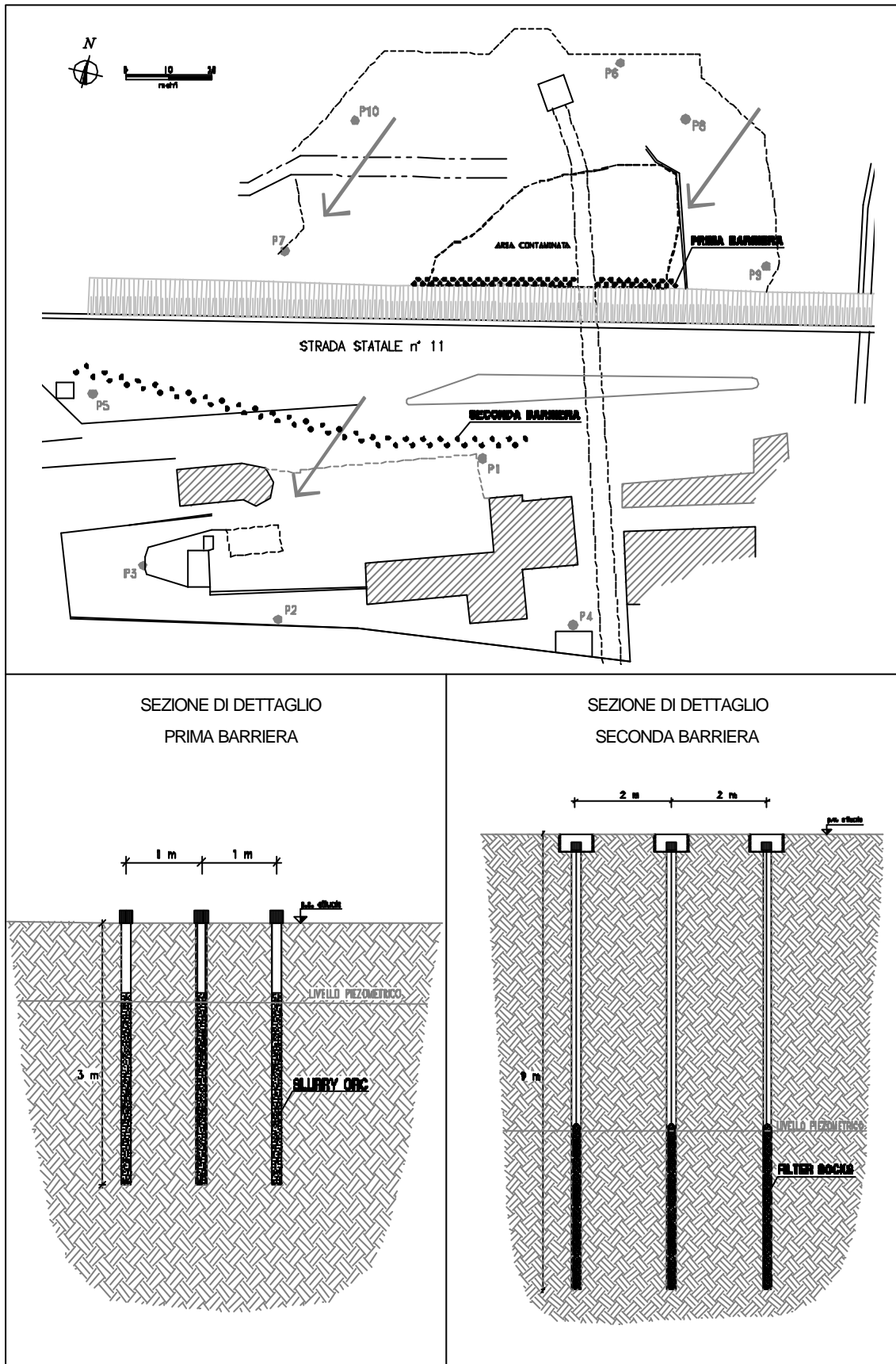


Fig.4: Ubicazione della doppia barriera ossigenica e sezioni di dettaglio dei due rami che la compongono.

## 4.2.2 Dimensionamento seconda barriera

Utilizzando i dati litologici ed idrogeologici impiegati per il precedente dimensionamento, e considerando un tasso di idrocarburi disciolti in acqua pari a 1 ppm, ottenuto dall'equazione sopra descritta, è stato possibile configurare il secondo ramo della doppia barriera ossigenica. Basandosi sulla direzione di flusso già determinata in precedenza e sui dati del monitoraggio idrochimico, si è considerata una larghezza del plume pari a circa 114 metri, ed uno spessore della zona contaminata di circa 3 metri (Charbeneau, 2000).

Sulla base di questi input, la domanda di ossigeno da soddisfare ai fini degradativi è stata calcolata essere di circa 90 Kg.

Il dimensionamento finale di tale barriera prevede un totale di 54 pozzetti aventi una profondità di 9 metri ed un diametro di 4", ed una distanza reciproca di 2 metri; ogni pozzetto conterrà 10 filter-socks; un dettaglio in sezione della seconda barriera è riportato in Fig.4.

Con tale metodologia di rilascio di ossigeno, è garantita una liberazione di ossigeno stabile e continua per un periodo di 6 mesi; il progetto redatto prevede che trascorso tale periodo si provveda al recupero ed alla sostituzione dei vecchi filter-socks della seconda barriera, al fine di rinnovare l'apporto ossigenico per ulteriori 6 mesi.

La durata di tale intervento è stata stimata essere di circa 1 anno, con monitoraggio periodico delle concentrazioni di *MTBE*, *TPH*, *BTEX* e *Ossigeno disciolto*, sulle acque di falda prelevate da nuovi piezometri di controllo posti a circa 60 m dalla doppia barriera ossigenica secondo la direzione di flusso della falda.

## 5. CONCLUSIONI

Nella seduta del 18/1/00, il Comitato Tecnico Regionale della Regione Lombardia, si è espresso favorevolmente per l'intervento di ossigenazione dell'acquifero contaminato, mediante metodologia ORC®.

I vantaggi, infatti, legati all'uso di tale metodologia sono molteplici, in primo luogo si crea una sorgente di ossigenazione a lungo termine, avente impatto ambientale praticamente nullo grazie alla natura inerte ed insolubile del prodotto. In secondo luogo, tale metodologia è ideale per bonifiche in situ, laddove altre metodologie risultano impraticabili; esso, inoltre, garantisce un prolungato e stabile rilascio di ossigeno senza richiesta di impermeabilizzazione del piano campagna, non inducendo alcuna deformazione del plume di contaminante.

Valutazioni economiche sui costi di gestione dell'intera bonifica mediante *oxygen barrier* permettono di equipararli ai costi di realizzazione e gestione con barriere idrauliche.

## BIBLIOGRAFIA

- AAVV (1997). Petroleum hydrocarbons & organic chemicals in groundwater. Atti convegno NGWA 12-14 Novembre 1997 Houston, 706-720;
- Charbeneau R., *Groundwater Hydraulics and pollutant transport*. Prentice-Hall, Inc, 247-291;
- Koenigsberg S., Norris R., (2000). Accelerated bioremediation using slow release compounds.
- Provincia di Milano- Ass. ambiente e politecnico di Milano-, (1995). *Le risorse idriche sotterranee nella Provincia di Milano*, 1, 87, 51-59,87
- U.S. EPA, (1998). *Cost and performance report: enhanced bioremediation of contaminated groundwater*.