



Ministero dello Sviluppo Economico

DIREZIONE GENERALE PER LA SICUREZZA ANCHE AMBIENTALE DELLE ATTIVITÀ MINERARIE ED ENERGETICHE
UFFICIO NAZIONALE MINERARIO PER GLI IDROCARBURI E LE GEORISORSE
Divisione V – Laboratori chimici e mineralogici

RELAZIONE SPERIMENTALE

CAMPIONI 3207

Attività ispettiva sulla piattaforma di produzione Basil della società eni S.p.A.



Via Antonio Bosio, 15 – 00161 Roma
tel. +39 06 4880167 – fax +39 06 4824723
e-mail: marcello.dellorso@mise.gov.it
pec: dgsunmig.div05@pec.mise.gov.it
www.mise.gov.it

ms



Premessa

Nell'ambito delle collaborazioni in atto con la Marina Militare Italiana e le Capitanerie di Porto, su incarico del Direttore Generale della DGS-UNMIG, in data 6 maggio 2016 è stata effettuata una visita ispettiva sulla piattaforma Basil, della società eni S.p.A., ubicata nell'offshore adriatico, al largo della costa marchigiana.

La piattaforma è stata raggiunta con l'ausilio di una motovedetta classe 300 (CP 328) in forza alla Capitaneria di Porto di Marina di Ravenna (foto 1).

Il coordinatore della Divisione V, ing. Marcello Dell'Orso, coadiuvato dalla dr.ssa Andree Soledad Bonetti e dal dr. Roberto Rocchi, in rappresentanza della Sezione UNMIG di Roma competente per territorio, ha effettuato il campionamento dell'acqua di strato separata dagli idrocarburi gassosi a valle dell'impianto di trattamento con filtri a carbone attivo e alla base del casing morto (12 metri sotto il livello del mare) utilizzato per lo scarico a mare dell'acqua di strato trattata, con l'ausilio del "Gruppo Operativo Subacquei, G.O.S.", del Comando Subacquei e Incursori, COM.SUB.IN, Varignano (SP) della Marina Militare Italiana (foto 2).

Alle operazioni di campionamento ha assistito in rappresentanza della società il sig. Fabio Masoch, supervisore di campo.



Foto 1 - Motovedetta CP 328



Foto 2 - Sommozzatore della Marina Militare Italiana con campionatore tipo "NISKIN"

Modalità di campionamento ed analisi

Sono stati prelevati 2 campioni: in uscita dell'impianto di trattamento con filtri a carbone attivo delle acque di strato e all'uscita del casing morto (foto 3 e 4). Le acque di strato, derivanti dal trattamento del gas naturale (produzione di gas del giorno 6 maggio 2016 pari a 28.017 Sm³, dato della società), prodotte sulla piattaforma Basil, vengono scaricate a mare (19,5 m³ scaricati a mare il giorno 6 maggio 2016, dato della società) secondo quanto previsto dall'autorizzazione rilasciata dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio-Direzione per la Protezione della Natura, DEC/DPN/ prot. n. 2312 del 23.12.2008 (quantitativo max. giornaliero autorizzato pari a 45 m³).



Foto 3 - sommozzatore con campionatore



Foto 4 - prelievo dal casing morto

ms



Sui campioni prelevati sono state eseguite le seguenti indagini analitiche:

- 1) misura del valore di pH, conducibilità e temperatura;
- 2) determinazione della quantità dei solidi sospesi totali;
- 3) determinazione della concentrazione degli anioni e dei cationi;
- 4) determinazione della concentrazione dei metalli;
- 5) determinazione del contenuto dei metalli sul residuo del filtrato (solidi sospesi);
- 6) determinazione del contenuto di idrocarburi totali.

1) *Misura del valore di pH, conducibilità e temperatura*

Il pH e la conducibilità delle acque provenienti dai due punti di campionamento, sono stati misurati rispettivamente mediante pHmetro mod. HI 8424 e conduttimetro mod. HI 933100 della HANNA Instruments; la temperatura è stata misurata mediante sonda termometrica. I valori ottenuti sono riportati in tabella 1.

Parametro	Acqua di strato a valle dei filtri a carbone attivo	Acqua di strato all'uscita del casing morto
pH	7,25	7,37
Conducibilità (ms)	54,2	57,6
Temperatura (°C)	16,0	15,0

Tabella 1 - Valori di pH, conducibilità e temperatura

2) *Determinazione dei solidi sospesi totali nei campioni di acqua di strato.*

Il quantitativo dei solidi sospesi totali è stato determinato per via gravimetrica sul residuo della filtrazione a 0,45 micron dell'acqua di strato, essiccato a 105 °C, fino a peso costante. I risultati ottenuti espressi in milligrammi per litro di acqua di strato (mg/l), sono riportati in tabella 2.

Parametro	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo	Acqua di strato all'uscita del casing morto
Solidi sospesi totali mg/l	46	34

Tabella 2 - Solidi sospesi totali

Per l'identificazione delle fasi cristalline presenti nei solidi sospesi ottenuti per filtrazione dell'acqua di strato prelevata all'uscita del casing morto, è stata eseguita l'analisi diffrattometrica¹ (XRD) sul materiale tal quale, in condizione di polvere non orientata "Random".

¹ Diffattometro PANalytical X'PERT³ POWDER; Eccitazione tubo 40 KV, 40 mA; Radiazione Cu K α ; Filtro Ni; Slitta 1/2 - 0.2 - 1/2; Scansione 5 - 70 gradi; Velocità di scansione 2 gradi al minuto.

ms



Dal tracciato diffrattometrico si rileva la presenza di ossidi di ferro, solfato di bario e cloruro di sodio.

3) *Determinazione della concentrazione di anioni e cationi nei due campioni liquidi.*

Sui campioni filtrati (mediante filtro da 0,45 micron) sono state determinate le concentrazioni degli anioni e dei cationi con l'ausilio del Cromatografo Ionico della Dionex modello ICS 1000 e ICS 5000. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 3.

Parametro	u. m.	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo	Acqua di strato all'uscita del casing morto	Limite di rivelabilità L.R.
Fluoruri (F ⁻)	mg/l	< L.R.	< L.R.	1,0
Cloruri (Cl ⁻)	mg/l	20.226	21.132	0,5
Nitrati (NO ₃ ⁻)	mg/l	< L.R.	< L.R.	1,0
Fosfati (PO ₄ ³⁻)	mg/l	< L.R.	< L.R.	5,0
Solfati (SO ₄ ²⁻)	mg/l	69	984	1,0
Sodio (Na ⁺)	mg/l	10.984	11.352	1,0
Potassio (K ⁺)	mg/l	116	265	0,5
Magnesio (Mg ²⁺)	mg/l	428	901	0,2
Calcio (Ca ²⁺)	mg/l	431	407	0,5
Ammonio NH ₄ ⁺)	mg/l	86	< L.R.	2,0

Tabella 3 - Valori delle concentrazioni degli anioni e dei cationi

4) *Determinazione della concentrazione dei metalli nei due campioni liquidi*

Le determinazioni analitiche del tenore in metalli disciolti nei campioni liquidi filtrati (mediante filtro da 0,45 micron) sono state effettuate, per l'arsenico e il mercurio, mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico (Spettrofotometro AAnalyst 700 e sistema idruri MHS10 della società Perkin Elmer), mentre per i restanti sono state effettuate mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma (Spettrometro ICP-OES Optima 8000 della società Perkin Elmer). I risultati ottenuti sono riportati in tabella 4.



Metallo	u. m.	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo	Acqua di strato all'uscita del casing morto	Limite di rivelabilità L.R.
Manganese (Mn)	mg/l	0,4796	0,618	0,0001
Ferro (Fe)	mg/l	2,5200	0,1924	0,0022
Berillio (Be)	mg/l	0,0128	0,0208	0,0002
Arsenico (As)	mg/l	0,005	0,005	0,0010
Zinco (Zn)	mg/l	0,9308	0,8632	0,0002
Piombo (Pb)	mg/l	0,0052	0,0144	0,0053
Cromo totale (Cr)	mg/l	< L.R.	0,0008	0,0003
Nichel (Ni)	mg/l	0,0032	0,0036	0,0003
Rame (Cu)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0001
Cadmio (Cd)	mg/l	0,0008	0,0012	0,0002
Mercurio (Hg)	mg/l	0,005	0,005	0,0010
Cobalto (Co)	mg/l	0,0012	0,0012	0,0004
Vanadio (V)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0001
Alluminio (Al)	mg/l	0,1768	0,1868	0,0014
Bario (Ba)	mg/l	5,2424	2,1472	0,0005
Boro (B)	mg/l	10,8308	7,0524	0,0147
Selenio (Se)	mg/l	0,0136	0,0208	0,0016
Stagno (Sn)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0016

Tabella 4 - Valori delle concentrazioni dei metalli nei campioni liquidi

5) *Determinazione del contenuto dei metalli nei solidi sospesi*

Per determinare il contenuto dei metalli nei solidi sospesi, residuo della filtrazione a 0,45 micron dell'acqua di strato essiccato a 105 °C, è stata effettuata una solubilizzazione mediante attacco acido (EPA 3050B:1996).

Le determinazioni analitiche del tenore in metalli sulle soluzioni liquide sono state effettuate mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma (Spettrometro ICP-OES Optima 8000 della società Perkin Elmer). I risultati ottenuti, espressi in milligrammi per litro di acqua di strato (mg/l), sono riportati in tabella 5.

ms



Metallo	u. m.	Filtrato a valle filtri a carbone attivo	Filtrato all'uscita del casing morto	Limite di rivelabilità L.R.
Manganese (Mn)	mg/l	0,0056	0,0311	0,0001
Ferro (Fe)	mg/l	12,6556	7,0286	0,0012
Berillio (Be)	mg/l	0,0031	0,0021	0,0002
Arsenico (As)	mg/l	< L.R.	0,0046	0,0060
Zinco (Zn)	mg/l	0,5074	0,2413	0,0005
Piombo (Pb)	mg/l	< L.R.	0,0039	0,0015
Cromo totale (Cr)	mg/l	0,0016	< L.R.	0,0003
Nichel (Ni)	mg/l	< L.R.	0,0008	0,0001
Rame (Cu)	mg/l	0,0353	0,0043	0,0002
Cadmio (Cd)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0003
Cobalto (Co)	mg/l	< L.R.	0,0020	0,0001
Vanadio (V)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0001
Alluminio (Al)	mg/l	0,1980	0,1276	0,0294
Bario (Ba)	mg/l	0,1394	2,2731	0,0005
Selenio (Se)	mg/l	< L.R.	< L.R.	0,0083

Tabella 5 - Valori delle concentrazioni dei metalli

6) *Determinazione del contenuto di idrocarburi nell'acqua di strato scaricata a mare*

Il contenuto di idrocarburi totali è stato determinato mediante estrazione con solvente e gas cromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (UNI EN ISO 9377-2:2000) utilizzando un gas cromatografo 7890B della ditta Agilent. I risultati ottenuti, espressi in milligrammi per litro di acqua di strato (mg/l), sono riportati in tabella 6.

Parametro	Acqua di strato a valle filtri a carbone attivo	Acqua di strato all'uscita del casing morto	Limite di rivelabilità L.R.	Valore limite D.M. 28 luglio 1994 – Allegato A, comma 4, punto c)
Idrocarburi totali (C10-C40) mg/l	17	1	0,05	40

Tabella 6 – Idrocarburi totali



Nell'allegato 1 sono riportate le metodiche utilizzate per le determinazioni analitiche effettuate.

Conclusioni

Dai risultati delle analisi sui reflui acquosi separati dagli idrocarburi si rileva che:

- **il contenuto di idrocarburi nell'acqua di strato campionata a valle dei filtri a carbone attivo e scaricata a mare, risulta inferiore al valore limite previsto dal D.M. 28 luglio 1994 - Allegato A, comma 4, punto c;**
- **il contenuto di idrocarburi nell'acqua di strato campionata all'uscita del casing morto risulta decisamente inferiore al valore rilevato nell'acqua scaricata a mare a valle dei filtri a carbone attivo;**
- **il residuo ottenuto per filtrazione dell'acqua prelevata all'uscita del casing morto, è costituito principalmente da ossidi di ferro e, in misura minore, da solfato di bario.**

Roma, 30 maggio 2016

I funzionari tecnici

dott.ssa Maria Colein *Maria Colein*

dr. Renzo Montereali *Renzo Montereali*

Il coordinatore della Divisione V
ing. Marcello Dell'Orso

..... *Marcello Dell'Orso*



Allegato 1

Alluminio	IRSA 2003 - 3020
Arsenico	IRSA 2003 - 3080-A 3020
Bario	IRSA 2003 - 3020
Berillio	IRSA 2003 - 3020
Boro	IRSA 2003 - 3020
Cadmio	IRSA 2003 - 3020
Calcio	IRSA 2003 - 3030
Cloruri	IRSA 2003 - 4020
Cobalto	IRSA 2003 - 3020
Conducibilità	IRSA 2003 - 2030
Cromo totale	IRSA 2003 - 3020
Ferro	IRSA 2003 - 3020
Fluoruri	IRSA 2003 - 4020
Fosfati	IRSA 2003 - 4020
Idrocarburi totali	UNI EN ISO 9377-2:2002
Magnesio	IRSA 2003 - 3030
Manganese	IRSA 2003 - 3020
Mercurio	IRSA 2003 - 3200- A1
Nichel	IRSA 2003 - 3020
Nitrati	IRSA 2003 - 4020
pH	IRSA 2003 - 2060
Piombo	IRSA 2003 - 3020
Potassio	IRSA 2003 - 3030
Rame	IRSA 2003 - 3020
Selenio	IRSA 2003 - 3020
Sodio	IRSA 2003 - 3030
Solfati	IRSA 2003 - 4020
Solidi sospesi totali	IRSA 2003 - 2090 B
Stagno	IRSA 2003 - 3020
Vanadio	IRSA 2003 - 3020
Zinco	IRSA 2003 - 3020

Metodi analitici utilizzati per le determinazioni effettuate

ms