



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

## Realizzazione e valorizzazione del CCS nel Sulcis

*Salvatore Lombardi, Aldo Annunziatellis, Stefano Graziani*



SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

## REALIZZAZIONE E VALORIZZAZIONE DEL CCS NEL SULCIS

Salvatore Lombardi, Aldo Annunziatellis, Stefano Graziani (Università di Roma La Sapienza, CERI)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

ACCORDO DI PROGRAMMA  
MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO - ENEA  
SULLA RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

PIANO ANNUALE DI REALIZZAZIONE 2010-2011

*Progetto 2.2*

*“ Utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO2 ”*

**RAPPORTO TECNICO**

**Realizzazione e valorizzazione del CCS nel Sulcis**

Unità emittente: Centro di Ricerca CERi (Previsione, prevenzione e controllo dei rischi geologici) -

SAPIENZA Università di ROMA

Classificazione: RT – 22/C/24

Distribuzione: USO PUBBLICO

Data: 30 settembre 2011

Elaborato: Prof. Salvatore Lombardi – Dr. Aldo Annunziatellis – Dr. Ing. Stefano Graziani

Verificato: .....

Approvato: .....



## INDICE

1	Introduzione.....	3
1.1	Il progetto ECBM del Sulcis .....	3
1.2	Attività di ricerca pregresse .....	4
1.3	Obiettivi della ricerca prevista per l'anno 2010-2011 .....	8
2	Attività svolte e risultati ottenuti.....	10
2.1	Revisione e aggiornamento del sistema testato nell'anno precedente.....	10
2.2	Nuovi test e modifica del sistema di monitoraggio .....	10
2.3	Configurazione del sistema di monitoraggio. ....	13
2.3.1	Modifica del software del sistema di gestione .....	14
2.3.2	Controllo remoto .....	14
2.3.3	Firmware .....	16
2.3.4	Schema definitivo delle stazioni di monitoraggio.....	16
2.4	Installazione in situ .....	17
2.4.1	Risultati monitoraggio.....	20
2.5	Sviluppi Futuri .....	22
3	Principali soggetti coinvolti.....	23
4	Modifiche e varianti al progetto .....	23
5	Bibliografia .....	23

## 1 INTRODUZIONE

### 1.1 Il progetto ECBM del Sulcis

Il bacino carbonifero eocenico del Sulcis, ubicato nel settore Sud-occidentale della Sardegna Fig. 1 ospita un deposito di carbone sub-bituminoso che si estende per un'area di circa 800km<sup>2</sup> e ha riserve stimate pari a 1.2 miliardi di tonnellate. L'unità produttiva affiora in prossimità delle città di Gonnessa e di Bacu Abis (Fig. 1) e si immerge verso sud-ovest raggiungendo profondità superiori di 800m vicino alla costa e di 1500m nella porzione di bacino che si estende verso il mare. Al disotto degli strati produttivi di carbone esiste un esteso acquifero profondo. Questi aspetti, unitamente alla esistenza nell'area di attività produttive e dell'esistenza di una centrale elettrica a carbone dell'Enel di Portovesme, rendono particolarmente interessanti per l'area per un eventuale progetto di stoccaggio della CO<sub>2</sub> prodotta dall'uomo. Gli aspetti peculiari di questo progetto si basano sulla possibilità di utilizzare per lo stoccaggio della CO<sub>2</sub>:

- I letti di carbone (CO<sub>2</sub>-ECBM; Enhanced Coal Bed Methane)
- L'acquifero profondo. Questa soluzione permetterebbe di utilizzare i letti di carbone come trappola secondaria nel caso di una eventuale migrazione dei gas dal serbatoio verso la superficie.

Le caratteristiche sopra riportate rendono l'area in oggetto particolarmente interessanti per lo stoccaggio geologico della CO<sub>2</sub> sia dal punto di vista della capacità del sito di ospitare la elevate quantità di CO<sub>2</sub> sia per la sicurezza (esistenza di più trappole sovrapposte). A tale proposito La Carbosulcis SpA., la società che ha la concessione di sfruttamento delle risorse minerarie del Monte Sinni, ha iniziato da tempo uno studio multi-disciplinare di fattibilità per lo stoccaggio geologico della CO<sub>2</sub> prendendo in considerazione entrambe le opzioni sopra descritte. Il progetto ECBM della Carbosulcis prevede la collaborazione di gruppi di ricerca sia nazionali che internazionali quali: la Sapienza Università di Roma, l'OGS di Trieste, e la Geotec per l'Italia; il BRGM (Servizio Geologico Francese), l'IFPE (l'Istituto Francese del Petrolio) per la Francia; l'Imperial College per l'Inghilterra; e, infine, il TNO (Servizio Geologico Olandese) per l'Olanda. Tale studio prevede l'esecuzione di ricerche geologiche, geofisiche, geochemiche e mineralogiche per una migliore definizione delle potenzialità dell'area per lo stoccaggio geologico della CO<sub>2</sub> e, in particolare, per la sicurezza del sito.

Nell'ambito di queste attività di ricerca internazionali si è inserita la presente ricerca frutto di una collaborazione fra ricercatori della Sapienza e dell'Enea. Tale collaborazione, iniziata in realtà da diversi anni con la preparazione di proposte di ricerca congiunte di ricerca sia a livello nazionale che internazionale, prevede una serie di studi che intendono definire la sicurezza del sito:

- studiando le modalità di migrazione dei gas di origine profonda nel Sulcis;
- studiando le potenziali vie di migrazione di tali gas (esistenza di litologia permeabili ai gas e/o di potenziali vie di risalita degli stessi (sistemi di faglie o fratture – *gas bearing faults*) fratture;

- Acquisendo tramite un monitoraggio discontinuo (prospezione dei gas del suolo sia areale che di dettaglio) e continuo (realizzazioni di sistemi di monitoraggio innovativi in continuo dei gas (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) di origine biologica e profonda) dati per la creazione di una banca dati geochimici sulla distribuzione sia areale che temporale delle concentrazioni nei pori interstiziali dei suoli della CO<sub>2</sub>(*baseline*), del metano e di altre specie gassose, quali traccianti sia dell'origine dei gas (biologica e/o profonda), unica nel contesto internazionale di ricerca sia a livello europeo che mondiale)

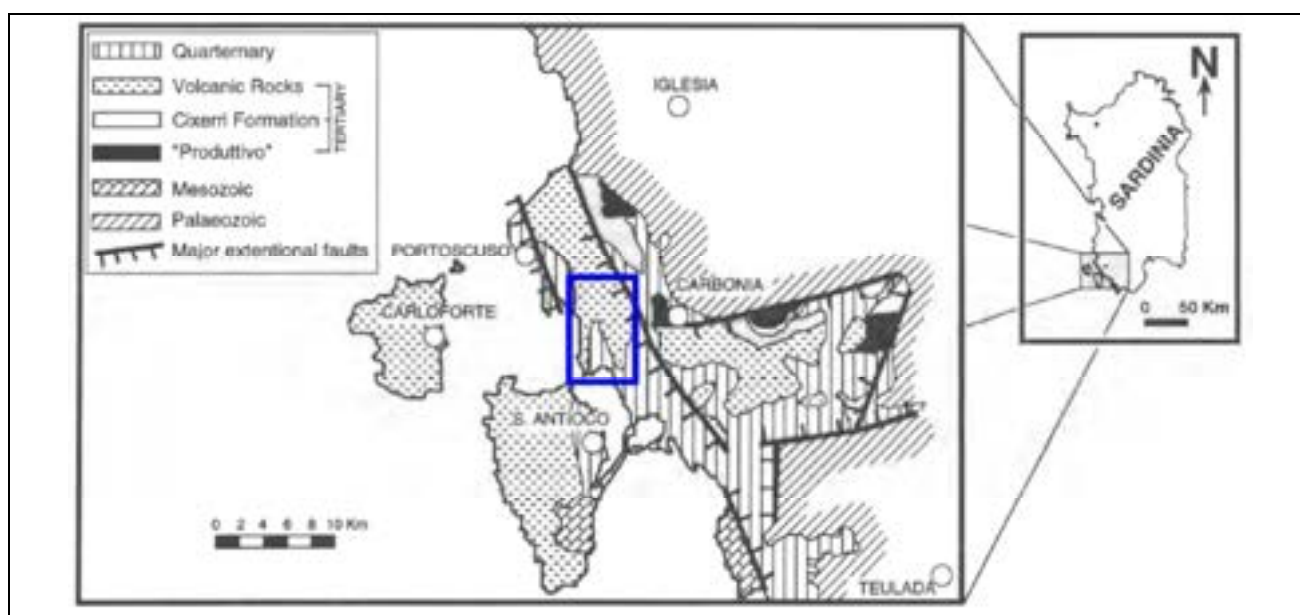


Figura 1. Mappa geologico-strutturale del bacino carbonifero del Sulcis (Dreesen et al., 1997). Il rettangolo nella figura delimita l'area oggetto del presente studio.

### 1.2 Attività di ricerca pregresse

Nel sito oggetto di studio (Figura 1) ricercatori della Sapienza, in collaborazione con ricercatori sia dell'ENEA che della Carbosulci S.p.A, hanno già effettuato nel periodo ottobre 2009-settembre 2010, una serie di ricerche per la definizione dei valori di fondo dei gas (baseline) dei potenziali gas serra (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Di seguito, per illustrare alcuni aspetti salienti dei risultati acquisiti nel primo anno della collaborazione di seguito brevemente riassunti) e che hanno fornito dati indispensabili per il prosieguo della ricerca stessa (ubicazione delle stazioni di monitoraggio) sono riportati alcuni dei grafici inclusi nella relazione del precedente anno. I principali risultati della ricerca effettuata nel periodo ottobre 2009-settembre 2010 possono essere così riassunti.

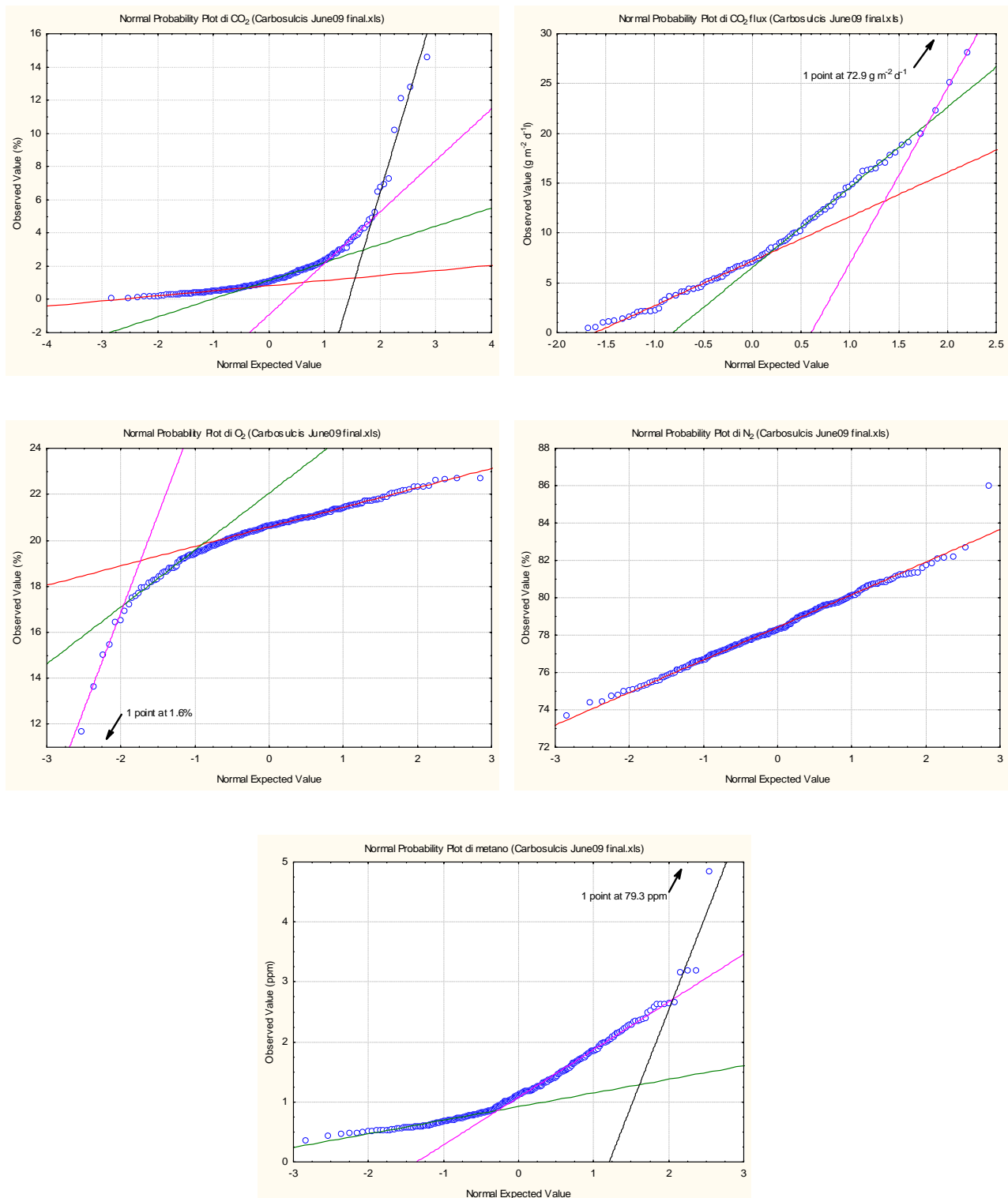
- I valori di flusso della CO<sub>2</sub> sono risultati essere molto bassi rispetto ai valori medi italiani e rientrano nel campo dei flussi legati alle attività biologiche superficiali;
- Anche la maggior parte dei valori di concentrazione della CO<sub>2</sub> nei gas del suolo (0.1 – 2% v/v) sono molto bassi rispetto a quelli osservati nel resto dell'Italia (valori statistici basati su più di 15000 dati raccolti dai ricercatori della Sapienza nell'Italia centro meridionale) e rientrano nel campo dei valori imputabili alla normale attività biologica superficiale. I valori del metano nei gas del suolo, infine, sono simili o inferiori a quelli atmosferici, indicando

che l'origine di questo gas serra è prevalentemente legato agli scambi tra gas del suolo e gas atmosferici;

- Pochissimi campioni hanno mostrato valori di concentrazione di gas, in particolare di He, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, che si discostano dall'andamento generale sopra illustrato. La maggior parte di questi valori anomali sono sparsi sul territorio e sono dovuti probabilmente a caratteristiche peculiari dei suoli stessi, che possono aver influenzato l'attività biologica in tali siti, e/o influenzato la migrazione dei gas stessi. Tali valori anomali possono essere imputati alla tessitura dei suoli, all'umidità degli stessi, alla presenza di sostanza organica, ecc.. Solamente in una località tali anomalie sembrano organizzate secondo una direzione preferenziale (NW – SE) che potrebbe coincidere con uno dei sistemi di fratture più importanti nell'area.

Come premesso, per illustrare quanto riassunto precedentemente e per spiegare i criteri adottati per la selezione dei siti da monitorare (vedere capitoli successivi) sono riportate di seguito alcune figure illustrative riguardanti le classi di valori di alcune delle specie gassose determinate nella prima campagna conoscitiva (Figura 2) e la loro distribuzione areale (Figura 3). Tali grafici sono stati ottenuti rielaborando i dati ottenuti in una campagna di prospezione effettuata in collaborazione con la Carbosulcis S.p.A. nel giugno 2009. Questi dati, oltre 300 analisi, sono stati fondamentali per meglio finalizzare le ricerche relative al primo e secondo anno del presente progetto.

Nella Figura 2 sono riportati alcuni diagrammi statistici illustrativi delle classi di valori dei principali valori di concentrazione e/o di flusso dei gas nei suoli. Tali diagrammi (Normal Probability Plot – NPP) permettono di individuare, con un metodo grafico, le classi dei valori riportati nel diagramma stesso; ogni variazione di pendenza della curva e/o di continuità dei valori indicano, infatti, l'esistenza di una nuova classe di valori. Nella Figura sono riportati i NPP per i seguenti parametri: concentrazione di CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nei gas presenti nei pori interstiziali dei suoli; valori di flusso della CO<sub>2</sub>. Come è possibile osservare ciascuno dei parametri studiati, ad eccezione dell'azoto, mostra l'esistenza di due o più classi di valori. **NPP di N<sub>2</sub>** - Il diagramma relativo all'azoto mostra la presenza di un'unica classe; le variazioni di concentrazioni osservate possono essere imputate alla diluizione dell'azoto di origine atmosferica da parte della CO<sub>2</sub> prodottasi per ossidazione delle sostanze organiche. **NPP di CO<sub>2</sub> e di O<sub>2</sub>** – Il diagramma mostra la presenza di presenza di 3 classi di valori: quella inferiore e quella intermedia comprendono valori di concentrazione, che rientrano quelli prodotti per attività biologica e/o per ossidazione di sostanze organiche; i valori elevati ed anomali possono essere spiegati con un processo di ossidazione di materia organica e/o da attività biologica in luoghi caratterizzati da maggiore umidità, cioè in luoghi dove è più elevata sia l'attività biologica che il decadimento di sostanze organiche. Tali ipotesi sono confermate dall'andamento inverso del NPP dell'ossigeno; questo diagramma mostra infatti un processo di riduzione dell'ossigeno che potrebbe essere imputato al consumo dello stesso per ossidazione della materia organica. La presenza di valori elevati di CO<sub>2</sub> di origine superficiale potrebbe comunque mascherare apporti profondi anche se l'entità di tali apporti è ( e deve) essere di uno o, meglio, più ordini di grandezza inferiori. **NPP del flusso di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>** – Anche in questi casi i valori possono essere divisi in più classi. I valori elevati corrispondono ad aree dove i suoli sono caratterizzati da una maggiore umidità. Cioè in vicinanza di corsi d'acqua o in corrispondenza di aree morfologicamente depresse. Anche questi andamenti sembrano confermare l'esistenza di processi di ossidazione della sostanza organica.



**Figura 2.** Nella figura sono riportati alcuni diagrammi statistici illustrativi delle classi di valori dei principali valori di concentrazione e/o di flusso dei gas nei suoli.



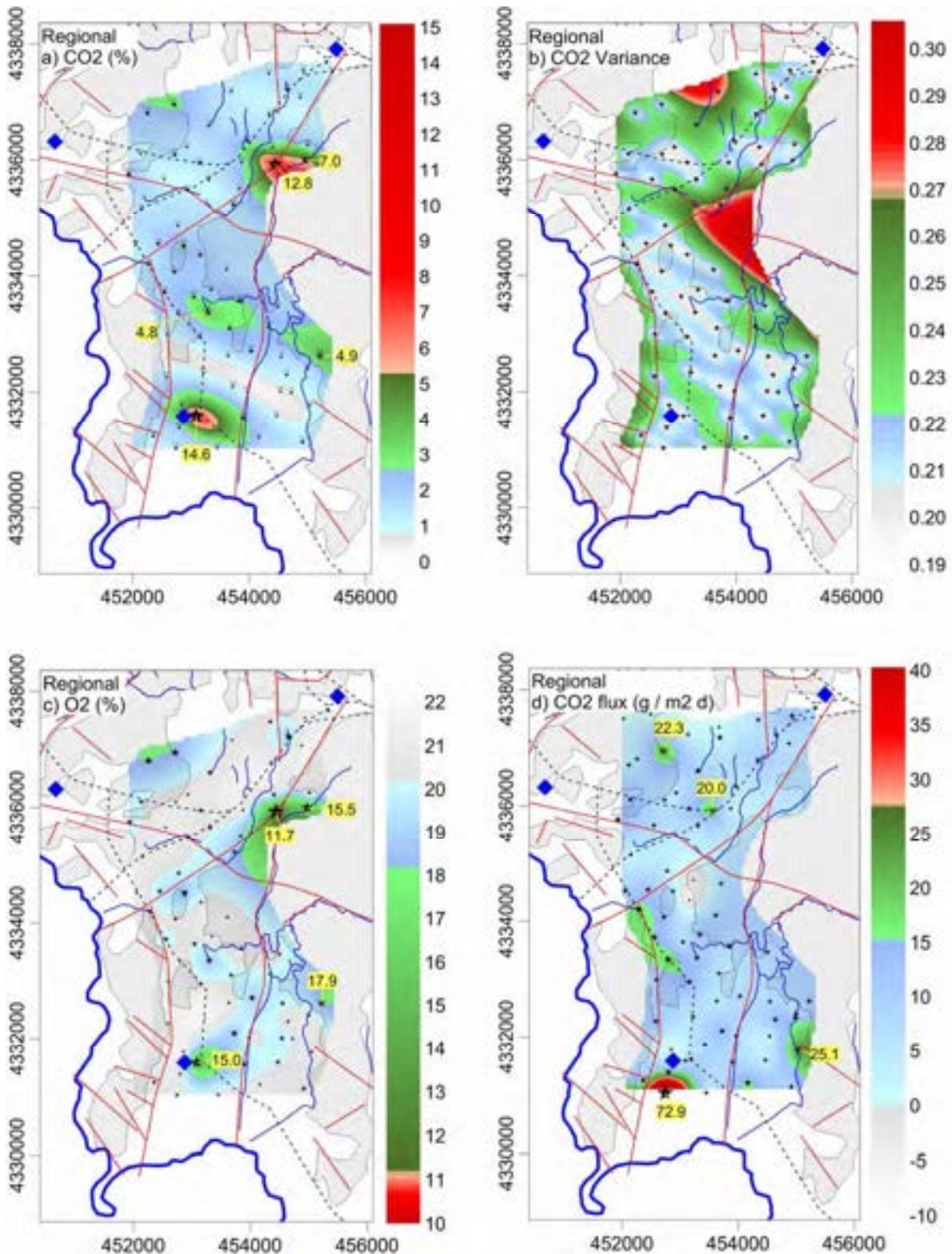


Figura 3. A conferma di quanto detto precedentemente (distribuzione tipo spot (puntuale) dei valori anomali/possibile anomalia con direzione NW-SE) nella figura sono riportate le distribuzioni regionali dei valori di concentrazione nei gas del suolo di CO<sub>2</sub> e della sua Varianza e di O<sub>2</sub> e, infine dei valori di flusso della CO<sub>2</sub>. I valori più elevati dei parametri riportati nelle mappe ricadono in vicinanza di faglie e/o di aree ad elevata umidità.

### 1.3 Obiettivi della ricerca prevista per l'anno 2010-2011

Durante questo anno di ricerca gli obiettivi dell'annualità **2010-2011** sono stati perseguiti nell'ambito della linea di attività A curando principalmente gli aspetti legati al monitoraggio in continuo delle concentrazioni di anidride carbonica.

La possibilità di rilevare velocemente una potenziale perdita di CO2 dal serbatoio profondo è uno degli aspetti più critici legati allo stoccaggio geologico della CO2 prodotta dall'uomo. Infatti, sia legislatori, sia gli operatori tecnici, sia l'opinione pubblica annovera tra le principali problematiche legate a questa tecnica la possibilità che la CO2 iniettata possa fuoriuscire dal serbatoio di stoccaggio. Lo sviluppo di adeguate tecniche di monitoraggio del territorio è quindi una componente chiave per la diffusione su larga scala del CCS come valida opzione per la riduzione delle emissioni di CO2 in atmosfera sia in termini di controllo dei processi in atto, sia in termini di persuasione dell'opinione pubblica circa la sicurezza dello stoccaggio geologico di anidride carbonica.

Il monitoraggio dei siti di stoccaggio può essere fatto utilizzando diversi approcci, molti dei quali già esistenti perché sviluppati per l'esplorazione e lo sfruttamento dei giacimenti petroliferi. Tra questi molti sono del tipo indiretto come la sismica 4D, le indagini elettromagnetiche o il telerilevamento da satellite (Bateson et al., 2008). Purtroppo queste tecniche indirette forniscono spesso chiavi interpretative poco immediate e soprattutto non facilmente comprensibili dall'opinione pubblica. Al contrario, la capacità di sviluppare tecniche di monitoraggio basate su misure dirette, come quelle di tipo geochimico, può contribuire a ottenere uno strumento di monitoraggio unico, più facilmente comprensibile e accettabile anche da parte di non addetti ai lavori. Per questi motivi questo approccio ha ricevuto un'attenzione crescente negli ultimi anni (Annunziatellis et al., 2009).

In questo contesto è inoltre importante sottolineare che mentre i metodi indiretti sono in grado di monitorare aree ampie e possono essere applicabili anche senza una completa conoscenza dell'area d'indagine, i metodi geochimici non possono prescindere dalla determinazione preventiva della *baseline* tipica della zona di stoccaggio e delle sue eventuali variazioni stagionali. In particolare è importante individuare l'eventuale presenza di vie preferenziali di migrazione dei gas endogeni in modo da scegliere l'ubicazione più efficace dei sistemi di monitoraggio geochimico.

**Proprio in considerazione di quanto esposto, appare chiara l'importanza dei risultati ottenuti nei primi anni di ricerca attraverso la prospezione dei gas del suolo, che ha permesso di costruire un quadro esaustivo della *baseline* caratteristica dell'area di studio. Tali risultati, unitamente all'assetto strutturale dell'area a indicazioni della Carbosulcis S.p.A. sono stati alla base della selezione dei siti di monitoraggio ritenuti più idonei.**

Dopo la selezione delle aree di monitoraggio, sono stati avviati accordi specifici con la Carbosulcis S.p.A. sulla base dei quali è stata perfezionata una convenzione per la realizzazione di tutte le opere accessorie necessarie alla messa in posto dei sistemi di misura, e per il perfezionamento di tutto l'iter burocratico/amministrativo necessario alla concessione delle autorizzazioni per l'installazione delle stazioni stesse. La conclusione di questo accordo è stata ritardata dalle modifiche del quadro normativo che regola gli affidamenti d'incarico nelle pubbliche amministrazioni previsti nelle recenti leggi di stabilità. Tale slittamento, che ha permesso di

concludere il contratto solo ad inizio 2011, non ha però inciso sulla tempistica dell'installazione dei sistemi di monitoraggio in quanto si è sovrapposto con i nuovi test di laboratorio descritti nel capitolo seguente.

La prima installazione del sistema di monitoraggio è avvenuta ad aprile 2011, nel primo sito selezionato (stazione 1 – vedi capitolo 1.2.4). La decisione di installare inizialmente un solo sistema di misura è nata dalla necessità di verificare in situ il corretto funzionamento delle stazioni e, soprattutto, di confermare la corretta scelta dell'intervallo di calibrazione per misure effettuate a maggiori profondità rispetto alla studio della baseline.

Il completamento dell'installazione della prima stazione e la messa in posto degli altri due sistemi è avvenuta a settembre 2011. Non è stato possibile completare le *installazioni* prima a causa di problemi burocratico/amministrativi che hanno costretto la Carbosulcis S.p.A. a richiedere un supplemento di autorizzazioni per l'esecuzione dei lavori di preparazione dei siti di monitoraggio.

*È importante sottolineare che le attività finora svolte nell'ambito di questo progetto hanno permesso di costruire qualcosa di probabilmente unico al livello europeo nell'ambito dello studio dei siti di stoccaggio. Sono infatti state acquisite non solo informazioni sulla baseline tipica dell'area di potenziale stoccaggio (distribuzione areale delle concentrazioni di gas del suolo), ma anche poste le basi per la comprensione delle variazioni naturali stagionali di anidride carbonica (monitoraggio in continuo) in una fase di bianco, prima quindi della eventuale iniezione di CO2. Tali informazioni saranno preziosissime in un'ottica di interpretazione dei dati di monitoraggio in caso di reale stoccaggio geologico della CO2 permettendo con adeguate analisi statistiche delle serie temporali di identificare anomalie potenzialmente riconducibili a perdite dal serbatoio da semplici variazioni del sistema naturale. Quanto sviluppato finora e testato su un sistema naturale inalterato è quindi potenzialmente sfruttabile anche in caso di eventuale monitoraggio delle operazioni di stoccaggio e post iniezione in caso di utilizzo degli strati di carbone come vero e proprio serbatoio di stoccaggio e/o dell'acquifero ad essi sottostante sia per quanto riguarda il database acquisito sia per quanto riguarda gli strumenti messi a punto.*

In questo rapporto saranno quindi presentati gli ultimi sviluppi apportati ai sistemi di monitoraggio in continuo nonché i primi dati raccolti dalla prima stazione installata nel Sulcis. I dati raccolti dagli altri due sistemi saranno presentati in un rapporto successivo, che comunque integrerà il rapporto attuale, in quanto la loro acquisizione è appena iniziata e non è ancora possibile eseguire alcuna trattazione statistica dei dati. I primi dati raccolti sembrano confermare il buon esito dei test condotti prima dell'installazione sia per quanto riguarda la sensoristica utilizzata, sia per quel che concerne le procedure di salvataggio e trasmissione dei dati.

Visto l'interesse suscitato dalla proposta di stoccaggio della CO2 nel Sulcis sia a livello nazionale che internazionale, si auspica che le ricerche possano proseguire nel prossimo futuro. Le possibili linee di ricerca potrebbero essere:

- acquisizione dati e trattamento statistico delle serie temporali acquisite;
- sviluppo della rete di monitoraggio in terraferma. Attualmente esistono già esempi di monitoraggio geochimico in Europa, tuttavia essi si basano su una o due stazioni per periodi limitati nel tempo. In alcuni di questi progetti di monitoraggio in corso in Europa ( Asgard (UK), Vedsted (Danimarca), Weyburn (Canada) e, recentemente, in Norvegia) i

ricercatori si avvalgono di singoli sensori e/o di una singola stazione sviluppata dal nostro centro. Le stazioni sviluppate per la Carbosulcis sono ovviamente più evolute rispetto a quelle appena descritte;

- allargamento della rete di monitoraggio alle aree marine (off-shore) per la definizione dei valori naturali di CO<sub>2</sub>, disciolta nelle acque marine, dovuta ad attività biologica in corrispondenza dell'acquifero profondo (>1000m), che nel Sulcis si estende in mare. A similitudine delle stazioni in terraferma queste stazioni potrebbero avere soluzioni tecnologiche avanzate per la trasmissione dei dati in tempo reale via modem acustici.

È importante sottolineare che una rete di monitoraggio così strutturata, in cui andrebbero a coesistere sistemi di misura installati nella zona insatura del terreno, nella falda superficiale e off-shore sarebbe unica nel suo genere e fortemente innovativa per questo tipo di applicazione (CCS).

## 2 ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI OTTENUTI

### 2.1 Revisione e aggiornamento del sistema testato nell'anno precedente

Note introduttive - I test *in situ* condotti nell'ultima parte del precedente periodo di progetto hanno incluso prove dei sensori in ambienti "critici", quali ad esempio il lago di Albano, ciò al fine di verificare:

- il corretto funzionamento generale del sistema di monitoraggio in seguito alla possibile saturazione dei suoli a causa di eventi meteorici;
- la robustezza (capacità di lavorare in condizioni di elevate escursioni di temperatura e pressione) e la versatilità dei sensori sviluppati nel precedente anno (capacità di lavorare in ambienti diversi (in terraferma; in pozzo, in ambienti marini). Per quanto attiene la versatilità dei sensori, è bene ricordare che, a differenza dei sensori commerciali, i sensori sviluppati nel nostro dipartimento possono essere opportunamente "tarati" in funzione del lavoro che devono svolgere;
- la possibilità di usare i sensori sviluppati presso il nostro dipartimento nei pozzi perforati dalla Carbosulcis a profondità elevate e a valori superiori a quelli atmosferici; nelle prime fasi della ricerca, infatti, era stata avanzata l'ipotesi di utilizzare per il monitoraggio uno dei pozzi in perforazione.

Il test condotto nella prima fase della ricerca ha permesso di confermare la corretta funzionalità del sistema in ambienti acquatici (acquiferi; pozzi; ecc.), in particolare per quanto attiene alla gestione degli intervalli di misura e dei tempi di analisi; al rispetto delle procedure di warm-up; alla correttezza della procedura di memorizzazione dei dati sia per quanto riguarda l'uso della sd card interna, sia per quanto riguarda l'upload finale sul server centrale. Ciononostante, e solo per alcune delle sonde utilizzate, i risultati ottenuti durante queste prove di campo, seppur complessivamente coerenti, hanno mostrato alcune deviazioni dal comportamento teorico. alcune "anomalie" che hanno suggerito la necessità di un supplemento di test di laboratorio finalizzato alla comprensione delle cause e alla correzione del problema.

### 2.2 Nuovi test e modifica del sistema di monitoraggio

Poiché la maggior differenza esistente tra gli esperimenti eseguiti in laboratorio ed il test effettuato a diverse profondità nel lago di Albano è la pressione di esercizio, si è ipotizzato che la

causa delle anomalie riscontrate nei dati raccolti fosse proprio legata alla variazione di questo parametro.

I nuovi test, effettuati nel periodo ottobre 2010-febbraio 2011, hanno quindi previsto la possibilità di ricreare in laboratorio le stesse condizioni in cui si è svolto il *field test*. Per questo nuovo tipo di esperimento è stata progettata e costruita una camera iperbarica di piccole dimensioni in cui attraverso canali di ingresso e di uscita è possibile modificare opportunamente sia le condizioni di pressione sia quelle di temperatura (Figura 4).



Figura 4. Camera iperbarica costruita ed utilizzata per i test di laboratorio ad alta pressione. Si osservano il manometro di controllo e i diversi rubinetti per le variazioni delle condizioni di temperature e concentrazione.

I test condotti ripetutamente su ogni sonda per avere una risposta analiticamente significativa hanno confermato che in condizioni di pressione sensibilmente più elevata di quella atmosferica, la risposta del sistema di monitoraggio presenta in alcuni casi un comportamento anomalo strettamente correlabile con le variazioni di pressione; un esempio di tale comportamento è riportato nella Figura 5. Come si osserva dalla figura, infatti, la concentrazione di anidride

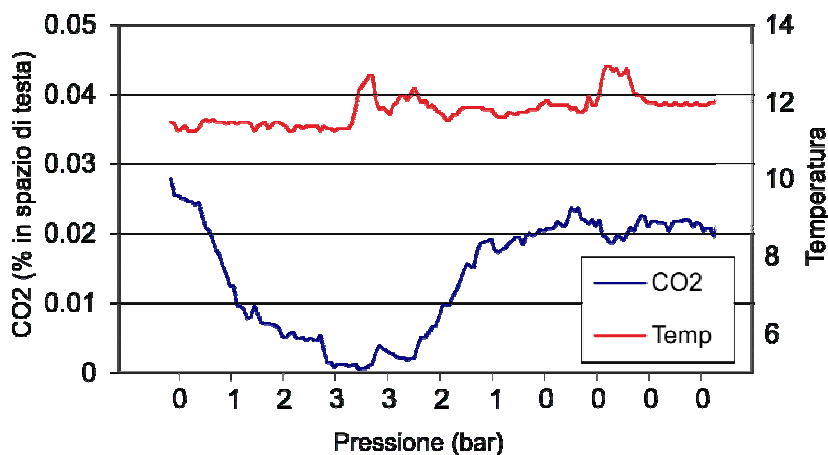


Figura 5. Esempio dell'influenza della pressione sulla concentrazione di CO2 disciolta misurata da alcune sonde durante i nuovi test di laboratorio. È interessante notare come alcune delle sonde testate non presentano questa anomalia.

carbonica misurata scende sensibilmente con l'aumento della pressione nonostante la risposta del sensore sia stata preventivamente calibrata a pressioni ambientali e corretta, tramite opportuni algoritmi, per i successivi incrementi di pressione.

Come già accennato, tale comportamento non è stato rilevato in tutte le sonde testate, ma solo in alcuni casi specifici. Questo particolare, oltre a confermare la criticità del problema, che non presentandosi costantemente rischiava di rendere difficilmente interpretabili i dati raccolti, ha suggerito che l'anomalia poteva essere legata più a un discorso di tipo meccanico relativo al sensore che ad un reale problema di capacità analitica del sensore stesso. Si è inoltre osservato, a conferma di questa ipotesi, che la risposta del sensore si modifica leggermente in caso di piccole deformazioni della camera di misura. È quindi ragionevole pensare che, quando sottoposte a pressioni apprezzabili, alcune delle sonde costruite possano in qualche modo esercitare una pressione diretta sui sensori NDIR alterandone la risposta. Essendo sufficienti deformazioni di piccola entità per interferire con la risposta dei sensori, è facilmente comprensibile che non tutte le sonde abbiano evidenziato lo stesso comportamento. Per verificare questa ipotesi e per sopperire quindi a questa problematica, è stata ridisegnata la parte interna della sonda in cui sono alloggiati i sensori e sono stati condotti nuovi esperimenti per verificarne l'efficacia.

Alcuni dei dati ottenuti nelle numerose prove sono stati utilizzati come esempio in Figura 6. Si osserva che, al contrario di quanto visto per il test di laboratorio condotto utilizzando le sonde non modificate, in questo caso la risposta del sensore sembra non essere influenzata dalle variazioni di pressione evidenziando solo un variabilità di pochi ppm propria del rumore di fondo di qualunque sistema di misura.

Sulla base di questi test, sono state quindi modificate tutte le sonde prodotte ed è stato condotto un nuovo test al lago di Albano (febbraio 2011). Tale test è stato eseguito seguendo gli stessi criteri utilizzati del test effettuato l'anno precedente ed ha quindi previsto il posizionamento di due coppie di sonde ad una profondità di circa 25-30 m per un periodo di 14 giorni. Durante il test una delle due sonde di ogni coppia è stata isolata dall'acqua del lago e immersa in un recipiente contenente acqua arricchita in CO<sub>2</sub> disciolta.

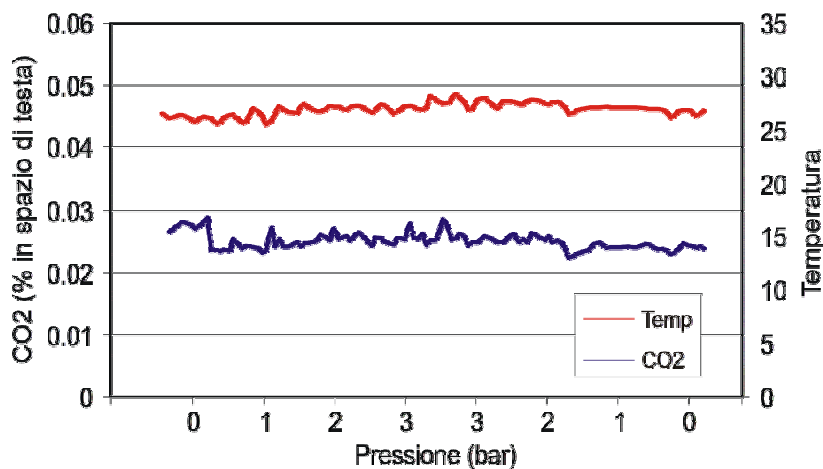


Figura 6. Dopo le modifiche apportate non si osserva più alcuna influenza della pressione sulla risposta del sensore di CO2.

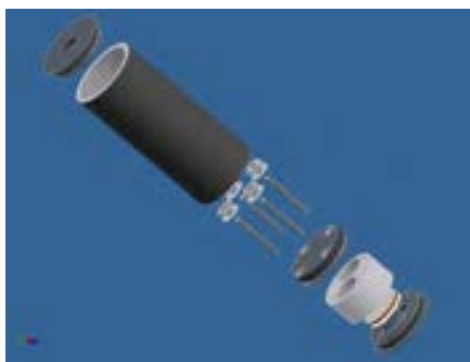
I risultati ottenuti sono risultati analoghi a quelli del precedente test in situ con una buonissima correlazione tra i dati raccolti dal sistema automatico e il risultato dei campioni prelevati *in situ* ed analizzati in laboratorio (tabella I). In questo test, inoltre, nessuna delle sonde testate ha presentato anomalie paragonabili a quelle descritte precedentemente confermando che le modifiche apportate al sistema hanno eliminato definitivamente il potenziale disturbo meccanico prodotto da incrementi significativi di pressione.

**Tabella I.** Risultati test lago di Albano

	CO <sub>2</sub> disciolta	Acqua lago (μmol/L)	Campionatore con acqua arricchita in CO <sub>2</sub> (μmol/L)
Sistema 1	Analisi di laboratorio	36.3	431.4
	Misura automatica	31.2	402.5
Sistema 2	Analisi di laboratorio	35.5	315.6
	Misura automatica	30.9	306.3

### 2.3 Configurazione del sistema di monitoraggio.

Per la costruzione del sistema di monitoraggio definitivo sono state confermate le sonde di piccole dimensioni sviluppate nel precedente periodo di attività (82 mm di diametro x 230 mm di altezza), collegate via cavo ad un'unità centrale (Figura 7). Su tali sonde sono state apportate le modifiche descritte nel paragrafo 2.2 per risolvere i problemi legati alla pressione meccanica subita (non sempre) dai sensori NDIR installati.


**Figura 7.** Schema della sonda di misura.

I sensori NDIR utilizzati (infrarosso non dispersivo), permettono di minimizzare il consumo delle stazioni mantenendo un'elevata qualità del dato sia in termini di stabilità del segnale (assenza di deriva strumentale tipica dei sensori elettrochimici) che di durata. Oltre a queste determinazioni, ogni sonda è in grado di misurare temperatura e pressione atmosferica (o profondità se installate in acqua). La tensione di alimentazione del sistema è 6.4/18V. Le specifiche tecniche delle sonde sono illustrate in tabella II.

**Tabella II.** Caratteristiche tecniche dei sensori utilizzati

parametro	Metodo di misura	Range
CO <sub>2</sub> – sensore 1	Sensore NDIR	0-5%
CH <sub>4</sub> – sensore 1	Sensore NDIR	0-5%
CO <sub>2</sub> – sensore 2	Sensore NDIR	0-10%
Temperatura	Sensore digitale	-10°C / +85°C
Pressione	membrana	15 – 115 KPa (0-60m prof.)

### 2.3.1 Modifica del software del sistema di gestione

Parallelamente ai nuovi test di laboratorio sono inoltre state apportate alcune modifiche sia al firmware di gestione del sistema di monitoraggio sia alla struttura del database sul server centrale. La prima modifica si è resa necessaria per ottimizzare il funzionamento della stazione di monitoraggio collegata ad un numero maggiore di sonde (la configurazione finale prevede 6 sonde per ogni sistema di monitoraggio); la seconda per rendere il database più flessibile ed in grado di lavorare indipendentemente dal numero di parametri registrati.

### 2.3.2 Controllo remoto

La parte di sistema relativa al controllo remoto e al download dei dati acquisiti non ha subito modifiche rispetto a quanto presentato nello precedente periodo di ricerca. La procedura di memorizzazione e upload messa a punto non ha infatti evidenziato alcuna criticità.

Il trattamento dei dati raccolti segue pertanto la procedura già descritta nella precedente relazione:

- i dati raccolti dalle sonde sono memorizzati nell'unità centrale su una sd card;
- i dati memorizzati possono essere trasferiti via modem o LAN dopo ogni campionamento (o dopo ogni serie di campionamenti ad un database ubicato in un server centrale).

Il sistema sfrutta una connessione gprs/umts e prevede che ogni stazione di monitoraggio, caratterizzata da un ID univoco, trasferisca i dati sul medesimo database. Questa possibilità semplifica enormemente le operazioni di gestione ed elaborazione dei dati raccolti da reti di monitoraggio complesse (in questo caso il sistema raccoglierà in un unico database i risultati di 18 diversi punti di misura).



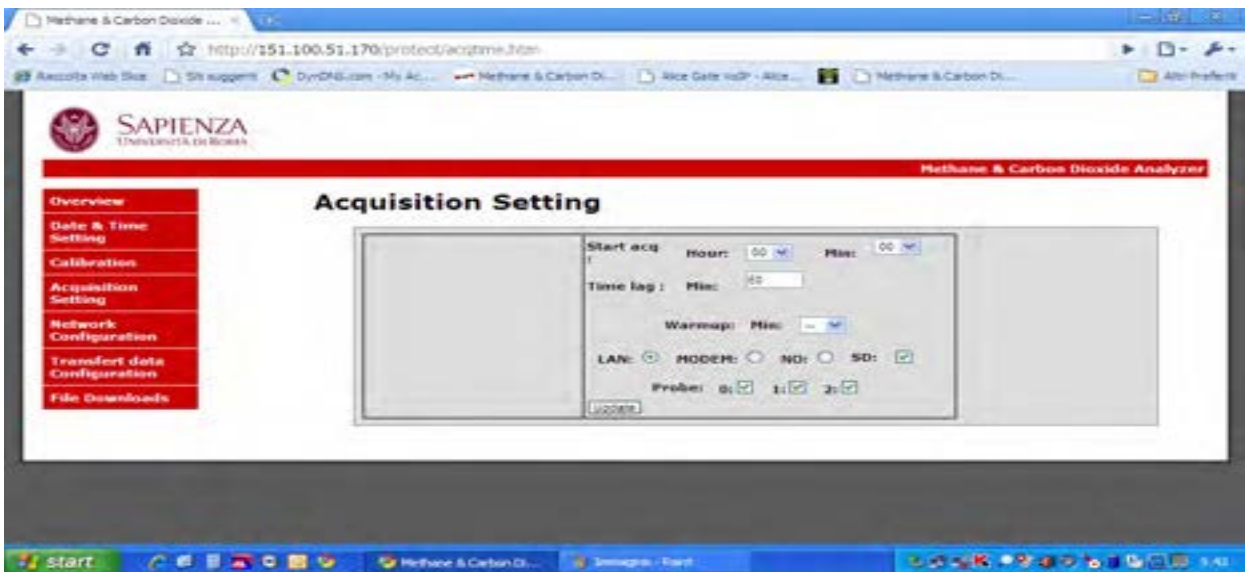


Figura 8. Tramite interfaccia web è possibile modificare velocemente la configurazione delle stazioni di monitoraggio

La Figura 8 mostra, ad esempio, la pagina di configurazione della stazione. È possibile impostare in remoto sia i tempi di misura, sia il numero di acquisizioni giornaliere, sia il tipo di collegamento utilizzato.

Sempre utilizzando lo stesso tipo di interfaccia è possibile scaricare i dati raccolti, calibrare il sistema (Figura 9) e modificare numerose altre impostazioni.

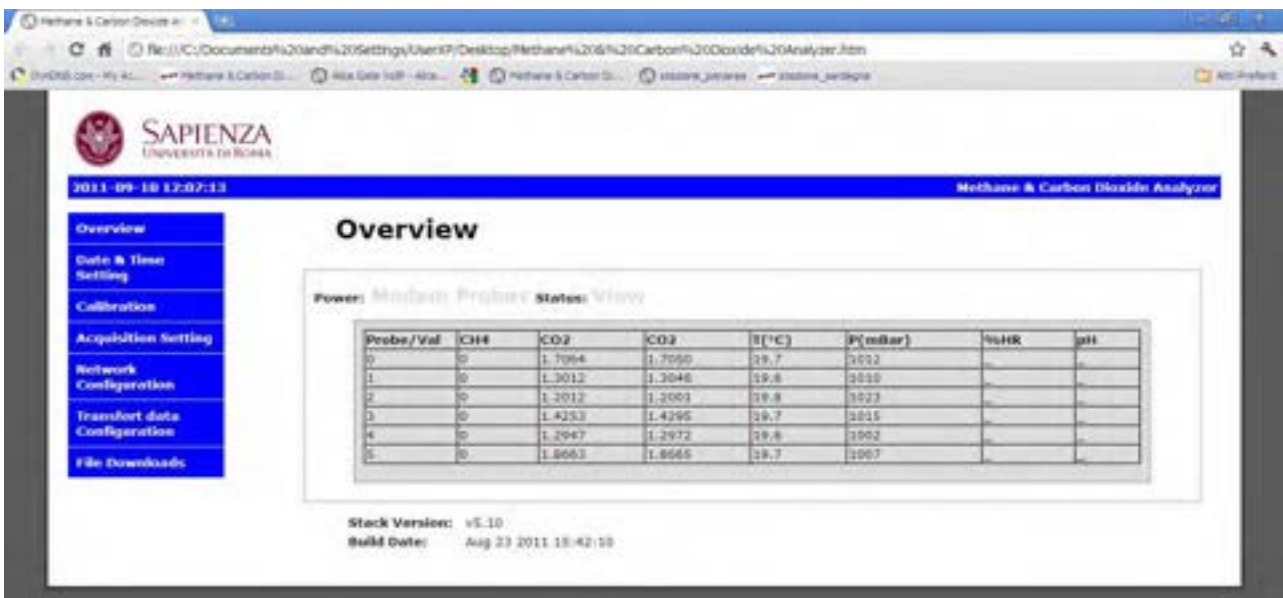


Figura 9. Controllo e gestione delle sonde collegate al sistema di monitoraggio mediante interfaccia web.

### 2.3.3 Firmware

Il firmware utilizzato per la gestione del microcontrollore è stato aggiornato e permette ora un maggiore controllo via web del sistema. La caratteristica più rilevante implementata in questa versione del firmware è legata alla possibilità di intervenire in remoto in caso di anomalia grave del sistema. È possibile ad esempio il reset remoto della stazione di monitoraggio con possibilità di riavvio del sistema in caso di problemi di interrogazione, malfunzionamento di una o più sonde, etc. Tale caratteristica riduce sensibilmente i costi di gestione. .

### 2.3.4 Schema definitivo delle stazioni di monitoraggio

Ultimati i test e verificata la corretta funzionalità del sistema di monitoraggio messo a punto, è stato possibile individuare la configurazione più idonea per il monitoraggio in continuo. Sulla base dell'allegato tecnico del progetto e in accordo con la Carbosulcis S.p.A., è stato quindi possibile progettare la configurazione definitiva dei sistemi sia in termini di numero di punti campionati per singola stazione di monitoraggio, sia in termini di ubicazione dei diversi componenti del sistema di monitoraggio.

Per quanto riguarda il numero di misure effettate da ogni sistema, si è pensato ad un monitoraggio multipoint a diverse profondità (Figura 10 e Figura 11). Il numero di sonde ottimale per questa configurazione è 6. In questo modo, infatti, è potenzialmente possibile monitorare la concentrazione di anidride carbonica in tre diversi punti e a due diverse profondità per ogni punto di misura. Questa configurazione è stata preferita ad un disegno di campionamento in cui le sei sonde sono ubicate tutte alla stessa profondità in quanto nel primo caso è possibile anche una stima del flusso di anidride carbonica calcolato sulla base del gradiente di concentrazione alle due diverse profondità e al coefficiente di diffusione della CO<sub>2</sub> proprio del tipo di suolo/roccia presente.

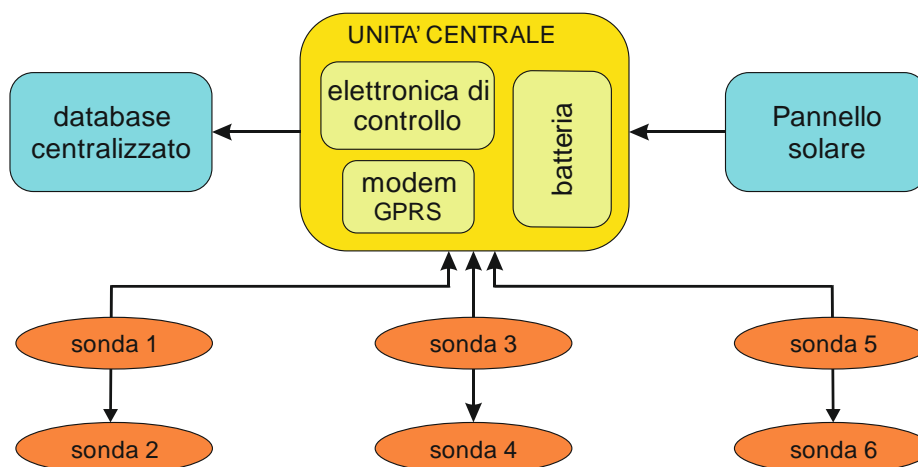


Figura 10. Diagramma a blocchi raffigurante lo schema di funzionamento delle stazioni di monitoraggio.

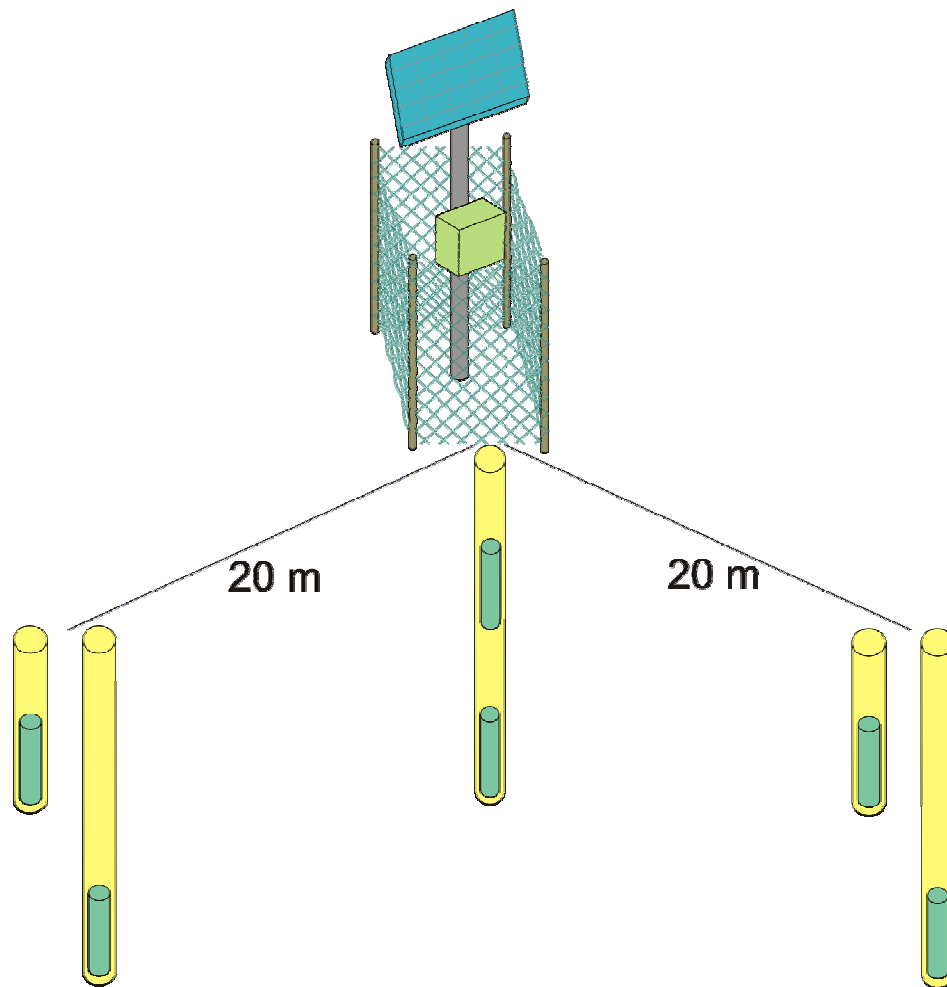


Figura 11. Le 6 sonde collegate ad ogni stazione di monitoraggio sono posizionate ad una distanza di 20 metri l'una dall'altra e a due diverse profondità (3 e 5 metri).

#### 2.4 Installazione in situ

Le prime operazioni per l'installazione in situ del sistema di monitoraggio sono state effettuate il 29 aprile, dopo la conferma da parte di Carbosulcis S.p.A. che le perforazioni necessarie all'ubicazione delle sonde erano state correttamente ultimate.

Inizialmente è stata prevista l'installazione di un solo sistema di monitoraggio con 3 punti di misura. Tale scelta è stata suggerita dalla necessità di verificare sul posto che l'intervallo di calibrazione utilizzato per il monitoraggio sulla base dei risultati ottenuti in superficie fosse corretto e che, nelle condizioni presenti in situ, non si presentassero problemi imprevisti. Durante questa installazione il sito non era completamente ultimato (Figura 17) ed è stato quindi possibile mettere in posto e testare il sistema, senza però il fissaggio definitivo dell'unità centrale e del pannello solare. Essendo necessario per il completamento dell'installazione attendere il completo consolidamento del cemento di fissaggio dei pali di sostegno, il perfezionamento di tali operazioni è stato curato direttamente dai tecnici della Carbosulcis S.p.A., adeguatamente istruiti per il corretto collegamento di tutte le componenti.



**Figura 12. Primo intervento di installazione del sistema di monitoraggio 1 avvenuto in data 29 aprile 2011.**

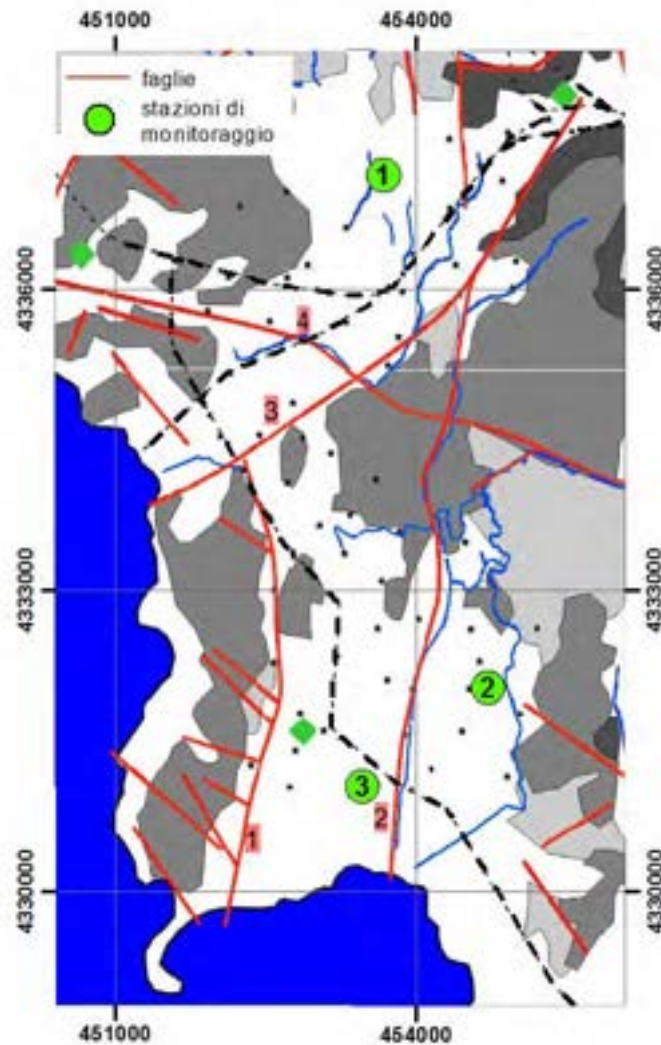
Purtroppo, nonostante la Carbosulcis S.p.A. avesse provveduto come da contratto all'espletamento di tutto l'iter burocratico necessario ad ottenere i necessari permessi di installazione, la messa in esercizio del sistema ha subito un rallentamento legato proprio ad ulteriori permessi richiesti dalle autorità locali. La conclusione di questo supplemento di adempimenti burocratico-amministrativi si è protratto per circa 3 mesi consentendo alla Carbosulcis S.p.A. di completare l'installazione solo nella seconda metà di agosto (Figura 13).

L'installazione non ha presentato problemi e il sistema ha immediatamente iniziato a funzionare correttamente misurando la concentrazione di anidride carbonica ogni 2 ore e aggiornando il database presente sui nostri server ogni 4 misure. Le verifiche effettuate hanno quindi confermato il corretto funzionamento sia della parte analitica sia della parte di memorizzazione e trasmissione dei dati raccolti.



**Figura 13. Installazione finale del sistema avvenuta ad agosto 2011.**

Le concentrazioni misurate si sono mostrate in linea con quanto previsto dopo le indagini precedenti e, considerando il corretto funzionamento del primo sistema installato, nel mese di settembre è stata completata la rete di monitoraggio che è attualmente costituita da 3 stazioni di misura equipaggiate complessivamente con 18 sonde. La Figura 14 mostra l'ubicazione dei tre sistemi di monitoraggio.



**Figura 14.** Ubicazione dei tre sistemi di monitoraggio. Ognuno dei sistemi è equipaggiato con 6 sonde di misura. L'ubicazione delle stazioni di misura è stata effettuata tenendo sia dei parametri morfologici aree elevate verso aree depresse – lineamenti di faglie, come spiegato nel testo.

2.4.1 Risultati monitoraggio

È possibile mostrare i risultati di tre settimane di monitoraggio relative al primo sistema installato. Per gli altri due sistemi, data la recentissima installazione, non è ancora disponibile un set di dati sufficientemente lungo (Figura 15, Figura 16 e Figura 17).

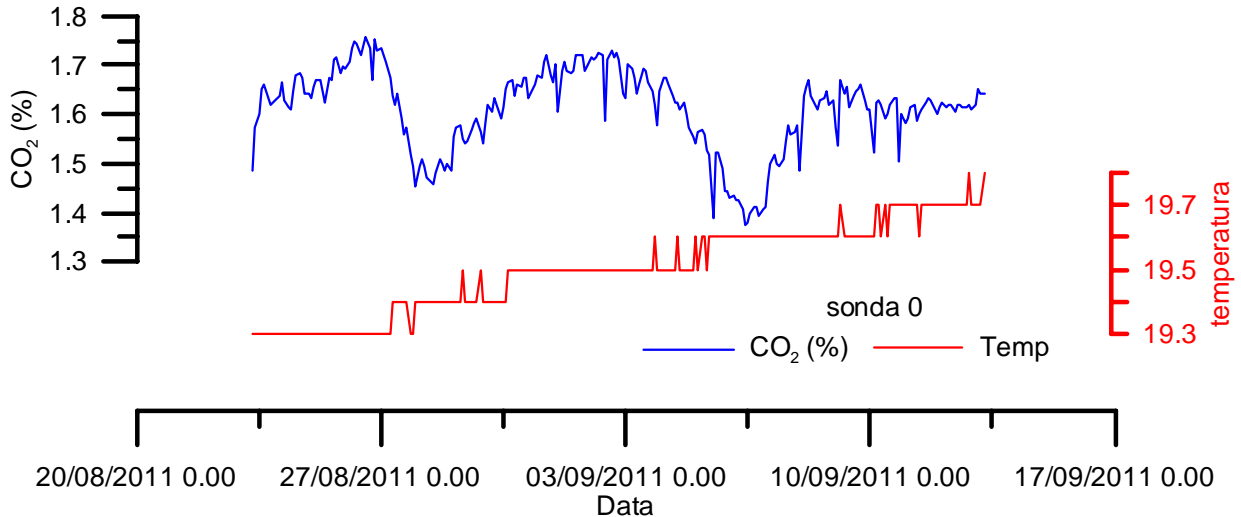


Figura 15. Concentrazioni di anidride carbonica e determinazione della temperatura relativa a tre settimane di monitoraggio del sito 1 (sonda 0 ubicata a 5 metri di profondità a 20 metri di distanza dall'unità centrale).

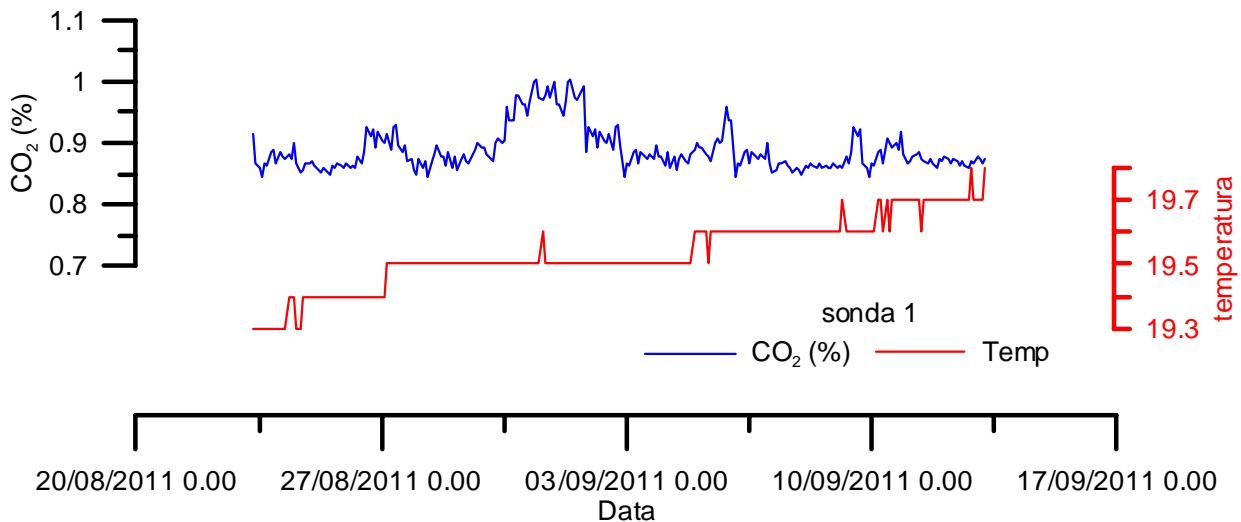
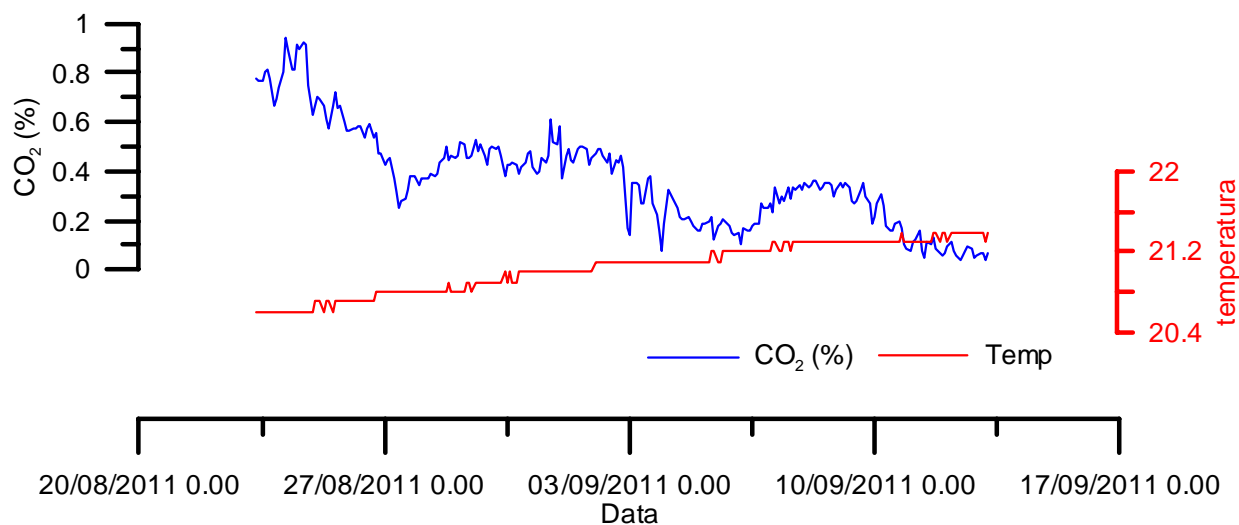


Figura 16. Concentrazioni di anidride carbonica e determinazione della temperatura relativa a tre settimane di monitoraggio del sito 1 (sonda 1 ubicata a 5 metri di profondità in prossimità dell'unità centrale).



**Figura 17. Concentrazioni di anidride carbonica e determinazione della temperatura relativa a tre settimane di monitoraggio del sito 1 (sonda 2 ubicata a 3 metri di profondità in prossimità dell'unità centrale).**

I risultati ottenuti mostrano il corretto funzionamento del sistema che ha raccolto senza interruzioni i dati dal momento in cui è stato possibile attivarlo. Si osserva la diversa temperatura che caratterizza la sonda 2, ubicata a circa tre metri di profondità, rispetto alle sonde 0 e 1 che invece sono ubicate a circa 5 metri di dal piano campagna. La differenza rilevata è di circa un grado. Si osserva inoltre che la sonda 2, ubicata nello stesso piezometro della sonda 1 ma a profondità minore, mostra una concentrazione di anidride carbonica minore rispetto alla sonda più profonda. Tale sonda mostra inoltre una variabilità più elevata con una deviazione standard pari a 0.2 (tabella I). Nella tabella sono riportati anche i principali parametri statistici descrittivi relativi alla pressione atmosferica e si osserva che non è stato possibile effettuare alcuna determinazione sul metano in quanto questo gas è sempre stato al di sotto del limite di sensibilità strumentale.

Tabella

	Parametro	misure	media	mediana	minimo	massimo	QI	QS	Dev.St.
sonda 0	CO2-5%	252	1.61	1.62	1.37	1.76	1.57	1.67	0.08
	CH4	252	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	T	252	19.50	19.50	19.30	19.80	19.40	19.60	0.13
	P	252	1009.6	1010	1009	1011	1009	1010	0.50
sonda 1	CO2-5%	252	0.89	0.88	0.84	1.00	0.87	0.90	0.04
	CH4	252	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	T	252	19.53	19.50	19.30	19.80	19.50	19.60	0.11
	P	252	1012.5	1010	1009	1017	1010	1016	2.98
sonda 2	CO2-5%	252	0.37	0.36	0.04	0.94	0.20	0.48	<b>0.20</b>
	CH4	252	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	T	252	21.04	21.10	20.60	21.40	20.80	21.30	0.25
	P	252	1006.6	1006	1002	1015	1005	1008	2.84

E' inoltre interessante osservare che, seppur con livelli misurati di anidride carbonica sostanzialmente diversi, il trend generale evidenziato dalla sonda 0 e la dalla sonda 2, ubicate a circa 20 metri di distanza una dall'altra è paragonabile (Figura 18). Tale risultato è incoraggiante in

un'ottica di correlabilità dei dati raccolti dai diversi punti di misura quando la disponibilità di un numero maggiore di dati raccolti in un ampio intervallo temporale renderà possibile l'analisi statistica delle serie temporali.

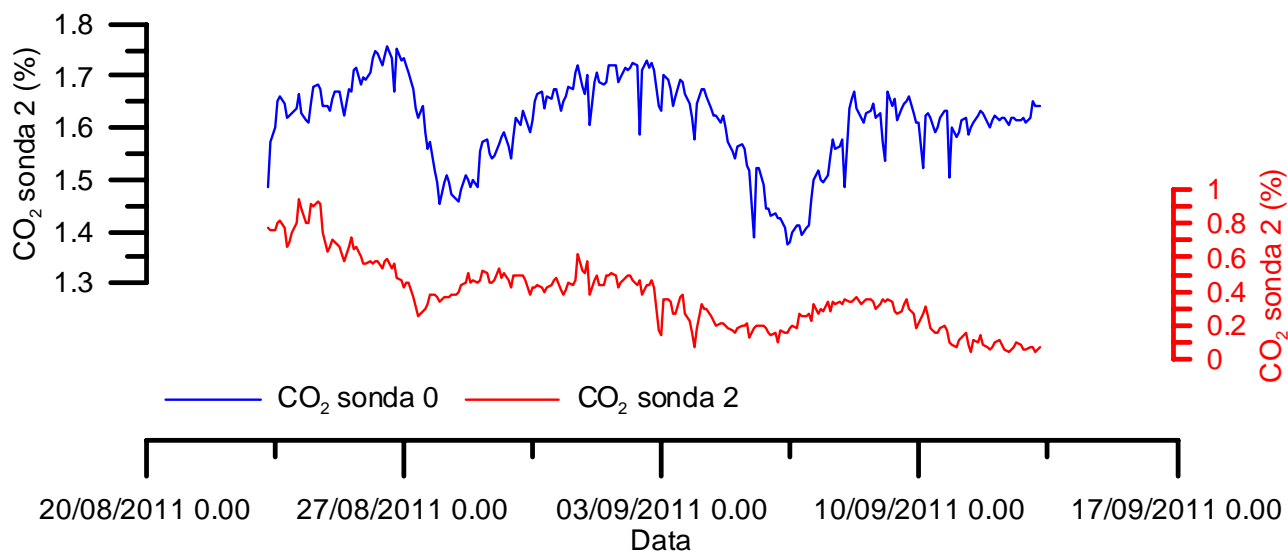


Figura 18. Confronto tra la concentrazioni di anidride carbonica misurate dalla sonda 0 e dalla sonda 2.

I dati raccolti, quando avranno abbracciato un intervallo temporale di almeno un anno (quattro stagioni) andranno a costituire il database di riferimento delle variazioni stagionali tipiche dell'aria di studio che, unitamente ai dati raccolti con la prospezione dei gas del suolo descritta nei precedenti periodi di attività, garantirà la completa determinazione della *baseline* tipica dell'area contribuendo ad una corretta interpretazione dei dati in caso di monitoraggio applicato a reali operazioni di stoccaggio geologico di anidride carbonica.

### 2.5 Sviluppi Futuri

Nel successivo periodo di ricerca è presumibile che i sistemi installati non avranno necessità di interventi di manutenzione periodica. Saranno quindi effettuati interventi ad hoc solo nel caso in cui imprevisti malfunzionamenti rendano necessari interventi di manutenzione straordinaria.

L'attività di ricerca sarà quindi principalmente dedicata alla raccolta al controllo e all'elaborazione statistica dei dati acquisiti dalle 18 sonde. Particolare cura sarà dedicata proprio alla fase di elaborazione e di controllo della qualità del dato attraverso l'applicazione di tecniche già utilizzate per l'analisi di serie storiche (vedi rapporto precedente) nonché mediante la sperimentazione di nuovi approcci metodologici. Saranno infine effettuate analisi multivariate per verificare l'eventuale correlazione tra parametri diversi.

Si prevede inoltre, qualora gli accordi lo consentano, di implementare ulteriormente la rete di monitoraggio con l'installazione di altre stazioni di misura con particolare interesse verso la possibilità di installazione di stazioni di monitoraggio off-shore. Tali sistemi sarebbero infatti molto utili in un ottica di stoccaggio geologico di anidride carbonica in acquiferi profondi sia in pozzo sia off-shore. La possibilità di avere a disposizione una rete di monitoraggio così estesa e in grado di lavorare indifferente in ambiente on-shore e off-shore sarebbe unica e assolutamente innovativa sia in ambito nazionale che internazionale.



### 3 PRINCIPALI SOGGETTI COINVOLTI

Il presente lavoro è stato condotto dal CERI e dal Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Roma "La Sapienza" in collaborazione con la Carbosulcis S.p.A.

Le attività hanno visto la partecipazione del Prof. Salvatore Lombardi (coordinatore), della Prof.ssa Sabina Bigi e della Sig.ra Anna Baccani (tecnico di laboratorio). Hanno inoltre partecipato alla ricerca in qualità di collaboratori il Dott. Stanley Beaubien, il Dott. Giancarlo Ciotoli che hanno curato la parte organizzativa e di elaborazione statistica dei dati; il Dott. Aldo Annunziatellis, il Dott. Stefano Graziani che hanno curato la parte relativa al monitoraggio in continuo. Un contributo notevole per la scelta dei siti di monitoraggio, la messa in opera delle stazioni stesse e il contributo sulle conoscenze geologiche e geochimiche dell'area è stato fornito dal Dr. Fabrizio Pisanu della Carbosulcis S.p.A., così come è stata fondamentale per la realizzazione dell'intero progetto la stretta collaborazione instaurata con il Ing. Paolo Deiana dell'ENEA.

### 4 MODIFICHE E VARIANTI AL PROGETTO

Rispetto a quanto ipotizzato nel precedente rapporto, in cui si prevedeva l'installazione di due sistemi di misura in continuo, sono state realizzate ed installate tre stazioni di monitoraggio ciascuna fornita di sistema di alimentazione, di raccolta trasmissione dei dati in tempo reale e di 6 sensori (per un totale di 18 sensori) ubicati a diversa profondità e distanza dalla stazione di raccolta dati. I sensori sono ubicati a coppie a profondità diverse, ciò per permettere oltre alle misure di concentrazione anche il calcolo dei flussi di anidride carbonica e, in caso di eventuali risalite di fluidi profondi, di metano. L'incremento del numero di stazioni rispetto a quelle previste è stato possibile anche per i ritardi amministrativi, tra l'altro non previsti, quali ad esempio il ritardato perfezionamento della convenzione con Carbosulcis S.p.A. per la realizzazione delle opere logistiche necessarie alla messa in posto dei sistemi di monitoraggio. Tali ritardi hanno permesso di poter dedicare alla fase preparatoria e di laboratorio più tempo che è stato impiegato da un lato al perfezionamento delle stazioni stesse, alla taratura dei sistemi di misura, ecc. (vedi capitoli precedenti) dall'altro alla costruzione di un numero maggiore di sensori e di stazioni. In questo modo è stato possibile installare diciotto sonde di misura in luogo delle dodici prima previste, con la possibilità di costruire una banca dati più completa e funzionale alla determinazione dei valori di fondo (valori di fondo della CO2 di origine biologica) dell'area di studio.

### 5 BIBLIOGRAFIA

Alexander, M., 1977, *Introduction to Soil Microbiology*: New York, John Wiley and Sons, 467 p.

Amundson, R.G., and Davidson, E.A., 1990, Carbon dioxide and nitrogenous gases in the soil atmosphere: *J. Geochem. Explor.*, v. 38, p. 13-41.

Annunziatellis, A., Beaubien, S.E., Bigi, S., Ciotoli, G., Coltella, M., and Lombardi, S., 2008, Gas migration along fault systems and through the vadose zone in the Latera caldera (central Italy): Implications for CO2 geological storage: *Int. J. Greenhouse Gas Control*, v. 2/3, p. 353-372.

Annunziatellis, A., Ciotoli, G., Lombardi, S., and Nolasco, F., 2003, Short and Long Term Gas Hazard: The Release of Toxic Gases in the Alban Hills Volcanic Area (Central Italy): *Journal of Geoch. Expl.*, v. 77, p. 93-108.

Beccaluva, L., and Civetta, L., 1985, Geochronology in Sardinia: results and problems: *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.*, v. 40, p. 57- 72.

Bogner, J., 2003, Global methane emissions from landfills: new methodology and annual estimates 1980-1996: *Global Biogeochemical Cycles*, v. 17, p. doi:10.1029/2002GB001913.

Butt, C.R.M., and Gole, M.J., 1985, Helium in soil and overburden gas as an exploration pathfinder - an assessment: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 24, p. 141-173.

Ciotoli, G., Della Seta, M., Del Monte, M., Fredi, P., Lombardi, S., Lupia Palmieri, E., and Pugliese, F., 2003, Morphological and geochemical evidence of neotectonics in the volcanic area of Monti Vulsini (Latium, Italy): *Quaternary International*, v. 101-102, p. 101-113.

Ciotoli, G., Guerra, M., Lombardi, S., and Vittori, E., 1998, Soil gas survey for tracing seismogenic faults: A case study in the Fucino basin, central Italy: *Journal of Geophysical Research*, v. 103, p. 23,781-23,794.

Darling, W.G., 1998, Hydrothermal hydrocarbon gases: 1, Genesis and geothermometry: *Applied Chemistry*, v. 13, p. 815-824.

Di Filippo, M., Lombardi, S., Nappi, G., Reimer, G.M., Renzulli, A., and Toro, B., 1999, Volcano-tectonic structures, gravity and helium in geothermal areas of Tuscany and Latium (Vulsini volcanic district), Italy: *Geothermics*, v. 28, p. 377-393.

Dreesen, R., Bossiroy, D., Swennen, R., Thorez, J., Fadda, A., Ottelli, L., and Keppens, E., 1997, A depositional and diagenetic model for the Eocene Sulcis coal basin of SW Sardinia, in Gayer, R., and Pegek, J., eds., *European Coal Geology and Technology*, Geological Society of London Special Publication, no. 125, p. 49-75.

Elberling, B., 2003, Seasonal trends of soil CO<sub>2</sub> dynamics in a soil subject to freezing: *Journal of Hydrology*, v. 276, p. 159-175.

Etiopio, G., and Klusman, R., 2002, Geologic emissions of methane to the atmosphere: *Chemosphere*, v. 49, p. 777-789.

Fukuda, H., Ogawa, T., and Tanase, S., 1993, Ethylene production by micro-organisms, in Rose, A.H., and Wilkinson, J.F., eds., *Advances in microbial physiology*, Volume 35.

Granieri, D., Chiodini, G., Marzocchi, W., and Avino, R., 2003, Continuous monitoring of CO<sub>2</sub> soil diffuse degassing at Phlegraean Fields (Italy): influence of environmental and volcanic parameters: *Earth and Planetary Science Letters* v. 212, p. 167-179.

Gregory, R.G., and Durrance, E.M., 1985, Helium, carbon dioxide and oxygen soils gases: small-scale variations over fractured ground: *Journal of Geochemical Exploration* v. 24, p. 29-49.

Hinkle, M., 1994a, Environmental conditions affecting concentrations of He, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in soil gases,: *Applied Geochemistry*, v. 9, p. 53-63.

Hinkle, M.E., 1994b, Environmental conditions affecting concentrations of He, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in soil gases: *Applied Geochemistry*, v. 9, p. 53-63.

Hubbard, R.M., Ryan, M.G., Elder, K., and Rhoades, C.C., 2005, Seasonal patterns in soil surface CO<sub>2</sub> flux under snow cover in 50 and 300 year old subalpine forests: *Biogeochemistry* v. 73, p. 93-107.

Hutchinson, G.L., and Livingston, G.P., 1993, Use of chamber systems to measure trace gas fluxes, *Agricultural ecosystem effects on trace gases and global climate change*, Volume ASA Special Publication, n.55.

Hutsch, B.W., 2001, Methane oxidation in non-flooded soils as affected by crop production: *European Journal of Agronomy*, v. 14, p. 237-260.

Jassal, R., Black, A., Novak, M., Morgenstern, K., Nestic, Z., and Gaumont-Guay, D., 2005, Relationship between soil CO<sub>2</sub> concentrations and forest-floor CO<sub>2</sub> effluxes: *Agricultural and Forest Meteorology*, v. 130, p. 176-192.

Jones, V.T., Matthews, M.D., and Richers, D.M., 2000, Light hydrocarbons for petroleum and gas prospecting. , in Hale, M., ed., *Geochemical Remote Sensing of the Sub-Surface.*, Volume 7: *Handbook of Exploration Geochemistry*: Amsterdam, Elsevier.

- Klusman, R.W., 2003, Evaluation of leakage potential from a carbon dioxide EOR / sequestration project: *Energy Conversion And Management*, v. 44, p. 1921-1940.
- Massmann, J., and Farrier, D.F., 1992, Effects of Atmospheric Pressures on Gas Transport in the Vadoze Zone: *Water Resources Research*, v. 28, p. 777-791.
- Mulshaw, S.C., 1996, A critical evaluation of the use of hydrocarbon gases in rocks as a pathfinder for base-metal mineralisation in Shannonbridge, central Ireland: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 56, p. 265-277.
- Oldenburg, C.M., Lewicki, J.L., and Hepple, R.P., 2003, Near-surface monitoring strategies for geologic carbon dioxide storage verification.
- Ouyang, Y., and Zheng, C., 2000, Surficial processes and CO<sub>2</sub> flux in soil ecosystem: *Journal of Hydrology*, v. 234, p. 54-70.
- Poli, L., and Rosi, M., 2005, Rheomorphic structures in a high-grade ignimbrite: The Nuraxi tuff, Sulcis volcanic district (SW Sardinia, Italy): *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 142, p. 11 - 28.
- Reimer, G.M., and Bowles, C.G., 1990, Regional soil-gas helium distribution of the Ely and Delta 1°x2° quadrangles, Basin and range Province: *Journal of Geochemical Exploration* v. 38, p. 193-203.
- Rogie, J.D., Kerrick, D.M., Sorey, M.L., Chiodini, G., and Galloway, D.L., 2001, Dynamics of carbon dioxide emission at Mammoth Mountain, California: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 188, p. 535-541.
- Sinclair, A.J., 1991, A fundamental approach to threshold estimation in exploration geochemistry: probability plots revisited.: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 41, p. 1-22.
- Stein, L.Y., and Yung, Y.L., 2003, Production, isotopic composition, and atmospheric fate of biologically produced nitrous oxide: *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, v. 31, p. 329-356.
- Vigliotti, L., and Langenheim, V.E., 1998, When did Sardinia stop rotating? New palaeomagnetic results: *Terra Nova*, v. 7, p. 424- 435.
- Yang, S.F., and Hoffman, N.E., 1984, Ethylene Biosynthesis and its Regulation in Higher Plants: *Annual Review of Plant Physiology*, v. 35, p. 155-189.