



Ricerca di Sistema elettrico

Monitoraggio e caratterizzazione geochimica dell'area del bacino carbonifero del Sulcis

A. Plaisant, V.G. Anardu
S. Bigi, M.-C. Tartarello, L. Ruggiero

MONITORAGGIO E CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA DELL'AREA DEL BACINO CARBONIFERO DEL SULCIS

A. Plaisant, V.G. Anardu, (Sotacarbo S.p.A.)

S. Bigi, M.-C. Tartarello, L. Ruggiero (CERI-Università La Sapienza, Roma)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: B "Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio"

Progetto: B.2 "Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'uso di combustibili fossili"

Obiettivo: "Produzione di energia elettrica da combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂"

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Produzione di energia elettrica da combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂"

Responsabile scientifico ENEA: Paolo Deiana

Responsabile scientifico Sotacarbo: Enrico Maggio

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
1 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2 ALLEGATI.....	8

Sommario

Questo lavoro si inserisce nell'ambito dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico, Piano Annuale di Realizzazione 2015, relativamente al tema di ricerca B.2 "Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'uso di combustibili fossili" e riguarda le attività c.3 "Monitoraggio geochimico dell'area del bacino del Sulcis".

Lo studio si inquadra nello studio delle condizioni di baseline nel Bacino del Sulcis, già avviato diversi anni prima. In questa fase di lavoro, su dei pozzi distribuiti in tutta l'area, sono state campionate ed analizzate le acque per determinarne le concentrazioni dei gas disciolti.

Considerata la variabilità spaziale e temporale delle concentrazioni dei gas disciolti, si è reso necessario installare nei pozzi alcune sonde per il monitoraggio in continuo (GasPro), sviluppate dal personale CERI-Sapienza dei parametri di interesse.

1 Introduzione

L'area del Sulcis (Sardegna sudoccidentale) è stata oggetto negli ultimi anni di ricerche sulla cattura e sullo stoccaggio dell'anidride carbonica.

Le ricerche della Sotacarbo S.p.A., impegnata nello sviluppo di tecnologie per la cattura e stoccaggio, gli studi condotti dalla Carbosulcis S.p.A. nel potenziale recupero di metano da carbone (ECBM) e gli studi teorici sul possibile stoccaggio geologico in carbonati con copertura impermeabile svolti da diversi gruppi di ricerca italiani ed europei, hanno fatto sì che il Sulcis diventasse un'importante area di ricerca internazionale sul CCS. Per assicurare che i parametri rilevati siano effettivamente il risultato dell'esperimento e non variazioni naturali del sistema geologico, idrogeologico e bio-chimico che si sta monitorando, è stato effettuato lo studio della baseline per stabilire le condizioni di partenza che consentirà la corretta interpretazione dei risultati.

In questo lavoro è riportata la parte dello studio che si sta portando avanti nel bacino del Sulcis da diversi anni, volto alla determinazione delle condizioni di baseline. In questa fase di lavoro, sono state campionate ed analizzate le acque di 47 pozzi distribuiti su tutta l'area, per determinarne le concentrazioni dei gas disciolti. Questi includono CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, O₂, N₂ ed He. Tra questi, particolarmente interessanti sono i valori di concentrazione di CO₂ e CH₄, correlabili alla presenza di minerali carbonatici e di materia organica nell'acquifero.

Per la variabilità spaziale e temporale delle concentrazioni dei gas disciolti si è ritenuto opportuno installare in alcuni pozzi distribuiti nell'area in studio 10 sonde per il monitoraggio in continuo (GasPro), sviluppate dal personale CERI-Sapienza. Queste sonde misurano la temperatura dell'acqua e la pCO₂, e due di esse sono prototipi di sonda equipaggiate con sensori di CH₄ e pH.

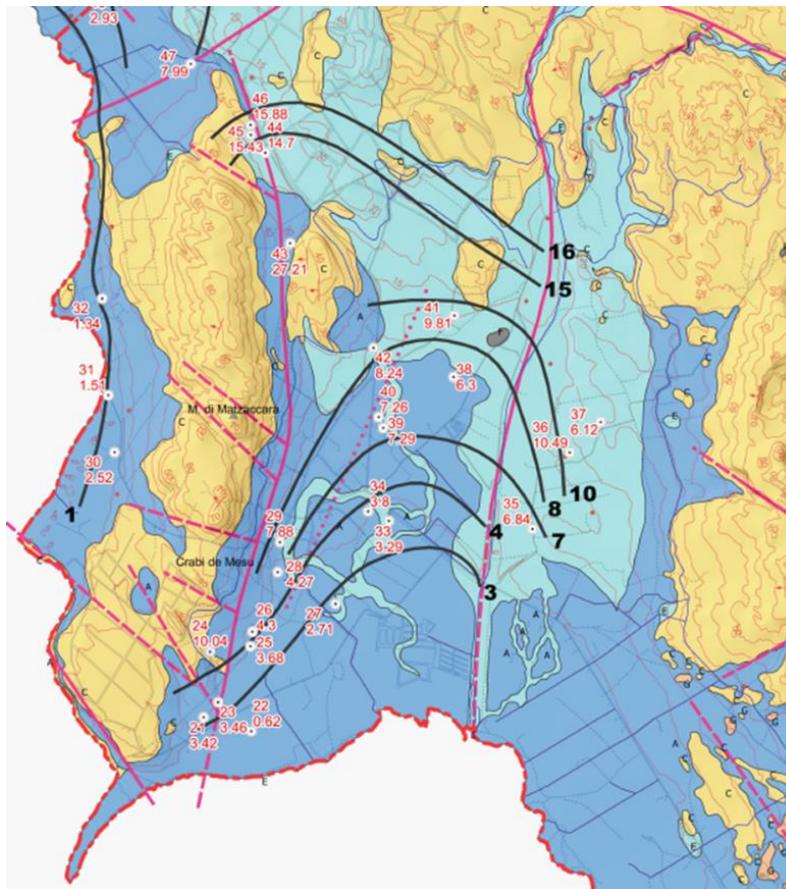


Figura 1 – Superficie piezometrica della falda superficiale nei sediment olocenici; è evidente un flusso verso SW. (per gentile concessione di Sotacarbo S.p.A.).

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Lo studio, condotto nel Sulcis nel 2016, è rivolto al monitoraggio continuo e discontinuo dei gas disciolti per stabilirne gli aspetti geochimici dei gas e della loro variabilità spaziale e temporale.

Per stabilire i criteri minimi per i futuri esperimenti in quest'area e per pianificare al meglio le attività di monitoraggio future, nell'ottica di un progetto di stoccaggio geologico di CO₂, è inoltre fondamentale la definizione della baseline che consente di definire la naturale variabilità dei gas

Sono state campionate ed analizzate le acque di 47 pozzi per le analisi di CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, O₂, N₂ ed He. La stragrande maggioranza di questi pozzi sono vecchi pozzi di irrigazione scavati a mano, talora di piccolo diametro.

Il campionamento è stato effettuato utilizzando dei bailer di polietilene, l'acqua da analizzare è stata versata in una *vial* di vetro e previa conservazione ad adeguata temperatura, conferito in laboratorio per le analisi.

Il monitoraggio si è rivelato particolarmente importante perché ha consentito di delineare la configurazione attuale della piana costiera.

Grazie alla definizione della baseline, eventuali valori anomali rilevati durante gli esperimenti di iniezione potranno essere confrontati con i dati di baseline, in modo da poter distinguerne l'origine.



Figura 2. Esempi di pozzi superficiali con elevato diametro: pozzi 52 (a) e 29 (b).



Figura 3. Esempi di pozzi profondi campionati: 11 triv (a) e PF (b).

I dati di concentrazione della CO₂ sono comparabili con i valori tipici di rocce vulcaniche e sedimenti costieri. Alcuni dei valori più alti rilevati nella piana costiera presentano concentrazioni di ossigeno molto basse, riferibili a processi di respirazione e di degradazione della materia organica e reazioni inorganiche che rilasciano CO₂. I valori rilevati del CH₄, possono essere messi in relazione con la degradazione della materia organica contenuta in sedimenti palustri e lacustri superficiali, anche se nei pozzi con acqua stagnante possono aver luogo fenomeni di degassamento e ossidazione che possono influenzare il risultato finale delle analisi. Infine, in alcuni casi, le basse concentrazioni di ossigeno mostrano una buona correlazione con le anomalie di CO₂ e CH₄; mentre l'etano e il propano nella quasi totalità delle analisi sono al di sotto della soglia di sensibilità strumentale; infine l'azoto e l'elio non danno alcuna informazione di rilievo.

Per quanto riguarda il monitoraggio in continuo, sono state installate 10 sonde nei pozzi dell'area di studio. Il periodo di monitoraggio di 8 pozzi è stato di circa 2-3 mesi, a causa di problematiche tecniche. I valori raccolti, sono riferibili a due trend distinti, associati perlopiù alla tipologia di pozzo nei quali sono state installate le sonde. I pozzi profondi hanno una curva di temperatura molto stabile nel tempo, che indica un buon isolamento delle condizioni meteorologiche superficiali; la pCO₂ per due di questi pozzi si è attestata su valori intorno al 1.6%, mentre un terzo pozzo ha registrato delle concentrazioni molto basse, che sono in equilibrio con quelle in atmosfera. I pozzi superficiali, invece, mostrano un incremento costante della temperatura associato ad un andamento simile della CO₂: ciò è ascrivibile a una forte influenza dei fattori esterni da cui deriva un aumento dell'attività microbica, e quindi una maggiore produzione di CO₂. In un pozzo sono state osservate anche le fluttuazioni diurne sia nella curva di temperatura, sia in quella della pCO₂.

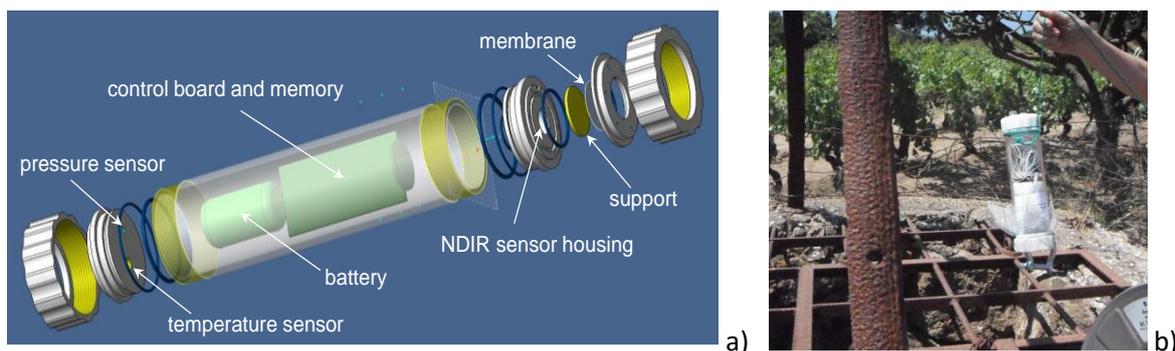


Figura 4. (a) Schema descrittivo della sonda (da Graziani et al., 2014) e (b) installazione di un'unità in un pozzo.

Sulla base delle informazioni ricavate in questo studio, è possibile stabilire ulteriori indagini da programmare per il futuro. Oltre ai pozzi già in monitoraggio, occorrerà implementare il monitoraggio in continuo dei pozzi, determinare accuratamente il chimismo delle acque dei pozzi superficiali; infine, nel caso venga effettuato un test di iniezione della CO₂, sarà necessario effettuare una campagna di prospezione geochimica di elevato dettaglio nell'area di studio.

3 Allegati



Monitoraggio e caratterizzazione geochimica dell'area del bacino carbonifero del Sulcis

*S.E. Beaubien, M.-C. Tartarello, S. Graziani, S. Bigi, L. Ruggiero, S. Lombardi
Centro di ricerca Previsione, Prevenzione e Controllo dei Rischi Geologici - CERl*

Settembre, 2016



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Table of Contents

1	Introduzione	3
1.1	Descrizione del sito	4
1.1.1	Inquadramento geologico regionale.....	4
1.1.2	Inquadramento geologico di dettaglio.	5
1.1.3	Acquiferi.....	5
1.2	I gas disciolti: cenni teorici.....	7
1.2.1	CO ₂	7
1.2.2	CH ₄	8
1.2.3	Altri idrocarburi leggeri.....	9
1.2.4	O ₂ , N ₂	9
1.2.5	He ed altri gas rari.....	9
2	Metodi e materiali.....	10
2.1	Campionamento dei gas disciolti	10
2.1.1	Descrizione dei pozzi e delle sorgenti studiate.....	10
2.1.2	Procedura di campionamento.	13
2.1.3	Metodo d'analisi.	13
2.2	Monitoraggio in continuo dei gas disciolti.....	14
2.2.1	Descrizione delle sonde GasPro.....	14
2.2.2	Installazione delle sonde GasPro.	15
2.3	Analisi isotopiche dei gas del suolo.....	16
2.3.1	Localizzazione dei punti di campionamento.....	16
2.3.2	Procedura di campionamento.	16
2.3.3	Metodo per le analisi isotopiche	17
3	Risultati e discussione.....	18
3.1	Gas disciolti	18
3.2	Sonde per il monitoraggio in continuo	24
3.2.1	Dati dei singoli pozzi.	24
3.2.1	Comparazione tra i pozzi con monitoraggio in continuo.....	34
3.2.2	Monitoraggio di lungo periodo.....	38
3.3	Isotopi dei gas del suolo	39
4	Conclusioni	40
5	References.....	42

1 INTRODUZIONE

Negli ultimi anni la regione della Sardegna sud-occidentale, nota come Sulcis, è diventata in un'area in cui vengono svolte importanti ricerche sulla cattura e lo stoccaggio dell'anidride carbonica. Il lavoro di Sotacarbo S.p.A. nello sviluppo di tecnologie per la cattura, gli studi condotti dalla Carbosulcis S.p.A. nel potenziale recupero di metano da carbone (ECBM) e gli studi teorici sul possibile stoccaggio geologico in carbonati con copertura impermeabile svolti da diversi gruppi di ricerca italiani ed europei, pone il Sulcis sotto i riflettori della ricerca internazionale sul CCS. Infatti, mentre si sta pensando a come sviluppare il primo impianto dimostrativo, nel frattempo si stanno pianificando un gran numero di attività di ricerca e sperimentali, con lo scopo di sviluppare nuove tecniche di monitoraggio efficienti e rapide e minimizzare e controllare i rischi durante la fase di iniezione.

Una delle sfide di queste sperimentazioni è quella di assicurare che i parametri che si stanno misurando sono il reale e diretto risultato dell'esperimento stesso, e non variazioni naturali del sistema geologico, idrogeologico e bio-chimico che si sta monitorando. Ciò è particolarmente importante quando si studia un gas come la CO₂, la quale è molto diffusa in natura poiché è naturalmente prodotta in grandi quantità dai processi biologici che avvengono nei suoli e nelle falde acquifere. Per questo motivo, la distribuzione naturale della CO₂ è molto variabile e, se le condizioni locali lo consentono, si rinvengono spesso anomalie positive dovute proprio ai processi bio-chimici e biologici. Inoltre, questi valori di concentrazione non sono statici, ma cambiano nel tempo con i cicli stagionali e con le variazioni dei parametri meteorologici, come temperatura e precipitazioni.

Per capire questa variabilità è essenziale fare degli studi della baseline, per capire le condizioni di partenza, soprattutto in previsione di esperimenti. In questa maniera, l'esperimento potrà essere ideato e messo in pratica in modo da massimizzare il potenziale successo, e i dati derivanti dal monitoraggio potranno essere confrontati con un dataset di background, che consentirà la corretta interpretazione dei risultati.

Il presente lavoro è parte dello studio delle condizioni di baseline che si sta portando avanti nel bacino del Sulcis da diversi anni. In questa fase di lavoro, sono state campionate ed analizzate le acque di 47 pozzi distribuiti su tutta l'area, per determinarne le concentrazioni dei gas disciolti. Questi includono CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, O₂, N₂ ed He. Tra i risultati ottenuti, di particolare interesse sono i valori di concentrazione di CO₂ e CH₄, legati alla presenza di minerali carbonatici e materia organica nell'acquifero, che possono diventare una sorgente per la formazione di questi gas attraverso le reazioni bio-chimiche, mediate da variazioni di pH e del potenziale di ossido-riduzione.

Come detto precedentemente, la variabilità spaziale e temporale delle concentrazioni dei gas disciolti ha richiesto l'installazione in alcuni pozzi di sonde per il monitoraggio in continuo (GasPro), sviluppate dal personale CERI-Sapienza. La maggior parte di queste sonde misurano la temperatura dell'acqua e la pCO₂, anche se in aggiunta a questo modello base,

sono stati installati anche due prototipi di sonda equipaggiate con sensori di CH₄ e pH. Queste sonde sono state posizionate in 10 pozzi a varie profondità in tutta l'area di studio. I risultati e l'interpretazione delle misure spaziali e temporali sono riportate nel presente lavoro.

1.1 Descrizione del sito

1.1.1 Inquadramento geologico regionale.

Il Bacino carbonifero del Sulcis ha iniziato a formarsi nel Terziario inferiore, in seguito alla tettonica legata all'apertura del Mediterraneo Occidentale e alla rotazione del blocco sardo-corso. Successivamente, il bacino è stato colmato da depositi sedimentari, vulcanici ed alluvionali, che includono la successione marina e continentale (che comprende l'unità del Produttivo) di età paleogenica, vulcaniti calco-alcanine (ignimbriti) dell'Oligocene-Miocene e depositi fluviali e fluvio-lacustri quaternari (si veda la colonna stratigrafica in Figura 1). Il bacino comprende un'area di circa 200 km² ed è bordata ad est da rocce di età paleozoica, che costituiscono il basamento, e verso ovest dal mare.

La successione paleogenica nel bacino del Sulcis raggiunge uno spessore massimo di 140 m e mostra una sequenza trasgressivo-regressiva. La deposizione dei depositi continentali, nei quali sono inclusi i letti di carbone, sono ascrivibili al picco regressivo (Dreesen et al., 1997). Questa unità, denominata Produttivo, giace al di sopra di calcari di acque basse (Miliolitico) ed è coperta in discordanza da depositi fluviali, che costituiscono la Formazione del Cixerri. Il Produttivo affiora in superficie nei pressi dei rilievi orientali, ma è noto che in profondità copre un'area maggiore di 100 km², immergendo verso SSW con un'inclinazione di circa 8-10°. Lo spessore varia da 40 m nella miniera di Monte Sinni (a 400 m di profondità) a un massimo di 70 m verso SW.

Le vulcaniti oligo-mioceniche a composizione calco-alcaline sono il prodotto dell'attività magmatica di arco che ha avuto luogo tra 32.4 e 13.8 Ma (Beccaluva and Civetta, 1985), in concomitanza con l'apertura del Mediterraneo occidentale e della rotazione antioraria del blocco sardo-corso (Vigliotti and Langenheim, 1998). L'attività vulcanica nella regione, totalmente sub-aerea, può essere suddivisa in due fasi principali: una iniziale (28.4 – 17.7 Ma) dominata dalla messa in posto di lave con composizione da basaltica a intermedia, fino a calco-alcalina, e subordinatamente di prodotti piroclastici; questi ultimi aprono la seconda fase (17.6 – 13.8 Ma), caratterizzata dall'emissione di grandi volumi di ignimbriti, con composizione da calco-alcalina a peralcalina, fino a dacitica e riolitica (Poli and Rosi, 2005).

Queste ignimbriti riolitiche e dacitiche si rinvengono in affioramento in tutta l'area di studio, laddove sono presenti i rilievi topografici. Infine, i depositi recenti (Neogene – Quaternario) variano da ghiaie a sabbie a Sud e lungo la costa, mentre nella porzione settentrionale del bacino si rinvengono conglomerati intervallati a sabbie, silt e argille.

Il Produttivo è stato dislocato da faglie orientate E-W e NNW-SSE, le quali possono essere messe in relazione con la rotazione antioraria del blocco sardo-corso durante le varie fasi

dell'orogenesi alpina (Poli and Rosi, 2005). La deformazione successiva all'attività vulcanica è abbastanza blanda, con faglie verticali che mostrano rigetti di 40 m e tilt dei blocchi dislocati, che hanno portato alla parziale sommersione del bacino (Dreesen et al., 1997).

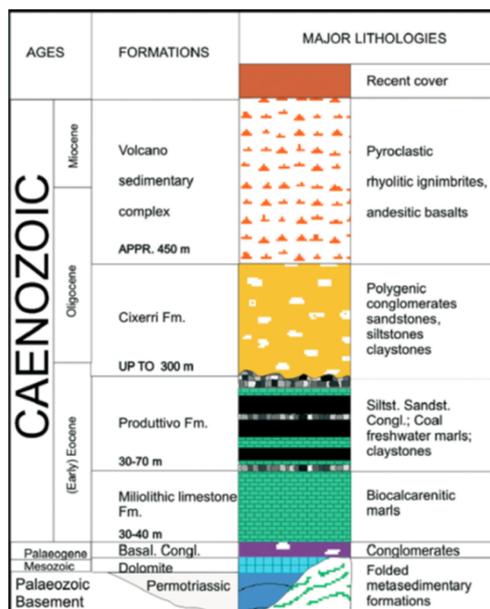


Figura 1. Stratigrafia del Bacino carbonifero del Sulcis (Rossi et al., 2009).

1.1.2 Inquadramento geologico di dettaglio.

La geologia dell'area di studio, desunta dal Foglio geologico 564 "Carbonia" alla scala 1:50.000 (ISPRA, 2012), è mostrata in Figura 2. Le unità affioranti includono le vulcaniti mioceniche, i depositi eolici ed alluvionali pleistocenici, e i depositi quaternari (alluvioni, sabbie, depositi lacustri/palustri). In generale, l'area è compresa tra due dorsali orientate circa N-S (con quote fino a 40 m slm) e da un rilievo collinare ad est (circa 70 m slm), composti da rioliti mioceniche (in arancione sulla mappa), che delimitano una zona ribassata (0-15 m slm) riempita da sedimenti pleistocenici e recenti (rispettivamente in giallo e azzurro sulla mappa). Le quote topografiche tendono ad aumentare verso nord.

1.1.3 Acquiferi.

Nell'area del Foglio 564 – Carbonia possono essere riconosciuti tre acquiferi principali (ISPRA, 2012): i) nei depositi alluvionali lungo le aree costiere, costituiti da sabbie argillose o depositi sabbioso-ghiaiosi di versante; ii) in rocce vulcaniche con una trasmissività relativamente bassa; e iii) nelle rocce paleozoiche, ed in particolare i carbonati del Cambriano con alta trasmissività. Il regime locale delle acque sotterranee è controllato sia dalla topografia sopra descritta, sia dai contrasti di permeabilità tra le varie litologie.

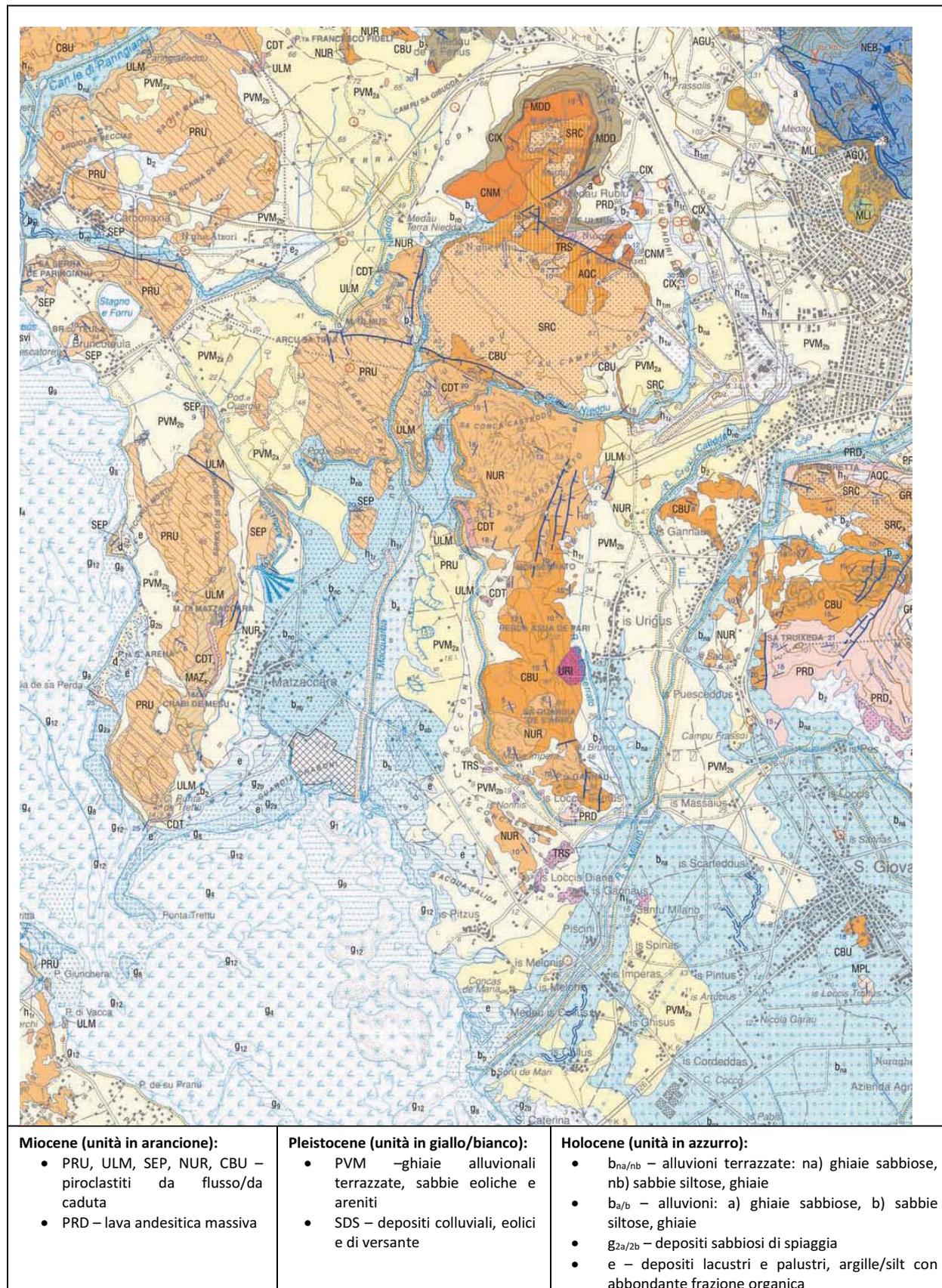


Figura 2. Stralcio della carta geologica 1:50000 F° 564 "Carbonia" (ISPRA, 2012)

Nella porzione sud-occidentale dell'area di studio, dove i sedimenti olocenici riempiono la depressione esistente tra i due rilievi vulcanici, la falda superficiale non confinata ha un gradiente piezometrico con un andamento da nord a sud, con le curve iso-piezometriche che tendono ad essere parallele alle due dorsali che bordano la piana (Figura 3).

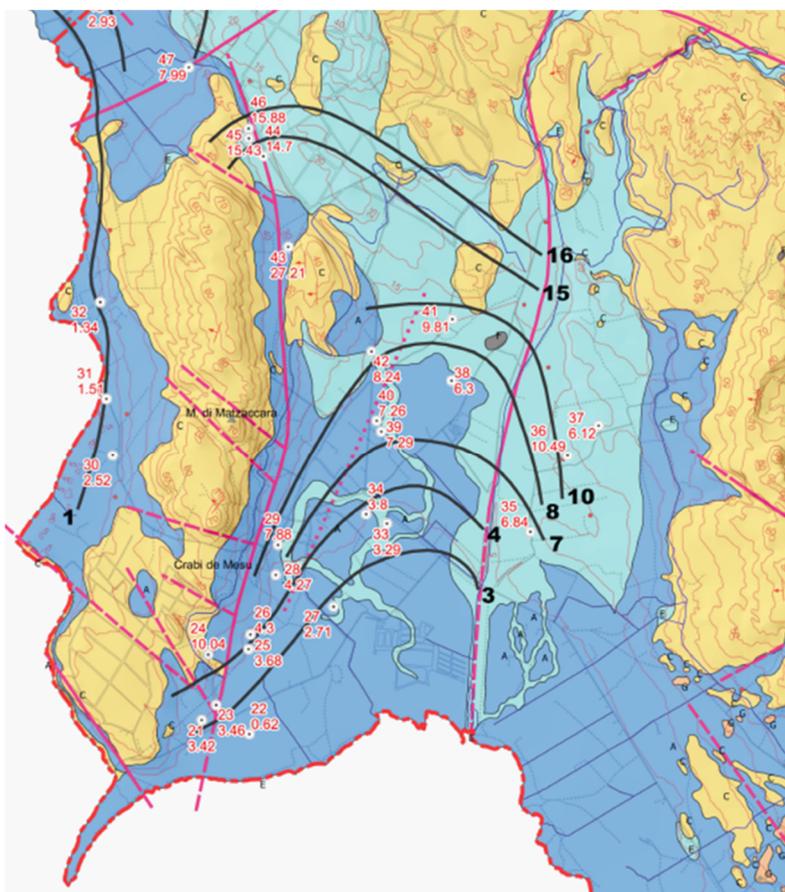


Figura 3 – Superficie piezometrica della falda superficiale nei sedimenti olocenici; è evidente un flusso verso SW. (per gentile concessione di Sotacarbo S.p.A.).

1.2 I gas disciolti: cenni teorici

1.2.1 CO₂

L'anidride carbonica (CO₂) è molto diffusa nelle falde acquifere, data la sua alta solubilità in acqua e il suo ruolo nel ciclo bio-geochimico nei sistemi carbonatici. Un iniziale aumento della CO₂ si ha durante la fase di ricarica dell'acquifero, quando l'acqua delle precipitazioni percola attraverso la zona vadosa, e si arricchisce della CO₂ prodotta dalla respirazione delle piante e batteri/ossidazione della materia organica. Una volta entrata nella zona satura, l'acqua presente nella falda si può arricchire ulteriormente di CO₂ prodotta in situ dall'ossidazione della materia organica presente nell'acquifero e/o dalle reazioni di neutralizzazione con i minerali carbonatici delle rocce (di origine sia organica, sia inorganica).

In alcuni ambienti geologici, inoltre, può essere aggiunta al sistema anche CO₂ geo-genica, attraverso la migrazione dei gas da sistemi magmatici profondi o da giacimenti di idrocarburi. La distribuzione superficiale delle concentrazioni di CO₂ è abbastanza eterogenea, poiché essa dipende non solo dalla sorgente, ma anche dalle vie di migrazione attraverso i sedimenti e dall'interazione con l'ambiente che ne può modificare il contenuto (per esempio, precipitazione di minerali carbonatici) (Jones et al., 2015). In particolare, le concentrazioni nei pressi della tavola d'acqua nelle falde non confinate possono oscillare significativamente nel tempo e nello spazio. Nei sistemi naturali, è stata osservata una buona correlazione tra valori di CO₂ disciolta in acqua e composizione litologica dell'acquifero, come mostrato da Vesper & Edenborn (2012), nel cui lavoro sono state misurate concentrazioni di CO₂ pari a 0.3-1.4 mM in acque carbonatiche, di 0.23-4.7 mM in acque di scarico di una miniera di carbone e di 0.3-10.6 mM in acque minerali-termali.

Molte preoccupazioni sono state espresse circa il potenziale impatto di una perdita di CO₂ da un reservoir sulla qualità delle acque per uso potabile, poiché la CO₂ può acidificarle. Come sopra descritto, si ha una grande varietà di processi naturali che avvengono nella porzione superficiale del sottosuolo. Senza un accurato studio delle condizioni di baseline, diventa molto difficile determinare l'origine delle anomalie di CO₂ (Lions et al., 2014).

1.2.2 CH₄

L'interesse della comunità scientifica per le concentrazioni di metano disciolto nelle acque sotterranee è cresciuto notevolmente da quando sono aumentate le attività di estrazione di metano da carbone (CBM), sia attraverso pompaggio diretto, sia mediante iniezione di CO₂ (ECBM), e di gas non convenzionali (ad esempio, shale gas) (Atkins et al., 2015; Goody and Darling, 2005; Humez et al., 2016; Molofsky et al., 2013; Moritz et al., 2015). Come per l'anidride carbonica, anche per il metano il crescente interesse nasce da preoccupazioni sull'impatto ambientale di una eventuale fuga di CH₄ e gas associati/ioni/composti che potrebbero avere un impatto negativo sulla qualità delle acque. Una volta che le operazioni per le attività sopra menzionate hanno avuto inizio, un monitoraggio delle falde può essere utile, ma i dati devono comunque essere messi in relazione al contesto ambientale e ai valori di background, per non incorrere in erronee interpretazioni. Per esempio, i valori di baseline del metano disciolto variano in un range che va dal limite inferiore di sensibilità strumentale a varie migliaia di ugCH₄/l, dipendendo soprattutto dalla composizione chimica organica ed inorganica sia delle rocce in cui si trova la falda, sia dell'acqua stessa. D'altro canto, la produzione di acqua da impianti CBM può contenere da migliaia a decine di migliaia di ug CH₄/l. per questo motivo, queste informazioni permettono di poter distinguere la sorgente dell'anomalia.

Nel sottosuolo, il metano è prodotto dalla degradazione biogenica o termogenica della materia organica (Atkins et al., 2015). La formazione di CH₄ biogenico (metanogenesi) si ha per processi di riduzione della CO₂ o dalla fermentazione di acetati (Whiticar, 1999), in ambiente riducente e con una sorgente di carbonio labile. In particolare, la composizione

geochimica delle acque di falda può influenzare la formazione del metano biogenico, ad esempio inibendo la formazione di solfati. La formazione di metano termogenico, invece, si ha per processi diagenetici che avvengono ad elevate temperature e pressioni, a profondità che tipicamente sono superiori a 400 m. Durante la migrazione del metano, sia verticalmente in fase gassosa, sia disciolto in acque, le condizioni redox possono cambiare, causando delle reazioni di ossidazione che producono CO₂.

1.2.3 Altri idrocarburi leggeri

Etano (C₂H₆) e propano (C₃H₈) sono due idrocarburi leggeri che si formano tipicamente per cracking termogenico della materia organica (Jackson et al., 2013). In particolare, questi due gas sono associati con una sorgente geogenica profonda, come giacimenti di idrocarburi o di carbone. Studi recenti, però, hanno dimostrato che la possibilità di formazione di piccole quantità in traccia di questi idrocarburi attraverso processi biogenici (Schloemer et al., 2016).

1.2.4 O₂, N₂

L'ossigeno (O₂) e l'azoto (N₂) durante il periodo di ricarica degli acquiferi sono in equilibrio con le concentrazioni atmosferiche. L'ossidazione della materia organica nella zona satura e insatura consuma l'ossigeno, che viene trasformato in CO₂ attraverso i processi di respirazione. I valori massimi di ossigeno dipendono soprattutto dalla solubilità di questo gas in funzione della pressione, temperatura e salinità, e sono tipicamente nel range di 7.10 mg/l. L'azoto, invece, può essere consumato da processi di fissazione delle piante o può essere prodotto da processi di denitrificazione dei nitrati.

1.2.5 He ed altri gas rari

La concentrazione di molti dei gas nobili nelle acque sotterranee è essenzialmente funzione delle condizioni di equilibrio iniziali in atmosfera. La loro concentrazione negli acquiferi è stata spesso utilizzata per studiare il flusso sotterraneo, la ricarica e le paleo-temperature atmosferiche (Aeschbach-Hertig et al., 1999). Questo concetto è del tutto vero per quanto riguarda le concentrazioni di Ne, Ar, Kr e Xe, mentre per l'elio il discorso è un po' più complesso, in quanto questo gas ha un'origine geologica associata al decadimento radioattivo degli isotopi dell'uranio e thorio e al mantello. L'elio si rinviene in elevate concentrazioni anche in giacimenti petroliferi e di carbone (Lollar et al., 1994). Poiché ha una molecola molto piccola, mobile e inerte, con una solubilità relativamente bassa, spesso l'elio è utilizzato come tracciante per la migrazione di fluidi profondi verso la superficie (Ciotoli et al., 2006).

2 METODI E MATERIALI

2.1 Campionamento dei gas disciolti

Il campionamento delle acque per l'esecuzione di analisi per la determinazione delle concentrazioni di gas disciolti è stato effettuato dal personale CERI-Sapienza in due campagne nel 2016. La prima campagna è stata eseguita dal 6 al 10 giugno; sebbene l'obiettivo principale di questa fosse il posizionamento di nuove sonde di monitoraggio in continuo (si veda la sezione 2.2), sono stati comunque campionate le acque di 8 pozzi (si veda la colonna "giugno 2016" in Tabella 1). Questi dati, oltre a fornire un confronto con le misure iniziali delle sonde, possono essere utilizzati anche per valutare la variabilità del sito, mediante una comparazione con il secondo campionamento, molto più esteso. La seconda campagna è stata condotta dal 4 al 9 luglio ed ha previsto il campionamento di 47 pozzi (si veda la colonna "luglio 2016" in Tabella 1). La posizione dei punti campionati è mostrata in Figura 5.

2.1.1 Descrizione dei pozzi e delle sorgenti studiate.

I pozzi campionati sono perlopiù superficiali e costruiti con tecniche arcaiche, probabilmente scavati a mano e con attrezzature rudimentali. Ciò vuol dire che, sfortunatamente, non sono disponibili log stratigrafici, né ulteriori informazioni circa il loro completamento. A causa delle tecniche di scavo utilizzate, i pozzi tendono ad essere relativamente poco profondi (spesso la profondità è inferiore a 5 m), e intercettano l'acquifero superficiale, locale e non confinato nei depositi alluvionali recenti e nei sedimenti marini. Il bocca-pozzo è circolare, con un diametro medio di 2 m, costruito con cemento o con pietre cementate (Figura 4); nella maggior parte dei casi il bocca-pozzo è aperto, ma in alcuni casi è coperto da grate metalliche o sportelli. Spesso i pozzi sono abbandonati e l'acqua al loro interno emana un odore sgradevole, indicante acqua stagnante. Viste le grandi dimensioni dei pozzi e il conseguente elevato volume di acqua, non è stato possibile spurgare i pozzi prima del campionamento, così che le acque analizzate potrebbero non essere totalmente rappresentative dell'acquifero circostante.



Figura 4. Esempi di pozzi superficiali con elevato diametro: pozzi 52 (a) e 29 (b).

Tabella 1. Localizzazione dei pozzi campionati e rispettiva altezza piezometrica misurata. Da notare che i dati di Giugno e Luglio 2016 sono stati misurati dal personale CERL-Sapienza, mentre quelli di Maggio 2015 sono stati gentilmente forniti dal personale Sotacarbo, e sono stati qui inclusi a scopo comparativo.

n° pozzo	X	Y	quota bocca- pozzo (m)	fondo pozzo (m)	profondità tavola d'acqua (m)			quota piezometrica (m slm)		
					Maggio 2015	Giugno 2016	Luglio 2016	Maggio 2015	Giugno 2016	Luglio 2016
01	456314	4336298	86.4		1.6		4.3	84.8		82.1
02	456389	4336119	81.9		1.5		3.2	80.4		78.6
03	457465	4332554	47.8		3.5		5.9	44.3		41.8
05	457045	4331721	34.9		5.3		6.9	29.6		28.0
06	456696	4331487	32.4		5.6		7.8	26.8		24.6
07	456051	4331963	35.0		3.0		6.1	32.1		29.0
08	456078	4331628	32.1		3.2		5.6	28.9		26.6
10	458088	4330162	22.9		2.4		4.7	20.5		18.2
11 triv.	453886	4333566	19.0	90.0		14.2	14.3			4.7
11	457087	4330308	25.0		5.4		9.1	19.6		15.9
12	456848	4329949	22.6		5.0		6.5	17.6		16.1
14	458621	4327913	9.2		2.0		4.8	7.2		4.4
15	457622	4327371	5.8		1.7		secco	4.1		
16	457568	4328135	10.8		2.5		secco	8.3		
17	457062	4328506	11.8		2.1		3.4	9.7		8.4
18	455549	4328327	4.9		3.0		4.6	1.9		0.3
19	455022	4328866	3.8		2.3		3.9	1.5		-0.1
20	456376	4330102	28.5	11.8	7.4	10.0	10.1	21.2	18.5	18.4
21	452120	4330298	5.5		2.1		3.6	3.4		2.0
22	452415	4330209	2.0		1.4		2.4	0.6		-0.4
23	452216	4330388	4.9		1.4		2.6	3.5		2.3
24	452157	4330692	12.8		2.7		3.3	10.0		9.5
25	452409	4330734	4.6		1.0		2.4	3.7		2.3
26	452421	4330812	4.8		0.5		1.2	4.3		3.7
27	452922	4330983	3.5		0.8		2.0	2.7		1.4
28	452579	4331183	4.8		0.5		1.7	4.3		3.1
29	452586	4331366	9.6	4.7	1.8	3.1	3.1	7.9	6.6	6.6
30	451588	4331919	4.1		1.5		secco	2.5		
31	451549	4332254	4.2		2.6		3.9	1.5		0.3
32	451512	4332851	5.9		4.6		secco	1.3		
33	453238	4331488	4.5		1.2		2.1	3.3		2.4
34	453120	4331552	5.0	3.3	1.2	1.9	2.1	3.8	3.1	2.8
35	454117	4331442	8.8		2.0		3.3	6.8		5.5
36	454341	4331912	13.1		2.6		7.7	10.5		5.5
39	453184	4332128	7.7		0.5		1.5	7.3		6.2
40	453182	4332130	7.8	4.5	0.5	1.6	secco	7.3	6.2	
42	453159	4332549	9.9		1.7		3.4	8.2		6.5
43	452648	4333187	30.7		3.4		7.5	27.2		23.2
45	452408	4333842	18.1		2.7		5.5	15.4		12.6
46	452414	4333906	18.4		2.5		4.5	15.9		13.9
47	452049	4334283	9.1	4.0	1.1	2.7	3.1	8.0	6.4	6.0
48	451433	4334722	4.4		1.4		2.6	2.9		1.8
50	452414	4335779	27.6		7.2		secco	20.4		
51	452875	4335880	28.5		3.5		secco	25.0		
52	453260	4335855	30.9	5.7	2.8	4.9	5.1	28.2	26.0	25.9
54	453764	4337660	70.0		4.2		10.4	65.8		59.6
15M	452755	4330801	4.0				3.8			0.2
28A	452509	4331174	5.0				3.6			1.4
39A	453282	4332205	8.0				2.2			5.8
40A	453183	4331783	7.0	3.2		2.5	2.6			4.4
A	453711	4333368	16.0				6.1			9.9
B	453510	4332657	8.0				2.9			5.1
C	453510	4332632	8.0				2.5			5.5
D	453256	4332539	8.0				3.2			4.8
E	453109	4332689	13.0							
F	457561	4328077	10.0				3.8			6.2
PD	455867	4328591	9.4		4.5		5.9	4.9		3.5
PF	457765	4330997	34.4		8.1		9.0	26.4		25.4
SOTACARBO	457695	4334472	80.0				7.3			72.7

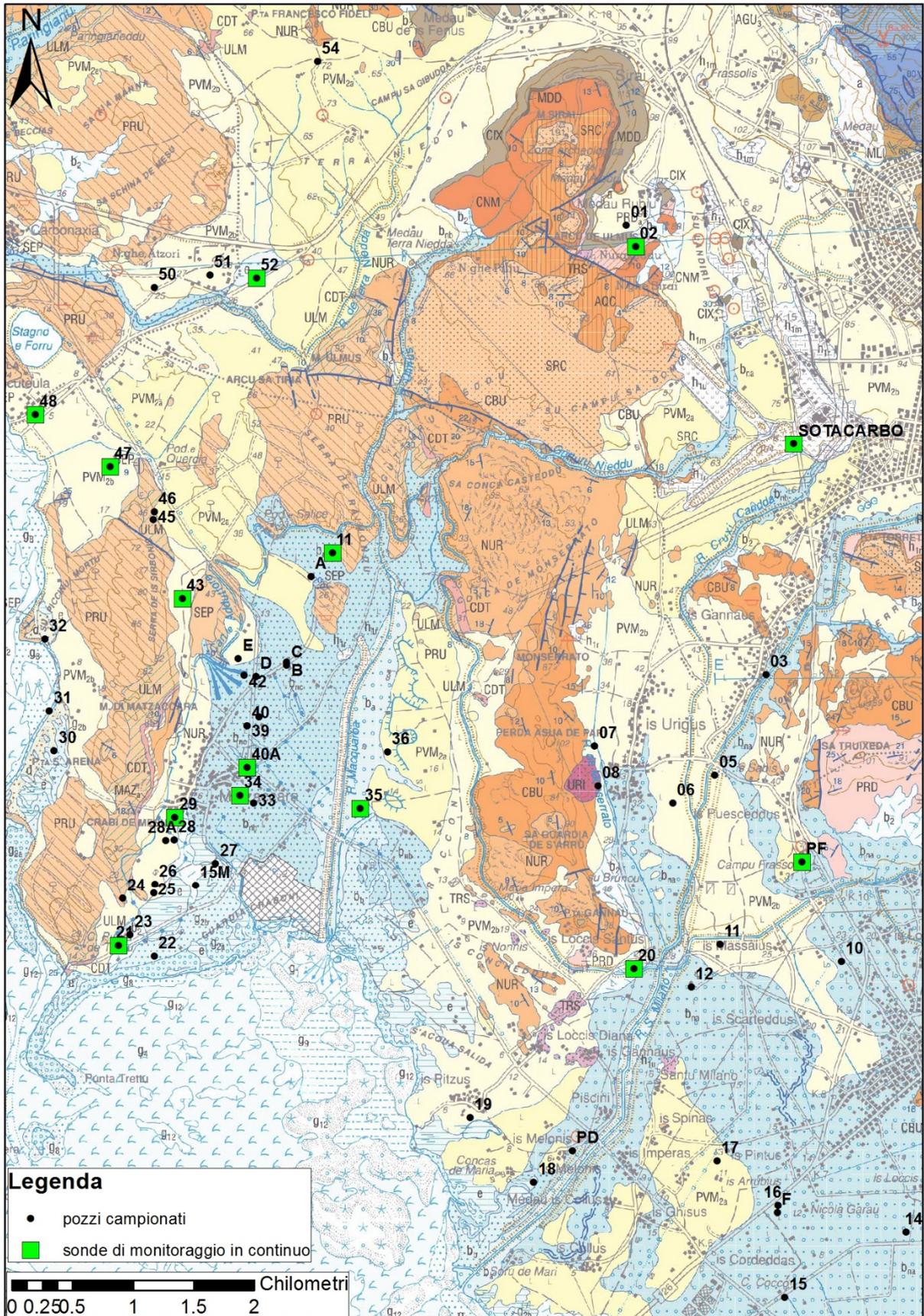


Figura 5. Localizzazione dei punti di campionamento delle acque (punti neri) e delle sonde di monitoraggio in continuo (quadrati verdi).

Soltanto un numero limitato di pozzi campionati è stato perforato con tecniche moderne, e perciò hanno profondità maggiori (fino a 100 m), bocca-pozzo con diametro piccolo (Figura 6) e per alcuni di essi esistono anche dei logs stratigrafici. Facendo riferimento alla nomenclatura dei pozzi utilizzata in Tabella 1 e Figura 5, i pozzi con queste caratteristiche sono 11 triv, PD, PF e SOTACARBO. Le tecniche costruttive (ad esempio, presenza di un casing, finestrato, riempimento con sabbia/ghiaietto) e la eventuale presenza di pompe azionate più o meno frequentemente, fanno sì che l'acqua di questi pozzi sia più pulita, senza particolari odori, e quindi dovrebbe essere più rappresentativa della falda acquifera circostante. Sfortunatamente, anche in questi pozzi non è stato possibile effettuare lo spurgo, a causa dell'elevata profondità e alla presenza di infrastrutture nel piezometro. Per questi motivi, oltre che a motivi logistici, i campioni sono stati prelevati in prossimità della superficie piezometrica.



Figura 6. Esempi di pozzi profondi campionati: 11 triv (a) e PF (b).

2.1.2 Procedura di campionamento.

Per il campionamento è stato utilizzato un bailer di polietilene, il quale viene calato lentamente fino alla profondità di campionamento desiderata e poi rapidamente portato in superficie. Il primo campione raccolto viene scartato e utilizzato per sciacquare il campionatore con l'acqua del pozzo, mentre il secondo viene raccolto per il campionamento ed analisi. Alla base del bailer viene attaccato un tubicino che permette una fuoriuscita di acqua con un basso flusso; l'acqua viene riposta in vials di vetro VOA, aventi un volume di 40 ml, avendo cura di riempirle lentamente, in modo da minimizzare il degassamento dovuto a turbolenza. Almeno 80 ml di acqua vengono utilizzati per sciacquare le vials ed assicurare che i campioni d'acqua non siano stati esposti all'aria atmosferica. A questo punto le vials vengono chiuse con un setto in Teflon/silicone, assicurandosi che non siano presenti delle bolle all'interno. I campioni sono poi conservati in frigorifero a 4°C fino all'analisi.

2.1.3 Metodo d'analisi.

Le analisi in laboratorio sono state eseguite nelle 3 settimane successive al campionamento, utilizzando la tecnica dello spazio di testa (Capasso & Inguaggiato 1998). Questo metodo prevede l'iniezione di 10 ml di elio puro all'interno della vial attraverso il setto (spostando un

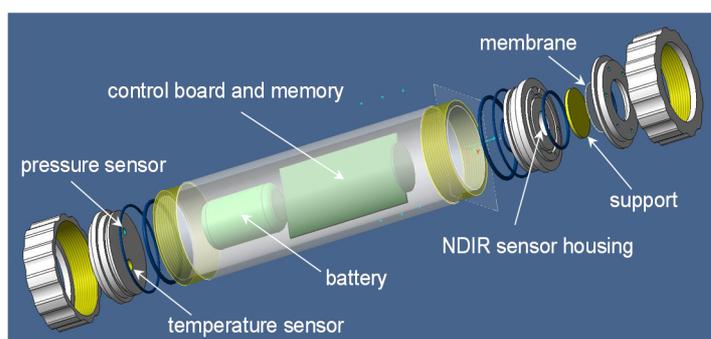
uguale volume di acqua attraverso un secondo ago), un periodo di riequilibrio di almeno 6 ore, e l'analisi dell'aliquota di spazio di testa attraverso gas-cromatografia. I campioni sono stati analizzati per CO₂, O₂+Ar, N₂, CH₄ ed idrocarburi leggeri C1-C3.

2.2 Monitoraggio in continuo dei gas disciolti

2.2.1 Descrizione delle sonde GasPro.

Le sonde GasPro posizionate nel Sulcis sono la versione con data-logger interno per il monitoraggio della CO₂ disciolta (Figura 7). Ogni sonda è alloggiata in un cilindro di Plexiglass lungo 200 mm e con un diametro di 78 mm e del peso di 0.7 kg; ciascuna sonda consuma meno di 40 mA durante i 2 minuti di tempo necessari per il warm-up e la misura. La misura si basa sull'equilibrio di un piccolo volume di spazio di testa, contenente un micro-sensore all'infrarosso non dispersivo (NDIR), con l'acqua circostante mediante un processo diffusivo attraverso una membrana permeabile al gas. Il riequilibrio è un processo completamente passivo, in quanto non viene utilizzata alcuna pompa, per minimizzare il consumo energetico. Dietro il sensore vi è una camera più grande, isolata fisicamente dalla camera dove è alloggiato il sensore, nella quale sono contenuti il controllo elettronico, la scheda di memoria e le batterie. Tutte le sonde sono dotate anche di un sensore di temperatura per l'acqua. In aggiunta alle sonde standard di pCO₂-temperatura, sono state realizzate anche una sonda con sensore di pH e una con sensore di CH₄. La membrana, supportata da un disco poroso di ottone, consiste in un sottile disco di Teflon AF 2400 (Biogeneral Inc.), avente diametro di 35 mm e 38 micron di spessore; questo materiale è uno dei polimeri più permeabili alla CO₂ esistenti in commercio.

Per la misura di CO₂, è stato utilizzato un micro-sensore NDIR (Alphasense), con diametro di 20 mm e 16 mm di altezza, scelto per le elevate prestazioni, tra cui la risoluzione di 1 ppm a 0 e di 100 ppm a fondo scala (5% - calibrazione massima per questo lavoro). Secondo il produttore, il sensore NDIR ha una deriva minima nel breve tempo, mentre una deriva di lungo termine può essere causata dalla degradazione del filamento. Questo processo può essere ridotto riducendo il tempo di warm-up e il voltaggio della lampada, oltre che diminuendo il numero di misure per installazioni su lungo periodo. La sonda equipaggiata per le misure di CO₂ e CH₄ usa un differente micro-sensore NDIR. Da notare che le sonde hanno una sensibilità maggiore per la CO₂ (1 ppm) rispetto al CH₄ (200 ppm).



a)



b)

Figura 7. (a) Schema descrittivo della sonda (da [Graziani et al., 2014](#)) e (b) installazione di un'unità in un pozzo.

Le sonde GasPro sono programmate per effettuare le misure ad intervalli di tempo prefissati, dipendenti dalle necessità dello studio, da aspetti logistici relativi alla durata delle batterie e dalla velocità di scambio di gas attraverso la membrana. Nel presente lavoro, le misure sono state eseguite una volta all'ora, con 2 minuti di warm-up. Sulla base di questi parametri e della configurazione delle batterie, è stato stimato una durata delle batterie di circa 3 mesi; la memoria interna, essendo una scheda SD da 2 Gb, essenzialmente ha uno spazio illimitato.

Come mostrato in [Graziani et al. \(2014\)](#), il tempo di risposta T_{90} per la CO_2 (cioè il tempo richiesto per raggiungere il 90% della nuova concentrazione) in un sistema dinamico dove l'acqua fluisce oltre la membrana è dell'ordine di 7 minuti. In condizioni di acqua più stagnante, come accade in pozzo, il valore del T_{90} per questo gas è nell'ordine di circa un'ora. Considerando la natura meno dinamica di un acquifero rispetto a quella delle acque superficiali, il tempo di risposta più lento non dovrebbe avere un impatto significativo sui trend osservati. Per quanto riguarda il CH_4 , invece, i tempi di risposta e di equilibrio sono più lenti, soprattutto per la bassa velocità di diffusione di questo gas attraverso la membrana di Teflon AF 2400.

2.2.2 Installazione delle sonde GasPro.

I dettagli sull'installazione delle varie sonde GasPro sono forniti nella Tabella 2, mentre la loro posizione è mostrata in Figura 5. Ciascuno dei pozzi nei quali sono state poste le sonde è stato campionato per i gas disciolti durante la campagna di Luglio 2016. Di questi, 3 pozzi sono profondi e costruiti con tecniche moderne di perforazione (11 triv, PF e SOTACARBO), mentre gli altri sono tutti superficiali. La maggior parte delle sonde (8) è stata posizionata a giugno. Tra queste, 3 sono state spostate per diversi motivi: due perché i pozzi sono rimasti a secco (la sonda 25 è stata spostata dal pozzo 52 al pozzo 02; la sonda 0-pH dal 47 al 48) e una per permettere il posizionamento della sonda CO_2-CH_4 (la sonda 31 è stata spostata dal pozzo 40A al 35, essendo stata rimpiazzata con la sonda 0- CH_4). In totale, sono state posizionate 10 sonde GasPro, con un periodo di monitoraggio che varia da 1 a 3 mesi, a seconda della posizione, degli eventuali trasferimenti e della durata della batteria.

Tabella 2. Localizzazione e installazione delle sonde GasPro.

n° pozzo	X	Y	n° sonda	data/ora installazione	data/ora recupero	commenti
52	453260	4335855	25	09/06/2016 12:57	27/07/2016 00:00	moved - dry well
02	456389	4336119	25	27/07/2016 12:55	01/09/2016 00:00	
11 triv.	453886	4333566	20	15/06/2016 15:06	01/09/2016 00:00	
20	456376	4330102	19	07/06/2016 12:10	01/09/2016 00:00	
29	452586	4331366	26	07/06/2016 13:35	01/09/2016 00:00	
34	453120	4331552	10	07/06/2016 14:23	01/09/2016 00:00	
40A	453183	4331783	31	10/06/2016 13:00	05/07/2016 18:00	moved for 0- CH_4
35	454117	4331442	31	05/07/2016 18:25	01/09/2016 00:00	
40A	453183	4331783	0- CH_4	05/07/2016 18:00	01/09/2016 00:00	
47	452049	4334283	0-PH	07/06/2016 16:25	27/07/2016 00:00	moved - dry well
48	451433	4334722	0-pH	27/07/2016 12:30	01/09/2016 00:00	
PF	457765	4330997	2	07/06/2016 18:10	01/09/2016 00:00	
SOTACARBO	457695	4334472	X			

2.3 Analisi isotopiche dei gas del suolo

2.3.1 Localizzazione dei punti di campionamento

Durante la prospezione dei gas del suolo condotta dal personale CERISapienza nel 2015 per attività di ricerca finanziate precedentemente da contratti con Sotacarbo (Bigi et al., 2015), sono state riscontrate dei valori anomali di CO₂ (fino al 15%) associate a valori altrettanto anomali di CH₄ (40 ppm); la posizione di questo punto è mostrata in Figura 8. Sebbene la correlazione con O₂ e N₂ indichi che i valori elevati di CO₂ sarebbero dovuti ad un'origine biogenica superficiale, si è deciso di ricampionare il sito nel 2016 per analizzare la composizione degli isotopi stabili della CO₂, per verificare questa ipotesi.

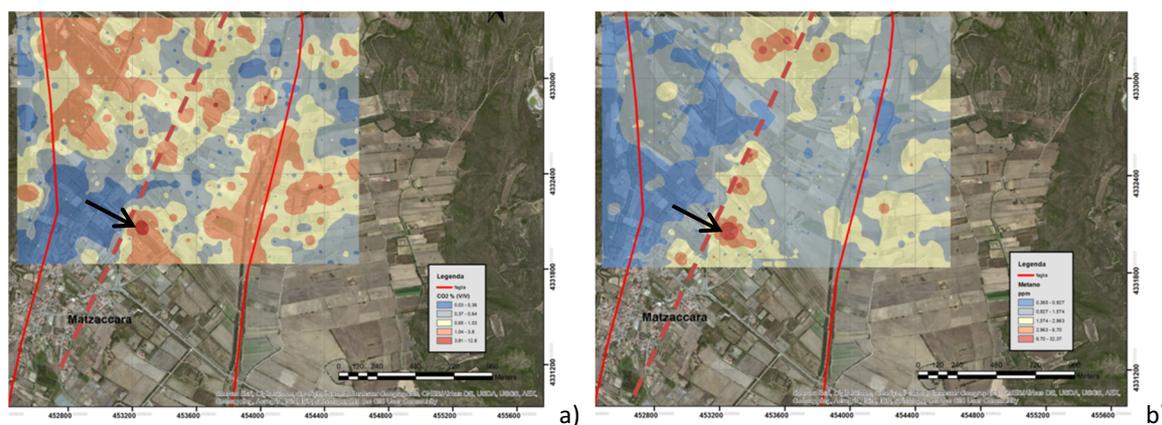


Figura 8. Concentrazioni di CO₂ (a) e CH₄ (b) misurate nel 2015 dal personale CERISapienza (Bigi et al., 2015). Le frecce indicano l'area anomala che è stata ricampionata in questo lavoro per le analisi isotopiche.

2.3.2 Procedura di campionamento.

I campioni di gas del suolo sono stati prelevati utilizzando un tubo di acciaio inossidabile, del diametro di 6.4 mm, avente due cilindri saldati che fungono da punti di battuta per il martello co-assiale durante l'inserimento e la rimozione della sonda dal terreno (Beaubien et al., 2013; Ciotoli et al., 1998). La parte inferiore della sonda è dotata di una punta a perdere, che ha la funzione di evitare l'intasamento del tubo con il terreno. La sonda viene inserita fino ad una profondità che tipicamente varia da 50 a 80 cm, per evitare influenze e contaminazioni con l'aria atmosferica (Hinkle, 1994). A questo punto viene attaccata una piccola pompetta di aspirazione alla parte sommitale della sonda, la quale viene leggermente picchiettata verso l'alto, fino a quando la pompa non si riempie con aria (ciò indica che il fondo della sonda è libero e sta aspirando aria da uno strato permeabile). La pompa viene svuotata due volte per pulire la sonda dall'aria atmosferica. I campioni vengono raccolti mediante una siringa di plastica da 60 ml, che vengono iniettati in un contenitore d'acciaio, sotto vuoto, del volume di 25 ml, sigillato con un setto di gomma. Questi contenitori sono stati poi trasportati al laboratorio e quindi spediti per le analisi isotopiche.

2.3.3 Metodo per le analisi isotopiche

Due campioni in doppio sono stati spediti presso il Environmental Isotope Laboratory, University of Waterloo in Waterloo, Ontario, Canada per le analisi di $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ e $\delta^{18}\text{O-CO}_2$.

Le analisi sono state effettuate come segue. A seconda della concentrazione di CO_2 , viene prelevato un volume adeguato di campione e iniettato in un flacone Exetainer riempito con 12 ml di elio. Le vials vengono poi poste in un auto-campionatore Gilson 222XL incorporato nello spettrometro di massa MicroGas-IsoPrime. Il rapporto Quality Assurance/Quality Control (QA/QC) è costituito da un minimo di un 20% di analisi ripetuta; il risultato ottenuto deve essere entro le specifiche di $\leq 0.2\%$. Per quanto riguarda la calibrazione, ogni esecuzione incorpora una serie di standard di calibrazione preparati secondo il principio IT (trattamento identico). Anche i risultati ottenuti per gli standard sono valutati statisticamente e devono essere con la specifica di $\leq 0.2\%$. Il range degli standard varia da $+100\%$ (AIEA 303A) a -13% (EIL-30 – TAP Water). I valori δ sono ottenuti da un doppio ingresso di MS calibrate con gli standard di carbonati dell'AIEA.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Gas disciolti

L'elenco completo dei risultati ottenuti durante il campionamento dei gas disciolti nel 2016 è riportato in Tabella 3. I gas principali (CO_2 , O_2 e N_2) sono espressi in mg/l, mentre le specie gassose in traccia (metano, etano, propano, elio) sono dati in ug/l.

La distribuzione statistica dei vari gas misurati è invece riportata in Tabella 4. Come si può vedere, sono stati campionate ed analizzate le acque di 47 pozzi, sebbene non tutte le specie gassose siano state osservate per ciascuna. In particolare, l'etano e il propano sono stati misurati solo in alcuni campioni e in bassissime concentrazioni. Gli altri gas sono stati osservati in quasi tutti i campioni.

I valori di metano mostrano una grande differenza tra media e mediana, che indica una curva di distribuzione fortemente asimmetrica. Questo è visibile chiaramente nel Normal Probability Plot di Figura 9b, nel quale 6 campioni con concentrazioni più elevate (da 1.7 a 30 ug/l) formano una popolazione differente. La localizzazione di questi pozzi si può vedere in Figura 10. Nonostante non sia ben chiara l'associazione spaziale tra questi punti anomali, si può osservare che essi si riferiscono ad acque campionate in pozzi superficiali, con una bassa elevazione topografica nei pressi della zona costiera, all'interno di sedimenti recenti. Tra questi, due pozzi hanno valori abbastanza elevati: il pozzo 26 (30 ug/l) e il 47 (23 ug/l). Mentre il primo può essere messo in relazione con la presenza di sedimenti lacustri e palustri ricchi in materia organica (mappati anche nel F° 564), il 47 ricade in sedimenti alluvionali pleistocenici. È interessante notare anche che entrambi i pozzi hanno i più bassi valori di ossigeno disciolto (0.9 e 1.1 mg/l rispettivamente, a fronte di un valore medio di 7.2 mg/l), che implica processi di ossido-riduzione in situ ad opera di batteri. L'origine di queste anomalie è difficile da determinare in assenza di analisi ulteriori sia dei sedimenti dell'acquifero, sia dell'acqua stessa (DOC, inquinanti organici, ecc.). A differenza dei pozzi della zona costiera, quelli che si trovano nelle zone più interne (per esempio a NE) e i pozzi profondi (PD, PF, 11triv e SOTACARBO) hanno dei valori di CH_4 disciolto molto bassi, tipicamente meno di 0.5 ug/l. Dal confronto con alcuni dati presenti in letteratura, il range di valori osservati in quest'area (0.02-30 ug/l, media di 1.7 ug/l) sono più bassi rispetto a quelli misurati in UK (<0.05-465 ug/l, media di 13.64 ug/l; Gooddy and Darling, 2005) e decisamente inferiori a quelli misurati in Australia (0.26-4427 ug/l, media di 217.95 ug/l; Atkins et al., 2015).

La distribuzione statistica della CO_2 , invece, è quasi una curva gaussiana (Figura 9c), come si può vedere anche dai valori molto simili di media e mediana (25 e 20.5 mg/l, rispettivamente). Ciò nonostante, la distribuzione ha una dispersione abbastanza ampia, dato il valore di deviazione standard di 18 mg/l (cioè, una %SD del 72% relativo alla media) e il minimo e massimo di circa 1 e 80 mg/l rispettivamente.

Tabella 3. Concentrazioni dei gas disciolti analizzati durante il periodo estivo (campagna 2016)

n° pozzo	T	CH4 (ug/L)	C2H6 (ug/L)	C3H8 (ug/L)	CO2 (mg/L)	O2 (mg/L)	N2 (mg/L)	He (ug/L)
01	19,2	0,02			13,5	6,8	20,3	0,04
02	17,5	0,10			35,7	6,2	20,0	0,04
03	19,3	0,06			61,5	7,6	17,9	0,05
05	19,2	0,91			12,9	11,6	21,5	0,04
06	19,0	0,11			78,8			0,04
07	19,6	1,70			15,0	7,4	18,5	0,05
08	19,8	0,03			39,1	8,4	20,4	0,05
10	20,6	0,76	0,002		28,6	7,0	19,3	0,04
11 triv.	20,0	0,15	0,004	0,02	40,2	1,1	18,1	0,05
11	19,8	0,07			39,0	10,1	20,6	0,04
12	20,0	0,06			4,3	7,9	19,8	0,02
17	18,5	0,35			9,8			0,04
18	21,3	0,12		0,01	4,3	11,4	18,2	0,05
19	21,1	0,26			8,1	5,2	17,8	0,04
20	18,5	0,65			19,6	8,3	20,1	0,03
21	19,5	0,07			9,9	2,0	23,1	0,04
22	20,2	0,43			25,7	8,3	20,7	
23	19,9	0,15			24,4	7,3	18,9	0,04
24	22,2	0,18			36,9	8,0	18,5	0,05
25	21,0	0,13			2,9	13,2	20,9	0,04
26	24,8	29,99		0,03	13,6	0,9	15,8	0,05
27	19,1	0,15	0,002		16,3	7,9	21,7	0,05
28	20,7	0,10			9,2	7,0	21,3	0,05
29	22,2	0,05			8,0	9,2	19,7	0,05
31	20,0	0,34	0,004		23,6	7,9	17,7	0,05
33	20,1	4,75	0,009		56,3	5,6	20,6	0,06
34	19,9	0,16			34,8	8,1	20,5	0,05
35	21,5	0,62			1,2	8,4	18,1	0,06
36	19,2	0,07			6,7	9,1	20,7	0,07
39	19,2	0,04			34,5	7,5	22,2	0,04
42	19,0	0,07			9,3	8,9	21,6	0,04
43	18,6	0,04			43,6	1,6	14,0	0,05
45	18,9	0,03			19,6	1,4	17,9	0,05
46	18,8	2,13			29,0	7,1	19,3	0,04
47	18,4	23,09	0,009		44,1	1,1	16,7	0,05
48	20,0	0,06	0,022		9,7	7,9	20,9	0,04
52	20,1	0,40			38,0	5,3	21,0	0,04
54	18,5	0,04			12,0	8,4	21,0	0,04
15M	19,8	0,09			28,1	8,8	20,9	0,05
28A	20,8	0,81			19,0	7,9	19,4	0,06
39A	18,6	0,04			4,1	8,8	19,4	0,05
40A	20,8	0,15			26,6	7,9	22,8	0,06
D	20,6	0,87			22,2	7,4	23,9	0,04
F	18,9	7,09	0,004		20,6	7,9	19,5	0,03
PD	19,5	0,73			59,2	8,8	20,3	0,04
PF	21,0	0,66	0,017		60,7	7,0	17,8	0,04
SOTACARBO	22,9	0,07			16,2	8,7	19,2	0,04

In altri studi sono stati osservati valori simili a quelli presentati in questo report, come per esempio range da 13 a 61 mg/l in acque carbonatiche (Vesper & Edenborn, 2012).

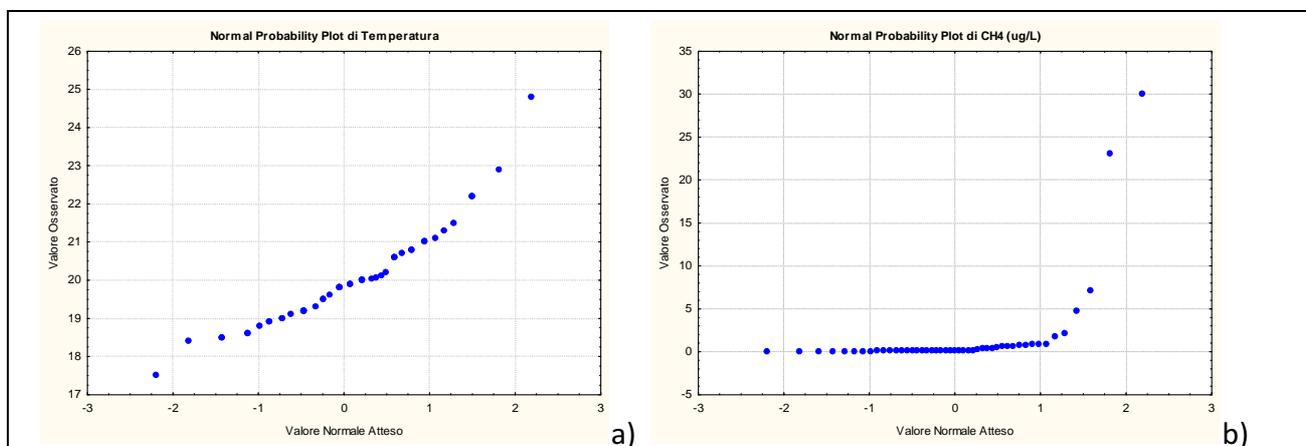
Tabella 4. Principali indici statistici per le concentrazioni dei gas disciolti analizzate.

	N Validi	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Inferiore	Superiore	Dev.Std.
T	47	19.96	19.80	17.50	24.80	19.00	20.70	1.32
CH4 (ug/L)	47	1.68	0.15	0.02	29.99	0.07	0.66	5.49
C2H6 (ug/L)	9	0.008	0.004	0.002	0.022	0.004	0.009	0.007
C3H8 (ug/L)	3	0.020	0.025	0.006	0.030	0.006	0.030	0.013
CO2 (mg/L)	47	25.03	20.59	1.21	78.83	9.83	36.94	18.08
O2 (mg/L)	45	7.21	7.92	0.95	13.17	6.98	8.45	2.74
N2 (mg/L)	45	19.74	19.97	14.01	23.94	18.50	20.93	1.89
He (ug/L)	46	0.04	0.04	0.02	0.07	0.04	0.05	0.01

Se confrontata con il metano, la distribuzione spaziale della CO₂ disciolta è più eterogenea, poiché i pozzi con alte concentrazioni di CO₂ si hanno in tutta l'area campionata (Figura 11): nei pozzi superficiali costieri (pozzo 33 – 56 mg/l, pozzo 47 – 44 mg/l), in aree interne (pozzo 03 – 61 mg/l, pozzo 06 – 79 mg/l) e nei pozzi profondi (pozzo PF – 61 mg/l, pozzo PD – 59 mg/l). I valori di CO₂ disciolta relativamente alti possono essere dovuti alla presenza di falde in rocce o sedimenti ricchi in carbonati (ad esempio, sedimenti olocenici ricchi di gusci di molluschi o depositi carbonatici di piattaforma più profondi; ISPRA, 2012).

La distribuzione statistica delle concentrazioni di ossigeno nei campioni di acqua è di tipo gaussiano, ma con una sotto-popolazione di 6 campioni con valori anomali bassi, nel range di 0.9 e 2 mg/l. Come detto precedentemente, parte di questi campioni corrispondono a campioni con elevate concentrazioni di metano, mentre altri presentano concentrazioni di ammoniaca maggiori, indicanti condizioni ambientali riducenti.

Riguardo le altre specie gassose analizzate, né l'azoto né l'elio mostrano particolari significati statistici (Figura 9e, f), o trend nella distribuzione spaziale.



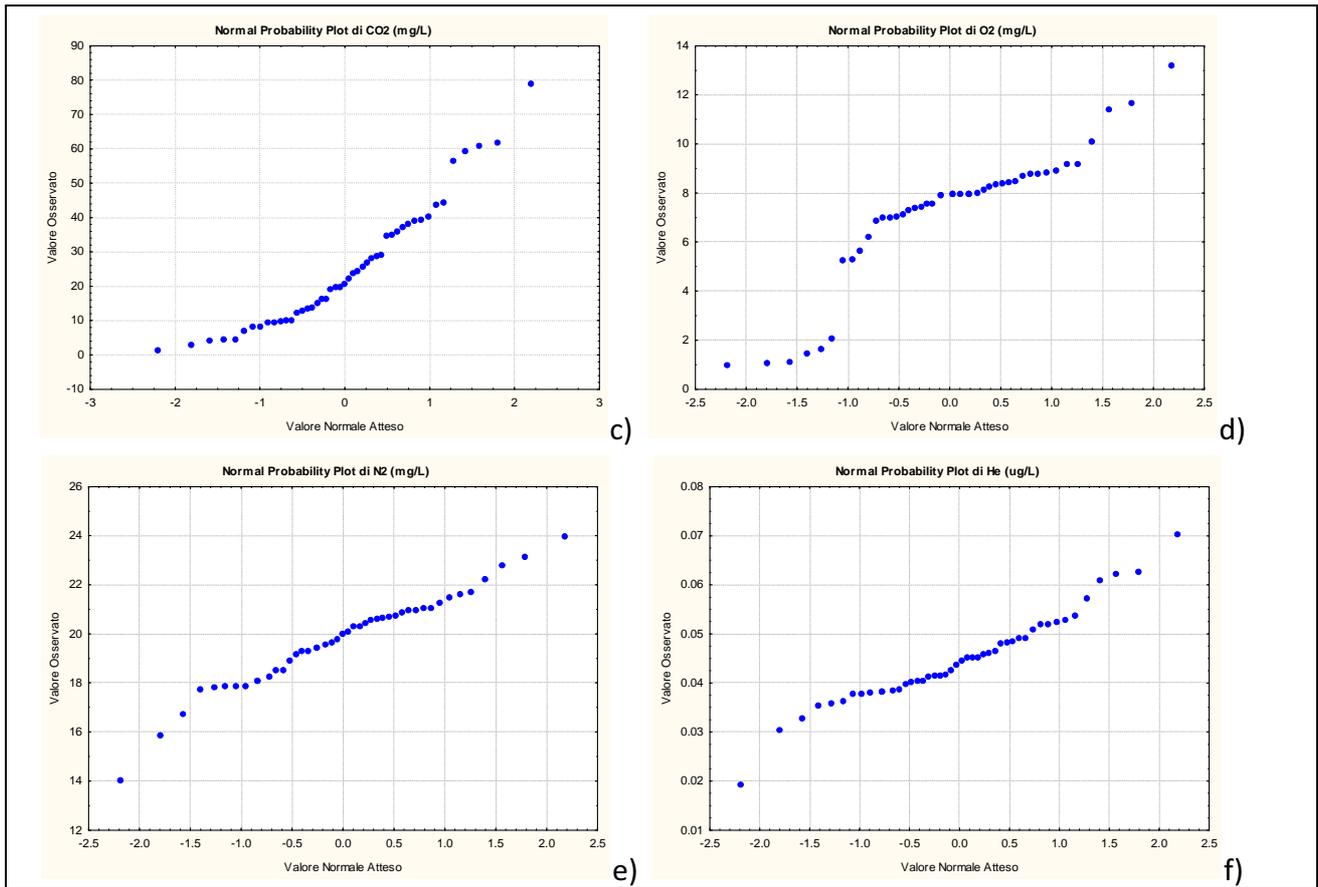


Figura 9. Normal Probability Plot della temperatura e dei gas disciolti (campagna 2016).

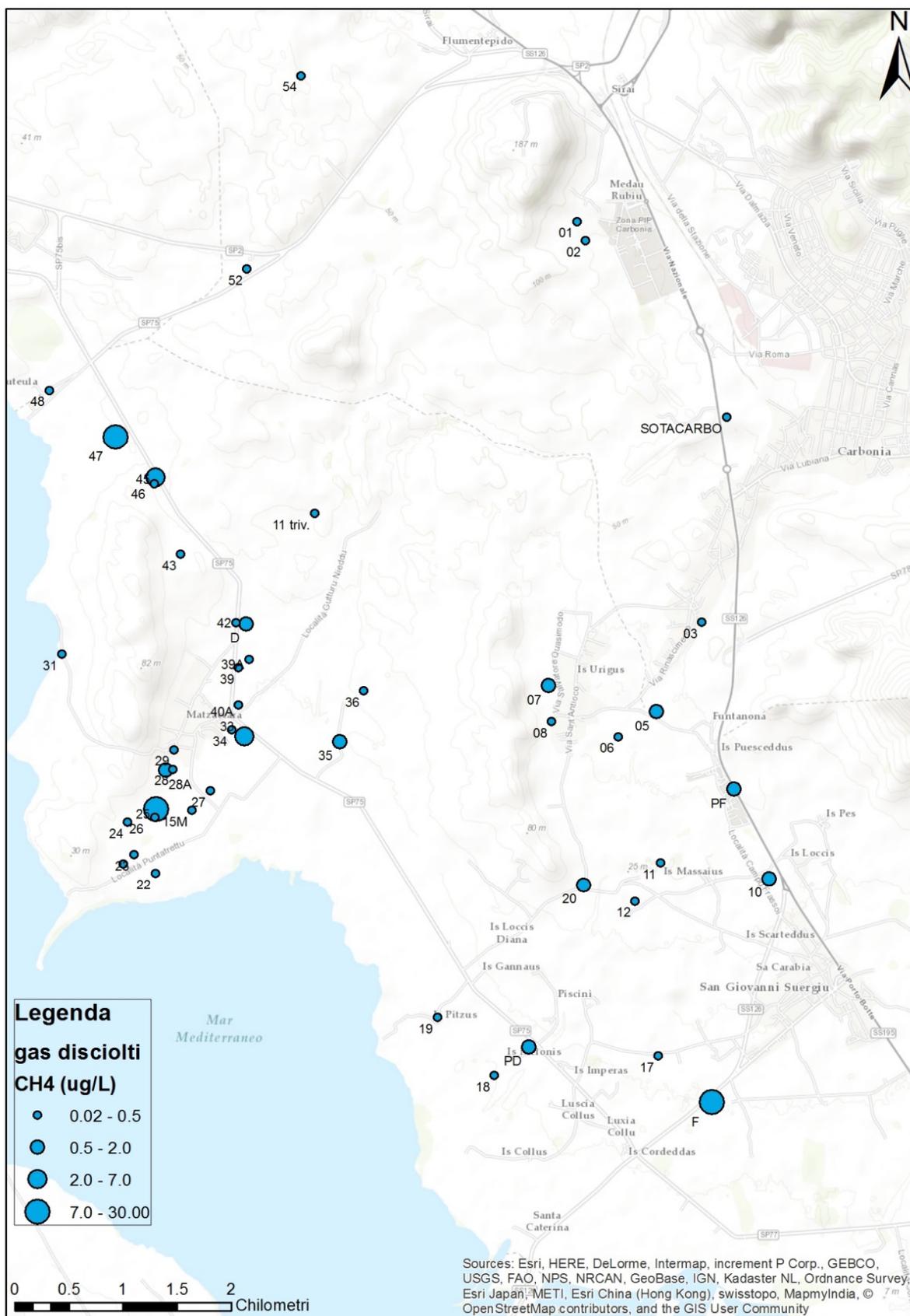


Figura 10. Bubble map che mostra la distribuzione spaziale della concentrazione di CH₄ disciolto.

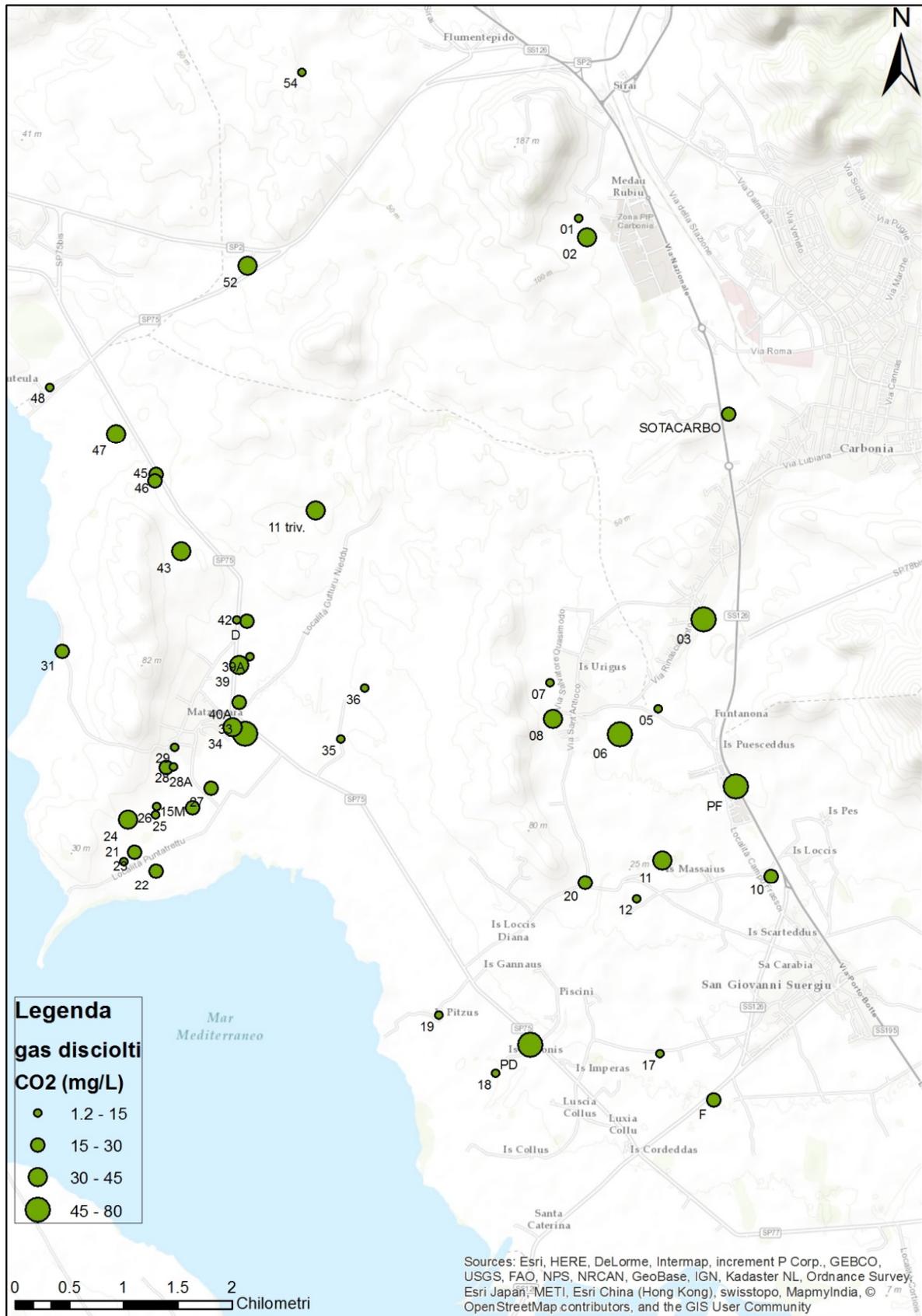


Figura 11. Bubble map della distribuzione spaziale della concentrazione di CO₂ disciolta.

3.2 Sonde per il monitoraggio in continuo

3.2.1 Dati dei singoli pozzi.

Nome del pozzo – PF (in precedenza “Pozzo Eurospin”)

descrizione – pozzo perforato, bocca-pozzo stretto

quota bocca pozzo – 34.4m

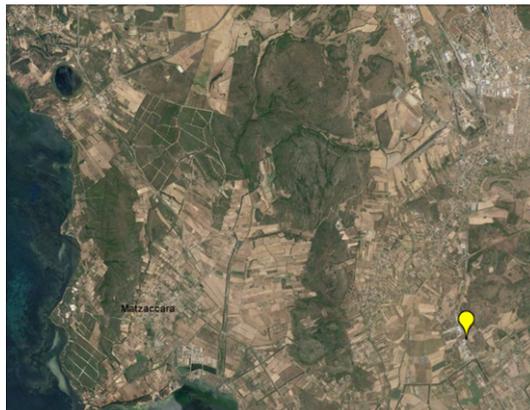
fondo pozzo – 80 m

geologia superficiale – piroclastiti da flusso a composizione riolitica (NUR)

geologia fondo pozzo - trachite

altezza piezometrica all’installazione – 8.5 m (est.)

altezza piezometrica al recupero – 10 m

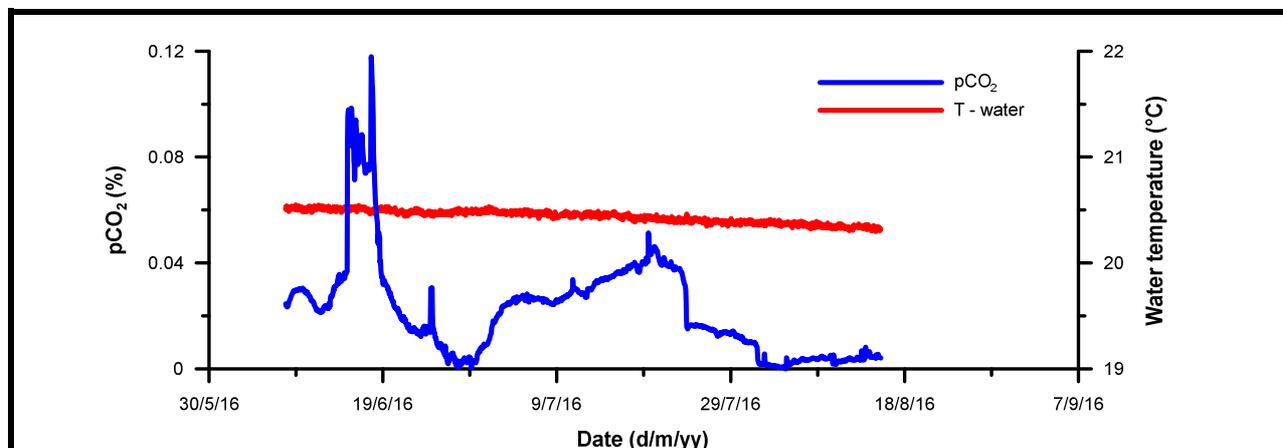


Nome della sonda – P2

tipologia – pCO₂ e temperatura

profondità installazione – 9.8 m

commenti – al recupero, la sonda si trovava in aria, circa 20 cm al di sopra della tavola d’acqua; sulla base delle misure piezometriche, la sonda è stata fuori dall’acqua soltanto l’ultima settimana precedente il recupero. Il voltaggio della batteria ha iniziato a diminuire circa 2 settimane prima del recupero, e perciò questi dati sono stati rimossi.



Descrizione

A causa della diminuzione della tensione della batteria e al fatto che la sonda non era in acqua appena prima del recupero, i dati delle ultime due settimane sono stati rimossi in quanto non sono validi. I dati della temperatura di questo pozzo sono molto stabili, indicando che essa non è influenzata da variazioni della temperatura dell'aria. Ciò implica che l'acqua ben rappresenta la falda acquifera, anche se va sottolineato che non è stato possibile posizionare la sonda a fondo pozzo, nei pressi della porzione fenestrata a causa della pressione a quella profondità. Poiché la sonda è posizionata vicino alla superficie piezometrica, vi è dunque la possibilità di scambio di gas tra l'acqua di pozzo e l'atmosfera. Questo set di dati presenta i valori di pCO₂ più bassi tra le sonde installate, ma anche la più alta variabilità, con la maggior parte dei valori nel range di 0,02 - 0,04% (simile a concentrazioni atmosferiche), ma con un picco positivo tra il 13-18 giugno che potrebbe essere connesso ad un rilascio a breve termine di CO₂ naturale in profondità. I valori più bassi prossimi allo 0 sono più difficili da spiegare, ma si può ipotizzare che possano essere correlati alla taratura dello strumento o alle variazioni del livello di falda. Poiché i dati grezzi restano salvati in memoria, può essere opportuno controllare e correggere i dati in concomitanza delle operazioni di

manutenzione presso i laboratori dell'Università "Sapienza".

Nome del pozzo – 34 (in precedenza "Pozzo Locci")

descrizione – pozzo scavato a mano, diametro bocca-pozzo 1 m.

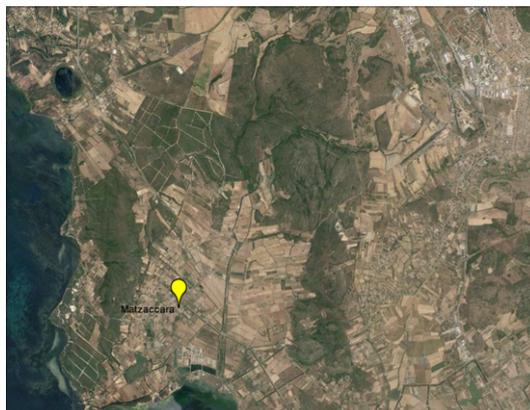
quota bocca-pozzo – 5 m

geologia superficiale – sabbie alluvionali oloceniche

geologia fondo pozzo - sabbie alluvionali oloceniche?

altezza piezometrica all'installazione – 1.9 m

altezza piezometrica al recupero – 2.1 m

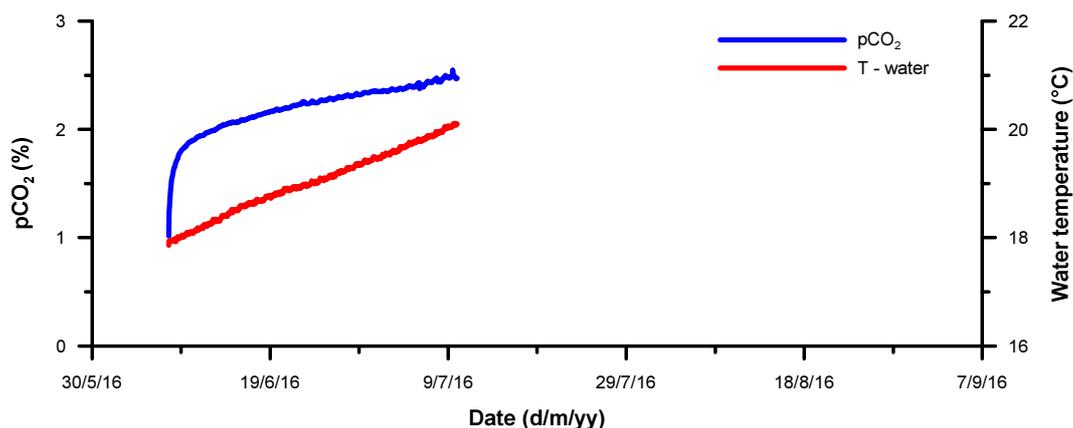


Nome della sonda – P10

tipologia – pCO₂ e temperatura

profondità installazione – 3.2 m

commenti – la sonda ha smesso di funzionare dopo 1 mese. È stata rispedita alla "Sapienza" per effettuare la manutenzione necessaria per una futura re-installazione.



Descrizione

A differenza dei dati della precedente sonda, i risultati del pozzo 34 mostrano un chiaro e significativo incremento della temperatura durante il mese di funzionamento. Ciò è dovuto con molta probabilità al riscaldamento dell'acqua superficiale, considerando che il pozzo è molto poco profondo e un grande diametro. Durante il periodo di misura, inizialmente i valori di pCO₂ sono aumentati molto rapidamente, mostrando la fase di equilibrio della sonda con l'acqua, mentre successivamente la concentrazione di CO₂ è variata debolmente da 2 a 2.5%. Considerando la chiara influenza delle condizioni superficiali, soprattutto della temperatura esterna, è presumibile che questi valori elevati siano dovuti ad un aumento dei processi microbici (respirazione), causati dal calore e dalla luce solare. Per capire se la pCO₂ misurata è dovuta in parte alla composizione chimica dell'acquifero, sarebbero necessarie delle analisi mineralogiche. Visti i trend simili tra temperatura e pCO₂, l'aumento graduale della pCO₂ potrebbe essere dovuta anche alla combinazione dei due effetti, cioè all'aumento dei processi biologici e all'influenza della temperatura sul trasferimento di massa tra fasi gassose e disciolte (ad esempio, Legge di Henri).

Nome del pozzo – SOTACARBO

descrizione – pozzo perforato, bocca-pozzo stretto

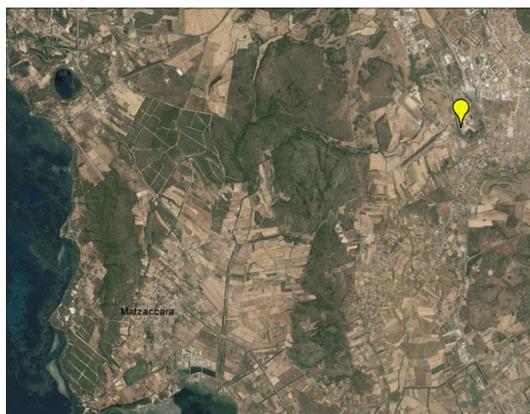
quota bocca-pozzo – 80 m

geologia superficiale – ghiaie alluvionali Pleistoceniche, sabbie

geologia fondo pozzo - ignota

altezza piezometrica all'installazione – 6 m (est.)

altezza piezometrica al recupero – NP



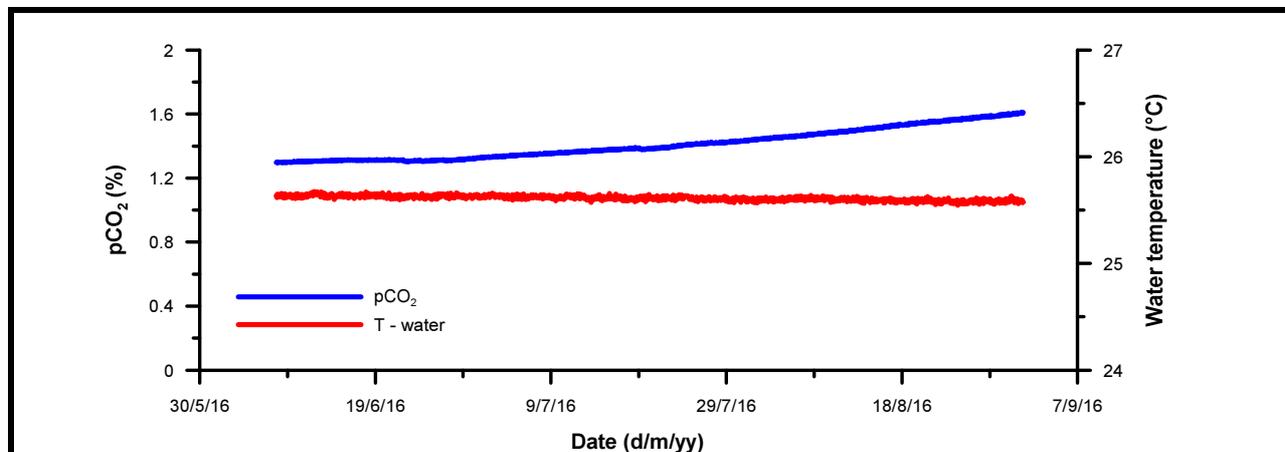
Nome della sonda – P14

tipologia – pCO₂ e temperatura

profondità installazione – ignota

commenti – al momento del recupero, si è notata una piccola quantità di acqua che ha oltrepassato la membrana, entrando nella camera del sensore. Non è noto quando sia successo, ma nonostante ciò la sonda ha continuato a registrare i dati fino al suo recupero a settembre. È stata rispedita alla "Sapienza" per effettuare la manutenzione necessaria per

una futura re-installazione.

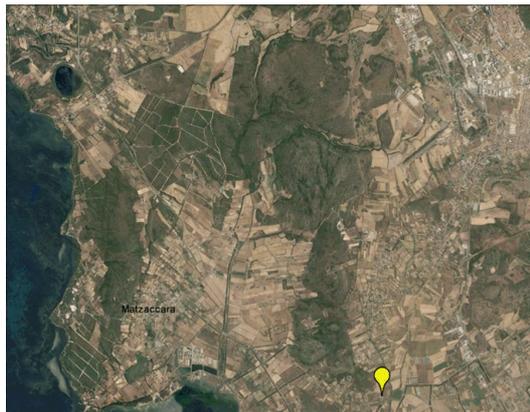


Descrizione

Come per il pozzo PF, anche il pozzo di proprietà della Sotacarbo mostra una curva della temperatura molto stabile per tutto il periodo di funzionamento, indicando così un buon isolamento dagli effetti superficiali. Al contrario, i dati di pCO₂ sono abbastanza uniformi, ad eccezione dell'ultimo periodo che presenta un blando incremento da 1.4 a 1.6%. Questo trend può essere dovuto alla variazione stagionale dell'acquifero profondo. Sono disponibili ulteriori dati precedenti a questo periodo, che verranno presentati nella sezione successiva.

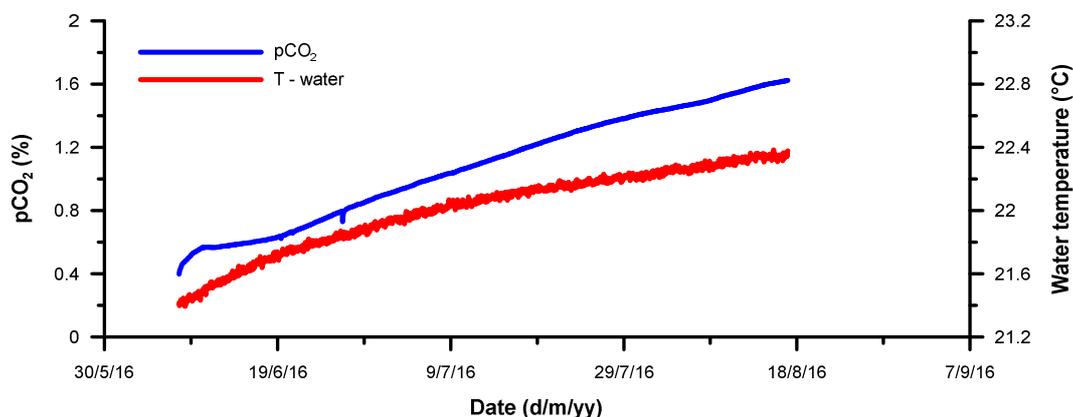
Nome del pozzo – 20 (in precedenza “Pozzo Casu Axeru”)

descrizione – pozzo scavato a mano, diametro bocca-pozzo 2 m; odore di putrido.
quota bocca-pozzo – 28.5 m
fondo pozzo – 12 m
geologia superficiale – sabbie e ghiaie alluvionali oloceniche
geologia fondo pozzo – non nota
altezza piezometrica all’installazione – 10 m
altezza piezometrica al recupero – 10.4 m



Nome della sonda – P19

tipologia – pCO₂ e temperatura
profondità installazione – 11.4 m
commenti – la tensione della batteria è iniziata diminuire 2 settimane prima del recupero e perciò questi dati sono stati rimossi.



Descrizione

Come per il pozzo 34, anche qui si vede un incremento della temperatura lungo tutto il periodo, sebbene il tasso di crescita sia molto inferiore (1 grado in due mesi nel pozzo 20 contro 2 gradi in un solo mese nel pozzo 34). Queste differenze sono imputabili al fatto che il pozzo 20 è più profondo (12 vs 3 m). Per quanto riguarda la pCO₂, il debole e continuo incremento della concentrazione è significativo (un aumento di circa 4 volte su tutto il periodo). Poiché vi è una buona corrispondenza con la curva di temperatura, l’influenza della respirazione biologica può in parte spiegare i trend osservati, ma non si possono escludere gli effetti di altri contributi. Tra questi, possiamo includere i generici effetti stagionali, come l’abbassamento della tavola d’acqua che comporta l’ossidazione della materia organica nei sedimenti.

Nome del pozzo – 11 triv

descrizione – pozzo perforato, bocca-pozzo stretto

quota bocca-pozzo – 19 m

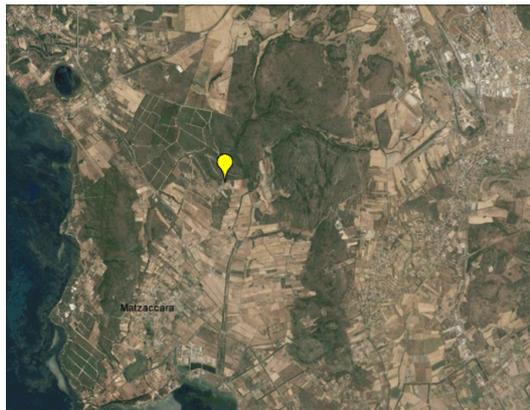
fondo pozzo – 90 m

geologia superficiale – sabbie alluvionali oloceniche

geologia fondo pozzo - ignota

altezza piezometrica all'installazione – 14.2 m

altezza piezometrica al recupero – 14.2

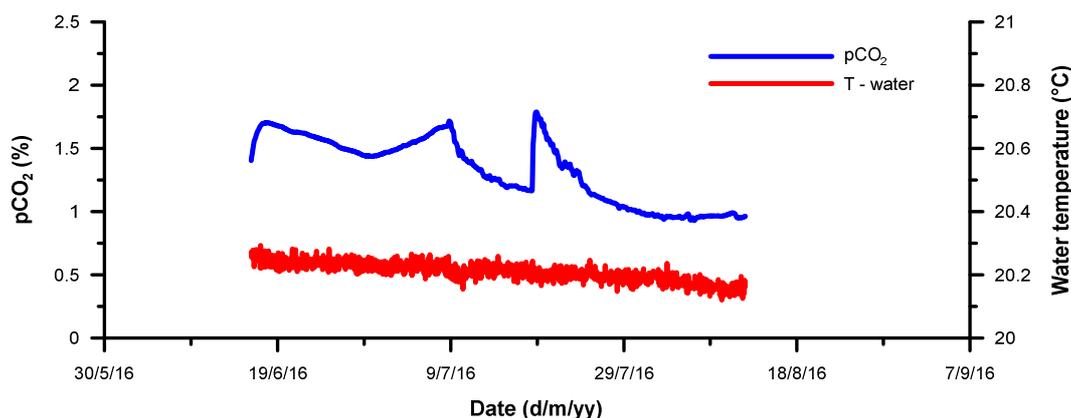


Nome della sonda – P29

tipologia – pCO₂ e temperatura

profondità installazione – 15.5 m

commenti – la tensione della batteria è iniziata diminuire 2.5 settimane prima del recupero e perciò questi dati sono stati rimossi.



Descrizione

Anche il pozzo 11 triv fa parte della categoria di pozzi perforati con tecniche moderne e come nei precedenti casi sopra descritti presenta dei valori di temperatura relativamente stabili (intorno a 20.2°C) per i due mesi di monitoraggio. I valori di pCO₂, invece, mostrano un generale trend in diminuzione da 1.7% a 1%, con due picchi positivi molto evidenti l'8 e il 18 luglio. Data la temperatura stabile e la profondità elevata del pozzo, questi picchi potrebbero essere dovuti ad eventi di breve periodo legati alla risalita di CO₂ da livelli più profondi. L'assenza di un sensore di CH₄ o di altri parametri geochimici rende difficile l'esatta interpretazione di questi dati.

Nome del pozzo – 35

descrizione – pozzo scavato a mano, diametro bocca-pozzo 2 m; odore di putrido.

quota bocca-pozzo – 8.8 m

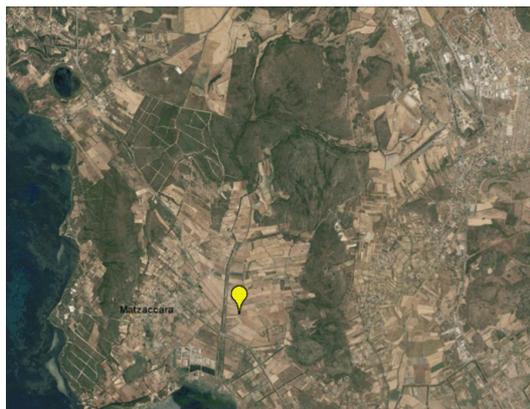
fondo pozzo – 5.1 m

geologia superficiale – ghiaie alluvionali oloceniche

geologia fondo pozzo – sabbie oloceniche?

altezza piezometrica all’installazione – 3.3 m

altezza piezometrica al recupero – 3.6 m

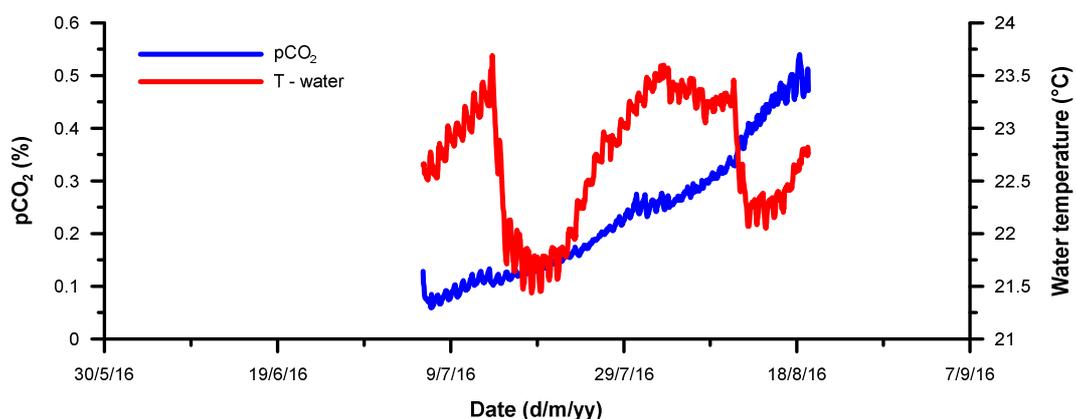


Nome della sonda – P31

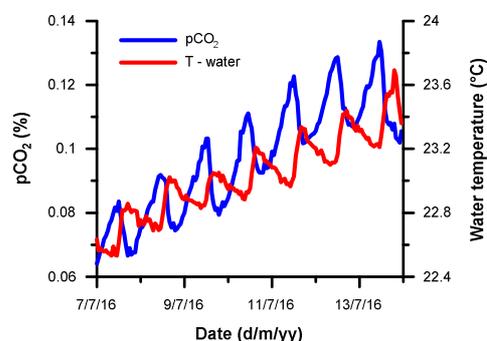
tipologia – pCO₂ e temperatura

profondità installazione – 4.3 m

commenti – questa sonda è stata installata in questo pozzo il 5 luglio 2016 (ma precedentemente era nel pozzo 40 A). La tensione della batteria è iniziata diminuire 2 settimane prima del recupero e perciò questi dati sono stati rimossi.



Descrizione i dati di questo pozzo mostrano una significativa oscillazione della temperatura dell’acqua (2.5°C), oltre che piccole variazioni diurne, che indicano una forte influenza degli effetti superficiali e meteorologici sull’acqua di questo pozzo. Anche la pCO₂ presenta oscillazioni simili, ma sovrapposte a un trend generale in aumento di circa un ordine di grandezza (da 0.05 a 0.5%) in un mese e mezzo. Da un’osservazione più attenta dei dati, si è vista una correlazione inversa tra temperatura e pCO₂ (grafico a destra). Simili andamenti sono stati osservati nelle acque dei laghi, dove durante il giorno i processi di fotosintesi consumano CO₂, che viene poi rilasciata durante la notte con i processi di respirazione. Ciò dimostra chiaramente che i processi microbici controllano il contenuto di CO₂ nell’acqua del pozzo, il quale con tutta probabilità è anche scarsamente ricostituito dalla falda circostante.





Nome del pozzo – 29

descrizione – pozzo scavato a mano, diametro bocca-pozzo 2 m.

quota bocca-pozzo – 9.6 m

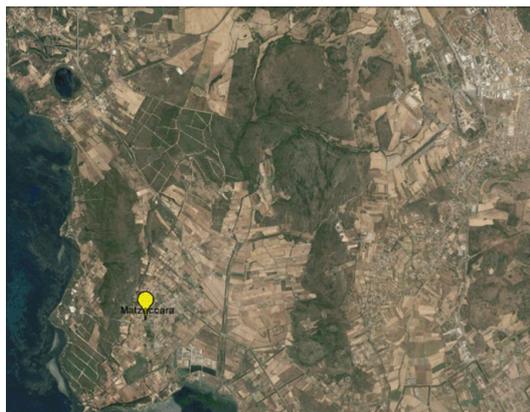
fondo pozzo – 4.5 m

geologia superficiale – argille lacustri oloceniche, ricche in materia organica

geologia fondo pozzo – non nota

altezza piezometrica all’installazione – 3.1 m

altezza piezometrica al recupero – 3 m

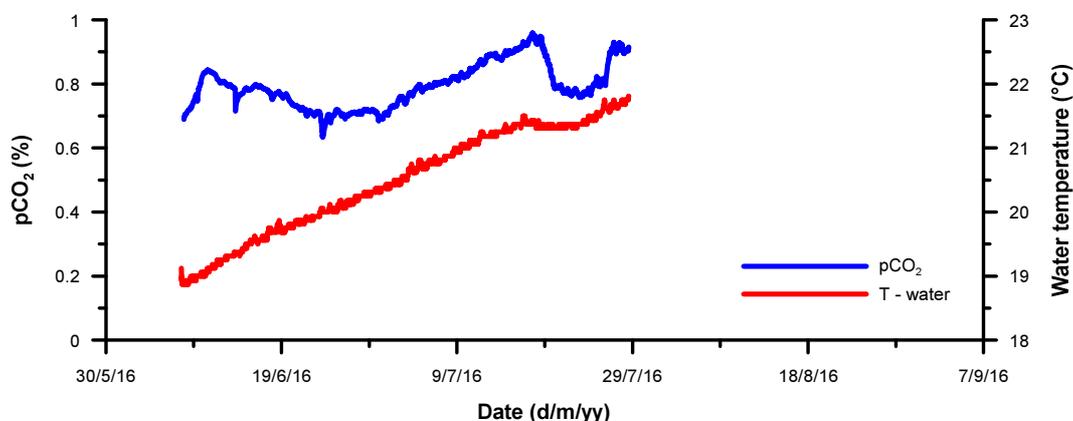


Nome della sonda – P26

tipologia – pCO₂ e temperatura

profondità installazione – 4 m

commenti – al momento del recupero, la membrana era rotta e l’acqua è entrata nella camera del sensore. Sebbene la sonda abbia registrato i dati fino al recupero, l’andamento irregolare delle misure a partire dal 28 luglio è stato interpretato come dovuto alla rottura della membrana, e per questo motivo sono stati rimossi. La sonda non è stata riposizionata, ma è stata rispedita alla “Sapienza” per la manutenzione.

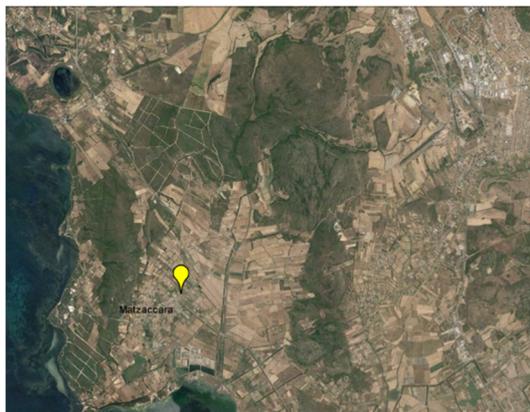


Descrizione

Come per gli altri pozzi della stessa tipologia (superficiali, scavati a mano), anche nel pozzo 29 si ha un significativo incremento della temperatura, con un andamento lento e regolare durante tutta la stagione estiva, da circa 19°C all’inizio di giugno fino a 21.5°C alla fine di luglio. A differenza degli altri pozzi, la pCO₂ ha un trend non parallelo alla temperatura (come osservato nei pozzi 20, 34 e 40A), che invece è relativamente costante, con oscillazioni piccole che vanno da 0.7 a 0.9%. Questo andamento apparentemente disaccoppiato tra temperatura e pCO₂ potrebbe indicare un maggiore scambio d’acqua con la falda circostante.

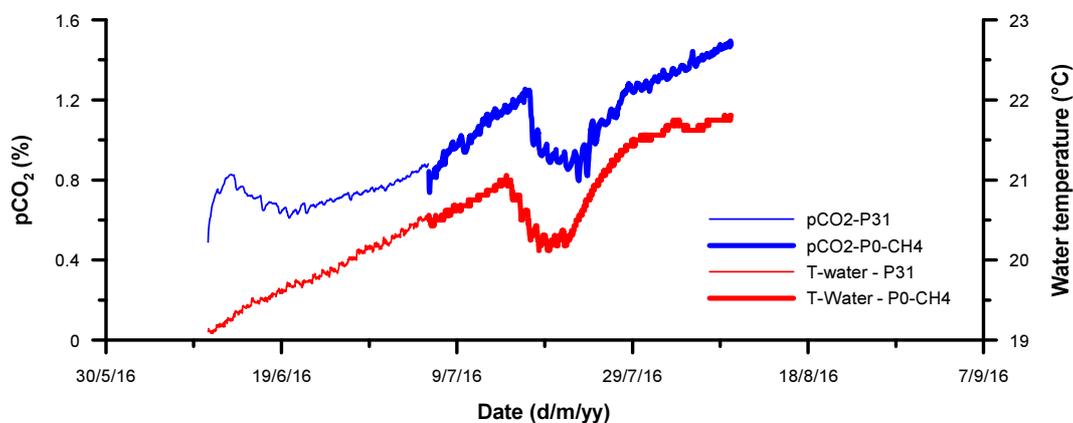
Nome del pozzo – 40A

descrizione – pozzo scavato a mano, diametro
bocca-pozzo 1 m.
quota bocca-pozzo – 7 m
fondo pozzo – 3.3 m
geologia superficiale – sabbie alluvionali
oloceniche
geologia fondo pozzo – sabbie alluvionali
oloceniche?
altezza piezometrica all’installazione – 2.6 m
altezza piezometrica al recupero – 2.8 m



Nome della sonda – P31 e P0-CH4

tipologia – P31 (pCO₂ e temperatura), P0-CH4 (pCO₂, pCH₄, T)
profondità installazione – 3.25 m
commenti – la sonda 31 era stata posizionata nel pozzo 40A dal 10 giugno al 5 luglio (prima di essere trasferita nel pozzo 35). Essa è stata poi rimpiazzata con un nuovo prototipo di sonda, che misura pCO₂ e pCH₄. La tensione della batteria è iniziata diminuire 10 giorni prima del recupero e perciò questi dati sono stati rimossi.



Descrizione

Anche in questo pozzo, si è osservato un forte incremento della temperatura in tutto il periodo di monitoraggio (3°C in 2.5 mesi). Questo trend in crescita più la flessione nel periodo centrale di osservazione implica una forte influenza di processi meteorologici superficiali (è interessante notare come la temperatura decresca circa 2.5 giorni prima che la pCO₂ inizi a diminuire). È interessante notare come l’andamento della pCO₂ segue quasi esattamente quello della temperatura, probabilmente a causa di un controllo diretto della temperatura sulla produzione di CO₂ (che è aumentata da 0.4 a 1.6% in 2 mesi), al movimento di acqua a differente concentrazione nel pozzo, o a un legame tra temperatura e concentrazione della CO₂ nello spazio di testa, attraverso la costante di Henri. I valori di pCH₄, invece, sono al di sotto della sensibilità del sensore.

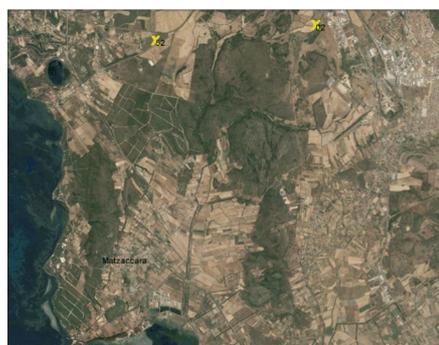
Nome della sonda – P0-pH

tipologia – pCO₂, temperatura e pH
commenti – Sfortunatamente questa sonda non è riuscita a salvare alcun dato. Poiché lo stato della memoria non è stato controllato al momento del trasferimento dal pozzo 47 (rimasto a secco) al pozzo 48, non è stato possibile rilevare questo problema tecnico. La sonda è stata rispedita alla “Sapienza” per la manutenzione e sarà riposizionata prossimamente.



Nome della sonda – P25

tipologia – pCO₂, temperatura
commenti – Sfortunatamente questa sonda non è riuscita a salvare alcun dato. Poiché lo stato della memoria non è stato controllato al momento del trasferimento dal pozzo 52 (rimasto a secco) al pozzo 02, non è stato possibile rilevare questo problema tecnico. La sonda è stata rispedita alla “Sapienza” per la manutenzione e sarà riposizionata prossimamente.



3.2.1 Comparazione tra i pozzi con monitoraggio in continuo

I pozzi nei quali sono state installate le sonde di monitoraggio in continuo GasPro possono essere suddivisi in due tipologie (Figura 12): i) superficiali, scavati a mano nelle vicinanze della costa, in sedimenti olocenici, che intercettano le falde superficiali non confinate; ii) pozzi profondi, perforati con tecniche moderne, situati in zone più elevate e scavati nelle vulcaniti mioceniche (sebbene sia nota solo la stratigrafia del pozzo PF). Un confronto diretto tra i risultati ottenuti in queste due sotto-categorie può essere molto utile per determinare similitudini ed eventuali fattori che controllano le oscillazioni dei parametri.

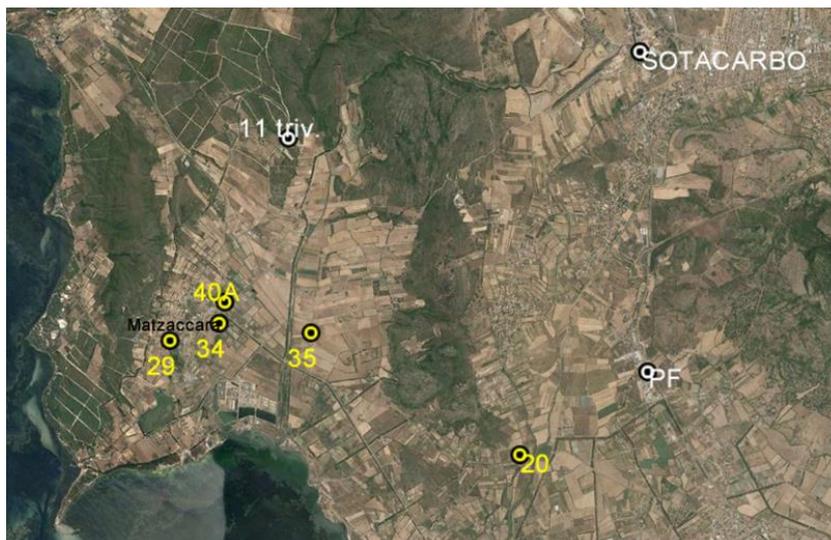


Figura 12. Posizione dei pozzi superficiali (in giallo) e profondi (in bianco) al cui interno sono collocate le sonde GasPro.

Per quanto riguarda i pozzi superficiali, in tutti i 5 pozzi si è osservato un aumento della temperatura dell'acqua nel periodo considerato (Figura 13). In particolare, i pozzi 34, 29 e 40A mostrano sia valori assoluti di temperatura, sia trend molto simili, così pure il pozzo 35, che presenta però uno spostamento della curva verso l'alto (che può essere dovuto alla calibrazione del sensore). Invece, la curva della temperatura della sonda posta nel pozzo 20 è abbastanza piana e con un tasso di variazione molto basso. I pozzi 35 e 40A, e in misura minore il pozzo 29, mostrano un calo di temperatura intorno al 13-27 Luglio (sfortunatamente la sonda nel pozzo 34 ha smesso di funzionare prima di questo evento). I trend generali e le variazioni osservate in questi pozzi superficiali implicano un'influenza notevole delle condizioni di riscaldamento ed insolazione durante i mesi estivi, sia sui pozzi (se il flusso della falda è lento, l'acqua dei pozzi tende a diventare stagnante) sia sugli acquiferi superficiali non confinati. Le forti variazioni diurne osservate per il pozzo 35 fanno propendere per la prima ipotesi, almeno per questo pozzo.

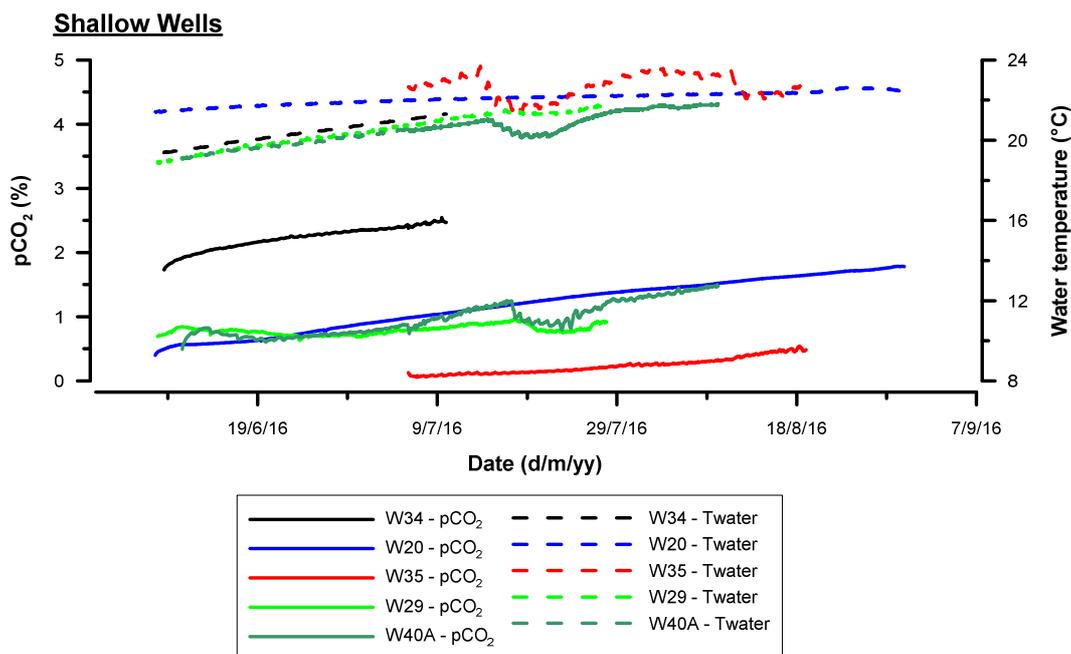


Figura 13. Confronto delle curve di pCO₂ (linee continue) e temperature (linee tratteggiate) per i pozzi superficiali.

Anche le curve della pCO₂ sono mostrate nel medesimo grafico (Figura 13). Si può osservare come i pozzi 20, 29 e 40A abbiano dei valori di concentrazione e dei trend molto simili, mentre gli altri due pozzi mostrano delle similitudini soltanto nell'andamento della curva (pendenza), ma non nelle concentrazioni, che invece sono più basse per il pozzo 35 e più alte per il pozzo 34. Mentre si ha una correlazione diretta tra aumento di temperatura e dei valori di pCO₂ nei pozzi, lo stesso non si può dire guardando i valori assoluti. Per esempio, la temperatura del pozzo 35 è la più alta tra quelle osservate in questo gruppo, ma i suoi valori di pCO₂ sono i più bassi. L'insieme di queste informazioni indica che se la temperatura è un parametro importante, soprattutto nella respirazione microbica, essa non è l'unico fattore che influenza i valori di pCO₂, ma possono entrarne in gioco altri (come ad esempio, il contenuto in carbonio organico disciolto). Infine, la corrispondenza tra la diminuzione di temperatura e quella di pCO₂ (pozzi 40A e 29) a metà del periodo di monitoraggio rinforza l'ipotesi legata a processi superficiali.

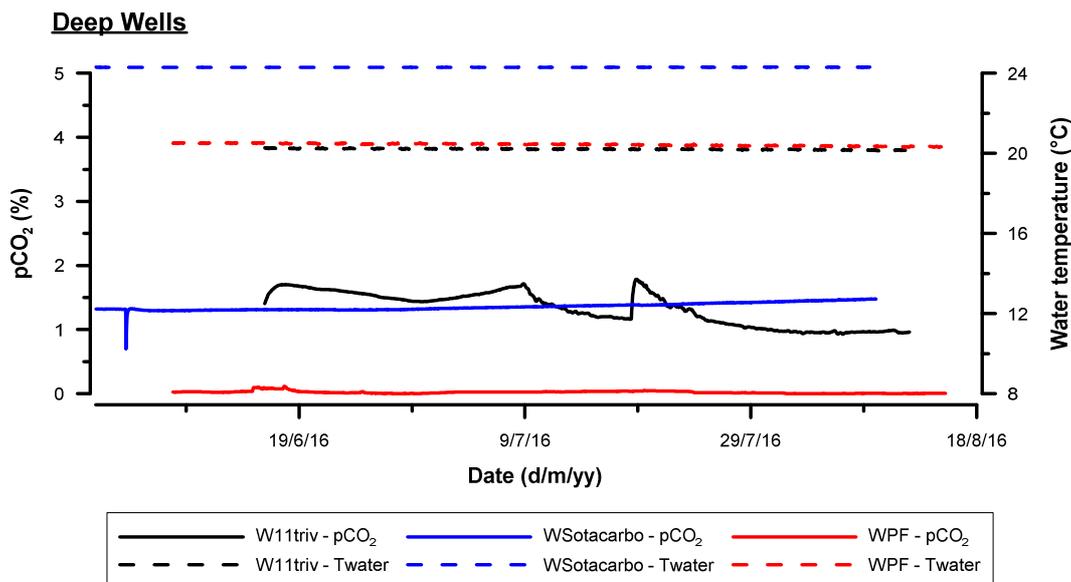


Figura 14. Confronto delle curve relative a pCO₂ e temperature nei pozzi profondi; le linee continue indicano la pCO₂, mentre le tratteggiate la temperature dell'acqua.

Prima di discutere i dati relativi ai pozzi profondi, è opportuno precisare che le sonde sono state progettate per essere installate a profondità non superiori a 20 m, per cui non è stato possibile installarle a fondo pozzo (che raggiungono profondità fino a 100 m), all'interno dell'acquifero di interesse. Le sonde sono state posizionate, invece, soltanto qualche metro al di sotto della superficie piezometrica, così che le misure sono relative all'acqua che si trova nel piezometro. La rappresentatività di quest'acqua rispetto a quella della falda vera e propria dipende dal mixing (anche attraverso pompaggio) che avviene nel tubo piezometrico.

I dati dei pozzi profondi (Figura 14) sono abbastanza diversi da quelli osservati nei pozzi superficiali (Figura 13). Prima di tutto, la temperatura è molto più stabile: due pozzi hanno quasi gli stessi valori (11 triv e PF), mentre il pozzo SOTACARBO ha una temperatura molto più alta. Per confermare questo risultato, è necessario un controllo della curva di calibrazione delle sonde. Questi valori così costanti nel tempo indicano un isolamento dagli effetti superficiali legati alle condizioni meteorologiche. Per quanto riguarda la pCO₂, i pozzi 11triv e SOTACARBO mostrano delle curve di variazione che ricadono nello stesso range di concentrazione (intorno al 1.5%), ma con andamenti differenti. Infatti, la pCO₂ del primo tende a diminuire nel complesso, mentre il secondo aumenta, ma in maniera molto blanda. I valori di pCO₂ misurati nel pozzo PF, invece, sono i più bassi tra tutte le sonde posizionate, con delle concentrazioni che sono quelle tipiche di un'acqua a contatto con l'aria atmosferica (circa 300 ppm), fino a un massimo di 1000 ppm.

Questi risultati indicano che i pozzi più profondi hanno parametri più stabili e meno influenzati dalle condizioni esterne, e che potenzialmente sono rappresentativi della falda. Per meglio comprendere i valori di pCO₂ osservati, sarebbe opportuno conoscere la mineralogia dell'acquifero e la composizione chimica dell'acqua.

3.2.2 Monitoraggio di lungo periodo

Degli otto pozzi monitorati nell'ultimo periodo, i cui risultati sono stati precedentemente descritti, 3 sono stati oggetto di monitoraggio in continuo anche nel 2015 (Figura 15). Sfortunatamente, come descritto sopra, un errore nella programmazione delle sonde ha provocato una perdita di dati più grande di quanto prevista.

Il confronto tra i due dataset mostra la variazione della temperatura e pCO₂ da un anno all'altro. Le differenze riscontrate mettono in luce l'importanza del monitoraggio in continuo, che può aiutare a definire il range di variabilità naturale e le possibili anomalie in un sito prima di iniettare CO₂.

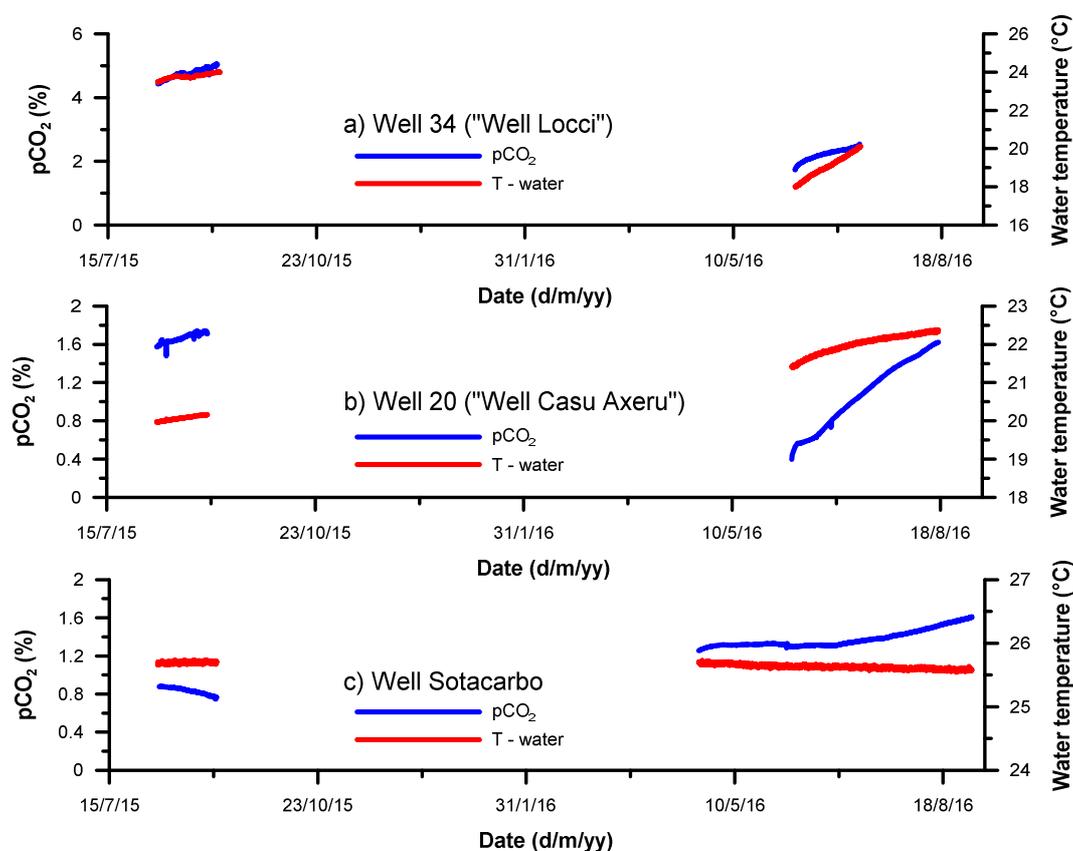


Figura 15. Confronto dei dati del monitoraggio con GasPro nel 2015 e 2016 in tre pozzi.

Nel pozzo 34 (Figura 15a) sono state misurate temperature e concentrazioni più elevate durante il 2015, ma mentre questi sono più o meno stabili, i valori del 2016 aumentano molto più velocemente. La correlazione tra i due parametri implica un'origine microbica. I dati del pozzo 20 (Figura 15b), invece, mostrano che durante il periodo di monitoraggio più lungo del 2016 c'è stata un incremento della pCO₂ che, nella parte finale, ha raggiunto dei valori che sono molto simili a quelli osservati nel breve periodo del 2015 (intorno al 1.6%). Infine, i dati dei due dataset della sonda posta nel pozzo di proprietà della Sotacarbo hanno valori di temperatura molto simili nei due periodi di osservazione, mentre la pCO₂ nel periodo monitorato nel 2015 è circa il 30% più bassa di quella osservata nel 2016.

3.3 Isotopi dei gas del suolo

I risultati delle analisi isotopiche di $d^{13}\text{C-CO}_2$ e $d^{18}\text{O-CO}_2$ effettuate su due campioni di gas del suolo (sono stati analizzati 4 campioni in totale, 2 per ogni punto) sono presentati in tabella 5. Entrambi i campioni hanno una concentrazione di CO_2 di circa 3.5%. I valori di $d^{13}\text{C}$ indicano che la CO_2 ha un'origine biogenica, derivante da processi di respirazione nel suolo, dovuti sia a decomposizione della materia organica da piante che utilizzano sia il carbonio C3 (-34 to -21‰) sia il C4, o un mix dei due. Il valori di $d^{18}\text{O}$ supportano questa interpretazione.

Tabella 5. Risultati delle analisi isotopiche, misurate in duplicato su campioni provenienti da due siti.

Sample	Canister	$\delta^{13}\text{C-CO}_2$ (‰)	Repeat	$\delta^{18}\text{O-CO}_2$ (‰)	Repeat
1a	39D	-16.98	-16.81	2.93	2.96
1b	199E	-18.57		-0.31	
2a	158F	-20.96		-1.85	
2b	49B	-20.56		-0.90	

4 CONCLUSIONI

Nel presente report sono riportati i risultati del lavoro condotto in Sulcis nel 2016, riguardante il monitoraggio continuo e discontinuo dei gas disciolti. La definizione della baseline è importante per definire la naturale variabilità dei gas, necessaria a stabilire i criteri minimi per i futuri esperimenti in quest'area e per pianificare al meglio le attività di monitoraggio future, nell'ottica di un progetto di stoccaggio geologico di CO₂.

Nel dettaglio, sono state campionate ed analizzate le acque di 47 pozzi per le analisi di CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, O₂, N₂ ed He. Di questi pozzi, soltanto 4 sono stati perforati con tecniche moderne ed attrezzati con piezometro, mentre tutti gli altri sono pozzi di irrigazione scavati a mano, con un diametro largo, nei quali spesso l'acqua è stagnante. A causa del grande volume di acqua all'interno dei vari pozzi, non è stato possibile seguire il protocollo di campionamento standard, che prevede lo spurgo dei pozzi. Nonostante alcuni campioni d'acqua analizzati non rappresentino al meglio le condizioni della falda, il monitoraggio è particolarmente importante perché essi delineano la situazione attuale della piana costiera. In altre parole, se durante gli esperimenti di iniezione venissero effettuati dei controlli da terze parti, eventuali valori anomali potrebbero essere confrontati con i dati di baseline, in modo da poter distinguere l'origine.

I dati di concentrazione della CO₂ hanno una distribuzione di tipo gaussiano, in un range che va da 1 a 80 mg/l, comparabile con i valori tipici di rocce vulcaniche e sedimenti costieri. Alcuni dei valori più alti ricadono all'interno della piana costiera e presentano anche concentrazioni di ossigeno molto basse; ciò implica processi di respirazione e di degradazione della materia organica, in aggiunta a reazioni inorganiche che rilasciano CO₂ (come le reazioni di neutralizzazione dei minerali carbonatici). I risultati del CH₄, invece, hanno una distribuzione statistica piuttosto asimmetrica, con la gran parte dei campioni con concentrazioni inferiori a 1 ug/l, 4 campioni sono al di sotto di 10 ug/l e soltanto due campioni sono nel range 20-30 ug/l. questi valori alti possono essere messi in relazione con la degradazione della materia organica contenuta in sedimenti palustri e lacustri superficiali. Va puntualizzato però che, mentre i valori bassi possono essere rappresentativi dell'acquifero, nei pozzi con acqua stagnante possono aver luogo fenomeni di degassamento e ossidazione che possono influenzare il risultato finale delle analisi. Riguardo gli altri gas analizzati, invece, in alcuni casi le basse concentrazioni di ossigeno mostrano una buona correlazione con le anomalie di CO₂ e CH₄; l'etano e il propano nella quasi totalità delle analisi sono al di sotto della soglia di sensibilità strumentale; l'azoto e l'elio non danno alcuna informazione di rilievo.

Per quanto riguarda il monitoraggio in continuo, sono state installate 10 sonde nei pozzi dell'area di studio. A causa di alcune difficoltà tecniche, il periodo di monitoraggio per 8 pozzi è di circa 2-3 mesi. I risultati mostrano due trend distinti, associati perlopiù alla tipologia di pozzo nei quali sono state installate le sonde. Infatti, i pozzi profondi hanno una curva di temperatura molto stabile nel tempo, che indica un buon isolamento delle

condizioni meteorologiche superficiali; la $p\text{CO}_2$ per due di questi pozzi ha dato valori intorno al 1.6%, mentre un terzo pozzo ha registrato delle concentrazioni molto basse, che sono in equilibrio con quelle in atmosfera. I pozzi superficiali, invece, mostrano un incremento costante della temperatura associato ad un andamento simile della CO_2 . Questa relazione implica una forte influenza dei fattori esterni, quali riscaldamento e irraggiamento, che causano un aumento dell'attività microbica, e quindi una maggiore produzione di CO_2 . In un pozzo sono state osservate anche le fluttuazioni diurne sia nella curva di temperatura, sia in quella della $p\text{CO}_2$.

L'origine biogenica della CO_2 è un elemento importante per la caratterizzazione del sito ai fini di un futuro stoccaggio geologico, poiché permette di distinguere chiaramente l'origine dei valori anomali nell'area.

In conclusione, il presente lavoro ha messo in luce alcuni aspetti geochimici riguardanti i gas disciolti e la loro naturale variabilità spaziale e temporale. Nei lavori futuri si dovrebbe tener conto dei risultati ottenuti e implementare il monitoraggio in continuo dei pozzi. Inoltre bisognerebbe determinare in modo più accurato il chimismo delle acque dei pozzi superficiali, per verificare la rappresentatività delle falde superficiali non confinate. Infine, nel caso venga effettuato un test di iniezione, si raccomanda fortemente di effettuare una campagna di prospezione geochimica di elevato dettaglio nell'area di studio.

5 REFERENCES

- Humez, P., Mayer, B., Ing, J., Nightingale, M., Becker, V., Kingston, A., Akbilgic, O., and Taylor, S., 2016, Occurrence and origin of methane in groundwater in Alberta (Canada): Gas geochemical and isotopic approaches: *Science of The Total Environment*, v. 541, p. 1253-1268.
- Schloemer, S., Elbracht, J., Blumenberg, M., and Illing, C.J., 2016, Distribution and origin of dissolved methane, ethane and propane in shallow groundwater of Lower Saxony, Germany: *Applied Geochemistry*, v. 67, p. 118-132.
- Atkins, M.L., Santos, I.R., and Maher, D.T., 2015, Groundwater methane in a potential coal seam gas extraction region: *Journal of Hydrology: Regional Studies*, v. 4, Part B, p. 452-471.
- Moritz, A., Hélie, J.-F., Pinti, D.L., Larocque, M., Barnette, D., Retaillieu, S., Lefebvre, R., and Gélinas, Y., 2015, Methane Baseline Concentrations and Sources in Shallow Aquifers from the Shale Gas-Prone Region of the St. Lawrence Lowlands (Quebec, Canada): *Environmental Science & Technology*, v. 49, p. 4765-4771.
- Jones, D.G., Beaubien, S.E., Blackford, J.C., Foekema, E.M., Lions, J., De Vittor, C., West, J.M., Widdicombe, S., Hauton, C., and Queiros, A.M., 2015, Developments since 2005 in understanding potential environmental impacts of CO₂ leakage from geological storage: *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 40, p. 350-377.
- Bigi, S., Tartarello, M.-C., Ruggiero, L., De Angelis, D., Sacco, P., Graziani, S., and Lombardi, S., 2015, Monitoring and geochemical characterization of the coal basin of Sulcis, Sardinia. The Matzaccara basin, Università di Roma "La Sapienza", p. 24.
- Lions, J., Devau, N., de Lary, L., Dupraz, S., Parmentier, M., Gombert, P., and Dictor, M.-C., 2014, Potential impacts of leakage from CO₂ geological storage on geochemical processes controlling fresh groundwater quality: A review: *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 22, p. 165-175.
- Graziani, S., Beaubien, S.E., Bigi, S., and Lombardi, S., 2014, Spatial and Temporal pCO₂ Marine Monitoring Near Panarea Island (Italy) Using Multiple Low-Cost GasPro Sensors: *Environmental Science & Technology*, v. 48, p. 12126-12133.
- Molofsky, L.J., Connor, J.A., Wylie, A.S., Wagner, T., and Farhat, S.K., 2013, Evaluation of Methane Sources in Groundwater in Northeastern Pennsylvania: *Groundwater*, v. 51, p. 333-349.
- Jackson, R.B., Vengosh, A., Darrah, T.H., Warner, N.R., Down, A., Poreda, R.J., Osborn, S.G., Zhao, K., and Karr, J.D., 2013, Increased stray gas abundance in a subset of drinking water wells near Marcellus shale gas extraction: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 110, p. 11250-11255.
- Beaubien, S.E., Jones, D.G., Gal, F., Barkwith, A.K.A.P., Braibant, G., Baubron, J.C., Ciotoli, G., Graziani, S., Lister, T.R., Lombardi, S., Michel, K., Quattrocchi, F., and Strutt, M.H., 2013, Monitoring of near-surface gas geochemistry at the Weyburn, Canada, CO₂-EOR site, 2001-2011: *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 16, Supplement 1, p. S236-S262.
- Rounds, S.A., Wilde, F.D., and Ritz, G.F., 2013, Dissolved Oxygen (ver.3.0): U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chap. A6., sec. 6.2, July 2006, accessed September 10, 2016 from <http://pubs.water.usgs.gov/twri9A6/>.
- Vesper, D.J., and Edenborn, H.M., 2012, Determination of free CO₂ in emergent groundwaters using a commercial beverage carbonation meter: *Journal of Hydrology*, v. 438-439, p. 148-155.
- ISPRA, 2012, Carta Geologica d'Italia, Foglio 564 Carbonia con note illustrative.
- Pala, A., and Anardu, V.G., 2012, Carta idrogeologica concessione "Monte Sinni" e permesso di ricerca "Monte Ulmus". Allegato n°3. Cassa per il Mezzogiorno Roma "Progetto Speciale n°25/96-Sulcis Cixerri: Relazione Idrogeologica, All. 3V" (Modificato).
- Rossi, G., Sardu, G., Del Negro, E., Sorgo, D., Nieto, D., and Podda, P., 2009, Seismic tomography in Monte Sinni (Sardinia, Italy) coal mine: *Bollettino di Geofisica Teorica ed Applicata*, v. 51, p. 223-238.
- Ciotoli, G., Lombardi, S., and Zarlenga, F., 2006, Natural leakage of helium from Italian sedimentary basins of the Adriatic structural margin, *in* Lombardi, S., Altunina, L.K., and Beaubien, S.E., eds., *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide: International Approaches to Reduce Anthropogenic Greenhouse Gas Emissions*: Dordrecht, Springer Netherlands, p. 191-202.

- Goody, D.C., and Darling, W.G., 2005, The potential for methane emissions from groundwaters of the UK: Science of The Total Environment, v. 339, p. 117-126.
- 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.
- Whiticar, M.J., 1999, Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane: Chemical Geology, v. 161, p. 291-314.
- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U., and Kipfer, R., 1999, Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters: Water Resources Research, v. 35, p. 2779-2792.
- Vigliotti, L., and Langenheim, V.E., 1998, When did Sardinia stop rotating? New palaeomagnetic results: Terra Nova, v. 7, p. 424- 435.
- Capasso, G., and Inguaggiato, S., 1998, A simple method for the determination of dissolved gases in natural waters. An application to thermal waters from Vulcano Island: Applied Geochemistry, v. 13, p. 631-642.
- 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.
- 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.
- Lollar, B.S., O'Nions, R.K., and Ballentine, C.J., 1994, Helium and neon isotope systematics in carbon dioxide-rich and hydrocarbon-rich gas reservoirs: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 58, p. 5279-5290.
- Hinkle, M.E., 1994, Environmental conditions affecting concentrations of He, CO₂, O₂ and N₂ in soil gases: Applied Geochemistry, v. 9, p. 53-63.
- Beccaluva, L., and Civetta, L., 1985, Geochronology in Sardinia: results and problems: Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol., v. 40, p. 57- 72.