



Ricerca di Sistema elettrico

Monitoraggio isotopico delle eventuali perdite di CO₂ dai depositi geologici

*P. Bartolomei, A. Rizzo, C. Canducci, R. Levizzari, D. Marseglia,
A. Piccoli, C. Andreozzi, J. De Sanctis*

MONITORAGGIO ISOTOPICO DELLE EVENTUALI PERDITE DI CO₂ DAI DEPOSITI GEOLOGICI

P. Bartolomei, A. Izzo, C. Canducci, R. Levizzari, D. Marseglia, A. Piccoli, C. Andreozzi, J. De Sanctis (ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Tecnologie per la rimozione permanente della CO₂

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA



Indice

1	SOMMARIO	4
2	INTRODUZIONE	5
3	PARAMETRI DI MONITORAGGIO.....	5
4	LE TECNICHE ATTUALI PER IL MONITORAGGIO	6
5	ATTIVITÀ SVOLTA SUL ¹⁴ C E SUL DELTA ¹³ C.....	7
6	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	11

Sommario

I traccianti isotopici sono stati proposti da tempo come tracciante per monitorare le perdite dei serbatoi di stoccaggio della CO₂.

Nel documento viene condotta una disamina tecnica dei metodi in uso, o proposti, per un monitoraggio "isotopico" della CO₂ di origine naturale o artificiale. Vengono illustrati vantaggi e limiti delle diverse tecniche.

Viene successivamente illustrato il sistema recentemente acquisito da ENEA, basato sul radiocarbonio (¹⁴C), per integrare tale metodologia nella rete di monitoraggio in corso di allestimento presso il bacino minerario del Sulcis.

Lo scopo dell'attività è quello di individuare i punti critici della tecnica per definirne le modalità di utilizzo.

In questa fase il monitoraggio è teso alla determinazione dell'emissione "base-line", preventiva ad ogni futuro intervento di sequestro.

1 Introduzione

Un rete di monitoraggio di un deposito di stoccaggio geologico dell'anidride carbonica ha sostanzialmente due compiti:

1. Early warning nei confronti di pericoli di consistenti fuoriuscite.
2. La verifica che non esistano perdite continue di CO₂ tali da vanificar l'efficacia del sequestro.

Se nel primo caso è sufficiente il monitoraggio della CO₂ tal quale, nel secondo caso è importante individuare dei parametri di riferimento e dei "marker" per le emissioni gassose in maniera da poterne quantificare il flusso. Il parametro principale da controllare è la quantità di CO₂ totale presente nel suolo, ma occorre anche distinguere in maniera incontrovertibile la CO₂ proveniente dal deposito da quella eventualmente proveniente da altre fonti e, quindi, non imputabile ad una perdita.

2 Parametri di monitoraggio

Inizialmente, una possibile soluzione per la tracciabilità della CO₂ prevedeva l'aggiunta alla CO₂ (tramite iniezione diretta nel sottosuolo) di un tracciante artificiale come la molecola di esafluoruro di zolfo (SF₆); tale ipotesi è stata abbandonata rapidamente non solo per le difficoltà tecniche dell'operazione, ma anche per le diverse dinamiche nel suolo del tracciante gassoso iniettato rispetto a quelle della CO₂ (1). Il passo successivo è stato la proposta di marcare il carbonio della CO₂ tramite l'utilizzo di "marker" isotopici e l'adeguatezza di quest'approccio è stata verificata mediante iniezioni di CO₂ arricchita con ¹⁴C (2). Evidentemente l'introduzione di traccianti radioattivi pone problemi di ordine superiore rispetto all'utilizzo di traccianti chimici quindi l'attenzione si è concentrata sui traccianti isotopici, naturalmente presenti, nel carbonio che viene bruciato negli impianti termoelettrici.

La prima variabile che è stata presa in considerazione è il rapporto tra gli isotopi stabili del carbonio, ovvero l'isotopo di peso atomico 12 (99% del totale) e l'isotopo 13 (1% del totale); questo rapporto è chiamato **delta ¹³C** (δ¹³C) ed è definito come:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}_{\text{sample}}}{\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}_{\text{std}}} - 1}{1} \cdot 1000 \text{‰}$$

Il δ¹³C è un parametro che può essere utile all'individuazione del deposito di origine del carbone. Va ricordato che il δ¹³C dei materiali vegetali è fortemente correlato con il tipo di ciclo fotosintetico seguito dalle piante, essendo possibili due percorsi che differiscono per il numero di atomi di C presenti nel primo composto intermedio sintetizzato (3). I due percorsi sono noti come ciclo Calvin-Benson o non-Kranz (*ciclo C₃*) e Hatch-Slack o Kranz (*ciclo C₄*), rispettivamente. I dati di δ¹³C disponibili mostrano che le piante che seguono il percorso C₃ di fissazione del carbonio sono impoverite in ¹³C rispetto ai vegetali caratterizzati da un percorso fotosintetico di tipo C₄. In effetti, le prime hanno valori di δ¹³C generalmente compresi fra -23 e -33 ‰, mentre le seconde sono caratterizzate da valori di δ¹³C distribuiti nell'intervallo da -9 a -16 ‰.

Nel corso dei processi di formazione e maturazione progressiva del carbone (da torba a lignite a litantrace ad antracite) e del petrolio, i frazionamenti isotopici sono relativamente modesti. E' quindi generalmente difficile distinguere la CO₂ prodotta da combustione di vegetali attuali da quella generata da combustione di carbon fossile e derivati del petrolio (a meno di ulteriori frazionamenti indotti nella preparazione dei derivati petroliferi) senza una precisa caratterizzazione della correlazione tra rapporti isotopici e specifico giacimento.

Per quanto riguarda il metano, invece, i valori di δ¹³C si distribuiscono in un intervallo molto più ampio (da -

21 a -76 ‰). Quindi, in linea di principio, l'utilizzo di questo parametro è adatto per differenziare la CO₂ prodotta da combustione di vegetali attuali da quella generata da combustione di metano oppure per monitorare direttamente le perdite dei serbatoi geologici di metano.

3 Le tecniche attuali per il monitoraggio

Nonostante questa difficoltà di approccio a priori negli ultimi anni la tecnica di monitoraggio mediante i rapporti isotopici del carbonio è stata applicata in molti siti sperimentali di CCS (Weyburn, Ketzin, Bozeman). Il motivo di questa scelta è dovuto al fatto che, negli ultimi anni, per la misura del frazionamento isotopico si è resa disponibile la **tecnica innovativa della spettrometria laser (Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy, WS-CRDS)**. Si tratta di una tecnologia piuttosto recente, della quale esistono già esemplari in commercio. Il grande vantaggio di questa tecnica è che ha un costo più contenuto rispetto alla tradizionale spettrometria di massa, ed inoltre dà la possibilità di effettuare le misure direttamente nel sito, con disponibilità dei dati in tempo reale. Lo svantaggio più evidente nei confronti delle tecniche tradizionali è la minore precisione delle misure, ma i veri punti deboli sono la necessità della caratterizzazione della CO₂ iniettata e la differenza non molto grande tra il ¹³C iniettato e quello presente naturalmente in ambiente. I risultati ottenuti sono senz'altro interessanti, ma il sistema basato solo su questo parametro non appare sufficientemente robusto se non viene affiancato da altri tipi di informazioni (4).

Nel caso, invece, in cui la scelta del tracciante cade sul ¹⁴C il caso è completamente diverso poiché il combustibile fossile, bruciato negli impianti termoelettrici, è completamente privo di questo isotopo. In atmosfera invece il ¹⁴C è presente, perché viene prodotto continuamente per interazione dei raggi cosmici con gli strati superiori dell'atmosfera. Inoltre è ancora presente una quota di radiocarbonio prodotta dai test nucleari degli anni '60.

Nelle misure di radiocarbonio si prende come riferimento la concentrazione presente in aria nel 1950 che corrisponde ad un'attività di 0.226 ± 0.001 Bq /g C. Questa attività viene assunta come "standard moderno" e le misure ambientali di radiocarbonio vengono normalmente presentate in percentuale di questa quantità.

La discriminazione tra CO₂ atmosferica e quella fossile è molto agevole poiché la precisione del metodo è intorno al 5 per mille, quindi abbiamo un possibile range di misure su quasi tre ordini di grandezza, cosa che consente di valutare percentuali anche piccole di contaminazione da parte di fuoriuscite dai depositi. In linea di principio, quindi la tecnica del radiocarbonio è sufficiente, da sola, per discriminare le fuoriuscite di anidride carbonica iniettata da quella presente in atmosfera.

Nonostante le potenzialità del metodo, finora, la complessità delle misure ha fatto sì che questo parametro non sia stato utilizzato negli impianti sperimentali attuali. Solo recentemente (5) nel sito di Weyburn è iniziata la sperimentazione su questo isotopo grazie ad una collaborazione con laboratorio di Livermore. I problemi principali della tecnica del radiocarbonio sono:

- elevato costo delle analisi (da 300 a 1.000 euro/misura);
- necessità di effettuare le misure solo in laboratori specializzati;
- tempi di analisi lunghi (tra le complessità tecniche oggettive ed i tempi dovuti alle liste di attesa spesso passano mesi tra il prelievo e la disponibilità del dato).

Allo stato attuale della tecnica non è ipotizzabile che queste misure possano essere effettuate in sito, a meno di una significativa evoluzione della tecnica, quale la messa a punto della tecnica della spettroscopia laser per la determinazione del ¹⁴C, ad esempio seguendo la strada della "enhanced cavity ring down laser spectroscopy" recentemente proposta da un laboratorio italiano (6).

Il gruppo ENEA coinvolto si è quindi dedicato alla verifica delle soluzioni più idonee per introdurre la tecnica del radiocarbonio nel monitoraggio dei depositi geologici per la CO₂, senza però trascurare la possibilità dell'utilizzo anche della tecnica del ¹³C. Parallelamente alle valutazioni sulle attività sperimentali si è iniziato a valutare anche gli approcci modellistici per l'interpretazione dei dati isotopici.

4 Attività svolta sul ^{14}C e sul $\delta^{13}\text{C}$

Il laboratorio **Tracciabilità** dell'ENEA di Bologna si occupa di analisi di radiocarbonio da più di 20 anni su diverse tipologie di campioni ambientali, utilizzando il metodo radiometrico (conversione del campione originario in benzene e misura dell'attività del ^{14}C tramite il metodo della scintillazione liquida).

Si tratta di una tecnologia nota e ben consolidata, utilizzata con successo da molti laboratori. Il metodo è affidabile e rappresenta in genere un buon compromesso tra costi di analisi e precisione rispetto alle altre metodologie a disposizione. Tuttavia richiede quantità discrete di campione in quanto l'analisi finale in scintillazione liquida necessita di una quantità minima di benzene per avere performance accettabili (circa 3-5 grammi di carbonio). La sintesi del benzene è inoltre piuttosto lunga ed elaborata in quanto passa attraverso diversi intermedi sintetici e step di reazione (carburo di litio ed acetilene) e presenta problemi di sicurezza data la natura cancerogena di questo composto.

Una possibile e più recente variante è rappresentata dal metodo radiometrico con assorbimento diretto in ammine. Il principio alla base del metodo è del tutto analogo a quello della sintesi del benzene; in entrambi i casi, infatti, il carbonio organico viene convertito in CO_2 ed una quantità nota di carbonio viene poi misurata tramite scintillazione liquida. Ciò che cambia è il modo in cui la CO_2 viene convertita in una forma liquida adatta alla misura, ovvero non più trasformata chimicamente in benzene, bensì fatta gorgogliare e assorbire direttamente su un opportuno cocktail (sorbente e liquido scintillante) già pronto per la misura. Allo stato attuale il metodo è meno preciso e sensibile rispetto alle tecnologie tradizionali, tuttavia presenta vantaggi quali la semplicità e velocità di analisi e la necessità di minori quantità di campione (0.5-1 grammi di carbonio) tali da giustificarne l'interesse e le potenzialità.

L'altro metodo di analisi di radiocarbonio più largamente diffuso si basa su un approccio diverso, ovvero la metodologia analitica di spettrometria di massa con acceleratore (AMS). Il metodo risulta estremamente accurato, sensibile e versatile e sono sufficienti quantità minime di campione dell'ordine di qualche milligrammo di carbonio. Quest'ultimo metodo è tuttavia particolarmente complesso e costoso in quanto necessita di notevoli investimenti strutturali e gestionali.

Oltre a questi metodi più largamente conosciuti ed utilizzati, esiste anche il cosiddetto "gas proportional method" che consiste nel contare i decadimenti radioattivi in un rivelatore che utilizza le ionizzazioni prodotte direttamente nella CO_2 dal decadimento radioattivo del ^{14}C . Questa è stata la tecnica storicamente utilizzata negli anni pionieristici del dopo guerra, ma attualmente non è più in uso.

L'ultimo metodo, in termini temporali, è quello già citato della spettroscopia laser che opera direttamente sulla CO_2 e che è ancora in fase di sviluppo. Nel momento in cui questa tecnica fosse disponibile, sarebbe estremamente interessante per il monitoraggio CCS poiché effettua la misura direttamente sulla CO_2 gassosa e necessita di una quantità di carbonio di circa 100 mg, ovvero una quantità intermedia tra le due tecniche consolidate.

Il punto da cui partire è il problema del campionamento e dei protocolli relativi. In letteratura esistono diversi esempi di tipologie di campionamento che si dividono sostanzialmente in due categorie: una che utilizza la trasformazione della CO_2 in carbonato mediante gorgogliamento in soluzione basica e l'altra che utilizza l'adsorbimento selettivo in setacci molecolari. L'assorbimento diretto in ammine normalmente applicato in altri contesti (cattura fumi al camino) non è adeguato per il campionamento di basse concentrazioni di CO_2 come quelle ambientali.

Si è scelto il sistema di trasformazione in carbonati per due motivi: il primo è che con i setacci molecolari è difficile catturare quantità relativamente grandi di CO_2 , fatto che precluderebbe la possibilità di utilizzare il metodo radiometrico. Il secondo motivo riguarda il fatto che, attualmente, il metodo della cattura in soluzioni basiche risulta essere l'unico normato per l'analisi di radiocarbonio in atmosfera (7) anche se questa è una norma solo francese e relativa ad applicazioni particolari.

Si è quindi scelto di acquisire un campionatore fornito dal SDEC francese (mod Hague 7000) che è stato sviluppato proprio per effettuare misure di radiocarbonio in atmosfera (Fig.1). Il principio di funzionamento è quello della fissazione della CO_2 in soluzione di NaOH , con controllo del flusso e delle temperatura del

campionamento. Si possono effettuare campionamenti molto lunghi (tipicamente 3000 min) in maniera da raccogliere nella soluzione 2-3 grammi di carbonio sotto forma di carbonato disciolto, che è la quantità necessaria per effettuare le misure nell'impianto di Bologna.

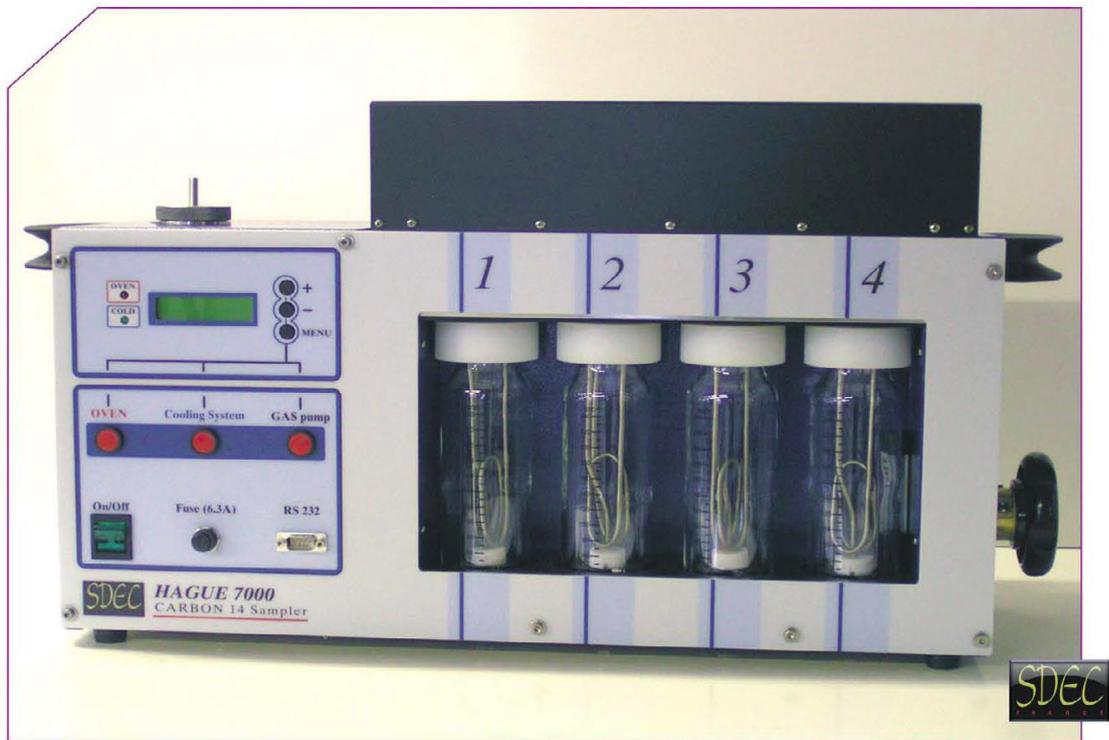


Figura 1. Campionatore HAGUE 7000 acquistato per il monitoraggio CCS

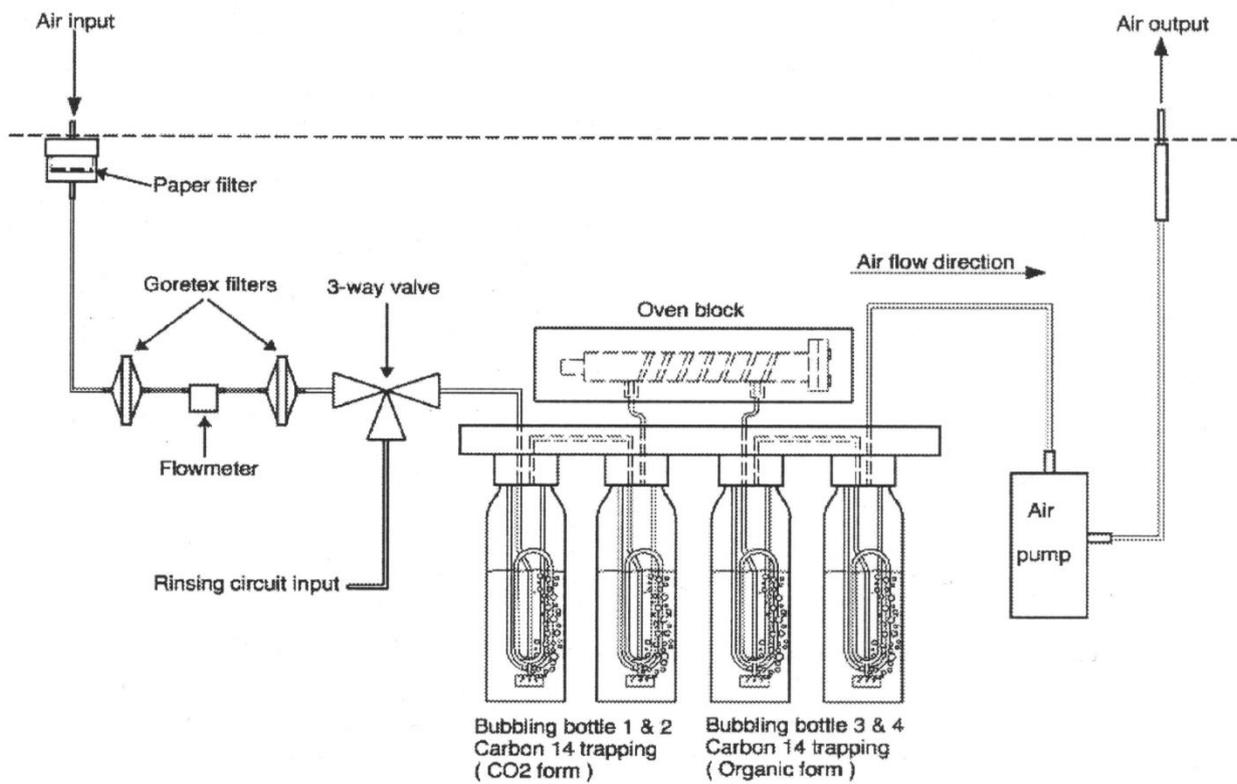


Figura 2. Schema di funzionamento del campionatore

Lo strumento è particolarmente versatile in quanto permette di catturare sia il carbonio presente nella forma più ossidata (CO_2) sia il carbonio presente in forme non completamente ossidate o addirittura ridotte (CH_4) in atmosfera. Le prime due bottiglie in cascata (num.1-2 in Fig.2) raccolgono infatti direttamente la CO_2 sottoforma di carbonato tramite un meccanismo di reazione di tipo acido-base. Le rimanenti sostanze organiche volatili presenti nel flusso campionato passano invece successivamente attraverso un forno catalitico di ossidazione e vengono quindi convertite in CO_2 e nuovamente intrappolate come carbonato nelle bottiglie successive (num.3-4 in Fig.2). E' quindi possibile raccogliere ed analizzare separatamente il carbonio presente nell'anidride carbonica ed il carbonio presente nel metano. Questo risulta particolarmente importante nel caso di eventuali verifiche dell'efficacia dell'attività microbica nel suolo ed ancora più nel caso di verifiche di perdite dai depositi di metano.

Sono attualmente in corso le prove preliminari di cattura e di successivo rilascio della CO_2 mediante attacco acido. Una volta terminate queste calibrazioni è previsto un test in campo zona dell'Emilia dove sono presenti naturalmente emissioni di CO_2 dal suolo (analogo naturale).

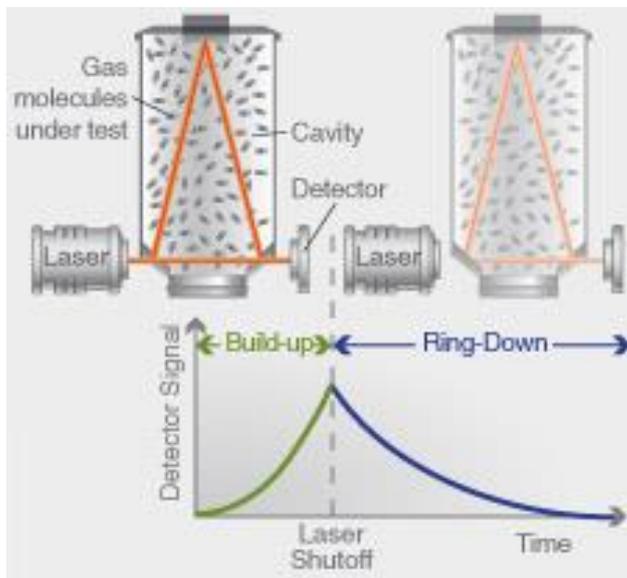
Il campionamento è il punto debole della metodologia radiometrica in quanto per ottenere 3 grammi di carbonio è necessario trattare circa 5 litri di CO_2 , con possibile conseguente aumento significativo dei tempi di campionamento. L'applicabilità del metodo radiometrico non è quindi scontata, ma si intende insistere su questa strada e non passare subito all'AMS perché è più facile allestire un laboratorio di questo tipo che non uno che comporta l'uso di un acceleratore. Allestire un laboratorio di analisi radiocarbonio in sito sarebbe infatti molto importante per il monitoraggio dei depositi.

In questa prospettiva il metodo radiometrico più interessante è quello dell'assorbimento diretto. Negli ultimi tempi parte degli scriventi hanno sviluppato un nuovo metodo per effettuare misure di radiocarbonio mediante l'assorbimento diretto in ammine (8). I risultati sono buoni ma ancora non paragonabili, in termini soprattutto di precisione, al metodo che utilizza il benzene. Un miglioramento tecnologico, quale ad esempio la sostituzione delle ammine con composti innovativi per la cattura della CO_2 , potrebbe aumentare significativamente le performance del metodo. I test preliminari effettuati con liquidi ionici hanno dato risultati incoraggianti (9), e sono attualmente in corso ulteriori sperimentazioni.

Per quello che riguarda le misure del $\delta^{13}\text{C}$ si è appena acquisito un nuovo sistema laser Cavity ring down per fare analisi dirette di frazionamento isotopico sulla CO_2 . Il CRDS (Cavity ring-down spectroscopy) è una tecnica spettroscopica altamente sensibile che permette di misurare l'estinzione ottica assoluta di campioni che rifrangono e assorbono la luce (10-11-12). La tecnica è anche conosciuta come CRLAS (Cavity ring-down laser absorption spectroscopy).

Tipicamente uno strumento CRDS è costituito da un laser che illumina una stretta cavità ottica che, generalmente, è costituita da due specchi altamente riflettenti. Quando il laser all'interno della cavità è in risonanza si genera un'interferenza costruttiva che fa aumentare l'intensità del segnale. A questo punto il laser viene spento per permettere la misura del decadimento esponenziale dell'intensità luminosa. Durante questo decadimento il raggio di luce viene riflesso dai due specchi della cavità per centinaia di volte generando un cammino ottico per l'estinzione della lunghezza effettiva di alcuni chilometri. Se qualcosa che assorbe la luce viene posto nella cavità, la quantità di luce decresce più velocemente creando meno oscillazioni prima di terminare completamente. La Fig.3 riassume il principio di funzionamento di un CRDS. In definitiva uno strumento CRDS misura in quanto tempo la luce decade a 1/e della sua intensità iniziale. Questo fenomeno, denominato "ring down time", è stato ampiamente utilizzato per determinare la frazione molare di campioni gassosi che assorbono luce ad una specifica lunghezza d'onda fino a concentrazioni di parti per trilione (ppt). Tipicamente può essere utilizzata per misurare CO_2 , H_2O , H_2S , NH_3 perché queste molecole gassose hanno uno specifico spettro di assorbimento nel vicino infrarosso. La tecnica CRDS può essere utilizzata per misurare sia specie altamente assorbenti ma presenti in tracce, sia specie abbondanti ma debolmente assorbenti.

a)



b)

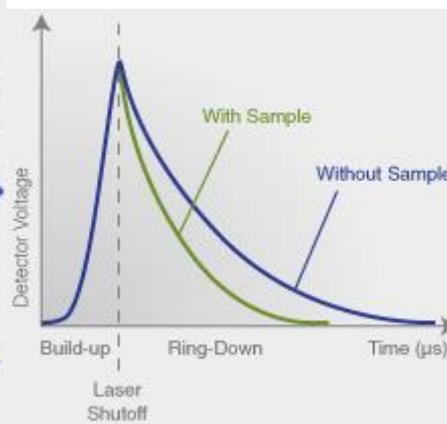


Figura 3. a) Principio di funzionamento del CRDS; b) Intensità della luce in funzione del tempo in un sistema CRDS in assenza (blu) e presenza (verde) di un campione assorbente. (Per gentile concessione della ditta i Picarro Inc.)

Gli odierni strumenti che si basano sul principio del CRDS permettono di misurare gli isotopi stabili del carbonio e quelli dell'ossigeno presenti in un gas (13) (es. $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, CO^{17}O e CO^{18}O) e di calcolare quindi i rapporti isotopici $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ in tempo reale. Le forme isotopiche del C e O, possono infatti essere distinte perché hanno un differente spettro nella regione dell'infrarosso dovuta al fatto che assorbono a differenti frequenze nell'infrarosso. Altri composti (es. H_2O e N_2) non interferiscono o perché hanno un differente spettro nella regione dell'infrarosso, o perché non hanno (o non possono avere) transizioni nell'infrarosso.

Uno strumento recentemente immesso nel mercato combina un analizzatore *Total Organic Carbon (TOC) Analyser* con uno spettrometro *Cavity Ring Down Spectrometer (CRDS)*, per misurare il carbonio organico (TOC), il carbonio inorganico (TIC) o il carbonio totale (CT), ed il rapporto isotopico $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ (sistema **TOC-CRDS Isotopic Carbon Analyser - OI Analytical**) (14).

Anche in questo caso, come per la determinazione degli isotopi stabili dell'idrogeno, confrontando la tecnica toc-CRDS con l'IRMS (Isotopic Ratio Mass Spectrometry), si ottengono risultati paragonabili a un tradizionale spettrometro di massa a rapporto isotopico, ma ad un costo significativamente più basso.

Un problema è legato alla difficoltà nella determinazione dell'isotopo ^{14}C nella CO_2 dovuta alla bassa concentrazione e alla instabilità di tale radioisotopo. Per risolvere questo problema è stato sviluppato un sistema CRDS ultrasensibile chiamato *saturated-absorption Cavity Ring-Down Spectroscopy (s-CRDS)* (15), (16) che, sfruttando la lunghezza del cammino ottico, permette di determinare il rapporto del radioisotopo ^{14}C sul carbonio totale a valori ben al di sotto della naturale abbondanza di ^{14}C nella CO_2 .

Il sistema scelto è il modello CCIA 36 EP prodotto dalla ditta statunitense *Los Gatos Research Inc.*. Il sistema è stato installato presso l'ENEA di Bologna e attualmente sono in corso le intercomparazioni mediante misure su campioni standard con il laboratorio ENEA di Brindisi dove è attivo da anni uno spettrometro di massa *DELTAplus* della *Thermo Fisher Scientific Inc.* che è un ottimo riferimento. Lo scopo delle intercomparazioni è la verifica delle performance della spettrometria laser nelle diverse condizioni ed è quindi preliminare al possibile utilizzo di questo strumento in campo.

5 Riferimenti bibliografici

1. R. Leuning et al. Atmospheric monitoring and verification technologies for CO₂ geosequestration, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2 (2008) 401–414
2. P. P. Bachelor et al., Potential method for measurement of CO₂ leakage from underground sequestration fields using radioactive tracers, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 277-1 (2008) 85–89
3. Deines P. (1980) The isotopic composition of reduced organic carbon. In: Fritz P. e Fontes J.Ch. (eds.) “Handbook of Environmental Isotope Geochemistry”, 1, 329-406
4. J. E. Fessenden et al., Novel MVA tools to track CO₂ seepage, tested at the ZERT controlled release site in Bozeman, MT, *Environ Earth Sci* (2010) 60:325–334
5. ID. Riska et al., Bulk and isotopic characterization of biogenic CO₂ sources and variability in the Weyburn injection area, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 16S (2013) S263–S275
6. I. Galli et al., Optical detection of radiocarbon dioxide: first results and AMS intercomparison, *Radiocarbon*, Vol 55, Nr 2–3, 2013, p 213–223
7. NF ISO 2889 Mai 2010, Échantillonnage des substances radioactives contenues dans l'air dans les conduits et émissaires de rejet des installations nucléaires
8. C. Canducci et al, Upgrade of the CO₂ direct absorption method for low-level ¹⁴C Liquid scintillation counting, *Radiocarbon*, Vol 55, Nr 2–3, 2013, p 260–267
9. A. Piccoli et al., Preliminary Data of Ionic Liquids Scintillation Properties, LSC 2013, Barcellona, 18-22 March 2013
10. *Cavity ring-down spectroscopy*. Wheeler, M. D., S. M. Newman, et al. 1998, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. , Vol. 94(3)*, p. 337-351.
11. *Cavity ringdown laser absorption spectroscopy: History, development, and application to pulsed molecular beams*. Scherer, J. J., J. B. Paul, et al. 1997, *Chem. Rev*, Vol. 97, p. 25-51.
12. V.M. Baev, T. Latz, P.E. Toschek,. 1999, *App. Phys. B*, Vol. 69 (3) , p. 171–202.
13. *Stable isotope ratios using cavity ring-down spectroscopy: Determination of 13C/12C for carbon dioxide in human breath*. Crosson, E. R., K. N. Ricci, et al. 2002, *Anal. Chem. , Vol. 74(9)*, p. 2003-2007.
14. *Measuring dissolved organic carbon δ13C in freshwaters using total organic carbon cavity ring-down spectroscopy (TOC-CRDS)*. Adam Hartland, Andy Baker, Wendy Timms, Yulia Shutova, Dorothy Yu. 3, 2012, *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 10, p. 309-315. Ricerca Sistema Elettrico Sigla di identificazione NNFISS – LP2 - 091 Rev. 0 Distrib. L Pag. di
15. *14C analysis via intracavity optogalvanic spectroscopy*. al., D. Murnick et. 2010, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 268, p. 708–711.
16. Galli, I. et al. 2011, *Phys. Rev. Lett. , Vol. 107*, p. 270802.