



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
FIRENZE

Scuola di Scienze  
Matematiche, Fisiche e Naturali

corso di laurea magistrale

**Scienze e tecnologie geologiche**

**GEOCHIMICA APPLICATA**

Stefania Venturi



# FLUSSI DIFFUSI DI GAS DAL SUOLO

## Principi e tecniche di misura

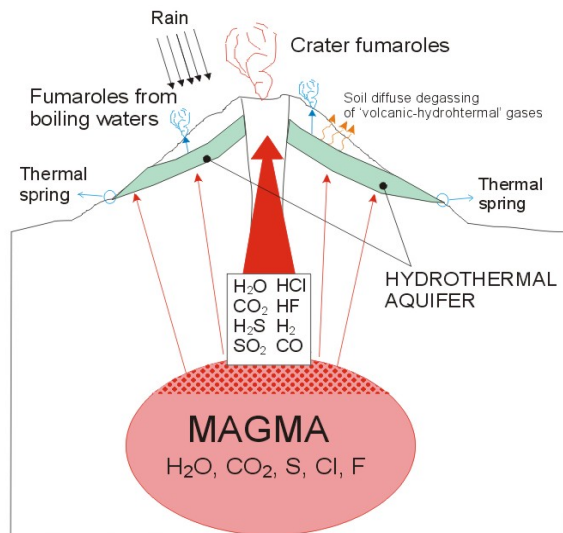
# Indice

- Flussi diffusi di gas dal suolo: generalità
- Meccanismi di trasporto di un gas nel suolo (diffusione vs. advezione)
- Principali metodi di misura: concentrazione dinamica, camera dinamica, camera statica, eddy covariance
- Metodi di analisi dei dati
- Misure di flussi a scala regionale

# Flussi diffusi di gas dal suolo: in quali contesti geologici?

## Emissioni diffuse dal suolo

### VULCANI



Flusso di CO<sub>2</sub> ~ 1500 t/d



Solfatara di Pozzuoli, Campi Flegrei, Napoli

## Emissioni puntuali (fumarole, plumes)

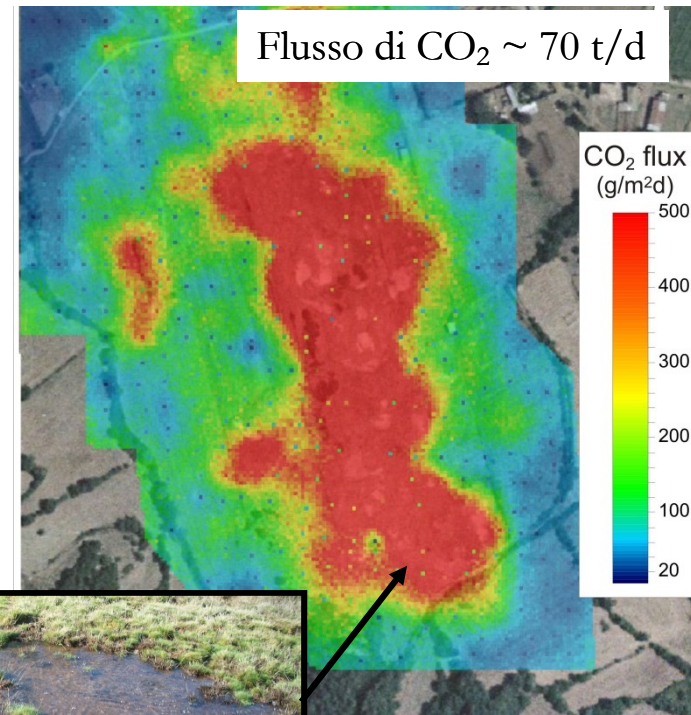
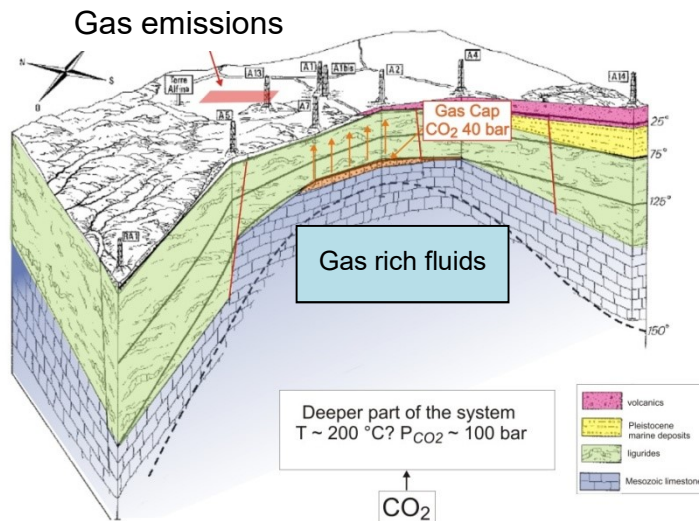


Etna, Sicilia

# Flussi diffusi di gas dal suolo: in quali contesti geologici?

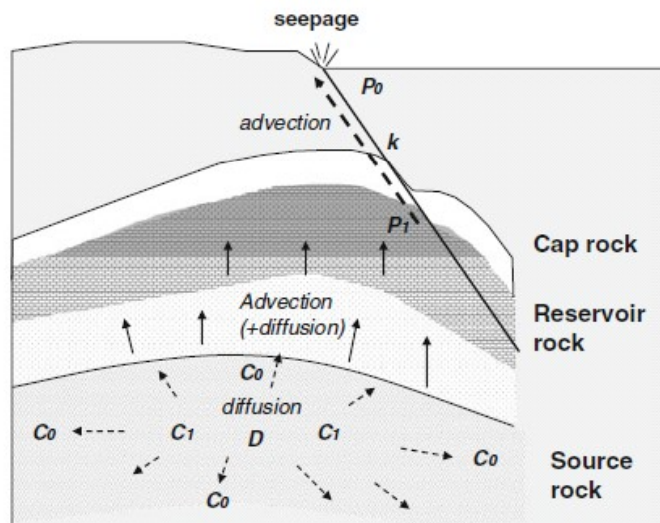
Emissioni diffuse dal suolo

## SISTEMI GEOTERMICI



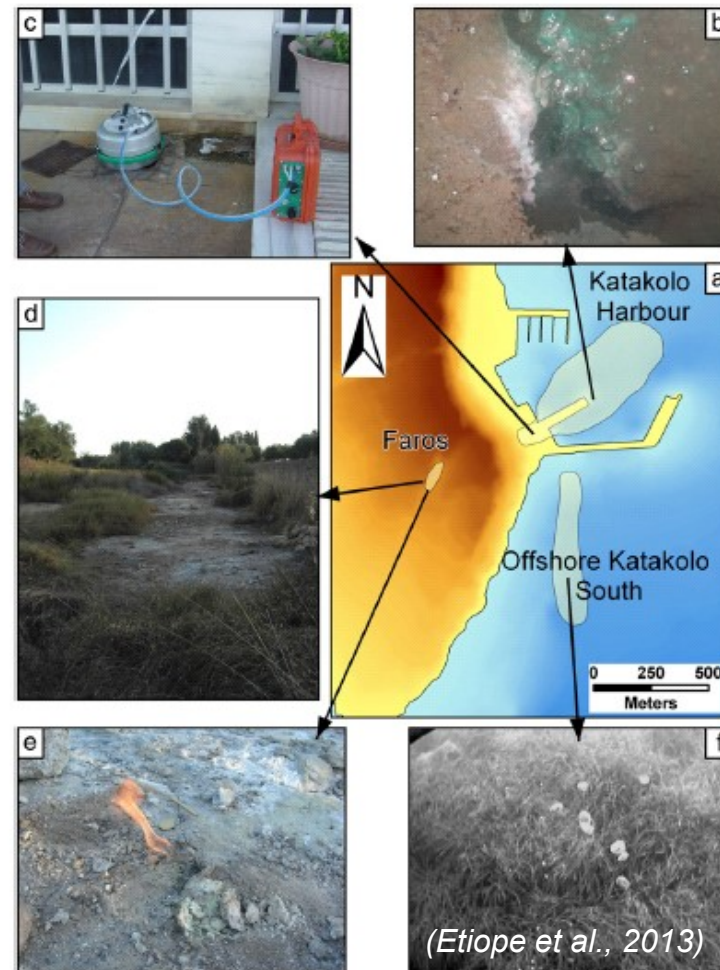
# Flussi diffusi di gas dal suolo: in quali contesti geologici?

## SERBATOI DI IDROCARBURI



## Emissioni diffuse dal suolo

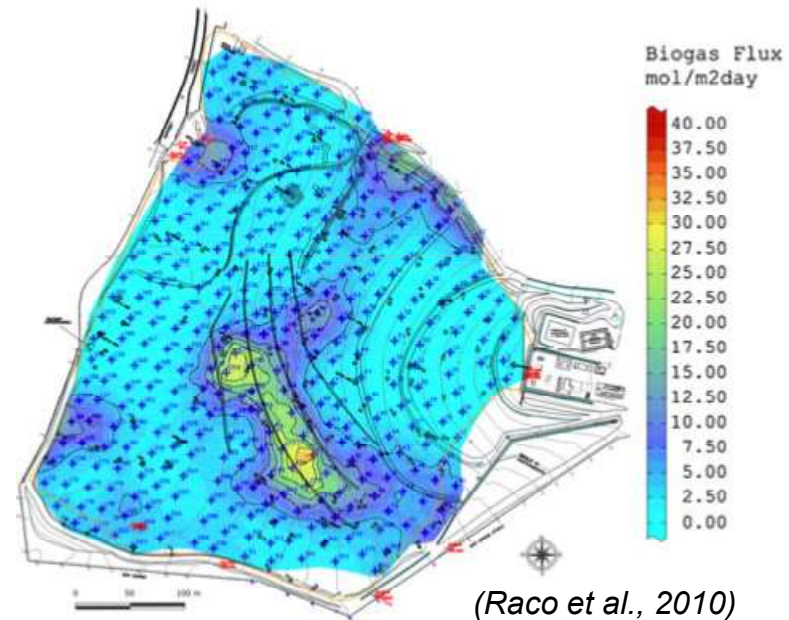
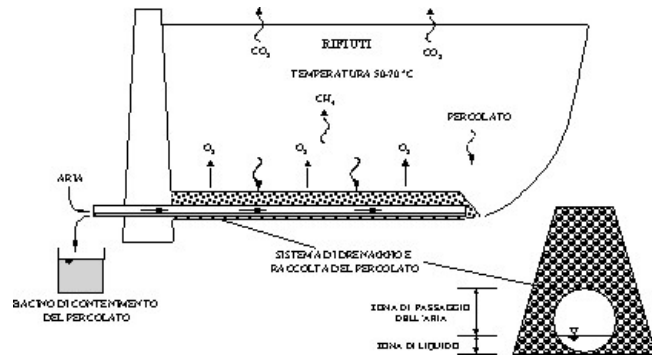
Diversi tipi di emissioni gassose associate al sistema petrolifero della Baia di Katakolon (Grecia)



# Flussi diffusi di gas dal suolo: in quali contesti geologici?

Emissioni diffuse dal suolo

## DISCARICHE

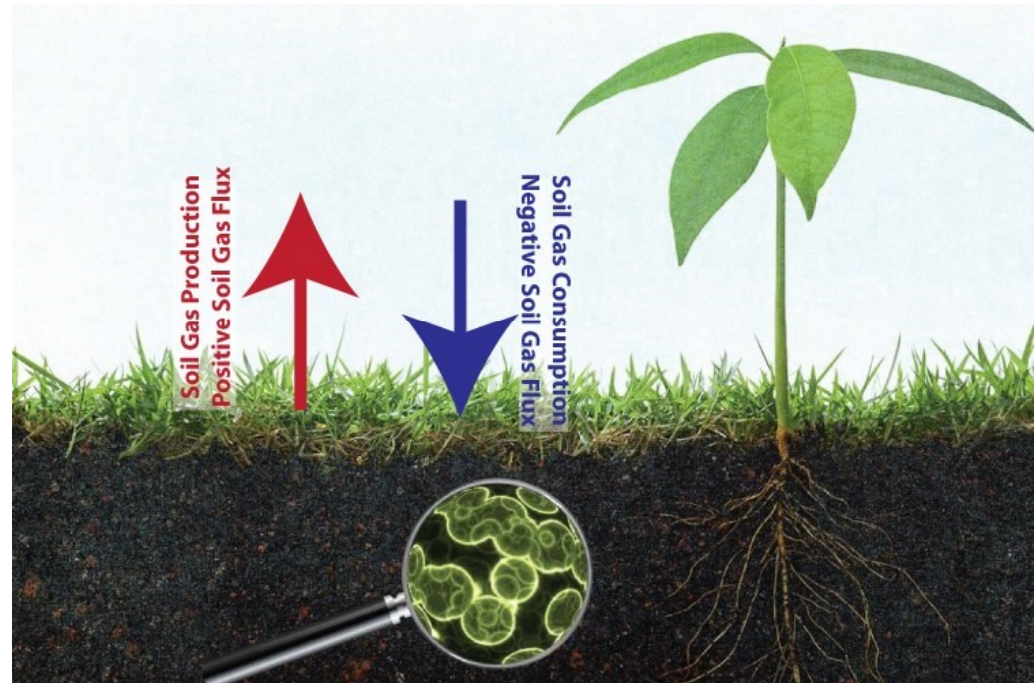


(Raco et al., 2010)

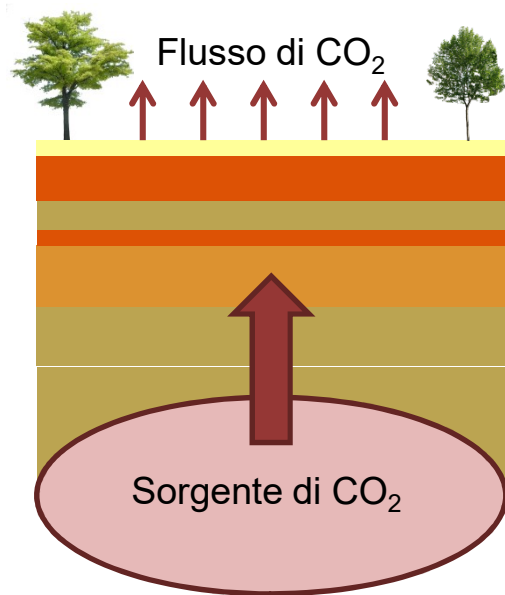
# Flussi diffusi di gas dal suolo: in quali contesti geologici?

Emissioni diffuse dal suolo

## ATTIVITÀ BIOLOGICA

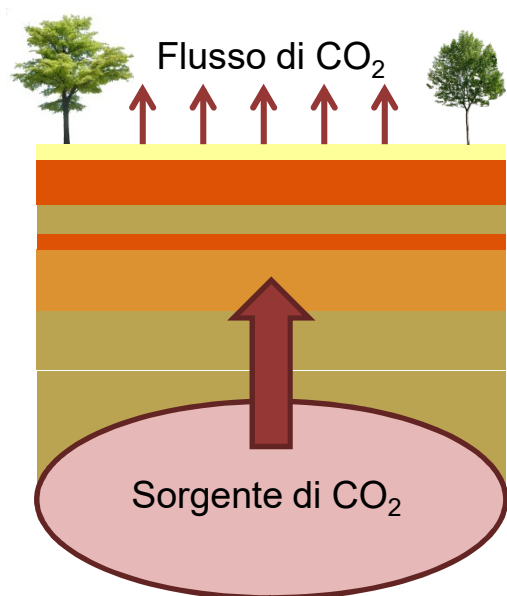


# Flussi diffusi di gas dal suolo: in quali contesti geologici?



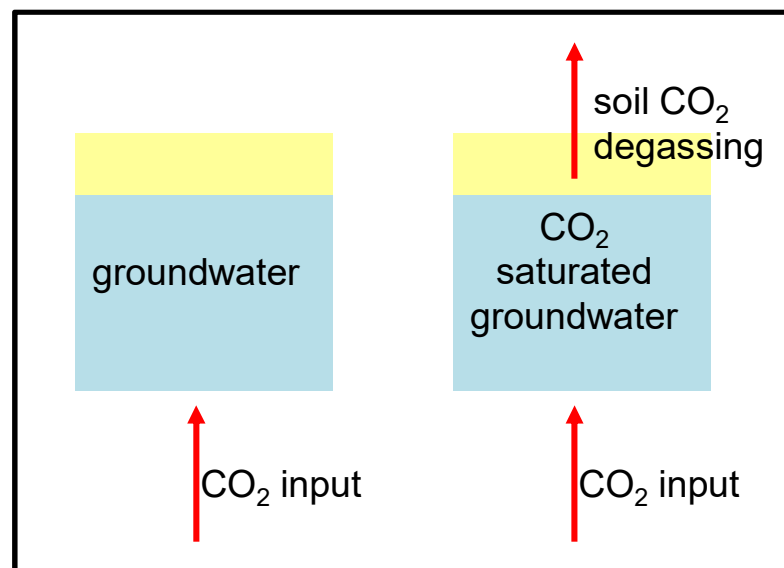
Un flusso diffuso di gas (es. CO<sub>2</sub>) si genera in presenza di una sorgente emissiva in profondità.

# Flussi diffusi di gas dal suolo: in quali contesti geologici?



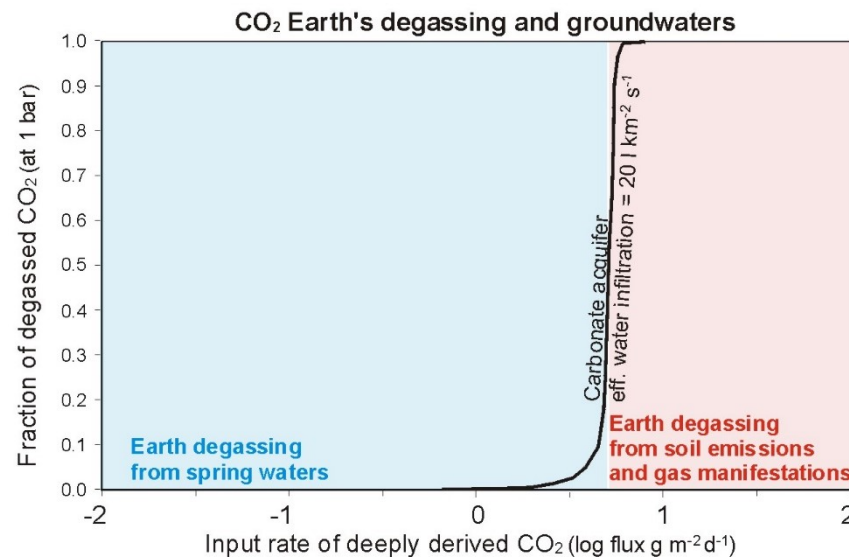
Una sorgente di CO<sub>2</sub> in profondità non dà luogo sempre ad un degassamento diffuso dal suolo a causa dell'interazione con le acque sotterranee (dissoluzione di gas solubili).

Un flusso diffuso di gas (es. CO<sub>2</sub>) si genera in presenza di una sorgente emissiva in profondità.



# Flussi diffusi di gas dal suolo: in quali contesti geologici?

La presenza di una sorgente di  $\text{CO}_2$  in profondità può quindi essere investigata anche analizzando le acque sotterranee.



# Flussi diffusi di gas dal suolo: perché?

- Caratterizzare l'origine della  $\text{CO}_2$  emessa dal suolo
- Identificare le strutture tettoniche che permettono il trasferimento di fluidi
- Quantificare il rilascio totale di  $\text{CO}_2$
- Investigare la variazione spaziale e temporale del rilascio di gas da sistemi profondi (misure discrete e continue)

## APPLICAZIONI

Prospezioni di idrocarburi

Prospezioni geotermiche

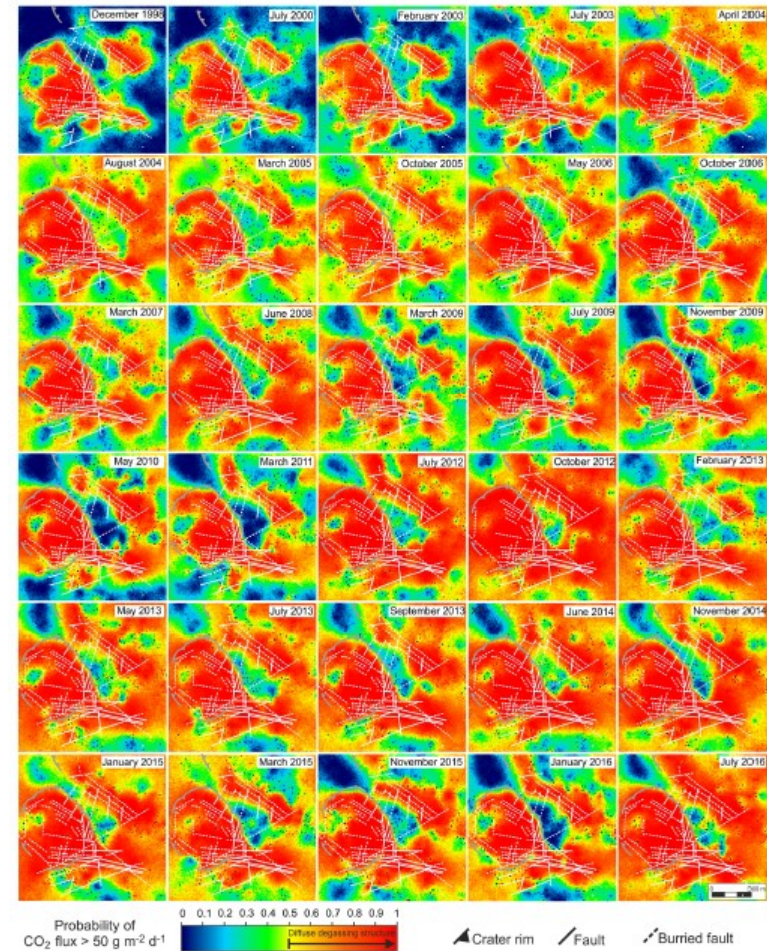
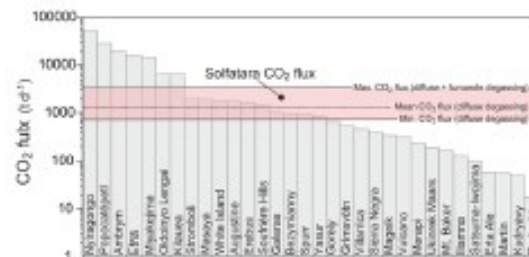
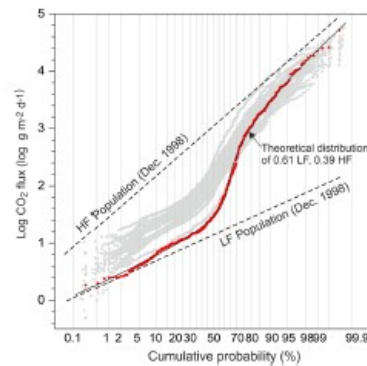
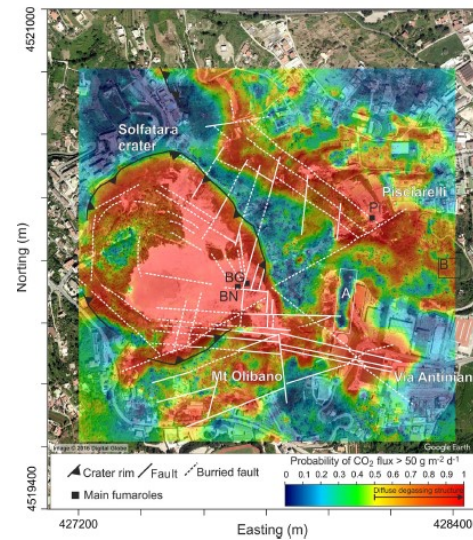
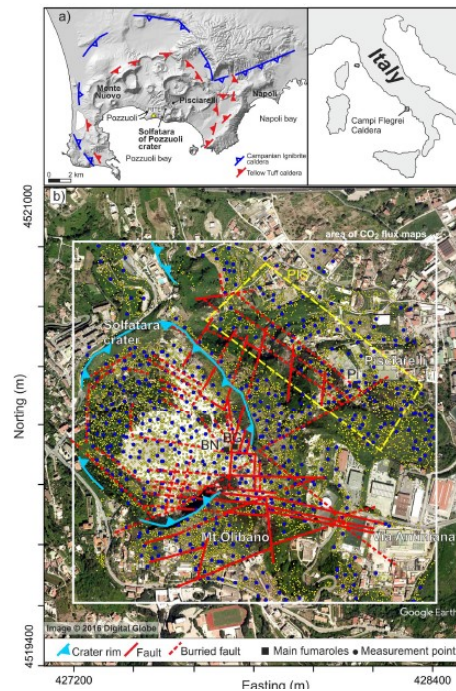
Monitoraggio vulcanico

Budget di emissione di  $\text{CO}_2$  a scala locale e globale

Studi ambientali

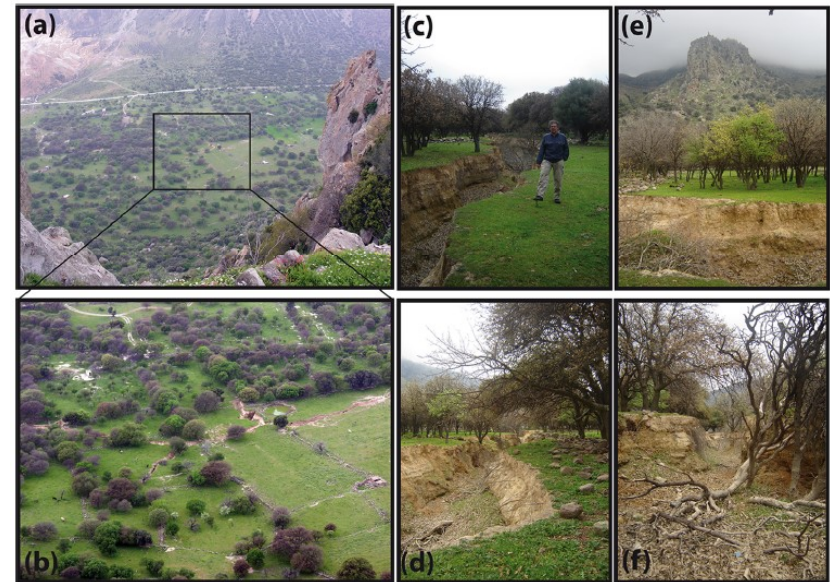
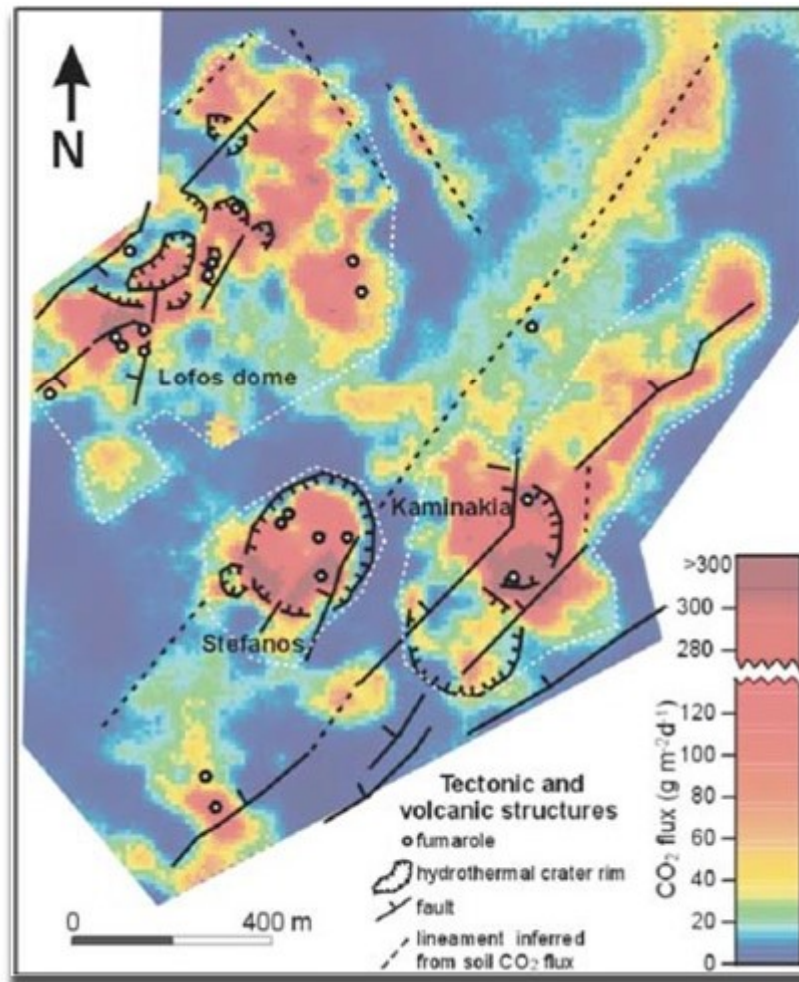
Sequestrazione di  $\text{CO}_2$

# Applicazioni



Cardellini et al., 2017. doi: 10.1038/s41598-017-06941-2

# Applicazioni



Venturi et al., 2018. doi: 10.1007/s11069-018-3318-8

Caliro et al., 2005. doi: 10.1007/s00445-004-0381-7

# Meccanismi di trasporto di un gas in un mezzo poroso

Il flusso di gas attraverso un **mezzo poroso insaturo** può essere considerato come la somma di diverse componenti che sono controllate da vari fattori.

A seconda della sorgente e delle condizioni di permeabilità, il movimento di gas può essere indotto da due tipi di campi di forze:

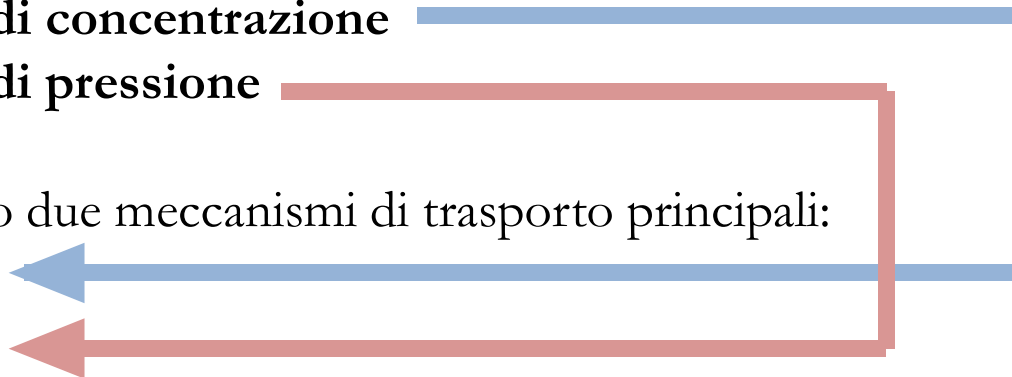
1) **Gradienti di concentrazione**

2) **Gradienti di pressione**

che determinano due meccanismi di trasporto principali:

1) **Diffusione**

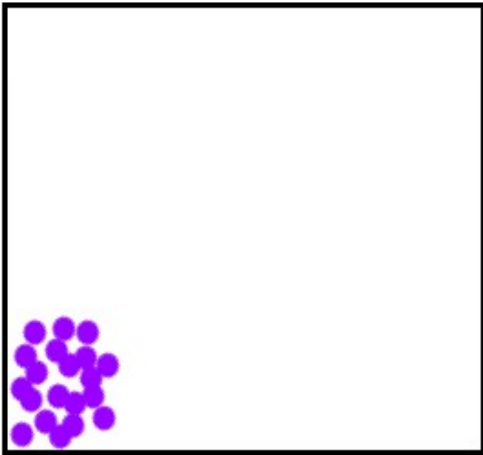
2) **Advezione**



# Meccanismi di trasporto di un gas in un mezzo poroso

## DIFFUSIONE (Flusso diffusivo)

E' guidata da un **gradiente di concentrazione** nel suolo: le molecole di gas si propagano in una direzione che tende a rendere le concentrazioni del gas uguali in tutte le parti del sistema (diffusione del gas).



Nel caso del flusso di  $\text{CO}_2$  nel suolo, il flusso diffusivo è generalmente direzionato verso la superficie (la concentrazione di  $\text{CO}_2$  nel suolo è maggiore di quella in atmosfera, anche in assenza di una sorgente “geologica” profonda di gas).

# Meccanismi di trasporto di un gas in un mezzo poroso

## DIFFUSIONE (Flusso diffusivo)

Il flusso diffusivo è descritto dalla **prima legge di Fick**:

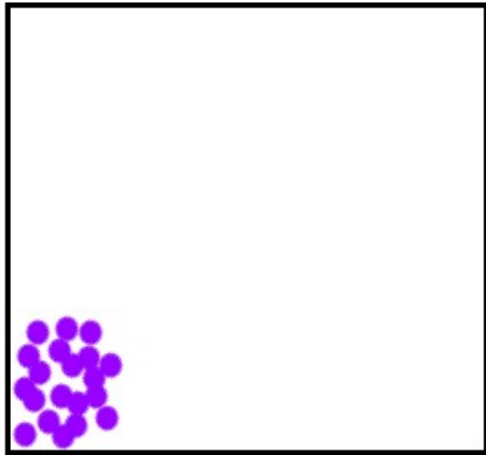
$$F = -D_m \nabla C \leftarrow \begin{array}{l} \text{Gradiente di} \\ \text{concentrazione} \\ \text{lungo x, y e z} \end{array}$$

che in una singola dimensione diventa:

$$F = -D_m dC/dz$$

**Coefficiente di  
diffusione molecolare**  
(L<sup>2</sup>/t)

Gradiente di  
concentrazione con la  
profondità (mol/L<sup>3</sup>)



# Meccanismi di trasporto di un gas in un mezzo poroso

## Coefficiente di diffusione

Il coefficiente di diffusione molecolare è caratteristico di ciascun gas ed è controllato dalla forma e dalla dimensione molecolare.

Il coefficiente cambia con la temperatura, la pressione, la natura fisica e la composizione della sostanza attraverso la quale avviene il movimento delle molecole di gas.

Nel caso dei pori/fratture delle rocce, o nel suolo, questa sostanza è generalmente una miscela di gas (es. aria).

In termini generali, possiamo considerare il **coefficiente di diffusione binaria** di una specie  $i$  in una specie  $j$ ,  $D_{ij}$ , per il quale l'espressione della legge di Fick diventa:

$$F_i = -D_{i,j} C \nabla x_i$$

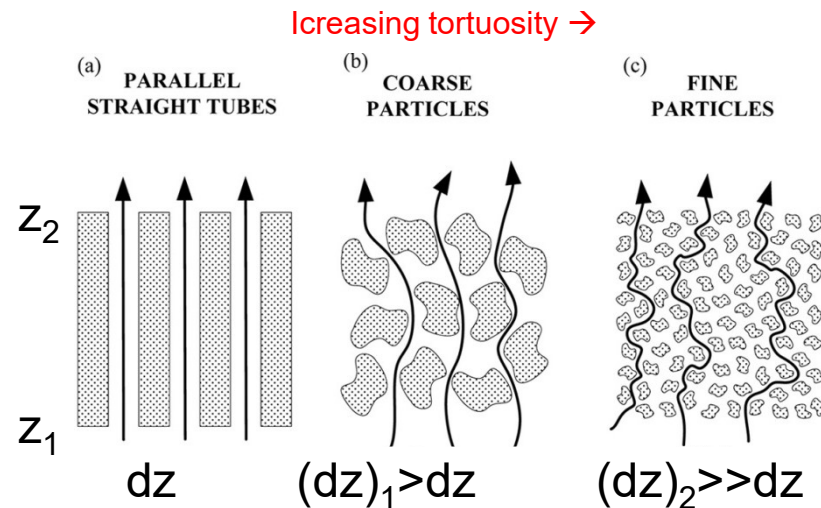
Concentrazione molare  
totale (mol/L<sup>3</sup>)

Frazione molare della  
specie  $i$

# Meccanismi di trasporto di un gas in un mezzo poroso

## Coefficiente di diffusione

In un mezzo poroso, il volume nel quale il gas si muove può essere piccolo e il percorso medio tra due punti può aumentare significativamente in funzione della struttura del suolo (i.e. **porosità** e **tortuosità**).



Il coefficiente di diffusione binaria deve essere corretto per la porosità ( $\phi$ ) e la tortuosità ( $\tau$ ) del suolo. Il fattore di correzione è detto **fattore di diffusività** ( $\tau\theta_G$ ).

Il risultato è il **coefficiente di diffusione effettiva**,  $D_{i,j}^e$   $D_{i,j}^e = \tau\theta_G D_{i,j}$

# Meccanismi di trasporto di un gas in un mezzo poroso

## Coefficiente di diffusione

Il fattore di diffusività può essere stimato in funzione della porosità.

Nel coefficiente di diffusione effettiva è quindi incluso solo l'effetto della porosità. Si introduce allora il **coefficiente di diffusione totale**, che tiene conto anche della tortuosità, definito come:

$$D = D_m \underset{\substack{\uparrow \\ \text{porosità}}}{\phi} / \underset{\substack{\leftarrow \\ \text{tortuosità}}}{\tau}$$

TABLE 8.2

Models for estimating tortuosity,  $\theta_G$  is the gas content, and  $\phi$  is the porosity; a more complete listing is provided in Abu-El-Sha'r (1993).

| Tortuosity ( $\tau$ ) times $\theta_G$ | Reference                     | Comments          |
|----------------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| $0.66\phi$                             | Penman (1940a, b)             | experimental      |
| $(\theta_G)^{3/2}$                     | Marshall (1958)               | pseudotheoretical |
| $(\theta_G)^{4/3}$                     | Millington (1959)             | pseudotheoretical |
| $\theta_G^{-10/3} / \phi^2$            | Millington and Quirk (1961)   | theoretical       |
| $(1 - S_w)^2 * (\phi - \theta)^{2x}$   | Millington and Shearer (1970) | theoretical       |
| $\theta_G^{7/3}$                       | Lai et al. (1976)             | experimental      |
| $0.435\phi$                            | Abu-El-Sha'r Abriola (1997)   | experimental      |

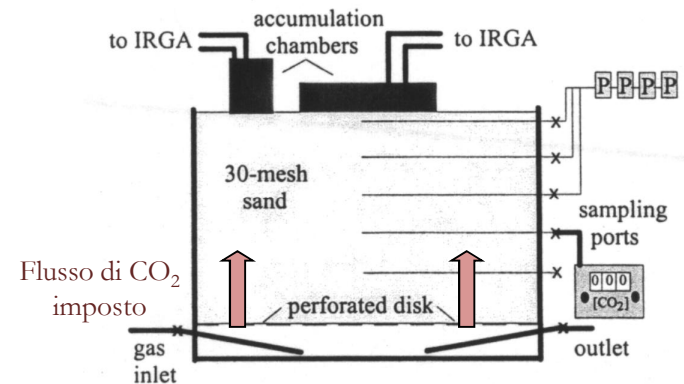
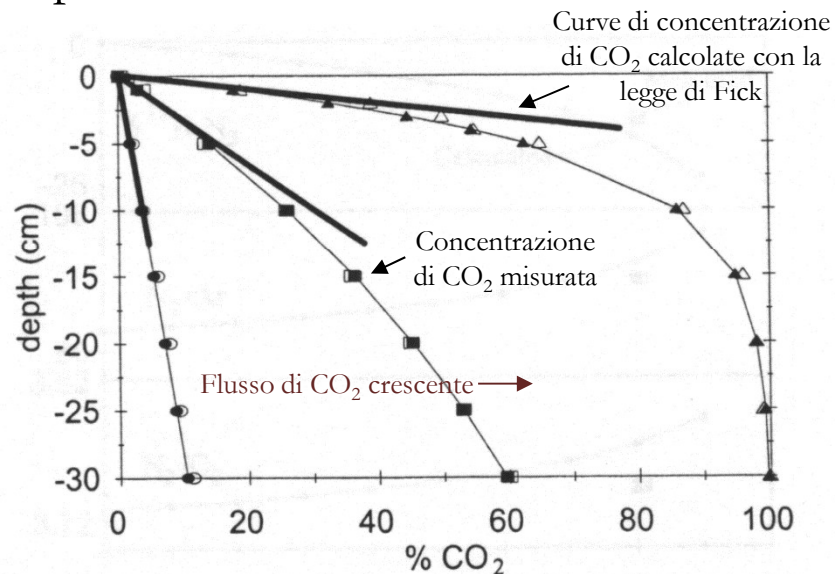
In sostanza:

$$D_m > D_e \geq D$$

# Meccanismi di trasporto di un gas in un mezzo poroso

La diffusione è sufficiente per descrivere un flusso di gas?

Esperimenti di laboratorio sul flusso di un gas ( $\text{CO}_2$ ) nel suolo:

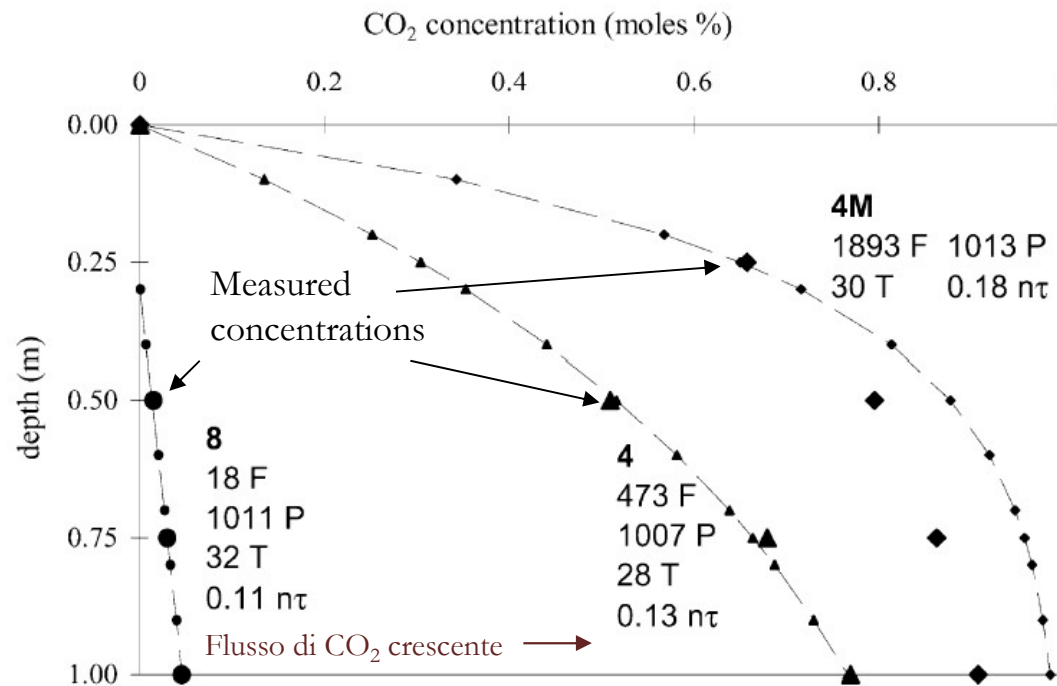


- La deviazione dalla linearità del profilo di concentrazione indica che il fenomeno non è descritto completamente dalla legge di Fick: **il flusso non è interamente diffusivo!**
- Allo stesso tempo, tuttavia, anche quando la deviazione è più grande a maggiori profondità, vicino all'interfaccia suolo-aria il meccanismo di trasporto del gas appare diffusivo.

# Meccanismi di trasporto di un gas in un mezzo poroso

La diffusione è sufficiente per descrivere un flusso di gas?

Misure sperimentali di concentrazione di  $\text{CO}_2$  in profili nel suolo in un'area di degassamento di  $\text{CO}_2$  vulcanica (Palizzi, Vulcano) evidenziano comportamenti simili a quelli osservati nei tesi di laboratorio.



# Meccanismi di trasporto di un gas in un mezzo poroso

## ADVEZIONE (Flusso advettivo)

L'intera massa di gas tende a muoversi da una zona di alta pressione verso una zona di bassa pressione, secondo un **gradiente di pressione**.

Un gas a concentrazione  $C$  e velocità  $v$  dà luogo ad un flusso:

$$F = C v$$

La velocità dipende dal gradiente di pressione e da un coefficiente di mobilità legato alla geometria del mezzo attraversato e alla viscosità del gas.

Nel caso dell'advezione attraverso un mezzo poroso secco, il coefficiente di mobilità dipende dalla permeabilità intrinseca del mezzo, in base alla legge di Darcy:

$$v = k/\mu (dP/dz)$$

Permeabilità intrinseca      Viscosità dinamica del gas      Gradiente di pressione con la profondità ( $z$ )

# Meccanismi di trasporto di un gas in un mezzo poroso

In natura, il movimento di un gas in un mezzo poroso è un processo complesso:

- Coesistenza ed interdipendenza di flusso diffusivo e advettivo
- Interazione con la struttura del mezzo poroso
- Flusso multi-componente (miscele di gas)

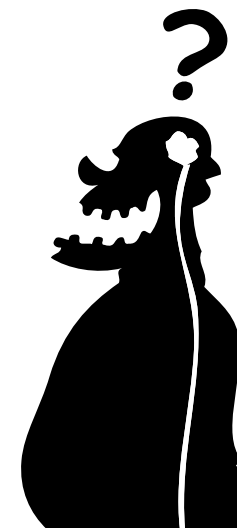
Esistono diversi modelli che descrivono il trasporto di gas in un mezzo poroso che tengono conto di alcuni o tutti questi aspetti:

- Dusty Gas Model (DGM)
- Equazione di Stefan-Maxwell
- Advection-Diffusion Model (ADM)

# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## ➤ **Metodi indiretti:**

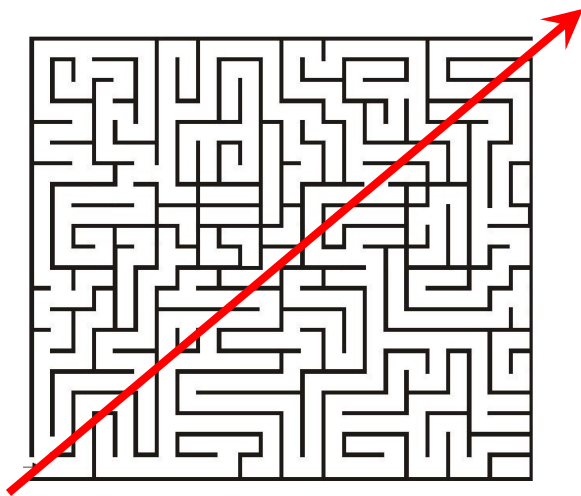
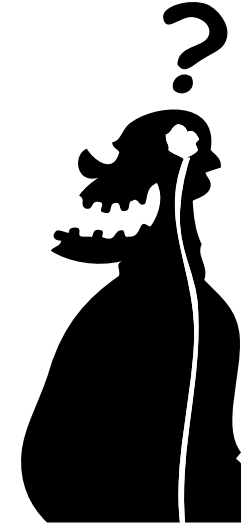
Basati sulla determinazione dei profili verticali di concentrazione e/o pressione (richiedono la conoscenza delle proprietà del suolo e la definizione/assunzione del meccanismo/modello di trasporto).



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## ➤ Metodi indiretti:

Basati sulla determinazione dei profili verticali di concentrazione e/o pressione (richiedono la conoscenza delle proprietà del suolo e la definizione/assunzione del meccanismo/modello di trasporto).



## ➤ Metodi diretti:

Procedure basate sulla misura diretta del flusso dal suolo.

- metodo della concentrazione dinamica
- metodo della camera di accumulo
- metodo della camera statica
- metodo dell'eddy covariance

# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo di concentrazione dinamica

Consiste nella misura continua della concentrazione di un gas (es.  $\text{CO}_2$ ) in un flusso d'aria noto.

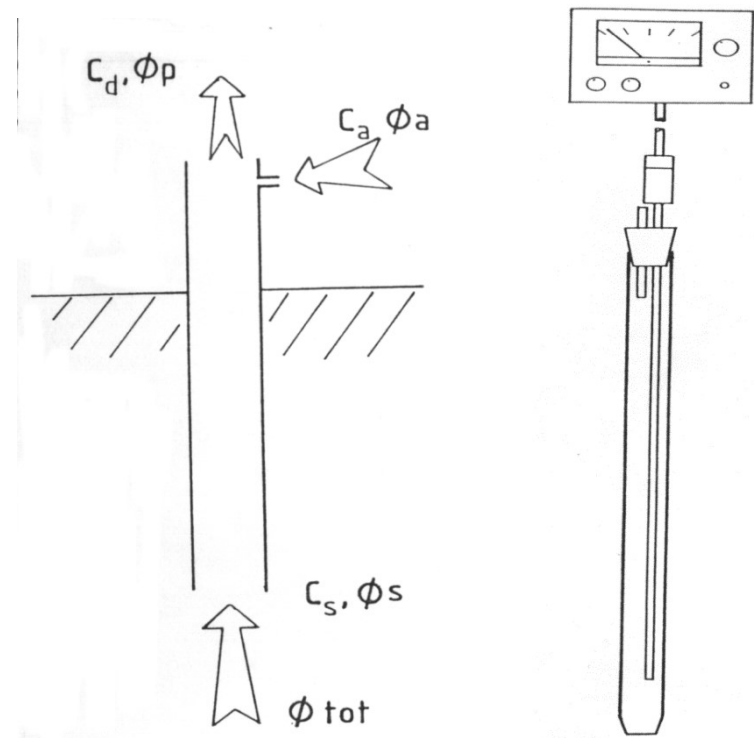
Dopo un certo tempo la concentrazione della  $\text{CO}_2$  nel flusso d'aria raggiunge un valore costante ( $C_D$ ) proporzionale al flusso di  $\text{CO}_2$  dal suolo ( $\Phi_{\text{tot}}$ ):

$$\Phi_{\text{tot}} = M C_D$$



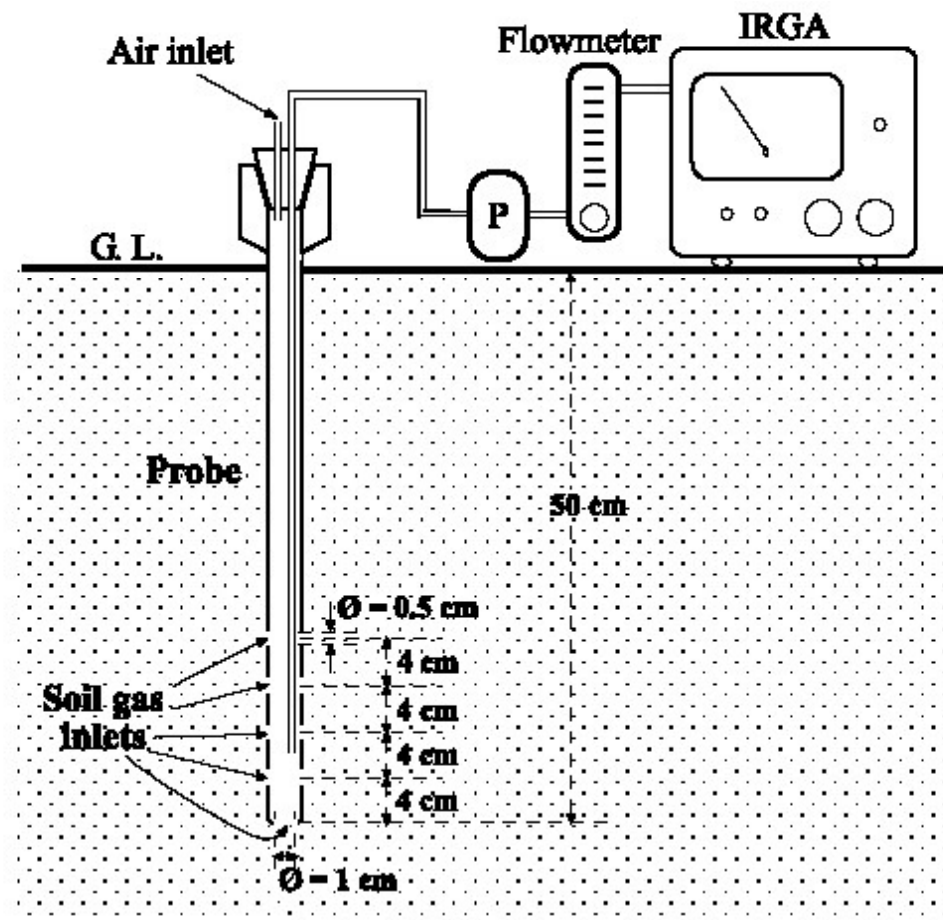
Costante che dipende da:

- Proprietà del suolo
- Flusso della pompa ( $\Phi_p$ )
- Geometria dell'apparato (sonda)
- Profondità a cui viene inserita la sonda



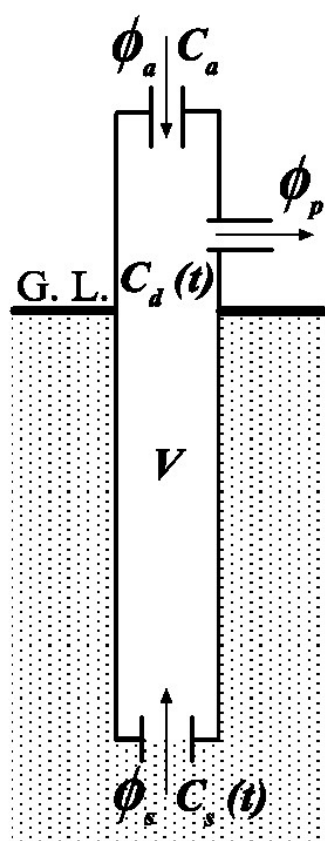
# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo di concentrazione dinamica



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo di concentrazione dinamica



La variazione di massa di  $\text{CO}_2$  all'interno della sonda ( $dM_{\text{CO}_2}(t)$ ) può essere espressa come differenza tra la  $\text{CO}_2$  che entra nella sonda (da suolo e dall'atmosfera) e la  $\text{CO}_2$  che esce dalla sonda (verso l'analizzatore) in un certo intervallo di tempo ( $dt$ ):

$$dM_{\text{CO}_2}(t) = VdC_d(t) = \boxed{\phi_a C_a dt + \phi_s C_s(t) dt} - \boxed{\phi_p C_d(t) dt}$$

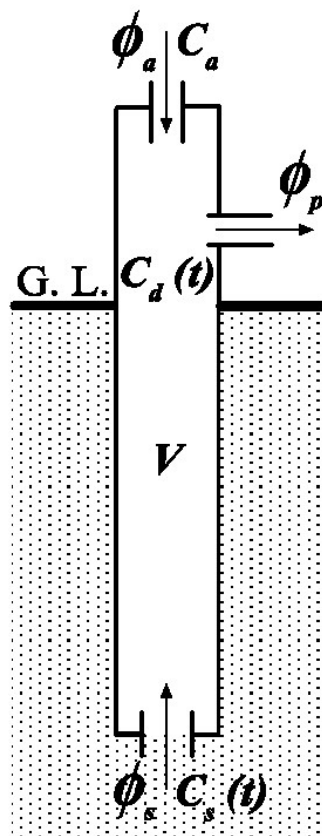
$\text{CO}_2$  in

$\text{CO}_2$  out

La relazione tra  $C_d$  e il flusso di  $\text{CO}_2$  è una funzione complessa che coinvolge sia la geometria della sonda che le proprietà del suolo (permeabilità).

# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

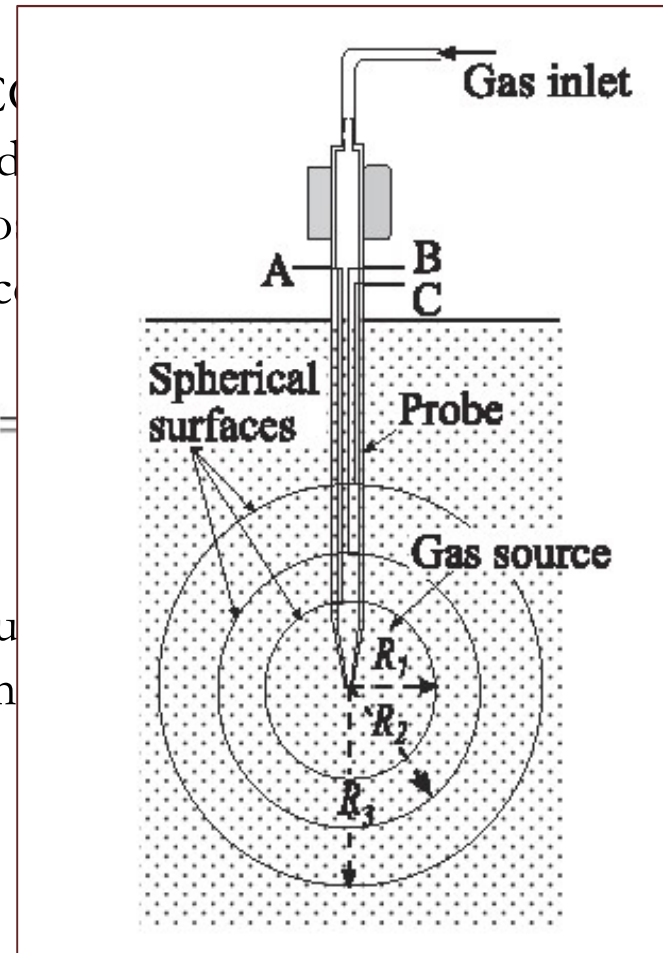
## Metodo di concentrazione dinamica



La variazione di massa di  $\text{CO}_2$  può essere espressa come differenza tra la massa che entra nella sonda (da suolo e dall'atmosfera) e la massa che esce (verso l'analizzatore) in un intervallo di tempo  $dt$ :

$$dM_{\text{CO}_2}(t) = VdC_d(t) = (\phi_s C_s(t) - \phi_p C_d(t))dt$$

La relazione tra  $C_d$  e il flusso  $\phi$  che coinvolge sia la geometria della sonda che la permeabilità del suolo (**permeabilità**).



$\text{CO}_2(t)$   
nella  
sonda

$$C_d(t)dt$$

$\text{O}_2$  out  
plessa  
tà del

# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo della camera di accumulo

La misura del flusso all'interfaccia suolo-aria è basata sulla determinazione dell'aumento nel tempo della concentrazione di una specie gassosa all'interno di un contenitore posto sul terreno (camera di accumulo).

N.B. Questa metodologia non richiede alcuna assunzione riguardo al meccanismo di trasporto né la conoscenza delle proprietà del suolo per il calcolo del flusso.

camera dinamica

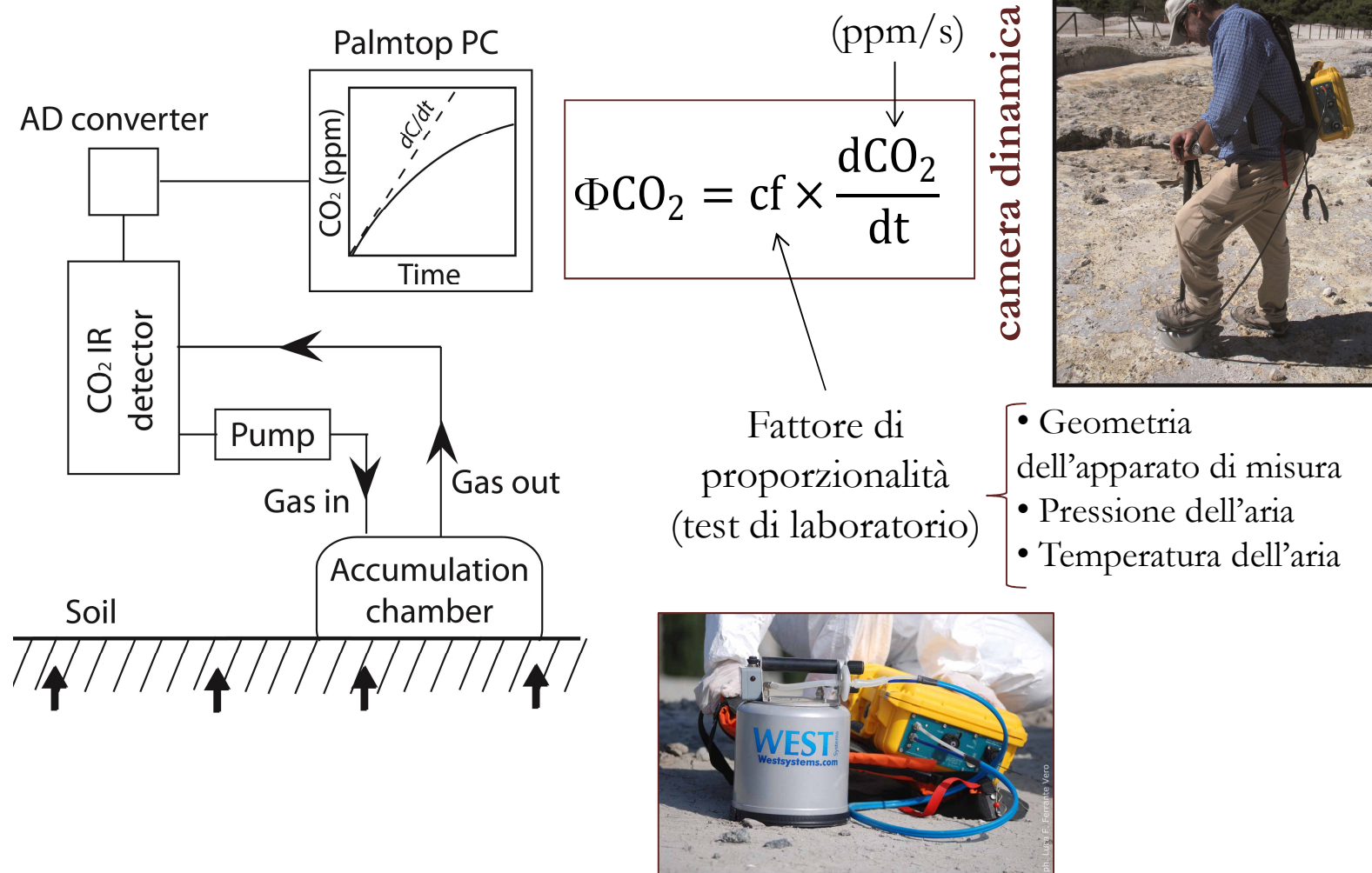


camera statica



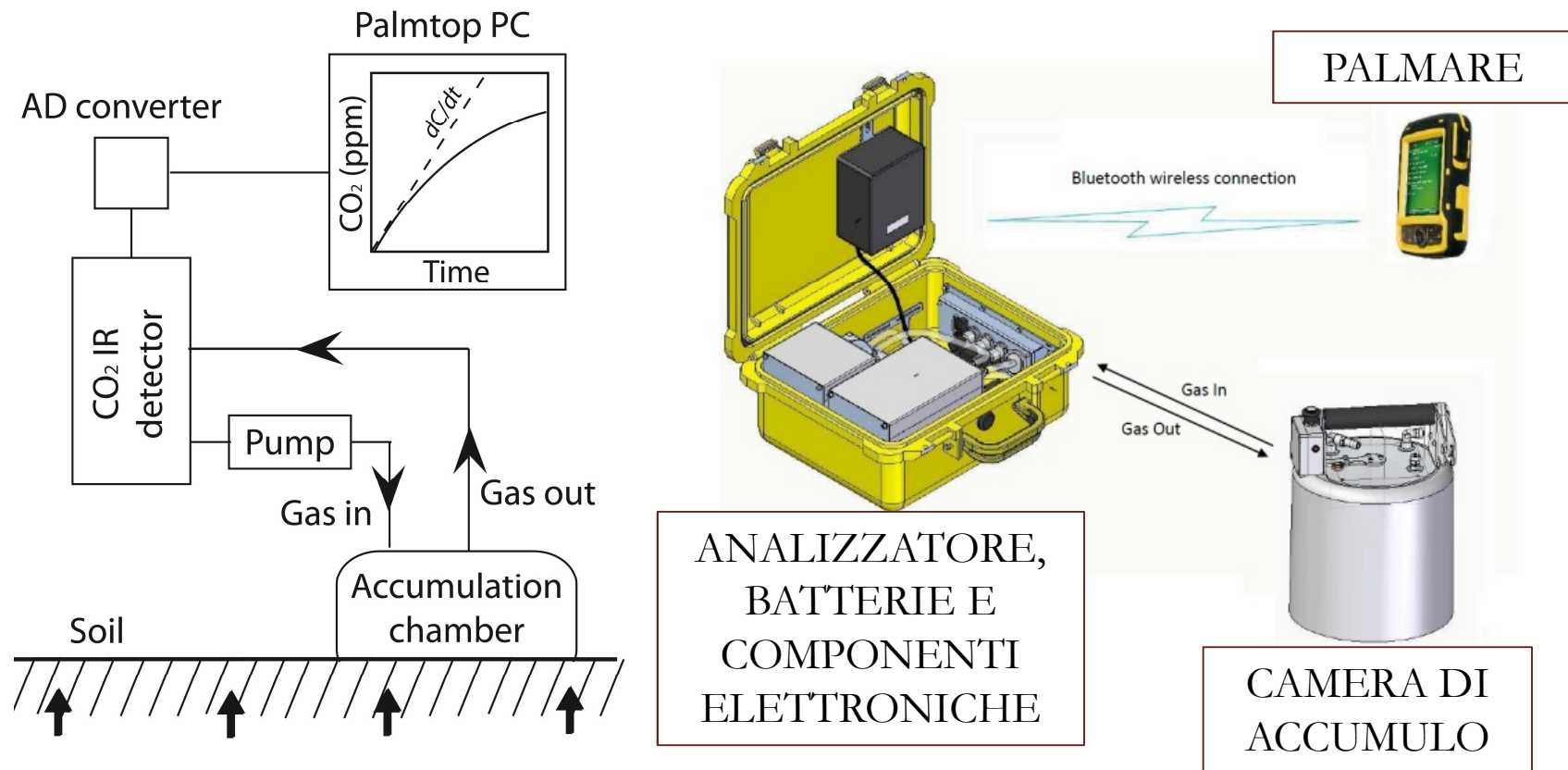
# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo della camera di accumulo



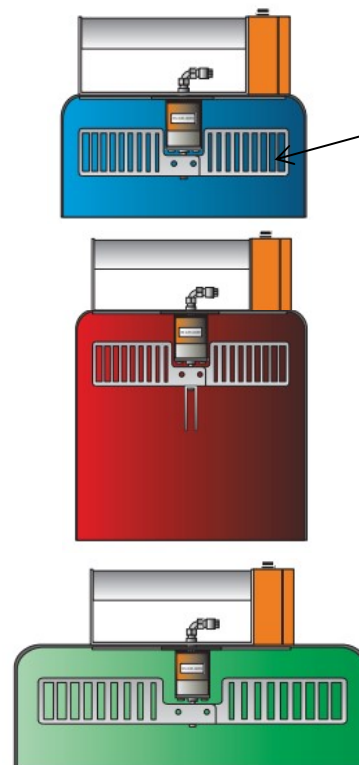
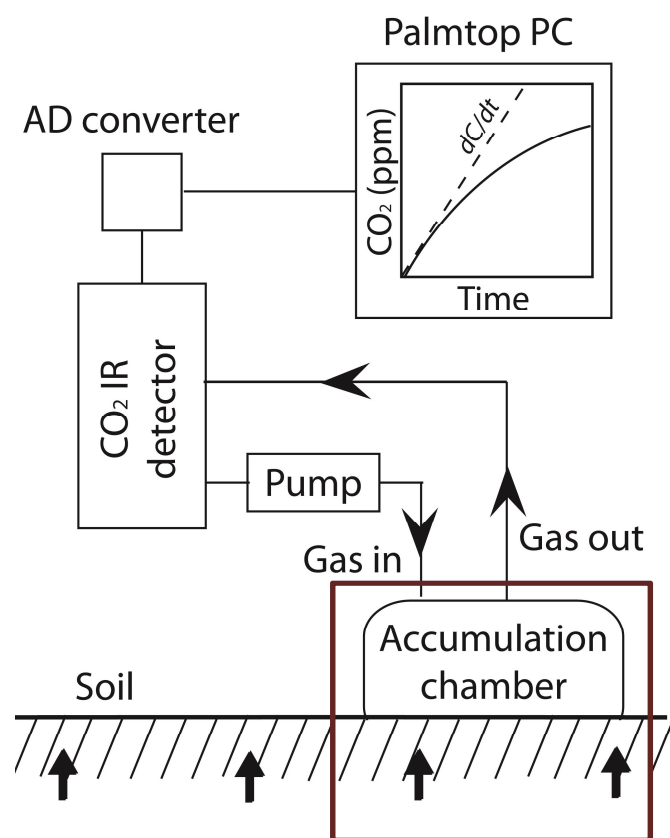
# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



Ventola



Gomma



CAMERA DI  
ACCUMULO

# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



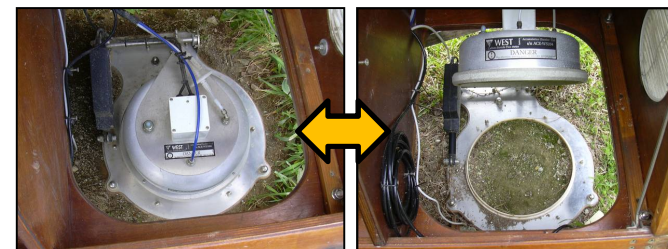
Portatile per  
variazione spaziale



Semi-permanente/portatile  
per piccole scale temporali e  
ridotte risoluzioni spaziali

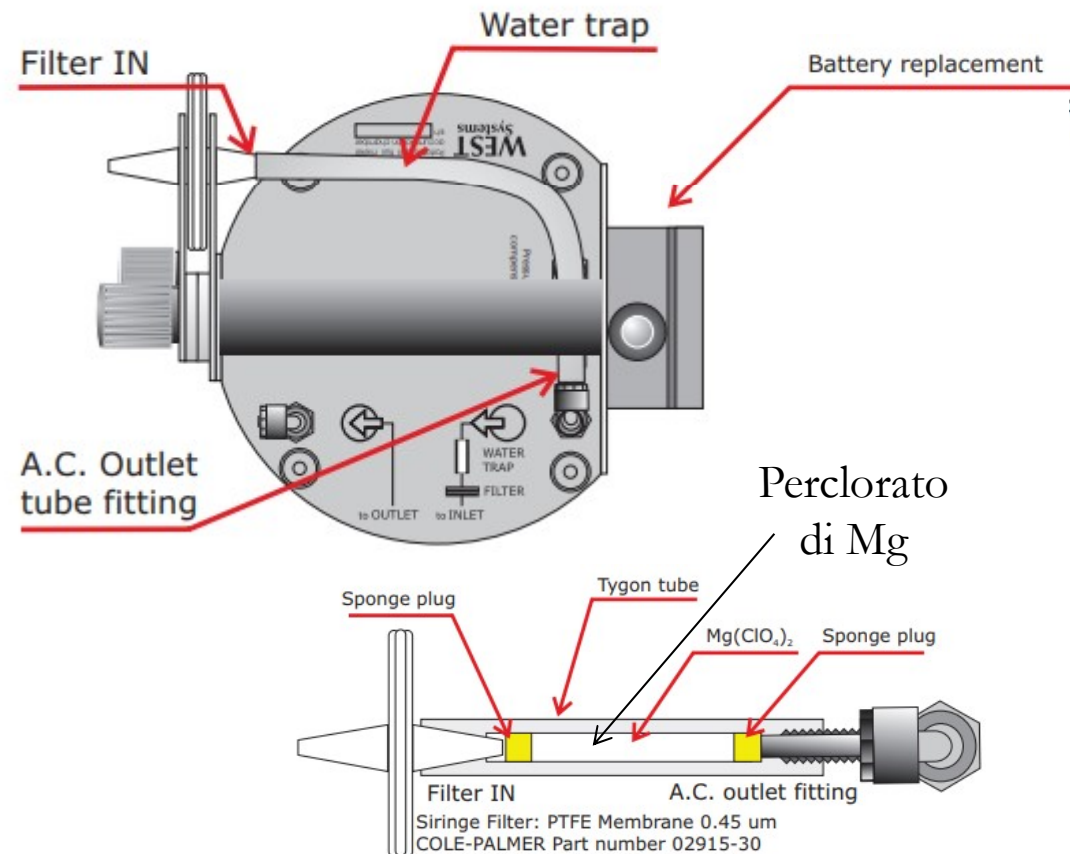
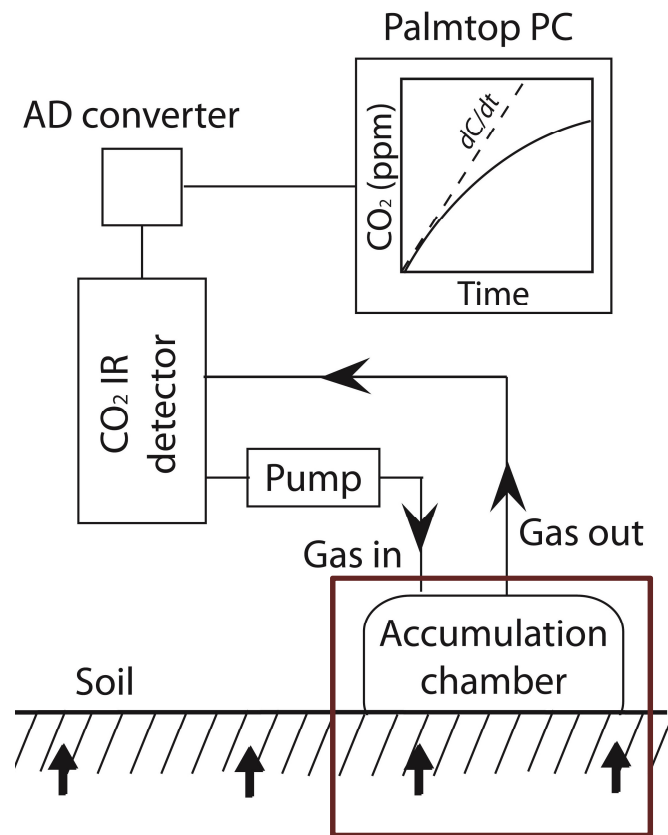


Permanente per  
variazione temporale



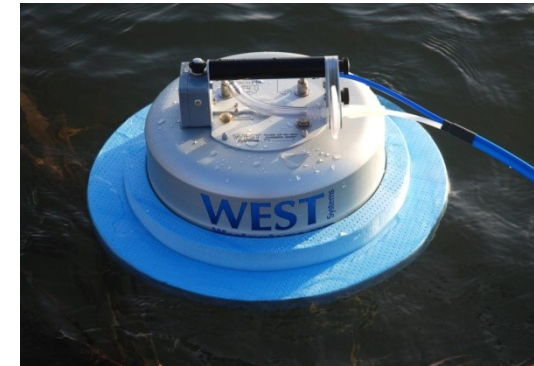
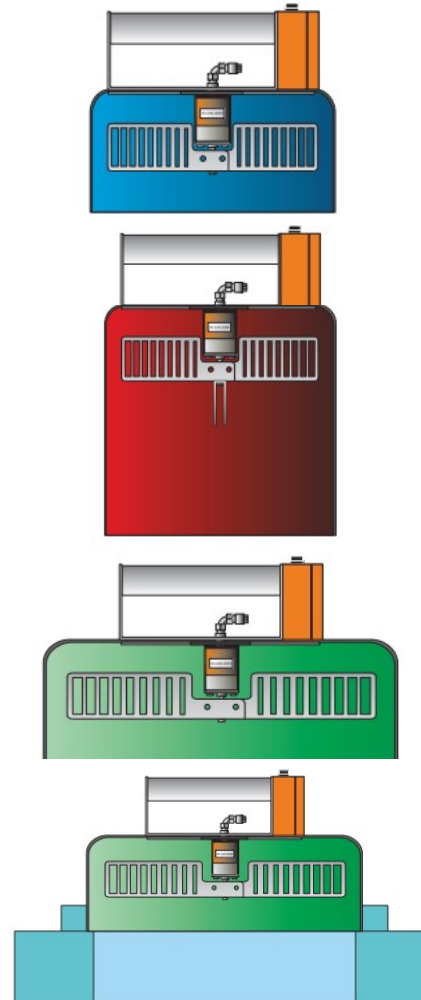
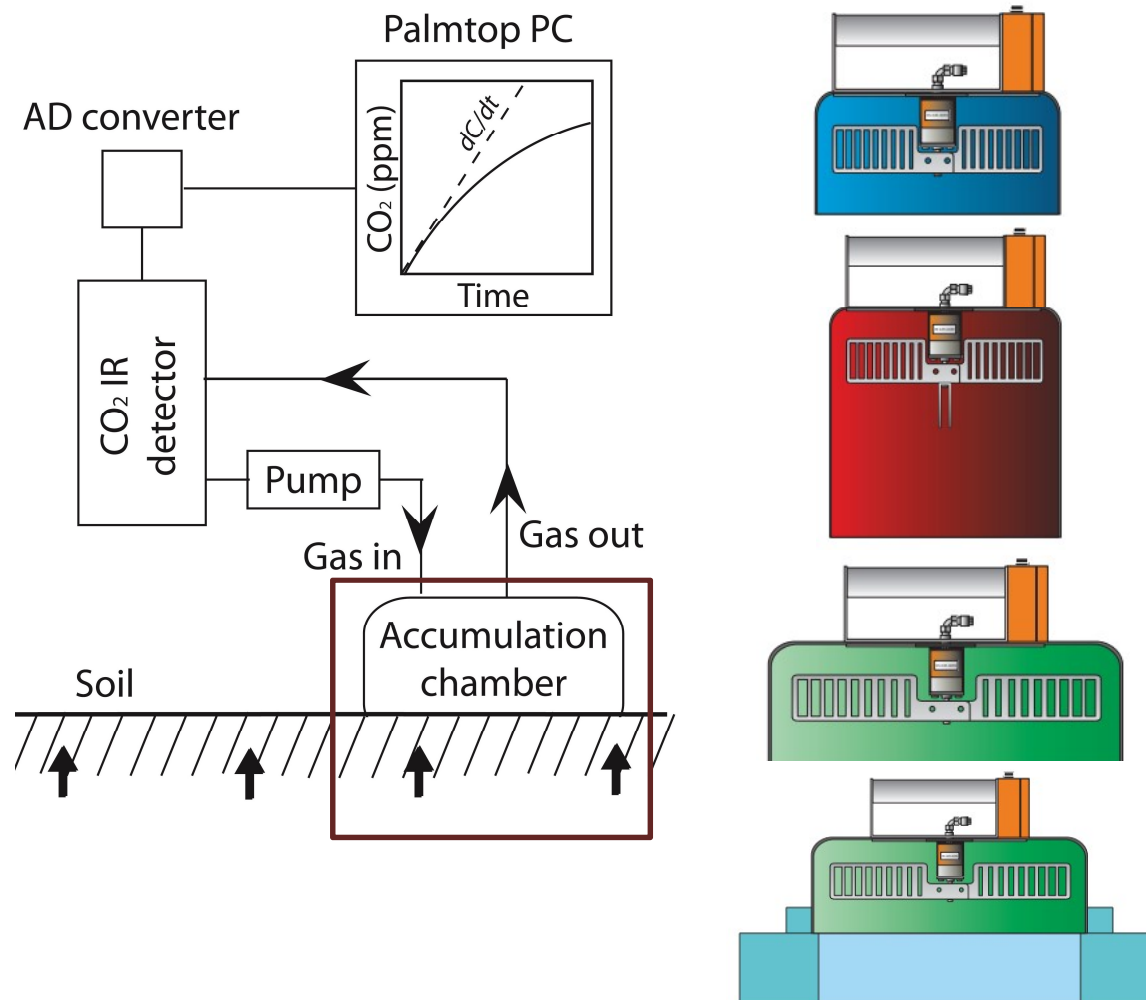
# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



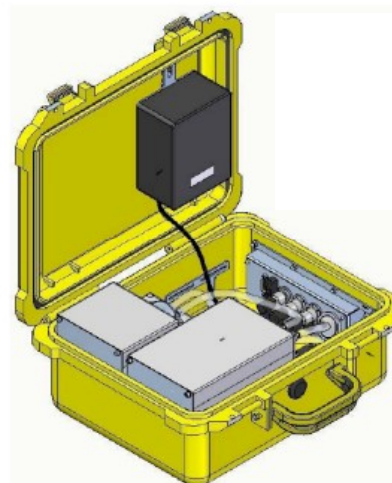
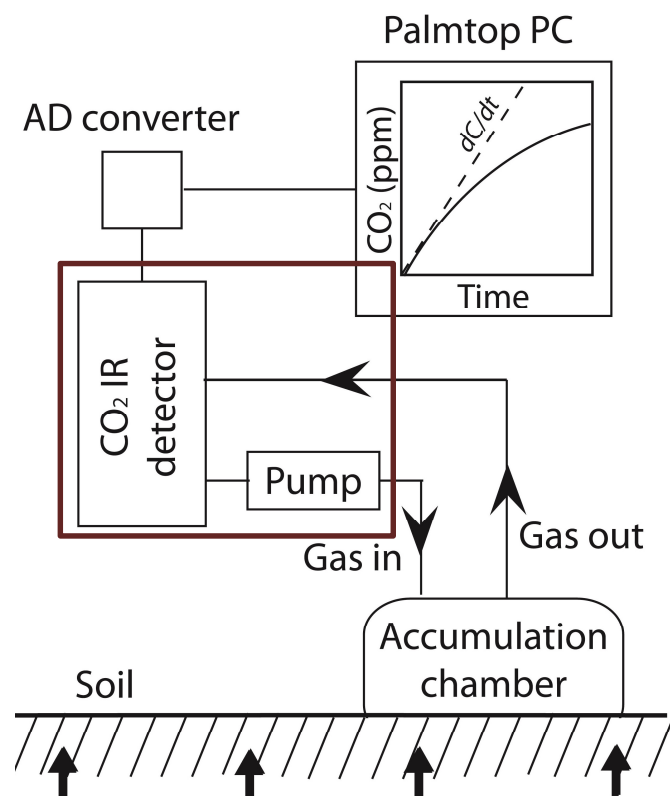
# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)

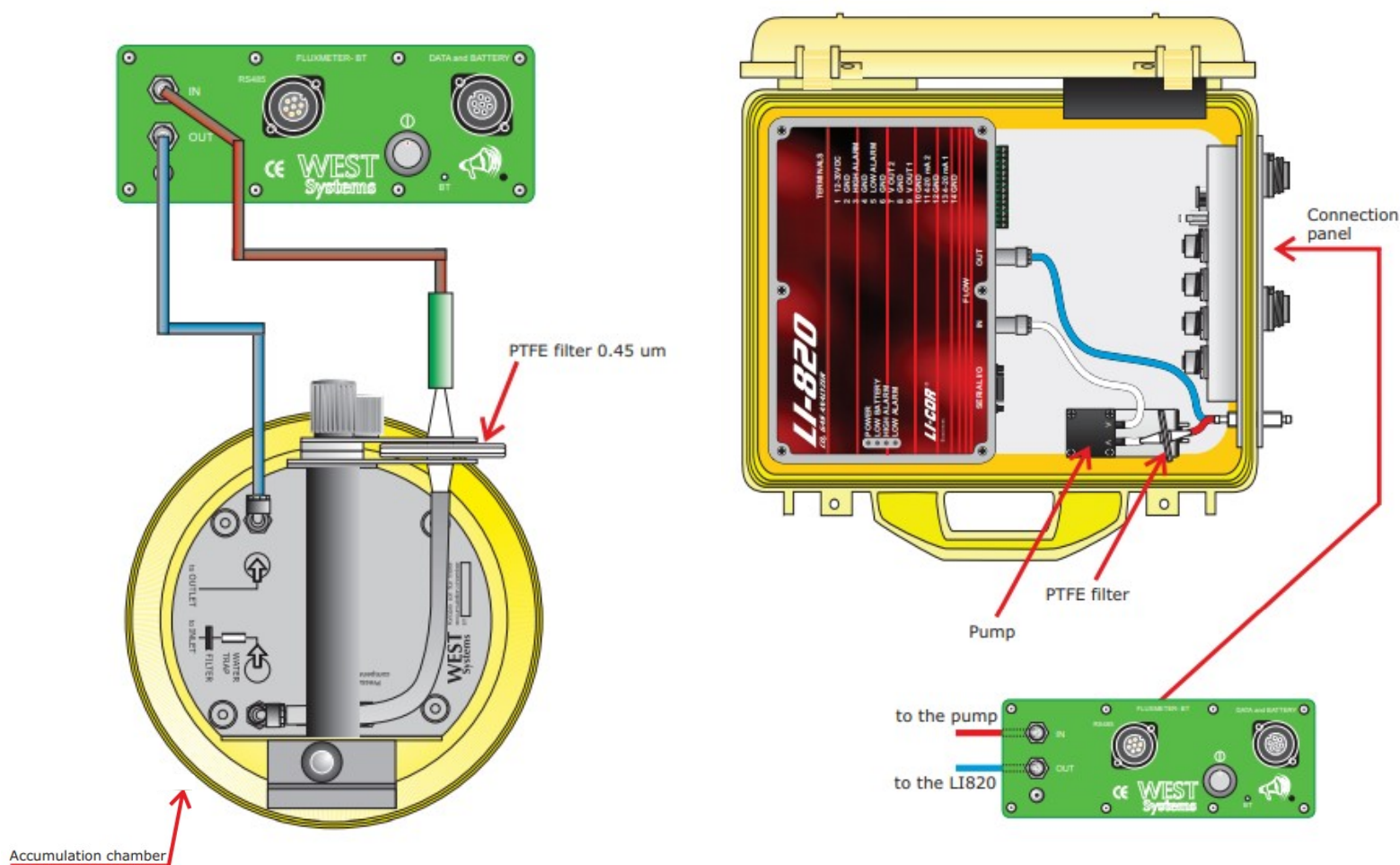


ANALIZZATORE,  
BATTERIE E  
COMPONENTI  
ELETTRONICHE



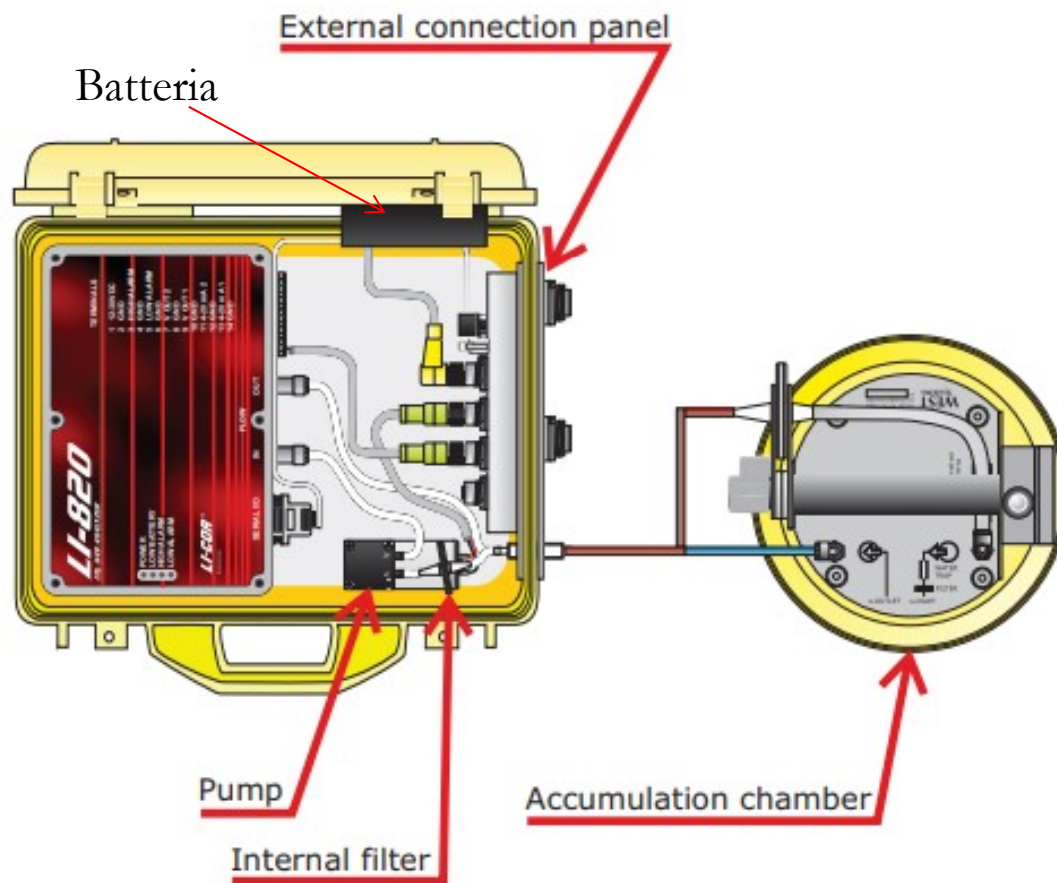
# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



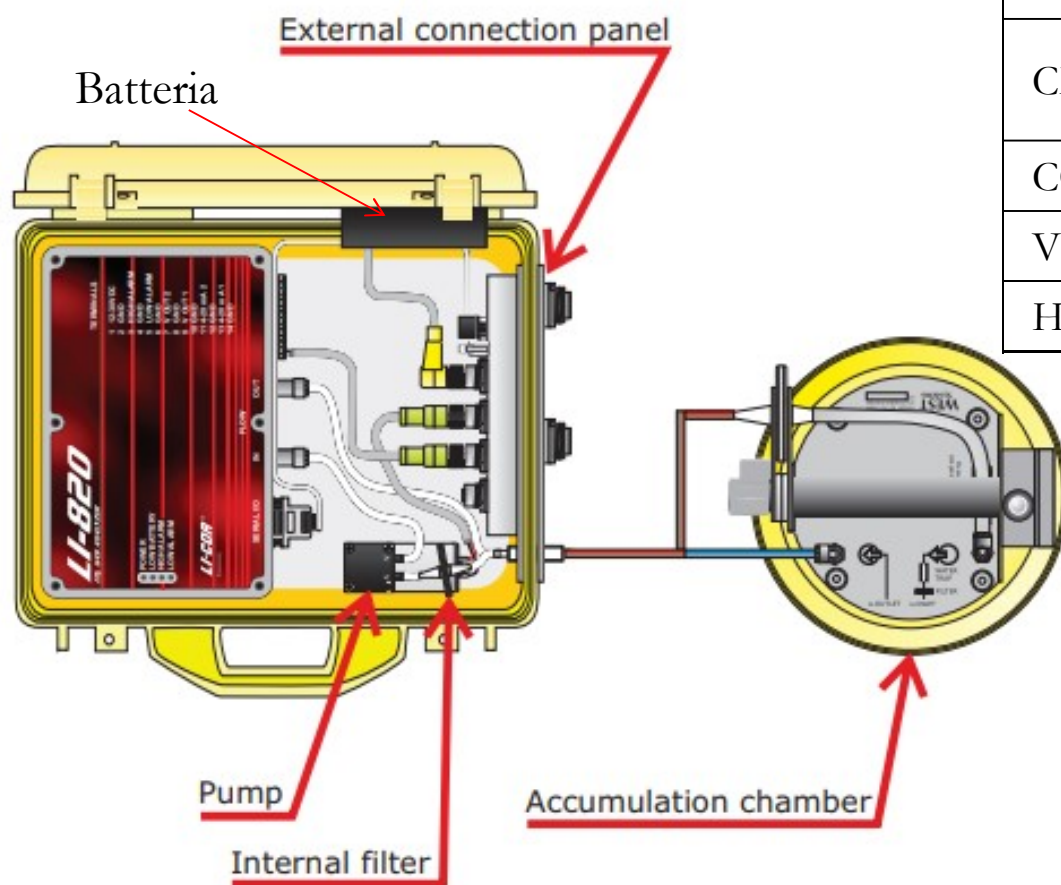
# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

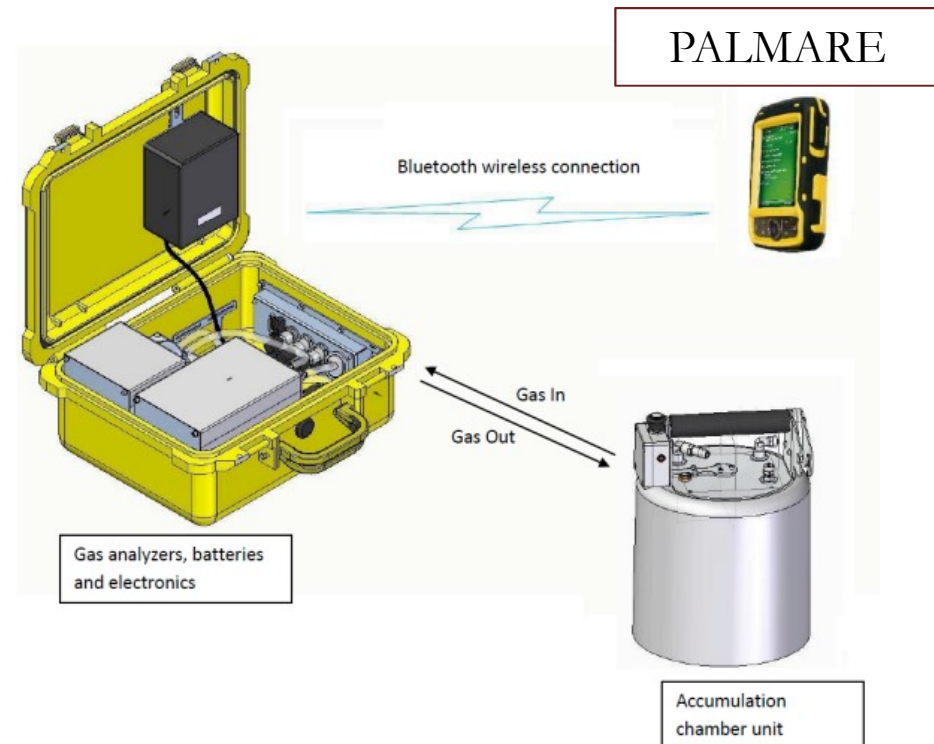
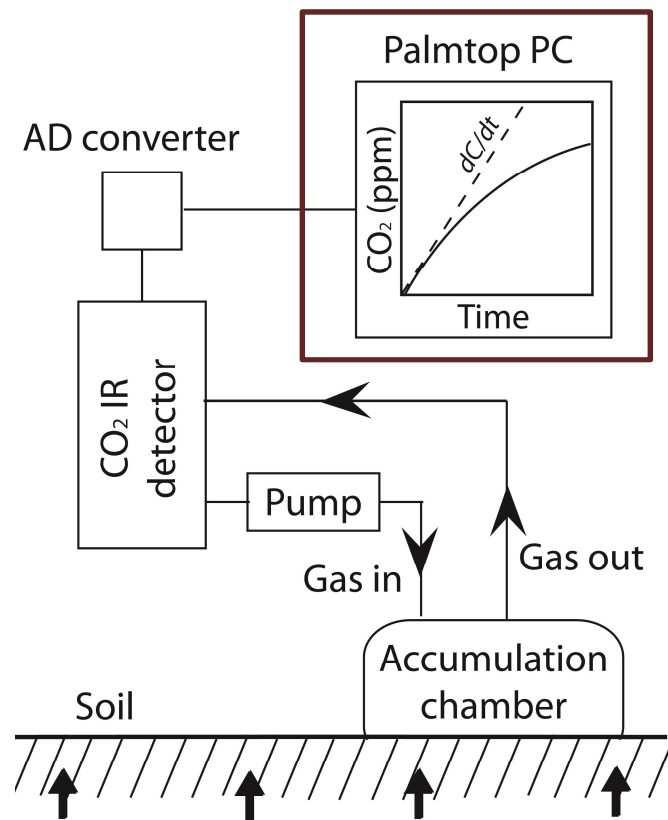
## Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



|                  | Sensor Method                                           |
|------------------|---------------------------------------------------------|
| CH <sub>4</sub>  | Infrared spectrometry (IR)<br>Tunable Laser Diode (TLD) |
| CO <sub>2</sub>  | IR spectrometry                                         |
| VOC              | PID - Photo Ionization detector                         |
| H <sub>2</sub> S | electrochemical cell                                    |

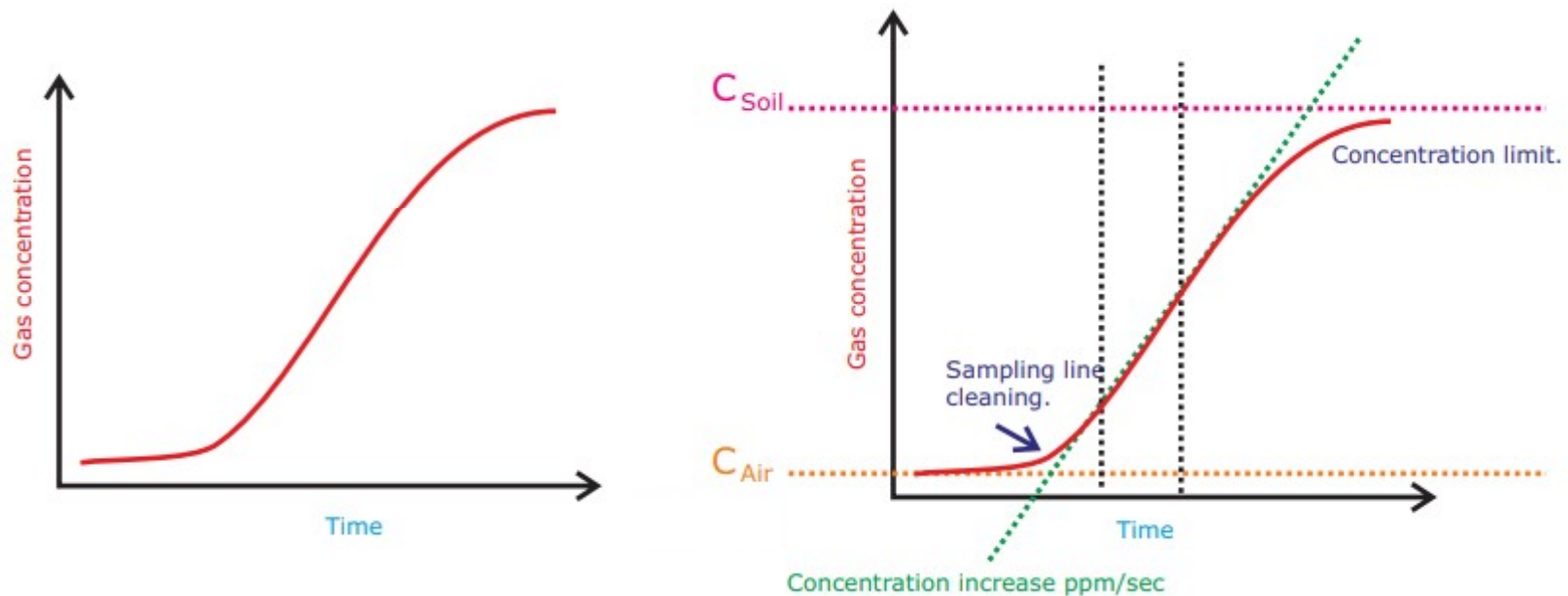
# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



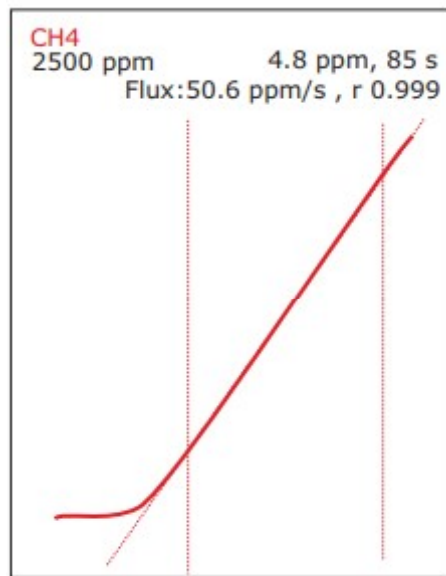
# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

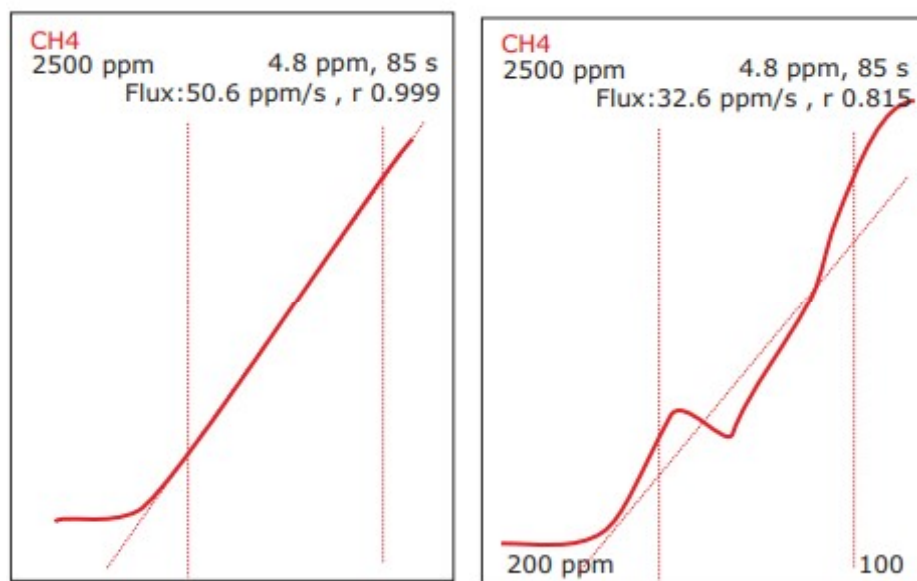
Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



Curva perfetta

# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

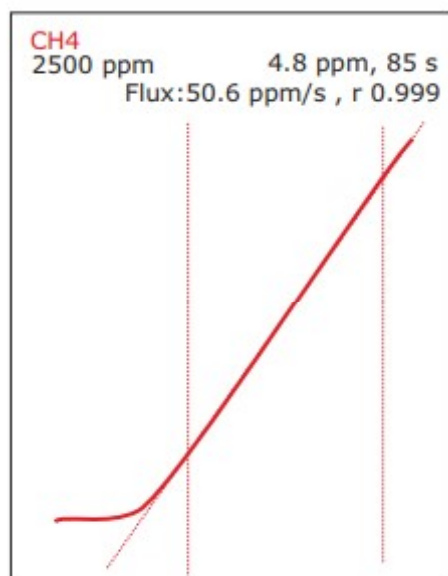
Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



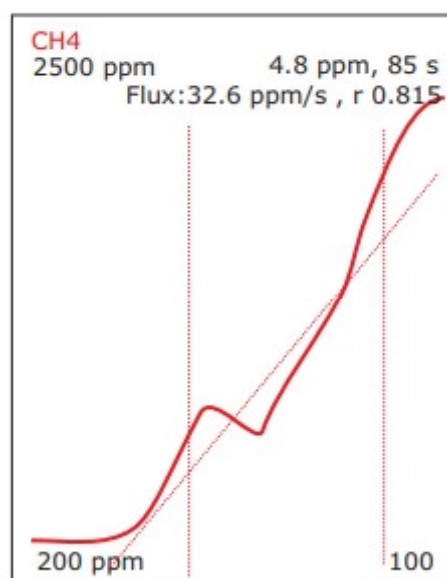
Curva perfetta

# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



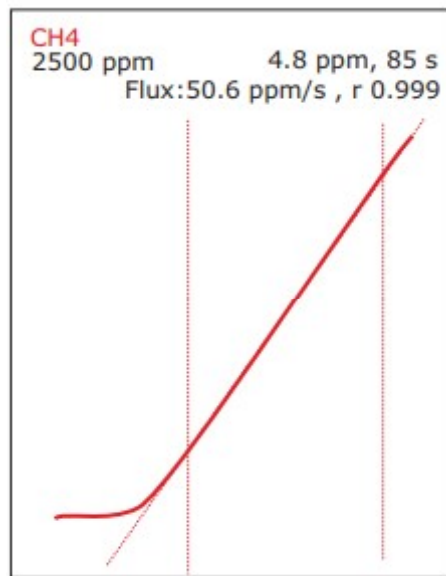
Curva perfetta



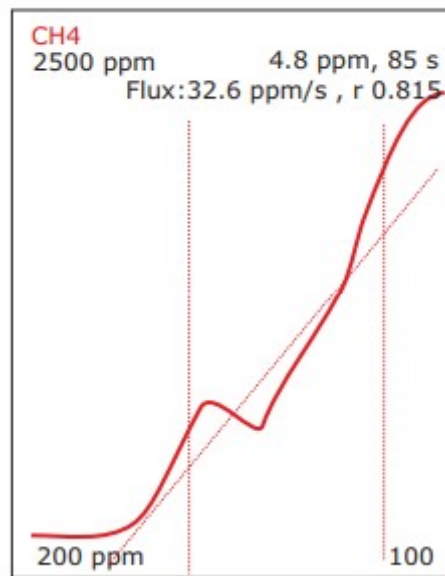
Contaminazione  
d'aria

# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

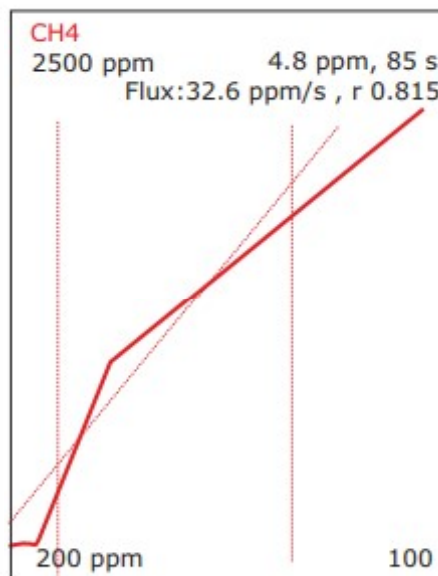
## Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



Curva perfetta

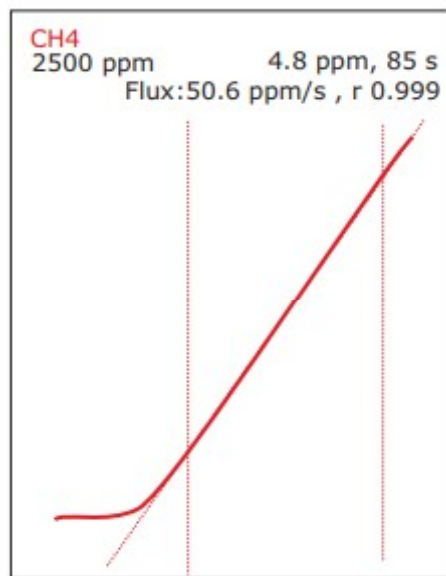


Contaminazione  
d'aria

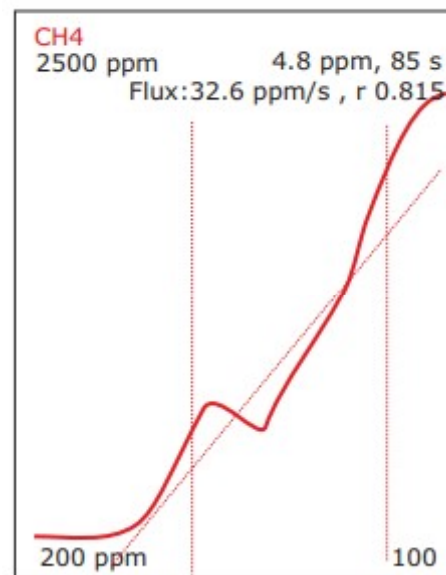


# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

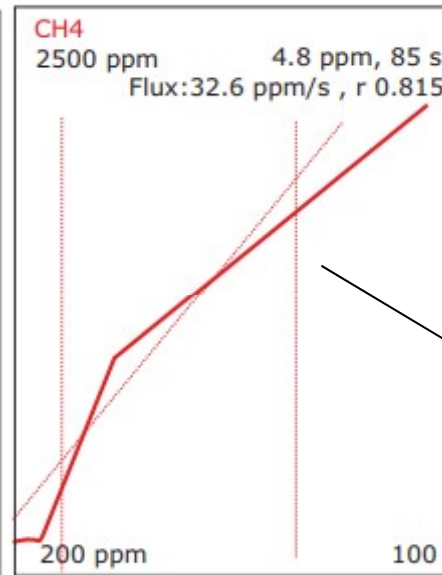
## Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



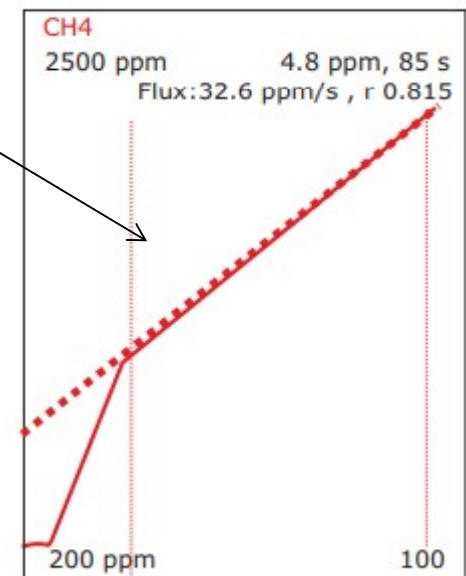
Curva perfetta



Contaminazione  
d'aria

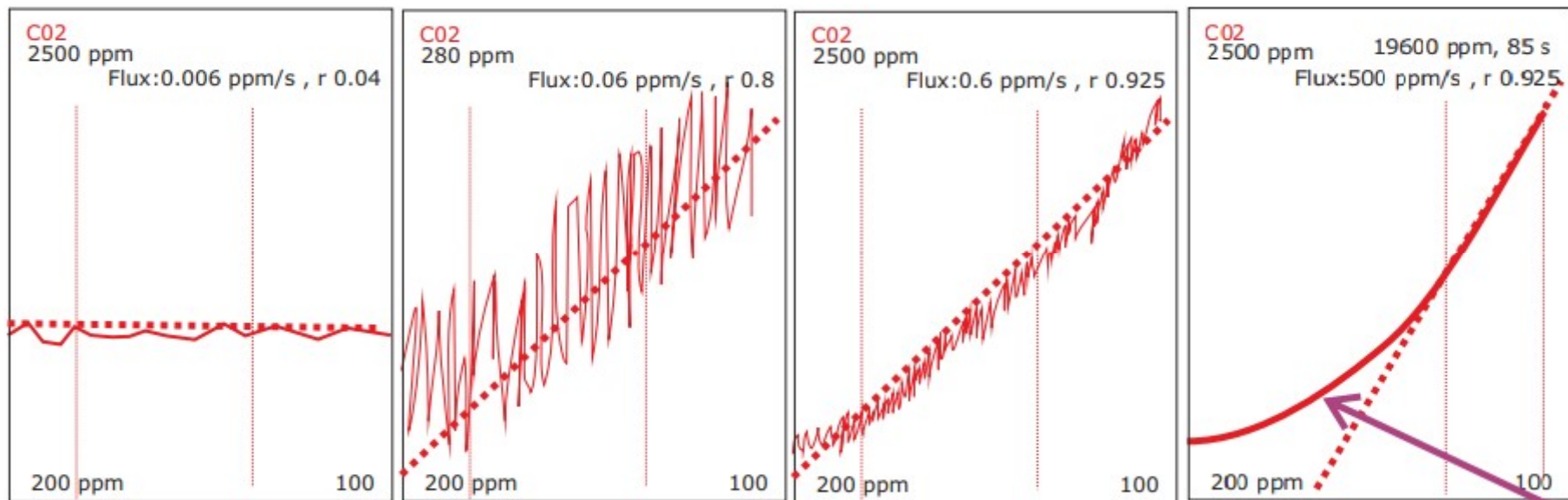


Stratificazione di  
gas



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



Assenza di flusso

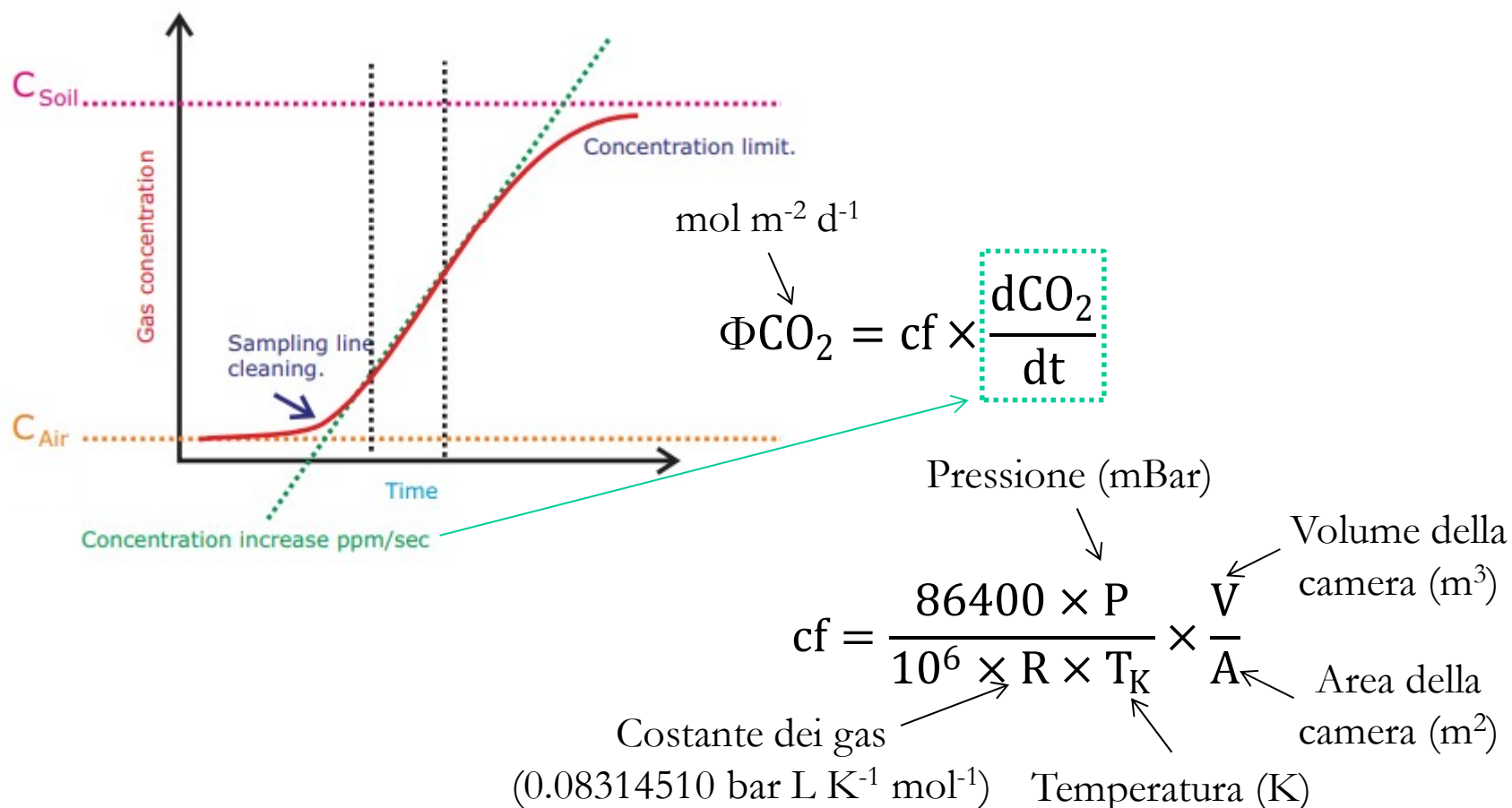
Flusso molto basso

Flusso basso

Flusso molto alto

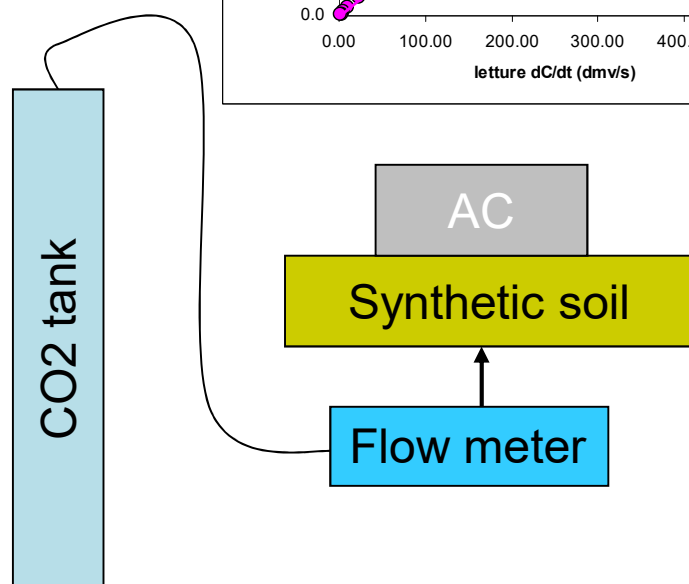
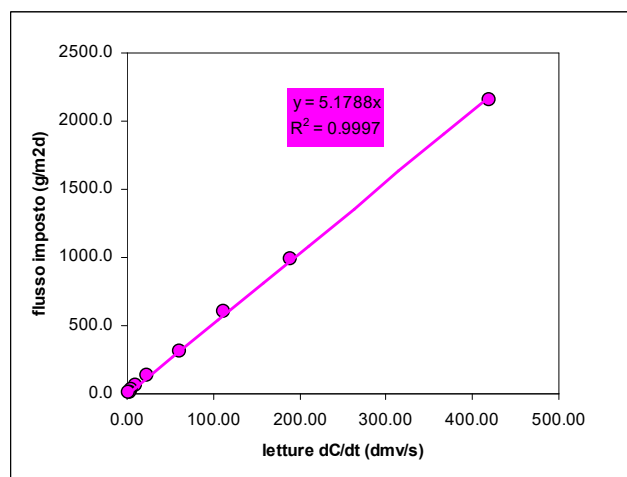
# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo della camera di accumulo (camera dinamica)



$\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$

$$\Phi\text{CO}_2 = \text{cf} \times \frac{d\text{CO}_2}{dt}$$

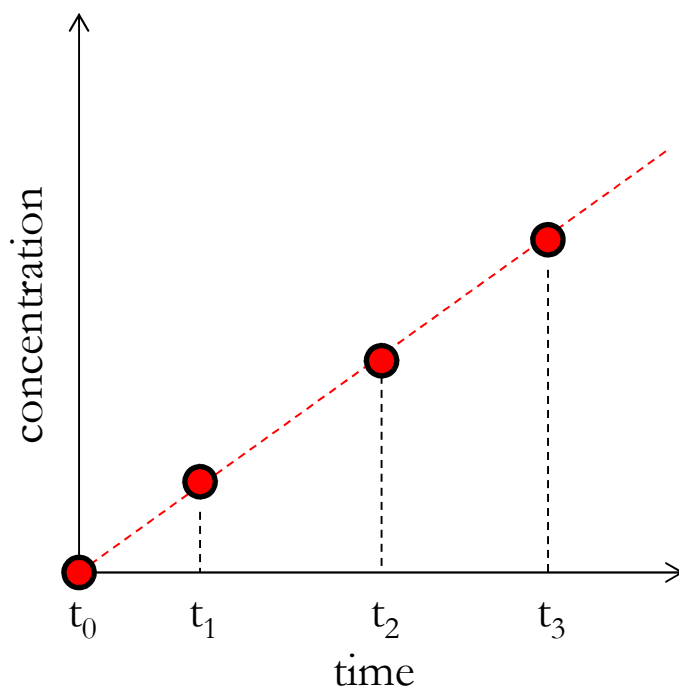
$$\text{cf} = \frac{86400 \times P}{10^6 \times R \times T_K} \times \frac{V}{A}$$

Pressione (mBar)  $\rightarrow$   $P$   
 Volume della camera ( $\text{m}^3$ )  $\rightarrow$   $V$   
 Area della camera ( $\text{m}^2$ )  $\rightarrow$   $A$   
 Costante dei gas  $\rightarrow$   $R$   
 Temperatura (K)  $\rightarrow$   $T_K$   
 (0.08314510 bar L  $\text{K}^{-1}$   $\text{mol}^{-1}$ )

# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo della camera statica

La misura del flusso all'interfaccia suolo-aria è determinata analizzando aliquote di gas prelevate a intervalli di tempo regolari da una camera di geometria nota posta sul terreno (camera di accumulo).

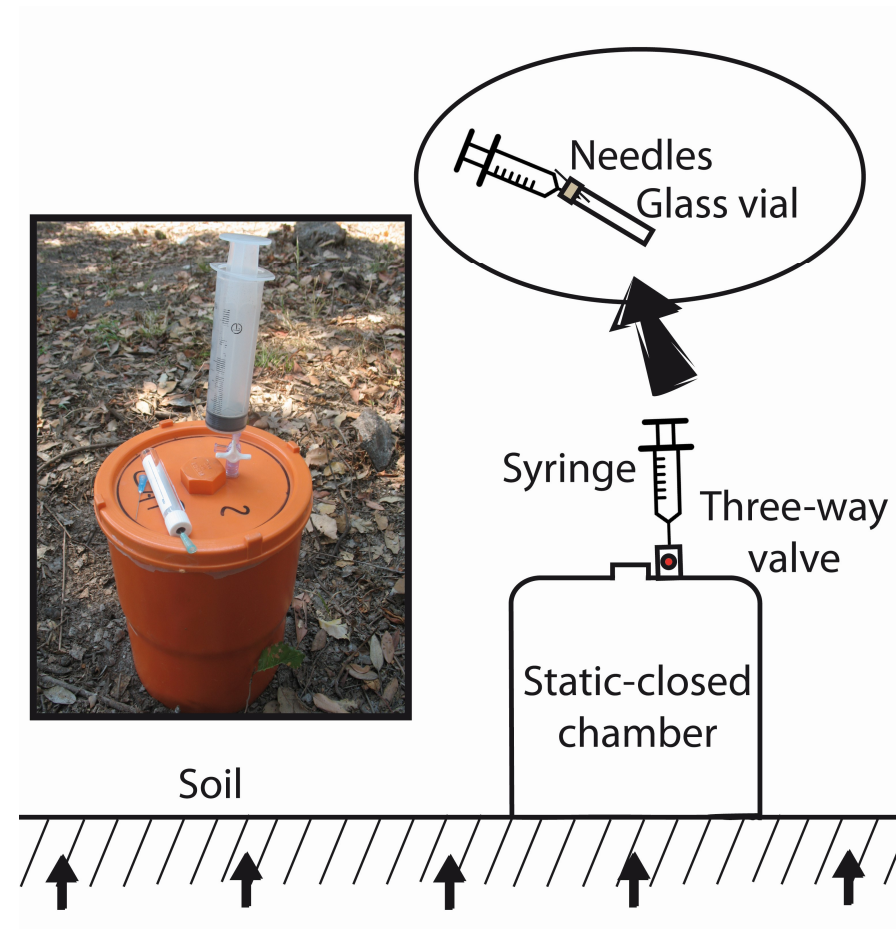


camera statica



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo della camera statica



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo dell'eddy covariance

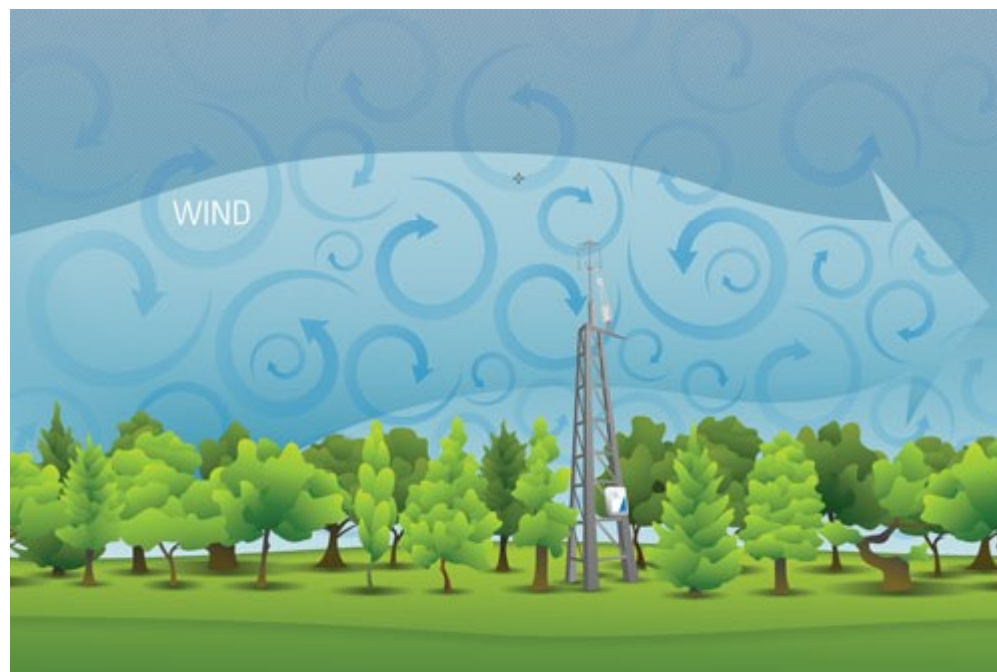
Tecnica micrometeorologica che permette di misurare gli scambi di gas con l'atmosfera mediante la valutazione della covarianza tra la velocità verticale del vento e la concentrazione del gas target.



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo dell'eddy covariance

Il metodo dell'eddy covariance si basa sulla teoria del trasporto turbolento nello strato di atmosfera prossimo alla superficie terrestre e stima il flusso di gas dalla covarianza tra velocità del vento verticale e concentrazione del gas misurate ad una certa altezza sopra l'area sorgente (suolo, foreste, laghi, zone agricole, discariche, aree urbane, ecc.).



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo dell'eddy covariance

Vantaggi:

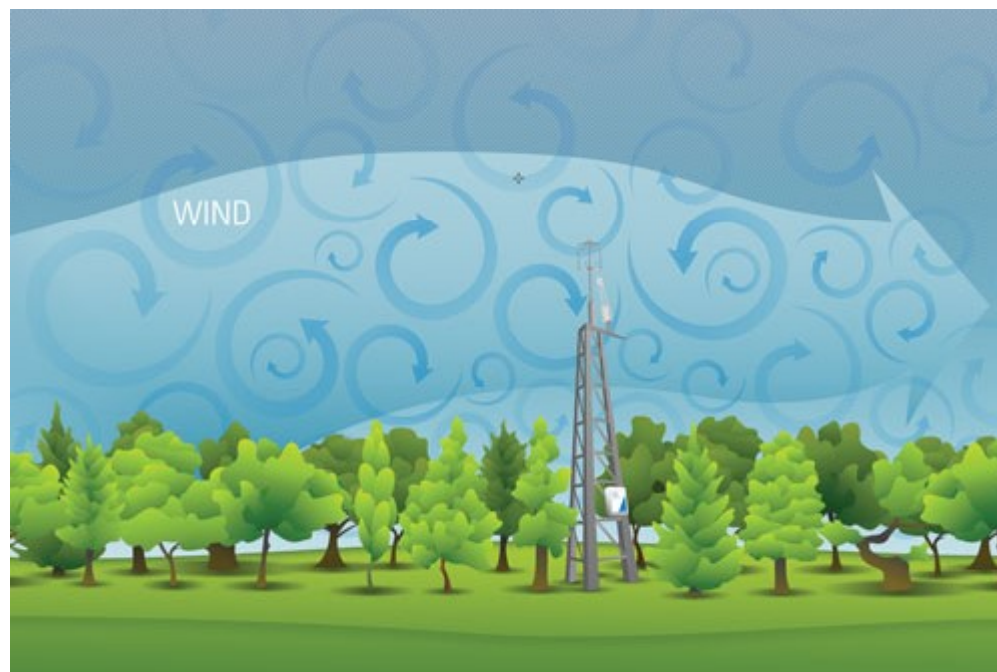
- ✓ misura non invasiva
- ✓ misura media nello spazio
- ✓ misura in continuo



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo dell'eddy covariance

- Il flusso di aria può essere immaginato come un flusso orizzontale di numerosi vortici (eddies)
- Ciascuna eddy ha componenti 3-D, inclusa una componente di velocità del vento verticale.
- Queste componenti possono essere misurate da una torre.



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo dell'eddy covariance

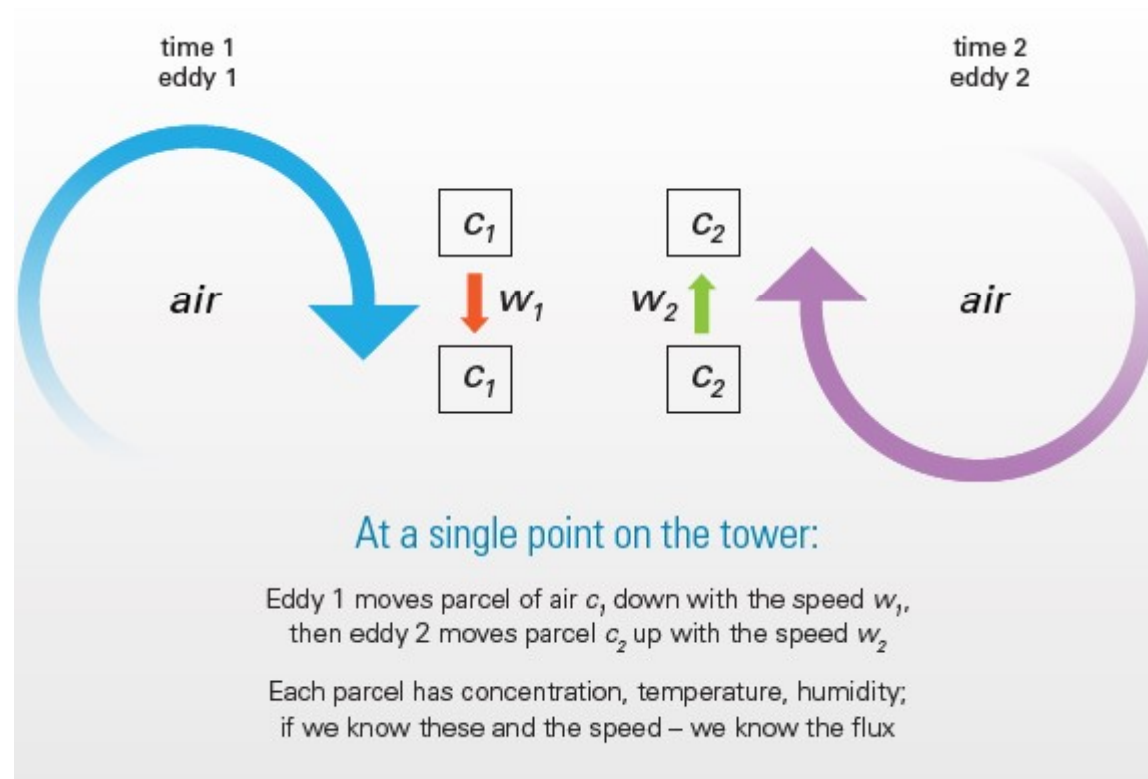
- Il flusso di calore è immaginato come un flusso orizzontale di vortici (eddies)
- Ciascuna delle tre componenti del vento (componente orizzontale e componente verticale) deve essere misurata
- Queste componenti devono essere misurate contemporaneamente



*De sterrennacht - Notte stellata*  
Vincent van Gogh, 1889

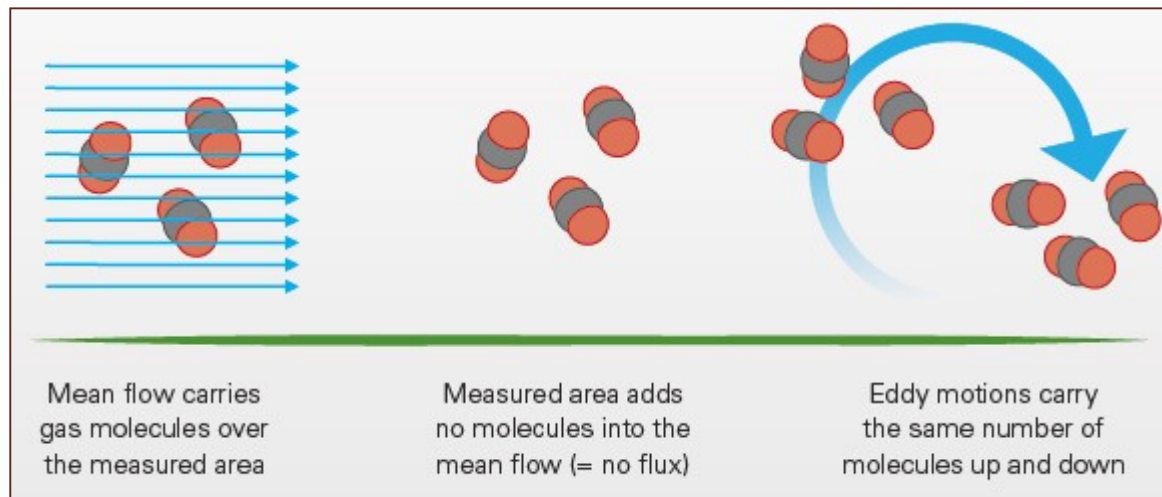
# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo dell'eddy covariance



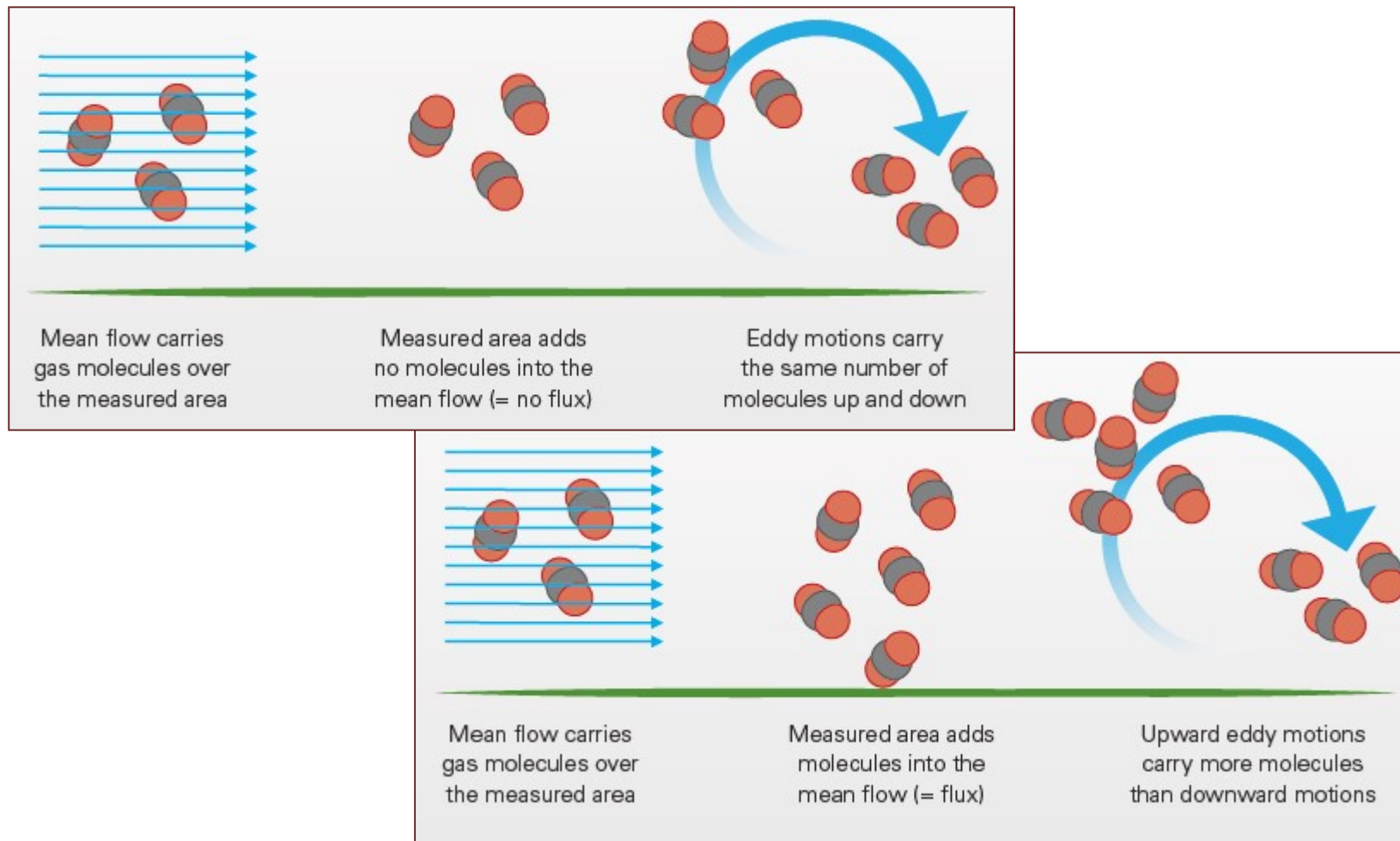
# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo dell'eddy covariance



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo dell'eddy covariance

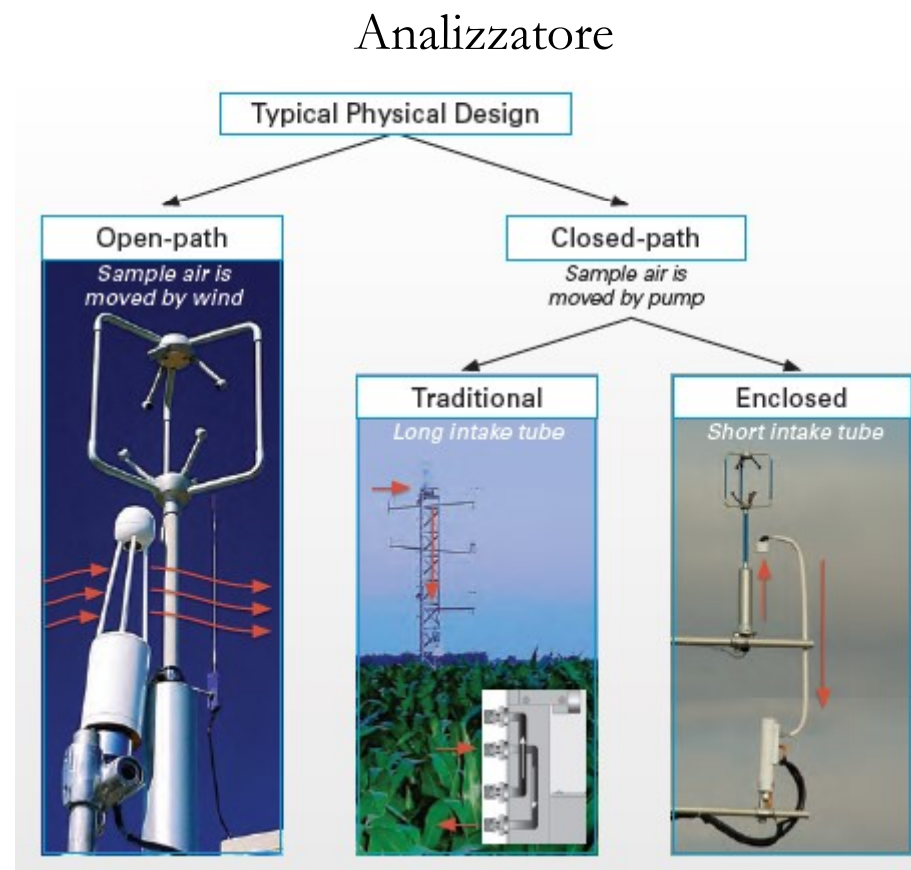


# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo dell'eddy covariance



Anemometro sonico 3D



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

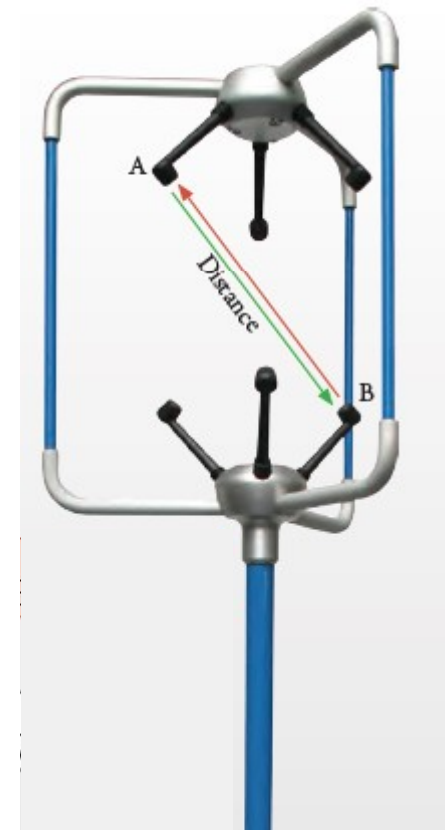
## Metodo dell'eddy covariance

### Anemometro sonico 3D

- La velocità del vento nelle sue tre componenti spaziali e la temperatura dell'aria vengono determinate a partire dal tempo impiegato da un impulso ultrasonico per viaggiare da un trasduttore all'altro.

$$\begin{aligned} \text{Travel time A to B} &= \frac{\text{Distance}}{\text{SoS} + \text{Wind Speed}} \\ \text{Travel time B to A} &= \frac{\text{Distance}}{\text{SoS} - \text{Wind Speed}} \\ \text{Wind Speed} &= \frac{\text{Distance}}{2} \left( \frac{1}{\text{Time A to B}} - \frac{1}{\text{Time B to A}} \right) \end{aligned}$$

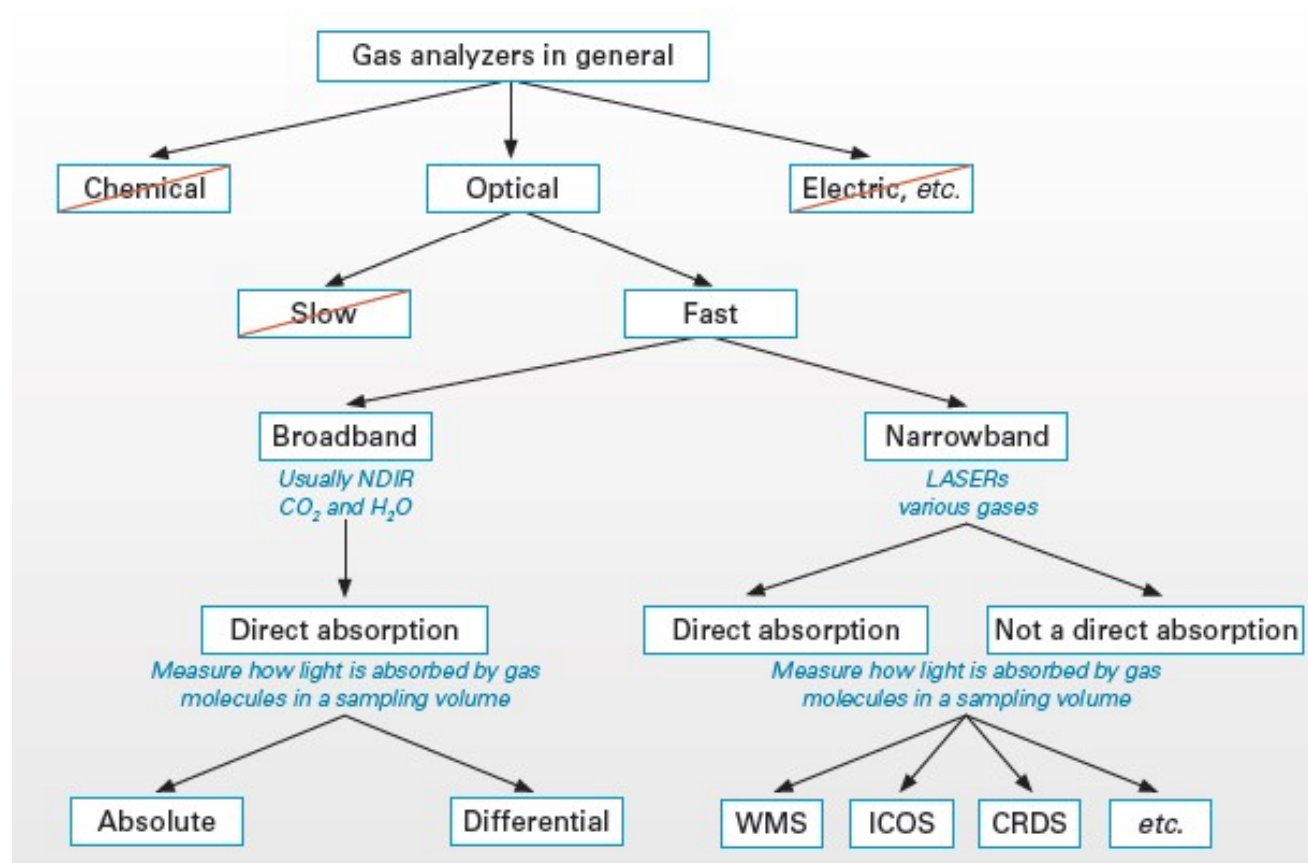
- La componente verticale della velocità del vento viene poi usata per calcolare il flusso di gas.



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

Metodo dell'eddy covariance

Analizzatore



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo dell'eddy covariance

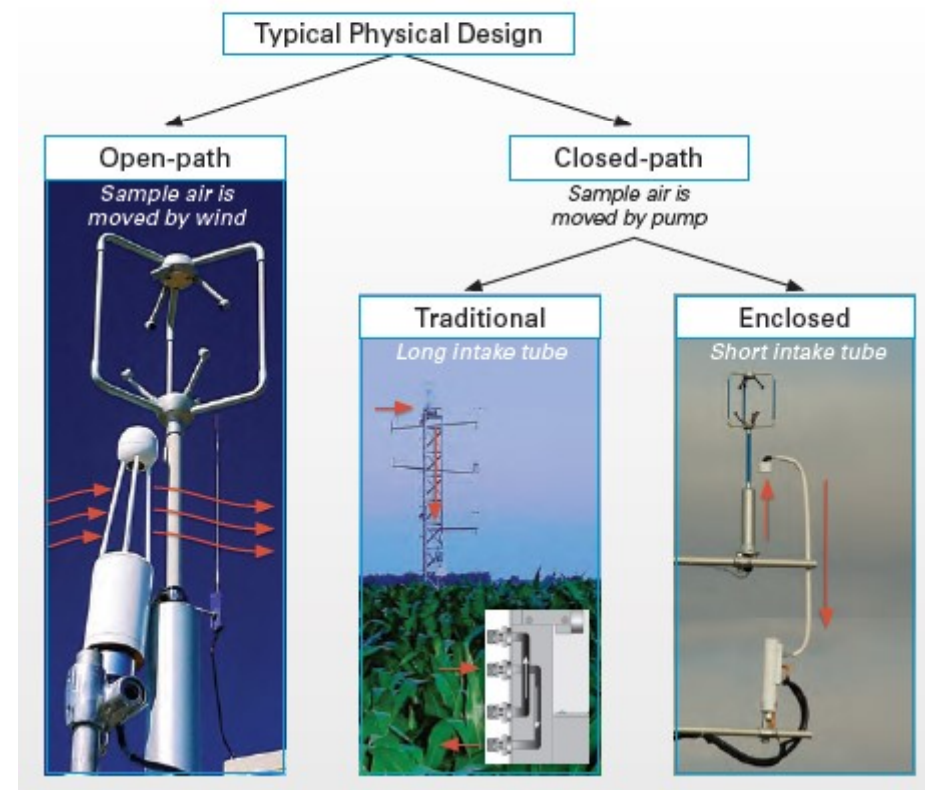
### Analizzatore

- **Open-path**

misura diretta al punto di campionamento.

- **Closed-path**

L'aria viene pompata all'interno di un analizzatore.



# Metodi di misura dei flussi diffusi dal suolo

## Metodo dell'eddy covariance

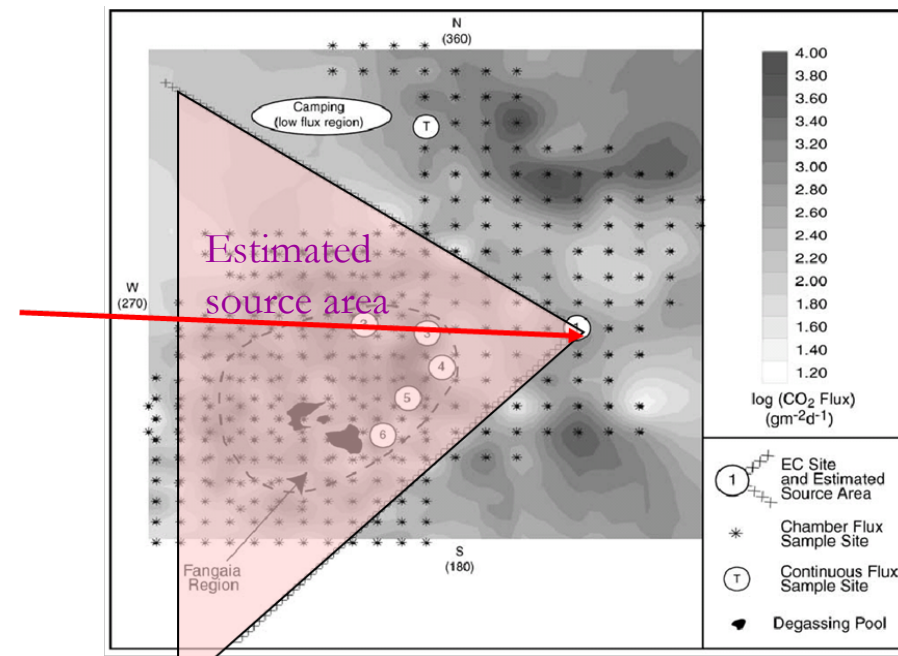
Gli ambienti «geologici» sono spesso troppo estremi per misure di eddy covariance in quanto:

- le regioni vulcaniche sono spesso caratterizzate da rilievi topografici significativi
- le emissioni di CO<sub>2</sub> mostrano un'estrema eterogeneità spaziale
- i flussi di calore dal suolo sono tipicamente elevati in ambienti vulcanici



IR detector open path  
per CO<sub>2</sub>

sonic  
anemometer



# Una volta misurati i flussi diffusi dal suolo cosa possiamo fare con i dati?

## Obiettivi:

1. Caratterizzare la/le sorgente/i di CO<sub>2</sub>
2. Definire la distribuzione spaziale dei flussi e mappare il flusso di gas dal suolo
3. Quantificare il rilascio totale di CO<sub>2</sub> dall'area di studio

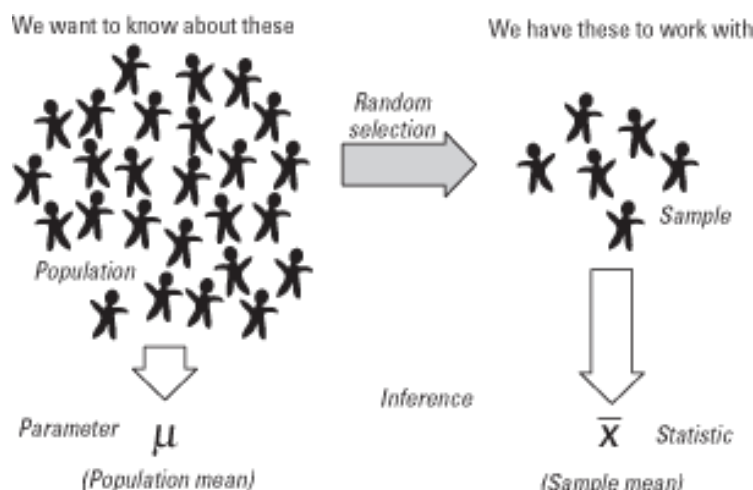
Questi obiettivi sono gli stessi per qualsiasi specie gassosa, così come gli strumenti che possono essere utilizzati.

# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Alcuni concetti di base

**Popolazione:** insieme degli elementi che sono oggetto di studio, che intendiamo descrivere e sui quali vogliamo trarre delle conclusioni.

**Campione:** gruppo di elementi selezionati da un gruppo più grande (popolazione), i.e. le nostre misure di campagna.



### Parametri statistici di una popolazione o di un campione:

- **Moda:** valore più frequente
- **Mediana:** valore centrale
- **Media:** somma delle osservazioni divisa per il numero di osservazioni

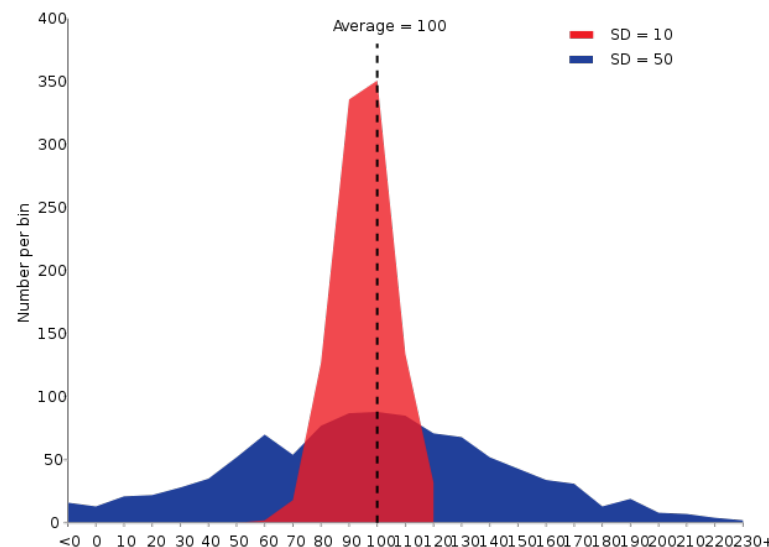
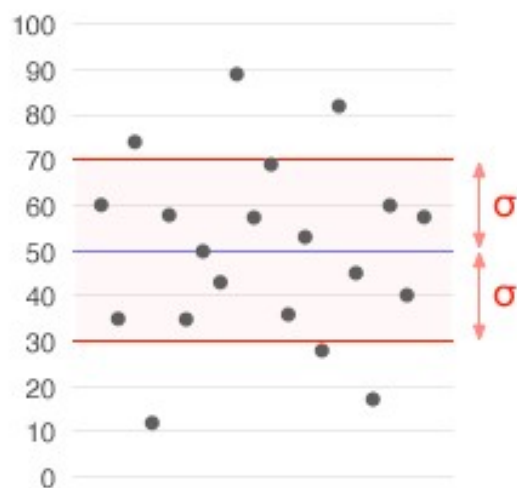
# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Alcuni concetti di base

**Varianza:** descrive la dispersione dei valori intorno alla media

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}$$

**Deviazione standard:** radice quadrata della varianza

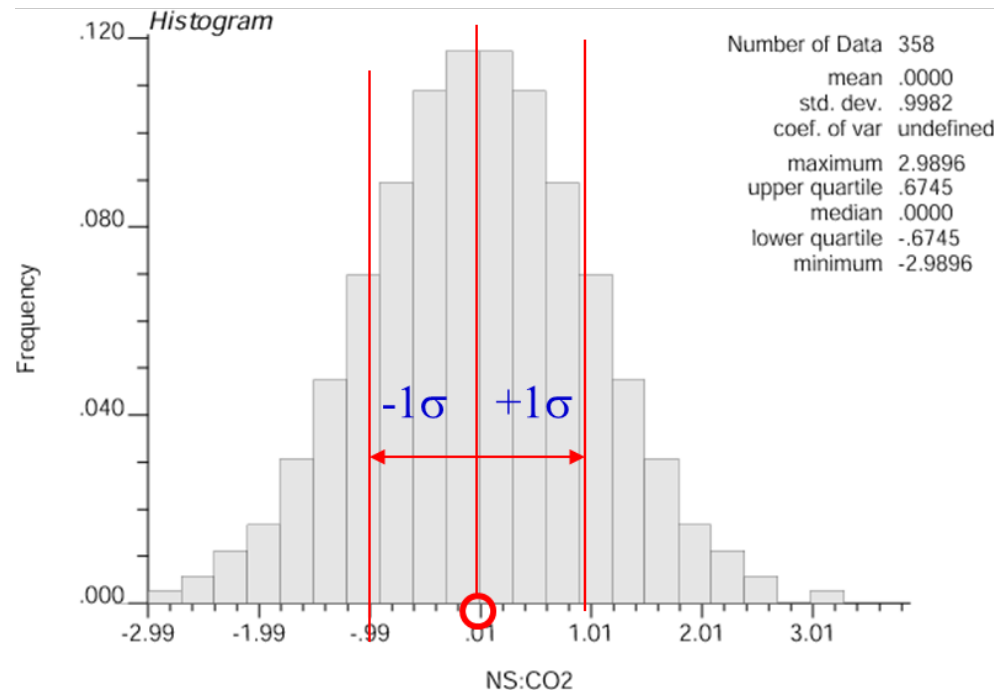


# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

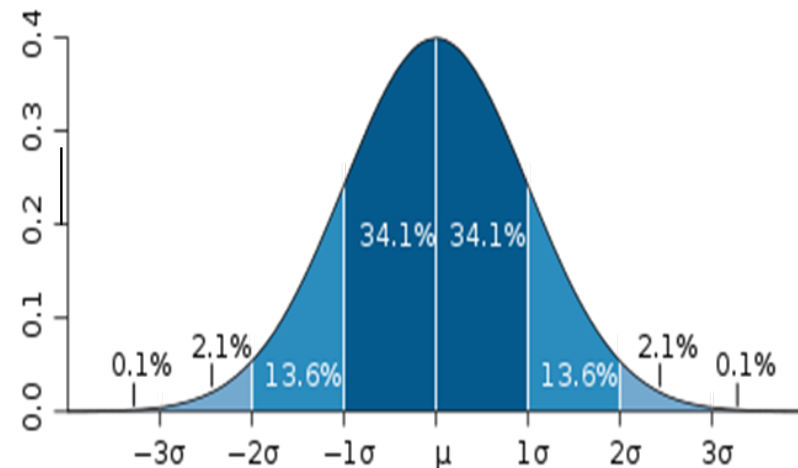
## Distribuzione Normale Gaussiana

**Media=Mediana=Moda**

Per descrivere la distribuzione statistica di una popolazione gaussiana è sufficiente conoscere la media e la deviazione standard.



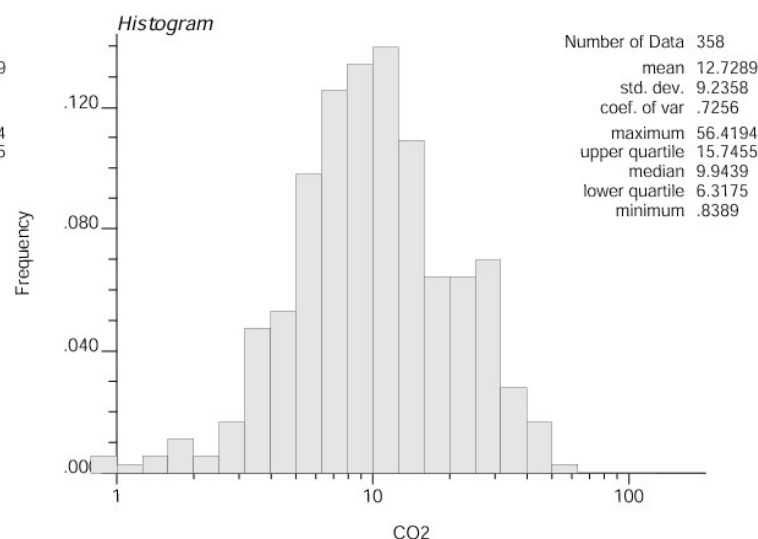
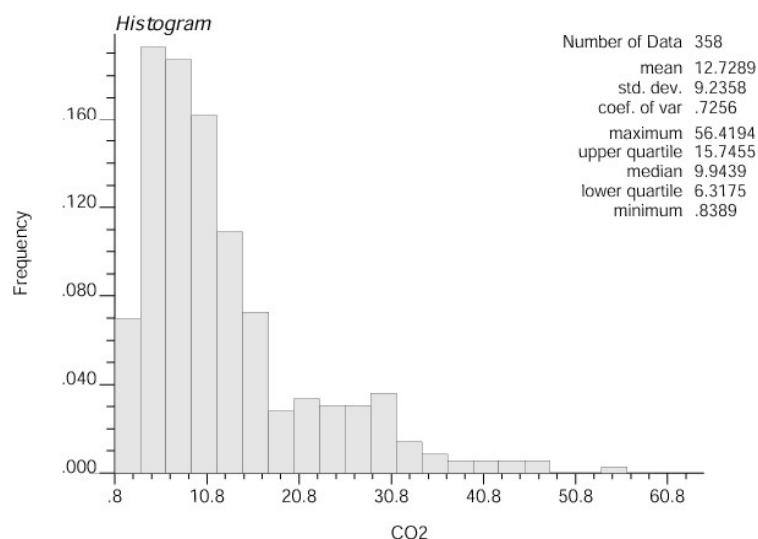
$$\text{Cdf} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \text{erf} \left( \frac{x - \mu}{\sqrt{2\sigma^2}} \right) \right]$$



# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Distribuzione log-normale

Se la distribuzione di frequenza dei dati è asimmetrica, la popolazione può essere lognormale.



Se la variabile X è distribuita log-normalmente, allora  $Y = \text{Log}X$  ha una distribuzione normale.

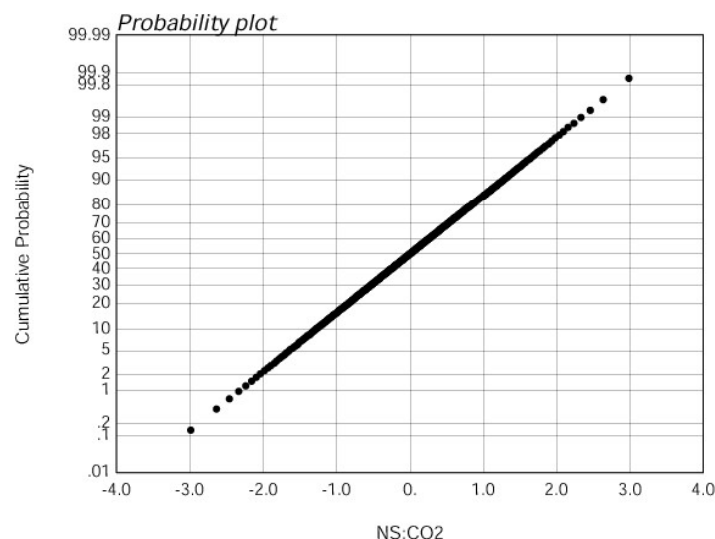
**Ma....**

**Media dei logaritmi  $\neq$  logaritmo della media**

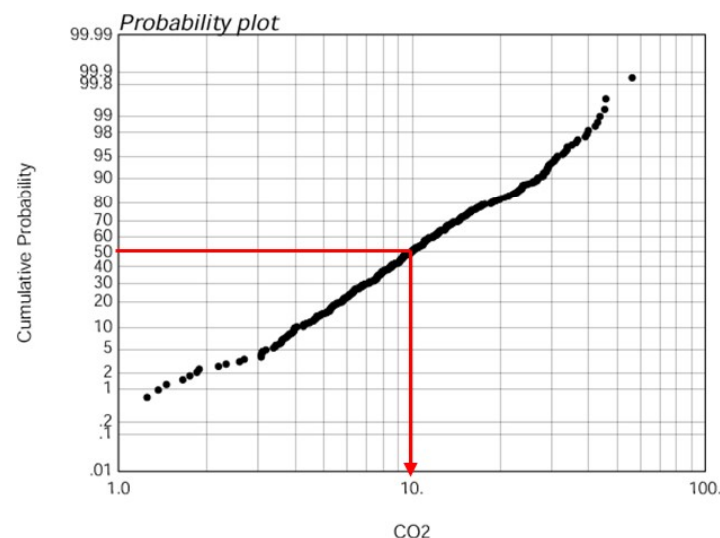
# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Probability Plot

Normal Probability Plot



Log-normal Probability Plot

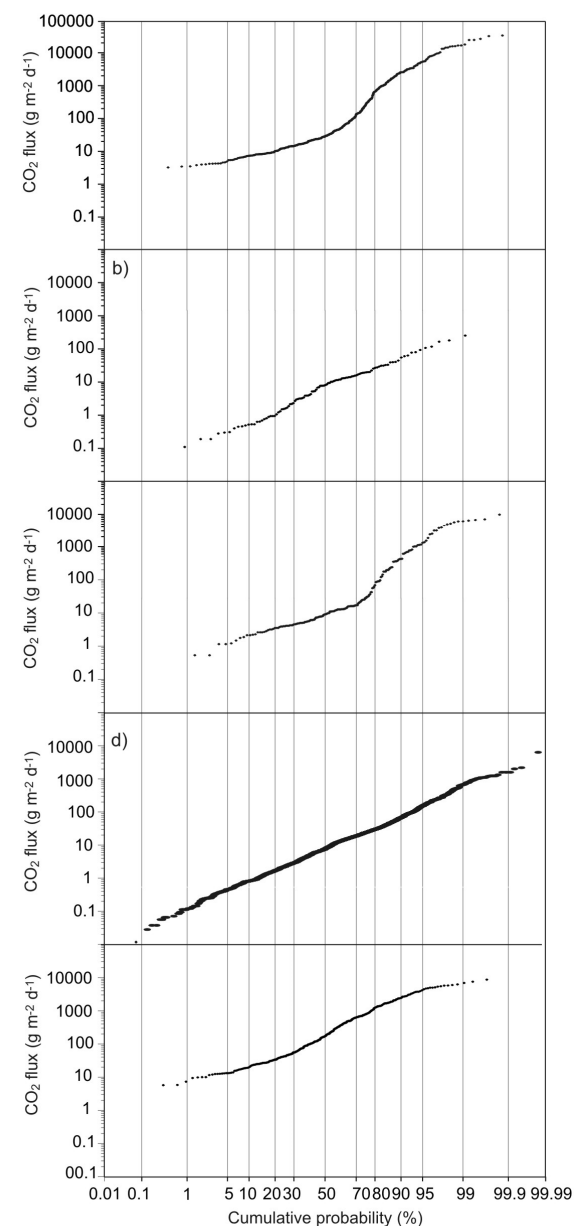
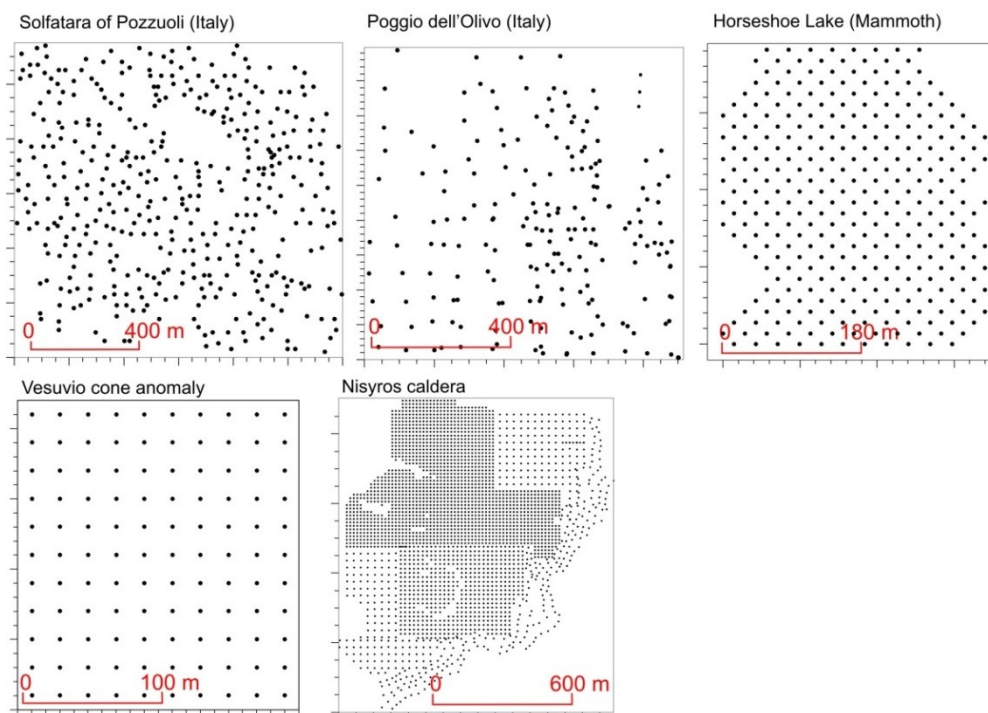


In un logarithmic probability plot, una singola popolazione log-normale si presenta come una retta. Una curva con un punto di flesso descrive invece la distribuzione teorica di due popolazioni log-normali sovrapposte.

**n** popolazioni log-normali sovrapposte danno luogo ad una curva caratterizzata da **n-1** punti di flesso.

# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

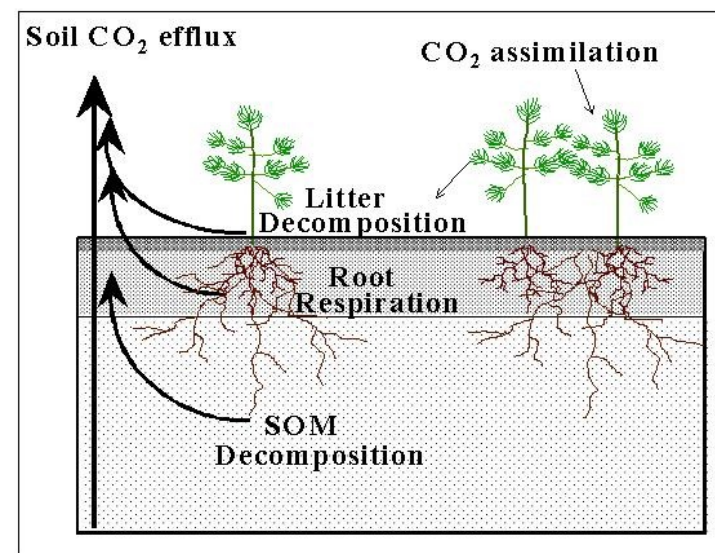
I flussi di CO<sub>2</sub> dal suolo, così come molti altri parametri geochimici e geologici, hanno una distribuzione statistica più complessa.



# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Origine di CO<sub>2</sub> emessa dal suolo

- processi di respirazione del suolo (respirazione delle radici, decomposizione di materia organica)
- processi endogeni (degassamento magmatico, degassamento da sistema idrotermale, ecc)



## “Tipici” flussi di CO<sub>2</sub> dal suolo

| Vegetation type                   | Mean flux (g/m <sup>2</sup> d) | St.dev flux (g/m <sup>2</sup> d) | Min. flux (g/m <sup>2</sup> d) | Max flux (g/m <sup>2</sup> d) | References                          |
|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| <b>Forest</b> semi-arid to tpical | 8.6                            | 5.5                              | 1.1                            | 30.4                          | 2. 4. 5. 8. 16. 17. 19              |
| Cultivated field                  | 7.6                            | 5.2                              | 1.4                            | 23.0                          | 6. 7. 16. 17. 18. 20                |
| Grassland                         | 11.8                           | 11.6                             | 0.5                            | 55.1                          | 3. 7. 9. 10. 13. 14. 16. 17. 18. 21 |
| Mediterranean maquis              | 6.7                            | 4.9                              | 0.6                            | 17.3                          | 1. 11. 12. 15. 17                   |

1 = Angell et al., 2001; 2 = Borken et al., 2002; 3 = Bremer et al., 1998; 4 = Buchmann, 2000; 5 = Casals et al., 2000; 6 = Ellert e Janzen, 1999; 7 = Frank et al., 2002; 8 = Hanson et al., 1993; 9 = Kim et al., 1992; 10 = Kucera e Kirkham, 1971; 11 = La Scala et al., 2000; 12 = Maestre e Cortina, 2003; 13 = Mielnick e Dugas, 2000; 14 = Norman et al., 1992; 15 = Obrist et al., 2003; 16 = Raich e Tufekcioglu, 2000; 17 = Raich e Schlesinger, 1992; 18 = Reth et al., 2005; 19 = Rey et al., 2002; 20 = Sanchez et al., 2003; 21 = Yazaki et al., 2004.

# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

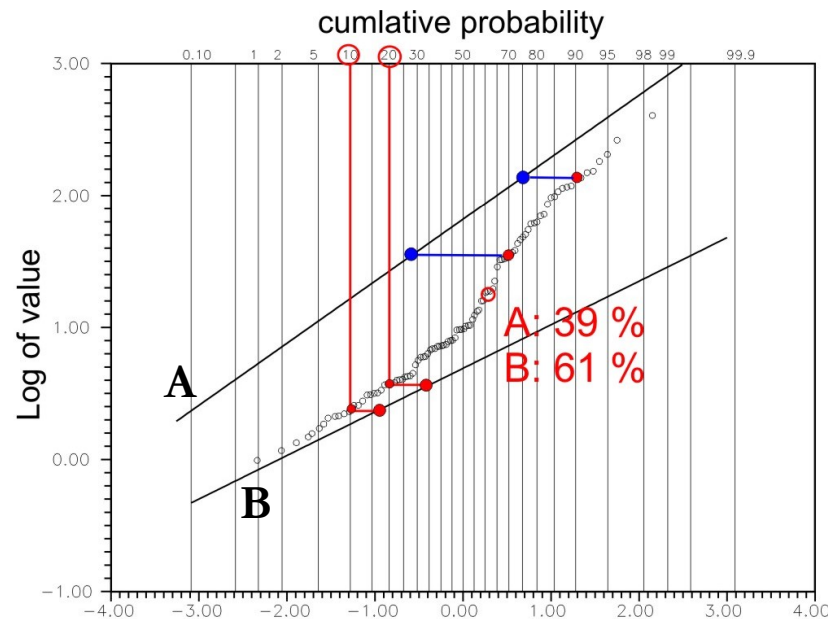


Solfatara di Pozzuoli (Campi Flegrei)

# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Graphical Statistical Approach GSA Method

(Chiodini et al., 1998)



Pop. A

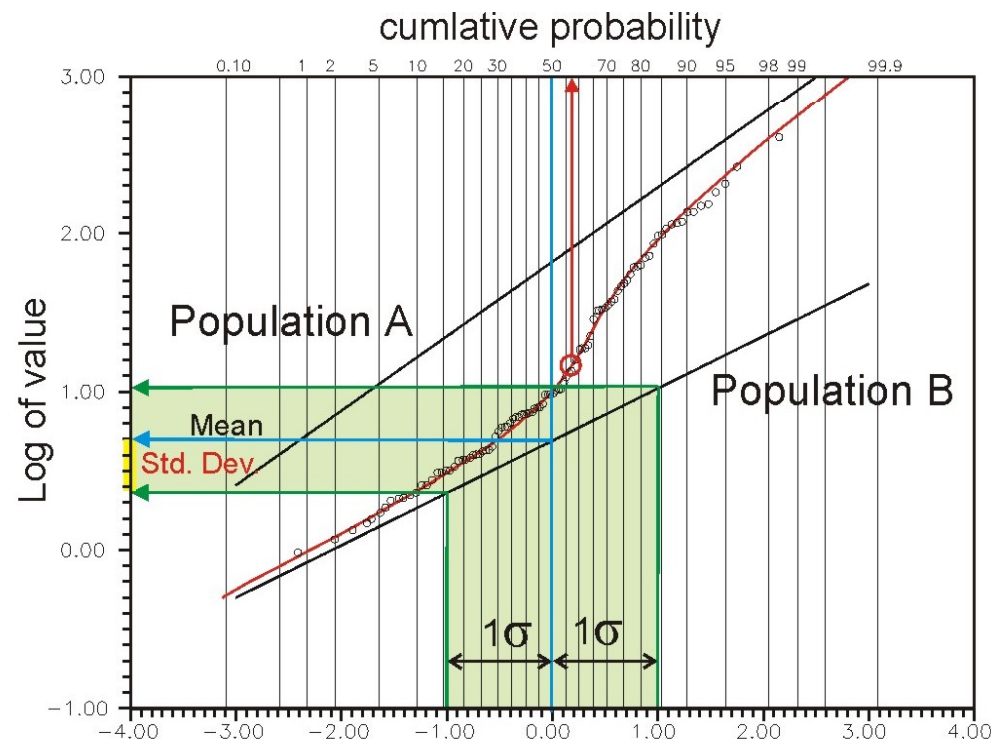
10%  
 $10/39 \times 100 = 25.6$  cumulative %

30%  
 $30/39 \times 100 = 76.9$  cumulative %

# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Graphical Statistical Approach GSA Method

### STEP 1: *Sinclair, 1974*



# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Graphical Statistical Approach GSA Method

### STEP 2: Sichel t-estimator, *Sichel, 1966*

- Dalla media dei logaritmi dei valori alla media dei valori
- Calcolo dell'intervallo di confidenza del 90% della media

TABLE 1.III

Factor  $\gamma_n(V)$  for estimation of mean of lognormal population (Sichel's Table A) ( $n$  is the number of samples)

| $V$  | $n=2$ | $n=3$ | $n=4$ | $n=5$ | $n=6$ | $n=7$ | $n=8$ | $n=9$ | $n=10$ | $n=11$ | $n=12$ | $n=13$ | $n=14$ | $n=15$ | $n=16$ | $n=17$ | $n=18$ | $n=19$ | $n=20$ |  | $n=50$ | $n=100$ | $n=1,000$ |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|--------|---------|-----------|
| 0.00 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 1.000  |  | 1.000  | 1.000   | 1.000     |
| 0.02 | 1.010 | 1.010 | 1.010 | 1.010 | 1.010 | 1.010 | 1.010 | 1.010 | 1.010  | 1.010  | 1.010  | 1.010  | 1.010  | 1.010  | 1.010  | 1.010  | 1.010  | 1.010  | 1.010  |  | 1.010  | 1.010   | 1.010     |
| 0.04 | 1.020 | 1.020 | 1.020 | 1.020 | 1.020 | 1.020 | 1.020 | 1.020 | 1.020  | 1.020  | 1.020  | 1.020  | 1.020  | 1.020  | 1.020  | 1.020  | 1.020  | 1.020  | 1.020  |  | 1.020  | 1.020   | 1.020     |
| 0.06 | 1.030 | 1.030 | 1.030 | 1.030 | 1.030 | 1.030 | 1.030 | 1.030 | 1.030  | 1.030  | 1.030  | 1.030  | 1.030  | 1.030  | 1.030  | 1.030  | 1.030  | 1.030  | 1.030  |  | 1.030  | 1.030   | 1.030     |
| 0.08 | 1.040 | 1.040 | 1.040 | 1.040 | 1.040 | 1.041 | 1.041 | 1.041 | 1.041  | 1.041  | 1.041  | 1.041  | 1.041  | 1.041  | 1.041  | 1.041  | 1.041  | 1.041  | 1.041  |  | 1.041  | 1.041   | 1.041     |
| 0.10 | 1.050 | 1.051 | 1.051 | 1.051 | 1.051 | 1.051 | 1.051 | 1.051 | 1.051  | 1.051  | 1.051  | 1.051  | 1.051  | 1.051  | 1.051  | 1.051  | 1.051  | 1.051  | 1.051  |  | 1.051  | 1.051   | 1.051     |
| 0.12 | 1.061 | 1.061 | 1.061 | 1.061 | 1.061 | 1.061 | 1.061 | 1.061 | 1.061  | 1.062  | 1.062  | 1.062  | 1.062  | 1.062  | 1.062  | 1.062  | 1.062  | 1.062  | 1.062  |  | 1.062  | 1.062   | 1.062     |
| 0.14 | 1.071 | 1.071 | 1.071 | 1.072 | 1.072 | 1.072 | 1.072 | 1.072 | 1.072  | 1.072  | 1.072  | 1.072  | 1.072  | 1.072  | 1.072  | 1.072  | 1.072  | 1.072  | 1.072  |  | 1.072  | 1.072   | 1.072     |
| 0.16 | 1.081 | 1.082 | 1.082 | 1.082 | 1.082 | 1.082 | 1.082 | 1.083 | 1.083  | 1.083  | 1.083  | 1.083  | 1.083  | 1.083  | 1.083  | 1.083  | 1.083  | 1.083  | 1.083  |  | 1.083  | 1.083   | 1.083     |
| 0.18 | 1.091 | 1.092 | 1.092 | 1.093 | 1.093 | 1.093 | 1.093 | 1.093 | 1.093  | 1.094  | 1.094  | 1.094  | 1.094  | 1.094  | 1.094  | 1.094  | 1.094  | 1.094  | 1.094  |  | 1.094  | 1.094   | 1.094     |
| 0.20 | 1.102 | 1.102 | 1.103 | 1.103 | 1.104 | 1.104 | 1.104 | 1.104 | 1.104  | 1.104  | 1.104  | 1.104  | 1.104  | 1.104  | 1.104  | 1.104  | 1.104  | 1.105  | 1.105  |  | 1.105  | 1.105   | 1.105     |

$$t - estimator = e^{\bar{x}} \gamma(V)$$

$\bar{x}$  = media dei logaritmi naturali  
 $\gamma(V)$  = fattore nella Tabella A di Sichel

# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Graphical Statistical Approach GSA Method

### STEP 2: Sichel t-estimator, *Sichel, 1966*

- Dalla media dei logaritmi dei valori alla media dei valori
- Calcolo dell'intervallo di confidenza del 90% della media

TABLE 2.I

Factors  $\psi_{0.05}(V, n)$  and  $\psi_{0.95}(V, n)$  for the estimation of a central 90 percent confidence interval of the mean of a lognormal population (Sichel's Table B)

| V    | Limit | n = 5  | n = 10 | n = 15 | n = 20 | n = 50 | n = 100 | n = 1 000 |
|------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------|
| 0.00 | Upper | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 1.000   | 1.000     |
|      | Lower | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 1.000   | 1.000     |
| 0.02 | Upper | 1.243  | 1.117  | 1.085  | 1.069  | 1.038  | 1.026   | 1.007     |
|      | Lower | 0.8978 | 0.9331 | 0.9458 | 0.9530 | 0.9697 | 0.9782  | 0.9927    |
| 0.04 | Upper | 1.364  | 1.171  | 1.123  | 1.100  | 1.055  | 1.037   | 1.011     |
|      | Lower | 0.8592 | 0.9068 | 0.9243 | 0.9342 | 0.9573 | 0.9692  | 0.9895    |

Lower confidence limit = t-estimator  $\times \psi_{0.05}$

Upper confidence limit = t-estimator  $\times \psi_{0.95}$

# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Graphical Statistical Approach GSA Method

Errori frequenti

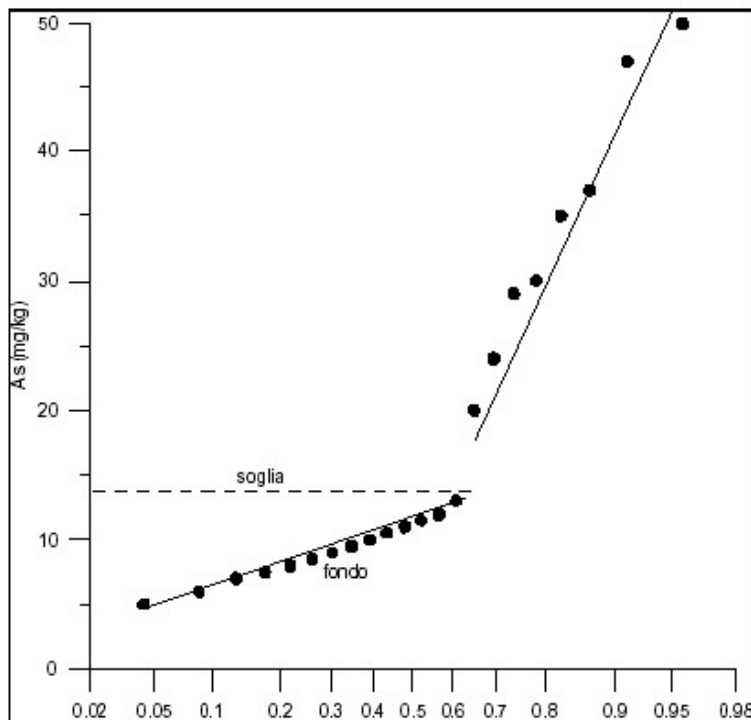
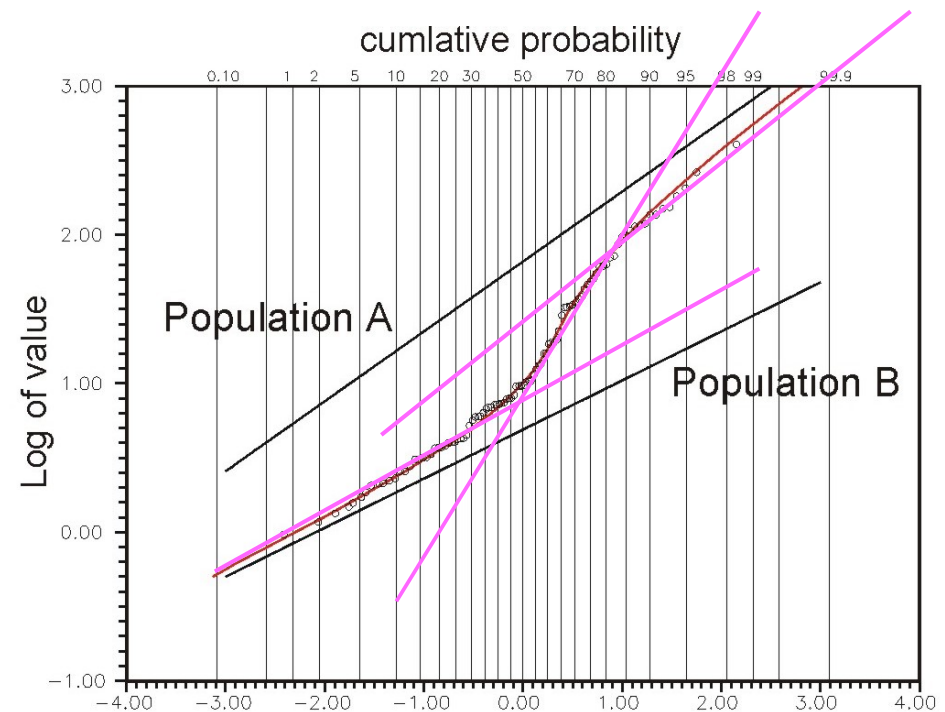


Figura 4 Curva cumulativa di frequenza.



# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Graphical Statistical Approach GSA Method

### Calcolo dell'output totale di gas

**Table 2.** Estimated Parameter of Partitioned Populations and Derived Total CO<sub>2</sub> Output

| Study Area            | CO <sub>2</sub> Flux Population | Mean CO <sub>2</sub> Flux, g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> | Proportion, % | Total CO <sub>2</sub> Output, t d <sup>-1</sup> | 90% Confidence Interval, t d <sup>-1</sup> |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Solfatara of Pozzuoli | background                      | 23.92                                                        | 61            | 23.4                                            | 20.7–27.3                                  |
|                       | hydrothermal                    | 3621.66                                                      | 39            | 1521.1                                          | 1107.9–2308                                |
| Vesuvio cone          | background                      | 1.03                                                         | 30            | 0.0094                                          | 0.0071–0.0174                              |
|                       | hydrothermal                    | 29.50                                                        | 80            | 0.73                                            | 0.6447–1.054                               |
| Poggio dell'Olivo     | background                      | 8.43                                                         | 29            | 5.4                                             | 4.6–6.4                                    |
|                       | hydrothermal                    | 1373.23                                                      | 71            | 247.7                                           | 153.7–544.8                                |
| Horseshoe Lake        | background                      | 46.85                                                        | 62            | 2.3                                             | 1.6–4.2                                    |
|                       | hydrothermal                    | 1524.46                                                      | 38            | 122.8                                           | 94.5–172.6                                 |

Assumendo che le misure siano distribuite omogeneamente, possiamo considerare che la porzione di area di competenza di ciascuna popolazione ( $A_i$ ) sia:

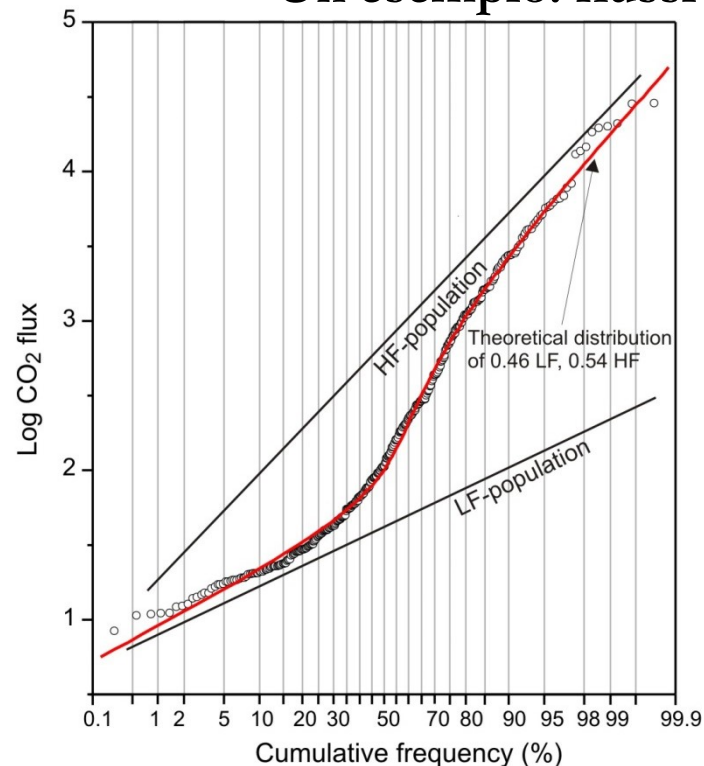
$$A_i = A_{\text{total}} \times \text{fraction of population (i)}$$

$$\begin{aligned} \text{Gas release of population (i)} &= F_i = A_i \times \text{mean flux}_i \\ [\text{g/d}] &= [\text{m}^2] [\text{g/m}^2 \text{ d}] \end{aligned}$$

# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Graphical Statistical Approach GSA Method

Un esempio: flussi di CO<sub>2</sub> dal suolo alla Solfatara di Pozzuoli



*Cardellini et al., 2017*

**Table 2**

Statistical parameters of the statistically partitioned CO<sub>2</sub> flux populations at the Solfatara

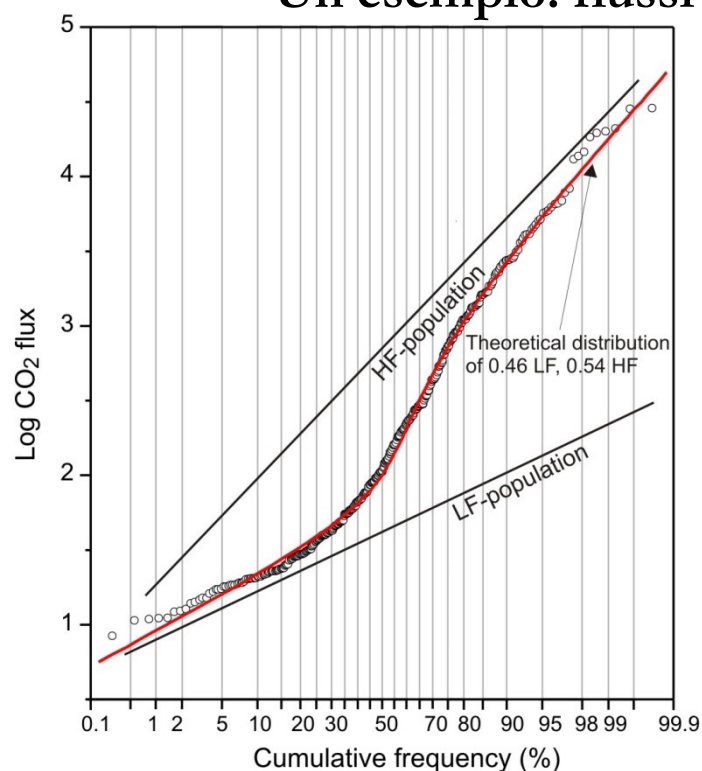
| Population | Fraction | Mean CO <sub>2</sub> flux<br>(g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ) | 95% confidence interval<br>(g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ) |
|------------|----------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| LF         | 0.46     | 47                                                                | 42–53                                                           |
| HF         | 0.54     | 2228                                                              | 1613–3440                                                       |

*Chiodini et al., 2008*

# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Graphical Statistical Approach GSA Method

Un esempio: flussi di CO<sub>2</sub> dal suolo alla Solfatara di Pozzuoli



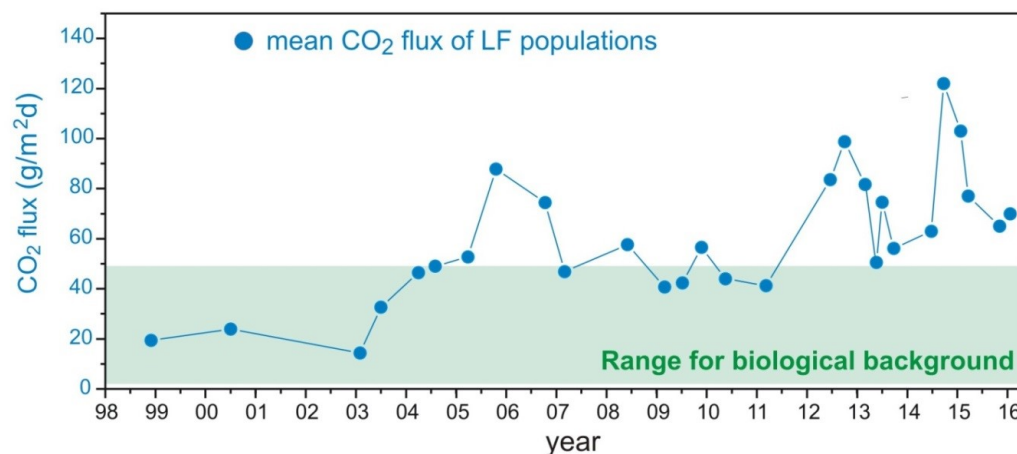
*Cardellini et al., 2017*

**Table 2**

Statistical parameters of the statistically partitioned CO<sub>2</sub> flux populations at the Solfatara

| Population | Fraction | Mean CO <sub>2</sub> flux<br>(g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ) | 95% confidence interval<br>(g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ) |
|------------|----------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| LF         | 0.46     | 47                                                                | 42–53                                                           |
| HF         | 0.54     | 2228                                                              | 1613–3440                                                       |

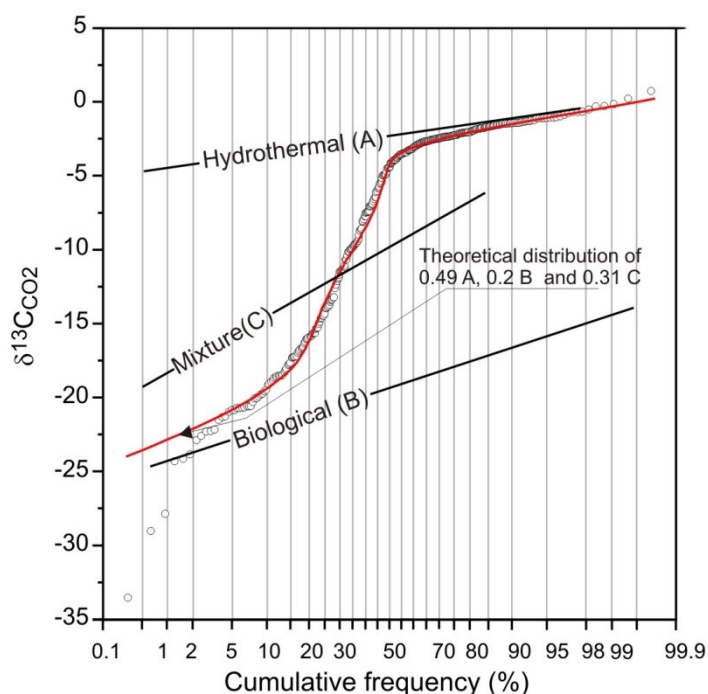
*Chiodini et al., 2008*



# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Graphical Statistical Approach GSA Method

Definizione della sorgente di CO<sub>2</sub> (flussi+isotopi del carbonio)



**Table 3**

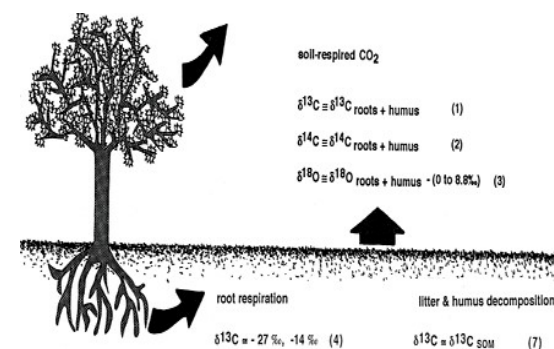
Statistical parameters of the CO<sub>2</sub> sources partitioned on the basis of the CO<sub>2</sub> isotopic composition

| Population       | Fraction | Mean CO <sub>2</sub> flux<br>(g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ) | Mean CO <sub>2</sub> flux 95%<br>conf. int.<br>(g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ) | Mean δ <sup>13</sup> C<br>(± 1σ)<br>(‰ vs. PDB) |
|------------------|----------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Hydrothermal (A) | 0.49     | 2875                                                              | 2026–4483                                                                           | -2.3±0.9                                        |
| Biogenic (B)     | 0.20     | 26                                                                | 23–29                                                                               | -19.4±2.1                                       |
| Mixture (C)      | 0.31     | 73                                                                | 64–85                                                                               | -9.8±3.7                                        |



Fumarole  
Solfatara:  
da -2 a -0.95 ‰  
vs. V-PDB

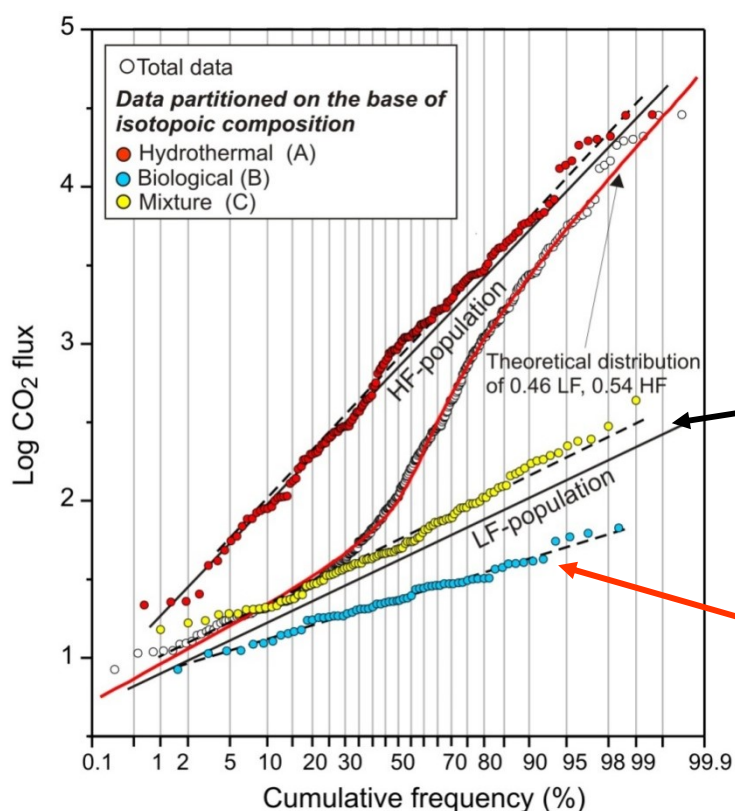
*Chiodini et al., 2008*



# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Graphical Statistical Approach GSA Method

Definizione della sorgente di CO<sub>2</sub> (flussi+isotopi del carbonio)

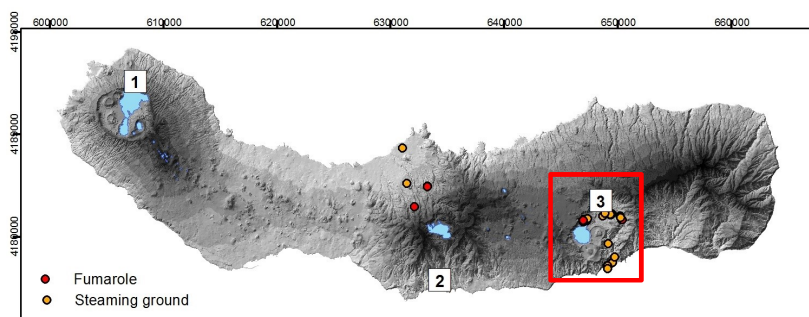


LF population:  
“apparent background”  
mean CO<sub>2</sub> flux  
47 g m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>

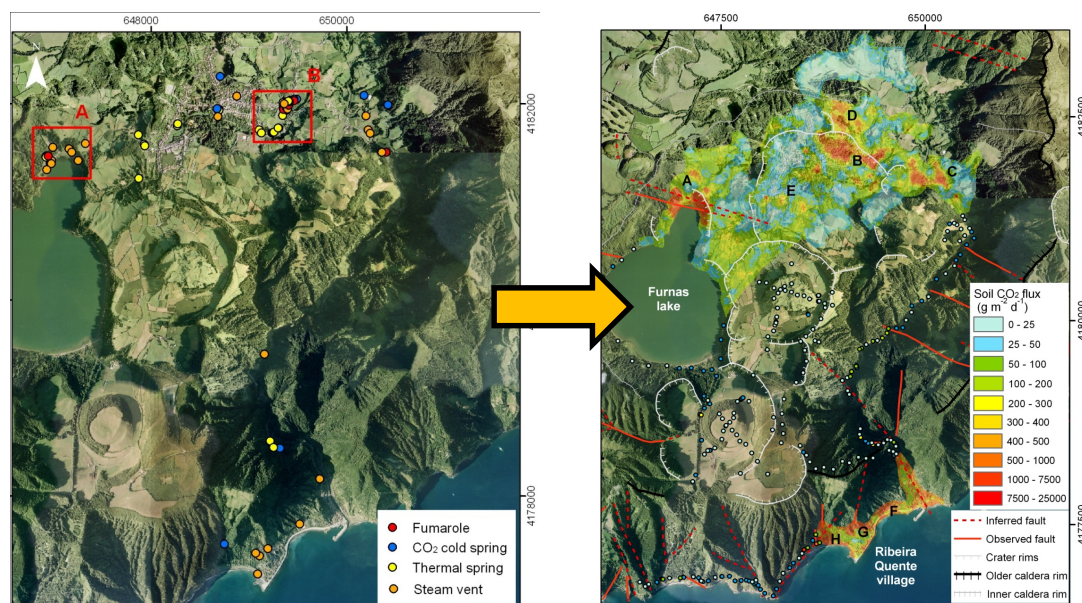
“real” background:  
mean CO<sub>2</sub> flux  
26 g m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>

# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Geostatistica



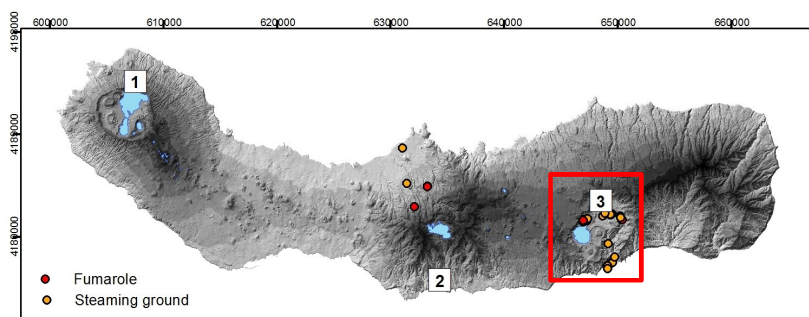
Gli strumenti geostatistici possono essere applicati ai dati di flusso per indagarne le variazioni spaziali e per realizzare **mappe di degassamento diffuso dal suolo**.



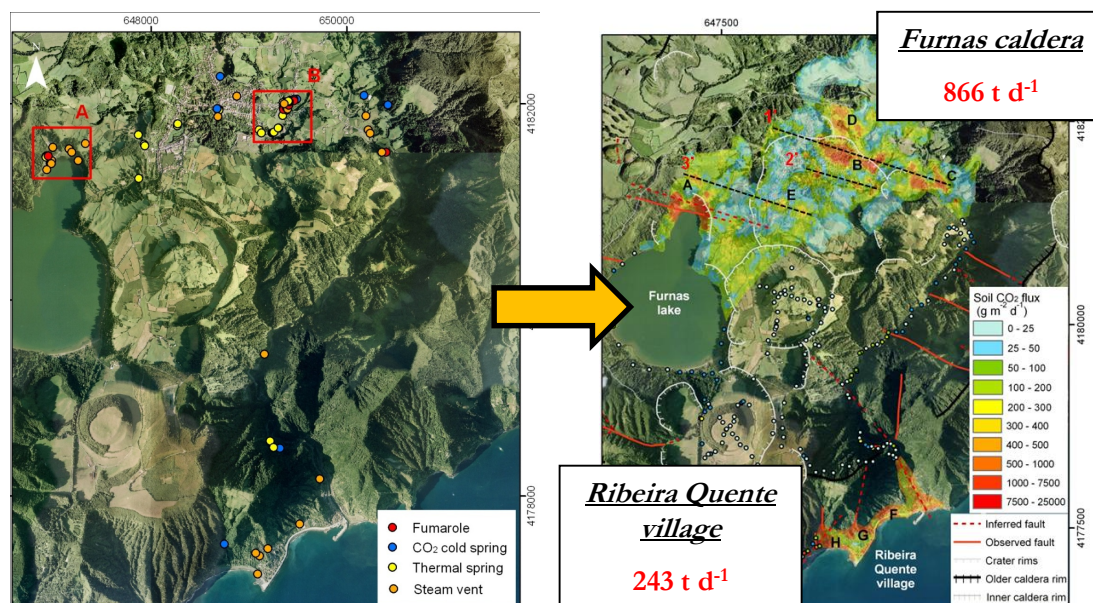
- monitoraggio sismico/vulcanico
- potenziale geotermico
- strutture di degassamento diffuso
- stimare CO<sub>2</sub> emessa in atmosfera
- valutazione rischio per salute pubblica

# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Geostatistica



Gli strumenti geostatistici possono essere applicati ai dati di flusso per indagarne le variazioni spaziali e per realizzare **mappe di degassamento diffuso dal suolo**.

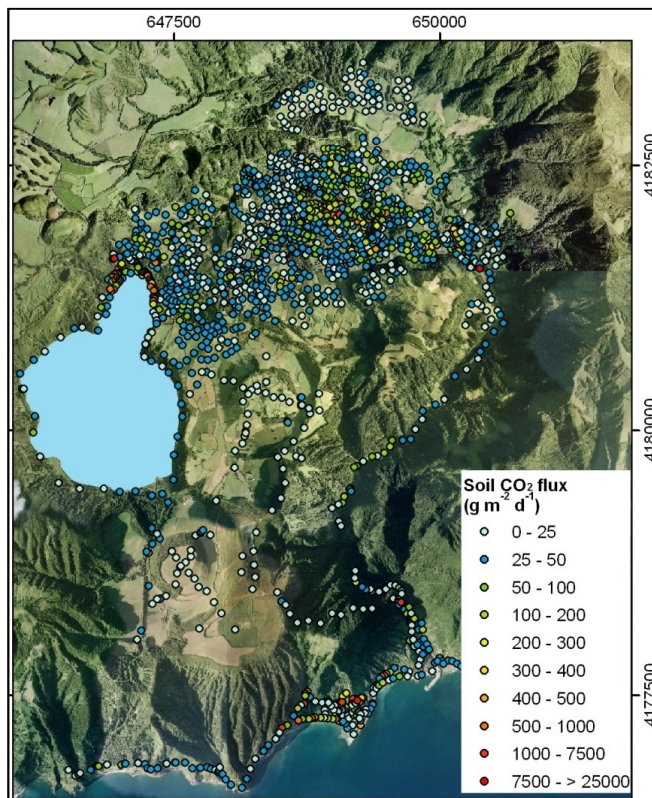


- monitoraggio sismico/vulcanico
- potenziale geotermico
- strutture di degassamento diffuso
- stimare CO<sub>2</sub> emessa in atmosfera
- valutazione rischio per salute pubblica

# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Geostatistica

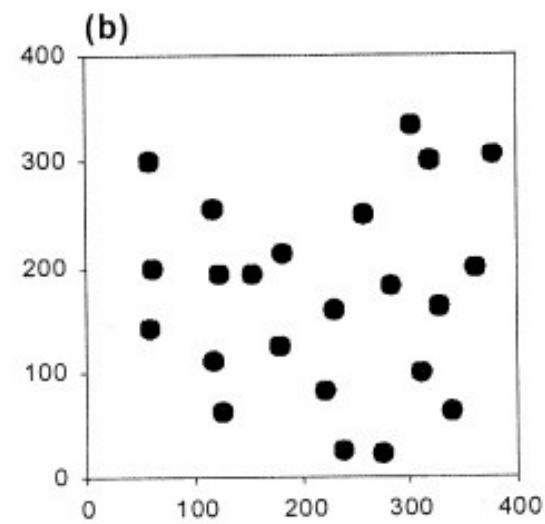
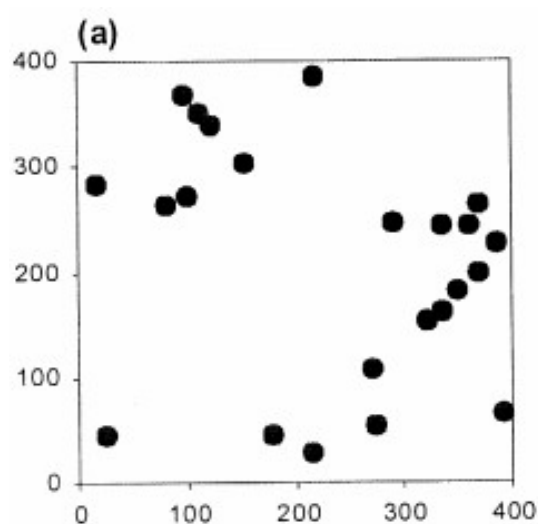
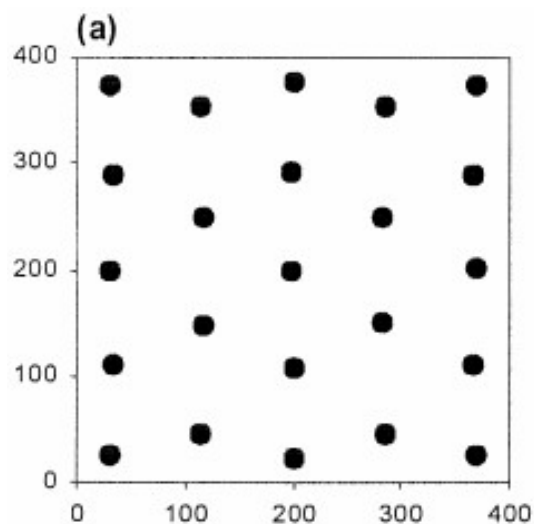
### 1. Acquisizione dei dati



- Preparazione del materiale (calibrazione)
- Eeguire le misure durante condizioni meteo stabili e secche
- Definizione di siti di controllo (per verificare la variabilità intra e inter-campagna di acquisizione dati)
- Pianificare un'opportuna griglia di campionamento

# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

## Geostatistica



### Teoria:

- griglia regolare
- punti ad alta densità

### Realtà:

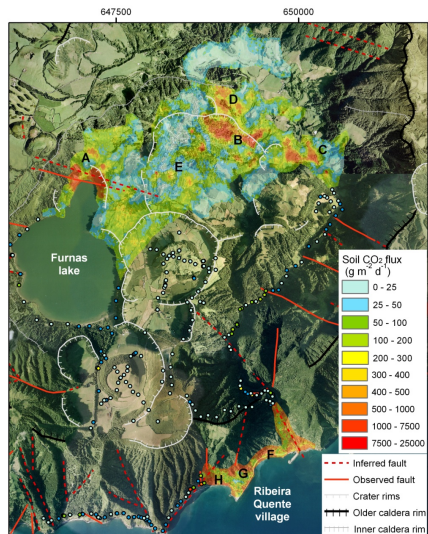
- forma griglia dipendente da: topografia, strutture antropogeniche, permessi, ...

# Strumenti statistici per investigare i flussi di CO<sub>2</sub>

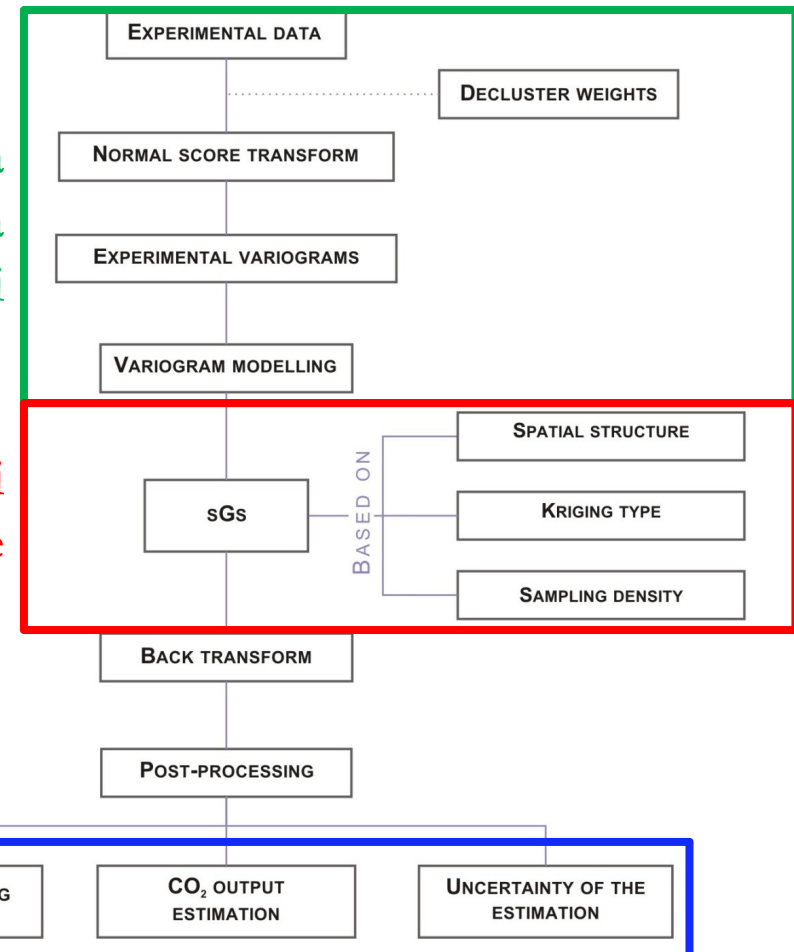
## Geostatistica

### 2. Processamento dei dati

Analisi della  
variabilità  
spaziale dei dati



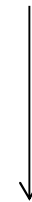
Metodi di  
Interpolazione



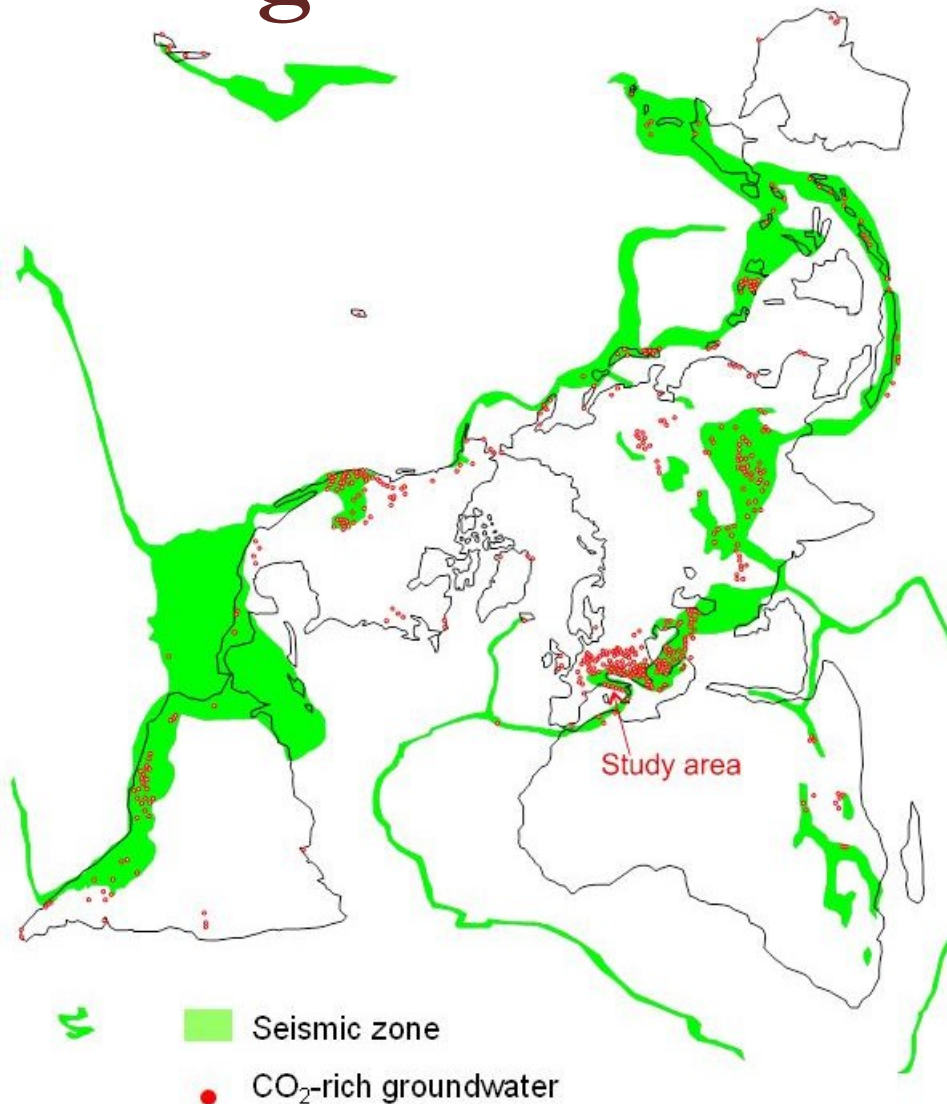
# Misura di flussi di CO<sub>2</sub> a scala regionale: il caso dell'Appennino

(Chiodini et al., 2004)

Chiara correlazione spaziale tra degassamento di CO<sub>2</sub> e aree di attività vulcanica e sismica.



Mappe regionali di CO<sub>2</sub>



# Misura di flussi di CO<sub>2</sub> a scala regionale: il caso dell'Appennino

## Sorgenti di Stifone (Umbria)

flow rate = 15000 L/s,

total flux of CO<sub>2</sub> dissolved ~ 1200 t d<sup>-1</sup>



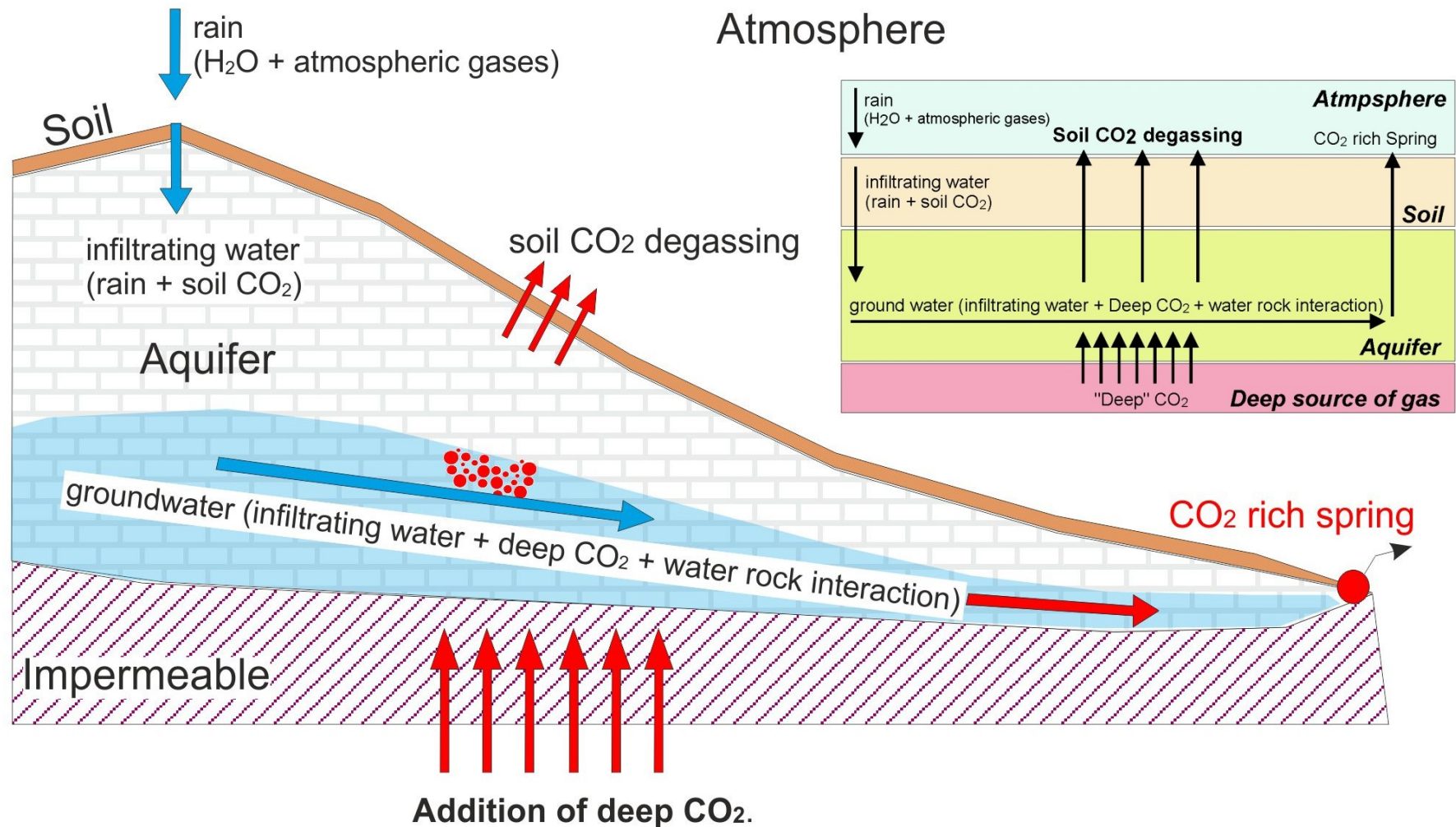
TDIC (as CO<sub>2</sub>) = 0.91 g/L (i.e. CO<sub>2</sub> flux = 1200 t d<sup>-1</sup>)

Table 2. Mean volcanic plume CO<sub>2</sub> fluxes from persistently degassing volcanoes (ordered by CO<sub>2</sub> flux)

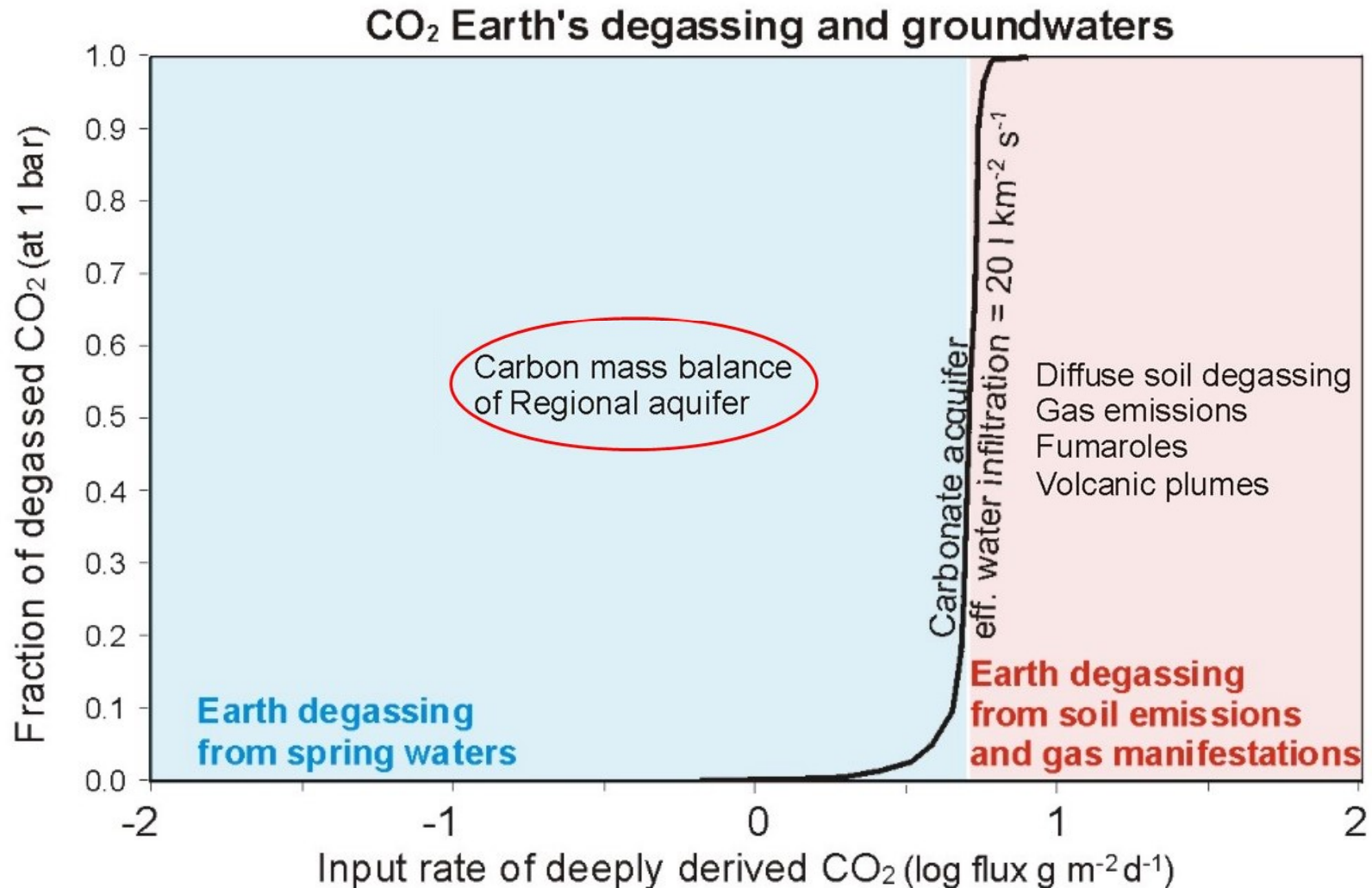
| Volcano         | Country             | CO <sub>2</sub> Flux (t/d) | CO <sub>2</sub> Flux (Mt/yr) |
|-----------------|---------------------|----------------------------|------------------------------|
| Nyiragongo      | DR Congo            | 52,410                     | 19.13                        |
| Popocatepetl    | Mexico              | 29,000                     | 10.59                        |
| Ambrym          | Vanuatu             | 20,000                     | 7.30                         |
| Etna            | Italy               | 16,363                     | 5.97                         |
| Miyakejima      | Japan               | 14,500                     | 5.29                         |
| Oldoinyo Lengai | Tanzania            | 6,630                      | 2.42                         |
| Kilauea         | USA                 | 6,549                      | 2.39                         |
| Stromboli       | Italy               | 1,991                      | 0.73                         |
| Masaya          | Nicaragua           | 1,935                      | 0.71                         |
| White Island    | New Zealand         | 1,780                      | 0.65                         |
| Augustine       | USA                 | 1,760                      | 0.64                         |
| Erebus          | Antarctica          | 1,630                      | 0.59                         |
| Soufrière Hills | Montserrat          | 1,468                      | 0.54                         |
| Galeras         | Colombia            | 1,020                      | 0.37                         |
| Bezymianny      | Russia              | 990                        | 0.36                         |
| Spurr           | USA                 | 967                        | 0.35                         |
| Yasur           | Vanuatu             | 840                        | 0.31                         |
| Gorely          | Russia              | 660                        | 0.24                         |
| Grímsvötn       | Iceland             | 532                        | 0.19                         |
| Villarrica      | Chile               | 477                        | 0.17                         |
| Sierra Negra    | Ecuador (Galápagos) | 394                        | 0.14                         |
| Mageik          | USA                 | 341                        | 0.12                         |
| Vulcano         | Italy               | 317                        | 0.12                         |
| Merapi          | Indonesia           | 240                        | 0.09                         |
| Ukinrek Maars   | USA                 | 187                        | 0.07                         |
| Mt. Baker       | USA                 | 169                        | 0.06                         |
| Iliamna         | USA                 | 131                        | 0.05                         |
| Satsuma-Iwojima | Japan               | 100                        | 0.04                         |
| Erta Ale        | Ethiopia            | 57                         | 0.02                         |
| Martin          | USA                 | 56                         | 0.02                         |
| Kudryavy        | Russia              | 50                         | 0.02                         |
| Redoubt         | USA                 | 18                         | 0.01                         |
| Douglas         | USA                 | trace                      | trace                        |
| <b>Total</b>    |                     | <b>163,562</b>             | <b>59.70</b>                 |

Burton et al. 2013

# Misura di flussi di CO<sub>2</sub> a scala regionale: il caso dell'Appennino



# Misura di flussi di $\text{CO}_2$ a scala regionale: il caso dell'Appennino

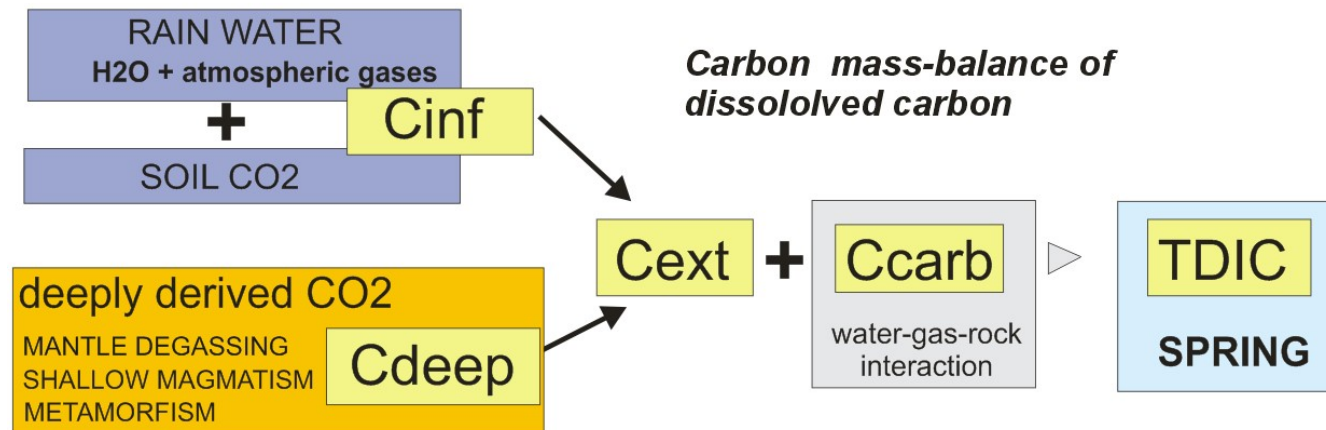


# Misura di flussi di CO<sub>2</sub> a scala regionale: il caso dell'Appennino

## Carbon Mass Balance of Regional Aquifers

Il carbonio inorganico disciolto nelle acque sotterranee (TDIC = total dissolved inorganic carbon) che circola in un acquifero deriva da sorgenti diverse:

1. CO<sub>2</sub> del suolo (e atmosferica) disciolta dalle acque di infiltrazione ( $C_{inf}$ )
2. Carbonio da dissoluzione di minerali carbonatici ( $C_{carb}$ )
3. CO<sub>2</sub> di origine profonda eventualmente prodotto da processi endogeni ( $C_{deep}$ )

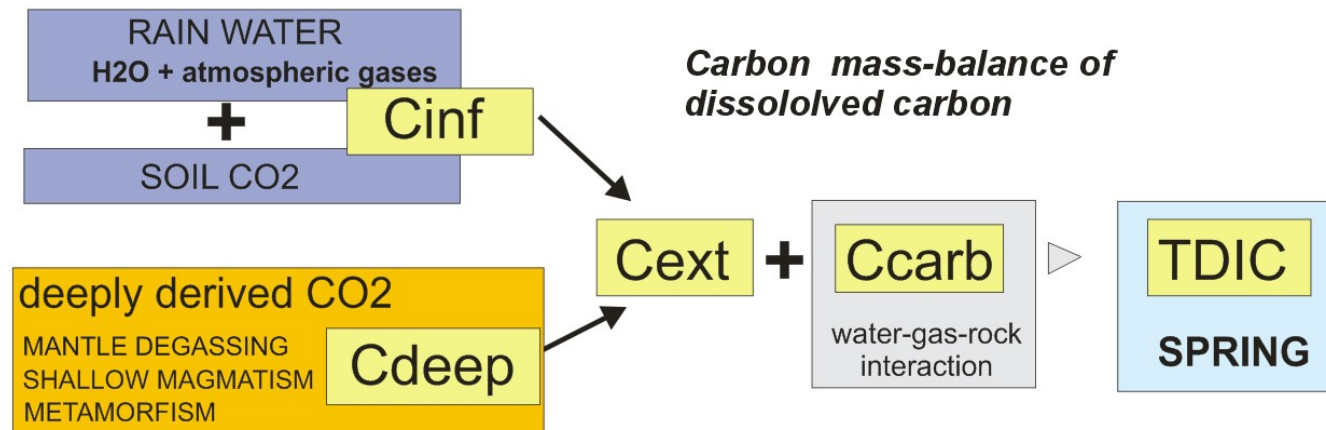


# Misura di flussi di CO<sub>2</sub> a scala regionale: il caso dell'Appennino

## Carbon Mass Balance of Regional Aquifers

Considerando la composizione isotopica delle varie sorgenti di carbonio (<sup>13</sup>C<sub>inf</sub>, <sup>13</sup>C<sub>deep</sub>, <sup>13</sup>C<sub>carb</sub>), possiamo scrivere i seguenti bilanci di massa:

- 1)  $C_{\text{ext}} + C_{\text{carb}} = \mathbf{TDIC}$
- 2)  $\delta^{13}C_{\text{ext}} \times C_{\text{ext}} + \delta^{13}C_{\text{carb}} \times C_{\text{carb}} = \delta^{13}\mathbf{TDIC} \times \mathbf{TDIC}$
- 3)  $C_{\text{inf}} + C_{\text{deep}} = C_{\text{ext}}$
- 4)  $\delta^{13}C_{\text{inf}} \times C_{\text{inf}} + \delta^{13}C_{\text{deep}} \times C_{\text{deep}} = \delta^{13}C_{\text{ext}} \times C_{\text{ext}}$



# Misura di flussi di CO<sub>2</sub> a scala regionale: il caso dell'Appennino

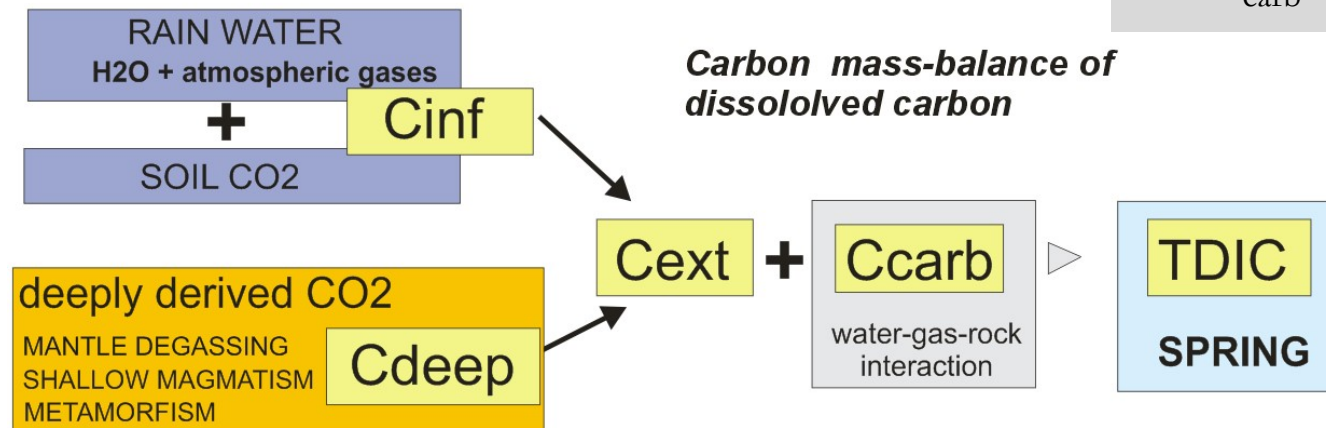
## Carbon Mass Balance of Regional Aquifers

Considerando la composizione isotopica delle varie sorgenti di carbonio (<sup>13</sup>C<sub>inf</sub>, <sup>13</sup>C<sub>deep</sub>, <sup>13</sup>C<sub>carb</sub>), possiamo scrivere i seguenti bilanci di massa:

- 1)  $C_{\text{ext}} + C_{\text{carb}} = \text{TDIC}$
- 2)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{ext}} \times C_{\text{ext}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} \times C_{\text{carb}} = \delta^{13}\text{TDIC} \times \text{TDIC}$
- 3)  $C_{\text{inf}} + C_{\text{deep}} = C_{\text{ext}}$
- 4)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{inf}} \times C_{\text{inf}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{deep}} \times C_{\text{deep}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{ext}} \times C_{\text{ext}}$

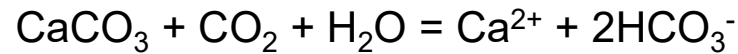
### Assunzioni:

- $C_{\text{carb}} = \text{Ca} + \text{Mg} - \text{SO}_4$
- $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} \sim 0\text{‰}$



# Misura di flussi di CO<sub>2</sub> a scala regionale: il caso dell'Appennino

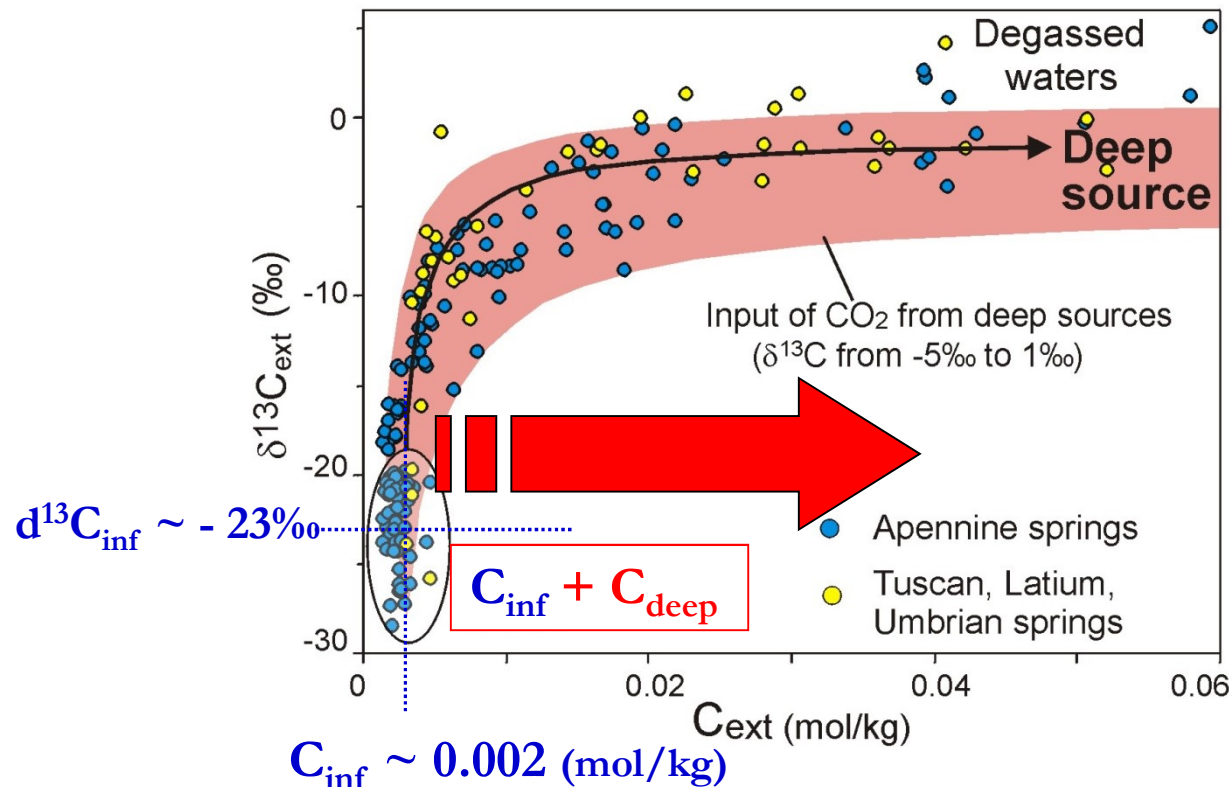
Interazione acqua-roccia in acquiferi carbonatici è descritta da :



$$(C_{\text{carb}} + C_{\text{ext}} = \text{TDIC})$$

Per ciascuna sorgente, possiamo calcolare:  $C_{\text{ext}} = \text{TDIC} - C_{\text{carb}}$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{ext}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} \times \text{TDIC} - \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} \times C_{\text{carb}}) / C_{\text{ext}}$$



$$C_{\text{ext}} = C_{\text{inf}} + C_{\text{deep}}$$

$$\text{TDIC} = C_{\text{carb}} + C_{\text{inf}} + C_{\text{deep}}$$

Deep sources of CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ )

**Active volcanoes and geothermal systems**

|            |      |
|------------|------|
| Vesuvio    | 0.3  |
| Solfatara  | -1.3 |
| Stromboli  | -2.0 |
| Vulcano    | 0.0  |
| Etna       | -1.5 |
| Larderello | -3.8 |

**Cold gas emissions**

|                  |      |
|------------------|------|
| Salcheto         | -4.8 |
| S. Albinio       | -5.2 |
| Umbertide        | -3.5 |
| Selvena          | -3.4 |
| Solf. Manziana   | -4.1 |
| Cald. Manziana   | -2.6 |
| Cava dei Selci   | 0.9  |
| Solforata        | -3.5 |
| Pienza           | -3.7 |
| Mefite d'Ansento | 1.0  |

# Misura di flussi di CO<sub>2</sub> a scala regionale: il caso dell'Appennino

## Sorgenti di Stifone (Umbria)

flow rate = 15000 L/s,

total flux of CO<sub>2</sub> dissolved ~ 1200 t d<sup>-1</sup>



$$\begin{array}{rcll} \text{TDIC} & = & C_{\text{carb}} & + C_{\text{inf}} + C_{\text{deep}} \\ \swarrow & & \searrow & \downarrow \quad \downarrow \quad \searrow \\ 1200 \text{ t d}^{-1} & & 370 \text{ t d}^{-1} & 190 \text{ t d}^{-1} \quad 640 \text{ t d}^{-1} \end{array}$$

Area del bacino idrogeologico = 740 km<sup>2</sup>,  
Flusso totale di CO<sub>2</sub> profonda = 640/740  
= 0.86 t km<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>

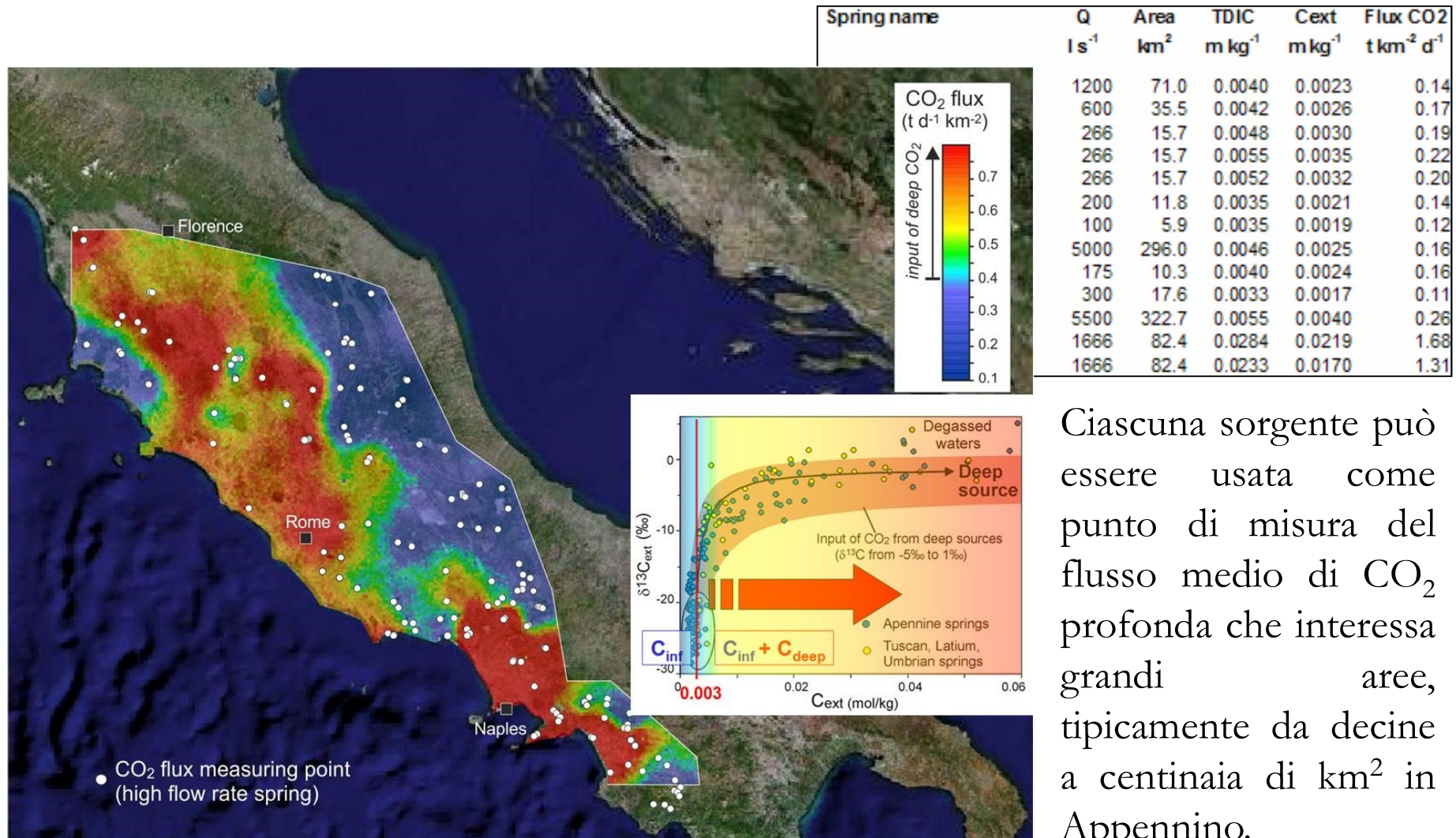
# Misura di flussi di CO<sub>2</sub> a scala regionale: il caso dell'Appennino



| Spring name     | Q<br>l s <sup>-1</sup> | Area<br>km <sup>2</sup> | TDIC<br>m kg <sup>-1</sup> | Cext<br>m kg <sup>-1</sup> | Flux CO2<br>t km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> |
|-----------------|------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------------------------|
| Clitunno        | 1200                   | 71.0                    | 0.0040                     | 0.0023                     | 0.14                                           |
| Rarsiglia       | 600                    | 35.5                    | 0.0042                     | 0.0026                     | 0.17                                           |
| Bagnara         | 266                    | 15.7                    | 0.0048                     | 0.0030                     | 0.19                                           |
| Nocera Umbra    | 266                    | 15.7                    | 0.0055                     | 0.0035                     | 0.22                                           |
| Nocera Umbra    | 266                    | 15.7                    | 0.0052                     | 0.0032                     | 0.20                                           |
| Scirca          | 200                    | 11.8                    | 0.0035                     | 0.0021                     | 0.14                                           |
| Rio Freddo      | 100                    | 5.9                     | 0.0035                     | 0.0019                     | 0.12                                           |
| Fonte Gaia      | 5000                   | 296.0                   | 0.0046                     | 0.0025                     | 0.16                                           |
| Paccie          | 175                    | 10.3                    | 0.0040                     | 0.0024                     | 0.16                                           |
| La Lupa         | 300                    | 17.6                    | 0.0033                     | 0.0017                     | 0.11                                           |
| Santa Susanna   | 5500                   | 322.7                   | 0.0055                     | 0.0040                     | 0.26                                           |
| Lecinetto fiume | 1666                   | 82.4                    | 0.0284                     | 0.0219                     | 1.68                                           |
| Lecinetto fiume | 1666                   | 82.4                    | 0.0233                     | 0.0170                     | 1.31                                           |

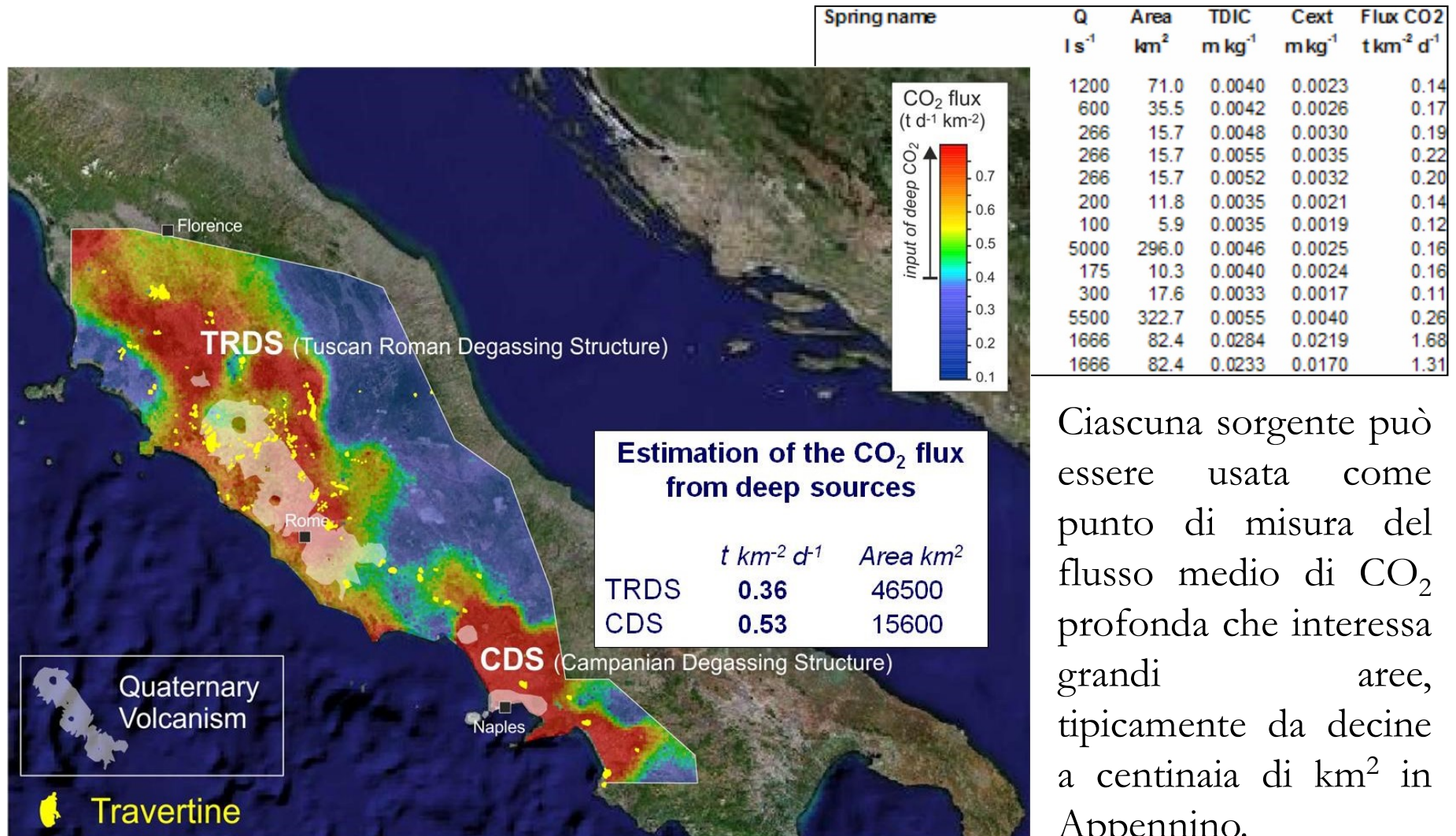
Ciascuna sorgente può essere usata come punto di misura del flusso medio di CO<sub>2</sub> profonda che interessa grandi aree, tipicamente da decine a centinaia di km<sup>2</sup> in Appennino.

# Misura di flussi di CO<sub>2</sub> a scala regionale: il caso dell'Appennino



Ciascuna sorgente può essere usata come punto di misura del flusso medio di CO<sub>2</sub> profonda che interessa grandi aree, tipicamente da decine a centinaia di km<sup>2</sup> in Appennino.

# Misura di flussi di CO<sub>2</sub> a scala regionale: il caso dell'Appennino



Ciascuna sorgente può essere usata come punto di misura del flusso medio di CO<sub>2</sub> profonda che interessa grandi aree, tipicamente da decine a centinaia di km<sup>2</sup> in Appennino.

# Misura di flussi di CO<sub>2</sub> a scala regionale: il caso dell'Appennino

