



Ricerca di Sistema elettrico

Sperimentazione di una rete fissa e mobile di monitoraggio geochimico nell'area del bacino del Sulcis

P. Deiana, C. Bassano, M. Subrizi, S. Bigi, S. Lombardi, S. Graziani,
L. Ruggiero, M.C. Tartarello, P. Sacco, D. De Angelis

SPERIMENTAZIONE DI UNA RETE FISSA E MOBILE DI MONITORAGGIO GEOCHIMICO
NELL'AREA DEL BACINO DEL SULCIS

P. Deiana, C. Bassano, M. Subrizi (ENEA)

S. Bigi, S. Lombardi, S. Graziani, L. Ruggiero, M.C. Tartarello, P. Sacco, D. De Angelis (CERI – UniRoma1)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

Parte B2

Obiettivo c: Monitoraggio della CO₂ nell'area del bacino minerario del Sulcis

Responsabile del Progetto: Ing. Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento comprende anche la descrizione delle attività di ricerca svolte all'interno del Contratto di Ricerca dal titolo
"Monitoraggio Geochimico per lo stoccaggio geologico della CO₂ e sua applicazione presso l'area del bacino minerario del SULCIS"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico CERI-UniRoma1: Prof. Sabina Bigi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	6
1.1 MATERIALI ED ATTREZZATURE	6
1.2 MISURE DI FLUSSO SPECIFICO CON COLLARE DA SUOLO.....	8
1.3 MISURE DI CONCENTRAZIONE DI CO ₂ AL SUOLO SU STAZIONE FISSA	10
1.4 MISURE DI CONCENTRAZIONE DI CO ₂ AL SUOLO SU STAZIONE MOBILE	10
2 CONCLUSIONI.....	13
3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	14
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	14
ALLEGATO 1	1
INTRODUZIONE.....	3
LA PROSPEZIONE DEI GAS DEL SUOLO.....	4
NOTE INTRODUTTIVE.....	4
CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE DELLE SPECIE GASSOSE STUDIATE, LORO GENESI E CAMPI DI APPLICAZIONE	7
<i>Anidride Carbonica</i>	7
<i>Elio</i>	8
<i>Metano ed altri idrocarburi gassosi</i>	8
<i>Ossigeno</i>	9
METODI DI CAMPIONAMENTO E INTERPRETAZIONE DEI DATI.....	10
<i>Campionamento discontinuo di gas del suolo</i>	10
<i>Misurazioni del flusso di anidride carbonica</i>	11
ANALISI STATISTICA E GEOSTATISTICA DI DATI GEOCHIMICI RELATIVI AI GAS	11
<i>Analisi statistica classica</i>	12
<i>Geostatistica</i>	13
<i>Rappresentazione grafica dei dati</i>	13
RISULTATI	14
<i>Analisi statistica esplorativa dei dati rilevati (EDA)</i>	16
<i>Analisi esplorativa spaziale dei dati (ESDA)</i>	20
Anidride carbonica	21
Elio	22
Metano.....	23
Propano.....	24
Classed-post map della CO ₂	25
SVILUPPI FUTURI	28
MONITORAGGIO CONTINUO	29
INSTALLAZIONE STAZIONI “RILANCIO”, “SUGHERETO”, “CANE MORTO”	29
PRIMA FASE DI MONITORAGGIO.....	31
SECONDA FASE DI MONITORAGGIO.....	33
SVILUPPI FUTURI	35
CONCLUSIONI	36
BIBLIOGRAFIA	37
ALLEGATO - TABELLA DATI SOIL GAS 2014 SULCIS	42
COMPETENZE TECNICO-SCIENTIFICHE DEL GRUPPO DI LAVORO DEL CERi.....	53

Sommario

Il presente rapporto è relativo alle attività di monitoraggio della CO₂ nell'area del Sulcis svolte durante l'ultima annualità, nell'ambito della Ricerca di Sistema, da personale proveniente dal C.R. ENEA di Casaccia e dall'unità di ricerca del CERI dell'Università degli studi di Roma "Sapienza".

Le attività di monitoraggio dei gas provenienti dal suolo sono state svolte presso differenti siti situati presso l'area del bacino minerario del Sulcis (provincia di Carbonia-Iglesias nel Sud Ovest Sardegna).

In particolare viene descritto il dettaglio delle attività relative:

- alla misura delle concentrazioni e dei flussi di CO₂ da suolo effettuate da ENEA nel corso degli ultimi mesi del 2013 fino a Settembre 2014 nell'area del bacino carbonifero del Sulcis condotte con la finalità di supportare le attività di monitoraggio baseline delle concentrazioni e dei flussi di CO₂ da suolo condotte da altri partner del progetto. All'uopo ci si è dotati di uno strumento apposito utilizzato diffusamente nella comunità scientifica e nel mondo della ricerca industriale;
- alla misura delle concentrazioni delle di CO₂, metano, elio, propano ed altri idrocarburi e dei flussi di CO₂ effettuate da CERI nel corso del 2014.

Per quanto riguarda la prima parte, a valle di una introduzione generale alle problematiche della cattura e dello stoccaggio dell'anidride carbonica, viene descritta la metodologia della camera di accumulo per la misura della CO₂ contenuta nel gas naturalmente emesso dal suolo. Viene quindi brevemente descritta l'apparecchiatura in parola e vengono riportati i risultati delle campagne di monitoraggio effettuate fino a Settembre 2014. Si è operato su differenti siti posti nell'intorno dell'area del bacino del SULCIS, nei pressi del sito di Monte Ulmus e nella periferia sud di Carbonia effettuando (in parallelo al quanto svolto da CERI) misure di concentrazione e di flusso al suolo anche in corrispondenza ai punti più critici individuati da CERI. I primi risultati sono in linea con quanto ci si attendeva con valori normali relativi a flussi caratteristici di zone rurali non particolarmente emmissive.

Le attività sviluppate da CERI - Università di Roma "Sapienza" riguardano invece l'attuazione di un piano di monitoraggio geochimico continuo e discontinuo per lo stoccaggio geologico della CO₂ e la sua sperimentazione presso l'area del bacino minerario del Sulcis.

Le attività sono finalizzate alla caratterizzazione del bacino carbonifero eocenico del Sulcis, che si trova nella parte sud-occidentale della Sardegna, ed è caratterizzato da estesi depositi sub-bituminosi che coprono una superficie di circa 800 km² le cui riserve sono state stimate in circa 1,2 miliardi di tonnellate. L'unità produttiva in affioramento vicino alle città di Gonnessa e Bacu Abis immerge a circa 10° S-SW, raggiungendo profondità superiori agli 800 m vicino alla costa e oltre 1500 metri in mare aperto. Questi depositi sono sfruttati a una profondità di circa 400 m utilizzando le tecniche di estrazione tradizionali nella parte settentrionale del bacino, ma la profondità e lo spessore delle unità verso sud rendono più difficile l'accesso rendendoli non sfruttabili economicamente.

Gli studi in oggetto comprendono sia attività di superficie che di laboratorio. Le indagini superficiali hanno previsto le attività di monitoraggio continuo e discontinuo finalizzati alla caratterizzazione geochimica del sito. Lo studio è stato quindi articolato nelle seguenti fasi:

- Soil gas survey sull'area interessata con una maglia di campionamento opportuna, al fine di:

- costruire la baseline del sito;
- evidenziare potenziali vie preferenziali di risalita di fluidi verso la superficie;
- individuare i punti dove installare le stazioni di monitoraggio in continuo.

Tali dati vanno ad integrare quelli già acquisiti dalla Carbosulcis e hanno permesso di migliorare le informazioni sulla “baseline” della CO₂.

- Installazione di stazioni di monitoraggio continuo con sonde multi-parametriche per:

- lo studio delle variazioni delle emanazioni gassose naturali, al fine di ottenere una migliore definizione della “baseline”;
- l’individuazione delle soglie di anomalia (treshold anomalies) per il monitoraggio nelle varie fasi dello stoccaggio (selezione del sito, iniezione e post iniezione);
- aiutare la comunicazione (public awareness) con le autorità locali e la popolazione (stakeholders);

Le sonde sono di due tipi in funzione del loro uso. Nei suoli vengono posizionate sonde capaci di misurare in continuo la concentrazione della CO₂ nella zona insatura del terreno, la pressione barometrica e la temperatura a profondità variabile, mentre nei pozzi (acquiferi superficiali e/o profondi) sonde multi-parametriche capaci di misurare: Ph, pCO₂, pressione idrostatica (misure piezometriche) e temperatura dell’acqua di falda. La conoscenza di questi parametri di base servirà, oltre che per gli scopi sopra elencati, alla definizione delle complesse interazioni della CO₂ con rocce e acquiferi superficiali.

1 Introduzione

Le tecnologie di cattura e sequestro dell'anidride carbonica (CCS) rappresentano un'opzione a potenziale significativo per la riduzione delle emissioni di CO₂ in realizzazioni con il confinamento definitivo della CO₂ in formazioni geologiche sotterranee profonde. È noto che l'anidride carbonica (CO₂) è un gas serra che contribuisce ai cambiamenti climatici. La CO₂ viene emessa in atmosfera ogni volta che vengono utilizzati i combustibili fossili tramite la combustione. Le maggiori fonti di emissione di origine antropica di CO₂ sono relative all'esercizio di centrali elettriche a gas e a carbone e al trasporto automobilistico.

La cattura ed il sequestro geologico della CO₂ sono stati identificati come un modo per attenuare le emissioni di CO₂ in atmosfera. Differenti formazioni geologiche idonee per lo stoccaggio sotterraneo di CO₂ sono state identificate a livello mondiale. In genere, queste formazioni sono giacimenti esauriti di petrolio e di gas, strati carboniferi profondi non minierabili, e falde acquifere saline profonde. La potenziale capacità globale per lo stoccaggio geologico della CO₂ è grande e potrebbe corrispondere a quella relativa a centinaia di anni di emissioni antropiche. La capacità di molti di questi serbatoi potenziali di immagazzinare gas naturale e CO₂ naturalmente accumulata nel corso di milioni di anni, aiuta a dimostrare la credibilità dell'opzione di stoccaggio geologico definitivo. Tuttavia per quanto una formazione di stoccaggio geologico possa sembrare perfettamente impermeabile, rimane la responsabilità di chi conduce progetti e attività in questo campo, di dimostrare nel tempo che non ci sono perdite.

Mentre la CO₂, presente in atmosfera a concentrazioni intorno ai 350-400 ppm è di fatto praticamente innocua, nel caso sia più concentrata può essere pericolosa e addirittura fatale per le piante e gli animali, compreso l'uomo. Per questo motivo è richiesta la certezza che non vi siano perdite dai siti di confinamento che mettano in pericolo la salute o che inficino gli sforzi fatti ed i benefici acquisiti grazie alle attività di cattura e stoccaggio della anidride carbonica. Il monitoraggio del suolo soprastante le formazioni geologiche utilizzate per il confinamento dà la prova effettiva dell'integrità e della tenuta di questi serbatoi geologici.

Lo scopo finale del monitoraggio, della verifica e della misura delle quantità di CO₂ stoccata è quello di fornire un resoconto accurato delle attività svolte ed una elevata garanzia che la CO₂ rimanga sequestrata permanentemente. Il successo di un progetto di sequestro consiste nel garantire la salute umana e la sicurezza e prevenire eventuali danni all'ecosistema ospitante. Il monitoraggio richiede tutta una serie di strumenti utili a comprendere in modo efficace l'iterazione tra la CO₂ e la struttura interna alla formazione geologica dello stoccaggio. Uno di questi strumenti è la comprensione e la quantificazione dei potenziali siti di degassamento superficiale. Le campagne di monitoraggio preventivo della superficie terrestre nei siti aiutano a quantificare l'entità dei flussi naturalmente presenti, il cosiddetto baseline, cosa che rende più facile individuare e quantificare eventuali aree di potenziale degassamento di CO₂. Il monitoraggio di superficie è anche un modo efficace per mostrare e quantificare al cospetto dell'opinione pubblica l'entità delle perdite e lo status di non pericolosità.

2 Materiali ed attrezzature

A partire dalla passata annualità il gruppo di ricerca ENEA, a valle di una verifica di quanto presente sul mercato, si è dotato di un sistema LICOR modello 8100 per il monitoraggio delle emissioni di CO₂ presente nel gas da suolo. Il dispositivo a camera di accumulo consente sia la misura della concentrazione della CO₂ che la misura del flusso specifico al suolo con il metodo della camera di accumulo.

Una delle tecniche comunemente utilizzate per la misura dei flussi di gas dal suolo è quella della "camera di accumulo". Questo metodo tiene conto della variazione della concentrazione di gas che nel tempo si accumula all'interno di una camera posta sopra la superficie del terreno.

Il tasso di variazione della concentrazione di CO₂ nel tempo all'interno della camera riflette il tasso di emissione del gas e quindi il flusso. Ci sono due tipi di camere quelle così dette statiche e quelle dinamiche. Nelle prime si effettua il campionamento a intervalli temporali prestabiliti dopo aver ricoperto la superficie

del terreno con la camera. Nelle camere dinamiche invece si fa circolare in continuo l'aria tra la camera ed un strumento che monitora la concentrazione di CO₂.

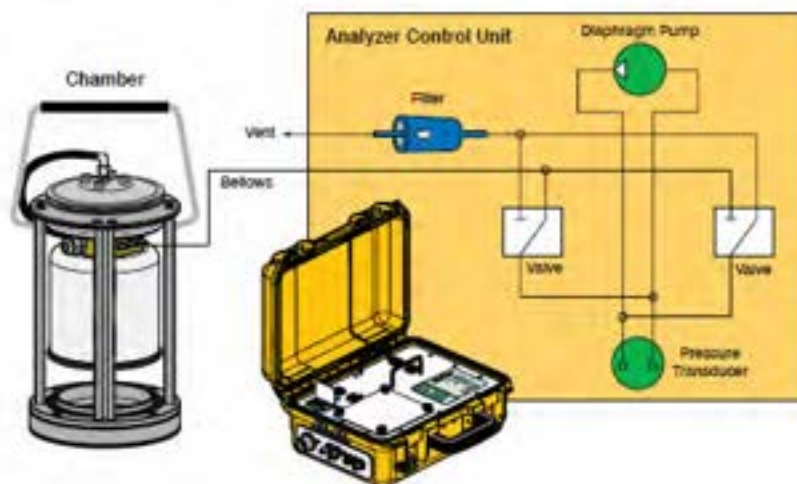


Figura 1 – Strumentazione portatile per la misura della concentrazione e del flusso di CO₂ dal suolo



Figura 2 – Strumentazione portatile per la misura della concentrazione e del flusso di CO₂ dal suolo

Il sistema utilizzato è del secondo tipo, completamente automatizzato e appositamente dedicato a fare le misurazioni di flusso di CO₂ da suolo. L'unità principale di controllo, che contiene l'elettronica e l'analizzatore di CO₂, può essere collegata ad una camera compatta adatta ad primo screening (come quella in questo caso utilizzata) o ad una camera per misure di lungo periodo più ingombrante ma più precisa ed accurata. Un'altra possibilità testata è stata quella di eseguire misure di concentrazione in continuo anche con lo strumento in movimento.

L'analizzatore IRGA (Infra Red Gas Analyzer), del tipo ad infrarosso, viene utilizzato per misurare la variazione delle concentrazioni di CO₂ e H₂O in una camera posta in contatto con il suolo attraverso un apposito collare opportunamente predisposto nel terreno.

I dati raccolti dal LI-8100A possono essere memorizzati nella memoria interna dello strumento oppure su di una scheda CF asportabile oppure possono essere trasferiti direttamente ad un personal computer. I

protocolli di raccolta dei dati sono definiti all'interno del software di gestione che opera all'interno dell'ambiente Windows.

L'unità di controllo e trasmissione dei dati è contenuta all'interno della custodia di colore giallo che ospita sia l'elettronica che l'analizzatore di gas a infrarossi. L'interno dell'unità è dotato di un pannello indicatore, dell'alloggiamento e delle staffe per il montaggio della batteria ricaricabile e di un pannello di accesso per l'inserimento delle unità di memoria estraibili e del modulo di trasmissione senza fili.



Figura 3 – Attività di monitoraggio della concentrazione e del flusso di CO₂ dal suolo

Sul lato sinistro invece sono presenti le connessioni per i sensori ausiliari dedicati alla misura di grandezze come temperatura, umidità e altri parametri di interesse, oltre che le interfacce di collegamento per le camere flussimetriche, la porta seriale e le connessioni per l'ingresso e l'uscita del gas campione.

Le misure che sono state effettuate sono essenzialmente di tre tipi:

1. Misure di flusso specifico con collare da suolo;
2. Misure di concentrazione di CO₂ al suolo su stazione fissa;
3. Misure di concentrazione di CO₂ al suolo su stazione mobile.

Tali misure sono state condotte in fase di test per acquisire una certa dimestichezza con le strumentazioni ed il software di controllo e successivamente in siti di potenziale interesse per lo storage ed in corrispondenza di punti ove il monitoraggio condotto in collaborazione con il partner scientifico CERI ha segnalato qualche anomalia.

3 Misure di flusso specifico con camera di accumulo di gas di suolo

Il metodo a camera chiusa è l'approccio più comune utilizzato per stimare (in moli a metro quadro al secondo) i flussi di CO₂ e di altri gas presenti in traccia sulla superficie del suolo. È una procedura ampiamente usata nelle analisi e ricerche sul ciclo del carbonio, nonché in altri settori di ricerca ambientale. In questo

metodo, una piccola porzione di aria viene fatta circolare da una camera ad un analizzatore di gas a infrarossi (IRGA) e poi rimandato alla camera.

Il flusso di CO₂ dal suolo viene stimato attraverso l'equazione di seguito riportata che tiene conto del volume della camera, della superficie del suolo, della temperatura dell'aria, della pressione atmosferica e del tasso di aumento della concentrazione di CO₂ all'interno della camera che viene disposta ad di sopra della superficie del terreno per un breve periodo di tempo.

$$F_c = \frac{PV}{RTS} \frac{dC_c}{dt} \quad (1)$$

con P è la pressione atmosferica, V è il volume totale del sistema, compreso il volume della camera, la pompa ed il tubo di connessione e di misura, R è la costante universale dei gas, T è la temperatura assoluta e S è l'area di terreno coperta dalla camera. Molti sistemi chiusi su misura sono stati descritti in letteratura e diversi sistemi commerciali sono a oggi disponibili possono anche essere utilizzati.

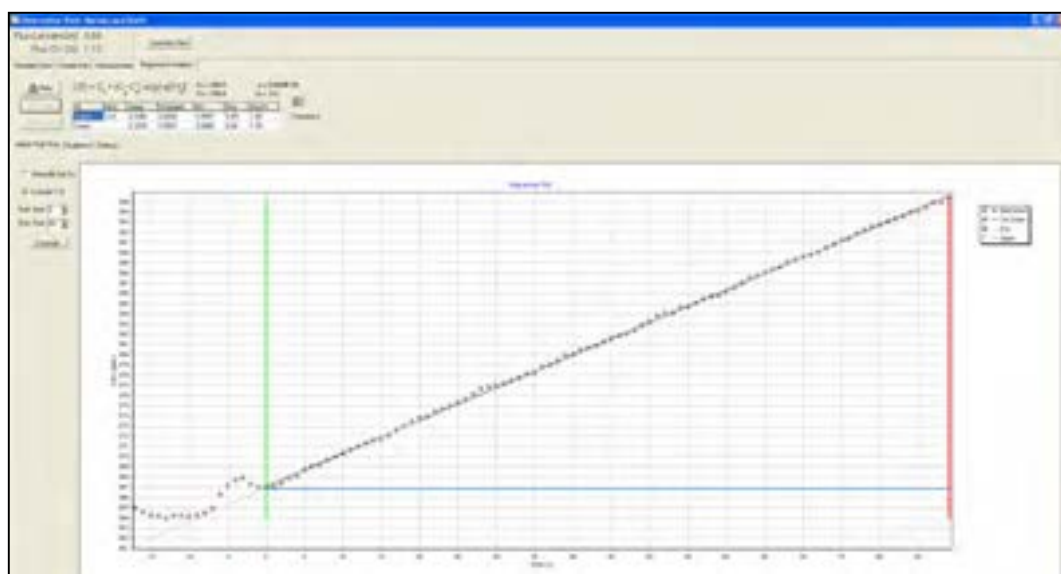


Figura 4 – Misura del flusso di CO₂ dal suolo: andamento delle concentrazioni di CO₂ in camera di accumulo

Una misura di questo tipo fornisce una stima della quantità di CO₂ che degasa istante per istante attraverso l'unità di superficie del suolo. Chiaramente è una quantità che varia a seconda a secondo dei diversi parametri citati (temperatura del terreno, umidità del suolo, contenuto organico) ma anche dal tipo di terreno, dall'attività biologica presente, dalla presenza di falde acquifere più o meno profonde e da eventuali fenomeni di degassamento dal sottosuolo. Di conseguenza, il flusso CO₂ da suolo spesso mostra una forte variabilità sia temporale che spaziale, il che significa che il flusso può cambiare in modo significativo sia nel tempo che nello spazio.

Un esempio applicativo di misura di flusso di CO₂ da suolo ricavato con questa metodica è riportato nella figura precedente. Il grafico viene ottenuto riportando la concentrazione di CO₂ misurata nel tempo all'interno della camera posta in comunicazione con il solo suolo.

Le unità sull'asse delle ordinate sono micromoli di CO₂ per mole di aria (o ppmv) e l'asse delle ascisse rappresenta invece il tempo in secondi. La camera viene connessa al tempo zero e l'aumento della concentrazione ha una pendenza di circa 0,3 ppmv / secondo.

Sono state effettuate in corrispondenza della zona di Monte Ulmus diverse direttrici Nord-Sud e Est-Ovest oltre che misure di flusso nella zona di Serbariu, a sud di Carbonia, e nelle località di Is Puscaddus e Is Pes:

- | | |
|-----------------|--|
| 1. Monte Ulmus | nei dintorni di un'area rimboschimento in zona di faglia |
| 2. Serbariu | tra gli insediamenti abitati e terreni coltivati |
| 3. Is Puscaddus | tra gli insediamenti abitati ed una zona di inerti |
| 4. Is Pisanus | in prossimità di viabilità secondaria |



Figura 5– Localizzazione dei punti di campionamento in parallelo a CER1 a sud di Carbonia

4 Misure di concentrazione di CO₂ al suolo su stazione fissa

Queste misure di concentrazione servono a dare un'immediata stima del baseline di punti di interesse come quelli in corrispondenza dei piezometri per il prelievo di acque di falda, su teste di pozzi profondi o in corrispondenza di faglie segnalate da mappe o dalla consulenza di personale esperto. L'utilità è quella di poter predisporre un adeguato campo scala sugli strumenti dedicati alle acquisizioni di più lungo periodo.

5 Misure di concentrazione di CO₂ al suolo su stazione mobile

La possibilità di utilizzare un analizzatore IRGA a risposta rapida consente di effettuare acquisizioni della concentrazione al suolo lungo percorsi preordinati. La tal cosa consente di mappare a tappeto vaste aree del territorio o specifici transetti di attraversamento di faglie, fossi o zone di particolare interesse.

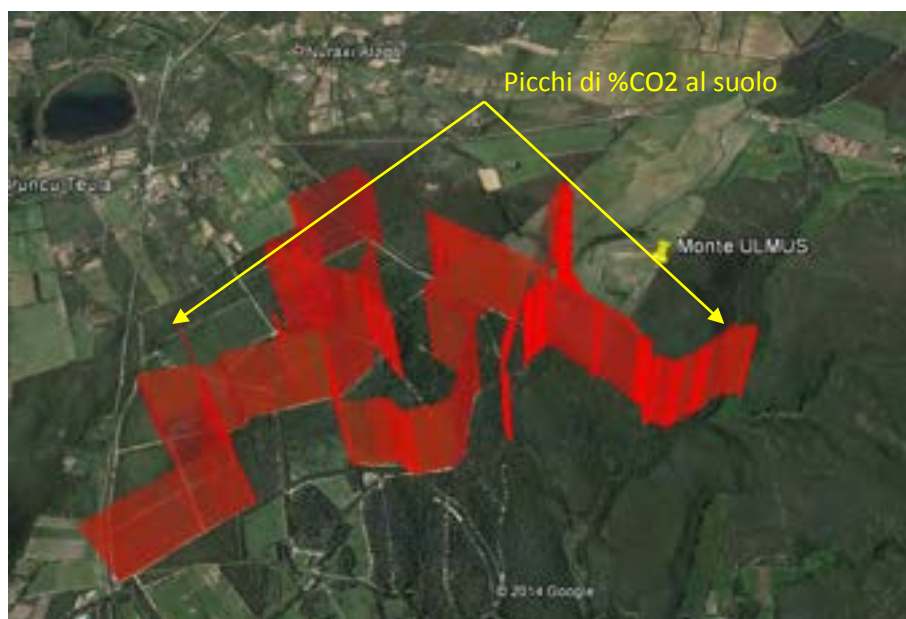


Figura 6 – Profilo della concentrazione della CO2 dal suolo in una zona di rimboschimento

A titolo di esempio si riporta nella figura soprastante l'andamento della concentrazione di CO2 al suolo lungo diversi transekti nella zona del rimboschimento a ovest della zona del Monte Ulmus. Si notano due piccole anomalie in prossimità di due piccoli torrenti. Le operazioni risultano meno alterate se effettuate in assenza di vento e con gradienti termici trascurabili. La possibilità di riportare i dati di concentrazione via via ottenuti in corrispondenza di locazioni rilevate con il GPS fornisce interessanti risultati che possono essere visualizzati in 3D utili per orientare la ricerca di punti anomali e per la scelta di locazione delle stazioni di rilevamento fisse.



Figura 7 – Operazioni di verifica delle sonde e monitoraggio al suolo

Le misure di flusso a suolo hanno dato risultati confortanti con valori in linea con quanto rilevabile in siti di tipo rurale ($1 - 5 \text{ umol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) con valori medi intorno a $3 \text{ umol/m}^2/\text{s}$.

Ulteriori misurazioni e approfondimenti verranno sviluppate in futuro per validare il confronto delle differenti strumentazioni e tecniche di misura utilizzate dai partner di progetto.

Tabella 1 – Flussi specifici di CO2 dal suolo

Serbariu2	Date	Exp_Flux $\text{umol/m}^2 \cdot \text{s}$	Exp_Flux $\text{g/m}^2 \cdot \text{g}$	LATITUDE	LONGITUDE
N	3	3		3	3
Mean	25/09/2014 12:43	3,57	13,57	39,1522383	8,5147889
Max	25/09/2014 12:48	3,71	14,10	39,15224	8,5148
Min	25/09/2014 12:38	3,41	12,96	39,1522367	8,5147833
StdDev	00:04:51	0,150996689		0,0000017	0,0000096
Serbariu3	Date	Exp_Flux $\text{umol/m}^2 \cdot \text{s}$	Exp_Flux $\text{g/m}^2 \cdot \text{g}$	LATITUDE	LONGITUDE
N	4	4		4	4
Mean	25/09/2014 13:26	2,6675	10,14	39,1522104	8,5167625
Max	25/09/2014 13:33	3,17	12,05	39,15223	8,5167667
Min	25/09/2014 13:18	2,34	8,90	39,1521967	8,51675
StdDev	00:06:12	0,364817306		0,000014	0,0000083
IsPisanus1	Date	Exp_Flux $\text{umol/m}^2 \cdot \text{s}$	Exp_Flux $\text{g/m}^2 \cdot \text{g}$	LATITUDE	LONGITUDE
N	3	3		3	3
Mean	25/09/2014 16:42	1,236666667	4,70	39,1206889	8,5218167
Max	25/09/2014 16:47	1,31	4,98	39,1206933	8,5218167
Min	25/09/2014 16:37	1,15	4,37	39,1206833	8,5218167
StdDev	00:04:48	0,080829038		0,0000051	0
IsPisanus2	Date	Exp_Flux $\text{umol/m}^2 \cdot \text{s}$	Exp_Flux $\text{g/m}^2 \cdot \text{g}$	LATITUDE	LONGITUDE
N	3	3		3	3
Mean	25/09/2014 17:02	4,03	15,32	39,1205845	8,52175
Max	25/09/2014 17:06	4,82	18,32	39,1205867	8,52175
Min	25/09/2014 16:57	3,3	12,55	39,1205817	8,52175
StdDev	00:04:51	0,761774245		0,0000025	0
IsPusceddus1	Date	Exp_Flux $\text{umol/m}^2 \cdot \text{s}$	Exp_Flux $\text{g/m}^2 \cdot \text{g}$	LATITUDE	LONGITUDE
N	3	3		3	3
Mean	25/09/2014 17:41	2,726666667	10,37	39,128445	8,507
Max	25/09/2014 17:46	2,91	11,06	39,1284483	8,507
Min	25/09/2014 17:36	2,58	9,81	39,1284417	8,507
StdDev	00:04:48	0,168027775		0,0000033	0

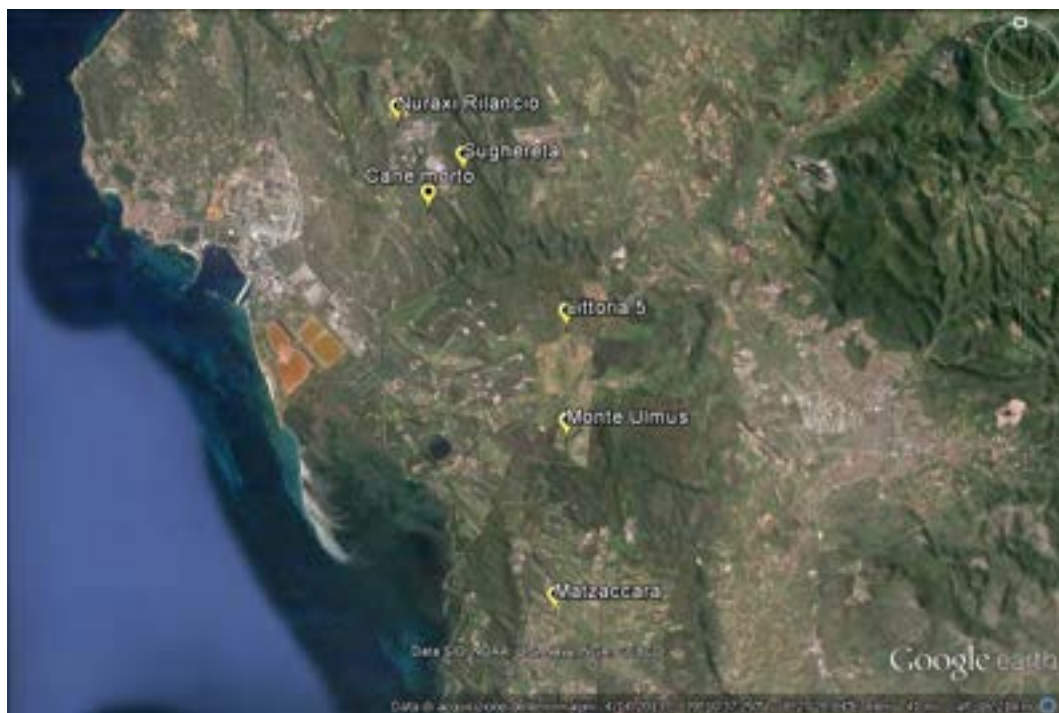


Figura 8 – Vista aerea dell’area interessata e indicazione geografica delle stazioni di monitoraggio ENEA/CERI

6 Conclusioni

L’attività di monitoraggio geochimico nell’area del Sulcis ha consentito una verifica del livello baseline di CO₂ presente nei flussi di gas da suolo naturalmente presenti effettuando anche un benchmarking tra partner di progetto. L’adozione di metodi ed attrezzature di comprovata validità ha di fatto allargato l’orizzonte delle metodiche e dei materiali utilizzati nel monitoraggio della CO₂ al suolo.

I sistemi di monitoraggio sono risultati idonei allo studio delle aree potenzialmente valide per lo stoccaggio dell’anidride carbonica. Le tecniche sviluppate hanno dato ottimi risultati e si sono mostrate efficaci per la sensibilità dei dati ottenuti, ma soprattutto per il rapporto costo-risultati. Il soil gas survey effettuato nella valle di Carbonia e nella limitrofa valle di Matzaccara, secondo le modalità discusse nei risultati, ha evidenziato la presenza di zone anomale a più alta permeabilità in corrispondenza dei principali lineamenti tectonici. L’analisi statistica dei campioni raccolti ha inoltre permesso di identificare i valori di baseline per l’area per le diverse specie gassose analizzate tra le quali: anidride carbonica, elio, metano. Inoltre l’ampliamento dell’area di indagine e delle conoscenze del sito sarà un utile strumento per la pianificazione dello sviluppo del sistema di monitoraggio in continuo.

Il monitoraggio in continuo è uno strumento irrinunciabile per la comprensione delle oscillazioni naturali della CO₂. Le stazioni installate hanno permesso di costruire un robusto database finalizzato a comprendere i valori tipici di CO₂ che caratterizzano il sito di studio (baseline) per poter discriminare variazioni indicatrici di microfughe dal serbatoio da semplici variazioni naturali.

L’elevata quantità di dati raccolti ha confermato l’elevata variabilità nel tempo delle concentrazioni di CO₂ misurate e la necessità di acquisire dati per lunghi periodi per apprezzare in maniera più significativa le variazioni di concentrazioni. Il database acquisito ha fornito importanti indicazioni per la baseline nelle

diverse stagioni, tenendo conto in questo modo del diverso grado di attività della degradazione della materia organica. Nei siti monitorati si sta delineando un quadro completo delle variazioni di CO₂ sulla base dei risultati ottenuti nonché in considerazione delle nuove acquisizioni. Tutto ciò si renderà utile nelle fasi di iniezione e post-iniezione del processo di CCS, per distinguere la presenza di reali fughe dal serbatoio di stoccaggio dalle normali variazioni naturali.

7 Riferimenti bibliografici

1. Conen F, Smith KA (1998) A re-examination of closed flux chamber methods for the measurement of trace gas emission from soils to the atmosphere. *European Journal of Soil Sciences* 49, 701-707
2. Davidson EA, Savage K, Verchot LV, Navarro R (2002) Minimizing artifacts and biases in chamber-based measurements of soil respiration. *Agricultural and Forest Meteorology* 113, 21-37.
3. LI-8100A Automated Soil CO₂ Flux System & LI-8150 Multiplexer Instruction Manual, LICOR Biosciences. Publication Number 984-11123, July, 2012.
4. 8100-405 CO₂ Mapping Kit Instruction Manual, LICOR Biosciences. Publication No. 984-12425, November 2011.
5. Savage KE, Davidson EA (2003) A comparison of manual and automated systems for soil CO₂ measurements: trade-offs between spatial and temporal resolution. *Journal of Experimental Botany* 54, 891-899.
6. Surface Monitoring for Geologic Carbon Sequestration, LICOR Biosciences.
7. S. Bigi, S. Lombardi, S. Graziani, L. Ruggiero, M.C. Tartarello, P. Sacco, D. De Angelis, Rete di Monitoraggio Geochimico Sulcis: risultati della annualità di esercizio, CERI, Sett. 2014, presente nell'allegato che segue.

8 Abbreviazioni ed acronimi

CCS	Carbon Capture and Storage
CO ₂	Anidride carbonica
IRGA	Infra Red Gas Analyzer

Allegato 1

Rete di Monitoraggio Geochimico Sulcis: risultati della annualità di esercizio

S. Bigi, S. Lombardi, S. Graziani, L. Ruggiero, M.C. Tartarello, P. Sacco, D. De Angelis



Sommario

1	INTRODUZIONE.....	3
2	LA PROSPEZIONE DEI GAS DEL SUOLO.....	4
2.1	NOTE INTRODUTTIVE.....	4
2.2	CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE DELLE SPECIE GASSOSE STUDIATE, LORO GENESI E CAMPI DI APPLICAZIONE.....	7
2.2.1	<i>Anidride Carbonica</i>	7
2.2.2	<i>Elio</i>	8
2.2.3	<i>Metano ed altri idrocarburi gassosi</i>	8
2.2.4	<i>Ossigeno</i>	9
2.3	METODI DI CAMPIONAMENTO E INTERPRETAZIONE DEI DATI.....	10
2.3.1	<i>Campionamento discontinuo di gas del suolo</i>	10
2.3.2	<i>Misurazioni del flusso di anidride carbonica</i>	11
2.4	ANALISI STATISTICA E GEOSTATISTICA DI DATI GEOCHIMICI RELATIVI AI GAS.....	11
2.4.1	<i>Analisi statistica classica</i>	12
2.4.2	<i>Geostatistica</i>	13
2.4.3	<i>Rappresentazione grafica dei dati</i>	13
2.5	RISULTATI.....	14
2.5.1	<i>Analisi statistica esplorativa dei dati rilevati (EDA)</i>	16
2.5.2	<i>Analisi esplorativa spaziale dei dati (ESDA)</i>	20
2.6	SVILUPPI FUTURI.....	28
3	MONITORAGGIO CONTINUO.....	29
3.1	INSTALLAZIONE STAZIONI “RILANCIO”, “SUGHERETO”, “CANE MORTO”.....	29
3.2	PRIMA FASE DI MONITORAGGIO.....	31
3.3	SECONDA FASE DI MONITORAGGIO.....	33
3.4	SVILUPPI FUTURI.....	35
4	CONCLUSIONI.....	36
5	BIBLIOGRAFIA.....	37
6	ALLEGATO I - TABELLA DATI SOIL GAS 2014 SULCIS.....	42

Introduzione

Le attività di ricerca sviluppate nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA e il CERI-Sapienza Università di Roma riguardano l'attuazione di un piano di monitoraggio geochimico continuo e discontinuo per lo stoccaggio geologico della CO₂ e la sua sperimentazione presso l'area del bacino minerario del Sulcis oltre che la predisposizione di linee guida sul tema generale del monitoraggio geochimico di siti di interesse per lo storage di CO₂.

Le attività sono finalizzate alla caratterizzazione del bacino carbonifero eocenico del Sulcis, che si trova nella parte sud-occidentale della Sardegna (Italia), ed è caratterizzato da estesi depositi sub-bituminosi che coprono una superficie di circa 800 km² le cui riserve sono state stimate in circa 1,2 miliardi di tonnellate. L'unità produttiva in affioramento vicino alle città di Gonnessa e Bacu Abis immerge a circa 10° S-SW, raggiungendo profondità superiori agli 800 m vicino alla costa e oltre 1500 metri in mare aperto. Questi depositi sono sfruttati a una profondità di circa 400 m utilizzando le tecniche di estrazione tradizionali nella parte settentrionale del bacino, ma la profondità e lo spessore delle unità verso sud rendono più difficile l'accesso rendendoli non sfruttabili economicamente.

Gli studi in oggetto comprendono sia attività di superficie che di laboratorio. Le indagini superficiali hanno previsto le attività di monitoraggio continuo e discontinuo finalizzati alla caratterizzazione geochimica del sito. Lo studio è stato quindi articolato nelle seguenti fasi:

- Soil gas survey sull'area interessata con una maglia di campionamento opportuna, al fine di:

- ✓ costruire la baseline del sito;
- ✓ evidenziare potenziali vie preferenziali di risalita di fluidi verso la superficie;
- ✓ individuare i punti dove installare le stazioni di monitoraggio in continuo.

Tali dati vanno ad integrare quelli già acquisiti dalla Carbosulcis e hanno permesso di migliorare le informazioni sulla "baseline" della CO₂.

- Installazione di stazioni di monitoraggio continuo con sonde multi-parametriche per:

- ✓ lo studio delle variazioni delle emanazioni gassose naturali, al fine di ottenere una migliore definizione della "baseline";
- ✓ l'individuazione delle soglie di anomalia (threshold anomalies) per il monitoraggio nelle varie fasi dello stoccaggio (selezione del sito, iniezione e post iniezione);
- ✓ aiutare la comunicazione (public awareness) con le autorità locali e la popolazione (stakeholders);

Le sonde sono di due tipi in funzione del loro uso. Nei suoli vengono posizionate sonde capaci di misurare in continuo la concentrazione della CO₂ nella zona insatura del terreno, la pressione barometrica e la temperatura a profondità variabile, mentre nei pozzi (acquiferi superficiali e/o profondi) sonde multi-parametriche capaci di misurare: Ph, pCO₂, pressione idrostatica (misure piezometriche) e temperatura dell'acqua di falda. La conoscenza di questi parametri di base servirà,

oltre che per gli scopi sopra elencati, alla definizione delle complesse interazioni della CO₂ con rocce e acquiferi superficiali.

La prospezione dei gas del suolo

Note introduttive

Lo studio delle emanazioni gassose, specialmente quelle connesse con l'attività vulcanica, ha sempre suscitato un enorme interesse nei ricercatori. A questo proposito esiste un'ampia letteratura che si basa principalmente sullo studio del chimismo delle acque, delle fumarole o dei gas vents.

La prospezione geochimica basata sullo studio delle specie gassose presenti nei suoli, invece, è relativamente recente. Tale tipo di prospezione si basa sul prelievo e analisi di campioni di gas all'interfaccia tra suolo e roccia non alterata. Essa rientra nel vasto gruppo dei metodi geochimici di prospezione superficiale; tale metodo consente di ottenere informazioni utili alla comprensione di quei processi geologici che, nel sottosuolo, danno luogo alla produzione e migrazione di gas. Esso è utilizzato (spesso con successo) nelle ricerche di giacimenti di idrocarburi, di serbatoi geotermici, di corpi mineralizzati e, negli ultimi anni, anche in ricerche ambientali quali: lo studio degli aloni di dispersione di inquinanti nei suoli; land-use (ricerca di discariche per RSU abbandonate); radioactive waste (stoccaggio di scorie radioattive ad alta attività); stoccaggio geologico dell'anidride carbonica. La peculiarità di questo metodo rispetto ad altri metodi geochimici tradizionalmente accettati (studio del chimismo di acque sorgive e di pozzi, di fumarole, gas vents, etc. - prospezioni basate sull'esistenza di manifestazioni puntuali) consiste nel fatto che, data l'estrema mobilità del gas e la sua capacità di migrare anche attraverso spesse coltri di sedimenti poco permeabili (formazioni argillose, flysch, ecc.), specie gassose di origine profonda possono pervadere i pori del suolo dando origine in superficie ad aloni di dispersione ben definibili arealmente. Ciò significa che la prospezione dei gas del suolo può essere utilizzata in genere in ogni possibile scenario geologico prescindendo dall'esistenza di manifestazioni puntuali e talvolta sporadiche come pozzi e/o sorgenti.

Lo studio delle concentrazioni e delle associazioni tra i vari gas di origine profonda e/o mista e della loro distribuzione areale permette di capire quali processi geologici avvengono nel sottosuolo.

I primi lavori sull'applicazione del metodo di studio dei gas nel suolo, noto nella letteratura internazionale come surface soil-gas prospecting, sono stati eseguiti in Germania e nell'ex Unione Sovietica ed hanno riguardato la ricerca petrolifera in un momento in cui la conoscenza del movimento degli idrocarburi gassosi attraverso le rocce sedimentarie assunse una notevole importanza commerciale per la ricerca degli idrocarburi stessi (Laubmeyer, 1932; Sokolov, 1933; Illing, 1933; Muskat, 1946). La base teorica su cui si era sviluppato il metodo dipendeva dall'esistenza di un fenomeno conosciuto come microseepage o migrazione verticale. Nelle aree in cui erano presenti giacimenti di idrocarburi nel sottosuolo, la presenza nei pori del suolo di elevate

concentrazioni di metano ha contribuito a sviluppare tale metodologia che in seguito è stata migliorata con la misura di idrocarburi gassosi più pesanti come l'etano, ad esempio, di inequivocabile origine non biogenica (Sokolov, 1933). Negli ultimi trenta anni la letteratura internazionale ha prodotto una grande quantità di lavori sulla prospezione superficiale dei gas del suolo, basta citare i libri di Siegel (1974) e Levinson ("Application of Geochemistry to the Search of Crude Oil and Natural Gas", 1974) e le revisioni critiche di Philp & Crisp (1982) e Price (1986). Jones & Drozd (1983) suggeriscono che il fenomeno della migrazione di idrocarburi leggeri dai giacimenti verso la superficie (near-surface microseeps) rappresenta un meccanismo importante nella "vita" dei giacimenti e che, di conseguenza, l'esplorazione geochimica di superficie può costituire un valido strumento nella valutazione della presenza di potenziali serbatoi petroliferi. Inoltre, gli autori propongono un metodo empirico, basato sulla misura delle concentrazioni e sui rapporti quantitativi tra idrocarburi gassosi (metano, etano, propano e butano), per prevedere la produttività a olio o a gas di un giacimento.

Sempre rimanendo nel campo delle esplorazioni di risorse naturali, sin dal XVI secolo lo scienziato Agricola (1556) notò la presenza di emanazioni gassose attorno a depositi minerali.

Lo sviluppo dell'esplorazione mineraria, in particolare quella dell'uranio degli anni '60, diede un impulso decisivo allo studio delle specie gassose di origine endogena, e in primo luogo il radon in quanto direttamente associato alle mineralizzazioni uranifere. Tuttavia l'applicazione dello studio dei gas nel suolo alla ricerca mineraria, e in seguito anche a quella geotermica, mostra dei limiti rispetto alle applicazioni nel campo dell'esplorazione petrolifera. Uno dei problemi più critici è dovuto proprio alla natura della ricerca esplorativa nell'industria mineraria, dove spesso il campionamento dei gas risulta difficoltoso poiché viene effettuato in aree in cui affiorano rocce competenti. Inoltre, le mineralizzazioni si presentano generalmente con estensioni di piccole dimensioni e con caratteristiche più complesse di molti giacimenti di idrocarburi. Per questi motivi è necessario un campionamento di dettaglio, più lungo e dispendioso.

Rose et alii (1979) pubblicarono un libro sui metodi geochimici nell'esplorazione mineraria; in esso un intero capitolo era dedicato allo studio del comportamento e alle modalità di movimento di gas come anidride carbonica, elio, radon, metano e solfuri nel sottosuolo, e sulle eventuali relazioni con le variabili meteorologiche. Infine, McCarthy & Reimer (1986) e Klusman (1993) propongono nei loro lavori un riassunto delle possibili applicazioni della prospezione dei gas del suolo nel campo dell'esplorazione mineraria, petrolifera, geotermica e nella previsione del rischio sismico e vulcanico.

Dagli anni '70 fino ad oggi lo sviluppo dell'esplorazione geochimica, accompagnato dal miglioramento tecnologico in fase di campionamento e analisi, ha permesso l'acquisizione di numerosi dati sui processi di degassamento della Terra (Golubev et al., 1974; Gold & Soter, 1985; Durrance & Gregory, 1990; Torgersen, 1990). I primi modelli fisici di migrazione sono stati elaborati soprattutto negli studi di protezione ambientale, in particolare sulla radioattività indotta dal radon (Fleischer & Mogro-Campero, 1979; Tanner, 1980; Kristiansson & Malmqvist, 1982; 1984; 1987; Malmqvist & Kristiansson, 1984; 1985), sul problema dello smaltimento geologico di rifiuti tossici o radioattivi (Rasmuson, 1984; Hermansson et al., 1991; Rodwell & Nash, 1991) e sulla contaminazione di suoli e falde acquifere (Barber et al., 1990; McWorther, 1990).

Lo studio dei gas del suolo assume un'importanza rilevante nelle indagini strutturali, in quanto la migrazione stessa dei gas e la loro distribuzione in superficie sono controllate dalla presenza di importanti discontinuità nel sottosuolo. Queste fungono da canali preferenziali di risalita dei gas, poiché normalmente hanno una permeabilità elevata e presentano una quantità di fratture associate che permettono il passaggio di fluidi. Ovviamente l'attività tettonica può modificare la permeabilità di una roccia, e per questo motivo la prospezione dei gas del suolo è un valido metodo per dare informazioni, non solo sull'esistenza, ma anche sull'attività delle discontinuità tettoniche soprattutto nei casi in cui tali strutture non sono visibili in superficie.

Il suolo nei pressi della superficie terrestre contiene una fase gassosa la cui composizione è molto vicina a quella atmosferica; tuttavia questa composizione può variare quando vengono coinvolte piccole quantità di specie gassose che si originano a grandi profondità nella Terra. Nelle zone di faglia le rocce si presentano fratturate e con una maggiore porosità e permeabilità, pertanto è facile trovare elevate concentrazioni di gas. In particolare l'attività di una faglia può consentire una certa mobilità ai gas stessi, tanto che in corrispondenza di faglie attive la composizione dell'aria nei suoli può presentarsi arricchita sensibilmente in alcune specie gassose di origine più profonda (crostale o del mantello). Questi gas sono conosciuti nella letteratura internazionale con il termine anglofono di *fracture-bearing gases* o *fault soil gases*, e comprendono specie chimiche quali il radon, l'anidride carbonica, il metano, l'elio, l'idrogeno ed anche l'azoto.

La migrazione in superficie dei gas endogeni avviene in zone a elevata permeabilità secondaria in corrispondenza delle discontinuità tettoniche che costituiscono i principali canali di avvezione per i fluidi profondi (Wakita et al., 1980; Irwin & Barnes, 1980; Ware et al., 1985; King, 1990; Vakin et al., 1990). Dagli anni '70 questo tipo di indagine è utilizzato per identificare e cartografare faglie e/o fratture in base a due fattori: l'entità dell'anomalia di concentrazione dei gas nel suolo e la distribuzione spaziale di tali anomalie (Fridman, 1990).

I parametri che rendono problematica l'interpretazione dei dati derivanti dall'applicazione di tale metodologia d'indagine sono numerosi, poiché dipendono sia da variabili geologiche (permeabilità delle rocce, litologia, presenza di acquiferi, ecc.), sia da variabili biologiche e chimico-fisiche (Hinkle, 1994). Nonostante ciò, l'esperienza maturata in molti anni di osservazioni ha permesso di acquisire moltissimi dati in diverse situazioni geologico - strutturali, che costituiscono un'ampia casistica per la valutazione dei modelli.

Sin dal 1980, il Laboratorio di Chimica dei Fluidi del Dipartimento di Scienze della Terra diretto dal Prof. S. Lombardi ha raccolto e analizzato circa 45.000 campioni di gas del suolo, costituendo una banca dati tra le più importanti in Italia e, forse, in Europa. E' bene ricordare a questo proposito che i dati raccolti costituiscono un gruppo omogeneo in quanto i campioni sono stati prelevati tutti nel semestre estivo e tutti in aree di affioramento di formazioni argillose. I siti studiati a tutt'oggi sono indicati nella figura 1.



Figura 1 Carta dei siti studiati; in verde sono riportate le aree oggetto di campionamento, mentre i punti in rosso indicano aree con emanazioni di anidride carbonica significative.

Caratteristiche chimico-fisiche delle specie gassose studiate, loro genesi e campi di applicazione

Come accennato nelle note introduttive, la prospezione dei gas del suolo si basa sulla determinazione delle concentrazioni nell'areato, o in soluzione (acquiferi, acque marine), di composti gassosi che, data la loro genesi, possono dare indicazioni dirette o indirette su: processi geochimici, esistenza di giacimenti profondi, vie di migrazione dei gas, ecc.. Si ritiene pertanto utile introdurre alcuni cenni sui principali gas studiati e sul loro significato.

Anidride Carbonica

L'anidride carbonica (CO_2) è presente nell'atmosfera con una concentrazione di 0.039% (388 ppm), ma risulta essere mediamente più abbondante nei suoli, nelle acque sotterranee e nei fluidi di origine profonda.

La CO_2 presente negli ambienti superficiali può avere diversa origine: organica (attività batterica, respirazione degli organismi e decomposizione della materia organica) e inorganica. La CO_2 di origine inorganica può essere generata da attività antropiche, principalmente come sottoprodotto

di numerosi processi industriali e utilizzo di combustibili fossili, o da fenomeni naturali. In natura, l'anidride carbonica costituisce il principale gas emesso in aree vulcaniche e geotermiche, sia per emissione di gas endogeni, sia per termo-metamorfismo di rocce carbonatiche. Inoltre essa è prodotta anche durante i processi ossido-riduttivi di sostanze organiche e/o combustibili fossili, con particolare riferimento al processo di ossidazione del metano.

Data la sua abbondanza in natura, la CO_2 può dar luogo a giacimenti anidri o trovarsi disciolta in acquiferi profondi (acque connate, fluidi geotermici, ecc.).

I principali meccanismi di migrazione dell'anidride carbonica di origine profonda verso la superficie sono il processo di diffusione e quello di avvezione. Il primo avviene per gradienti di concentrazione delle specie gassose, con un trasporto di particelle che va dal reticolo cristallino ai pori interstiziali e, in superficie, in suoli sufficientemente permeabili. L'avvezione, invece, consiste in un trasporto di massa per gradienti di pressione ed è responsabile della migrazione dei gas dal sottosuolo verso la superficie. L'abbondanza di anidride carbonica nel sottosuolo, essa viene considerata da Kristiansson & Malmqvist (1982) un gas carrier, cioè un gas capace di trasportare delle impurità, quali elio (^4He), ^{222}Rn , idrogeno solforato e altri gas verso la superficie.

Elio

L'elio è un gas leggero, monoatomico, chimicamente inerte e fisicamente stabile. La sua bassa densità, le sue ridotte dimensioni atomiche e la bassa solubilità in acqua lo rendono estremamente mobile, nonostante sia uno dei gas più viscosi.

In natura si riconoscono due isotopi: ^3He ed ^4He ; il primo ha una genesi essenzialmente primordiale e costituisce un indicatore di flusso del mantello terrestre, mentre l' ^4He è di origine radiogenica e costituisce il prodotto del decadimento di radionuclidi di Uranio e Thorio contenuti nella crosta terrestre. Il rapporto isotopico $^3\text{He}/^4\text{He}$ è un indicatore dell'origine dell'elio nei fluidi terrestri. L'elio prodotto nella crosta, di origine radiogenica, ha un rapporto $^3\text{He}/^4\text{He} \approx 10^{-8}$, quattro ordini di grandezza più basso del rapporto di $\approx 10^{-4}$ che caratterizza l'elio di origine primordiale. L'elio che attualmente raggiunge la superficie in corrispondenza delle dorsali oceaniche ha un rapporto $^3\text{He}/^4\text{He} \approx 10^{-5}$, mentre il valore di tale rapporto nell'atmosfera è di circa 10^{-6} (Lupton, 1983).

Poiché la quantità di elio prodotta dal decadimento di elementi radioattivi è estremamente scarsa, l'esistenza di elevate concentrazioni (maggiori della concentrazione dello stesso nell'atmosfera che costituisce lo standard di riferimento) di questo gas nel suolo può essere spiegata solo con l'esistenza di elementi strutturali (faglie, fratture, altri strutturali) o di serbatoi profondi di fluidi geotermici che ne permettono la migrazione dalle sorgenti profonde verso la superficie.

La concentrazione dell'elio nell'atmosfera è stata determinata accuratamente prima da Glueckauf (1946) in 4239 ± 4 ppb e più recentemente da Holland & Emerson (1990) in 5220 ± 4 ppb.

Metano ed altri idrocarburi gassosi

Gli idrocarburi sono dei composti organici contenenti carbonio e idrogeno. Tra quelli gassosi, il metano (CH_4) è l'idrocarburo più abbondante nell'atmosfera terrestre, con una concentrazione media di 1.7 ppm. Esso può avere un'origine naturale, principalmente da reazioni organiche negli strati più superficiali del terreno, da degassamento del mantello e/o dalla presenza di giacimenti di gas naturale, petrolio o carbone.

Nonostante il breve tempo di residenza in atmosfera (circa 10 anni), il metano è circa 20-30 volte più efficace della CO_2 ad intrappolare la radiazione infrarossa, e ciò lo rende uno dei principali gas serra. Le fonti biologiche naturali di CH_4 in atmosfera, che rappresentano circa il 30% del totale, sono principalmente le aree paludose o le torbiere, e in misura minore gli oceani, alcune specie di insetti (termiti) e i ruminanti selvatici. Al contrario, le fonti antropiche costituiscono circa il 70% delle emissioni totali, e oltre la metà di queste derivano dalle risaie e dagli allevamenti di bovini.

In suoli ben aerati e con una buona connessione con l'atmosfera, il metano diminuisce da concentrazioni atmosferiche in superficie a valori generalmente inferiori a 0.5 ppm ad una profondità di circa 50-80 cm, a causa del consumo di CH_4 da parte dei batteri metanotrofici (Le Mer & Roger, 2001).

Le maggiori fonti di metano nel sottosuolo, a causa di concentrazioni anomale localizzate, sono costituite da: sorgenti superficiali, quali orizzonti anossici, ricchi di sostanza organica (torbe), discariche; sorgenti profonde, come giacimenti di carbone, petrolio e gas naturale, serbatoi geotermici, presenza di corpi mineralizzati.

L'associazione di altri idrocarburi, quali propano, etano ed etilene, è un indice importante della provenienza profonda del metano.

Ossigeno

L'ossigeno (O_2) si trova nell'atmosfera allo stato libero nelle proporzioni del 20.95% in volume e del 23% in peso. Esso è responsabile di quasi tutte le reazioni di ossidazione e partecipa attivamente alla gran parte delle reazioni geochimiche che hanno luogo negli strati più superficiali della Terra.

Le acque superficiali possono arricchirsi di ossigeno atmosferico e, circolando in profondità, possono creare un ambiente ossidante nella crosta più superficiale. Man mano che l'acqua si muove nel sottosuolo, si impoverisce gradualmente di ossigeno, ma allo stesso tempo prende in carico altri gas non atmosferici, come l'He, il CH_4 , CO e H_2S . In seguito a reazioni di ossido-riduzione si ha la formazione diretta o indiretta di CO_2 . È quindi molto comune osservare una correlazione inversa tra la concentrazione di ossigeno nei suoli e quella degli altri gas, soprattutto in relazione a quella dell'anidride carbonica. In particolare, nel caso in cui nel suolo ci sia un apporto di CO_2 unicamente di origine biologica, si nota una diminuzione della concentrazione di O_2 con un rapporto 1:1 rispetto alla CO_2 , cioè per ogni molecola di O_2 utilizzata nelle reazioni biologiche se ne produce una di CO_2 come prodotto di scarto. Nel caso di apporto endogeno di anidride carbonica, si osserva invece una diluizione.

Metodi di campionamento e interpretazione dei dati

Per una migliore comprensione dei risultati ottenuti nella prospezione dei gas del suolo effettuata, si è ritenuto utile riportare una breve descrizione sia dei metodi di campionamento sia dei metodi di interpretazione dei dati.

La prospezione dei gas del suolo consiste nella raccolta e analisi di campioni di gas dalla zona vadosa del suolo, al fine di misurarne la concentrazione.

La metodologia di campionamento adottata nella ricerca venne proposta per la prima volta negli anni '70 dall'U.S. Geological Survey del Colorado (Brady & Rice, 1977) e in seguito utilizzata presso il Laboratorio di Chimica dei Fluidi del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università "Sapienza" di Roma (Lombardi et al., 1984; 1996; Ciotoli et al., 1993;1998; Ciotoli,1997; Annunziatellis et al., 2003; Beaubien et al., 2003).

Campionamento discontinuo di gas del suolo

Il prelievo di gas dal suolo viene effettuato ad una profondità compresa tra 0.7 m e 1 m, a seconda della consistenza e dello spessore del suolo stesso, mediante l'utilizzo di sonde portatili (Fig. 2) lunghe 150 cm, costituite da un tubo cavo di acciaio dal diametro esterno di 10 mm ed interno di 4 mm.

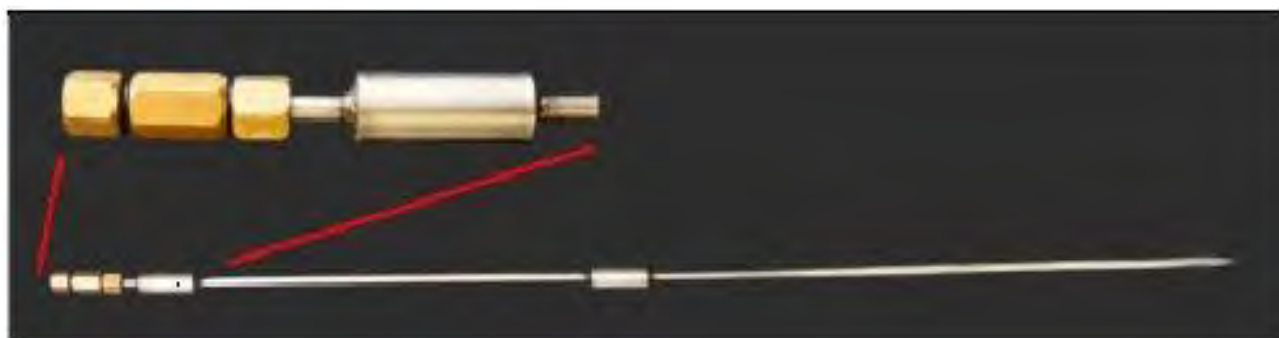


Figura 2 Sonda utilizzata per il campionamento di gas del suolo. La sonda presenta nella parte terminale fori per l'entrata dei gas e alla sommità un sistema di prelievo (vedi figura) fornito di setto impermeabile ai gas. Il gas, dopo lavaggio, viene estratto mediante una siringa di 50 cc.

La profondità di infissione della sonda è determinata, oltre che dalle caratteristiche del terreno in precedenza dette, anche dalla presenza di falde superficiali; essa comunque non deve essere mai inferiore a 60 cm, per evitare la contaminazione con l'aria atmosferica (Hinkle, 1990). I campioni di gas sono quindi introdotti in appositi contenitori (Fig. 3), costituiti da una valvola a tenuta di gas e da un cilindro d'acciaio, in cui è stato precedentemente fatto il vuoto di circa 10^{-2} mbar. I campioni prelevati vengono poi analizzati in laboratorio per gas-cromatografia o spettrometria di massa. In genere le analisi comprendono: idrocarburi gassosi, anidride carbonica, ossigeno, azoto, elio e composti dello zolfo (SO_2 , COS). In situ vengono determinate le concentrazioni di CO_2 , CH_4 , O_2 , attraverso l'utilizzo di un dispositivo per le misure all'infrarosso.



Figura 3 A sinistra, contenitori d'acciaio per la conservazione del campione; a destra, dispositivo con sensori all'infrarosso per le misure in situ di CO₂, CH₄, H₂S, H₂ e O₂.

Misurazioni del flusso di anidride carbonica

Per questo tipo di misura viene utilizzata una scatola di accumulo: una scatola in plexiglass di volume noto è posta a contatto col terreno; essa è collegata ad uno strumento con un sensore a infrarosso in grado di misurare le variazioni di concentrazione di CO₂ nell'intervallo di tempo e di memorizzare i risultati. La frequenza di campionamento è di una lettura al secondo. La miscela di gas presente nel suolo è aspirata da una pompa e convogliata nel sensore, che ne determina la concentrazione. Il sensore del flussimetro ha un range di misura che va da 0 a 3000 ppm, con un'accuratezza di 1 ppm. Le misure ottenute in questo modo vengono rielaborate con un software per ottenere i valori di flusso effettivo espresse in grammi al metro quadrato al giorno.

Analisi statistica e geostatistica di dati geochimici relativi ai gas

Al fine di formulare ipotesi sull'origine delle specie gassose rilevate nell'ambiente superficiale, i dati possono essere interpretati sia rispetto alla loro composizione sia rispetto alla concentrazione. Tra le numerose tecniche che possono essere applicate per migliorare la valutazione e l'interpretazione di questi dati, quelle maggiormente utilizzate afferiscono alla statistica classica mono e bi-variata e alla geostatistica. La prima studia la distribuzione statistica delle variabili mediante il calcolo degli indici di posizione e di dispersione, rappresentando i risultati mediante dei grafici sinottici (istogrammi, box-plot, grafici di probabilità cumulata); tali informazioni sono indipendenti dalla localizzazione geografica delle osservazioni.

La Geostatistica, invece, utilizza tecniche opportune per lo studio dei fenomeni naturali quando bisogna tener conto della dipendenza spaziale tra le osservazioni. Essa è utilizzata, inoltre, per migliorare l'efficienza della rete di campionamento, poiché quest'ultimo costituisce la fase più dispendiosa per tempo e costi. L'obiettivo principale è quello di ottenere la massima informazione

con il minimo numero di campioni. Infatti, nello studio della variabilità spaziale il campionamento può avere degli effetti molto profondi sui risultati attesi.

Durante una prospezione dei gas del suolo vengono rilevati differenti parametri, quali la concentrazione dei gas nel suolo, il flusso di esalazione di gas dal suolo, i gas disciolti nelle acque sotterranee e la composizione della fase gassosa libera presente nelle acque in superficie. I risultati delle analisi di tali parametri dipendono dalle tecniche analitiche utilizzate e dalla densità di campionamento; pertanto i dati raccolti possono essere affetti da errori di campionamento e di analisi. Inoltre, la multivariabilità dovuta al condizionamento di fattori geologici e ambientali rende l'interpretazione della distribuzione delle concentrazioni in superficie molto complessa.

In particolare, la concentrazione delle specie gassose minori e in traccia è spesso caratterizzata da un'elevata variabilità legata alla presenza di più popolazioni statistiche. Ai fini interpretativi è importante separare queste popolazioni e stabilire quali di esse appartengono ai valori di background, ai valori anomali (outliers), oppure sono errori metodologici (errori di campionamento e di analisi) (Ciotoli & Finoia, 2005). La popolazione di background comprende l'intervallo di concentrazioni "normali" di gas per una data area, e dipende dal tipo di roccia e/o suolo; le anomalie regionali sono dovute a concentrazioni di poco superiori a quelle del background, ma non riferibili a una sorgente ben identificata; le anomalie locali, infine, sono dovute a concentrazioni molto elevate di un certo gas, che si possono riferire a una sorgente ben individuata.

Analisi statistica classica

Alcune tecniche della statistica classica sono comunemente applicate per valutare le caratteristiche di base dei dati (ad esempio, statistica descrittiva e distribuzione statistica di ciascuna variabile). Questa fase viene definita come "analisi esplorativa dei dati" (angl. Exploratory Data Analysis, EDA); essa prevede l'applicazione delle analisi statistiche univariata e bivariata e dei metodi grafici per studiare le variabili indipendentemente o in rapporto con altre, per evidenziare la presenza di popolazioni diverse e per comparare i dati in un database di grandi dimensioni (Astorri et al., 2002; Ciotoli et al., 2005, 2007; Klusman, 1993).

I dati di gas del suolo raramente seguono distribuzioni normali, mentre è più frequente una distribuzione di tipo log-normale. Spesso, per ridurre l'asimmetria della distribuzione statistica delle variabili, i dati geochimici possono essere trasformati in logaritmo, in modo da migliorare l'analisi statistica.

L'analisi statistica classica è necessaria anche per definire le diverse popolazioni statistiche in un set di dati. Tradizionalmente la soglia di anomalia è definita sulla base di regole empiriche in cui vengono considerati anomali tutti i valori che superano il valore medio ($\bar{x}$) più due volte la deviazione standard (σ) (Etiope & Lombardi, 1994; Klusman, 1993; McCarthy & Reimer, 1986; Rose et al., 1979). Questo approccio, tuttavia, risulta corretto soltanto se si è in presenza di campioni appartenenti a un'unica popolazione di dati. In alcuni casi il calcolo del valore di soglia con il metodo della media più la deviazione standard può essere riduttivo, in quanto può capitare di escludere dal campo dei valori anomali alcuni dei campioni che appartengono alle anomalie regionali. Inoltre, la presenza di

outliers in un campione costituisce una popolazione aggiuntiva e influisce sul calcolo e sulla corretta interpretazione dei principali parametri statistici. Pertanto, nell'ambito degli studi ambientali, l'identificazione di tali valori dal punto di vista statistico diventa un passo fondamentale per la corretta elaborazione dei dati.

Dalla fine degli anni Novanta, per evitare soggettività nella selezione delle soglie di anomalie nella distribuzione dei dati, sono stati suggeriti diversi metodi. Alcuni autori hanno proposto l'utilizzo del Normal Probability Plot (NPP) o del Quantile-Quantile Plot (QQ Plot) per analizzare la distribuzione in termini di variabilità. La presenza di differenti popolazioni è evidenziata sia da cambiamenti di pendenza della curva, sia da lacune nella continuità della distribuzione (Fig. 11) (Sinclair, 1991; Miesch, 1981; Ciotoli et al., 2003, 2005).

Geostatistica

La geostatistica propone una serie di metodi per descrivere quantitativamente la continuità spaziale dei dati, che è una caratteristica essenziale di molti fenomeni naturali (Ciotoli & Finoia, 2005; Goovaerts, 1997; Houlding, 2000; Isaaks & Srivastava, 1989). Essa fornisce un insieme di tecniche probabilistiche con l'obiettivo di: trovare un modello che descriva la dipendenza spaziale tra le osservazioni; utilizzare questo modello per stimare i valori della variabile spaziale in punti non campionati, con un errore che descriva l'incertezza di tale stima.

In geostatistica, la modellazione di dati spaziali è realizzata attraverso il calcolo del variogramma, in cui l'incremento di variabilità tra i campioni è funzione della distanza (lag) che li separa. La mappa della varianza (o mappa del variogramma) costituisce un utile strumento per rilevare eventuali anisotropie nel set di dati. L'anisotropia si ha generalmente quando si esaminano dei fenomeni che mostrano delle proprietà direzionali (ad esempio, distribuzioni di concentrazione di un minerale lungo delle vene), per cui i valori tendono ad essere più simili in una certa direzione piuttosto che in un'altra. L'interpretazione del variogramma consiste nel trovare il modello matematico che meglio si adatta al variogramma sperimentale. I parametri del modello sono utilizzati per stimare i valori della variabile in esame nei punti non campionati mediante l'applicazione di interpolatori probabilistici (kriging, Radial Basis Function). Il prodotto finale è costituito da una mappa a isolinee (angl. contour map) che nel caso dei gas del suolo rappresenta la distribuzione spaziale delle concentrazioni delle diverse specie gassose in tutta l'area di studio (Ciotoli, 1997; Ciotoli et al., 2003, 2005, 2006; Etiope et al., 2002; Astorri et al., 2002).

Rappresentazione grafica dei dati

La rappresentazione spaziale dei dati rilevati viene fatta attraverso la costruzione di diversi tipi di mappe, tra le quali le più comuni sono le mappe a classi di valori (angl. classed-post map) e le mappe ad isolinee. Le mappe a classi di valori consentono di rappresentare i diversi punti con simboli grafici differenti (per forma, colore, dimensione) in base al valore della variabile considerata. In questo tipo

di mappe i dati vengono raggruppati in classi discrete, sulla base di parametri statistici ben precisi (ad esempio, si può far riferimento ai grafici di probabilità cumulata).

Mentre le mappe a classi di valori consentono la rappresentazione reale e discreta della distribuzione spaziale dei dati rilevati, le mappe a isolinee permettono la restituzione di un prodotto cartografico che rappresenta la variabile mediante una superficie continua stimata in tutta l'area di studio. Il problema centrale nella costruzione di una mappa a isolinee è l'introduzione di un errore della stima, che dipende essenzialmente dal metodo di interpolazione scelto. L'accuratezza della stima dipende, quindi, dall'algoritmo di interpolazione utilizzato. Solitamente gli algoritmi più utilizzati sono il kriging, il Radial Basis Function (RBF) e l'inverso della distanza (IDW).

Il kriging permette di interpolare una grandezza nello spazio, minimizzando l'errore quadratico medio. Il RBF comprende una serie di funzioni polinomiali che rendono minima la curvatura di una superficie di interpolazione; l'algoritmo tiene conto della distanza tra i punti di osservazione. L'IDW, invece, è un metodo di stima in cui si applica una media pesata in base alla distanza dal punto di osservazione; generalmente viene usato un raggio di ricerca per limitare il numero di punti utilizzati.

Risultati

Nell'area del bacino minerario del Sulcis, nei pressi dell'abitato di Carbonia è stata eseguita una prospezione dei gas del suolo in cui sono stati raccolti 423 campioni in un'area di circa 15 km² con una densità di campionamento di circa 28 campioni/km² (Figura 4). Il campionamento è stato eseguito in due valli allungate in direzione circa N-S e localizzate tra la città di Carbonia e la costa occidentale della Sardegna. In particolare la prospezione è stata organizzata nel modo seguente:

- un campionamento secondo 6 transetti con direzione E-W di circa 2 km di lunghezza e 0,5 km di ampiezza nella valle nei pressi dell'abitato di Carbonia; i transetti sono stati disposti in modo da ottenere una distribuzione uniforme dei campioni lungo tutta la valle.
- un campionamento secondo 3 profili E-W della lunghezza di circa 2 km e distanziati circa 1 km in direzione N-S. Quest'ultima area era già stata interessata da un campionamento di gas del suolo a scala regionale, e di estremo dettaglio, nel 2009.

Le ragioni di tale strategia di campionamento sono le seguenti: la presenza di uno spessore di suolo tale da consentire l'infissione della sonda di campionamento; la presenza di faglie con direzione principale circa N-S; la necessità di ampliare l'area di campionamento per meglio identificare la baseline all'interno dell'area di studio.



Figura 4 Punti di campionamento e principali lineamenti tettonici.

Analisi statistica esplorativa dei dati rilevati (EDA)

Statistica Descrittiva SOIL GAS SARDEGNA 2014													
	N	Mean	GM	Median	Min	Max	LQ	UQ	P10	P90	Q-Range	SK	Std.Dev
CO ₂ %	421	1.68	1.17	1.31	0.02	8.44	0.61	2.32	0.33	3.63	1.71	1.50	1.38
FluxCO ₂ g/m ² /d	407	23.01	8.89	8.46	0.52	963.7	4.11	18.0 3	2.23	34.7	13.92	9.34	76.77
He ppm	421	5.95	5.40	5.17	4.30	98.17	5.02	5.26	4.76	5.38	0.24	10.94	5.91
CH ₄ ppm	421	2.51	1.51	1.37	0.35	69.82	1.00	1.88	0.79	2.60	0.88	7.75	6.50
Etano ppm	421	0.03	-	0.02	0.00	0.97	0.02	0.03	0.01	0.04	0.01	18.50	0.05
Propano ppm	420	0.03	-	0.03	0.00	0.20	0.02	0.04	0.01	0.06	0.02	2.57	0.03
O ₂ %	420	20.1	20.0	20.6	10.0	22.2	19.6	21.2	18.2	21.6	1.51	-2.20	1.66
N ₂ %	420	78.3	78.3	78.4	67.6	82.9	77.7	79.0	76.9	79.8	1.28	-1.01	1.29
Rn kBq/m ³	54	12.1	8.6	10.0	1.0	42.00	5.00	17.0	2.00	25.0	12.00	1.13	9.30

Tabella 1 Principali indici statistici per le specie gassose analizzate.

La tabella I riporta i principali indici statistici, che sono, da sinistra: Numero di campioni, Media, Media Geometrica, Mediana, Minimo, Massimo, Quartile Inferiore, Quartile Superiore, Percentile 10%, Percentile 90%, Range interquartilico, skewness e Deviazione Standard.

L'analisi dei parametri statistici riportati nella tabella permette di formulare alcune considerazioni preliminari sulla distribuzione statistica delle variabili considerate. La CO₂ mostra una media di 1.68 % ed una mediana e media geometrica di 1.31 % e 1.17 %; la congruenza tra media geometrica e mediana suggerisce che siamo in presenza di una variabile con una distribuzione log-normale (da verificare con il grafico di probabilità cumulata). Il range di variabilità non è molto ampio, e la deviazione standard pari a 1.38 % indica una distribuzione molto simile ad una distribuzione Gaussiana.

Per quanto riguarda il flusso di CO₂ si può notare un netta differenza tra il valore medio (23.01) e la mediana (8.46) e la media geometrica (8.89). La similitudine fra mediana e media geometrica fa ipotizzare anche per il flusso di CO₂ una distribuzione statistica di tipo log-normale.

L'esame dei quartili e dei percentili 10% e 90% relativi all'elio, suggeriscono una distribuzione dei valori più meno simmetrica intorno alla media (Gaussiana), come in genere accade per questa variabile essendo la misura riferita a quella dell'aria. La presenza di alcuni valori estremamente anomali tende a schiacciare la distribuzione che mostra quindi una sensibile coda verso destra. (Figura 5c) Il metano presenta una media di 2.51 ppm, valore molto maggiore rispetto a quello di mediana e media geometrica, indice di una distribuzione che risente dei valori anomali. Il suo valore

massimo riscontrato, in effetti, è circa quaranta volte il valore atmosferico di riferimento. Il valore minimo risulta essere molto al di sotto del valore atmosferico a causa dei batteri metanotrofici che normalmente nel suolo consumano questa specie gassosa dando come prodotto di scarto anidride carbonica. Da notare la presenza di idrocarburi leggeri superiori, come etano e propano, di origine non biologica, che seppur in quantità ridotta si trovano spesso associati al metano.

Anche i parametri statistici del radon fanno ipotizzare per questa specie gassosa una distribuzione vicina a quella log-normale.

Statistica descrittiva (ITALIA)													
	N	Mean	Media n	GM	Min	Max	LQ	UQ	P10	P90	Q- Range	SK	Std.Dev.
He ppm	4188 4	22.07	5.30	5.49	1.20	10325.60	5.18	5.47	5.01	5.75	0.29	19.34	306.93
Rn kBq/m ³	1734 8	134.3	18.50	17.44	0.10	75800.00	7.40	43.00	2.67	83.00	35.6	26.80	1632.46
CO ₂ %	2065 6	2.47	0.92	0.89	0.03	100.00	0.43	1.88	0.19	3.59	8.24	8.49	8.24

In tabella 2, sono riportati i valori dei principali indici statistici di elio, radon e anidride carbonica per tutti i campioni raccolti nell'Italia centro-meridionale in oltre 30 anni di ricerca dal Laboratorio di Chimica dei Fluidi dell'Università "La Sapienza" di Roma. Si ritiene interessante il confronto dei parametri statistici riportati nelle due tabelle, soprattutto per una migliore definizione della baseline di un sito. Il database, costituito da oltre 41.000 campioni, può fornire importanti informazioni utili per l'interpretazione della presente ricerca. Poiché il database nazionale comprende valori misurati in diversi scenari geologici, qualora si debba definire un valore di baseline, dal punto di vista statistico è più corretto effettuare i confronti utilizzando come parametro la mediana, il cui valore, a differenza della media, non è influenzato dai valori anomali che sono sicuramente caratteristici di un determinato scenario piuttosto che di un altro. I valori della mediana calcolati per elio e radon misurati nel Sulcis risultano inferiori ai valori mediani calcolati dal database italiano. Per la CO₂ il valore della mediana calcolata per i dati del Sulcis risulta leggermente superiore ma rientra nel valore dell'errore standard della media (0.06). Ciò permette di concludere che la baseline della CO₂ per il Sulcis risulta simile e confrontabile con quella nazionale.

Anche gli indici statistici di dispersione (SK e St.Dev) calcolati per il Sulcis, mostrano valori sensibilmente più bassi rispetto a quelli del database nazionale, ciò conferma l'omogeneità del comportamento delle variabili nel Sulcis rispetto ad una più elevata eterogeneità del database nazionale legata alla presenza di diversi scenari geologici.

Nella figura 5 sono riportati i grafici di probabilità cumulata per le diverse specie gassose.

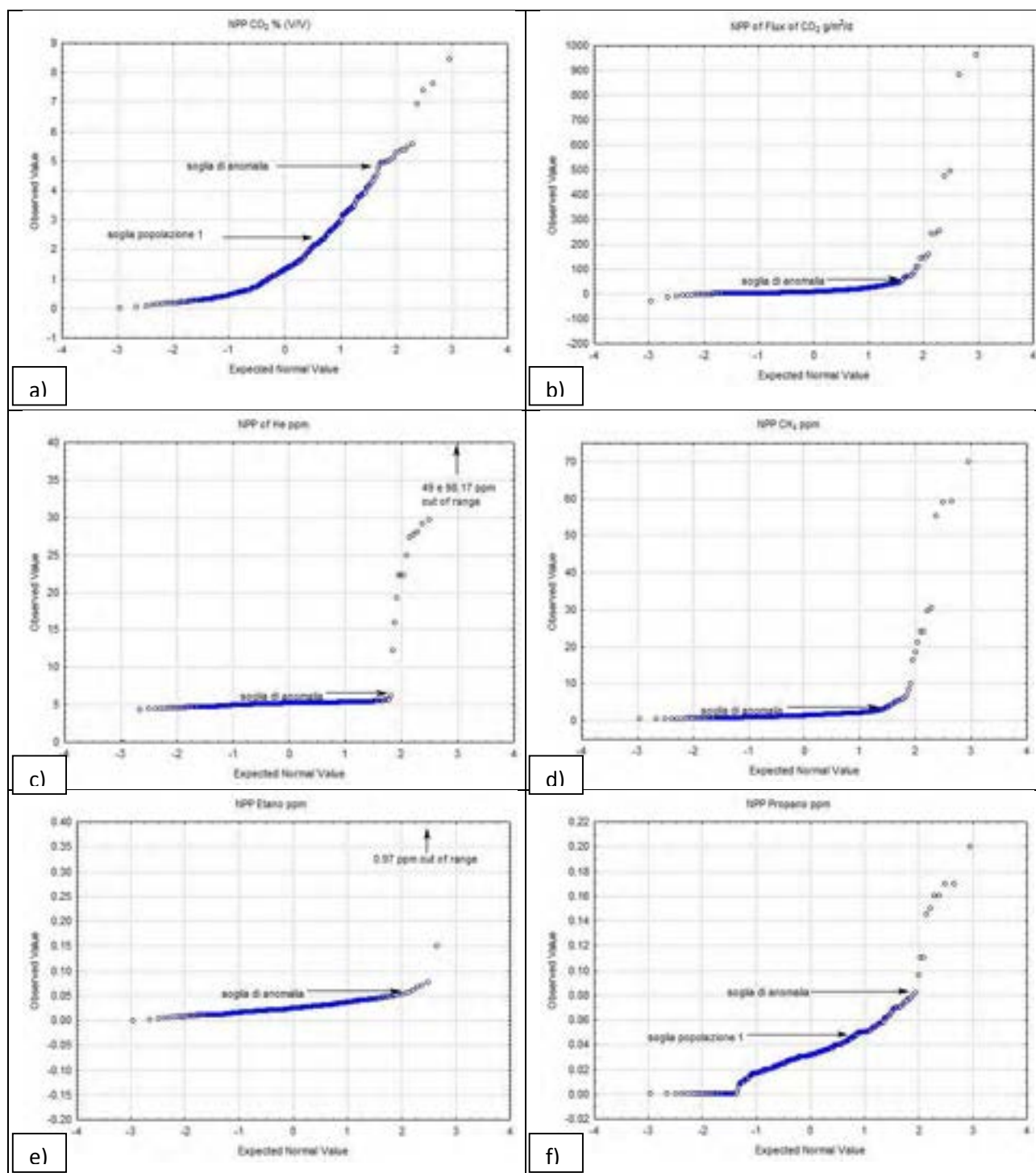


Figura 5 Grafici di probabilità cumulata (NPP) per le specie gassose analizzate.

Il grafico di probabilità cumulata della CO₂ (Figura 5a) mostra la presenza di due popolazioni, la prima tra 0% e 2.3%, e la seconda da 2.3% a 5%, mentre valori superiori sono considerati anomali. La presenza di due popolazioni può essere legata, in questo caso, a differenti tipi di suolo, alla presenza o meno di vegetazione, e all'intensità dell'attività biologica. Per quanto riguarda il flusso di CO₂, il grafico di probabilità cumulata (Figura 5b) conferma il carattere skewed della sua

distribuzione e ci da informazioni sull'esistenza di due popolazioni, una di background con valori fino a $50 \text{ g/m}^2/\text{d}$ e una anomala con valori fino a quasi $1000 \text{ g/m}^2/\text{d}$. Anche l'NPP dell'elio mostra chiaramente l'esistenza di due popolazioni, con la soglia di anomalia fissata intorno a 5.3 ppm, valore molto vicino alla sua concentrazione atmosferica. La distribuzione del metano (Figura 5d) risulta essere molto simile a quella dell'elio, con la maggior parte delle misure a formare la popolazione di background con soglia di anomalia intorno ai 2.5 ppm, mentre risulta però essere più graduale il passaggio ai valori anomali con una presenza di punti intermedi maggiore rispetto a quelli che caratterizzano la distribuzione dell'elio. L'NPP dell'etano (Figura 5e) ci mostra invece una distribuzione per questa specie gassosa molto raccolta con la presenza di una popolazione di background che praticamente raccoglie al suo interno tutti i valori misurati ad eccezione di due punti invece fortemente anomali (outliers). Molto interessante, invece, la distribuzione del propano, idrocarburo leggero di sicura origine non biologica, che mostra la presenza di tre popolazioni, con soglie a 0.05 e 0.08 ppm e un discreto numero di valori anomali (Figura 5f).

L'analisi degli NPP consente di riconoscere il tipo di distribuzione statistica, nonché la presenza di più distribuzioni statistiche; tuttavia, essendo un'analisi monovariata non consente di valutare l'origine dei valori anomali riscontrati. In assenza di analisi isotopiche, è possibile formulare delle ipotesi sull'origine della CO_2 nell'area mediante la costruzione di grafici binari che mettono in correlazione la CO_2 con le altre specie gassose analizzate. In particolare, il grafico $\text{N}_2\text{-O}_2$ vs CO_2 costituisce un buon metodo per valutare la presenza di un apporto di CO_2 , oltre a quello tipico dell'ambiente superficiale, che porta ad un incremento della CO_2 a causa del consumo di O_2 (in rapporto 1:1) da parte dell'attività biologica. L'azoto non partecipa a questo tipo di processo biologico superficiale e pertanto presenta una concentrazione stabile pari a quella atmosferica.

La figura 6 mostra il grafico $\text{O}_2\text{-N}_2$ vs CO_2 per il bacino del Sulcis, in particolare esso mostra i rapporti tra la CO_2 e le due specie gassose più abbondanti (O_2 e N_2). L'analisi del trend riportato nel grafico mette in evidenza un processo legato all'attività biologica superficiale che provoca un consumo di O_2 con conseguente produzione di CO_2 (in rapporto quasi 1:1), tale processo non influenza le concentrazioni di N_2 che rimangono costanti intorno al valore atmosferico.

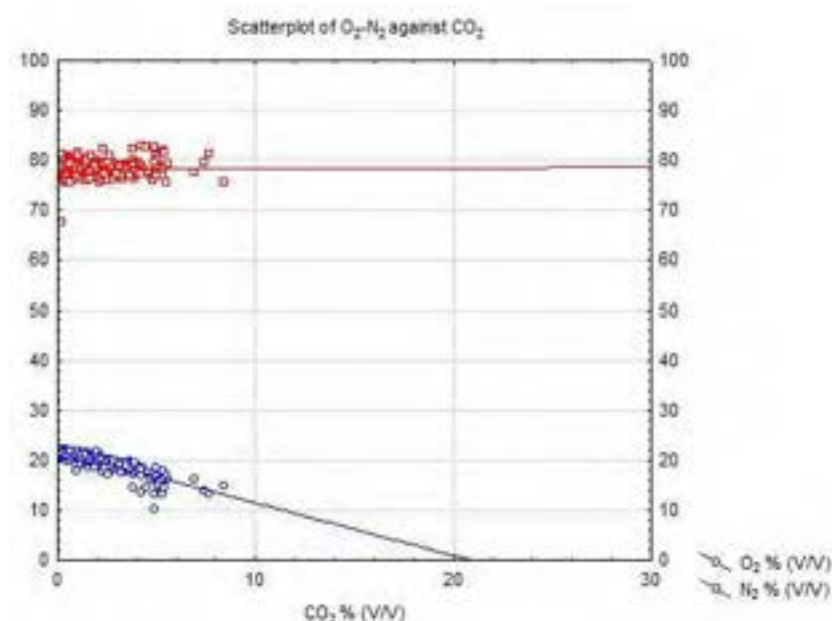


Figura 6 Scatterplot O2-N2 against CO2. Questo tipo di grafico dà indicazioni circa l'origine della CO2.

Analisi esplorativa spaziale dei dati (ESDA)

Nell'interpretazione dei dati riguardanti fenomeni naturali, la sola statistica descrittiva non è sufficiente a comprendere le relazioni esistenti tra le diverse popolazioni statistiche. Per questo motivo è necessario correlare dal punto di vista spaziale le variabili, al fine di identificare l'omogeneità/disomogeneità della distribuzione, la presenza di aree anomale o di anisotropie. Per questo motivo, dopo aver identificato le soglie di anomalia con l'ausilio della statistica descrittiva e dei NPP, si è passati all'analisi spaziale dei dati mediante la costruzione di mappe di distribuzione che permettono di identificare aree a concentrazione anomala, che costituiscono un indizio di una maggiore permeabilità dei terreni. Ovviamente per realizzare le mappe la distribuzione dei punti di campionamento deve essere il più omogenea possibile, e ci deve essere una buona copertura di tutta l'area sulla quale si vuole interpolare il dato, affinché il risultato sia coerente con i valori reali. Per tali motivi, le mappe sono state realizzate solo per la piana in cui risiede la città di Carbonia, mentre nella pianura più a ovest, dove il campionamento è stato realizzato con 3 profili E-W molto distanti fra loro, ci si limita all'analisi dei valori di CO₂ con una rappresentazione a classed-post map. Inoltre in tutte le figure sono state riportate le faglie principali della zona, prese dalla Carta Geologica del Bacino Carbonifero del Sulcis scala 1:25.000 edita dalla Carbosulcis SPA, al fine di poter correlare le anomalie superficiali con le zone a maggiore permeabilità.

Sono quindi state realizzate delle contour map per le specie gassose più significative per la piana di Carbonia e dei profili a classed-post map per la piana più a ovest (abitato di Matzaccara). Per la costruzione delle prime è stato utilizzato come metodo di interpolazione il Radial Basis Function. Di seguito vengono riportate le descrizioni delle mappe per ogni singola specie gassosa.

Anidride carbonica

La contour map delle concentrazioni di CO₂ (% V/V) (Figura 7) evidenzia due zone anomale principali poste al centro e nel settore meridionale della piana di Carbonia. Sono di tipo spot e seguono abbastanza bene i principali elementi tettonici rilevati. I valori massimi di queste anomalie si aggirano intorno all'8%. Anche nella zona Nord della mappa sono presenti delle anomalie, ma di scarsa entità.

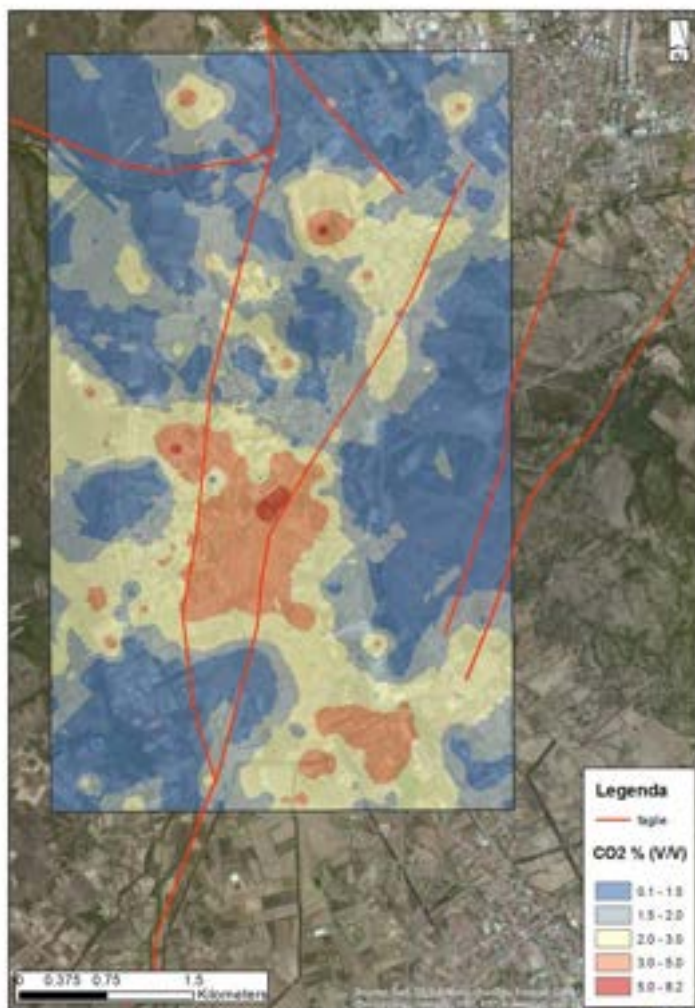


Figura 7 Contour map della CO₂ nella valle di Carbonia.

Elio

La mappa a isolinee dei valori di concentrazione dell'He nel suolo, espressi in ppm, ci mostra la presenza di 5 zone anomale con la classica geometria spot, e con un alone di dispersione dell'ordine delle centinaia di metri (Figura 8). Le anomalie sono concentrate nella parte meridionale della mappa, dove tra l'altro seguono molto bene i principali lineamenti tettonici. L'anomalia nella parte nord occidentale della mappa, invece, è leggermente spostata verso W rispetto alla faglia più vicina.

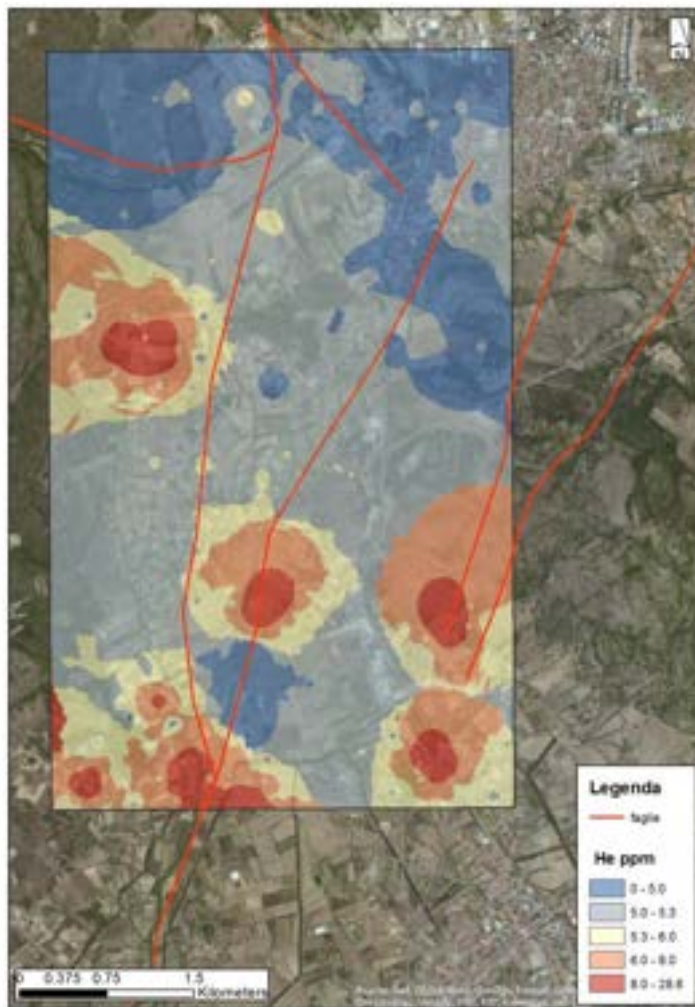


Figura 8 Mappa a isolinee dell'He.

Metano

La contour map del Metano evidenzia, in rosso, la presenza di 3 zone anomale principali (Figura 9). Le due zone anomale arealmente più grandi sono dislocate nel settore meridionale, sono di tipo spot con raggio di dispersione dell'ordine delle centinaia di metri. Entrambe seguono molto bene i principali allineamenti tettonici del settore meridionale. La terza zona anomala si trova all'estremo Nord della mappa, ed è situata in una zona di intersezione fra le faglie presenti in quel settore.

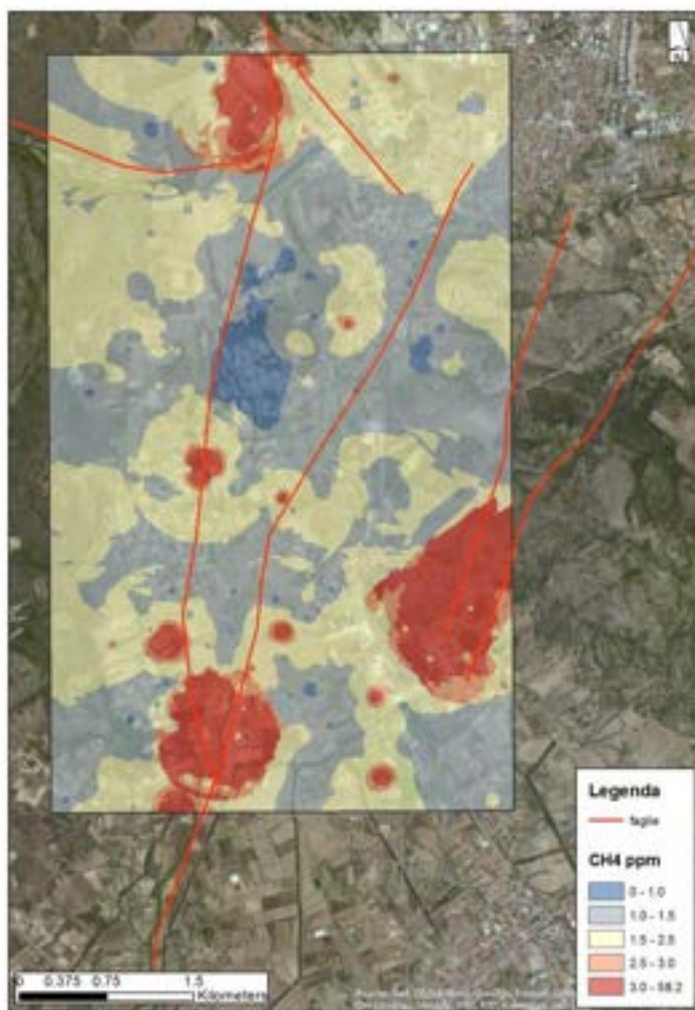


Figura 9 Contour map del CH4.

Propano

La contour map del propano evidenzia la presenza di lievi anomalie (valore massimo 0.2 ppm) dislocate principalmente lungo le faglie che caratterizzano la valle (Figura 10). Anche questa specie gassosa mette in evidenza delle zone anomale nel settore meridionale, e, come già accennato precedentemente, si trova spesso associata con il metano.

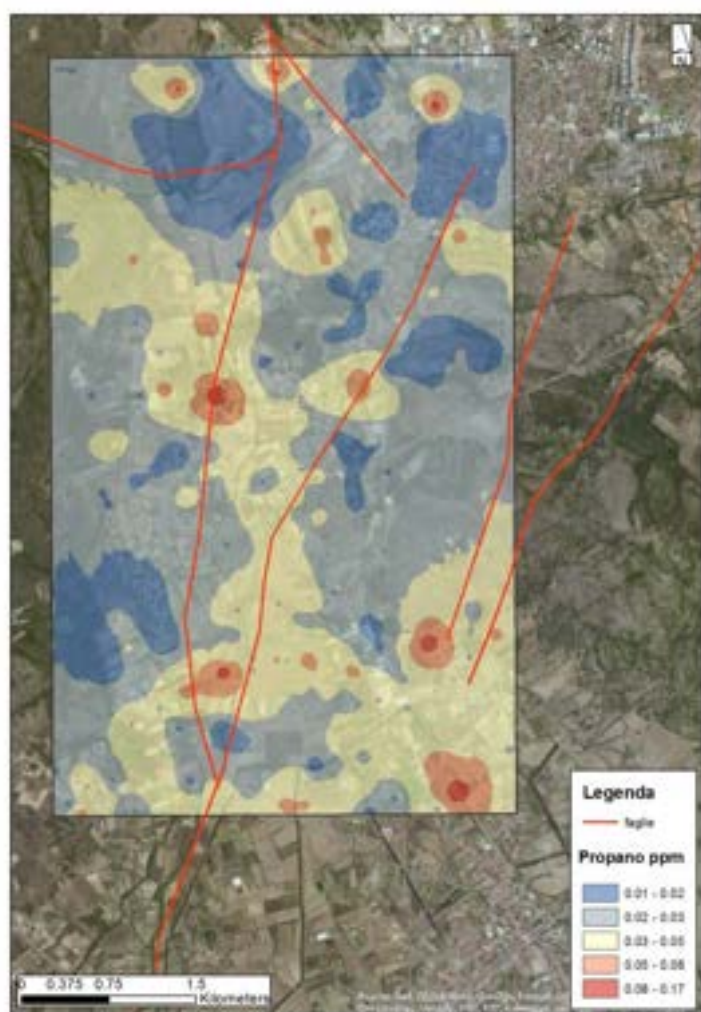


Figura 10 Mappa a isolinee del Propano.

Classed-post map della CO₂

Nella seconda valle dove sono stati eseguiti i 3 profili, ad W della valle di Carbonia e nei pressi dell'abitato di Matzaccara, è stata elaborata una mappa a classe di valori per la sola CO₂. I valori massimi per questa specie gassosa in questo settore si aggirano intorno al 5%. Dall'analisi della distribuzione spaziale dei valori anomali lungo i tre profili E-W nella figura 11 possiamo notare la buona corrispondenza di questi ultimi con la faglia posta più a E. Nella zona W della mappa invece, le anomalie sono dislocate rispetto alla faglia segnalata sulla carta.

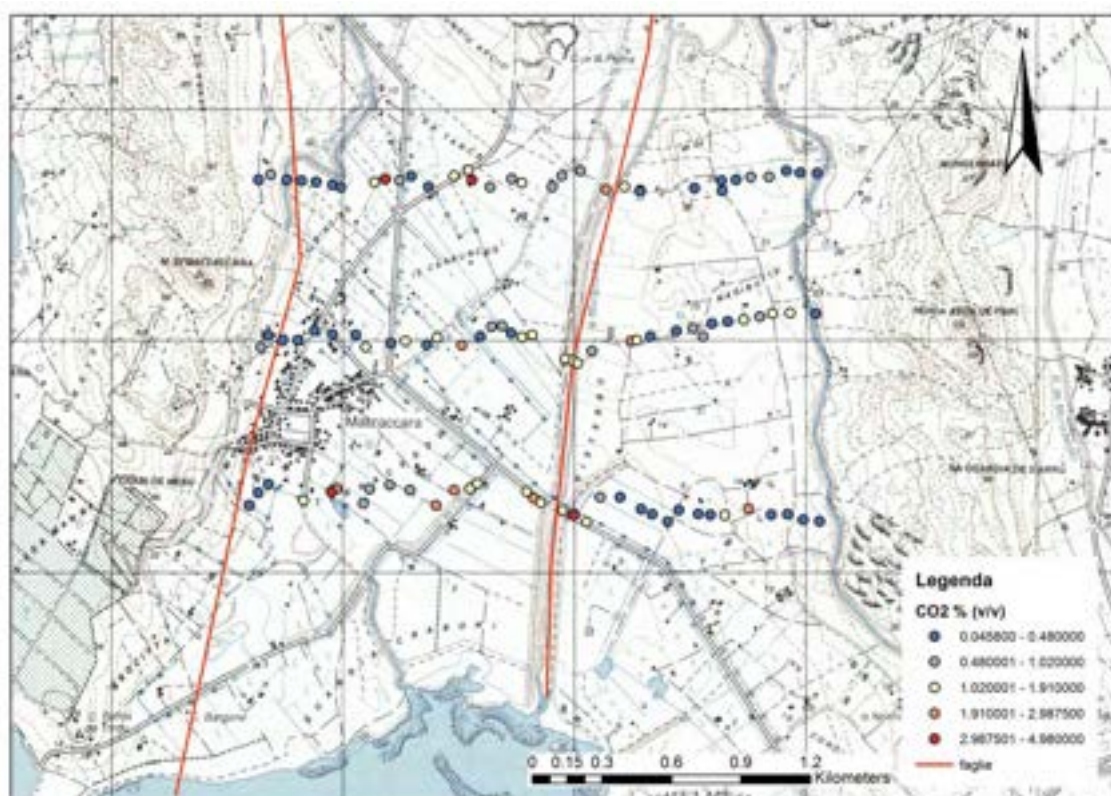


Figura 11 Classed-post map della CO₂ nella valle dell'abitato di Matzaccara.

Lo stesso grafico a classe di valori per la concentrazione di CO₂, in 3D, è stato realizzato anche per il settore orientale, dove risiede l'abitato di Carbonia, lungo 4 profili. I punti costituenti questi profili sono stati estrapolati arbitrariamente dalla contour map della CO₂, hanno direzione E-W e sono posti a differenti latitudini. Il risultato mette in evidenza i picchi della CO₂ lungo la valla e la loro buona corrispondenza con le faglie segnalate.



Figura 12 3D Classed-post map della CO₂ nella valle di Carbonia

Inoltre, sovrapponendo la contour map di una determinata specie gassosa con una o più classed-post map di altre specie gassose, è possibile fare ulteriori considerazioni come valutare la corrispondenza spaziale dei valori anomali dei differenti gas.

Nella Figura sottostante alla contour map della CO₂ (% V/V) sono sovrapposti i valori puntuali anomali di flusso di CO₂ maggiori di 150 g/m²/d (Figura 13a). Questo confronto ci permette di individuare una zona ad alto flusso di CO₂ nel settore nord orientale della mappa che non ha buona corrispondenza con i valori anomali di concentrazione di CO₂, ma che deve essere assolutamente tenuto in considerazione nella predisposizione di un sistema di monitoraggio in un potenziale sito di stoccaggio della CO₂. La ragione di una non buona corrispondenza fra questi due misure dello stesso gas sembrerebbe legata, in questo caso, a una eccessiva permeabilità del suolo che non permette accumuli di CO₂ al suo interno e che invece ne favorisce la risalita ed il degassamento superficiale.

Nella figura 13b, invece, abbiamo la contour map della CO₂ associata a valori anomali puntuali di He e metano (entrambi con concentrazioni maggiori di 6 ppm). In questo caso abbiamo una buona correlazione per le due specie gassose sia con la CO₂ che con i principali lineamenti tettonici.

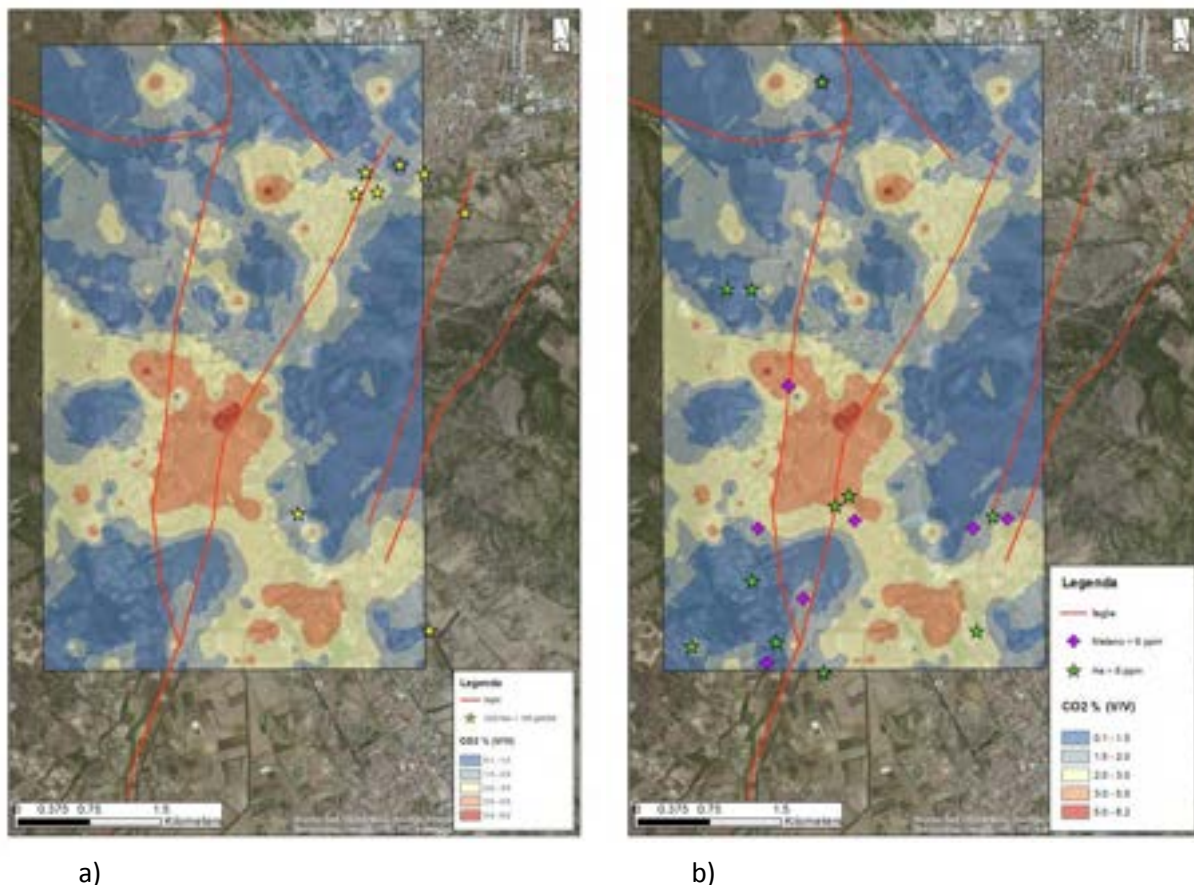


Figura 13 Contour map della CO₂ sovrapposta a classed post map di Flusso di CO₂ (13a) e He e CH₄ (13b)

Sviluppi futuri

Per quanto riguarda il monitoraggio in discontinuo i possibili sviluppi futuri sono i seguenti:

- ✓ Ampliare ulteriormente l'area campionata, tenendo conto della presenza di suolo, in direzione WSW dalla valle di Carbonia verso il mare;
- ✓ Aumentare la densità di campionamento nelle zone anomale identificate nell'ultima campagna, al fine da poterne meglio definire la geometria e l'alone di dispersione;
- ✓ Effettuare delle analisi isotopiche in punti anomali strategici per ogni specie gassosa di interesse (He e CO₂) per poter definire l'origine di tali gas e confermare le ipotesi discusse nel paragrafo dei risultati.

Monitoraggio continuo

Installazione stazioni “Rilancio”, “Sughereto”, “Cane morto”

I dati ottenuti nel monitoraggio continuo dei siti denominati “Sardegna” (Littoria, 39°10’54” N, 8°27’52” E), “Sardegna 1” (Monte Ulmus, 39°9’51” N, 8°27’45” E), “Sardegna 2” (Matzaccara, 39°8’12” N, 8°27’27” E) hanno permesso di acquisire importanti informazioni per la determinazione della baseline. Con l’installazione di queste stazioni si è inoltre potuta verificare la realizzabilità di sensori distribuiti a basso costo con trasmissione real-time per il monitoraggio ambientale. Quando non è necessario accorgersi tempestivamente delle variazioni dei parametri chimico-fisici monitorati, si può preferire l’installazione di sonde con batterie interne e datalogger. L’installazione di sonde di questo tipo ha un minor impatto ambientale e un basso costo. Le sonde sviluppate dal Laboratorio di chimica dei fluidi per il monitoraggio della CO₂ possono acquisire continuamente, senza bisogno di interventi per un periodo di circa 5 mesi con un campionamento ogni ora.

Per meglio comprendere la distribuzione delle concentrazioni nel suolo si è deciso di ampliare l’area di indagine con monitoraggio continuo utilizzando queste sonde. In accordo con ENEA e Carbosulcis, la scelta è ricaduta su una zona posta a nord-ovest rispetto al posizionamento delle stazioni precedenti intorno alla discarica per lo stoccaggio di ceneri della centrale Enel. La decisione è stata guidata dalla necessità di indagare meglio le variazioni di concentrazioni a valle e a monte della discarica. La presenza di pozzi utilizzabili preesistenti, messi a disposizione dalla Carbosulcis, ha reso il posizionamento delle sonde più semplice ed economicamente vantaggioso.



Figura 14. Posizionamento delle sonde nei piezometri

Il 25 settembre 2013 sono state completate le

operazioni di installazione di tre nuove sonde nei punti denominati “Rilancio” (39°12’57” N, 8°25’59” E), “Cane morto” (39°12’7” N, 8°26’17” E) e “Sughereto” (39°12’26” N, 8°26’45” E). Le tre sonde sono state posizionate rispettivamente ad una profondità di 3m, 7m e 30m. Al momento del posizionamento nessuna delle 3 sonde risultava sommersa. I piezometri di nuova costruzione con

un diametro di 3,5" sono stati chiusi con appositi lucchetti. Le sonde sono state programmate per registrare dati di CO₂ e temperatura ogni ora.



Figura 15. Posizione sonde "Rilancio", "Cane morto", "Sughereto"

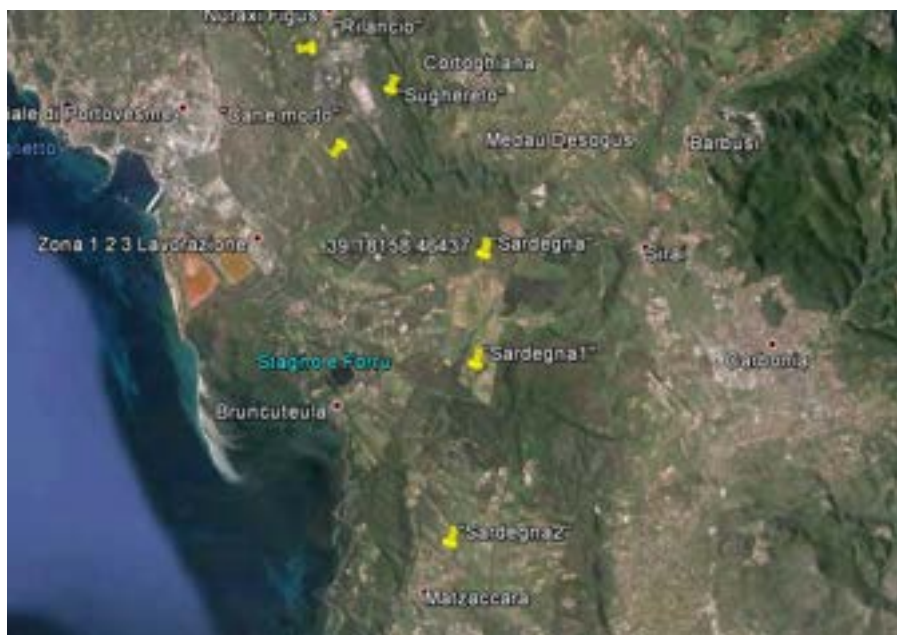


Figura 16. Punti di campionamento dell'intera area

Prima fase di monitoraggio

Il 23 maggio 2014 si è provveduto al recupero delle 3 sonde per una ri-calibrazione e sostituzione delle batterie. Il pozzetto posizionato nel punto denominato “Sughereto” risultava aperto con lucchetto tagliato e la sonda, posizionata ad una profondità di 30m, rubata. L’ultimo download dei dati è avvenuto il 09/12/2013, quindi i dati del monitoraggio continuo per questo punto, coprono un periodo di circa 1.5 mesi. Le altre due sonde risultavano integre.

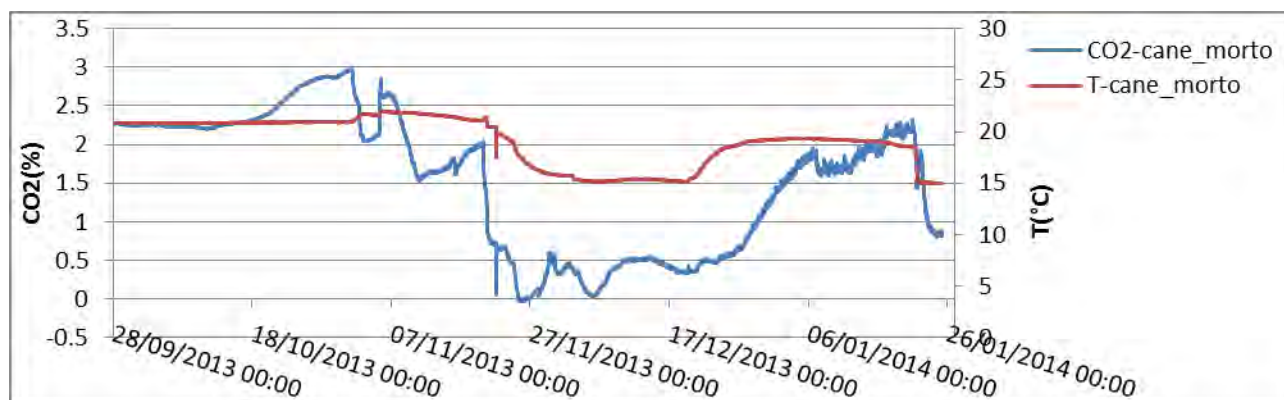


Figura 17. Andamento CO₂ e Temperatura sonda cane morto

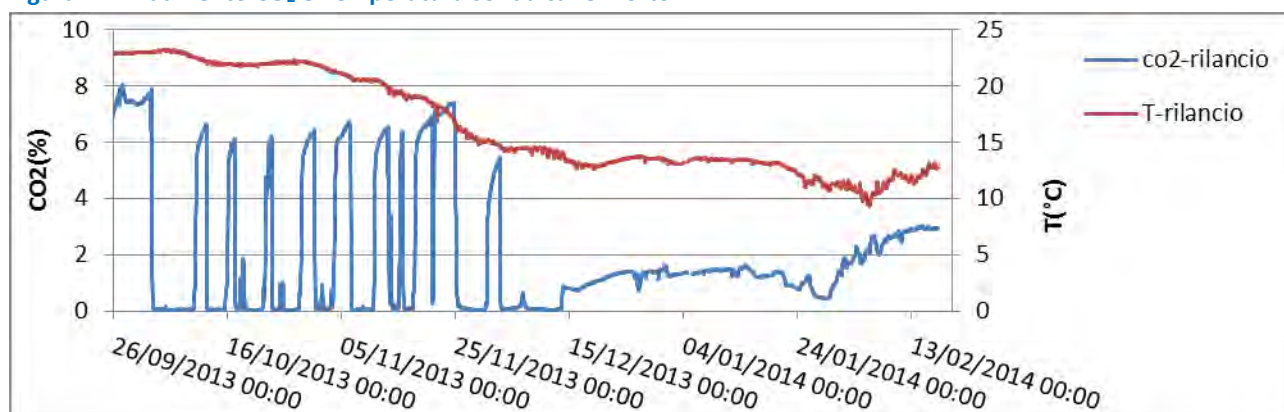


Figura 18. Andamento CO₂ e Temperatura sonda rilancio

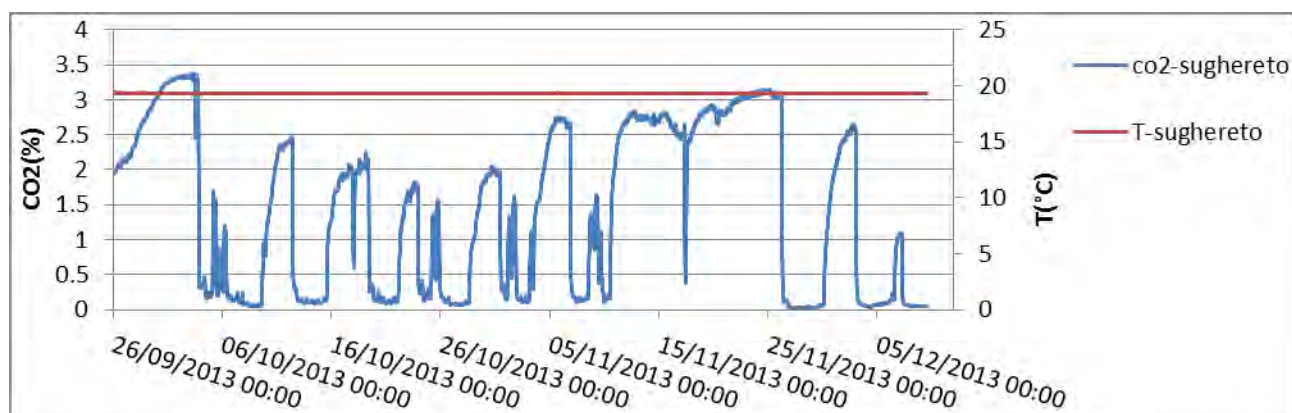


Figura 19. Andamento CO₂ e Temperatura sonda sughereto

Dall'analisi dei dati della stazione "cane morto" emerge che le concentrazioni di CO₂ sono maggiori nel periodo caldo (2-3%) con una temperatura sopra i 20°C e minori nel periodo freddo, quando la temperatura scende intorno ai 15°C e l'attività biologica è minore, confermando l'origine superficiale della CO₂ misurata.

Le stazioni di "sughereto" e "rilancio", mostrano un comportamento anomalo. Le due stazioni sono posizionate ad una distanza di 1.5 Km con un dislivello di 27m ed alimentazione a batteria interna. Le due sonde sono totalmente indipendenti tra loro. Se analizziamo in dettaglio i dati, notiamo che entrambe le sonde hanno registrato oscillazioni di CO₂ che variano da concentrazioni atmosferiche fino al 6.5% per la stazione "rilancio" e 2.1% per la stazione "sughereto". I dati mostrano improvvise crescite e rapide cadute delle concentrazioni, che avvengono simultaneamente con periodo di 6-7 giorni per circa due mesi da ottobre a dicembre 2013.

Come ci si aspettava, per la stazione di "sughereto" posta a 30m di profondità la temperatura rimane molto stabile a 19.3 °C, mentre per la stazione di "rilancio", posizionata a 3m di profondità le variazioni di temperatura sono influenzate dalle condizioni atmosferiche.

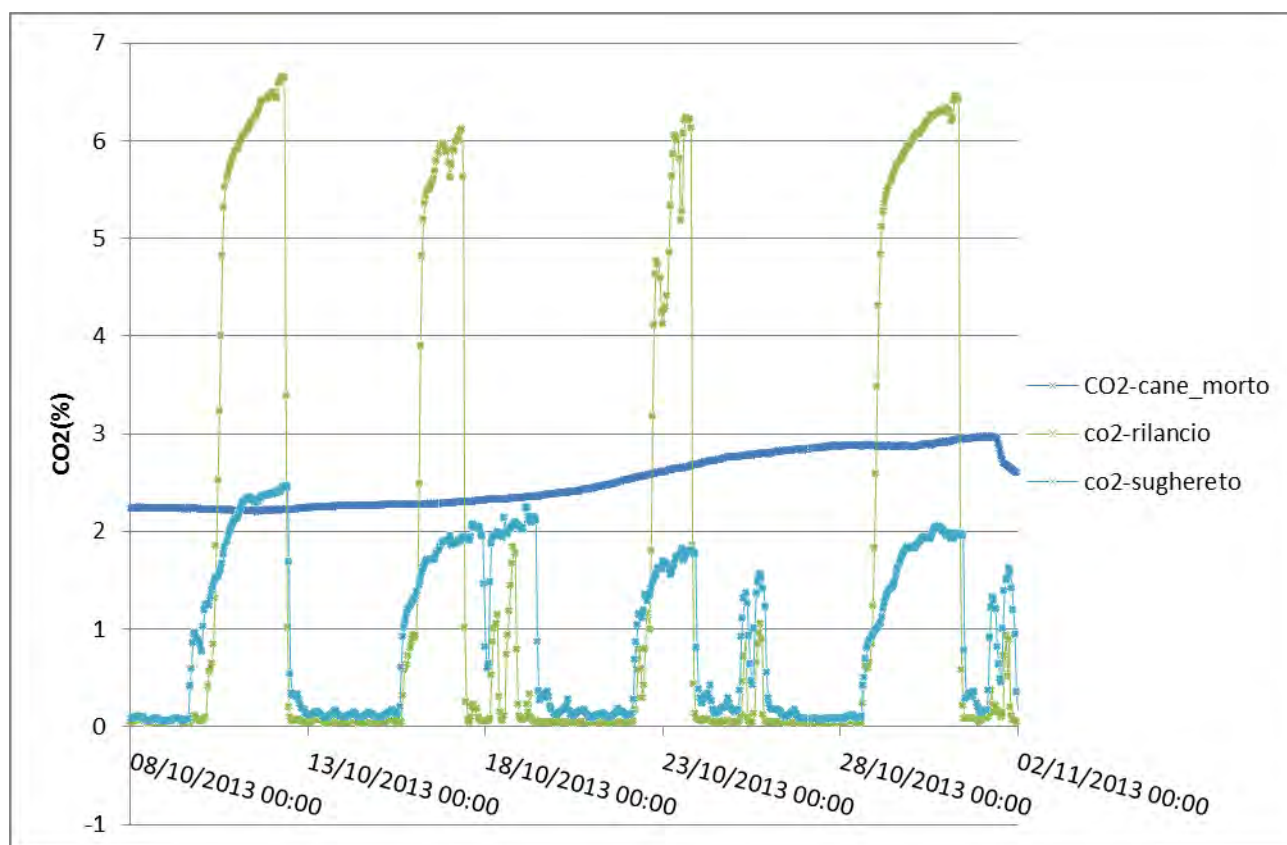


Figura 20. Dettaglio dell'andamento delle concentrazioni di CO₂ nei punti di campionamento

Seconda fase di monitoraggio

Il 16 e 17 luglio 2014 sono state riposizionate tre nuove sonde nei punti denominati “Rilancio”(39°12'57" N, 8°25'59" E), “Cane morto”(39°12'7" N, 8°26'17" E) e “Sughereto”(39°12'26" N, 8°26'45" E). Le tre sonde sono state collocate rispettivamente ad una profondità di 1m, 4m e 44m. Una quarta sonda è stata posizionata a Matzaccara (39°8'12" N, 8°27'27" E) a 3m di profondità dove precedentemente si era verificato il furto dell'intera stazione di monitoraggio con trasmissione gprs dei dati e pannello solare. Al momento del posizionamento solamente la sonda di Matzaccara risultava sommersa.

Questa nuova generazione di sonde presenta, oltre ad un minore assorbimento di corrente che può estendere a più di 6 mesi gli intervalli di recupero e sostituzione delle batterie, una connessione bluetooth per il download dei dati senza necessità di collegamento via cavo, attivabile con switch magnetico, un ingresso dedicato per un elettrodo pH o redox ed una memoria flash. In questa nuova versione, si è ridotta la tensione di alimentazione, in modo tale da poter utilizzare una sola cella litio da 3.6V/13Ah anziché due in serie da 3.6V/7.2Ah come nella versione precedente, riducendo i costi e l'ingombro.

Il 30 settembre 2014 sono state recuperate le 4 sonde e si è effettuato il download dei dati. Le sonde saranno riportate in laboratorio per una ri-calibrazione e cambio batterie prima di essere nuovamente riposizionate.

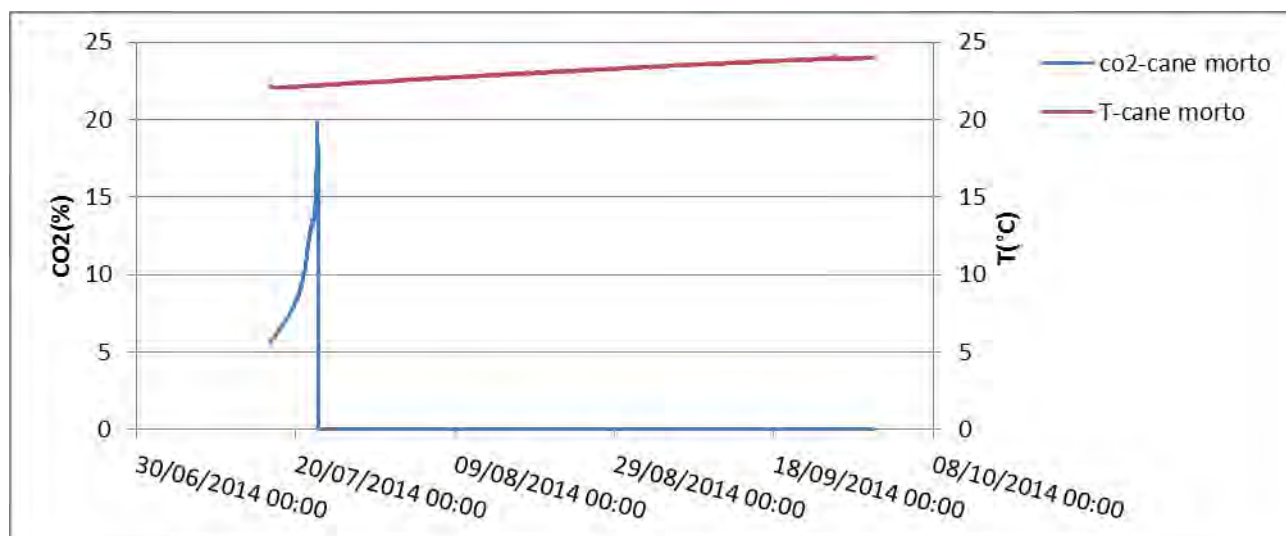


Figura 21. Andamento CO₂ e Temperatura sonda cane morto

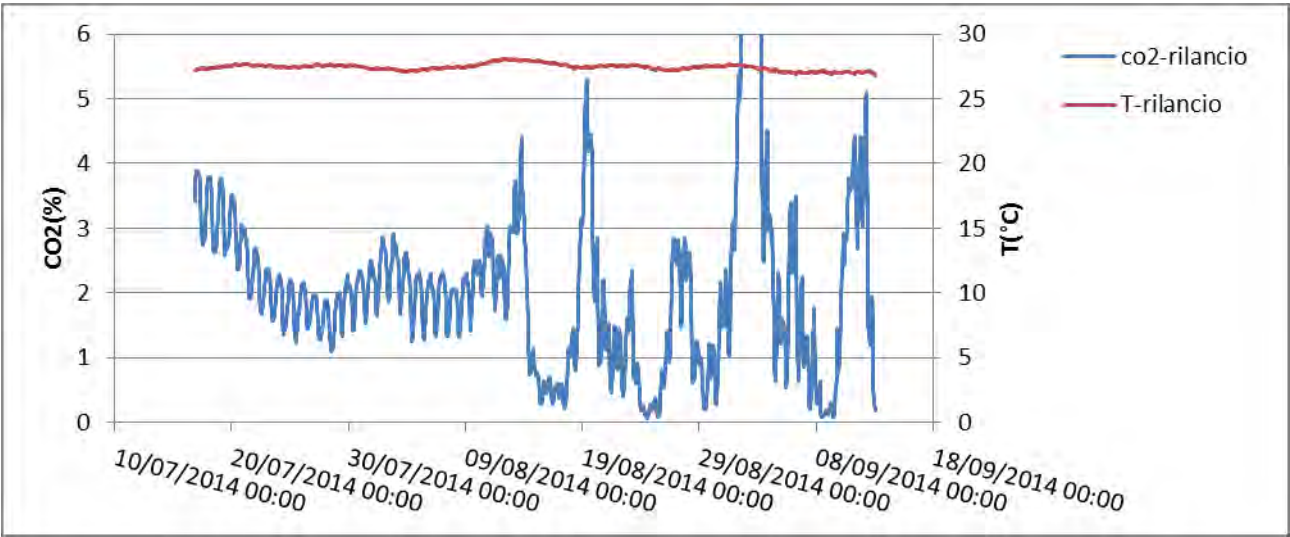


Figura 22. Andamento CO₂ e Temperatura sonda rilancio

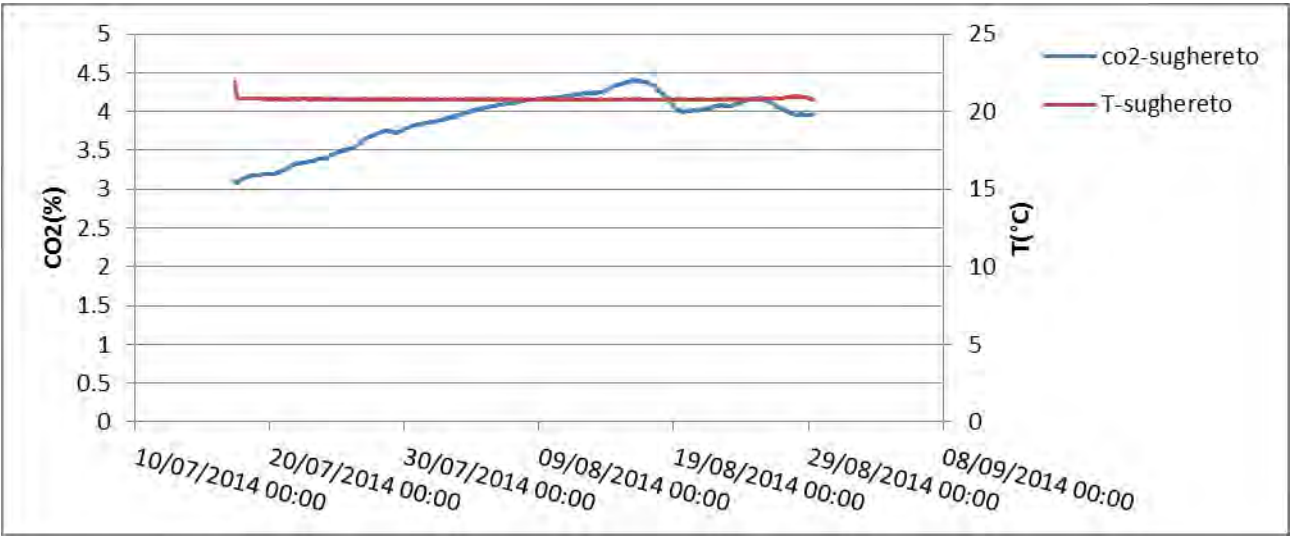


Figura 23. Andamento CO₂ e Temperatura sonda sughereto

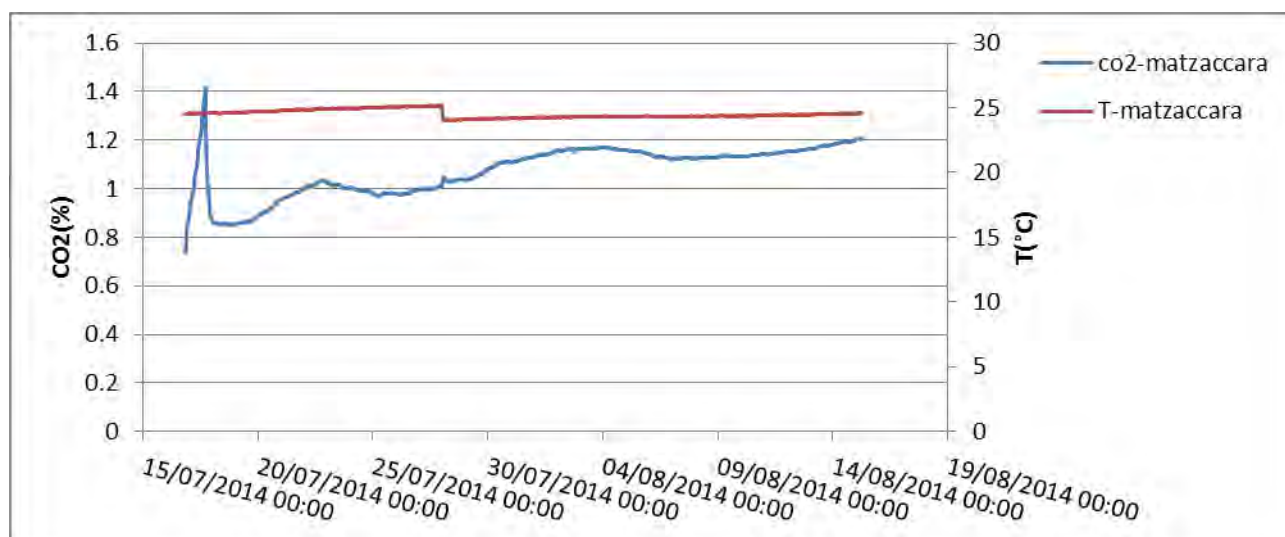


Figura 24. Andamento CO₂ e Temperatura sonda matzaccara

Dall'analisi dei dati di questo secondo periodo di monitoraggio della durata di circa 2 mesi, si nota, nella sonda di "cane morto" un brusco incremento della concentrazione di CO₂, che va ben oltre il fondo scala del sensore (5%), mentre la temperatura tende a salire come ci si aspettava, nei mesi caldi. I dati prelevati dalla stazione "rilancio", mostrano un andamento simile al periodo precedente, con ampie oscillazioni di concentrazioni di CO₂ ed una temperatura influenzata dalle condizioni stagionali e meteorologiche, data la sua collocazione superficiale (-1m p.c.).

La sonda di Sughereto, posizionata a 44m di profondità ha registrato una temperatura molto stabile ed una concentrazione di CO₂ del 3-4% paragonabili ai livelli raggiunti nel monitoraggio precedente. La sonda di Matzaccara, sommersa al momento dell'installazione, ha registrato concentrazioni tra 0.8 1.2% con una temperatura stabile.

Sviluppi futuri

Nel 2014/2015 è previsto l'ampliamento dei punti di monitoraggio in continuo. Le sonde con datalogger e batteria interna forniscono una buona alternativa alla centralina con trasmissione dati in real-time al server centrale nelle zone non coperte dal segnale o dove ci sia la possibilità di furto. I recenti monitoraggi hanno evidenziato la necessità di conoscere con sicurezza se i dati acquisiti dai sensori di CO₂ si riferiscono a concentrazioni in aria o a CO₂ disciolta (pCO₂). Le nuove sonde saranno equipaggiate con trasduttori per verificare la presenza di acqua nei piezometri. A Littoria e Monte Ulmus è prevista la sostituzione delle centraline precedentemente installate con una nuova versione più piccola e con un minore assorbimenti energetico. Per questa nuova installazione, si utilizzeranno le strutture precedentemente realizzate per il montaggio del pannello solare e si recupereranno i piezometri già predisposti per il monitoraggio dei gas del suolo a -3m e -5m di profondità.

L'ampliamento e il posizionamento dei nuovi punti di monitoraggio in continuo prenderà ovviamente in considerazione i risultati dell'ultima campagna di soil gas survey effettuata, che ha evidenziato nuove anomalie in corrispondenza dei principali lineamenti tettonici nella valle dell'abitato di Carbonia.

Conclusioni

I sistemi di monitoraggio sono risultati idonei allo studio delle aree potenzialmente valide per lo stoccaggio dell'anidride carbonica. Le tecniche sviluppate hanno dato ottimi risultati e si sono mostrate efficaci per la sensibilità dei dati ottenuti, ma soprattutto per il rapporto costo-risultati.

Il soil gas survey effettuato nella valle di Carbonia e nella limitrofa valle di Matzaccara, secondo le modalità discusse nei risultati, ha evidenziato la presenza di zone anomale a più alta permeabilità in corrispondenza dei principali lineamenti tectonici.

L'analisi statistica dei campioni raccolti ha inoltre permesso di identificare i valori di baseline per l'area per le diverse specie gassose analizzate tra le quali: anidride carbonica, elio, metano.

Inoltre l'ampliamento dell'area di indagine e delle conoscenze del sito sarà un utile strumento per la pianificazione dello sviluppo del sistema di monitoraggio in continuo.

Il monitoraggio in continuo è uno strumento irrinunciabile per la comprensione delle oscillazioni naturali della CO₂. Le stazioni installate hanno permesso di costruire un robusto database finalizzato a comprendere i valori tipici di CO₂ che caratterizzano il sito di studio (baseline) per poter discriminare variazioni indicatrici di microfughe dal serbatoio da semplici variazioni naturali.

L'elevata quantità di dati raccolti ha confermato l'elevata variabilità nel tempo delle concentrazioni di CO₂ misurate e la necessità di acquisire dati per lunghi periodi per apprezzare in maniera più significativa le variazioni di concentrazioni. Il database acquisito ha fornito importanti indicazioni per la baseline nelle diverse stagioni, tenendo conto in questo modo del diverso grado di attività della degradazione della materia organica.

Nei siti monitorati si sta delineando un quadro completo delle variazioni di CO₂ sulla base dei risultati ottenuti nonché in considerazione delle nuove acquisizioni.

Tutto ciò si renderà utile nelle fasi di iniezione e post-iniezione del processo di CCS, per distinguere la presenza di reali fughe dal serbatoio di stoccaggio dalle normali variazioni naturali.

Bibliografia

- AGRICOLA G. (1556) - De Re Metallica. Froben, Basel (translated from Latin by H.C. Hoover and L.H. Hoover, Dover, New York, 1950).
- ANNUNZIATELLIS A., CIOTOLI G., LOMBARDI S., NOLASCO F. (2003) – Short- and long-term gas hazard: the release of toxic gases in the Alban Hills volcanic area (Central Italy). *Journal of Geochemical Exploration* 38 (1-2), pp. 13-41.
- ANNUNZIATELLIS A., BEAUBIEN S.E., BIGI S., CIOTOLI G., COLTELLA M., LOMBARDI S. (2008) – Gas migration along fault systems and through the vadose zone in the Latera caldera (central Italy): Implications for CO₂ geological storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(3), pp. 353-372.
- ASTORRI F., BEAUBIEN S.E., CIOTOLI G., LOMBARDI S. (2002) – An assessment of gas emanation hazard using a geographic information system and geostatistics. *Health Physics*; 82(3), pp. 358-66.
- BARBER C., DAVIS G.B., BRIEGEL D., WARD J.K. (1990) - Factor controlling the concentration of methane and other volatiles in groundwater and soil gas around a waste site. *J. of Contam. Hydrol.*, 5, pp. 155-169.
- BEAUBIEN S. E., CIOTOLI G., LOMBARDI S. (2003) – Carbon dioxide and radon gas hazard in the Alban Hills area (Central Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 123 (1-2), pp. 63-80.
- BERTELLO, F., FANTONI, R., FRANCIOSI, R., GATTI, V., GHIELMI, M., PUGLIESE, A. (2010) - From thrust-and-fold belt to foreland: hydrocarbon occurrences in Italy. *Petroleum Geology Conference series* 2010, v.7; pp. 113-126.
- BERTRAMI R., CECCARELLI A., LOMBARDI S. (1984) - L'elio dei gas del suolo nella prospezione geotermica. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 39, pp. 331-342.
- BIGI S., BATTAGLIA M., ALEMANNI A., LOMBARDI S., CAMPANA A., BORISOVA E., LOIZZO M. (2013) – CO₂ flow through a fractured rock volume: Insights from field data, 3D fractures representation and fluid flow modeling. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 18, pp. 183-199.
- BRADY B. T., RICE R. S. (1977) – Helium determinations as an exploration technique at the Ambrosia Lake uranium district, McKinley County, New Mexico. *Geological Survey, Washington, DC (USA), Open File Report*, pp. 77-699.

- CAINE S.J., EVANS J. P., FORSTER C.B. (1996) - Fault zone architecture and permeability structure. *Geology* 24, pp. 1025-1028.
- CASERO P., BIGI S. (2013) - Structural setting of the Adriatic basin and the main related petroleum exploration plays. *Marine and Petroleum Geology*, 42, pp., 135-147.
- CIOTOLI G. (1997) – Introduzione di metodi statistici nell'interpretazione della distribuzione dei gas endogeni nei suoli quale contributo alle indagini strutturali: la Piana del Fucino. Tesi di Dottorato di Ricerca; Dipartimento di Scienze della Terra, Università "La Sapienza", Roma.
- CIOTOLI G., FINOIA M.G. (2005) – Dalla statistica alla geostatistica: Introduzione all'analisi dei dati geologici e ambientali. Aracne Editrice, Roma.
- CIOTOLI G., ETIOPE G., LOMBARDI S., NASO G., TALLINI M. (1993) – Geological and soil-gas investigations for tectonic prospecting: preliminary results over the Val Roveto Fault (Central Italy). *Geologica Romana* 29, pp. 483-493.
- CIOTOLI G., GUERRA M., LOMBARDI S., VITTORI E. (1998) – Soil gas survey for tracing seismogenic faults: a case study in the Fucino Basin (Central Italy). *J. Geophys. Res.* 103 (B10), pp. 23781-23794.
- CIOTOLI, G., DELLA SETA, M., DEL MONTE, M., FREDI, P., LOMBARDI, S., LUPIA PALMIERI, E., & PUGLIESE, F. (2003). Morphological and geochemical evidence of neotectonics in the volcanic area of Monti Vulsini (Latium, Italy). *Quaternary International*, 101, pp. 103-113.
- CIOTOLI, G., ETIOPE, G., GUERRA, M., LOMBARDI, S., DUDDRIDGE, G. A., & GRAINGER, P. (2005). Migration of gas injected into a fault in low-permeability ground. *Quarterly journal of engineering geology and hydrogeology*, 38(3), pp. 305-320.
- CIOTOLI, G., LOMBARDI, S., & ZARLENGA, F. (2006) - Natural leakage of helium from Italian sedimentary basins of the Adriatic structural margin. In *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide* (pp. 191-202). Springer Netherlands.
- CIOTOLI G., LOMBARDI S., ANNUNZIATELLIS A. (2007) – Geostatistical analysis of soil gas data in a high seismic intermontane basin: Fucino Plain, central Italy. *Journal of Geophysical Research - Solid Earth*; 112(B5).
- DURRANCE E.M., GREGORY R.G. (1990) - Helium and radon transport mechanisms in hydrothermal circulation systems of southwest England. In : *Geochemistry of gaseous elements and compounds*. Theophrastus Pub. S.A., Athens.
- ETIOPE G., LOMBARDI S. (1994) - Soil gases as fault tracers in clay basins: a case history in the Siena basin (Central Italy) - *Proceedings 2nd Colloquium Int. Gas Geochemistry*, Besancon 1993.
- FRIDMAN A.I. (1990) - Application of naturally occurring gases as geochemical pathfinders in prospecting for endogenous deposits. *J. Geochem. Explor.*, 38, pp. 1-11.

- GOLD T., SOTER S. (1985) - Fluid ascent through the solid lithosphere and its relation to earthquakes. *Pageoph.*, 122, pp. 492-530.
- GLUECKAUF E. (1946) – A microanalysis of helium and neon contents in air. *R. Soc. London, Proc.*, 185, pp. 98-119.
- GOLUBEV V.S., YEREMEYEV A.N., YANITSKIY I.N. (1974) - Analysis of some models of helium migration in the lithosphere. *Trans. From Geokhimiya*, 7, pp. 1067-1076.
- GOOVAERTS, P. (1997). *Geostatistics for natural resources evaluation*. Oxford university press.
- JONES V.T., DROZD R.J. (1983) - Prediction of oil or gas potential by near-surface geochemistry. *AAPG Bull.*, 67, pp. 932-952.
- KING C.Y. (1990) - Gas-geochemical approaches to earthquake prediction. *Proc. International Workshop on Radon Monitoring in Radioprotection, Environmental Radioactivity and Earth Sciences ITCP, Trieste, Italy, April 13-14, 1989*, eds., L. Tommasino, G. Furlan, H.A. Khan, and M. Monin, pp. 244-274, World Press, Singapore.
- KLUSMAN R.W. (1993) - *Soil gas and relate methods for natural resource exploration*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 483 pp.
- KOTELNIKOVA S. (2002) - Microbial production and oxidation of methane in the deep subsurface. *Earth-Science Review*, 58/3, pp. 367-395.
- KRISTIANSSON K., MALMQVIST L. (1987) - Trace elements in geogas and their relation to bedrock composition. *Geoexpl.*, 24, pp. 517-534.
- HERMANSSON H.P., AKERBLOM G., CHYSSLER J., LINDEN A. (1991) - Geogas, a carrier or a tracer? National Board for Spent Nuclear Fuel (Statens kärnbränslenämnd)(SKN) Report 51.
- HINKLE M. E. (1990) – Factors affecting concentrations of helium and carbon dioxide in soil gases. *Geochemistry of Gaseous Compounds*. Theophrastus Publications, S.A. Athens. pp. 421-448.
- HINKLE M.E. (1994) – Environmental conditions affecting concentration of He, CO₂, O₂ and N₂ in soil gases. *Applied Geochemistry*, 9(1), pp. 53-63.
- HOLLAND P.W., EMERSON D.E. (1990) - The global helium-4 content of near-surface atmospheric air. In: *Geochemistry of gaseous elements and compounds*, Teophr.Pub.S.A., Athens.
- HOULDING, S. W. (2000). *Practical geostatistics: modeling and spatial analysis*. Manual. Springer.
- HSU K.J. (1968) - Principles of melanges and their bearing on the Franciscan-Knoxville paradox. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 79, pp. 1063-1074
- ILLING V.C. (1933) - Migration of oil and natural gas. *Inst. Petroleum Technology Jour.*, 19, pp. 229-274.
- IRWIN W.P., BARNES I. (1980) - Tectonic relation of carbon dioxide discharges and earthquakes. *Jour. Geophys. Res.*, 85, pp. 3113-3121.

- ISAACKS, E. H., & SRIVASTAVA, R. M. (1989). An introduction to applied geostatistics (Vol. 561). New York: Oxford university press.
- LAUBMEYER, G. (1932) - Method of and apparatus for detecting the presence of profitable deposits in the Earth. U.S. Patent No. 1,843,878. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- LAUBMEYER G. (1933) - A new geophysical prospecting method, especially for deposits of hydrocarbons. *Petroleum*, 29, pp. 1-4.
- LE MER J., ROGER P. (2001) – Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: A review. *Eur. J. Soil Biol.* 37, pp. 25–50.
- LENTINI F. (1979) – Le Unità Sicilidi della Val d'Agri (Appennino Lucano). *Geol. Romana*, 18, pp. 215-225.
- LEVINSON A.A. (1974) - Introduction to exploration geochemistry. Applied Publishing Ltd, Calgary, Alberta, 612 pp.
- LOMBARDI S., DI FILIPPO M., ZANTEDESCHI L. (1984) – Helium in Phlegraean Fields soil gases: July 20th-26th- September 19th-25th, 1983. *Bulletin Volcanologique*, 47(2), pp. 259-265.
- LOMBARDI S., ETIOPE G., GUERRA M., CIOTOLI G., GRAUBGER P., DUDDRIDGE G.A., GERA F., CHIANTORE V., PENSIERI R., GRINDROP P., IMPEY M. (1996) – The refinement of soil gas analysis as a geological investigative technique. Commission of the European Communities, Nuclear Science and Technology. Final Report. EUR 16929 EN.
- LUPTON J.E. (1983) – Terrestrial inert gases – Isotope tracer studies and clues to primordial components in the mantle. *Annual review of earth and planetary sciences*. Vol. 11 (A83-33477 14-42). Palo Alto, CA, Annual Reviews, Inc., pp. 371-414.
- MALMQVIST L., KRISTIANSSON K. (1984) - Experimental evidence for an ascending microflow of geogas in the ground. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 70, pp. 407-416.
- MALMQVIST L., KRISTIANSSON K. (1985) - A physical mechanism for the release of free gases in the lithosphere. *Geoexpl.*, 23, pp. 447-453
- MATTAVELLI, L., NOVELLI, L. (1988) - Geochemistry and habitat of natural gases in Italy. *Advances in Organic Geochemistry*, v. 13(1-3), pp. 1-13.
- MCCARTHY J.H.JR., REIMER G.M. (1986) - Advances in soil gas geochemical exploration for natural resources : some current examples and practices. *J. Geophys. Res.*, 91/B12, pp. 12327-12338.
- MCWORTHER D. (1990) - Unsteady radial flow of gas in the vadose zone. *J. of Contam. Hydrol.*, 5, pp. 297-314.

- MIESCH A.T. (1981) – Estimation of the geochemical threshold and its statistical significance. J. Geochem. Explor. 16, pp. 49-76.
- MUSKAT M. (1946) - The flow of homogeneous fluids through porous media. J.W. Edwards Inc. - Ann Arbor, Michigan.
- PHILP R.P., CRISP P.T. (1982) - Surface geochemical methods used for oil and gas prospecting - A review. J. Geochem. Explor., 17, pp. 1-34.
- PRICE L.C. (1986) - A critical overview and proposed working model of surface geochemical exploration. In : Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas - IV. M.J. Davidson, ed., Southern Methodist University Press, Dallas, TX, pp. 245-309.
- RODWELL W.R., NASH P.J. (1991) - Modelling of far-field gas migration from a deep radioactive waste repository. AEA APS 0123, UK Nirex Ltd.
- ROSE A.W., HAWKES H.W., WEBB J.S. (1979) - Geochemistry in mineral exploration. 2nd edn., Academic Press, London, 657 pp.
- SCHOELL, M. (1980) - The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origin. Geochim. Cosmochim. Acta 44, pp. 649-661.
- SCHOELL M. (1983) - Genetic characterization of natural gases. AAPG Bull. 67, pp. 2225 – 2238.
- SIEGEL F.R. (1974) - Applied geochemistry. Wiley-Interscience, New York, 353 pp.
- SINCLAIR A. J. (1991) – A fundamental approach to threshold estimation in exploration geochemistry: Probability plots revisited. J. Geochem. Explor. 41, pp. 1-22.
- SOKOLOV V.A. (1933) - New prospecting method for petroleum and gas. Technika February Bull., n°1, pp. 1-35.
- TANNER A.B. (1980) - Radon migration in the ground : A supplementary review. U.S. Geological Survey, Open-file Report, 78-1050, US Gov. Printing Office, Washington, DC, 62 pp.
- TORGENSEN T. (1990) - Crustal-scale fluid transport : magnitude and mechanisms. EOS, 71/1, pp. 1-4-13.
- TUKEY, J. W. (1977) - Exploratory data analysis. Reading, Ma 231.
- VAKIN E.A., LYALIN G.N., BARTO-KYRIAKIDIS A. & FARREL L. (1990) – Soil gas anomalies and the detection of water-conducting fracture zones within geothermal system. In: Geochemistry of gaseous elements and compounds, Thoeprastus Pub. S.A., Athens., pp. 223-242.
- WAKITA H., NAKAMURA Y., KITA I., FUJII N., NOTSU K. (1980) - Hydrogen release: new indicator of fault activity. Science, 210, pp. 188-190.
- WARE R.H., ROECKEN C., WYSS M. (1985) - The detection and interpretation of hydrogen in fault gases. Pure Applied Geophys., 122, pp. 392-402.

WHITICAR, M.J. (1999) - Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. Chemical Geology 161, pp. 291–314.

Allegato - TABELLA DATI SOIL GAS 2014 SULCIS

ID	X	Y	CO2 %	O2 %	N2 %	Flux_CO2 g m2/d	He ppm	CH4 ppm	Etano ppm	Propano ppm	Rn_Bq/L	Prof cm
1	456914	4334625	0.220	21.30	79.40	6.292786	5.22	0.69	0.01	0.00		90
2	456846	4334690	1.320	21.00	78.70	2.289623	6.17	29.46	0.02	0.00		90
3	456711	4334813	1.473	20.21	79.36	11.31277	4.76	1.21	0.02	0.02		50
4	456652	4334659	3.410	18.40	79.40	1.093023	5.06	0.69	0.01	0.00		80
5	456738	4334555	0.990	20.30	78.70	6.796809	5.04	1.06	0.02	0.00		50
6	456649	4334900				5.145997						
7	456530	4334967	2.172	19.99	76.68	4.477736	4.57	1.42	0.02	0.02		60
8	456227	4335026	2.170	18.70	79.50	7.697243	4.90	1.16	0.01	0.00		50
9	456185	4334920	0.840	20.40	79.40	2.867981	4.78	1.87	0.02	0.05		30
10	456250	4334666	0.700	21.50	78.00		5.33	2.39	0.03	0.04	2	60
11	456297	4334553	0.940	20.20	78.60	2.509562	5.02	1.77	0.04	0.00		40
12	456241	4334512				2.74266						
13	456349	4334638	2.440	19.00	78.90	5.352479	5.34	1.84	0.02	0.04		80
14	456458	4334702	5.590	16.00	79.10	0.8177225	5.57	1.73	0.05	0.03	11	80
15	456398	4334776	1.410	20.60	78.60	0.1254	5.22	2.03	0.02	0.11		30
16	457435	4333518	2.090	20.20	78.60	4.11117	5.07	0.97	0.03	0.00		80
17	457296	4333508	0.720	21.90	79.60	0.5576805	5.22	0.71	0.02	0.03	11	80
18	457376	4333625	1.400	20.90	78.60	7.858282	5.22	1.99	0.03	0.07		60
19	457063	4333466	2.520	19.70	77.40	5.334934	5.17	1.04	0.04	0.03		80
20	457130	4333672	0.620	21.80	77.90	3.661893	5.25	0.62	0.02	0.04		80
21	457064	4333814	0.560	20.50	79.10	7.386479	5.39	2.06	0.02	0.06	2	60
22	456862	4333548	3.210	19.00	77.50	3.45725	5.17	0.61	0.02	0.04		70
23	456813	4333607	1.110	21.10	77.80	2.589141	5.19	1.15	0.02	0.02		80
24	457372	4333803	7.640	13.20	81.30	5.435665	5.22	0.97	0.03	0.07		70
25	457292	4333960	2.480	20.25	76.40	3.222554	5.02	0.95	0.01	0.06		85
26	456520	4333475	0.850	21.50	78.70	0.5674321	5.22	2.06	0.02	0.03		30
27	456277	4333623	3.000			9.327676	5.22	2.31	0.03	0.04	3	60
28	456145	4333471	3.630	19.80	76.90	6.642037	5.17	0.94	0.03	0.04		80
29	456487	4333784	0.910	21.50	78.30	3.847368	5.22	1.63	0.02	0.04		30
30	456477	4333957	1.830	20.10	76.70	1.941768	5.12	1.36	0.03	0.00		50
31	456708	4333887	1.920	20.90	78.70	0.1591582	5.07	1.88	0.03	0.00		80

32	456853	4333835	1.060	20.70	76.30	4.523478	5.27	1.17	0.02	0.05		70
33	457007	4333890	1.530	20.80	78.20	4.555435	5.40	1.25	0.03	0.02		60
34	456597	4333768	2.160	20.50	78.60	2.88678	5.12	1.49	0.02	0.03		70
35	456631	4333594	2.810	18.60	77.10	6.020443	5.36	0.97	0.02	0.03		80
36	456957	4333883	0.950	21.60	78.70	2.087855	5.37	2.18	0.05	0.00		80
37	456222	4333801	0.390	21.60	78.50	1.525789	5.17	1.32	0.04	0.04		50
38	456093	4333645	3.190	19.10	76.70	2.85357	5.22	1.50	0.02	0.06		70
39	456044	4333916	1.890	20.60	78.50	1.630432	5.17	2.39	0.04	0.05		60
40	456374	4332362	7.390	13.73	79.50	7.209117	5.17	1.25	0.04	0.00		80
41	456234	4332258	0.670	21.40	78.10	3.594149	5.40	1.56	0.02	0.02		80
42	456078	4332297	2.180	20.20	77.90	9.955536	5.22	1.60	0.04	0.03		90
43	455922	4332400	3.650	19.50	78.70	6.126339	5.17	0.91	0.01	0.05		70
44	455711	4332206	1.380	20.70	78.80	2.402412	5.22	1.49	0.02	0.03		60
45	455801	4332260	2.320	17.60	82.40	18.4517	5.22	1.59	0.03	0.03		80
46	456090	4332172	0.820	21.60	79.30	4.388275	5.10	1.14	0.01	0.02		90
47	455987	4332128	0.620	20.00	77.60	11.37418	5.22	1.89	0.03	0.03		80
48	455875	4332110	0.390	21.60	78.00	4.365572	5.27	1.74	0.02	0.02		80
49	455923	4332016	0.530	21.40	78.40	5.670169	5.17	2.24	0.04	0.02		80
50	456146	4331944	1.450	20.70	77.50	3.473911	5.10	1.45	0.05	0.04		90
51	456296	4332113	0.610	20.90	77.70	5.781705	5.32	0.72	0.02	0.03		90
52	456417	4332080	2.620	20.20	78.80	20.06396	5.22	1.25	0.04	0.05		80
53	456480	4332233	3.910	17.87	78.85	2.181969	5.22	1.25	0.04	0.03		90
54	456557	4332239	5.300	13.00	81.80	4.329856	5.52	16.36	0.01	0.05		90
55	456587	4332401	3.920	18.99	76.16	3.260787	5.22	1.26	0.03	0.02		80
56	456628	4332158	0.620	20.80	77.50	5.156351	5.22	1.06	0.02	0.03		90
57	456759	4332114	3.380	19.30	78.40	1.181781	5.05	0.84	0.03	0.04		80
58	456944	4332163	1.280	21.40	79.80	12.29591	5.40	1.25	0.04	0.02		90
59	456887	4332344	2.030	20.20	78.00	12.05154	5.22	0.80	0.02	0.04		90
60	456794	4332267	3.890	18.50	77.90	10.02582	5.08	0.90	0.03	0.05		80
61	456974	4331954	6.930	16.00	77.70	7.740487	5.37	0.80	0.02	0.05		80
62	456703	4331750	4.220	13.40	82.90	10.83028	5.64	1.67	0.02	0.02		80
63	456350	4331419	2.330	19.70	78.50	6.528621	5.17	0.65	0.02	0.03		90
64	456463	4331255	3.410	18.02	77.90	4.654371	5.27	1.05	0.03	0.03		80
65	456076	4331398	5.000	18.50	80.80	7.87896	5.28	1.42	0.01	0.00	17	90
66	455870	4331359	4.730	16.20	77.05	1.871614	5.29	0.98	0.01	0.02		70
67	456161	4331297	3.790	17.00	79.90	8.623996	5.13	1.04	0.02	0.01		90
68	456213	4331167	1.350	20.40	78.50	3.418022	5.37	0.80	0.02	0.02		70
69	455885	4330969	1.210	20.40	76.60	3.969557	5.22	2.27	0.05	0.00		70
70	456035	4331070	0.300	21.90	80.50	5.677688	5.04	1.71	0.02	0.05	1	80
71	455955	4331072	5.110	14.40	78.46	6.934453	5.22	3.14	0.01	0.01		70
72	455994	4331268	1.100	21.10	77.80	1.913032	5.09	1.89	0.02	0.04		50
73	456165	4330898	1.310	19.50	79.40	0.7979591	5.22	1.39	0.03	0.03		60
74	456524	4331334	4.070	17.60	79.50	11.63484	5.11	1.74	0.04	0.03	42	60
75	456307	4331096	2.000	19.00	79.90	4.141874	5.08	10.00	0.01	0.00		90

76	456583	4331058	2.650	17.50	80.80	1.941007	5.22	1.27	0.04	0.03		90
77	456745	4331153	2.280	19.20	78.70	5.860658	5.31	0.79	0.02	0.02	18	90
78	456701	4330983	1.410	20.50	76.30	2.776497	5.29	1.06	0.02	0.03		80
79	456875	4330993	1.010	21.20	80.20		0.00	1.50	0.02	0.03		80
80	456932	4331277	3.350	19.10	78.90	4.903829	19.17	1.93	0.07	0.05	35	90
81	456766	4331416	5.060	15.10	80.20	3.799747	5.24	0.83	0.02	0.04		90
82	456769	4331315	2.940	19.80	78.70	2.379372	5.22	0.96	0.03	0.06		70
83	456777	4330447	1.090	20.60	78.90	3.398697	5.05	1.13	0.02	0.01	21	70
84	456975	4330275	2.350	19.30	78.50	3.193817	5.01	2.77	0.04	0.03		80
85	456703	4330115	1.309	21.12	77.77	2.757699	5.22	2.18	0.04	0.04		90
86	456856	4330136	2.660	18.33	79.20	1.640137	5.22	2.08	0.02	0.02		80
87	457006	4330030	1.120	21.00	80.40	5.915799	5.11	1.83	0.04	0.05		50
88	456375	4330012	0.670	21.50	80.30	1.819667	5.24	6.90	0.05	0.05	10	90
89	456452	4330180	0.500	19.70	78.10	5.161121	27.24	0.80	0.01	0.01		90
90	456272	4330158	1.680	20.50	79.30	2.049006	5.22	1.78	0.04	0.05		80
91	455992	4330149	0.570	21.30	79.70		5.19	1.93	0.04	0.04		40
92	455934	4330193	1.270	20.20	77.10	1.701865	5.42	2.11	0.02	0.02		20
93	455893	4329955	1.560	20.10	78.00	3.176272	5.22	1.91	0.02	0.04		70
94	455717	4329966	0.600	21.20	79.20	4.054943	5.11	2.21	0.02	0.07		80
95	455646	4330034	0.300	21.30	78.10	2.408678	5.09	0.64	0.01	0.01		80
96	455559	4330253	0.270	21.60	80.30	3.238933	5.08	0.95	0.01	0.02		80
97	456344	4330341	0.610	21.30	78.80	5.992872	5.32	4.00	0.03	0.03		60
98	456200	4330335	1.270	20.90	78.20	4.193253	5.22	0.87	0.02	0.05		80
99	456376	4330529	0.770	20.90	78.80	5.028523	5.10	0.59	0.02	0.02		50
100	456668	4330528	2.280	19.87	78.90	2.925003	4.98	58.98	0.02	0.00		70
101	456581	4330159	2.810	19.10	76.10	8.705455	5.34	0.77	0.03	0.04		90
102	456830	4329934	1.230	20.50	78.01	1.654021	28.11	1.94	0.04	0.04		50
103	456088	4329980	3.480	18.65	77.80	4.76616	4.75	1.00	0.02	0.02		80
104	455763	4330147	2.860	19.30	77.60	5.262874	22.30	0.89	0.02	0.06		90
105	455810	4330316	1.400	20.80	79.40	4.22208	5.08	1.45	0.02	0.03		70
106	455730	4330225	0.890	20.90	78.30	5.631946	5.12	1.44	0.05	0.05		40
107	455433	4330175	0.920	19.20	79.90	13.34423	5.09	1.01	0.01	0.02		90
108	455313	4330054	0.650	21.40	78.90	1.16361	5.13	0.89	0.03	0.03		50
109	455301	4330219	1.450	20.80	78.70	3.295327	4.98	1.61	0.03	0.05		60
110	455418	4330470	1.260	20.60	79.80	10.67989	4.90	1.27	0.04	0.03		50
111	455178	4330384	3.760	17.70	78.60	4.249024	5.30	1.27	0.05	0.05		80
112	455121	4330285	0.140	21.80	78.70	2.227589	98.17	1.53	0.03	0.04		90
113	454898	4329984	0.510	21.80	80.80	5.891361	5.01	0.91	0.02	0.03		90
114	455086	4329945	1.120	20.90	78.50	5.239063	5.07	0.35	0.01	0.04		90
115	454977	4331040	0.400	21.20	78.50	2.334739	5.26	59.20	0.97	0.17		90
116	454907	4331047	0.360	21.20	77.60	4.344268	4.92	24.05	0.02	0.05		90
117	454839	4331071	0.240	22.00	78.60	1.855384	5.22	3.12	0.04	0.03		70
118	454769	4331069	0.210	20.90	80.20	2.236988	4.88	2.63	0.02	0.03		70
119	454505	4331068	0.460	22.00	78.80	3.515267	5.22	1.26	0.02	0.06		50

120	454567	4331066	1.110	20.70	78.20	3.331044	5.00	1.60	0.03	0.00		80
121	454670	4331095	2.640	19.40	78.80	5.20084	49.09	1.40	0.03	0.07		50
122	453466	4331181	1.620	19.40	76.70	13.32919	5.22	1.02	0.02	0.02	12	80
123	453397	4331174	2.620	19.30	78.05	7.324412	5.38	0.89	0.02	0.03		90
124	453319	4331108	2.158	20.05	77.89	8.041251	4.93	1.37	0.02	0.04		70
125	453207	4331175	0.830	20.80	78.50	8.558202	5.09	2.27	0.06	0.03	8	60
126	453119	4331196	0.510	20.60	79.50	7.472291	5.28	1.27	0.01	0.00		50
127	453032	4331180	0.930	21.00	78.10	18.02749	5.10	1.63	0.02	0.00		30
128	453005	4331118	0.770	21.00	80.00	2.931177	5.40	8.44	0.01	0.00	5	80
129	452890	4331180	2.988	18.64	77.43	31.56597	5.00	4.30	0.03	0.04		60
130	452866	4331167	4.941	10.01	82.66	12.18814	4.91	21.01	0.01	0.01		50
131	452747	4331130	1.350	19.20	80.20	12.12736	5.22	4.05	0.02	0.02		70
132	452550	4331163	0.313	21.49	77.76		4.96	1.96	0.03	0.00		70
133	452512	4331109	0.180	21.80	78.20	1.071498	22.28	2.74	0.02	0.03	3	80
134	452595	4331200	0.290	21.20	79.80	4.554808	4.97	1.00	0.03	0.00		80
135	452562	4331791	0.510	20.60	80.60	3.150581	5.22	0.64	0.00	0.03		80
136	452593	4331842	0.290	21.60	76.30	3.495215	4.84	0.75	0.01	0.00	6	80
137	452656	4331823	0.285	21.36	77.84	3.36717	5.22	1.41	0.03	0.02		90
138	452721	4331822	0.178	21.66	77.68	2.247014	4.74	0.95	0.03	0.07		90
139	452794	4331864	0.164	21.46	79.37	2.314061	4.93	1.31	0.05	0.02	10	90
140	452873	4331847	0.408	21.64	78.35	2.879261	5.22	1.47	0.04	0.04		90
141	452972	4331845	0.400	20.90	77.47	6.614467	4.54	0.92	0.03	0.03		40
142	453015	4331792	1.260	20.60	79.50	3.952638	5.17	0.76	0.02	0.08		50
143	453124	4331808	0.190	21.10	77.50	1.032649	5.14	0.87	0.02	0.05	5	90
144	453187	4331817	1.048	20.74	77.08	3.287182	4.66	1.91	0.04	0.06		80
145	453324	4331833	1.143	19.99	77.18	5.432058	4.78	1.21	0.03	0.04		80
146	453279	4331802	0.393	21.41	78.25	1.395454	4.72	1.64	0.03	0.02		70
147	453430	4331800	2.527	18.73	77.22	8.802579	4.91	1.53	0.03	0.06	24	80
148	453907	4331734	1.360	20.70	76.90	8.884665	5.12	1.56	0.03	0.06		40
149	454163	4331817	2.183	20.36	78.87	8.47737	4.77	0.92	0.02	0.05	14	70
150	454188	4331822	1.182	20.63	78.91	6.043627	4.65	0.96	0.01	0.04		80
151	454246	4331838	0.229	21.18	78.11	1.466888	4.72	1.23	0.04	0.03		90
152	454358	4331861	0.334	21.44	78.04	4.085479	4.82	2.09	0.03	0.03		40
153	454431	4331873	0.730	20.80	78.50	3.005842	5.32	1.50	0.02	0.03		70
154	454473	4331838	1.020	20.80	81.70	2.193752	5.22	1.94	0.03	0.00	25	70
155	453735	4331844	1.380	20.40	78.40	5.224025	5.16	5.47	0.15	0.05	11	80
156	453692	4331835	1.050	20.10	77.40	0.9856532	4.75	1.63	0.03	0.03		70
157	453644	4331852	0.410	21.30	77.90	2.9849	4.98	0.92	0.02	0.04		70
158	453604	4331883	0.810	21.20	79.40	4.854326	5.18	1.63	0.02	0.03		70
159	453559	4331880	0.700	21.20	78.50	1.484433	4.74	2.13	0.02	0.00	1	70
160	453511	4331838	0.370	20.90	78.70	2.19003	5.14	1.97	0.03	0.03		70
161	453877	4331741	1.420	20.90	78.00	3.601112	5.10	4.78	0.07	0.04	13	50
162	453932	4331722	1.730	21.00	78.80	7.950393	4.93	1.25	0.04	0.04		70
163	453994	4331774	0.550	21.60	77.50	0.7331305	29.65	1.70	0.02	0.03		70

164	454512	4331894	0.460	21.60	79.10	0.5175776	5.18	1.71	0.02	0.04		70
165	454581	4331902	0.280	21.50	78.50	3.511507	5.03	0.91	0.02	0.03		70
166	454650	4331910	1.360	20.70	76.90	3.695103	5.22	5.37	0.02	0.05	16	70
167	454719	4331923	0.630	21.10	76.80	4.38625	5.11	1.18	0.02	0.02		80
168	454774	4331937	1.070	20.30	78.40	6.847564	5.18	0.82	0.02	0.03		80
169	454850	4331939	1.070	20.60	78.60	5.08793	5.14	3.51	0.03	0.03		70
170	454962	4331936	0.310	21.30	77.60	2.813174	5.07	1.34	0.03	0.03		80
171	455915	4332757	2.780	19.70	78.40	8.23816	5.22	1.21	0.02	0.03		80
172	455974	4332858	0.410	21.80	78.50	2.266273	5.22	1.85	0.04	0.03		50
173	455812	4332747	3.780	19.20	76.80	10.96187	5.09	0.69	0.01	0.02		80
174	455733	4333177	0.610	21.70	78.40	16.00543	5.00	2.31	0.04	0.03		50
175	455814	4333231	1.440	21.00	78.80	17.51242	4.61	2.03	0.03	0.04		80
176	456109	4333229	0.370	20.90	78.70		5.42	1.69	0.01	0.02		50
177	456183	4333084	1.510	20.60	77.10	6.616385	5.13	1.61	0.02	0.04		60
178	456068	4333031	1.630	20.90	77.50	3.222744	22.31	0.73	0.02	0.02		70
179	456267	4333024	1.510	20.10	76.30	6.379147	24.87	1.61	0.02	0.03		70
180	456410	4333017	2.800	19.60	78.40	14.82866	5.01	1.59	0.03	0.04		90
181	456273	4332783	0.630	21.50	79.40	6.947195	5.22	1.55	0.04	0.07		50
182	456133	4332745	0.690	21.00	78.90	4.173831	5.07	1.51	0.01	0.02		60
183	456486	4332759	0.990	21.60	78.80	14.76412	5.13	1.85	0.02	0.04		75
184	456532	4332951	0.720	21.10	75.90	3.334804	4.66	1.02	0.02	0.03		50
185	456567	4333224	1.380	20.70	78.40	7.711029	4.81	1.12	0.04	0.08		80
186	456644	4332748	1.140	20.50	76.40	14.43077	5.18	0.67	0.01	0.17		70
187	456678	4332862	2.400	19.70	77.40	12.18438	5.22	0.81	0.01	0.04		70
188	457249	4332804	0.560	21.50	80.30	9.959296	5.14	1.87	0.05	0.04		60
189	457134	4332920	4.970	16.00	78.10	16.29116	5.22	0.52	0.02	0.02		80
190	457184	4333067	0.070	21.90	78.70	5.108729	5.16	2.68	0.04	0.02		70
191	457033	4333025	3.860	17.89	79.20	7.244833	5.22	0.96	0.01	0.03		75
192	456949	4332968	0.710	20.60	77.60	5.538581	5.22	0.50	0.00	0.01		90
193	457029	4332793	1.000	20.60	77.10	6.922757	4.43	0.38	0.03	0.03		80
194	456868	4332807	1.710	19.90	79.90	10.86286	5.18	0.87	0.02	0.04		80
195	456839	4332962	0.320	20.80	76.10	5.17139	5.11	0.69	0.03	0.04		90
196	456754	4333152	2.580	18.86	77.40	11.76204	5.22	0.83	0.02	0.05		60
197	457314	4333236	0.710	20.50	77.90	16.14454	5.31	0.50	0.02	0.03		80
198	457469	4333226	1.240	20.30	77.90	8.44792	4.89	2.66	0.03	0.05		50
199	457420	4333143	0.570	21.40	78.70	8.870253	4.91	0.91	0.02	0.01		90
200	457899	4330655	3.340	17.60	78.00	7.8752	5.22	0.86	0.02	0.03		80
201	457877	4330849	1.200	20.70	78.80	10.9462	4.97	1.13	0.02	0.03		50
202	457709	4330709	1.540	20.50	78.30	2.948187	5.14	5.29	0.04	0.06		70
203	457819	4330433	4.460	17.30	77.70	11.68059	4.80	1.58	0.03	0.05		80
204	457612	4330488	5.470	17.10	75.60	14.59932	5.05	1.30	0.02	0.04		80
205	457581	4330684	2.920	19.00	78.50	8.964244	5.12	1.17	0.02	0.03		70
206	457490	4330757	1.880	19.80	80.00	10.27699	5.18	1.14	0.03	0.03		70
207	457394	4330527	5.390	14.30	81.50	1.851624	5.31	0.79	0.02	0.04		90

208	457215	4330458	0.800	21.60	76.10	3.284049	5.34	2.23	0.02	0.03		70
209	457132	4330726	1.570	20.00	77.50	6.143258	5.14	0.83	0.04	0.03		80
210	457264	4330782	2.100	20.80	77.90	5.026017	4.86	0.57	0.01	0.03		90
211	457287	4330912	3.310	18.70	78.50	2.080336	5.20	1.32	0.04	0.05		80
212	457036	4330982	1.440	20.90	79.80	8.71736	5.22	1.25	0.03	0.06		80
213	457544	4330904	2.310	19.80	78.40	5.096824	5.22	1.15	0.03	0.08		70
214	457466	4334538	0.908	21.10	78.38		4.88	1.47	0.03	0.06	7	50
215	457118	4334469	1.120	19.03	78.13	5.432	4.95	1.26	0.01	0.00		60
216	457428	4334650	2.342	19.58	76.62	29.278	4.88	1.90	0.03	0.03		50
217	457458	4334773	1.098	20.99	79.35	8.461	5.28	1.84	0.01	0.04		40
218	457342	4334609	1.132	21.02	79.01	10.252	5.15	2.14	0.02	0.02		50
219	457272	4334660	0.731	20.65	78.58	44.277	4.71	1.52	0.04	0.05		90
220	457170	4334785	0.699	20.41	78.22	12.567	5.06	1.28	0.02	0.02		70
221	457063	4334883	0.024	21.14	79.19	21.874	4.76	1.58	0.01	0.11	25	70
222	457998	4334903	0.781	20.79	79.34	8.216	4.79	1.50	0.02	0.03		60
223	458110	4334645	2.024	19.22	79.27	9.796	4.70	1.69	0.01	0.14		60
224	458116	4334506	0.430	21.50	79.80	12.214	5.06	1.94	0.02	0.00		60
225	458241	4334529	2.705	19.21	77.78	22.272	4.87	2.02	0.03	0.02		70
226	458383	4334452	0.520	20.90	79.40	19.852	5.22	2.07	0.02	0.00		40
227	458411	4334609	1.052	20.65	78.13		4.69	1.27	0.02	0.03		30
228	458298	4334615	4.557	17.45	77.56	14.445	5.22	1.16	0.03	0.02		70
229	458253	4334904	1.035	20.61	78.35	18.941	4.75	1.59	0.02	0.02		60
230	457584	4334794	0.471	19.67	76.91	13.511	5.01	1.27	0.04	0.00		70
231	457591	4334646	0.430	20.50	80.00	25.981	5.09	1.03	0.01	0.02		70
232	457504	4334553	0.690	21.15	79.29	18.345	4.63	2.00	0.02	0.02		40
233	457666	4334316	1.545	20.20	78.45	22.429	4.95	1.70	0.02	0.04		50
234	457892	4334555	1.197	20.18	77.65	21.428	4.64	2.82	0.03	0.03		40
235	457986	4334599	0.601	21.04	76.66	4.207	5.27	1.66	0.01	0.02		60
236	457747	4334746	1.241	20.55	77.16	6.528	4.99	1.73	0.05	0.02		60
237	457846	4334825	1.972	18.87	78.47	6.337	4.99	3.43	0.05	0.03		60
238	457695	4333927	0.939	17.82	77.95	2.086	5.16	1.00	0.02	0.02		60
239	457660	4333509	4.234	16.82	78.84	2.254	5.11	1.73	0.02	0.01		70
240	457544	4333560	1.095	20.18	78.59	2.337	4.88	1.78	0.04	0.03		60
241	457623	4333607	1.340	20.71	78.24	9.675	4.73	2.09	0.03	0.03		60
242	457573	4333857	3.330	18.20	77.50	24.882	5.38	1.55	0.03	0.01		80
243	457955	4333462	2.848	18.14	79.11	30.802	4.73	0.82	0.01	0.03		70
244	457972	4333723	2.950	19.00	78.90	13.310	5.05	0.65	0.02	0.03		60
245	457881	4333903	2.097	21.04	77.24	20.965	4.72	1.39	0.02	0.03		60
246	458083	4333410	1.507	20.35	78.67	42.558	4.68	1.28	0.02	0.04		60
247	458230	4333396	1.405	20.41	77.75	42.843	4.76	2.83	0.03	0.04		30
248	458427	4333389	0.195	21.83	79.22	89.567	4.58	1.90	0.03	0.03		30
249	458044	4333587	1.874	20.35	77.50	3.472	4.83	1.15	0.03	0.02		70
250	458258	4333797	3.200	18.90	77.80	883.466	5.43	1.43	0.03	0.08		70
251	458083	4333780	2.493	19.69	75.96	963.772	4.72	1.29	0.03	0.02		40

252	458162	4333958	1.525	18.42	77.05	472.615	5.11	1.88	0.03	0.01		70
253	458438	4334014	0.288	20.83	79.95	241.729	4.81	1.15	0.02	0.01		70
254	458640	4333941	2.210	20.60	77.90	254.014	5.20	1.04	0.02	0.03		60
255	458791	4333878	5.360	17.90	76.90		5.35	0.74	0.02	0.03	21	70
256	458854	4333847	4.300	18.60	78.30	28.440	5.22	1.02	0.03	0.04		70
257	458961	4333820	2.170	20.50	75.60	109.636	5.12	1.51	0.05	0.06		90
258	458967	4333623	0.360	21.70	78.40	495.480	5.17	1.76	0.02	0.03		30
259	458863	4333443	0.380	21.80	75.50	42.029	5.15	2.22	0.03	0.03	1	40
260	458669	4333466	0.240	20.00	81.10	65.105	5.12	2.15	0.06	0.08		30
261	458555	4333454	0.320	21.60	78.10	82.275	5.07	2.10	0.04	0.02		30
262	457698	4332404	1.840	19.80	78.50	40.455	5.17	1.78	0.03	0.02	2	70
263	457515	4332359	0.750	20.20	76.60	5.910	5.05	1.87	0.02	0.02		30
264	457452	4332425	2.700	19.80	79.30	50.266	5.34	1.47	0.03	0.00	16	70
265	457625	4332184	0.560	21.20	77.90	17.792	5.18	1.29	0.02	0.03		70
266	457551	4332169	0.560	21.80	79.80	71.129	5.37	2.10	0.02	0.02		70
267	457566	4332010	0.770	21.50	78.60	10.043	5.22	1.70	0.02	0.02		40
268	457783	4332043	0.910	20.60	76.20	14.430	5.12	1.14	0.01	0.04	3	70
269	457779	4332224	1.530	21.00	80.70	16.323	5.15	1.35	0.04	0.02		70
270	457932	4332405	0.330	21.70	79.40	20.162	5.27	1.78	0.03	0.03		50
271	457342	4331944	4.830	17.10	75.80	28.188	5.18	2.01	0.04	0.04	4	70
272	457410	4332387	1.800	19.80	76.60	20.122	5.22	0.99	0.02	0.04		50
273	457331	4332194	4.460	14.30	82.60	31.824	5.26	0.98	0.04	0.04		70
274	457352	4332065	0.890	21.40	79.80	26.049	5.08	1.16	0.03	0.02		70
275	457155	4331964	2.640	18.00	78.20	22.873	5.22	1.06	0.01	0.03		60
276	457092	4332037	8.440	14.70	75.60		5.22	4.94	0.03	0.05		60
277	457127	4332314	4.100	18.80	77.30	13.431	5.36	1.00	0.03	0.04	9	70
278	457177	4332389	0.580	21.30	78.80	34.931	5.17	1.34	0.03	0.03		60
279	457523	4331385	1.450	19.80	75.80	14.917	5.18	1.93	0.05	0.03		60
280	457560	4331209	1.530	20.90	79.70	146.706	5.17	1.23	0.02	0.05	4	50
281	457605	4331209	2.050	19.80	77.70	242.679	5.31	2.60	0.03	0.00		60
282	457601	4330970	1.170	21.80	79.50	40.649	5.22	1.93	0.03	0.02		50
283	457724	4331059	4.080	18.50	78.00	10.884	5.26	1.79	0.03	0.02		60
284	457822	4330968	0.700	21.80	79.20	18.886	5.22	1.79	0.02	0.03		60
285	457723	4331191	0.880	21.50	78.80	4.564	5.27	1.91	0.04	0.02		50
286	457451	4331154	1.570	20.60	79.00	31.820	5.13	2.09	0.03	0.03		50
287	457244	4331241	4.940	16.50	77.10	23.381	5.19	0.69	0.01	0.02		80
288	457167	4331250	3.780	18.89	78.91	7.433	5.43	0.97	0.02	0.03		80
289	457090	4331155	2.360	19.90	78.10	17.949	5.11	6.32	0.02	0.05		50
290	457094	4330975	2.060	20.60	78.10	14.154	5.13	0.70	0.01	0.03		70
291	457241	4330976	2.220	19.00	77.90	64.639	5.25	2.46	0.02	0.07		70
292	457043	4331356	2.870	19.00	77.30	18.124	15.86	0.52	0.01	0.03		60
293	457256	4331386	2.220	19.80	78.20	23.275	5.35	1.81	0.02	0.05		60
294	457415	4331430	0.690	21.30	77.80	4.896	5.16	0.66	0.02	0.02		70
295	458070	4330975	1.570	21.50	78.80	2.907	5.09	0.99	0.01	0.05		60

296	458048	4331084	1.680	20.50	79.00	14.629	5.14	18.46	0.03	0.16		60
297	458210	4331185	1.530	19.70	79.30	19.781	29.10	1.86	0.04	0.04		60
298	458323	4331159	2.320	19.90	78.70	5.079	5.28	30.48	0.04	0.03		60
299	458342	4331289	1.740	20.80	78.40	11.269	5.22	1.04	0.01	0.02		70
300	458420	4331203	1.110	20.70	78.20	0.276	5.02	2.50	0.04	0.04		60
301	458493	4331141	2.140	20.20	78.40		5.34	1.88	0.02	0.07		60
302	457911	4331163	0.660	21.40	79.20		5.13	1.46	0.03	0.03		50
303	458313	4330993	3.150	18.60	77.80		5.57	0.71	0.02	0.03		70
304	458496	4331022	3.270	19.20	77.20		5.40	0.78	0.02	0.04		60
305	458605	4330925	2.710	19.10	78.00		5.41	1.53	0.04	0.03		60
306	458723	4330959	0.540	21.60	79.10		5.42	2.55	0.03	0.05		60
307	458809	4331001	1.890	21.00	79.40	14.370	5.22	1.25	0.03	0.00		60
308	458744	4331165	1.260	20.80	78.70	18.855	5.22	1.29	0.03	0.03		60
309	458859	4331303	1.440	21.00	77.30	36.530	5.10	1.77	0.03	0.04		50
310	458256	4330366	0.790	21.60	79.10	6.849	5.19	1.04	0.03	0.04		70
311	458457	4330343	2.070	20.50	77.70	26.460	5.58	1.34	0.03	0.05		40
312	458394	4330172	0.370	22.10	78.30	26.872	5.22	1.30	0.04	0.05		70
313	458478	4330028	2.060	19.90	78.40	5.100	5.03	1.77	0.01	0.05		70
314	458073	4330261	2.260	20.10	76.40	20.148	27.66	1.35	0.02	0.07		70
315	458005	4330144	1.830	19.90	78.50	5.489	5.31	1.10	0.01	0.04		70
316	458102	4329986	3.200	18.90	78.40	10.490	5.34	1.23	0.02	0.02		50
317	458234	4330099	2.130	20.10	77.00	18.199	5.16	1.15	0.02	0.16		70
318	458574	4330375	1.740	20.70	78.80	13.998	5.12	1.06	0.03	0.03		70
319	458712	4330413	2.620	20.20	78.20	14.489	4.76	1.76	0.04	0.05		60
320	458930	4330383	1.060	21.10	79.10	15.366	5.42	1.84	0.02	0.03		60
321	458958	4330180	3.890	19.30	78.00	14.501	5.09	1.61	0.03	0.01		70
322	459047	4330014	0.860	21.20	77.70	14.379	5.22	2.44	0.02	0.03		60
323	458660	4330264	0.310	21.50	77.90	157.806	5.24	0.99	0.01	0.05		60
324	458676	4330131	2.230	20.60	77.90	11.224	5.15	1.26	0.03	0.03	10	70
325	458626	4329932	0.540	21.40	78.50	15.818	4.92	1.34	0.02	0.04		70
326	457978	4330197	2.690	19.80	79.30	31.402	5.16	1.29	0.02	0.04		70
327	457882	4330365	3.350	18.80	77.80	30.968	5.37	0.84	0.03	0.03		70
328	457735	4330377	5.290	16.10	78.20	34.480	5.41	1.73	0.03	0.04	10	60
329	457752	4330181	4.940	13.00	79.60	19.489	5.38	5.80	0.03	0.04		60
330	457811	4330058	1.230	21.00	77.60	20.748	5.00	1.71	0.02	0.02		60
331	457568	4330125	1.490	20.90	77.70	21.123	5.22	2.25	0.03	0.05		40
332	457635	4329957	1.170	20.40	77.60	18.178	5.22	1.90	0.02	0.01	5	50
333	457606	4330334	2.100	20.30	77.60	17.765	5.35	1.06	0.02	0.03		90
334	457434	4330421	1.640	19.90	80.00	28.679	5.14	0.99	0.02	0.05		70
335	457409	4330236	3.290	19.60	76.30	14.174	5.27	1.36	0.04	0.03	26	70
336	457426	4330079	2.310	20.20	78.80	1.613	4.94	1.45	0.02	0.05		60
337	457222	4330018	3.260	17.50	77.00	5.718	5.34	0.91	0.02	0.06		70
338	457080	4330024	3.440	19.30	78.70	10.610	5.40	0.96	0.03	0.06	29	70
339	457185	4330234	2.980	19.00	77.10	9.916	5.08	0.91	0.02	0.04		70

340	457280	4330277	4.200	18.00	77.20	11.474	5.22	1.39	0.04	0.00		70
341	457210	4330427	2.450	19.90	77.70	20.304	5.16	1.52	0.04	0.04	19	70
342	453499	4331203	1.910	20.60	78.80	11.781	5.24	1.23	0.02	0.04	6	60
343	453711	4331168	1.620	19.60	79.80	11.317	5.52	1.36	0.02	0.02		50
344	453742	4331139	2.770	19.70	79.50	22.885	5.37	0.90	0.03	0.07		70
345	453772	4331121	1.350	20.70	78.70	15.491	5.27	1.10	0.02	0.02		50
346	453867	4331087	1.620	20.00	76.30	18.091	5.28	2.02	0.02	0.02		70
347	453914	4331068	4.980	16.90	77.00	7.567	5.27	55.40	0.02	0.04	9	70
348	453971	4331037	1.310	20.80	77.90	16.046		2.70	0.03	0.03		70
349	454029	4331144	0.510	21.80	78.10	11.208	5.26	2.17	0.04	0.04		70
350	454115	4331144	0.320	21.60	78.70	26.870	5.07	1.77	0.03	0.05		50
351	454206	4331093	0.480	21.30	77.00	3.472	5.34	0.80	0.02	0.03		70
352	454254	4331071	0.290	21.60	77.80	13.900	5.09	1.11	0.03	0.05		70
353	454321	4331038	0.320	22.20	79.00	14.801	5.43	1.22	0.03	0.04		70
354	454369	4331089	0.300	21.80	78.50	37.159	5.16	2.08	0.03	0.03		70
355	454453	4331072	0.250	21.60	78.10	7.966	5.16	1.16	0.03	0.00		70
356	452552	4332514	0.160	20.80	78.30	5.461	5.22	0.81	0.01	0.00		60
357	452604	4332536	0.860	20.90	77.90	20.487	4.98	1.68	0.04	0.03		70
358	452675	4332514	0.470	21.10	79.90	9.793	5.22	0.78	0.01	0.04		90
359	452737	4332510	0.430	21.50	75.98	36.931	5.27	1.09	0.02	0.02		90
360	452801	4332504	0.046	22.04	78.93	25.661	4.88	3.58	0.02	0.00		90
361	452873	4332492	0.210	21.40	77.30	21.969	5.29	1.43	0.03	0.03		80
362	452908	4332481	0.380	20.80	78.11	6.493	5.30	1.00	0.03	0.04		80
363	453053	4332503	1.470	20.30	79.20	27.766	5.39	1.04	0.04	0.03		70
364	453100	4332517	3.660	18.10	76.97	31.936	5.27	1.25	0.03	0.02		70
365	453162	4332511	0.580	21.30	78.50	11.604	5.27	0.87	0.02	0.03		70
366	453212	4332529	0.410	21.60	78.10	36.967	5.22	2.01	0.04	0.00		70
367	453287	4332483	0.270	21.51	77.46	11.044	5.27	5.70	0.03	0.05		70
368	453397	4332530	1.650	20.10	78.60	34.459	5.35	69.82	0.08	0.02		70
369	453459	4332555	1.210	20.20	79.30	71.092	5.16	1.48	0.01	0.04		70
370	453474	4332513	3.820	14.60	82.20	48.840	5.34	1.84	0.03	0.10		60
371	453553	4332482	0.820	20.90	79.00	45.727	5.22	1.39	0.03	0.01		60
372	453646	4332518	0.620	20.00	75.70	1.965	5.33	1.43	0.02	0.03		70
373	453690	4332500	1.690	20.00	78.30	10.618	4.83	1.42	0.03	0.04		70
374	453822	4332483	0.509	21.15	77.90	68.664	4.82	1.04	0.02	0.05		70
375	453864	4332531	0.927	20.98	77.03	18.681	5.29	1.60	0.04	0.04		70
376	453943	4332552	0.525	21.25	77.79	32.375	4.69	1.46	0.02	0.04		70
377	454054	4332472	2.211	20.24	77.74	148.001	4.62	1.49	0.03	0.06		70
378	454134	4332483	1.295	21.06	78.20	5.885	4.67	5.20	0.02	0.05		60
379	454202	4332469	1.570	20.90	77.80	72.813	4.61	1.47	0.03	0.02		60
380	454202	4332464	0.190	21.10	67.60	142.808	5.22	1.22	0.02	0.03		60
381	454370	4334440	0.710	21.10	79.00	37.556	5.22	0.69	0.01	0.06		60
382	454436	4332477	0.344	21.47	77.49	55.811	4.56	1.76	0.03	0.02		60
383	454557	4332467	0.106	21.48	79.09	109.525	5.11	1.27	0.02	0.02		50

384	454554	4332510	0.398	21.75	77.85	9.617	4.74	23.93	0.01	0.03		50
385	454616	4332514	0.320	21.50	79.60	21.904	5.38	1.94	0.02	0.03		70
386	454679	4332525	0.540	20.70	78.60	13.007	5.26	1.29	0.01	0.03		60
387	454759	4332526	0.600	21.90	79.80	7.832	4.92	3.04	0.03	0.02		70
388	454834	4332553	0.400	21.20	78.00	17.891	5.11	0.72	0.02	0.20		70
389	454894	4332544	0.290	21.70	80.00	5.686	5.33	0.78	0.01	0.05		70
390	454967	4332542	0.460	21.40	78.80	13.351	5.11	0.94	0.02	0.03		70
391	453689	4334681	1.671	19.84	77.53	16.662	5.32	1.93	0.04	0.03		50
392	454013	4334599	3.490	18.67	78.40	34.696	5.32	1.26	0.03	0.03		60
393	454219	4334571				13.840						
394	454227	4334580	0.450	21.00	77.10	7.821	5.22	2.45	0.00	0.03		15
395	454299	4334700				38.444						60
396	454310	4334797				22.096	5.43					60
397	457830	4333029	3.170	19.20	78.50	13.314	4.74	1.07	0.03	0.03	18	60
398	457860	4333243	1.920	19.70	78.70	7.636	5.22	1.16	0.02	0.04		60
399	458055	4333183	1.400	20.60	79.60	8.982	5.22	0.97	0.03	0.02	17	60
400	458164	4333169	1.720	19.96	77.78	7.173	4.95	0.76	0.01	0.01		50
401	458156	4333016	0.220	21.30	78.80	3.598	5.25	0.97	0.02	0.01		70
402	458267	4333010	0.965	21.10	78.06	19.084	4.67	1.57	0.03	0.03		70
403	458410	4333011	0.530	21.50	78.80	27.346	5.14	0.89	0.01	0.01	7	50
404	458209	4332904	0.500	21.40	78.60	13.009	4.37	2.28	0.03	0.03		70
405	458075	4332889	2.420	19.40	77.10	9.396	4.77	0.78	0.02	0.02	15	70
406	458049	4333020	1.060	20.80	80.90	12.777	5.33	0.83	0.03	0.00		70
407	457533	4333191	0.600	21.60	78.70	11.108	5.07	4.17	0.05	0.00		60
408	457719	4332989	2.710	18.70	79.00	10.718	5.25	1.02	0.02	0.05		70
409	457594	4332858	1.460	21.10	80.00	42.455	4.99	1.17	0.03	0.08	10	70
410	457585	4332742	1.690	20.10	80.90	27.606	5.13	0.78	0.03	0.07		70
411	457778	4332743	2.370	18.40	79.40	7.219	5.28	0.97	0.01	0.05		70
412	457802	4332923	2.530	17.00	79.70	11.911	4.91	0.99	0.03		30	70
413	456783	4330476	0.960	21.60	79.40	1.020	4.47	1.04	0.03	0.02	9	60
414	456824	4330633	1.370	21.10	78.50	11.856	4.30	2.01	0.02	0.05		60
415	456876	4330909	2.000	21.80	78.10	17.257	4.93	3.57	0.05	0.03		60
416	456800	4330776	0.570	21.70	78.80	1.490	5.06	1.23	0.01	0.05	4	70
417	456679	4330904	0.900	21.10	78.90	36.352	4.98	1.31	0.01	0.15		40
418	456635	4330930	0.400	21.60	78.40	7.054	4.65	1.60	0.03	0.07		70
419	456713	4330648	1.860	18.30	78.90	0.305	5.01	0.76	0.02	0.04		70
420	456338	4330521	0.360	21.70	78.00	1.073	4.40	1.09	0.02	0.03	7	70
421	456256	4330671	0.530	21.80	79.60	26.733	12.27	0.77	0.02	0.03		80
422	456425	4330767	1.670	20.00	77.80	13.790	5.18	1.20	0.03	0.07		60
423	456192	4330851	1.170	20.80	78.20	14.355	5.01	0.89	0.03	0.03		70
424	455990	4330748	0.190	21.40	78.30	5.014	5.05	1.04	0.02	0.03		70
425	456310	4330818	0.480	21.20	78.60	18.088	5.09	0.76	0.02	0.05	6	70
426	456066	4330564	0.600	21.60	79.30	1.364	4.55	0.78	0.02	0.06		70

Competenze tecnico-scientifiche del gruppo di lavoro del CERI

Il CENTRO DI RICERCA C.E.R.I. - PREVISIONE, PREVENZIONE E CONTROLLO DEI RISCHI GEOLOGICI Piazzale Aldo Moro 5, 00185 Roma sito presso il Dipartimento Scienze Della Terra dell'Università degli Studi di Roma Sapienza, ha una pluriennale esperienza nello studio e nella caratterizzazione dei siti idonei allo stoccaggio della CO₂ e ha già collaborato con il Laboratorio UTTEI-COMSO in qualità di partner co-beneficiario nell'ambito di passate annualità dei PAR della Ricerca di Sistema Elettrico.

In tali occasioni CERI ha dimostrato elevata professionalità consentendo il raggiungimento di risultati innovativi confermati anche da pubblicazioni e riconoscimenti a livello internazionale.

L'attività scientifica svolta è stata indirizzata all'approfondimento degli aspetti di storage geologico di CO₂ con particolare riferimento alla ottimizzazione e sperimentazione di una rete di monitoraggio geochimica nell'area del bacino minerario del Sulcis.

Le attività sono finalizzate alla caratterizzazione del bacino carbonifero eocenico del Sulcis, che si trova nella parte sud-occidentale della Sardegna (Italia), ed è caratterizzato da estesi depositi sub-bituminosi che coprono una superficie di circa 800 km² le cui riserve sono state stimate in circa 1,2 miliardi di tonnellate. L'unità produttiva in affioramento vicino alle città di Gonnessa e BacuAbis immerge a circa 10° S-SW, raggiungendo profondità superiori agli 800 m vicino alla costa e oltre 1500 metri in mare aperto. Questi depositi sono sfruttati a una profondità di circa 400 m utilizzando le tecniche di estrazione tradizionali nella parte settentrionale del bacino, ma la profondità e lo spessore delle unità verso sud rendono più difficile l'accesso rendendoli non sfruttabili economicamente.