

Realizzazione di un sistema  
automatico di monitoraggio  
della  $\text{CO}_2$  disciolta nelle  
acque naturali

# Quaderni di Geofisica

# 69



# Quaderni di Geofisica

## **Direttore**

Enzo Boschi

## **Editorial Board**

Raffaele Azzaro (CT)

Sara Barsotti (PI)

Mario Castellano (NA)

Viviana Castelli (BO)

Anna Grazia Chiodetti (AC)

Rosa Anna Corsaro (CT)

Luigi Cucci (RM1)

Mauro Di Vito (NA)

Marcello Liotta (PA)

Lucia Margheriti (CNT)

Simona Masina (BO)

Nicola Pagliuca (RM1)

Salvatore Stramondo (CNT)

Andrea Tertulliani - coordinatore (RM1)

Aldo Winkler (RM2)

Gaetano Zonno (MI)

## **Segreteria di Redazione**

Francesca Di Stefano - coordinatore

Tel. +39 06 51860068

Fax +39 06 36915617

Rossella Celi

Tel. +39 06 51860055

Fax +39 06 36915617

redazionecen@ingv.it



# Realizzazione di un sistema automatico di monitoraggio della CO<sub>2</sub> disciolta nelle acque naturali

## Development of an automated monitoring system to measure dissolved CO<sub>2</sub> in natural waters

Salvatore Inguaggiato, Lorenzo Calderone, Paolo Cosenza,  
Ygor Oliveri, Giuseppe Riccobono, Fabio Vita

INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo)

# Realizzazione di un sistema automatico di monitoraggio della CO<sub>2</sub> disciolta nelle acque naturali

Lo studio dei parametri geochimici, applicato ai sistemi naturali, ha portato nel corso degli anni ad una conoscenza sempre più approfondita dei processi di dissoluzione geochimica legato a processi di interazione gas-acqua ed acqua-roccia. In particolare, l'applicazione dello studio geochimico ad un sistema vulcanico ha permesso di modellizzare il suo funzionamento e di valutare lo stato di attività vulcanica in corso. Per migliorare sempre più la conoscenza di questi sistemi vengono introdotte strumentazione di analisi sempre più sofisticate ed orientate verso una sempre più alta frequenza di acquisizione dati. È proprio in questa direzione che abbiamo concentrato i nostri sforzi per automatizzare la misura della CO<sub>2</sub> disciolta nelle acque naturali. Il sistema qui presentato permette il controllo in continuo ed in remoto del grado di interazione fra i gas profondi ed il sistema acquifero superficiale in un sistema naturale.

*The study of geochemical parameters, applied to natural systems, allowed to improve the knowledge of geochemical dissolution mechanism like gas-water and water-rock interaction processes. In particular, the application of a geochemical approach to a volcanic system allowed to model the geochemical plumbing system and to evaluate the level of volcanic activity. In order to increase the knowledge of these natural systems, more sophisticated equipments have been utilized to improve the sensibility, the accuracy and the frequency of acquired geochemical parameters. Here, we presented the development of an automated monitoring system for measuring the dissolved CO<sub>2</sub> in natural waters.*

## Introduzione

Negli ultimi anni la geochimica dei fluidi, applicata allo studio delle aree vulcaniche attive, ha migliorato notevolmente le proprie conoscenze sulle relazioni chimico-fisiche esistenti fra i fluidi superficiali e i fluidi magmatici. Questo ha permesso di formulare modelli geochimici sempre più affinati e adatti alla comprensione delle variazioni geochimiche osservate, causate da modificazioni nello stato dell'attività vulcanica del sistema in studio. In questa ottica molte ricerche sono state indirizzate alla misura di parametri geochimici, che possano dare utili informazioni sul livello dell'attività vulcanica in corso. In generale, l'eruzione vulcanica è caratterizzata da un trasferimento di energia e materia verso la superficie, che avviene prima e durante l'evento considerato. Un corpo magmatico contiene diverse specie volatili disciolte (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, composti solforati, HCl, HF, He, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, etc.) che durante il processo di degassamento, risalendo

verso la superficie, andranno a interagire con i fluidi superficiali. Il processo di interazione gas-acqua modifica le normali caratteristiche chimico-fisiche dei fluidi superficiali fornendo utili indicazioni sui processi magmatici che stanno avendo luogo in profondità.

Nel quadro dell'attività di sorveglianza geochimica, uno stadio basilare è la caratterizzazione chimica ed isotopica dei fluidi presenti nelle aree vulcaniche osservate. Dall'elaborazione dei dati chimici ed isotopici si potrà formulare un modello geochimico globale, che permetta una corretta comprensione delle variazioni osservate nei singoli parametri monitorati [Carapezza et al., 1980; Capasso et al., 1997; Giammanco et al. 1998; Capasso et al. 1999; Inguaggiato et al., 2000; Inguaggiato et al., 2005; Carapezza et al., 2004].

A titolo di esempio, vengono riportati i comportamenti geochimici di alcuni parametri che, in situazioni differenti, ma sempre nel contesto di un modello geochimico globale,

hanno permesso di evidenziare variazioni dello stato di attività vulcanica:

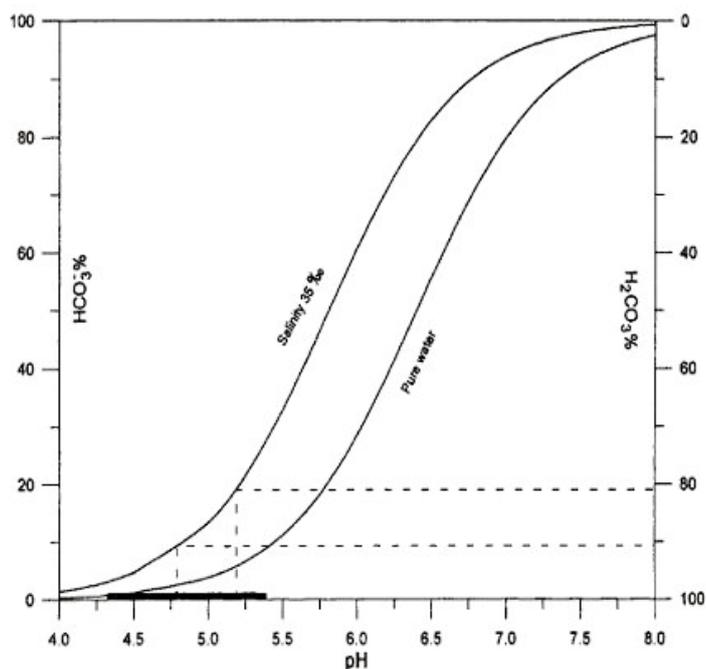
**pH:** la misura del pH fornisce importanti informazioni sulla presenza di fluidi acidi che, raggiungendo la superficie, interagiscono con le falde superficiali alterandone le normali caratteristiche chimico-fisiche. Questi fluidi possono essere direttamente rappresentati da condensati acidi ricchi in HF, HCl e specie dello zolfo, oppure essere costituiti solamente da gas, quale anidride carbonica, che disciogliendosi nelle falde provoca una diminuzione del pH. Infatti quando consideriamo la dissoluzione di grosse quantità di CO<sub>2</sub> in acquiferi superficiali e/o con rapporti acqua-gas/roccia elevati e circolazione veloce, il pH diminuisce, minimizzando l'importanza del sistema roccia come agente tamponante. Nel caso di dissoluzione di gas più acidi quali HF, HCl e specie dello zolfo, la liberazione di protoni è talmente elevata che il pH raggiunge valori molto bassi anche in caso di presenza del sistema roccia (che viene completamente consumato), dando luogo a quelle manifestazioni acide tipiche delle aree vulcaniche.

Con semplici equazioni di bilancio chimico fra le varie specie del carbonio presenti nell'acqua, è possibile valutare la pressione parziale di CO<sub>2</sub> in equilibrio con la falda in oggetto. I parametri pH e PCO<sub>2</sub> forniscono sicuramente delle informazioni importanti sulla dinamica dell'interazione gas-acqua e sullo stato di attività vulcanica [Capasso et al., 1999].

**Temperatura:** la misura della temperatura delle falde, associata alla stima delle portate delle varie sorgenti, può dare utili indicazioni sul trasferimento di energia dai fluidi caldi e profondi verso la superficie. Questo trasferimento di energia termica può provocare delle variazioni nella temperatura media delle falde acquifere superficiali, con incrementi che si sovrappongono e/o possono superare le normali oscillazioni stagionali che caratterizzano gli acquiferi [Bonfanti et al., 1996a; Bonfanti et al. 1996b; D'Alessandro et al., 1997].

## 1. Monitoraggio continuo

L'acquisizione di parametri geochimici ad alta frequenza è un obiettivo che molti ricercatori si sono posti per migliorare la conoscenza del sistema vulcanico in oggetto e per evidenziare in tempi rapidi variazioni nello stato di attività vulcanica. Un problema di interesse generale è quindi l'individuazione di parametri sensibili da monitorare con un'adeguata frequenza di acquisizione. Purtroppo, le misure dei parametri di interesse geochimico necessitano spesso di complesse apparecchiature ed inoltre i punti di osservazione



**Figura 1** Ripartizione relativa delle specie carbonatiche in funzione del pH, in acqua pura e in acqua salina (da Wattenberg, 1936).

**Figure 1** Stability fields of carbon species on the basis of pH values, in pure and sea water (from Wattenberg, 1936).

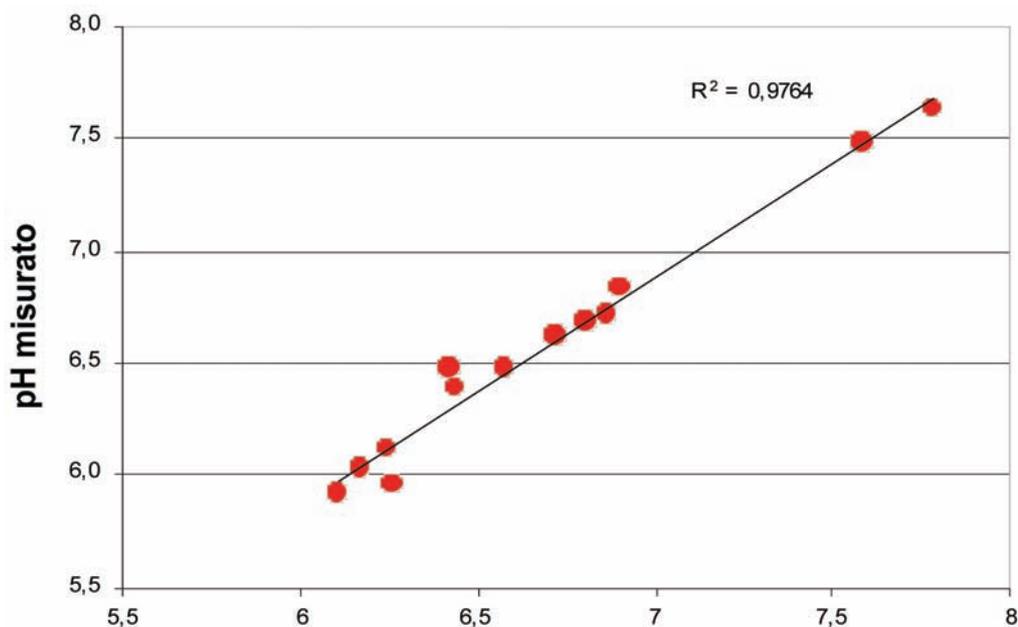
migliori (i.e. quelli che ricevono una quantità maggiore di fluidi profondi) sono spesso localizzati in aree difficili da raggiungere e a volte anche soggette a rischio. In questo studio abbiamo focalizzato la nostra attenzione sulla determinazione della quantità di CO<sub>2</sub> disciolta nelle falde e sulle possibilità di automatizzare questo tipo di misura.

## 2. Dissoluzione di CO<sub>2</sub> in falda: Principi teorici

L'anidride carbonica rilasciata da un corpo magmatico durante il normale processo di degassamento, produce durante la sua risalita verso la superficie una serie di processi chimico-fisici, interagendo con i fluidi superficiali. In particolare, la CO<sub>2</sub> viene solubilizzata nelle falde secondo le seguenti reazioni:



La solubilizzazione della CO<sub>2</sub> in acqua produce un decremento del pH della soluzione. La misura del pH può, quin-



**Figura 2** Confronto fra il pH misurato e il pH ricalcolato mediante l'equazione (4). Il contenuto di HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> è stato determinato mediante titolazione acido-base, mentre il contenuto di CO<sub>2</sub> disciolta è stata determinata mediante campionamento diretto e analisi al gas-cromatografo seguendo la metodologia descritta in Capasso & Inguaggiato 1998. I dati mostrano un buon accordo fra le due coppie di valori evidenziando l'equilibrio raggiunto fra il pH e le specie carbonatiche. I dati utilizzati sono relativi al campionamento delle acque naturali circolanti sui fianchi dell'Etna effettuato nel Febbraio 2006.

**Figure 2** Comparison between measured and computed pH on the basis of both bicarbonate and dissolved CO<sub>2</sub>. The data set is relative to a field survey held in February 2006.

di, darci indicazioni sulla quantità di CO<sub>2</sub> disciolta da cui possiamo calcolare la pCO<sub>2</sub>.

- (1)  $H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$
- (2)  $H_2O + CO_2 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$
- (3)  $\log K = \log (HCO_3^-) + \log (H^+) - \log CO_2$
- (4)  $pH = \log (HCO_3^-)/(CO_2) + pK$
- (5)  $pK = 0,0001 \cdot (t^\circ C)^2 - 0,0122 \cdot (t^\circ C) + 6,5756$

La misura di pH, che da informazioni indirette sulla quantità di CO<sub>2</sub> disciolta, presenta però diversi problemi tecnico-analitici che non permettono di effettuare con facilità queste misure in automatico. La misura di pH in continuo, che da informazioni indirette sulla quantità di CO<sub>2</sub> disciolta, deve essere effettuata ricorrendo a condizionatori del segnale dedicati ai sensori impiegati. Tale peculiarità rende necessario acquistare il condizionatore di segnale, a meno di studiare nel dettaglio il comportamento del sensore da collegare alla stazione di monitoraggio. È ovvio, in questo caso, che la misura del pH diventa più costosa e laboriosa, ad esempio, della misura della quantità di CO<sub>2</sub> disciolta.

Per cui abbiamo deciso di concentrare i nostri sforzi verso la

realizzazione di un prototipo per la determinazione diretta e in continuo della CO<sub>2</sub> disciolta nelle falde. Il principio chimico-fisico su cui si basa il nostro sistema è il raggiungimento dell'equilibrio fra una fase liquida ed una fase gassosa sovrastante. In particolare la legge di Henry descrive i principi che governano questo equilibrio:

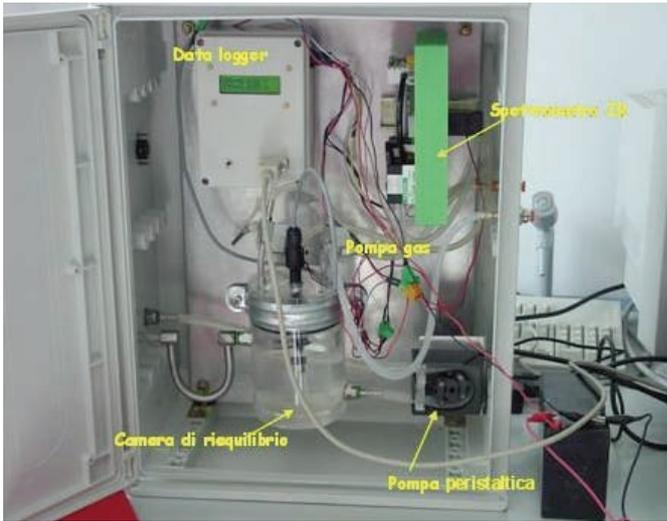
$$K_H = \frac{P_{CO_2}}{\chi_{CO_2}}$$

La metodologia da cui abbiamo preso lo spunto per la realizzazione di questo prototipo è descritta in Capasso & Inguaggiato 1998, ed è basata sull'equilibrio tra una fase liquida e una fase gassosa ospite (Argon puro), che viene in seguito analizzata con un gas-cromatografo per la determinazione della CO<sub>2</sub> disciolta. In funzione della temperatura e della costante di Henry siamo in grado di determinare la pCO<sub>2</sub> in equilibrio con l'acqua.

### 3. Caratteristiche tecniche

Il nostro sistema automatico, per la determinazione in continuo della CO<sub>2</sub> disciolta, è costituito dalle seguenti parti principali (figura 3):

- Pompa peristaltica, *Rietschle Thomas*;



**Figura 3** Stazione di monitoraggio in continuo della CO<sub>2</sub> disciolta.  
**Figure 3** Continuous monitoring station to measure dissolved CO<sub>2</sub> in the natural waters.

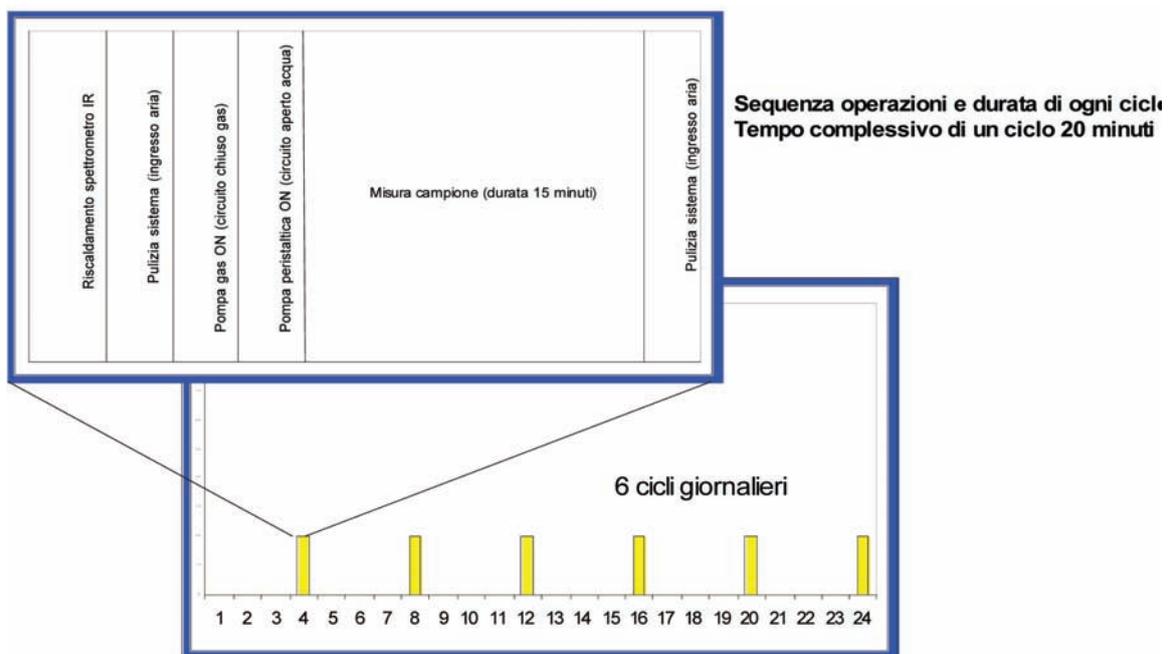
- Camera di ri-equilibrio, *home made*;
- Data Logger, *home made*;
- Spettrometro IR, *Edinburgh sensor*;
- Pompa gas, *KNF*.

Il campione di acqua da analizzare viene aspirato da una pompa peristaltica e inviato in una camera in plexiglas di circa 500 cc per la riequilibrio con l'aria sovrastante (circa 50 cc). Il livello dell'acqua all'interno della camera di riequilibra-

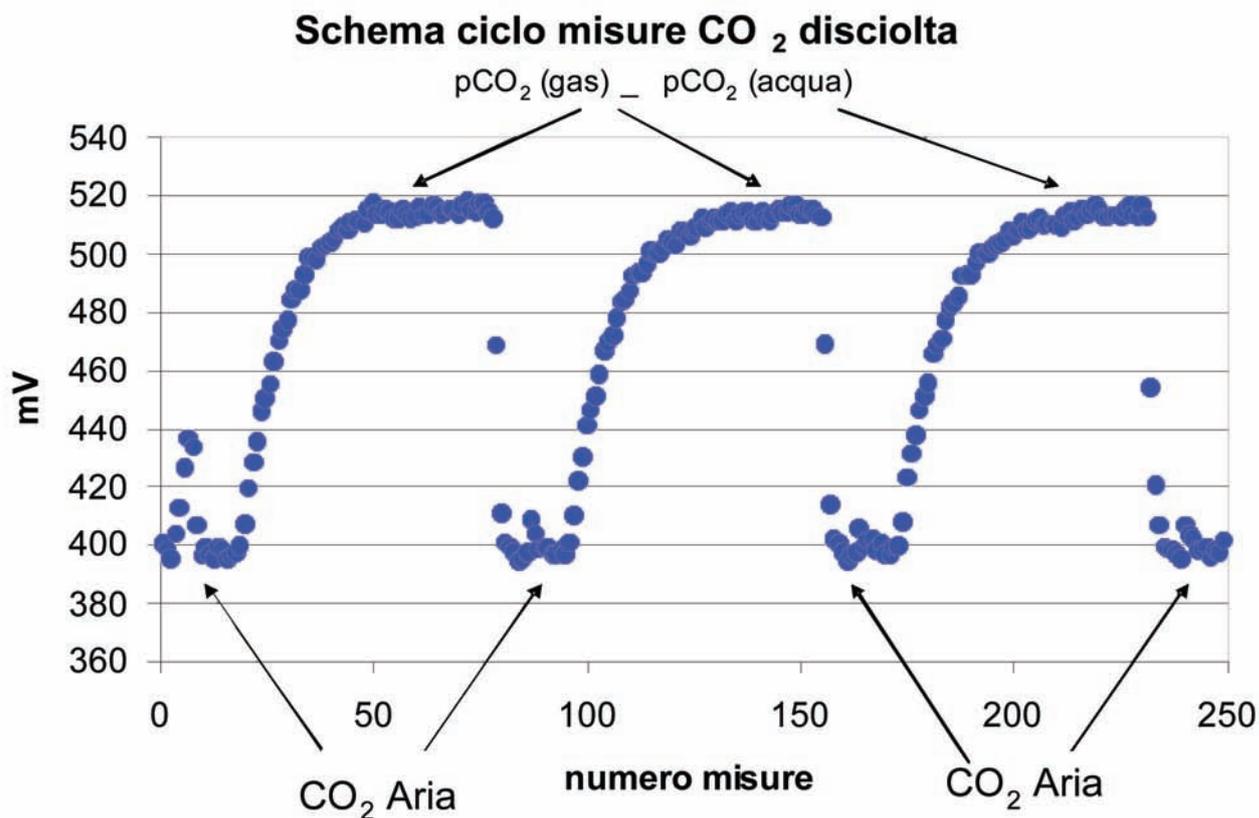
zione viene mantenuto costante da un sistema a "U". L'acqua circolante all'interno del nostro sistema ( sistema a circuito aperto) inizierà a scambiare la CO<sub>2</sub> con l'aria sovrastante, in funzione della legge di Henry, fino al raggiungimento dell'equilibrio; contemporaneamente, viene attivata una pompetta per la circolazione del gas in un sistema a circuito chiuso, camera di riequilibrio-spettrometro IR. Il processo viene schematizzato nella figura 4.

La quantità di CO<sub>2</sub> misurata dallo spettrometro IR registrerà un aumento della concentrazione nel tempo, fino al completo raggiungimento dell'equilibrio: pCO<sub>2</sub> (gas) ↔ pCO<sub>2</sub> (acqua) secondo la legge di Henry (fig.5).

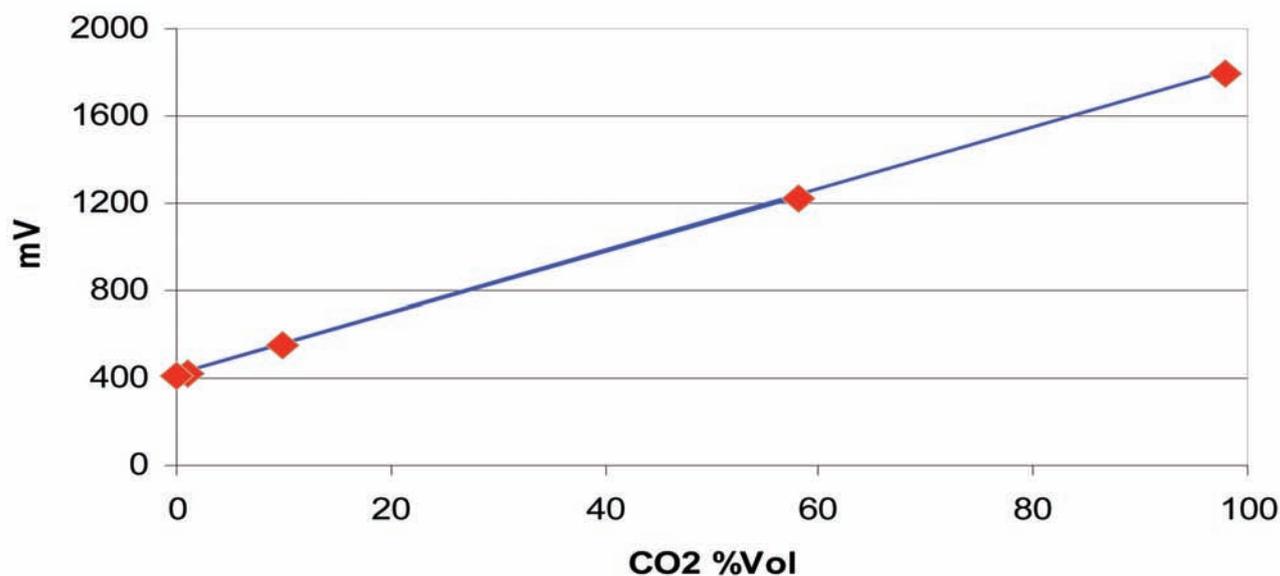
Ogni ciclo di misura prevede la determinazione della concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'aria all'interno della camera, sia prima che dopo le misure. Il valore di CO<sub>2</sub>, osservato al raggiungimento dell'equilibrio, rappresenta la pressione parziale di CO<sub>2</sub> del nostro sistema naturale. I dati acquisiti vengono registrati nell'apposito data logger. In seguito, tramite telefonia GSM, vengono inviati al computer del centro di acquisizione (Palermo). Sono state effettuate, in laboratorio, delle prove di calibrazione dello spettrometro IR e di funzionamento del sistema, utilizzando miscele gassose a concentrazione differenti di CO<sub>2</sub> e soluzioni a pH noto. Le soluzioni acquose a pH noto sono state preparate appositamente per l'esperimento facendo gorgogliare CO<sub>2</sub> pura in acqua. Successivamente, misurando il pH della soluzione e la quantità di bicarbonati in soluzione, siamo risaliti alla concentrazione di CO<sub>2</sub> disciolta. Gli esperimenti sono stati eseguiti a pH 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0. Lo spettrometro è stato tarato con miscele gassose a concentrazione nota di CO<sub>2</sub> nell'intervallo 0-98%Vol. (Fig. 6).



**Figura 4** Schema Funzionamento Stazione CO<sub>2</sub>.  
**Figure 4** Working scheme of dissolved CO<sub>2</sub> system station.

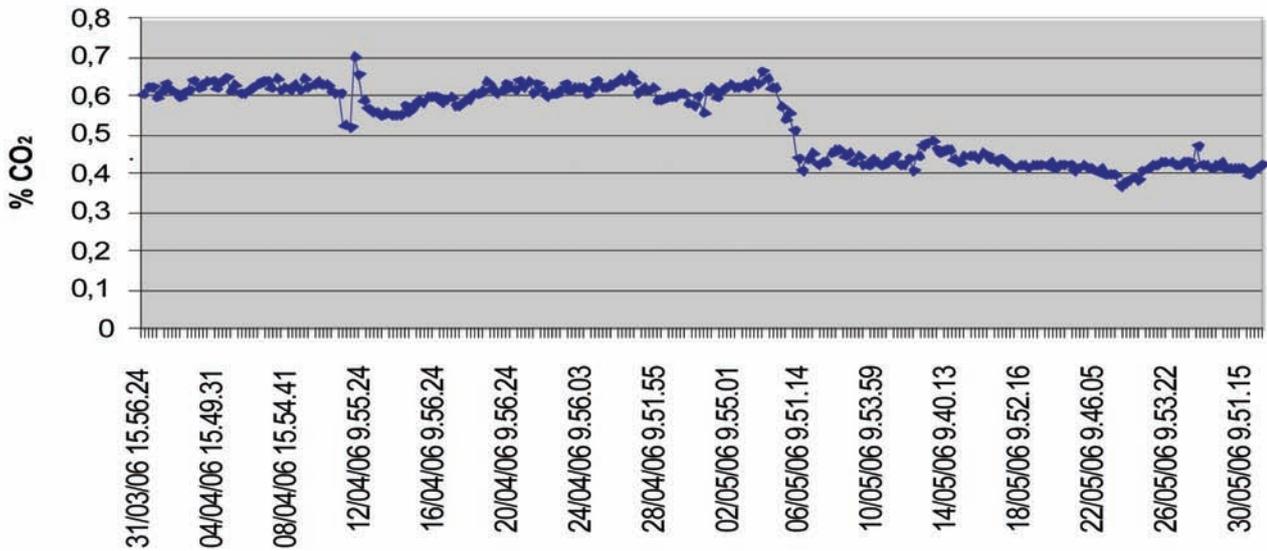


**Figura 5** Cicli di misura della concentrazione di CO<sub>2</sub> (in mV) disciolta.  
**Figure 5** Example of measurements cycle of dissolved CO<sub>2</sub> concentration (mV).



**Figura 6** Prove di laboratorio: calibrazione dello spettrometro IR, eseguite con soluzioni di miscele gassose a concentrazioni di CO<sub>2</sub> differenti. Si osserva una buona linearità nella risposta strumentale dello spettrometro IR da 0 al 100%.  
**Figure 6** Laboratory tests: Calibration of IR spectrometer, performed with mixing gases with know concentrations.

### Stazione monitoraggio continuo CO<sub>2</sub> Ciapparazzo (Etna)



**Figura 7** Misure delle concentrazioni di CO<sub>2</sub> (%) nei mesi di osservazione Marzo-Maggio 2006.  
**Figure 7** Field measurements of dissolved CO<sub>2</sub> in Ciapparazzo spring (March-May 2006).

#### 4. Sperimentazione sul sistema naturale

Dopo aver verificato il funzionamento della stazione automatica in laboratorio, abbiamo effettuato dei test operativi in campagna. È stata quindi installata la stazione sperimentale all'interno di una galleria drenante (700 l/sec) di circa 2 Km di profondità nel sito di campionamento Ciapparazzo, situato nel settore Nord-Ovest dell'Etna (815 metri s.l.m). In fig. 7, sono riportati i risultati analitici delle misure di CO<sub>2</sub> disciolta acquisiti durante due mesi di osservazione.

Sulla base delle prime prove effettuate sul campo, si è potuto verificare l'applicabilità di questo sistema automatico per la determinazione in continuo della CO<sub>2</sub> disciolta in un acquifero. I risultati positivi sono promettenti e, migliorando le caratteristiche tecniche del nostro sistema, si potrà utilizzare questo tipo di stazione automatica ad alta frequenza per osservare e studiare, in un sito periferico, un determinato sistema vulcanico e le sue variazioni nel tempo.

#### Bibliografia

- Bonfanti, P., D'Alessandro, W., Dongarrà, G., Parello, F., Valenza, M. (1996). *Medium-term anomalies in groundwater temperature before 1991-93 Mt. Etna eruption*. J. Volcanol. Geotherm. Res. 73: 303-308.
- Bonfanti, P., D'Alessandro, W., Dongarrà, G., Parello, F., Valenza, M. (1996). *Mt. Etna eruption 1991-93: geochemical anomalies in groundwaters*. Acta Vulcanol., 8, 107-109.
- G. Capasso, R. Favara, S. Inguaggiato (1997). *Chemical features and isotopic composition of gaseous manifestations on Vulcano Island (Aeolian Islands, Italy): an interpretative model of fluid circulation*. Geochem. et Cosmochim. Acta vol. 61 n° 16, pp 3425-3440.
- G. Capasso, S. Inguaggiato (1998). *A simple method for the determination of dissolved gases in natural waters. An application to thermal waters from Vulcano Island*. Appl. Geochem., vol 13/5, pp 631-642
- Capasso G., Favara R., Francofonte S. & Inguaggiato S. (1999). *Chemical and isotopic variations in fumarolic discharge and thermal waters at Vulcano Island (Aeolian Island, Italy) during 1996: evidence of a new increase of volcanic activity*. J. Volcanol. Geotherm. Res. 88(3): 167-175.
- Carapezza, M., Nuccio, P.M. and Valenza, M. (1980). *Geochemical precursor of earthquake*. High Pressure Science & Technology. (Vodar and Marteau eds.) Pergamon press, Oxford, 90-103.
- Carapezza, M. L., Inguaggiato, S., Brusca, L., and Longo, M., (2004). *Geochemical precursors of the activity of an open-conduit volcano: The Stromboli 2002-2003 eruptive events*. Geoph.Res.Letters, v. 31, p. L07620.
- D'Alessandro W., Giammanco S., Inguaggiato S. & Parello F., (1996). *Carbon isotopic composition of CO<sub>2</sub> in the Mt. Etna area*. 2<sup>th</sup> Workshop on "European Laboratory Volcanoes", Island of Santorini (Greece), May 1996.
- Giammanco S., Inguaggiato S. & Valenza M. (1998). *Soil and fumarole gases of Mount Etna: Geochemistry and*

*relations with volcanic activity.* J. Volcanol. Geotherm. Res. Vol.81/3-4, pp 297/310.

Inguaggiato, S., Pecoraino, G., and D'Amore, F., (2000). *Chemical and isotopical characterization of fluid manifestations of Ischia Island (Italy).* J. Volcanol. Geoth. Res., v. 99, p. 151-178.

Inguaggiato, S., Martin-Del Pozzo, A. L., Aguayo, A., Capasso, G., and Favara, R., (2005). *Isotopic, chemical and dissolved gas constraints on spring water from Popocatepetl (Mexico): evidence of gas-water interaction magmatic component and shallow fluids.* J. Volcanol. Geoth. Res., v. 141, p. 91-108.

# Indice

<b>Introduzione</b>	4
<b>1. Monitoraggio continuo</b>	5
<b>2. Dissoluzione di CO<sub>2</sub> in falda: Principi teorici</b>	5
<b>3. Caratteristiche tecniche</b>	6
<b>4. Sperimentazione sul sistema naturale</b>	9
<b>Bibliografia</b>	9

**Coordinamento editoriale e impaginazione**

Centro Editoriale Nazionale | INGV

**Progetto grafico e redazionale**

Daniela Riposati | Laboratorio Grafica e Immagini | INGV

© 2008 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Via di Vigna Murata, 605

00143 Roma

Tel. +39 06518601 Fax +39 065041181

**<http://www.ingv.it>**



**Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia**