

Rapporti tecnici INGV

**Sonda multiparametrica
per la misura dei parametri
chimico-fisici delle acque e della
pressione totale del gas disciolto**

78



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



Rapporti tecnici INGV

SONDA MULTIPARAMETRICA PER LA MISURA DEI PARAMETRI CHIMICO-FISICI DELLE ACQUE E DELLA PRESSIONE TOTALE DEL GAS DISCIOLTO

Santo Cappuzzo, Paolo Cosenza, Sofia De Gregorio, Gaetano Giudice,
Roberto Guida, Sergio Gurrieri, Giuseppe Riccobono

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

78

Indice

Introduzione	5
1. Principi operativi	6
2. Materiali	6
2.1 La membrana	7
2.2 La Sonda	8
3. Descrizione della sonda	8
4. Elettronica	10
5. Test di Laboratorio	12
Bibliografia	14

Introduzione

La misura della concentrazione dei gas disciolti è ampiamente impiegata in diversi campi delle scienze della terra: in idrologia [Aeschbach-Herting et al., 1999; Manning et al., 2003]; in biochimica [McNeil et al., 1995; Chapelle et al., 1997] in oceanografia [Emerson et al., 2002] e nella geochimica applicata alla sorveglianza vulcanica e sismica [D'Alessandro et al., 1997; Capasso et al., 2000; Italiano et al., 2004]. Le acque di falda acquisiscono il loro contenuto di gas disciolti nell'area di alimentazione dell'acquifero, dove si attua l'equilibrio tra le acque di piogge che s'infiltrano e i gas atmosferici. Nelle area vulcano-tettoniche attive le acque di falda interagiscono inoltre con gas di origine mantellica e/o crostale. La concentrazione e la tipologia dei gas disciolti di queste acque dipendono, dalle modalità con cui l'acqua interagisce con questi gas, dalle condizioni idrogeologiche e dal contesto vulcano-tettonico. Diversi lavori hanno dimostrato che modificazioni della componente gassosa disciolta di queste acque, sono ben correlate con i cambiamenti dell'attività sismica e vulcanica dell'area [Sano et al., 1998; Italiano et al., 2004; Carapezza et al., 2004; Federico et al., 2004; De Gregorio et al., 2005; 2007].

In accordo a quanto detto, all'interno dei programmi di sorveglianza sismica e vulcanica, il monitoraggio delle concentrazioni dei gas disciolti è in grado di contribuire alla formulazione di valutazioni sullo stato di attività del sistema. Per ottenere dati che consentano di effettuare valutazioni in tempo reale è necessario sviluppare dei sistemi in grado di realizzare misure in continuo. La misura in continuo delle concentrazioni dei singoli gas disciolti è piuttosto complessa e costosa, dato che richiede l'uso di gascromatografi o di spettrometri di massa [Takahata et al., 1997] e sistemi di pompaggio. Al contrario il monitoraggio della Pressione Totale del Gas Disciolto (PTGD) è più semplice e meno costoso, ed è in grado di registrare ugualmente variazioni della fase gassosa disciolta legate all'attività del sistema. Nelle acque che interagiscono con gas di origine profonda, le variazioni della PTGD sono principalmente da attribuire ad un cambiamento delle pressioni parziali di questi ultimi.

La PTGD è stata monitorata in continuo, ad oggi, soltanto in acque superficiali [Hampton, 2003]; al contrario, non sono riportati in letteratura esempi di misure in continuo della PTGD in acque di falda che interagiscono con fluidi profondi. Queste acque sono spesso caratterizzate da elevate temperature e alti gradi di aggressività chimica. Da qui nasce l'esigenza di sviluppare una sonda per la misura del PTGD, con caratteristiche specifiche tali da consentirle la possibilità di resistere ed essere efficiente per lungo tempo in condizioni estreme. Inoltre per avere un quadro più completo sulle cause delle variazioni subite dal sistema, è importante misurare anche i principali parametri chimico-fisici dell'acqua.

In questo rapporto è descritto lo studio e il lavoro svolto per giungere alla costruzione di una sonda multiparametrica per la misura della PTGD e dei principali parametri chimico fisici dell'acqua (livello, temperatura e conducibilità), in grado di operare a lungo termine in condizioni ambientali particolarmente critiche.

1. Principi operativi

Per misurare la concentrazione dei gas disciolti, e quindi la loro pressione totale, è necessario separare la fase gassosa disciolta dalla fase liquida. Esistono diversi metodi di separazione, che possono essere suddivisi in due grandi categorie: metodi di separazione in laboratorio [Bayer et al., 1989; Capasso e Inguaggiato, 1998; Beyerle et al., 2000] e metodi di separazione in situ [Chiodini, 1996; Sanford et al., 1996; De Gregorio et al. 2005]. Dovendo eseguire un monitoraggio continuo, i metodi in situ si rivelano i più adatti al nostro scopo. Tra le varie tecniche, la più idonea risulta essere quella basata sull'uso di membrane semipermeabili in grado di lasciare passare al loro interno soltanto la componente gassosa, isolandola dall'acqua. Il nostro sensore per la misura PTGD è costituito da un tubo capillare di materiale semipermeabile, connesso ad un misuratore di pressione assoluto (Fig. 1) operante nel range 0-2 atm. Il capillare è sigillato dall'altro lato ed ha un diametro di circa 0.5 millimetri ed uno spessore della parete di 0.3 millimetri. Nel momento in cui il capillare è immerso in acqua, i gas disciolti cominciano a permeare al suo interno, fino al raggiungimento dell'equilibrio. La pressione parziale del gas i all'interno del capillare all'equilibrio (P_i) segue la legge di Henry Henry's:

$$P_i = H_i(T, S)\chi_i;$$

dove χ_i è la concentrazione del gas i disciolto e H_i è la costante di Henry per il gas i , la quale è funzione della temperatura (T) e della salinità (S). Come previsto dalla legge di Dalton la pressione totale all'interno del capillare è la somma delle pressioni parziali di ogni singolo gas, cioè:

$$P_T = \sum_1^n P_i.$$

Al raggiungimento dell'equilibrio, la pressione all'interno del capillare sarà uguale alla PTGD.



Figura 1. Particolare della sonda. In evidenza: il capillare semipermeabile (A) e il misuratore di pressione (B).

2. Materiali

La sonda è stata progettata per essere utilizzata in acque di falda che interagiscono con fluidi in grado di rendere l'ambiente molto aggressivo dal punto di vista fisico e chimico. Inoltre, queste acque spesso

raggiungono temperature piuttosto elevate, fino a 60°C. In questo scenario la scelta dei materiali da utilizzare rappresenta un passaggio cruciale nella realizzazione della sonda.

2.1. La membrana

La membrana semipermeabile, da utilizzare per il sensore, deve possedere caratteristiche specifiche che le consentano di operare efficacemente e a lungo termine in ambienti come quelli sopra descritti. La prima caratteristica richiesta è la capacità di far passare il gas con una certa velocità, per assicurare una risposta sufficientemente veloce del sensore. Deve essere dotata inoltre di un elevato modulo di rigidità, per resistere a temperature e pressioni elevate, di un basso coefficiente di attrito, nonché di inerzia chimica e biologica per prevenire depositi o reazioni chimiche che potrebbero inibire la permeazione.

Tra le varie membrane semipermeabili, quelle costituite da polimeri sintetici solidi posseggono molte delle caratteristiche richieste. Le proprietà di questi polimeri dipendono, oltre che dalla loro composizione chimica, anche dalla struttura. La struttura di un polimero è determinata dal modo di disporsi delle catene polimeriche, che può essere regolare e ordinato o irregolare e disordinato. Nel primo caso si otterrà una struttura cristallina e nel secondo una struttura amorfa. Il passaggio del gas si attua attraverso le zone amorse del polimero, mentre le zone cristalline rappresentano un impedimento fisico al passaggio del gas, ma conferiscono al polimero una maggiore rigidità. In generale quindi, nei polimeri la velocità di passaggio del gas è inversamente proporzionale alla rigidità.

Tra le varie membrane polimeriche è stato selezionato il Polytetrafluoroethylene (PTFE) perchè rappresenta il miglior compromesso tra velocità di passaggio del gas e le altre proprietà richieste. Il PTFE è un polimero semi – cristallino, impermeabile all'acqua e permeabile ai gas. La sua struttura semi – cristallina (Fig. 2) fa sì che il passaggio del gas si attui più lentamente rispetto ad altri polimeri, quali ad esempio il Polydimethylsilicone (PDMS), ma il suo alto grado di cristallinità gli conferisce ottime caratteristiche di resistenza meccanica. Inoltre il PTFE è dotato di un coefficiente di attrito bassissimo, che impedisce la formazione di depositi sulla sua superficie. Infine il PTFE inibisce la crescita di materiale organico ed è resistente agli agenti e solventi chimici sia a basse sia ad alte temperature (fino a 360°C).

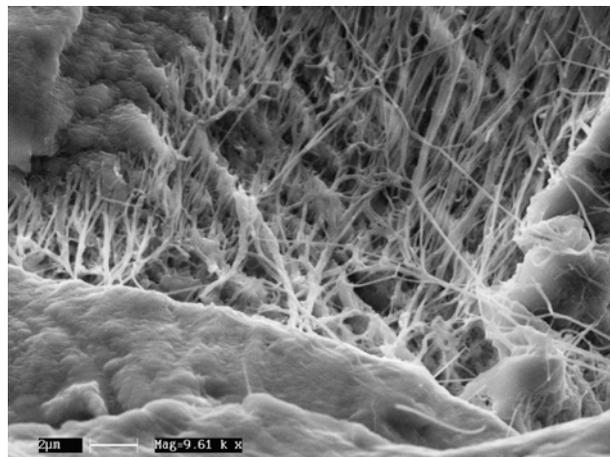


Figura 2. Immagine al S.E.M. della membrana di PTFE, dalla quale si evidenzia la natura semi-cristallina del polimero.

Il PDMS usato nelle sonde in commercio per la misura del PTDG non è stato ritenuto idoneo perché, anche se possiede la capacità di far passare piuttosto velocemente il gas, è flessibile e morbido e non è dotato di buone proprietà meccaniche. Anche se si usano supporti rigidi per ovviare a questo inconveniente, bisogna tenere conto del fatto che il silicone favorisce la crescita di microrganismi. Il deposito di sostanza organica sulla superficie della membrana si ripercuote sulla sua efficienza di scambio.

Queste caratteristiche limitano l'uso del PDMS per eseguire monitoraggio continuo in acque di falda, a maggior ragione se si tratta di acque con temperature elevate e con un contributo di gas ed elementi aggressivi e corrosivi.

2.2. La sonda

In ambienti acidi e quindi aggressivi è consigliabile l'uso di materiali tecnoplastici rispetto ai materiali metallici, vista la facilità con cui questi ultimi tendono a corrodersi e deteriorarsi.

Tra le varie materie tecnoplastiche è stato scelto l'*ERTACETAL C*, perchè più di altri possiede i requisiti necessari.

L' *ERTACETAL C* è un materiale altamente cristallino e rigido con le seguenti proprietà:

- grande resistenza meccanica generale (modulo di elasticità ≤ 3000 N/mm² a 23°C): la sua resistenza alla compressione per periodi di breve durata è circa 125 N/mm², mentre il carico statico ammesso è di circa 23 N/mm² per una deformazione del 2% in 1000 ore a 23° C;
- durezza, tenacità, e resilienza sia alle alte che alle basse temperature (da -40 a +120°);
- elevata resistenza agli urti nel campo di temperature da - 40° a + 120°;
- il massimo assorbimento d'acqua dell'Ertacetal (alla saturazione) è pari allo 0.9% a 23°C, e a 1.7% a 100°C, per cui non si ha praticamente alcuna alterazione delle proprietà meccaniche nel range effettivo di utilizzo.
- ottima resistenza all'idrolisi che lo rende idoneo ad essere usato in acque calde: può essere esposto per lungo tempo a 80°C, e per periodi intermittenti a 100°C.
- il punto di fusione è a 165°C

L'Ertacetal è un ottimo isolante: la sua rigidità dielettrica non subisce apprezzabili variazioni anche in presenza di elevata umidità o dopo immersione in acqua. La costante dielettrica ha un valore ridotto e si mantiene abbastanza stabile in un vasto campo di frequenza (da 60 a 10⁶ Hz) e di temperature (da 20° a 100° C).

Presenta infine ottima lavorabilità alle macchine utensili, determinata dal distacco del truciolo in modo uniforme.

3. Descrizione della sonda

La sonda, oltre le caratteristiche sopra descritte, deve possedere una geometria tale da consentirne l'uso anche in pozzi perforati di piccolo diametro. La progettazione della sonda è stata realizzata grazie all'ausilio del software *Autodesk Inventor*. Con questo software è stato creato un prototipo tridimensionale, dal quale sono stati estratti i disegni costruttivi e prodotte le sequenze animate di assemblaggio.

Le parti fondamentali che costituiscono la sonda sono le seguenti:

- Piattello portasensori
- Raccordi
- Camera cilindrica principale a tenuta stagna per alloggiamento elettronica e zavorra
- Cilindro di protezione agli urti dei sensori con fresature laterali

Il piattello portasensori è il supporto sul quale sono montati i sensori, ed inoltre ha la funzione di chiudere a tenuta la sonda. La tenuta è ottenuta mediante la pressione esercitata dalla ghiera del cilindro di protezione (D) sulla guarnizione Oring (B) la cui sede è ricavata nel cilindro principale (C) (fig. 3).

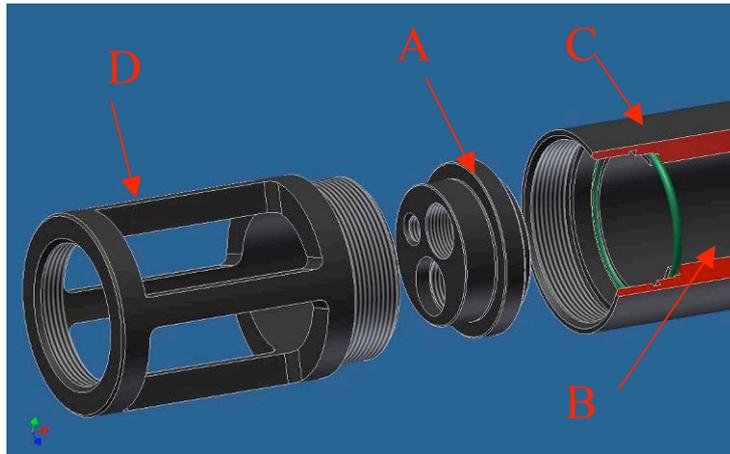


Figura 3. Schema del sistema di tenuta della sonda. A) Portasensori centrale; B) Oring; C) cilindro principale; D) Cilindro di protezione con sfinestrature laterali.

Per disporre i sensori sul piattello (fig. 4) sono state praticate al suo interno tre filettature differenti, opportunamente dimensionate e distanziate, in modo da minimizzare il diametro e permettere un facile accesso ai sensori. Per collegare alcuni sensori al piattello è stato necessario costruire raccordi speciali. Il tutto è stato realizzato in modo tale da assicurare la tenuta stagna della sonda.

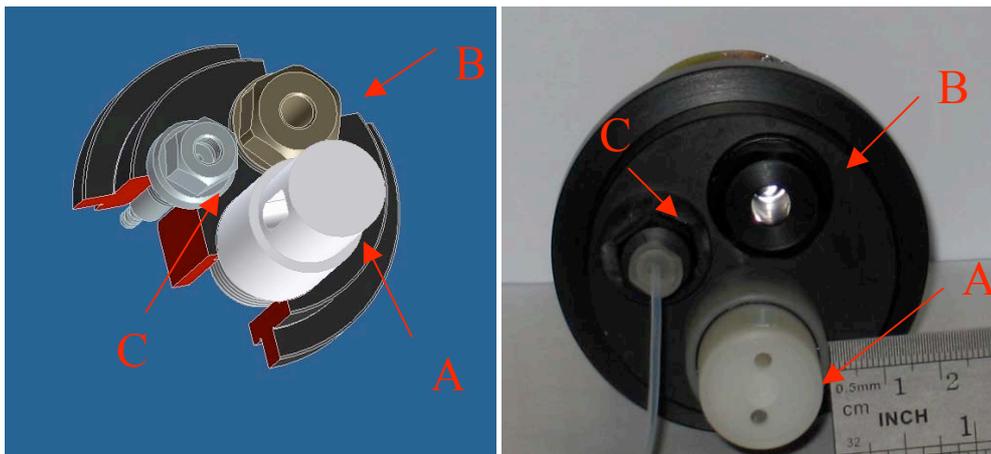


Figura 4. Disposizione dei sensori: A) sensore di conducibilità e temperatura; B) sensore di livello; C) raccordo per il capillare in PTFE.

Il sensore di temperatura e conducibilità è già provvisto di una filettatura da $\frac{1}{2}$ ", quindi per collocarlo sul piattello è stato sufficiente realizzare la filettatura interna ed una sede per una guarnizione Oring, (fig. 5a). Per la sonda della PTGD è stato necessario, invece, costruire un raccordo speciale a tenuta smontabile. Il raccordo è costituito da un lato da un portagomma, al quale si collega il sensore di pressione, e dall'altro da un dado esagonale, filettato all'interno, sul quale si avvita il capillare (fig. 5a). Per collocare il sensore di livello e garantirne meglio la tenuta, oltre la filettatura interna, si è realizzato un alloggiamento con una guarnizione frontale ed un raccordo che provvede a tener pressato il sensore contro la guarnizione (fig. 5b).

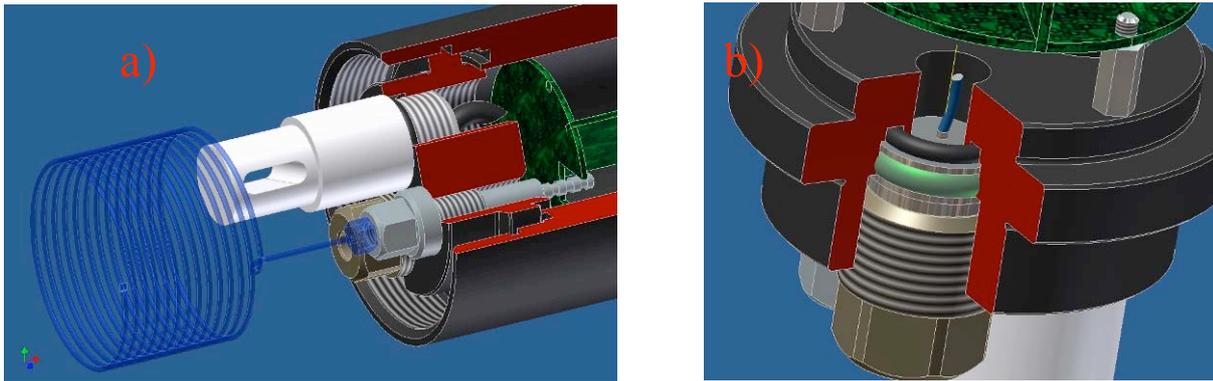


Figura 5. Dettaglio dei raccordi dei sensori: a) sensore temperatura e livello e sensore TDGP; b) sensore di pressione.

Per far uscire dalla sonda il cavo che collega le schede elettroniche con l'esterno, è stato necessario realizzare un sistema di tenuta costituito da più pezzi. Il raccordo è formato da più parti ed è dotato di una guarnizione conica in gomma, che sottoposta alla pressione di un raccordo filettato agisce su una boccola situata in un alloggiamento realizzato nel cilindro principale; allo stesso tempo, la guarnizione conica viene pressata contro il cavo assicurando così la tenuta (fig. 6a).

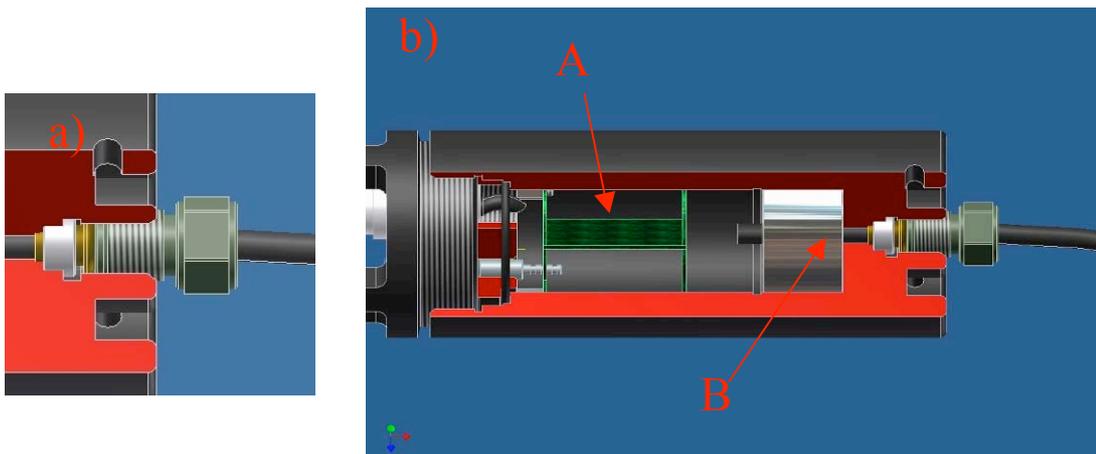


Figura 6. a) Raccordo che garantisce la tenuta della sonda. b) Interno della camera cilindrica principale per l'alloggiamento dell'elettronica (A) e della zavorra (B).

All'interno della sonda (fig. 6b) sono alloggiati le schede elettroniche e una zavorra metallica, per agevolare l'affondamento nell'acqua; la lunghezza della camera cilindrica è stata stabilita in base alle dimensioni di questi componenti.

L'allestimento della sonda è completato da un cilindro di protezione dagli urti dotato di finestrate, che garantiscono l'esposizione all'acqua dei sensori (indicato con la lettera D in fig. 3). Esso è dotato di una filettatura interna che serve per il collegamento ad un altro cilindro in Ertacetal, che fa sì, che la parte dei sensori della sonda sia a contatto diretto con il fondo del pozzo.

Per rendere i pezzi intercambiabili, durante la realizzazione delle lavorazioni, si è fatta particolare attenzione nel garantire le corrette tolleranze di lavorazione, in special modo per gli accoppiamenti dei pezzi quali filettature, raccordi, etc.

4. Elettronica della sonda

Diverse motivazioni hanno reso necessaria la progettazione di un' elettronica specifica all'interno della sonda:

- la disponibilità limitata di spazio all'interno del contenitore stagno;

- il numero di sensori da interfacciare;
- la necessità di realizzare collegamenti in alcuni casi molto lunghi tra sonda e stazione di acquisizione dati, dell'ordine di qualche centinaio di metri, che ha fatto optare per un sistema seriale tipo rs485, (con protocollo MODBUS).

A tal fine si è scelto un sistema a microcontrollore; per le particolari specifiche richieste si è utilizzato il modello ADUC845 dell'ANALOG-DEVICE. Esso è un microcontrollore evoluto della famiglia 8052 che contiene al suo interno un convertitore ADC a24bit, un'interfaccia hardware seriale ed una notevole quantità di memoria programma (64Kb) e dati (2Kb), per poter implementare tutte le routine necessarie per l'elaborazione dei segnali analogici e per generare il protocollo di comunicazione MODBUS.

I segnali elettrici generati dai sensori, condizionati con opportuni circuiti elettronici analogici, sono inviati al sistema di acquisizione a microcontrollore che campiona i segnali analogici, li digitalizza, li elabora e li rende disponibili alla porta seriale rs485 della stazione di monitoraggio. Per rendere semplice il progetto costruttivo, l'elettronica è stata divisa su tre schede, separando la parte di condizionamento dei sensori, la parte a microcontrollore e la parte di trasmissione seriale RS485. I tre circuiti sono riportati in figura 7.

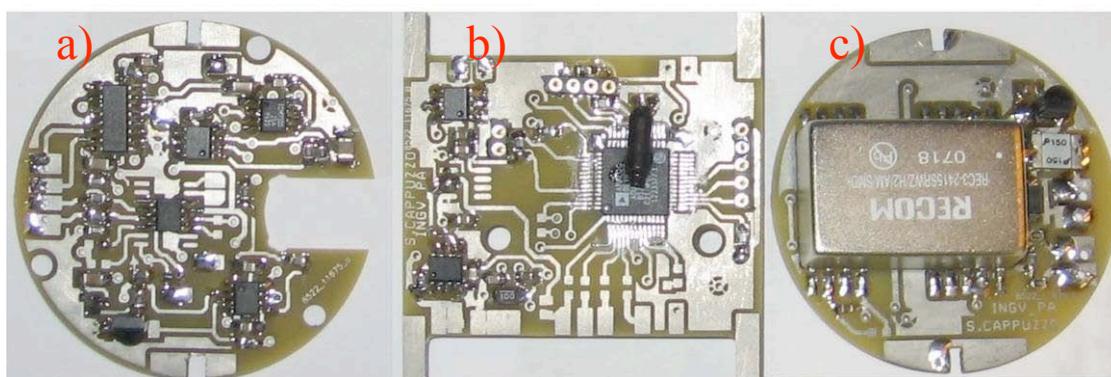


Figura 7. Schede elettroniche: a) elettronica conducimetro e sensore di temperatura; b) scheda micro; c) scheda isolamento galvanico.

Le schede sono state infine assemblate in una struttura a torre, come mostrato in figura 8.

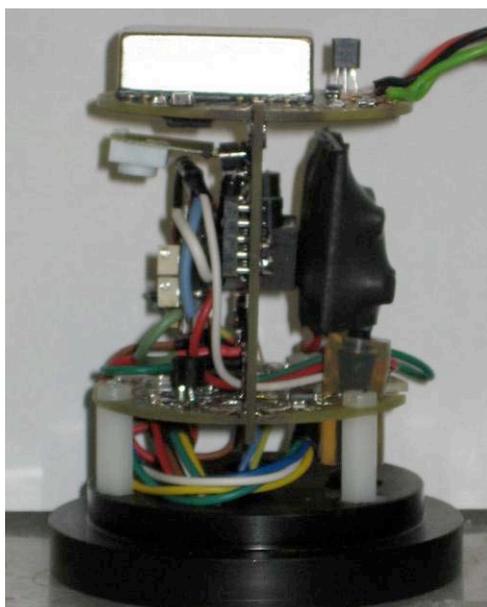


Figura 8. Particolare dell'interno della sonda: schede elettroniche disposte a torre.

I sensori utilizzati sono (fig. 9):

- cella di conducibilità con sensore di temperatura NTC;
- pressione assoluta, per la misura del PTGD con elettronica di condizionamento analogica (0-40mV differenziali trasformati in 500-4000 mV single-ended);
- sensore di livello 0-30m;
- sensore umidità modello SH15 SENSIRION

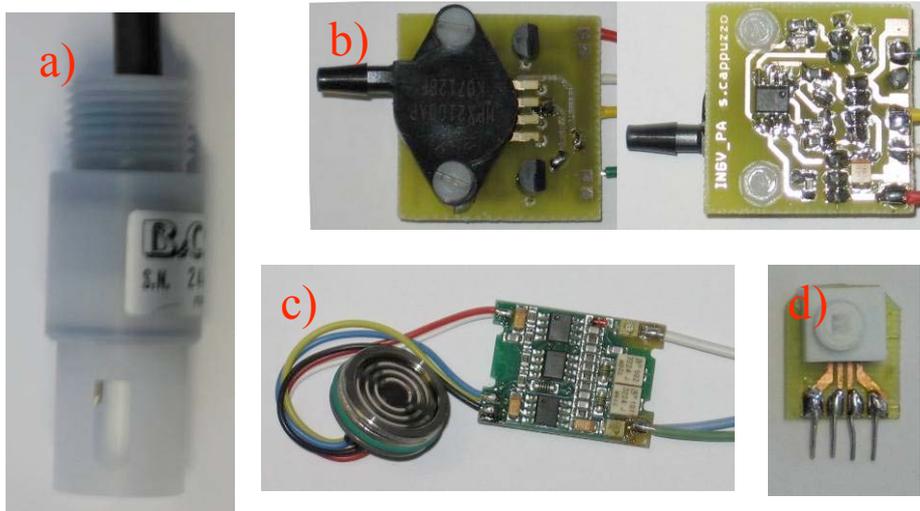


Figura 9. Sensori: a) sensore di conducibilità e temperatura; b) sensore di pressione assoluta; c) sensore di livello; d) sensore di umidità.

Il sensore di umidità è posto all'interno della sonda per rilevare eventuali infiltrazioni d'acqua che potrebbero danneggiare le componenti elettroniche.

I segnali elettrici analogici, proporzionali alle grandezze fisiche in esame, vengono convertiti in digitale dalla scheda micro. Ogni dato rappresenta la mediana di nove misure eseguite in 100 ms. Ad ogni canale è anche associata una retta di calibrazione: i valori della conversione adc sono elaborati tenendo conto di tale retta ed al risultato viene applicata la formula di conversione per ricavare la grandezza fisica.

5. Test di laboratorio

La sonda è stata testata in laboratorio conducendo delle prove mirate a simulare variazioni di PTGD. I test sono stati eseguiti utilizzando un cilindro di acciaio equipaggiato con uno speciale sistema di tenuta e provvisto, al suo interno, di un sensore di pressione e di un sistema per l'entrata e uscita del gas. Il cilindro è stato riempito d'acqua e la sonda è stata posizionata al suo interno.

In un primo test è stata simulata una brusca depressurizzazione del sistema. A questo scopo la pressione all'interno del cilindro è stata portata a circa 1230 mbar; dopo aver fatto equilibrare la sonda con questa sovrappressione, si è aperta la valvola di sfiato, provocando una brusca depressurizzazione e riportando la pressione all'interno del cilindro al valore della pressione atmosferica. La sonda, come mostrato in figura 10, registra immediatamente la variazione: la PTGD inizia a decrescere istantaneamente e raggiunge il suo equilibrio dopo circa 4 ore.

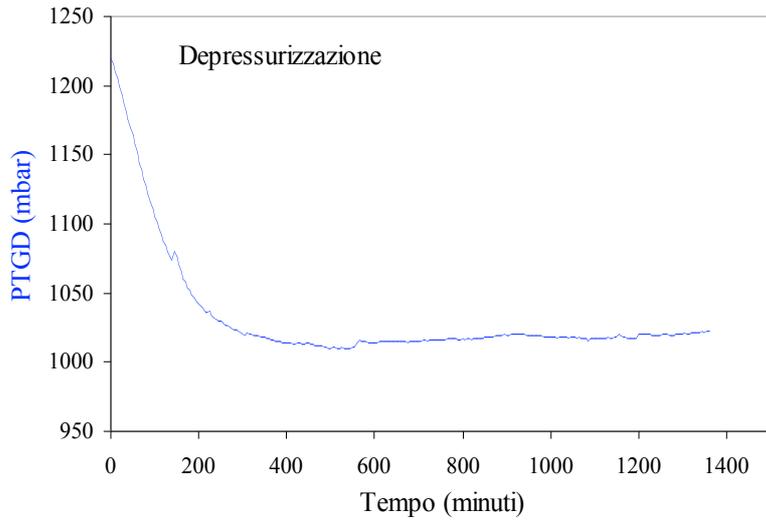


Figura 10. Grafico relativo alla simulazione di un evento di depressurizzazione, da notare la risposta immediata del sensore.

Nel corso di un altro test sono stati simulati due incrementi di PTGD. Nel primo caso, l'aumento della PTGD è stato ottenuto, immettendo nell'acqua gas atmosferici, in un secondo caso, invece, è stata introdotta della CO₂ (fig.11). In entrambi i casi, la sonda registra efficacemente le variazioni indotte nel sistema. La maggiore pendenza registrata, in risposta alla dissoluzione di CO₂, è causata dal minor valore del coefficiente di permeabilità dei gas atmosferici rispetto a quello della CO₂; la velocità di entrata della CO₂ all'interno della sonda di PTFE è superiore alla velocità di uscita dei gas atmosferici dalla stessa. Tutto ciò produce un transiente positivo della pressione all'interno del capillare di PTFE. Nel complesso, i test hanno evidenziato come la sonda risponda in maniera adeguata a diversi tipi di variazioni di PTGD.

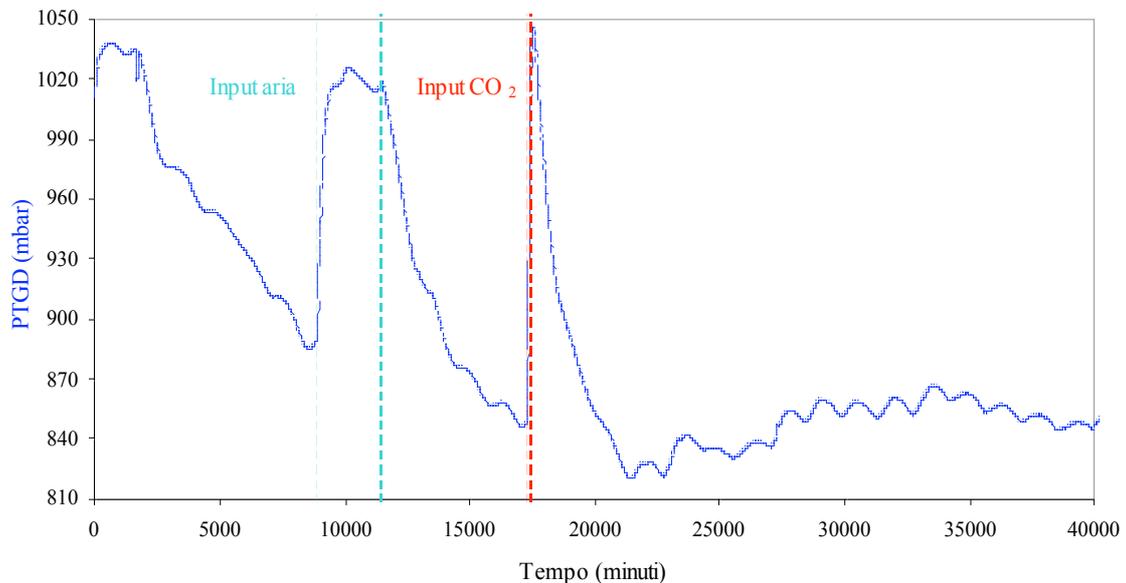


Figura 11. Grafico relativo alla simulazione di due eventi di dissoluzione.

Bibliografia

- Aeschbach-Hertig, W., F. Peeters, U. Beyerle, and R. Kipfer, (1999). *Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters*. *Water Resour. Res.*, 35(9), 2779-2792.
- Bayer, R., P. Schlosser, G. Bönisch, H. Rupp, F. Zaucker, and G. Zimmek (1989). *Performance and blank components of a mass spectrometric system for routine measurement of helium isotopes and tritium by the ^3He* . in *Growth Method*, pp. 241–279, Springer, New York.
- Beyerle, U., I. W. Aeschbach-Hertig, D. M. Imboden, H. Baur, T. Graf, and R. Kipfer, (2000). *A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples*. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2042-2050.
- Capasso, G., Favara, R., and Inguaggiato, S., (2000). *Interaction between fumarolic gases and thermal groundwaters at Vulcano Island (Italy): evidences from chemical composition of dissolved gases in water*. *J. Volc. Geoth. Res.*, 102, 309-318.
- Capasso, G., and Inguaggiato S., (1998). *A simple method for determination of dissolved gases in natural water: an application to thermal waters from Vulcano Island*. *Appl. Geochem.*, 13(5), 631-642.
- 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*. *Geophys. Res. Lett.*, 31, L07620, doi:10.1029/2004GL019614.
- Chapelle, F.H., Vroblesky, D.A., Woodward, J.C., Lovley, D.R., (1997). *Practical considerations for measuring hydrogen concentrations in groundwater*. *Environmental Science & Technology* 31, 2873-2877.
- Chiodini, G., (1996). *Gases dissolved in groundwaters: Analytical methods and examples of applications in central Italy*. paper presented at Rome Seminar on Environmental Geochemistry, Univ. degli Studi di Genova Dip. di Sci. della Terra, Rome, 22–26 May, 135-147.
- D'Alessandro, W., De Gregorio S., Dongarrà G., Gurrieri S., Parello F., and Parisi B., (1997). *Chemical and isotopic characterization of the gases of Mount Etna*. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 78, 65-76.
- De Gregorio S., Gurrieri S and Valenza M., (2005) *A PTFE membrane for the in situ extraction of dissolved gases in natural waters: Theory and applications*. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 6 (9), Q09005, doi:10.1029/2005GC000947.
- De Gregorio S., Madonia P., Gurrieri S., Giudice G. and Inguaggiato S., (2007) *Contemporary total dissolved gas pressure and soil temperature anomalies recorded at Stromboli volcano (Italy)*. *Geophysical Research Letters*, 34. L08301, doi:10.1029/2007GL029578.
- Emerson S., Stump C., Johnson B., and Karl D.M., (2002). *In situ determination of oxygen and nitrogen dynamics in the upper ocean*. *Deep-Sea Research I* 49, 941-952.
- Federico C. Aiuppa A., Favara R., Gurrieri S., Valenza M., (2004). *Geochemical monitoring of groundwaters (1998 - 2001) at Vesuvius volcano (Italy)*. *J. Volc. Geoth. Res.*, 133, 81-104.
- Hampton, W.M., (2003). *Total dissolved gas monitoring at Rocky Reach and Rock Island dams, 2003*, Public Utility District No. 1 of Chelan County, Wenatchee, WA, 2003. pp 48
- Italiano, F., Martinelli, G., and Rizzo, A., (2004). *Geochemical evidence of seismogenic-induced anomalies in the dissolved gases of thermal waters: A case study of Umbria (Central Apennines, Italy) both during and after the 1997–1998 seismic swarm*. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 5 (11), Q11001, doi:10.1029/2004GC000720.

- Manning, A.H., Solomon, D.K., and Sheldon A., (2003). *Application of Total Dissolved Gas Pressure Probe In Ground water Studies*. Ground Water, 41 (4), 440-448.
- Mcneil C.L. Johnson B.D. and Farmer D.M., (1995). *In-situ measurement of dissolved nitrogen and oxygen in the ocean*. Deep-Sea Res. I 42, 819-826.
- Sanford, W. E., Shropshire R. G. and Solomon K. D., (1996). *Dissolved gas tracers in groundwater: Simplified injection, sampling, and analysis*. Water Resour. Res., 32(6), 1635-1642.
- Sano, Y., Takahata, N., Igarashi, G., Koizumi, N., and Sturchio, N.C., (1998). *Helium degassing related to the Kobe earthquake*. Chem. Geol., 1501, 171-179.
- Takahata, N., Igarashi, G. and Sano, Y., (1997). *Continuous monitoring of dissolved gas concentrations in groundwater using a quadrupole mass spectrometer*. Appl. Geochem., 12, 377-382, 1997.

Coordinamento editoriale e impaginazione

Centro Editoriale Nazionale | INGV

Progetto grafico e redazionale

Laboratorio Grafica e Immagini | INGV Roma

© 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